

令和 2 年度

共同利用・共同研究報告書

名古屋大学未来材料・システム研究所

共同利用・共同研究委員会

令和2年度 報告書目次

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
1	石橋隆幸	長岡技術科学大学大学院	新規ビスマス置換磁性ガーネットの開発と評価	1
2	山田啓介	岐阜大学	円筒形状を有する単一-FeNiナノ磁性細線の構造と異方性磁気抵抗効果の相関解明	3
3	藤原裕司	三重大学	Fe系アモルファス合金薄膜を利用したひずみセンサの開発	5
4	青木茂樹	神戸大学	超高速原子核乾板解析技術を利用した気球搭載型宇宙線イメージングシステムの確立	7
5	歳藤利行	名古屋市立西部医療センター	陽子線治療における体内線量分布の計測法の開発	10
6	西藤清秀	奈良県立橿原考古学研究所	古代社会における資源配給ネットワークの数値解析	12
7	伊代野 淳	岡山理科大学	超高速飛跡認識装置HTSによる減感原子核乾板中の宇宙線原子核同定法の研究	14
8	中 竜大	東邦大学	原子核乾板を用いた粒子検出器における運動量測定技術の高度化	16
9	木村充宏	名古屋市病院局西部医療センター	ホウ素陽子捕捉療法的作用機序の解明のための新型原子核乾板の開発	18
10	有賀智子	九州大学	Large Hadron Colliderにおける高エネルギーニュートリノ反応の初観測	20
11	原 嘉昭	茨城工業高等専門学校	共析反応を利用した高結晶配向性を有する熱電素子の開発	22
12	小嗣真人	東京理科大学	レアメタルフリー高機能磁性材料L10-FeCoの成膜技術の開発	24
13	藤井健太郎	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構	水和生体分子のエネルギー伝達過程の研究	26
14	高橋可昌	関西大学	省エネルギー化を促進する耐候性IoTデバイスの強度設計基準に関する研究	28
15	中川鉄水	琉球大学	水素吸蔵合金を用いたメタン化反応のin-situ TEM・質量分析測定	30
16	藤居俊之	東京工業大学	自動車用フェライト鋼における疲労転位組織の超高压電子顕微鏡観察	32
17	佐藤俊一	東北大学	電子位相回折素子の評価	34
18	山崎 順	大阪大学	収差補正電子顕微鏡を用いた金属ナノ粒子触媒の三次元計測手法の開発	36
19	吉田朋子	大阪市立大学	ナノ構造化金属/金属酸化物複合型材料の機能発現	38
20	三好敏喜	高エネルギー加速器研究機構	高速高感度ダイレクト電子検出器の開発	40
21	保井 晃	公益財団法人高輝度光科学研究センター	硬X線光電子分光を用いたスピントロニクス材料の埋もれた界面における磁化分布計測技術開発	42
22	豊田智史	東北大学	硬X線角度分解光電子分光を用いた多層積層薄膜界面における深さ方向分布の時系列解析技術開発	44
23	嘉幡 茂	京都外国語大学	考古学遺跡調査のためのボーリング型宇宙線ミュオンイメージング技術の開発研究	46
24	宮本成悟	東京大学	宇宙線を用いた火山のCT撮像	48
25	金崎真聡	神戸大学大学院	原子核乾板を用いた100 MeV級レーザー加速プロトンの特性評価	50
26	飯岡大輔	東北大学	電力系統のオフグリッド化に必要な蓄電池の容量低減に関する研究	52

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
27	宇野史睦	東京大学	複数の領域アンサンブル予測を用いた日射量予測大外し予見可能性	54
28	千住智信	琉球大学	Q-Learningを用いたPMSG風力発電機のパラメータ同定	56
29	薄井智貴	人間環境大学	災害発生時の滞留人口を考慮した支援物資輸送エネルギーの最小化	58
30	劉 鋈	大連理工大学	動的な電力割り当てによる大規模な電気バス充電最適化	60
31	井料隆雅	神戸大学	人道支援ロジスティクスに対する動学的な最適制御手法	62
32	布目陽子	広島大学	有機エアロゾル計測のためのDCパルスグロー放電プラズマを利用した直接質量分析法の構築	育児休暇のため 2021年度実施
33	小林 潤	工学院大学	多孔質セラミックを用いた低タールバイオマスガス化プロセスの開発	64
34	小林信介	岐阜大学	バイオガスドライリフォーミング用噴流層プラズマリアクターの開発	66
35	栗田貴宣	国土技術政策総合研究所	生物電気化学的な窒素固定促進技術開発	68
36	濱村奈津子	九州大学	導電・蓄電性物質を介した微生物電気共生による有用金属回収技術の省エネルギー化	70
37	荒井伸太郎	岡山理科大学	回転式LEDディスプレイとカメラを用いた可視光通信システムの開発	72
38	林 和則	大阪市立大学	光無線MIMO通信のための高効率信号検出	74
39	山崎由理	東京農業大学	WebGIS型セマンティックモデルへのバイオマスモデルの導入	76
40	村山武彦	東京工業大学	ポテンシャル評価を考慮した地熱資源利用に関する地域施策への活用手法の検討	78
41	町村 尚	大阪大学	森林バイオマスエネルギー利用計画支援のための情報技術を応用したマルチスケール持続可能資源賦存量評価	80
42	齋藤将人	琉球大学	超低消費電力無線通信システムに向けた受信アンテナ	82
43	和田忠浩	静岡大学	ソフトウェア無線を用いた流星バースト通信の高効率化に関する研究	84
44	Peng Cao	Southwest Jiaotong University	周辺環境データを活用したシェアリング自動運転タクシーの研究	86
45	西村 顕	三重大学	バイオガス利用H ₂ 製造反応器の高性能化に向けた運転条件の検討	88
46	金森主祥	京都大学	機械的柔軟性を示す透明エアロゲルの作製	90
47	羽田政明	名古屋工業大学	省エネルギー型エンジンの排気浄化触媒の研究	92
48	真島 豊	東京工業大学	ナノギャップ電極による環境触媒素反応の検出	94
49	木下武彦	名古屋市工業研究所	稀薄溶液からの湿式分離によるパラジウムの選択分離回収	96
50	森 茂生	大阪府立大学	強制的秩序を有する物質での特異なドメイン構造と機能性	98
51	呉 松竹	名古屋工業大学	高安全性・大容量LIB負極向けのTi/Sn, Mo系複合膜とナノシート状の固体電解質とのナノ積層化	100
52	今井宏明	慶應義塾大学	エネルギーデバイスへの応用に向けた酸化物ナノブロックおよび配列体の特性解析	102
53	小川 誠	Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology	高機能光触媒応用に向けた層状チタン酸塩の粒子径状制御	104

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
54	船津麻美	熊本大学	白金系及び銅系ナノシートのAFMによる表面状態観察	106
55	谷口貴章	国立研究開発法人物質・材料研究機構	ナノカーボンの電気化学的活性化による高性能レドックスキャパシタの創製	107
56	陳 俊維	国立台湾大学	酸化ナノシートを利用した高性能エネルギー変換材料の開発	109
57	塚越一仁	国立研究開発法人物質・材料研究機構	原子膜/分子膜ハイブリッドシステムでの電子とフォノンの伝導を制御する新規高効率熱電薄膜の創生	111
58	岡山朋子	大正大学	長井市におけるマイクロ水力発電システム導入に関する実行可能性調査	113
59	本橋 元	鶴岡工業高等専門学校	ピコ水力発電システムの実用化研究	114
60	池田敏彦	信州大学	冬期間における小型水車の管理システムの構築	116
61	吉田寿雄	京都大学	積極的欠陥導入による光触媒高性能化の検討	118
62	笹井 亮	島根大学	希土類元素を含む層状複水酸化物による有害陰イオン吸着と発光による定量・定性分析	120
63	加藤英樹	東北大学	水分解光触媒の劇的な活性向上を目指した新規修飾法の開発	122
64	植田紘一郎	学習院大学	高温・高圧下の窒化反応を利用した新規酸化物光触媒材料の探索	124
65	朝倉裕介	東北大学	液相を用いた酸フッ化物の合成とその機能	126
66	飯尾昭一郎	信州大学	キャビテーション噴流の騒音、圧力流量特性	128
67	山浦真一	職業能力開発総合大学校	金属ガラスの組織制御による水素吸蔵材料の研究	130
68	若杉 隆	京都工芸繊維大学	省エネ型光学応用結晶化ガラスの作製プロセスの研究	132
69	下嶋 敦	早稲田大学	透明断熱シートの開発に向けた中空ナノ粒子の精密合成と集積	134
70	山田晋也	大阪大学	低温形成ホイスラー合金薄膜の結晶構造・物性評価	136
71	川口昂彦	静岡大学	ガーネット型酸化リチウムイオン固体電解質薄膜作製に関する研究	138
72	若林 整	東京工業大学	磁化特性を発現する遷移金属ダイカルコゲナイド膜の欠陥・粒界に関する断面/平面TEM解析	140
73	酒井 朗	大阪大学	低消費電力シナプス素子用アモルファスマモリスタ材料における酸素空孔挙動のTEM解析	142
74	石井 聡	東京電機大学	放射線から電気への高効率な直接エネルギー変換を可能にする有機半導体/CNT薄膜の開発	144
75	小島一信	東北大学	顕微鏡を用いた深紫外発光ダイオードの光学評価	146
76	佐々木 進	新潟大学	超高感度核スピン計測によるGaN結晶中の自発分極の直接観察	148
77	陶山 明	東京大学	水溶性結晶スポンジ作製に向けたDNA構造体設計に関する研究	150
78	新家寛正	東北大学	光励起誘電体ナノ構造の創る磁気増強場でのキラル核形成	152
79	堀部陽一	九州工業大学	電荷秩序誘起強誘電体 RFe_2O_4 (R: 希土類元素) における局所構造	154
80	中野貴之	静岡大学	III族窒化物半導体材料を用いた中性子半導体検出器の試作	156

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
81	岡田成仁	山口大学	GaN基板上電界効果トランジスタの性能評価	158
82	加藤正史	名古屋工業大学	SiC結晶内の基底面転位運動制御	160
83	八木貴志	産業技術総合研究所	ナノスケール周期構造を有する自然超格子酸化チタンの熱輸送特性評価	162
84	塚本勝男	大阪大学	窒化ガリウムにおける結晶構造の六方晶からのズレの定量化	164
85	佐藤威友	北海道大学	光化学エッチング法を用いたGaN-MOS界面に関する研究	166
86	谷川智之	大阪大学	非線形光学デバイスの作製とその応用	168
87	富田卓朗	徳島大学	フェムト秒レーザー照射による金属/GaN界面制御に関する研究	170
88	永松謙太郎	徳島大学	AlN中の3次元転位評価手法に関する研究	172

新規ビスマス置換磁性ガーネットの開発と評価

Development and characterization of new Bi-substituted iron garnets

石橋隆幸・長岡技術科学大学大学院・工学研究科・教授
西川雅美・長岡技術科学大学大学院・工学研究科・准教授
西 敬生・神戸市立工業高等専門学校・電子工学科・教授
加藤剛志・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

これまで我々は、磁気光学イメージングに用いるビスマス置換磁性ガーネット膜を開発し、大面積の磁気イメージングプレートを実現してきた。そして、ビスマス置換磁性ガーネットの GHz 帯における高周波特性が希土類イオンに大きく依存することが明らかになり、4f 電子が半分以下の希土類元素の方が、良い高周波特性を示す特性が得られる可能性があることがわかった。そこで本研究では、様々な希土類元素を用いたビスマス置換磁性ガーネットについて磁気異方性や磁気回転比 γ などの物性値を調査することによって、GHz 帯の高周波磁場を可視化するためのビスマス置換磁性ガーネットを実現し、高周波磁場イメージング技術を実現することを目的とする。

2. 研究内容と成果

希土類元素 (R) として Pr, Sm, Eu を用いた高濃度 Bi 置換希土類磁性ガーネット薄膜 $R_{0.5}Bi_{2.5}Fe_5O_{12}$ (RBIG) 薄膜を、有機金属分解法によって $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) (100) 基板上に作製し、強磁性共鳴測定による磁気異方性および磁気回転比の評価を行った。解析で用いた M_s とフィッティングにより得られた PBIG 薄膜, SBIG 薄膜, EBIG 薄膜の飽和磁化 M_s , γ , 結晶磁気異方性 K_1 , 誘導磁気異方性 K_u , 有効磁気異方性 K_{eff} を表 1 に示す。以前に得られた YBIG 薄膜と NBIG 薄膜のデータも記載した。 γ については、希土類元素の種類による違いはほとんどなかった。また、 K_1 は全ての試料で負の値を示し、Y, Nd, Pr, Sm, Eu の順に小さくなった。一方、 K_u は、YBIG 薄膜と NBIG 薄膜が正の値であるのに対し、今回作製した PBIG 薄膜, SBIG 薄膜, EBIG 薄膜は負の値を示した。表 1 に記載した K_u の符号の違いは、磁歪定数の符号によって説明できると考えられる。Pr についての磁歪定数は不明であるが、Y と Nd については負の値、Sm, Eu については正の値を示すことが報告されている。ひっぱり歪みの存在するガーネットの誘導磁気異方性は磁歪定数が負の場合正の値、磁歪定数が正の場合負の値を示す。このことから、 K_u の符号は磁歪定数の符号によって説明できると考えられる。以上の結果から、希土類元素の種類を変えることによって磁歪定数を符号も含めて変えることができた。このことは、高濃度 Bi 置換希土類磁性ガーネットにおいても、希土類を変えることで誘導磁気異方性を制御できることを示している。

表 1 RBIG 薄膜の M_s , γ , K_C , K_u , K_{eff}

	M_s emu/cm ³	γ MHz/Oe	K_1 ×10 ⁴ erg/cm ³	K_u ×10 ⁴ erg/cm ³	K_{eff} ×10 ⁴ erg/cm ³
Y _{0.5} Bi _{2.5} Fe ₅ O ₁₂	143.2	19.7	-2.18	1.04	-11.84
Pr _{0.5} Bi _{2.5} Fe ₅ O ₁₂	133.5	22.2	-3.29	-0.254	-11.45
Nd _{0.5} Bi _{2.5} Fe ₅ O ₁₂	147.0	20.4	-2.56	3.26	-10.32
Sm _{0.5} Bi _{2.5} Fe ₅ O ₁₂	133.1	21.9	-4.40	-1.95	-13.08
Eu _{0.5} Bi _{2.5} Fe ₅ O ₁₂	123.3	20.4	-4.40	-3.90	-13.45

【研究成果の公表状況】

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

- ・ 浦川諒大, 西川雅美, 河原正美, 大島大輝, 加藤剛志, 石橋隆幸, 高ビスマス置換希土類鉄ガーネット薄膜の作製と磁気異方性の評価, 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-21-043, (2021).
- ・ T. Ishibashi, Magneto-optical Imaging Using Bismuth-substituted Iron Garnet Films Prepared by Metal-Organic Decomposition, J. Magn. Soc. Jon., Vol. 44, No.5 (2020) pp.108-116.

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- ・ 浦川 諒大, 西川 雅美, 石橋 隆幸, R_{0.5}Bi_{2.5}Fe₅O₁₂(R=Pr, Sm, Eu)薄膜の作製と強磁性共鳴測定による評価, 日本電子材料技術協会第57回秋季講演大会, オンライン, 2020年12月4日
- ・ R. Urakawa, M. Nishikawa, M. Kawahara, T. Ishibashi, Preparation and characterization of Eu_{0.5}Bi_{2.5}Fe₅O₁₂ thin films for magneto-optical imaging, Joint European Magnetic Symposia (online), S16-3726, Dec. 10, 2020.
- ・ T. Ishibashi, Y. Kimura, M. Nishikawa, M. Sasaki, T. Yamaguchi, Magnetic domain observation of unpolished amorphous soft magnetic metal ribbons using MO imaging plates, S11-3564, Joint European Magnetic Symposia (online), Dec. 11, 2020.

<産業財産権>

なし

(注) 別紙様式2-1はA4サイズ1頁に, 別紙様式2-2は図表等を含めてA4サイズ2頁になるようにしてください。

円筒形状を有する単一 FeNi ナノ磁性細線の構造と 異方性磁気抵抗効果の相関解明

Elucidation of the correlation between structures and anisotropic magnetoresistance
effect in cylindrical FeNi nanomagnetic wire

山田 啓介・岐阜大学・工学部・助教

土屋 優菜・岐阜大学・工学研究科・修士 2 年

正木 信也・岐阜大学・工学研究科・修士 2 年

伊藤 将慶・岐阜大学・工学研究科・修士 1 年

近藤 慶太・岐阜大学・工学研究科・修士 1 年

加藤 剛志・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

大島 大輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任助教

1. 研究目的

円筒形状を有する磁性ナノワイヤーは、ナノスケールの直径とマイクロスケールの長さを持つワイヤーで、小型電子関連機器の次世代磁気センサや記録媒体素子としての応用が期待されている。本研究の目的は、水溶液電着法により作製した FeNi 合金の単一磁性ナノワイヤーにおける電氣的な磁気特性である異方性磁気抵抗(AMR)効果と磁性ナノワイヤー構造との相関について明らかにすることであった。本報告では、①水溶液電着法でアルミナテンプレート(AT)中に作製した FeNi 合金の磁性ナノワイヤーの結晶構造とナノワイヤーの観察結果、また Si 基板上に単離した単一 Fe-Ni 合金ナノワイヤーの伝導特性について報告する。また、②ポリカーボネートテンプレート(PT)中に水溶液電着法で作製した Co ナノワイヤーの結晶構造と磁気異方性のアスペクト比依存性について報告する。

2. 研究内容と成果

① 単一 FeNi 合金ナノワイヤーの作製と伝導特性評価

パルス電着法により AT の細孔(孔径:約 200 nm)中に FeNi 細線(長さ:約 30 μm)アレイを作製した。X 線回折法(XRD)で結晶構造解析、振動試料型磁力計(VSM)で磁気特性評価、走査電子顕微鏡(SEM)で微細構造観察や断面観察を行った。AT を NaOH 溶液で溶かし、FeNi 細線アレイから FeNi 細線を単離し、Si 基板上に分散した。微細加工により単離した FeNi 細線の両端に電極 Ti(5 nm)/Cu(400 nm)/Ti(5 nm)を付け、伝導特性を評価した。図 1(a)に AT 内に作製した FeNi 合金ワイヤーの XRD による結晶構造解析結果を示す。FeNi 合金の多結晶構造に由来したピークを同定できた。また結晶子径は、8.1 nm であった。図 1(b)に AT 内に作製した FeNi 合金ワイヤーの SEM による断面観察結果を示す。ワイヤーの長さは、平均して約 36.5 μm であった。また SEM-EDX(エネルギー分散型 X 線分析装置)により FeNi 合金ワイヤーの組成分析を行ったところ、Fe₃₂Ni₆₈ の組

成の合金ワイヤーが得られていた。VSM により磁気曲線を調べたところ、磁性ナノワイヤーの細線短手方向に容易軸がある磁気曲線が得られた。この結果は、磁気ワイヤー内に空隙があることが示唆できた。また、FeNi 合金ワイヤーの伝導特性を試みたが、

試料抵抗の値が大きく MR を観測できなかった。今後は、試料の電着最適条件の検証し、磁性ナノワイヤー内の空隙を減少させた試料の作製や、試料表面のクリーニングなどを行った試料を用いて MR 測定を行うことが必要である。

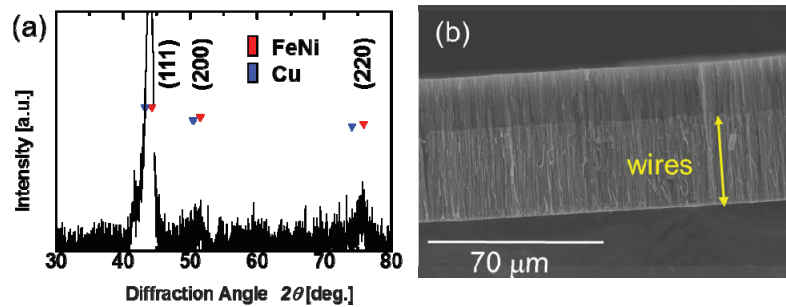


Fig. 1 (a) XRD spectrum for FeNi wires. (b) Cross-section SEM image of FeNi wires.

② Co ナノワイヤーの磁気異方性のアスペクト比依存性

パルス電着法により直径 $d = 46, 110, 155$ nm、長さ $L = 251 \sim 3463$ nm (アスペクト比： $L/d = 3 \sim 75$) の Co ナノ細線アレイを PT の細孔中に作製した。電着には、 0.1 M CoSO_4 と 0.1 M H_3BO_3 の混合溶液を用いた。試料の評価は、①と同様の装置を用いて行った。図 2(a) に示す XRD の結果から、 CoSO_4 溶液で作製した細線は、 $L/d = 7.6$ 以上で hcp-Co (0002) 方向への成長を示した。VSM の結果より、全試料において細線平行方向が磁化容易軸となった。VSM 結果の細線平行方向と細線垂直方向の飽和磁場 H_s と飽和磁化 M_s を用いて実効磁気異方性定数 K_{eff} を算出した結果を図 2(b) に示す。どの d の試料においても L/d の増加に伴い K_{eff} が増大した。これは、 L/d の増加に伴い形状磁気異方性が大きくなるため、細線長手方向に磁化し易くなるからである。また K_{eff} 値は、 d が大きいほど小さくなった。これは、 d が小さいほど単磁区構造に近づくため細線長手方向に磁化し易くなり、 d が大きいほど多磁区構造になるため細線垂直方向の磁化反転が起こりやすくなるためである。

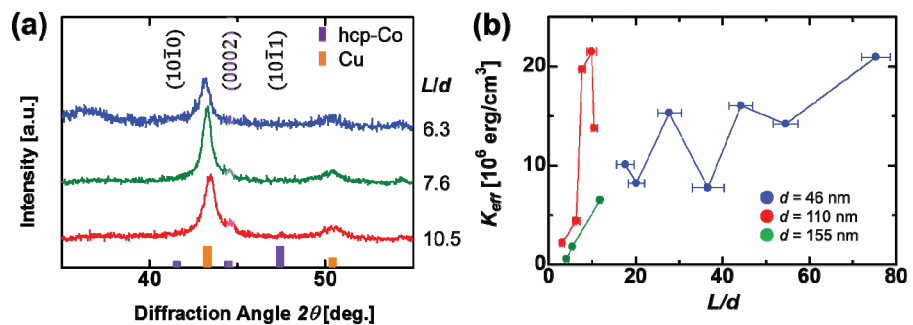


Fig. 2 (a) XRD spectrum for Co wires. (b) K_{eff} as a function of L/d for various diameter of Co wires.

【研究成果の公表状況】

<原著論文> K. Yamada, K. Kogiso, Y. Shiota, M. Yamamoto, A. Yamaguchi, T. Moriyama, T. Ono, and M. Shima, "Dependence of Gilbert damping constant on microstructure in nanocrystalline YIG coatings prepared by co-precipitation and spin-coating on a Si substrate", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **513**, 167253 (2020).

Fe 系アモルファス合金薄膜を利用したひずみセンサの開発 Development of strain gage using Fe-based amorphous alloy film

藤原裕司・三重大学・工学研究科・准教授

加藤剛志・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

大島大輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

1. 研究目的

車載機器や産業機器では、構成部品の状態管理や故障診断、省エネルギー性能の維持のために微小ひずみ・応力の常時検出が求められており、現在、高感度ひずみセンサの研究・開発が盛んになってきている。本研究の目的は、Fe 系アモルファス合金薄膜と絶縁体母相に磁性金属微粒子を分散させたグラニューラー薄膜を用いた新しいひずみセンサの試作とその性能評価である。

2. 研究内容と成果

本研究で提案するひずみセンサは、大きな磁歪効果を示す軟磁性薄膜と磁界の印加により電気抵抗が変化(磁気抵抗効果:MR 効果)するグラニューラー薄膜で構成される。素子の試作には、良好な軟磁気特性と大きな飽和磁歪(約 35ppm)を有するアモルファス(a-FeSiBNb) 薄膜および約 6%の MR 効果が期待できる Co-AlO グラニューラー膜を利用した。印加ひずみに対する電気抵抗変化の計測は 50e の直流磁界を印加しながらロックインアンプを利用して実施した。

図 1 は本研究で提案するひずみセンサの概略図である。2つの a-FeSiBNb 電極の間のギャップは $3\mu\text{m}$ で設計している。初期状態では外部磁界 H_{ext} を gap \perp 方向に印加し、a-FeSiBNb の磁気モーメントを揃えておく。この状態で、gap//方向に引張りひずみを印加すると、gap//方向に a-FeSiBNb の磁気モーメントが傾き、その結果、Co-AlO グラニューラー膜の電気抵抗が増加する。この電気抵抗の変化を観測することで、ひずみ検出が可能となる。図 2 は実際の作成した a-FeSiBNb 電極であり、電極間のギャップ長は約 $4\mu\text{m}$ であった。

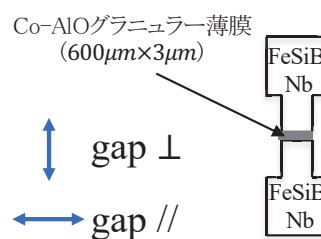


図 1 ひずみセンサの原理図

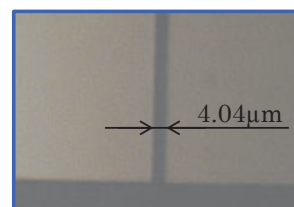


図 2 a-FeSiBNbd 電極ギャップ

図 3, 4 は引張りひずみ ε に対する電気抵抗変化率 $\Delta R/R$ の図である。図 4 は参考のため、 H_{ext} を gap//方向に印加し測定した結果

である。また、青丸●は引張りひずみ増加時の電気抵抗変化率であり、赤三角▲はひずみ減少時のものである。ひずみの増加により、電気抵抗が増加しており、 8×10^{-5} のひずみ印加により飽和していることがわかる。これは a-FeSiBNb 電極の磁気モーメントが完全にひずみ印加方向に飽和していることを示している。ひずみを減少させた結果では、最終的な電気抵抗が初期の値より若干大きくなっている。これは、ひずみ印加の応力により Al_2O_3 が部分的に破断したためでないかと考えている。図4の実験では、初期の磁界印加方向と引張りひずみの印加方向が同じであるため、a-FeSiBNb 電極の磁気モーメントに変化はなく、電気抵抗も変化しない。しかし、実験結果では若干の電気抵抗の増加が確認できる。これはひずみ印加により金属微粒子間の距離が大きくなったことが原因であると考えられる。

今回の実験では、 6×10^{-5} のひずみ印加により、抵抗は 0.2%程度変化しており、ほぼ直線的に変化していることから、ゲージ率は30程度と見積もられる。現在の素子構成では、a-FeSiBNb 電極から発生する磁界を十分に利用できていないため、電極間ギャップを小さくする、もしくは電極膜厚を大きくすることができれば、抵抗変化率が大きくなり、より大きなゲージ率を得ることができると考える。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・なし

<国際・国内会議>

- ・ 上部智也, 藤原裕司, 大島大輝, 加藤剛志, 神保睦子, 岩田 聡, グラニューラ薄膜を用いたひずみセンサの開発, 第44回日本磁気学会学術講演会, オンライン, 2020年12月14日~17日.
- ・ K. Temma, T. Uwabe, Y. Fujiwara, D. Oshima, T. Kato, and M. Jimbo, Development of strain sensor with Co-AlO granular film, SPlasma2021 / IC-PLANTS2021, ONLINE, 2021.3.7 - 11.

<産業財産権>

- ・なし

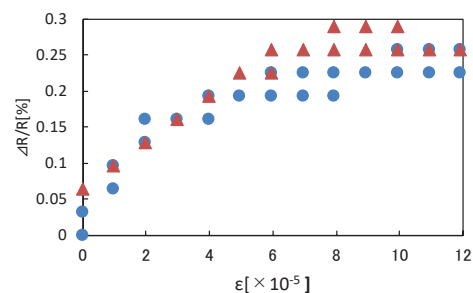


図3 印加引張りひずみに対する素子の電気抵抗変化率 (H_{ext} in gap \perp)

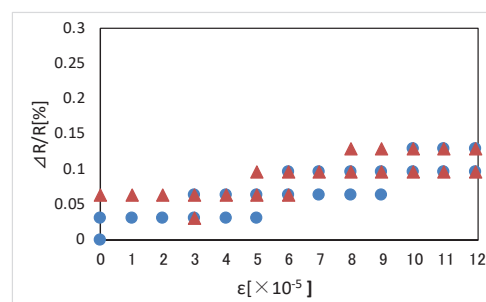


図4 印加引張りひずみに対する素子の電気抵抗変化率 (H_{ext} in gap//)

超高速原子核乾板解析技術を利用した 気球搭載型宇宙線イメージングシステムの確立

Establishment of Balloon-borne Cosmic-ray Imaging System using Hyper High-speed Analysis of Nuclear Emulsion Film.

神戸大学・大学院 人間発達環境学研究科

青木茂樹・教授, 高橋覚・特命助教, 小田美由紀・M2, 加藤拓海・学部4年

名古屋大学・大学院 理学研究科

六條宏紀・研究員, 小宮山将広・D2, 中村悠哉・D2, 杉村昂・M2, 中野昇・M2 他

名古屋大学・附属高度計測技術実践センター

中村光廣・教授, 佐藤修・助教, 森島邦博・特任助教

1. 研究目的

これまで開発してきた究極の省エネ放射線検出器である高感度・高精度原子核乾板（乳剤並びに高精度フィルム）を、最新鋭の原子核乾板読取装置 HTS を用いた読み出し・解析手法の開発を通じて気球搭載型宇宙線イメージングに応用する。

本研究では、名古屋大学と共同で行っている気球実験 GRAINE の宇宙ガンマ線イメージングのための実際の原子核乾板データ解析を通じて、HTS を用いた大規模データ解析の標準形の完成度を高めるとともに新たな手法の開発に取り組む。

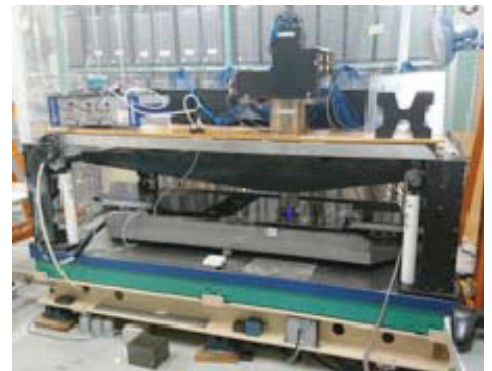


図 1: 超高速飛跡読取装置 HTS

2. 研究内容と成果

2018年4月にオーストラリアにおいて原子核乾板からなる高角度分解能 γ 線望遠鏡を気球に搭載し宇宙ガンマ線観測実験を実施し、HTSにより原子核乾板約42平米の読取を行い飛跡データの解析を遂行した。HTSのステージの可動範囲がフィルムのユニットサイズに較べて小さいために、1枚のフィルムを9ないし12のエリアに分割して収集したデータを、境界部のオーバーラップエリアで取得されている同一飛跡のデータを使用して合体させることで元のユニットサイズ全面にわたるひとつながりのデータに再構築し、それらを約100枚積み重ねたコンバータ部の中でのガンマ線反応を検出する解析手法を確立した。 $\gamma \rightarrow e^+e^-$ 反応を選び出し、電子・陽電子それぞれの運動量を測定し親ガンマ線のエネルギーと検出器内での入射角度を再構成した。

コンバータ部の下流側に配置した多段シフターによるタイムスタンプ機構の解析により各ガンマ線イベントに対してタイムスタンプ処理を行った。そのタイムスタンプ情報に基づき、ガンマ線のコンバータ内での入射角度とデイトイムスターカメラから得られる望遠鏡の天球に対する姿勢情報とを総合することにより、個々のガンマ線の到来方向を天球上にマップした。こうした解析により、既知の高輝度ガンマ線天体である Vela

パルサーを結像することに2019年度中に成功したが、2020年度は解析のさらなる改善に取り組んだ。

一巡目の解析では後回しにしていた部分のリカバーによる収集効率の増大や、利用していなかった情報の活用によるバックグラウンドの削減により、信号統計の増大や信号雑音比の向上をはかった。そうして量的質的に改善されたデータ集団に対して、イベントの検出器内での座標とズレの相関分析などにより、検出器のアライメントの系統的なズレを検出することが可能となった。具体的には、コンバータ部の検出器軸のオフセット、検出器天頂軸まわりの回転、検出器の天頂軸方向の伸縮などについて系統的な補正を施すことが可能となった。

これらの改善を施した後の Vela パルサー周辺のガンマ線の到来方向分布を図2に示す。図3には、Vela パルサーの方向に対する radial 角度分布を横軸を θ の2乗（一様なバックグラウンドは水平）にして示す。オレンジ色の破線で示した点源を仮定したシミュレーション曲線と良く合う分布が確認でき、世界最高解像度で 11σ 以上の有意度での検出に成功した。

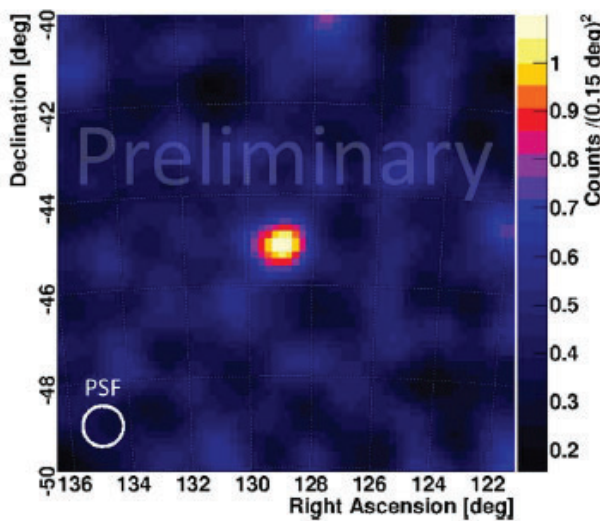


図2: Vela パルサー周辺でのガンマ線到来方向分布 (赤道座標, $E_\gamma > 80\text{MeV}$)

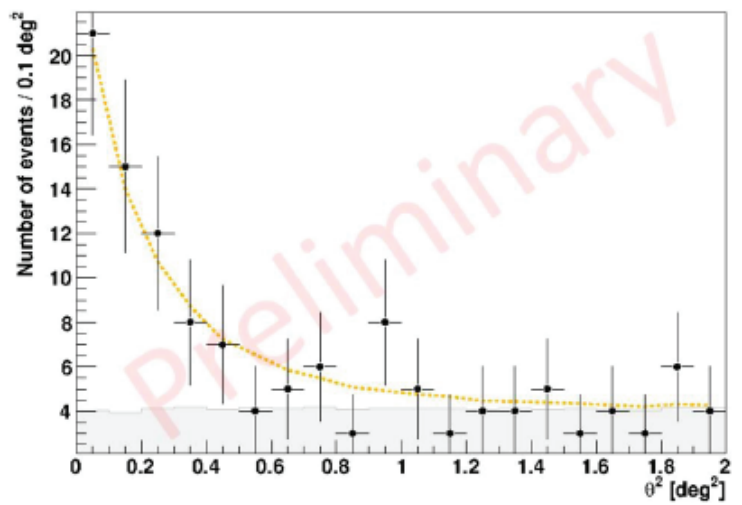


図3: ガンマ線到来方向の radial 分布 ($E_\gamma > 80\text{MeV}$, 横軸は Vela パルサーに対する角度 θ の2乗)

次の気球実験として、開口面積 1.25m^2 の大面積望遠鏡ユニットを複数搭載しての科学観測の開始となる気球実験を2022年春にオーストラリアにて実施することがJAXAにて採択されている。乳剤やフィルムの製造は、名古屋大学で建設中の設備を本格的に実践投入する実験となる。同時並行で、大望遠鏡ユニットのための多段シフターの開発およびスターカメラの改良を神戸大学で、樹脂膜を利用した長筒型与圧容器ゴンドラの開発を名古屋大学でそれぞれ進め、フライトモデルが固まりつつある。(図4, 図5)

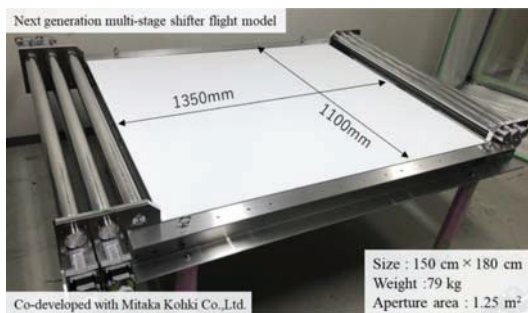


図4: 新型ローラー式多段シフターフライトモデル

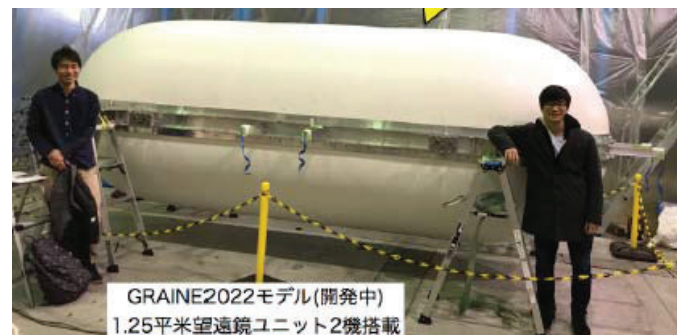


図5: 樹脂膜製長筒型風船式与圧容器ゴンドラ

【研究成果の公表状況】

<国際会議>

- S. Takahashi for GRAINE collaboration, “Precise high-energy gamma-ray observations in GRAINE, latest results on 2018 balloon-borne experiment and next/future experiments”, CTA-Japan workshop, remote, 2020/12/03,04
- S. Takahashi for GRAINE collaboration, “GRAINE project, Results on 2018 balloon-borne experiment and balloon-borne experiments in 2021 and future”, 43rd COSPAR Scientific Assembly, remote, 2021/01/28-02/04
- Y. Nakamura for GRAINE collaboration, “GRAINE project, Flight data analysis on 2018 balloon-borne experiment for precisely cosmic gamma ray observation”, 43rd COSPAR Scientific Assembly, remote, 2021/01/28-02/04

<国内会議>

- 日本物理学会秋季大会, オンライン開催, 2020/09/14-17
六條宏紀 for GRAINE coll., GRAINE2018 気球実験における sub-GeV 大気ガンマ線スペクトル測定
中村悠哉 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年気球実験フライトデータでのガンマ線観測性能評価
高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年気球実験の最新結果報告および次期気球実験展望
小田美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画:次期気球実験に向けた新型多段シフターの開発
- 大気球シンポジウム, オンライン開催, 2020/11/05,06
高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年気球実験の最新結果報告
青木茂樹 for GRAINE coll., GRAINE 計画:ロードマップと次期豪州気球実験
小宮山将広 for GRAINE coll., GRAINE 計画:次期気球実験に向けた大面積エマルジョン望遠鏡の開発
小田美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画:次期気球実験に向けた新型多段シフターの開発
- 六條宏紀 for GRAINE coll., “Atmospheric Gamma-ray Observation on GRAINE 2018 Balloon Experiment and Comparison with HKKM Model”, 新学術領域「ニュートリノで拓く素粒子と宇宙」研究会, オンライン開催, 2020/12/21,22, (Best Poster Award 受賞)
- 高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年豪州気球実験の最新結果および次期・将来気球実験の展望, 宇宙科学シンポジウム, オンライン開催, 2021/01/06,07
- 日本物理学会第 75 回年次大会, オンライン開催, 2021/03/12-15
高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年気球実験の最新結果および次期気球実験の展望
六條宏紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画:次期気球実験に向けた大面積エマルジョン望遠鏡の開発現状
小田美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画:次期気球実験に向けた新型多段シフターの開発
中村悠哉 for GRAINE coll., GRAINE2018 年気球実験におけるエマルジョン望遠鏡のガンマ線観測性能評価
- 高橋覚 for GRAINE coll., 高エネルギーガンマ線精密観測実験 GRAINE : 2018 年気球実験の最新結果および次期気球実験の展望, 日本天文学会年会, オンライン開催, 2021/03/16-19
- 高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画, MeV ガンマ線リサーチグループミーティング, オンライン開催, 2021/03/23,26
- 高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画, CRC 将来計画タウンミーティング, オンライン開催, 2021/03/30

陽子線治療における体内線量分布の計測法の開発 Development of in vivo dose measurement system for proton therapy

研究代表者 歳藤利行・名古屋市立西部医療センター
名古屋陽子線治療センター・陽子線治療物理科・係長
研究分担者 木村充宏・名古屋市立西部医療センター
名古屋陽子線治療センター・陽子線治療物理科・技師(医学物理)
研究所担当教員 中村光廣・名古屋大学・
未来材料・システム研究所・高度計測技術実践センター
素粒子計測部・教授
研究所担当教員 佐藤修・名古屋大学・
未来材料・システム研究所・高度計測技術実践センター
素粒子計測部・助教

1. 研究目的

陽子線や炭素線を用いた粒子線治療では、ブラッグピーク特性を活かして、X線治療よりも腫瘍への線量を集中させることができるが、その反面、飛程の誤差による、重要臓器の放射線障害のリスクを常に伴っている。そのため、患者体内の線量分布を可視化する技術が望まれており、そのための有力な手法が粒子線照射に伴って生成する即発ガンマ線を検出する方法である。本研究の目的は原子核乾板を用いた単一光子放射断層撮影(SPECT: Single Photon Emission Computed Tomography)システムを開発し、即発ガンマ線の検出により3次元線量分布を可視化することである。

2. 研究内容と成果

令和2年度は、検出器システムの基本性能を検証するための電子線のテスト照射の検討を行った。名古屋市立西部医療センターの放射線治療用リニアックを用いることを想定し、4 MeV 電子線のエネルギースペクトルをモンテカルロシミュレーションにより算出した。実験のセットアップは図1のものとした。横方向に平坦な照射野をつくるために散乱体を挿入して照射するようになっている。トラック密度を制御するために、空中の飛距離を1 m から最大 3m まで長くして照射することを検討した。

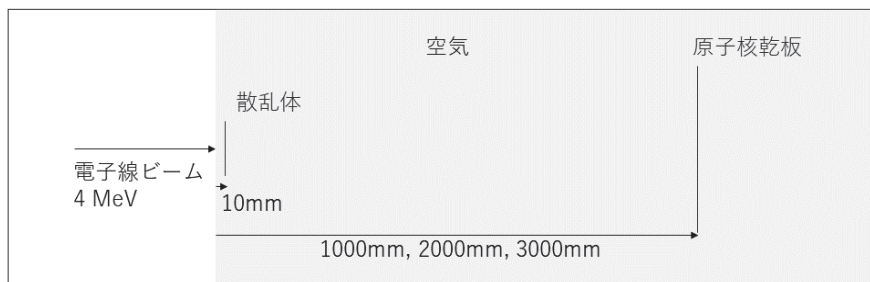


図1. セットアップ概略図

シミュレーションでは空気 1 m 通過後の位置では散乱体ありとなしの両方、さらに散乱体ありで空気 2 m, 3 m 通過後の位置における横方向位置分布とエネルギースペクトルを評価した。図 2 は位置分布、図 3 は電子線のエネルギー分布である。散乱体の挿入によりトラック密度が 1/3 程度に減衰し、さらに空中の飛距離を 1 m から 3 m にすることで 1/20 程度になることが分かった。また、散乱体の挿入によりピークのエネルギーが 0.01 MeV 低くなり、さらに空気 1 m につき 0.2 MeV 程度のエネルギーが減衰するとともに空気の空中飛距離の増加に伴い、低エネルギー成分が増加することが分かり、例えば 3 m 通過後、トラックの 11%は 3 MeV 未満となる。

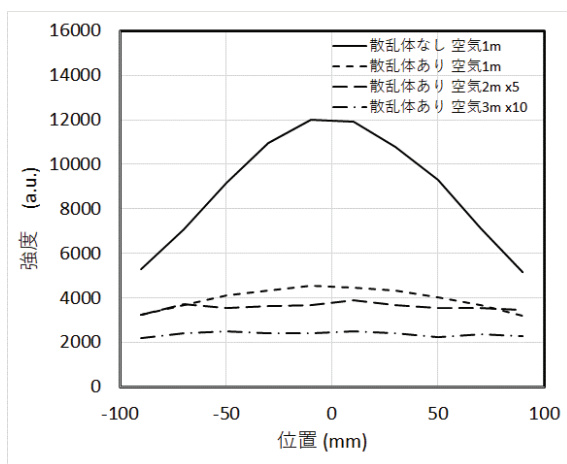


図 2. 横方向位置分布

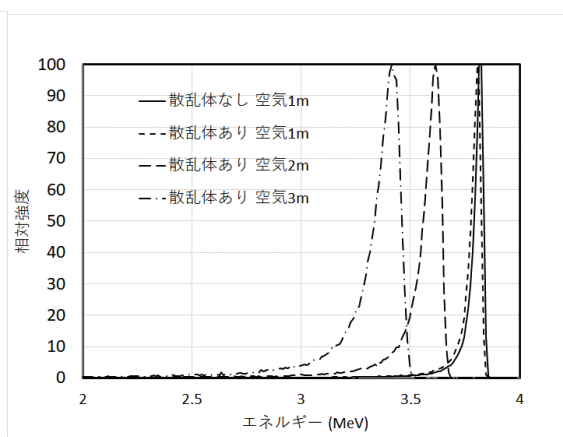


図 3. エネルギー分布

今回の結果に基づき、テスト照射の条件を検討していく。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし

<国際・国内会議>

該当なし

<産業財産権>

該当なし

古代社会における資源配給ネットワークの数値解析[2] Analysis of network system for resource in ancient society[2]

研究代表者 西藤清秀 奈良県立橿原考古学研究所 技術アドバイザー

研究分担者 石黒勝己・奈良県立橿原考古学研究所・共同研究員

長縄直崇 名古屋大学 研究員

研究所担当教員 中村光廣・名古屋大学・未来材料システム研究所教授

1 研究目的: 現代において資源や物流に関する高効率、低リスクな都市間ネットワークを形成することは重要なことである。特に最近では災害や国際的な政情不安によって物流ネットワークが一部破壊を受けた場合でも機能するようなシステム構築の要求が増している。しかしこのような障害の多い中でのネットワーク形成は古代社会においてはより顕著であり、最適化に苦心していたと考えられる。それを明らかにするために、数学的グラフ理論を用いて古代集落の結びつきを図化した。また、考古学研究においても都市間交流の評価は重要な課題である。今回、報告された出土土器量をもとに集落間の関係を定量化する研究を行った。また、研究期間内に世界的なコロナ禍にみまわれ現在も続いている状況である。今回の研究を応用し、土器の出土量を感染症の感染発生数に置き換えることでどのようなネットワークで感染症が複数の都市間に広がっているかの評価を行った。

2 研究内容: 共通の出土土器量の和が大きな集落同士はなんらかの関係があると定義する。その仮定のもとで、ある種類の土器の出土量の和が特に高い集落同士を結び付けることができる。例として古代九州の集落に関していろいろな土器に対してこれを行うことで集落 A~G に関して図 1 左のような関係図を得た。B から D は直接には結ばれていないが E や F を経由することで結ばれている。各集落ごとの関係の度合いは 2 者間以外を経由する経路も考えて図 1 右上のような相対値を得た(値が小さいほど関係が浅い)。これは集落間の線を電気回路の抵抗であるとして、各集落間の抵抗値を測って逆数をとると数学的に同じ評価をしている。今回は実際に回路を組んで電圧計で抵抗を測ることで数値を得た。同様に東海地方周辺の古代の遺跡についても評価を行った(図 2)。さらに 2020 年冬期の新型コロナウイルスおよび他の感染症の発生件数を用いて都市間でどのような感染ネットワークを築いてしまっているのかを評価した(図 3)。

3 結果: それぞれのネットワークを以下のように図示できた。さらに各地域(遺跡)ごとの関係の深さの数値を得(値が小さいものほど関係が浅い)、順列化した。

今回 3 つのケースで関係の評価を行ったが、現代のネットワークの特徴として、ハブ化されていて Fu(福岡)からすべての都市に対して強いルートが形成されている。さらにその他の 2 都市間に関しても迂回路が多いことがわかった。このためランダムにある

ルートを除くだけでは感染を止めることが難しい構造になっていることが解る。関係の深い順位にあるものの数値を優先的に下げるようにルートを制限していくことが有効であると考えられ、今回の研究を政策に有効に利用できるだろう。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 1) 石黒勝己 長縄直崇 西藤清秀 「古代社会コミュニケーションの出土土器量をもとにした評価」『日本文化財科学会研究成果概要集 36』 June 2019

2) Ishiguro katsumi Saito Kiyohide 「Study of cultural properties by the technique of cosmic ray physics」『IcMass2019 abstracts』 Oct 2019

3) 石黒勝己 西藤清秀 「日本の古墳のミュオンラジオグラフィーによる考古学的研究」『Isotope News』 Oct 2020

<国際・国内会議>

1) 石黒勝己 長縄直崇 西藤清秀 「古代社会コミュニケーションの出土土器量をもとにした評価」 日本文化財科学会 2019 年大会 2019 年 6 月

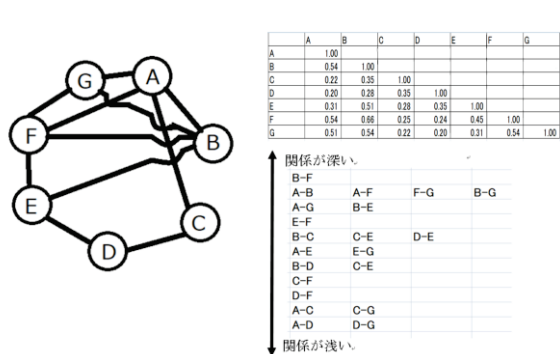


図 1: 古代九州集落遺跡のネットワークと関係値

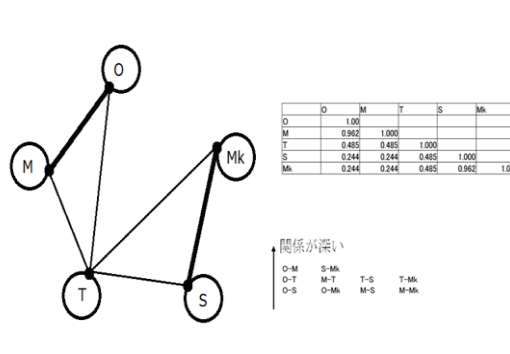


図 2: 古代、東海近辺の集落遺跡

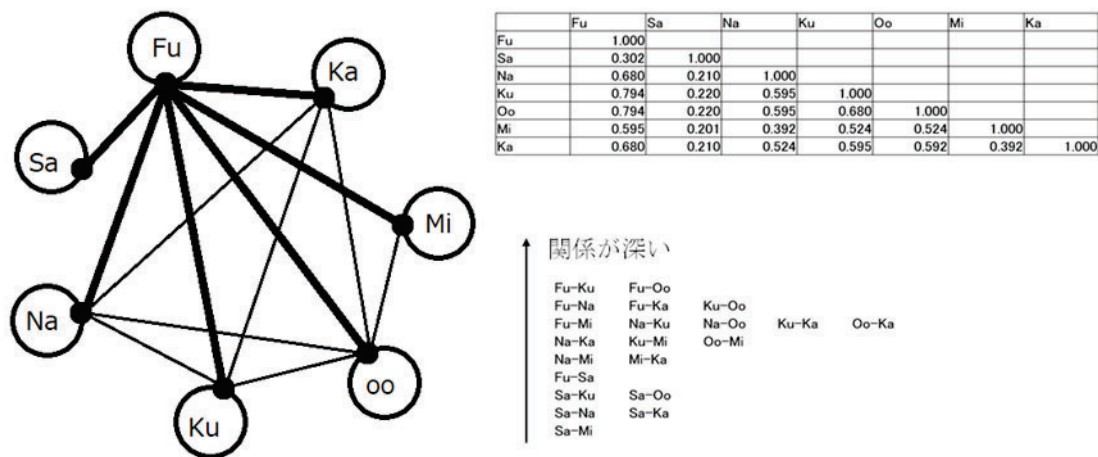


図 3: 現代の九州地方の感染症ネットワーク

超高速飛跡認識装置 HTS による減感原子核乾板中の 宇宙線原子核同定法の研究

Study of identifying cosmic ray nuclei in desensitized nuclear emulsion films
by using Hyper Track Selector (HTS).

伊代野淳・岡山理科大学・理学部・教授
山本紗矢・岡山理科大学・大学院理学研究科・特別研究生
奥山萌生・岡山理科大学・大学院理学研究科・修士課程 1 年
中村光廣・高度計測技術センター・素粒子計測部・教授
佐藤 修・高度計測技術センター・素粒子計測部・助教
森島邦博・高度計測技術センター・素粒子計測部・特任助教

1. 研究目的

原子核乾板による宇宙ガンマ線計画 (GRAINE 気球実験) による大面積宇宙線原子核化学組成観測によって、超新星爆発や中性子星連星合体などの宇宙における重元素起源をモデルの確定を目指す。2018 年の GRAINE 気球実験でパイロット研究として減感した原子核乾板で構成された小規模の重粒子観測用チェンバーを搭載し、原子核組成の観測を行った。また、並行して放射線医学総合研究所の加速器 HIMAC による重イオンビーム実験により、減感した原子核乾板の超高速飛跡認識装置 (HTS) による効率的解析手法の開発を行い、2022 年からの大面積での GRAINE 気球実験の解析を実現することである。



図 1 ゴンドラ内に設置された減感原子核乾板から構成される宇宙線原子核観測用チェンバー

2. 研究内容と成果

2020 年度は、名古屋大学理学部における HTS による HIMAC ビーム照射乾板解析、HIMAC ビーム照射実験ができない状況であった為、GRAINE2018 年気球実験(図 1)の 2 種類の減感原子核乾板の解析を更に進めることとした。

通常の原子核乳剤にロジウム化合物を添加することで、荷電粒子の電離損失に対する感度を低減する手法で、2 種類のロジウム添加量が異なるタイプについて、飛跡接続を行うことで、電離量相当シグナルである PHV (飛跡の黒化度) の変化を調べた。ここでは、ロジウム化合物の添加量の多い RhH (飛跡黒化度が低く抑えられる) と添加量の少ない RhS(飛跡黒化度は若干抑えらえる)の 5 枚の乾板について、飛跡接続を行なっ

た。HTS は、最小電離飛跡並びにその 10 倍程度の電離量の荷電飛跡の解析に最適化された超高速飛跡認識装置であり、飛跡黒化度の大きい原子核成分の測定ができない構造となっている。我々は、HTS での高速な原子核成分の検出を目指して、原子核乾板の感度をロジウム化合物の添加量でコントロールすることに成功したので、その結果を飛跡接続に応用した。

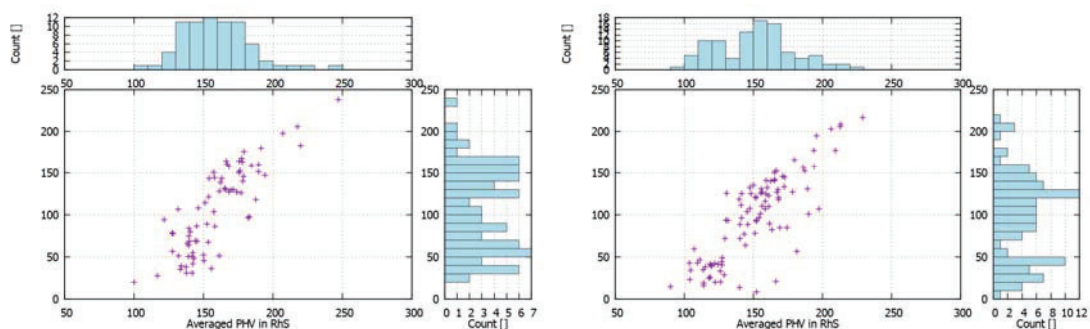


図2 RhS 原子核乾板 2 枚(横軸)と RhH 原子核乾板 3 枚(縦軸)において飛跡接続ができたトラックの PHV(飛跡黒化度)分散図並びに、PHV 分布。(左パネル：天頂角 $\tan \theta < 0.25$ 、右パネル：天頂角 $\tan \theta = 0.25$ から 0.5)

RhH3 枚と RhS2 枚計 5 枚を接続した飛跡(天頂角 $\tan \theta < 0.25$ と $\tan \theta = 0.25$ から 0.5)の PHV 分散図と PHV 分布を図 2 に示した。ロジウム添加量の少ない RhS と多い RhH の PHV は相関しているように見えているが、それぞれの分布を比較すると、RhS の分布が一つになっているのに対して、RhH のヒストグラムは複数に分離されていることがわかる。この RhH 分布は、HIMAC 実験における PHV と電離損失量との関係から、明らかに宇宙線 CNO 組成が分離できていることを示している。また、これらの結果は、宇宙線原子核の天頂角範囲を変えた場合も同一であり、宇宙線原子核の化学組成を捕らえていることがわかる。CNO 組成それぞれの同定にまでは至っていないが、これなの結果について 2021 年の宇宙線国際会議での発表を計画している。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<国際・国内会議>

なし

<産業財産権>

・なし

原子核乾板を用いた粒子検出器における運動量測定技術の高度化 Upgrading of momentum measurement techniques in emulsion-based particle detectors

中 竜大・東邦大学・理学部・講師

小川 了・東邦大学・理学部・教授

鶴岡千穂・東邦大学大学院・理学研究科・M2 他 5 名

三角尚治・日本大学・生産工学部・准教授

伊藤慎太郎・日本大学・生産工学部・B3

中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

佐藤 修・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

1. 研究目的

今日、原子核乾板を用いた放射線粒子検出器は、その優れた空間分解能によりニュートリノ物理を目的とした素粒子実験など純粋理学の研究に威力を発揮するとともに、コンパクトかつ電源不要などの特長を併せ持つため、宇宙線ミュオン粒子で大型構造物内部を透視するミュオンラジオグラフィーに応用されるなど活用の場を広げている。その中で運動量測定技術の高度化、測定精度の向上は喫緊の課題である。我々は以前から様々な実験において荷電粒子の運動量測定を担当してきたが、本共同利用・共同研究でさらに高度化を図る。

2. 研究内容と成果

コンパクト・エマルジョン・スペクトロメーター(CES)の研究では、欧州原子核研究機関 CERN でのビーム照射実験により、以前の原理検証実験と比べ、広い面積、広い角度範囲で使用可能であることが示された。また、ベース素材としてはポリスチレンフィルム、アクリル板と比べ、ガラス板を用いた原子核乾板がより平面性に優れ、CES 用乾板のベース素材として最適であることがわかっている。さらに、CES 構造としては、ロハセル板を低密度スペーサーとして用い、バネで押さえる構造のスタックはロハセル板の厚みが均一ではなく、またバネによる圧力もあり、場所によって小さな歪みを生じることがわかっている。2019 年度は、以上を踏まえ、乾板のたわみ軽減と実験時の扱いやすさ向上を目指して、ガラスベース板の厚さを昨年度の $200\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ に変更した。さらに、より平行度を増した新しい空気ギャップ方式の CES 構造体を製作した。そしてその効果を評価するため、磁場なしの状態での宇宙線照射実験を実施した。本研究では、サジッタの幅（分解能）の理解と最適化、高統計化、さらに、再現性の確認のために 2019 年度と同様の実験セットアップ（図 1）で宇宙線照射実験を行った。今回は、図 1 にあるように、乾板内の飛跡の位置測定精度を得るために、最下部に 2 重層（ダブルレット）を設置している。本研究では、解析方法の見直しを行い、乾板上で角度を持った飛跡に対し、飛跡を含む面と乾板面の交線方向（L 軸）と、乾板面上で L 軸

に直交する方向 (T 軸) に座標系を移し、従来、検出器の座標系で行われていた解析を LT 軸上で行った。それにより、ダブレットの解析では、乾板全面にわたり $\sim 0.7 \mu\text{m}$ の位置分解能と 1.4mrad のほぼ入射角に依らない分解能が得られた。CES 部分の解析では、従来 2 層間における片方からの延長した予測座標と測定座標とのずれを、乾板の拡大縮小 (スケーリング) と乾板間隔 (z シフト) を調整することにより最小化してきたところを、スケーリングと z シフトの初期値をそれぞれ設計値の 1 と $15,000 \mu\text{m}$ として微調整を行うようにした。本実験では、宇宙線の運動量を下部の ECC (図 1) で多重電磁散乱を用いて測定しているが、特に、高運動量では、低い運動量の飛跡の混入がサジッタの幅を増加させる原因となる。本研究では、この効果をモンテカルロシミュレーションに組み込むことにより、データから得られたサジッタの幅と比較した。以上の解析にもとづき、2019 年の照射データと 2020 年の照射データに対してサジッタを $1\sim 6\text{GeV}/c$ の運動量領域で評価し、モンテカルロシミュレーションと比較した (図 2)。今年度に見直した解析手法により、モンテカルロシミュレーションで得られるサジッタの分解能と照射データは良い一致を示している。高運動量側には、まだ、サジッタの幅を増加させる要因が残っていると考えられるが、得られた分解能は、十分実用化できる範囲に収まっている。サジッタの幅を決める因子はほぼ理解できていると考えられ、性能の再現性も確認できた。

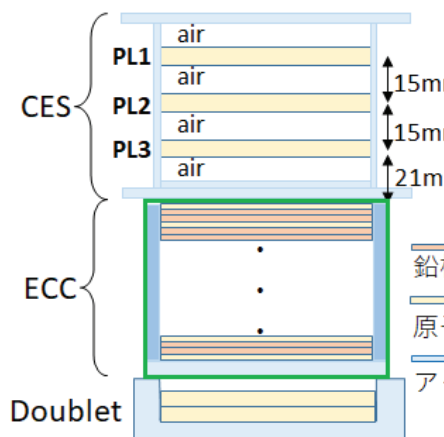


図 1 : 宇宙線照射実験

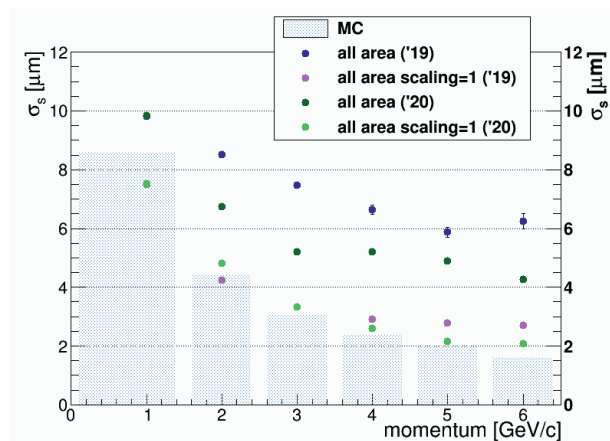


図 2 : サジッタの幅 vs. 運動量.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・大島仁 他, NINJA 実験における 1GeV 領域のニュートリノ-鉄荷電カレント反応の全断面面積の測定, 日本物理学会 2020 年秋季大会, オンライン, 2020 年 9 月 14 日~9 月 17 日.
- ・鶴岡千穂 他, SHiP 実験に向けたコンパクトエマルジョンスペクトロメーターの開発, 日本物理学会 2020 年秋季大会, オンライン, 2020 年 9 月 14 日~9 月 17 日.
- ・大島仁 他, NINJA 実験における 1GeV 領域のニュートリノ-鉄荷電カレント反応の断面面積測定, 日本物理学会 第 76 回年次大会, オンライン, 2021 年 3 月 12 日~3 月 15 日.

ホウ素陽子捕捉療法的作用機序解明のための新型原子核乾板の開発

Development of new type of nuclear emulsion for PBCT

木村充宏 名古屋市病院局西部医療センター
名古屋陽子線治療センター陽子線治療物理科技師（医学物理）
長縄直崇 名古屋大学・未来材料システム研究所素粒子計測部 研究員
中村光廣 名古屋大学・未来材料システム研究所素粒子計測部 教授
佐藤修 名古屋大学・未来材料システム研究所素粒子計測部 助教

1. 研究目的

陽子線がん治療の線量集中性を向上するホウ素陽子捕捉療法（Proton Boron Capture Therapy; PBCT）の作用機序を解明するため、ホウ素を混ぜた原子核乾板を開発することを目的とする。今年度はホウ素を含有した原子核乾板の製作とその性能評価を行った。

2. 研究内容と成果

(1) ホウ素を含む原子核乾板の開発

PBCT の作用機序と予想される $^{11}\text{B}(p, \alpha)^8\text{Be}$ 反応を検出するため、標的となるホウ素を含んだ原子核乾板の開発を行った。ホウ素の導入には五ホウ酸塩（富山薬品工業，東京）を用いた。直径 40 nm のハロゲン化銀結晶からなる超微粒子型原子核乳剤に濃度 1, 2, 3, 4, 5, 8 x 10⁻¹ mol/L の五ホウ酸塩水溶液を混ぜてスライドガラスに塗布し、常温無風下で 1 週間乾燥させた乳剤の状態を観察した。乾燥後の乳剤層厚 20 μm のとき、すべての濃度の水溶液を添加した乳剤に異状を認めなかった。一方、乳剤層厚 60 μm のとき、濃度 8 x 10⁻¹ mol/L の水溶液を混ぜた乳剤表面上に針状結晶の析出を認めた。これは塩の移動によりホウ酸塩が表面に析出したことを示す。厚さ 20 μm の乳剤層では塩の析出が認めないことから、この試料では塩が表面に移動する前に乳剤層の乾燥が終了したと推測される。このことから五ホウ酸塩水溶液の添加許容量は、乳剤の乾燥速度と塩の移動速度に依存することが分かった。

(2) α粒子の検出

ホウ素を添加した乳剤に α線を照射して、飛跡を顕微鏡下で観察した。濃度 1 x 10⁻¹ mol/L の五ホウ酸塩水溶液を添加した乳剤をスライドガラス上に厚さ 20 μm で塗布し、乾燥後の乳剤に ^{241}Am の 5.4 MeV α線を照射した。照射した乾板は現像液 XAA を用いて 20°C, 5 min の現像を行った。図 1 に顕微

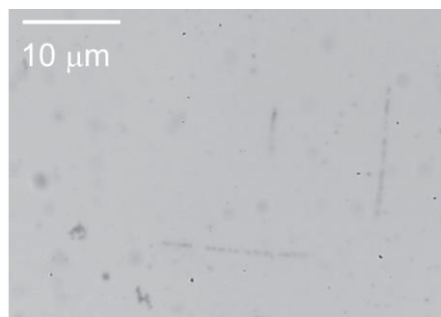


図 1. ^{241}Am αの顕微鏡写真

鏡下で撮影した α 線の飛跡を示す。 α 線に対応する black track が認められる一方、通常よりも銀粒子間隔が開いた飛跡も見られた。この原因は現在調査中である。

(3) $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応を使ったホウ素塩の深さ方向の分散性の評価

濃度 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の五ホウ酸塩を添加した超微粒子乳剤を厚さ $60 \mu\text{m}$ でスライドガラス上に塗布した。この乾板に対し、京都大学複合原子力科学研究所の原子炉で平均 20 meV のエネルギーを持つ熱中性子を $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ の密度で照射した。その後、照射した乾板を現像液 XAA で 20°C , 25 min の現像を行い、落射照明顕微鏡を用いて中性子反応を探索した。

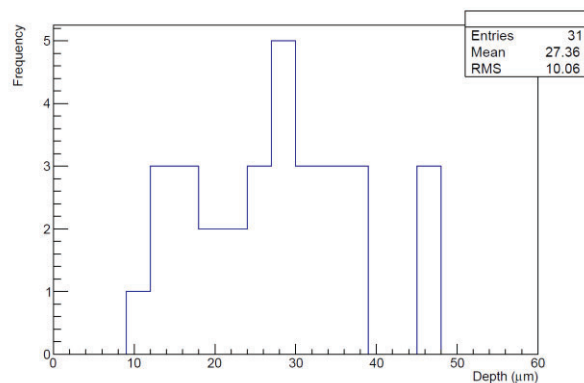


図 2. $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応の乳剤層中の事象の深さ分布

$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応により 1.5 MeV の α 粒子と 0.84 MeV の ^7Li が back-to-back で放出される。

SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) を

用いたシミュレーションによれば、 α 粒子は乳剤中で $5.1 \mu\text{m}$, ^7Li が $2.6 \mu\text{m}$ の飛程をもつ。五ホウ酸塩の添加量と中性子反応断面積から推定される中性子反応頻度は $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ あたり 4 事象と予想された。一方、発見された事象の発生頻度は乾板 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ あたり 3.1 ± 0.6 事象と、おおよそ一致した。図 2 に発見した事象の深さ分布を示す。深さ方向に対して、反応数が誤差の範囲で一様に分布している。この結果からわかる通り、乳剤層中で五ホウ酸塩が一様に分布していると推定される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・なし

<国際・国内会議>

- ・ M. Kimura, N. Naganawa, D.-K. Yoon, Clarification of the mechanism of proton boron capture therapy with nuclear emulsion, International conference on advanced imaging 2020 (ICAI2020), proceedings, 20th Dec. 2020.

<産業財産権>

- ・なし

Large Hadron Collider における 高エネルギーニュートリノ反応の初観測

Towards a first observation of neutrino interactions at the LHC

有賀智子・九州大学・基幹教育院・助教
中村光廣（名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

ニュートリノは、特異な性質を持つことから未知の法則の解明につながるものが期待されている素粒子である。現在、物質優勢宇宙の謎やニュートリノ質量階層性の解明を目指す大型のニュートリノ振動実験が進められている一方、高エネルギー領域でのニュートリノ研究は実験的に未開拓である。本研究では、CERN にある世界最大の粒子加速器 LHC で生成される数 100GeV から数 TeV のニュートリノによる反応を検出して、現在の加速器によって生成できる最高エネルギーのニュートリノを研究する。

2. 研究内容と成果

研究代表者が初期から参画してきた国際共同実験 FASER は、2018 年に CERN に実験プロポーザルを提出し 2019 年に承認された新しい実験であり、弱く相互作用する軽い新粒子の探索と並行して、高エネルギーニュートリノの研究 (FASERν) を実施する。研究代表者は、FASERν の共同プロジェクトリーダーとして、ニュートリノ検出器のデザイン、準備、解析スキームの構築を牽引している。本研究では、パイロットランとして LHC 陽子衝突点からビーム軸上約 480m 離れたトンネル内に設置したターゲット質量 30kg の検出器の解析を進め、LHC における高エネルギーニュートリノ反応の初観測を目指した。

この解析において危惧されていたことは実験地点でのバックグラウンドである。検出器を設置したトンネル内ではニュートリノだけでなくミューオンも飛来する。1cm² 当たり約 20 万本 (モジュール当たり約 2000 万本) のミューオンが検出器を通過するのに対し、そこで期待されるニュートリノ反応数は 10 事象程度である。その大量のミューオンバックグラウンドの中で正確に飛跡の再構成を行い、ニュートリノ反応点を検出する必要があった。研究代表者は、高飛跡密度での飛跡再構成アルゴリズム等の技術開発を行うことにより、ニュートリノ反応候補の検出に成功した。さらに、粒子の角度情報など幾何学的パラメータを用いた多変数解析によりニュートリノ反応と中性ハドロン反応の識別を行った。候補のうち 2 例を図 1 に示す。現在、最終結果を論文にまとめている。

今後、このパイロットランの結果を基に 2022 年から物理ランを実施する。数百 GeV から数 TeV の電子ニュートリノ反応 約 1300 事象、ミューニュートリノ反応 約 8000 事象、タウニュートリノ反応 30 事象程度を蓄積して、それぞれの反応断面積測定を始めとする研究を行う予定である。

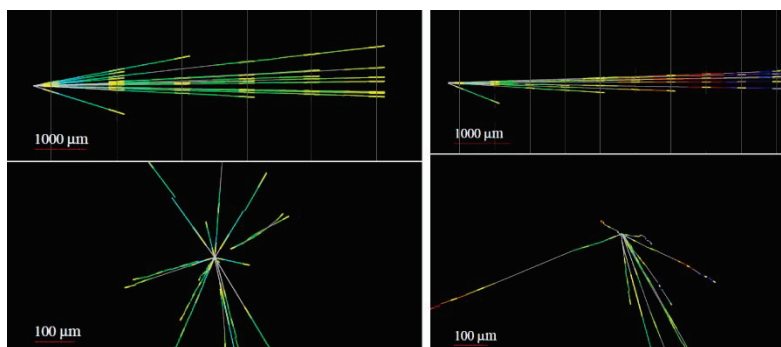


図 1. ニュートリノ反応候補の例

【研究成果の公表状況】

<解説>

有賀昭貴, 有賀智子, 原子核乾板で拓くニュートリノ研究のエネルギーフロンティア: CERN-FASER 実験, 日本写真学会誌 (2021).

<国際・国内会議>

・ Tomoko Ariga, Neutrinos at CERN, XXIX International Conference on Neutrino Physics and Astrophysics (Neutrino2020), online, 2020.06.22-2020-07.02

・ Tomoko Ariga on behalf of the FASER Collaboration, FASERnu, Neutrino Physics at the LHC Workshop, online, 2021.01.15.

・ 有賀智子, 有賀昭貴, 中野敏行, 音野瑛俊, 佐藤修, 田窪洋介, 他 FASER Collaboration, LHC-FASER 実験: テストランにおける高エネルギーニュートリノ反応観測と LHC-Run3 に向けた展望, 日本物理学会 秋季大会, オンライン, 2020 年 9 月 14 日-17 日.

・ 有賀智子, 有賀昭貴, 中野敏行, 音野瑛俊, 佐藤修, 田窪洋介, 他 FASER Collaboration, CERN LHC におけるニュートリノ反応候補の初観測, 日本写真学会 秋季大会, オンライン, 2020 年 12 月 10 日-11 日.

共析反応を利用した高結晶配向性を有する熱電素子の開発 Development of thermoelectric device with highly oriented crystal using eutectoid reaction

原 嘉昭・茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・教授
八木伸也・高度計測技術実践センター・教授

1. 研究目的

排熱から電気エネルギーを取り出す熱電材料のほとんどは、作製が容易な無配向多結晶半導体を用いられている。本申請では、共析反応を用いる比較的簡単な手法により、高配向性を有する熱電材料を作製する方法を提案し、熱電特性を従来に比べ数十倍～100 倍程度向上させることを目的とする。

本研究では、環境半導体として知られる β -FeSi₂ に着目する。インコングレント物質である β -FeSi₂ は、高温相でコングレント物質である α -FeSi₂ より共析反応により得ることができる。当研究室において化学気相輸送法により得た α -FeSi₂ 単結晶に共析反応を施したところ、結晶配向性の高い β -FeSi₂ が得られることを見出している。今回は、トリアーク炉を用いて α -FeSi₂ 棒状単結晶を引き上げ、その試料に共析反応を施すことで、結晶配向性の高い β -FeSi₂ バルクを得ることを目的とした。また、その熱電特性の評価を行う。

2. 研究内容と成果

茨城高専において、出発材料となる α -FeSi₂ 単結晶の作製を行った。Fig. 1 にその様子を示す。Fig. 1 a) は α -FeSi₂ を引き上げている様子、b) は引き上げ後の α -FeSi₂ 単結晶棒、c) は X 線ラウエ法により方位を決定し、c 軸方向に切り出した α -FeSi₂ 単結晶試料である。



Fig. 1 a) α -FeSi₂ 引き上げの様子, b) α -FeSi₂ 単結晶棒, c) ラウエ法で方位を決め α -FeSi₂ の c 軸方向に切り出した試料

続いて、得られた試料に共析化熱処理を行った。共析反応を起こさせる温度プロファイルはいくつか考えられるが、今回は共析温度である 955 °C より少し低い 920 °C で 6 時間、真空熱処理炉内で保持した。得られた結晶の配向性を調べるために X 線ラウエ測定を行ったが、ラウエ斑点が不明瞭で配向性を判断することはできなかった。そこで、試料の表面に対して XRD 測定を行った。Fig. 2 に、共析反応前と後の XRD の測定結果を示す。熱処理前は α -FeSi₂ 単結晶の c 面を示す明瞭なピークが得られていることが分

かる。一方熱処理後は回折ピークが著しく弱くなったものの、狙い通り β -FeSi₂ が得られていることが分かった。しかし、結晶性が著しく悪く、試料の配向性を評価することは難しい結果となった。

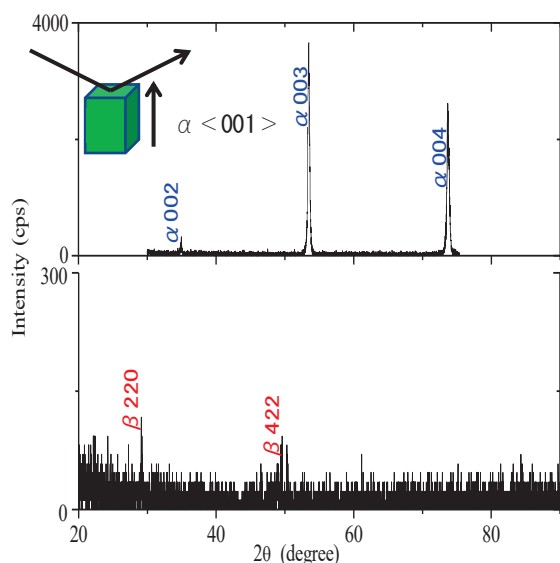


Fig. 2 共析化熱処理前後の試料表面における XRD プロファイル

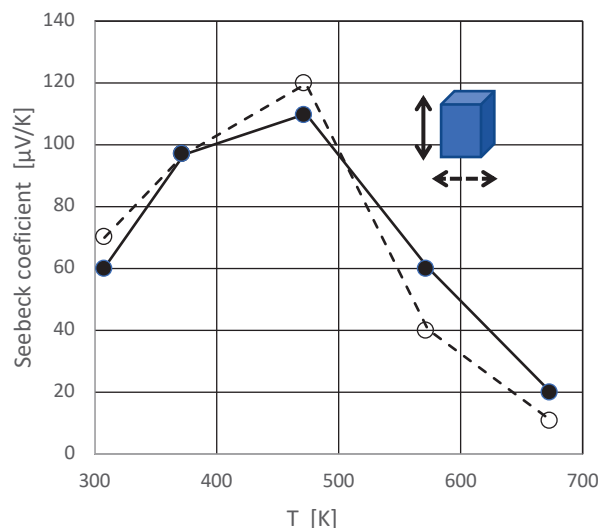


Fig. 3 試料の異なる方向に対するゼーベック係数の測定結果

Fig. 3 に、熱電特性の評価結果を示す。ゼーベック係数は正であり、得られた試料は p 型の半導体であることが分かる。また β -FeSi₂ でこれまで知られているように、400~500 K 付近で最大値を取る傾向も観られている。しかし今回狙っていた、測定方位による差異は得られておらず、共析熱処理により結晶の配向性が完全に失われてしまったと考えられる。

以上のように、現段階では高配向性を有する β -FeSi₂ バルク結晶を得ることができていないが、現在、共析化熱処理温度の最適化やポストアニーリングの効果、また試料に温度勾配をつけた状態での共析化熱処理を試みており、これらにより高配向性を保持した β -FeSi₂ バルク結晶を得る手法の確立を目指しているところである。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<国際・国内会議>

なし

<産業財産権>

なし

レアメタルフリー高機能磁性材料 $L1_0$ -FeCo の成膜技術の開発

Development of rare-metal-free super magnet $L1_0$ -FeCo

小嗣真人・東京理科大学・基礎工学部・准教授

1. 研究目的

近年の情報化社会の発展や持続可能な社会への取り組みが急速に進んでおり、より環境低負荷で高性能な磁性材料の開発が求められている。これまで我々のグループでは、 $L1_0$ -FeNi 規則合金磁性体材料の創製や解析を行い、レアアースフリーでありながら高性能磁性体材料の実現に向けた研究を進めてきた。 $L1_0$ 型 FeCo 規則合金 ($L1_0$ -FeCo) は、鉄とコバルトを原子層レベルで交互に積層した正方晶系 (fct) の規則合金として特徴づけられる。 $L1_0$ -FeCo は、レアアースフリーだけでなく、遷移金属合金中最大の磁気モーメント (約 1700 emu/cc) を示し、高いキュリー点 (940 K) と高い磁気異方性 (1.7×10^8 erg/cc) を発現することが予測され^[1]、次世代の永久磁石材料やスピントロニクス材料として期待が高まっている。しかし、FeCo 合金の最安定構造は B2 構造 (bcc-based) であり、 $L1_0$ 構造 (fcc-based) は非平衡構造となることから^[2]、構造の維持が非常に困難であり、未だに作製プロセスの確立には至っていない。本研究では、規則構造を維持しつつ磁気モーメントの低下を避けるために Ni バッファ層を採用し^[3]、バッファ層数の変化に加え、温度遺贈性の調査による $L1_0$ -FeCo の最適な成膜条件の調査を行ったため、結果を報告する。

2. 研究内容と成果

試料作製は Nd:YAG レーザー (波長 266 nm) を備えた PLD 装置を用いて行った。MgO(100) 単結晶基板をアニール処理後、室温で Cu(50 nm) を蒸着し、その後 300°C でポストアニールし、下地層とした。単原子交互積層により 50ML 近傍の厚みで繰り返し単位の FeCo 層を 7 層とし、Ni バッファ層数を 1~3 層に変化させ、(7 ML-FeCo/x ML-Ni buffer)_y (x=1,2,3 y=4,5) を作製した。その際の T_c を RT, 450, 600°C と変化させてプロセス条件を調査した。物性解析は、反射高速電子回折 (RHEED)、原子間力顕微鏡 (AFM) により表面構造の評価、X 線回折 (XRD) により構造解析を行った。また、磁気特性評価は超伝導量子干渉 (SQUID) 磁力計を用いて行った。得られた構造及び磁気特性の結果を多角的に比較検討することで、磁気異方性向上の指針獲得を試みた。

RHEED の結果からは、全ての温度域で B2 構造への転移は抑制され、fcc-like な構造の維持を確認した。Fig. 1 に各成長温度で作製した (7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₅ 膜の面内 XRD パターンを示す。その結果、FeCo(110)でのピークを室内蒸着にて確認した。その後、X線異常散乱 (AXS) による回折強度変化が見られたことから L1₀-FeCo 相の形成を確認した。また T_s = 450°C において、FeCo と Ni に由来する (220) ピークが分離しており、加熱によってひずみが導入されたことが示唆された。Fig. 2 に (7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₅ の磁気特性のバッファ層数依存性および成膜温度依存性を示す。飽和磁化 (M_s) は単位体積あたりの FeCo 比率が高くなったことでバッファ層数の減少とともに増加した。これはスレーターポーリング曲線の結果と一致する。その一方で、結晶磁気異方性エネルギー (K_u) は、バッファ層数を 3 層において最大値をとり、T_s = 450°C の試料において最大値 K_u = 2.2 × 10⁶ erg/cc を示した。本試料は FeCoNi の合金化に伴う規則度の低下が認められる一方で、c 軸歪みが確認されることから、格子ひずみが磁気異方性の向上に寄与していることが示唆された。

本研究では、高磁気異方性材料 L1₀-FeCo の作製プロセス・条件の検討を目的に、成長温度やバッファ層数を変化させて (7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₃ 多層膜の作製及び機能解析を行った。その結果、構造及び磁気特性の観点から、今回作製した範囲における (7 ML-FeCo/x ML-Ni)_y 多層膜の作製においては加熱による合金形成が適していることが示唆された。今後は、膜質の改善により L1₀ 規則化を促すことで高い磁気異方性を設計するとともに、作製プロセスの違いによる合金構造の調査が必要である。

【参考文献】

- [1] T. Burkert *et. al.*, Phys. Rev. Lett., **93**, 027203 (2004).
- [2] J. Shen *et. al.*, Surf. Sci. Rep., **52**, 163 (2004).
- [3] H. Ito *et. al.*, AIP Adv., **9**, 045307 (2019).

【研究成果の公表状況】

熊谷卓也, 伊藤久晃, 宮下拓也, 山口聖矢, 宮町俊生, 小森文夫, 三浦良雄, 小嗣真人, “Fe/Co 多層膜における膜構造の探索“, 顕微ナノ材料研究会, 4-5, Mar. (2019), Tsukuba, Japan

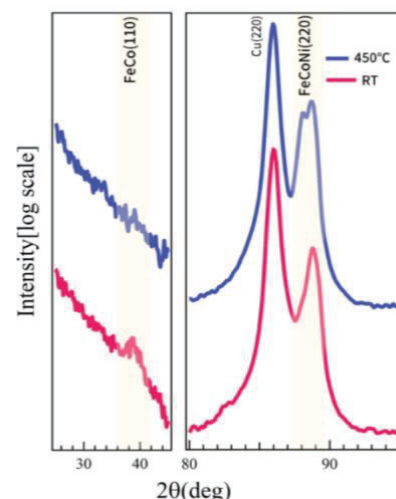


Fig.1 In-plane XRD patterns measured using synchrotron radiation with X-ray Energy of 7.11 keV for (7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₅ films

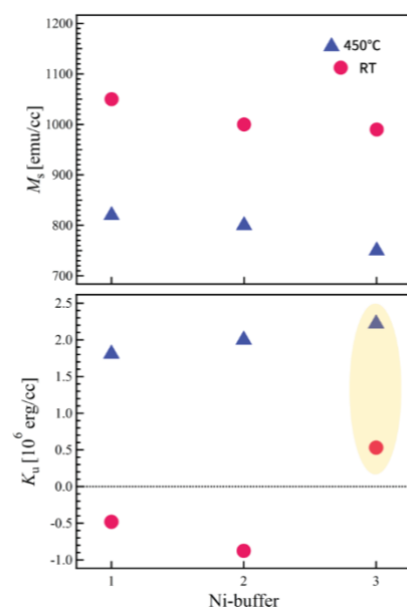


Fig.2 Magnetic properties on the number of buffer layers and growth temperature dependence for (7 ML-FeCo/3 ML-Ni)₃ films

水和生体分子のエネルギー伝達過程の研究

Energy Transfer Process on Hydrated Biomolecules

藤井健太郎・量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学部門

次世代放射光施設整備開発センター・上席研究員

八木伸也・名古屋大学・高度計測技術実践センター・教授

1. 研究目的

光合成によるエネルギー伝達は、主に葉緑体の膜上で行われるが、その際に ATP などの核酸分子で起こるリン酸基の脱離・融合を通貨としてエネルギーの伝達が行われる。ごく最近、ATP を取り囲む水分子と ATP 分子との間で起こる電子やプロトンの移動がエネルギー伝達に密接にかかわっていることが理論的に予測された。本研究では、この過程についての実験的なアプローチによる情報を得ることを目的として、生体分子を取り囲む水分子との間で起こる電荷移動およびプロトン移動現象に着目し、放射光軟 X 線による元素選択的イオン化後に起こるこれらの現象を、軟 X 線分光によって推測した。

2. 研究内容と成果

光合成などの生体分子内のエネルギー生産能力は非常に高効率で、そのメカニズムを利用したエネルギー生成が実現できれば、省エネルギーデバイスなどの実現に向けて大きく前進することが期待される。また核酸塩基と水分子は自然環境に当たり前に存在する物質であり、これらを利用したデバイスの応用は、環境適合材料としても最も適したものの一つと考えられ、生産から廃棄に至るまでのエネルギーコストは極めて少なく抑えられる。イオン液体内の電荷移動現象の基礎過程に関

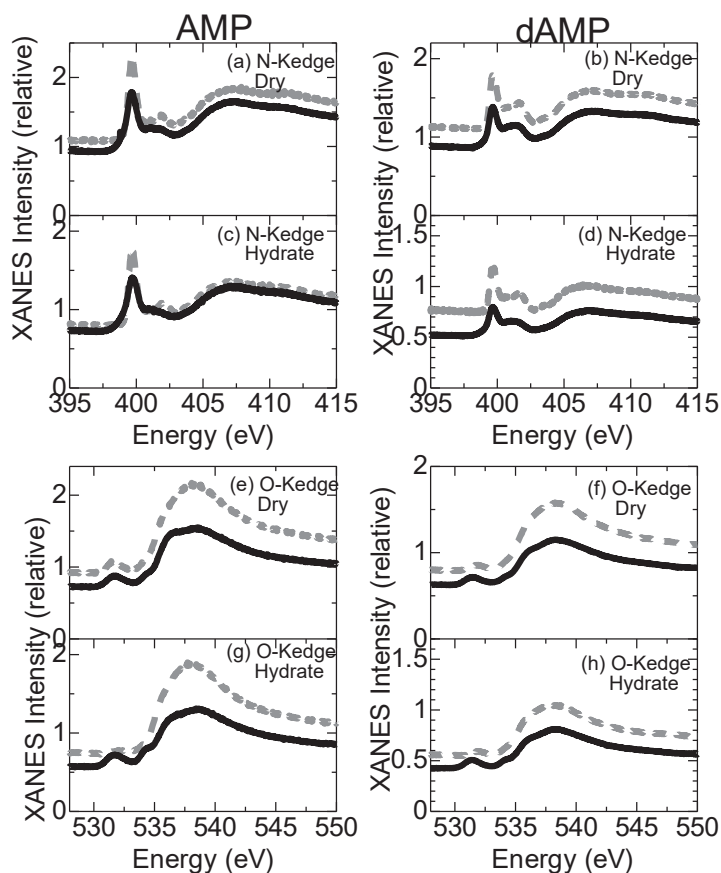


Figure 1 XANES spectra of soft X-ray irradiated AMP and dAMP.

する知見となり、技術的な革命が期待されている生体分子を用いた電子デバイスの開発において重要な知見となることが期待される。

核酸塩基などの生体分子とその周りを取り囲む水と水分子との間で起こる、プロトンや電子といった電荷移動の結果として生じる分子の構造変化を観測した。アデノシンーリン酸(AMP)とデオキシアデノシンーリン酸(dAMP)を対象試料として実験を実施した。乾燥状態および水和状態において、構成元素をイオン化するための軟 X 線を照射し、照射前後の軟 X 線吸収スペクトルの変化からイオン化による分解過程を推察した。

Fig. 1 に乾燥および水和試料の軟 X 線 (560eV) 照射前後の軟 X 線 K 殻吸収端近傍微細構造(XANES)スペクトルを示す。AMP と dAMP とでは、dAMP の方が酸素 K 殻 XANES 領域に現れるスペクトル変化が顕著であることから、dAMP のリボース部位が分解しやすいことが示唆された。この違いは、水和による脱プロトン過程由来と推察され、4 位の炭素部位の OH 基部分において水と水分子からの脱プロトン過程によって顕著にカルボキシル基を生成する可能性がある。4 位の炭素部位はヌクレオシド分子の中でも最も脆弱な部位の一つであり、この部位の分解が DNA や RNA などの主鎖部分の切断に直接関係する。また窒素 K 殻 XANES スペクトルでは両者の試料において顕著な変化が見られないことから、アデニル基の分解にはリボース部位の違いによる変化は見られなかった。アデノシン核酸の関連する生体分子であるアデノシン三リン酸 (ATP) は、生体内でのエネルギー産生に係る分子である。ATP を取り囲む水分子との間で起こるプロトンの移動が、エネルギー伝達に密接にかかわっているという理論計算の結果が発表されており、今回の知見は、分解基礎課程を実験的に明らかにしたものである。

上記に関係する成果を国内の学会において 1 件、国内の放射光関係の学会において招待講演 1 件を行った。

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 藤井健太郎, 量研機構, 放射線生物研究と軟 X 線分光, 日本放射光学会年会, web 開催, 2021 年 1 月 9 日~11 日.招待講演
- ・ 藤井健太郎, 量研機構, 次世代放射光施設を利用した量子生命科学研究の展開, 量子生命科学先端フォーラム 2020 年夏の勉強会, web 開催, 2020 年 8 月 20 日~21 日.
- ・ 藤井健太郎 1, 平野優 1, 玉田太郎 1, 宮脇淳 1, 安達基泰 1, 泉雄大 2, 原田慈久 3, 1 量研機構, 2 広島大放射光, 3 東大物性研, 次世代放射光を利用した量子生命科学の展望, 第 2 回量子生命科学会, web 開催, 2020 年 12 月 10 日~15 日.

省エネルギー化を促進する耐候性 IoT デバイスの強度設計基準に関する研究

Study on strength design standards in environmental-resistant IoT devices for energy-saving promotion

高橋可昌 関西大学 システム理工学部 教授
武藤俊介 名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授

1. 研究目的

社会に散在するエネルギー機器を、その大小を問わず IoT(Internet of Things)技術により融合し、的確なエネルギー需要予測と無駄を省いた配分を達成するインフラシステムへと進化させることが急務である。その実現の鍵を握るのは、機器を常時モニターするための安価で信頼性の高い小型耐候性デバイスの爆発的普及である。一方、デバイスの強度設計を合理的に行うための力学的指針には確固たるものが無く、経験に頼るところが大きい。本研究では、電子顕微鏡内において、デバイスを構成するマイクロスケールの様々な微小要素を用いた「力学的な強度評価」と強度向上に繋がる「材料学的情報の抽出」を同時に達成すると共に、強度決定因子を内包した合理的な設計・評価基準のあり方について考察することを目的としている。

2. 研究内容と成果

上記目的を達する上で報告者らが重要視しているのは、異なる材料の接合界面強度特性である。界面に沿った剥離破壊の発生強度（ガスの影響を含む）を如何にして定量的に扱うかは、とりわけ設計上の鍵となる。前年度は水素による強度低下の定量化を目標として、水素含有ガス(N₂-20%H₂)及びベークガスである N₂ ガスを用いた評価を実施した。その結果、水素は元より、通常は不活性な N₂ ガス中においても（界面端形状によっては）想定外の強度低下が認められた。この結果により水素と混合するベークガスの選定が喫緊の課題となった。

そこで、今年度はベークガスとして新たにネオン(Ne)を用いた評価を実施した。試験片は前年度までと同様に、Si 基板上に Cu 膜と SiN 膜を堆積した材料から FIB を用いたマイクロチップリング法により作製した。今回は角度が 90° の切欠きを施した試験片(前年度からの続きで Type Ia と表記)のみを対象に強度評価を実施した(図 1)。この試験片をナインデントホルダー(HN200E)へ取り付け、反応科学超高压電子顕微鏡(RSHVEM)中においてその場観察しながら破壊実験を行った。ガス種は昨年までの純 N₂、N₂-20%H₂ が

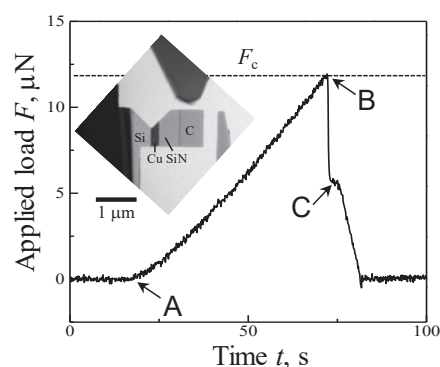


図1 Type Ia試験片とその破壊実験例

スに加えて純 Ne、Ne-20% H_2 ガスを用いた。本実験結果を基に、Si/Cu 界面に沿って剥離破壊が発生する時点(図 1 中 B 点)における応力分布を 3 次元有限要素法により解析した。解析ではいずれの材料も弾性体であると仮定した。

解析結果を図 2 に示す。ここでの強度値は、界面端部近傍の $\sigma = K/\lambda^2$ で表される漸近応力場(特異応力場)を代表するパラメータ K によって表記している。同一界面端形状に対して λ は一定であるため、 K のみを用いている。

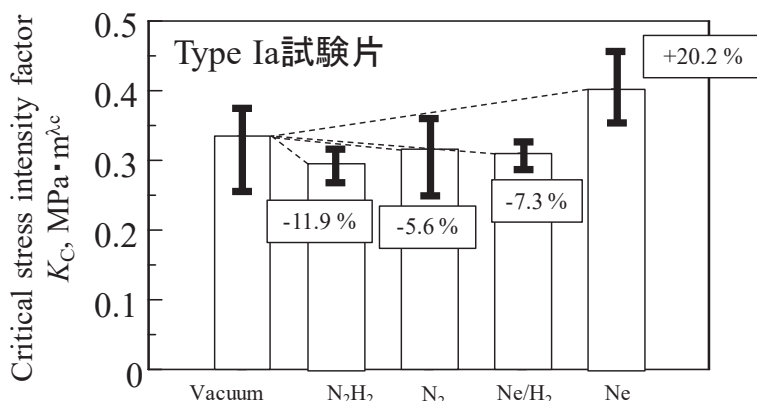


図2 各ガス中におけるSiCu界面剥離破壊発生強度の比較 (図中の数字は真空中の値を基準とした増減を示す)

真空中の強度値を基準とした場合、水素含有ガス (N₂-H₂、N₂-Ne) 中における強度はいずれも低下している。また、純 N₂ 中においてもわずかながら強度低下が認められる。別途実施した STEM-EDS による元素分析では、Si/Cu 界面に窒化物等の生成は確認されなかった。一方、純 Ne ガス中においては、逆に強度が上昇する結果となった。現時点では、これらの現象を合理的に説明するには至っていないものの、ガスの活性・不活性を問わず強度値への影響が存在することが示された意義は大きい。電子顕微鏡中での評価は、真空中であっても電子ビーム照射下にあることを考えれば、試料への実効ドーズ量の影響が示されたと解釈することもできる。また、ガス中における実験ではコタ層の付着が避けられず、その影響も考慮すべき可能性もある。今後はこれらの点に一層の注意を向けるべきであろう。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・武藤俊介, 山田泰希, 大塚正弘, 高橋可昌, 吉野晴彦, 安間伸一, STEM-CL によるナノ分相ガラスの局所応力分布測定」日本顕微鏡学会第 76 回学術講演会, 大阪国際交流センター, 2020 年 5 月 25~27 (紙上開催) .
- ・森井裕介, 高橋可昌 他 3 名, Si/Cu マイクロ要素の界面剥離き裂発生強度則一界面端形状の影響一, 日本機械学会 2020 年度年次大会, 名古屋大学, 2020 年 9 月 13 日~16 (web 開催) .

水素吸蔵合金を用いたメタン化反応の in-situ TEM・質量分析測定

In-situ TEM-MS of methanation using hydrogen storage alloys

中川鉄水・琉球大・理・助教、小林理気・琉球大・理・助教
土岐知弘・琉球大・理・准教授、花田信子・早稲田大・理工・講師
武藤俊介・名古屋大学・IMaSS・教授

1. 研究目的

本グループは水素吸蔵合金を $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2$ 混合ガス中で加熱すると、 CO や CH_4 などを生成する反応を発見した。現状では反応率が低いため、性能向上に向けて反応メカニズム解明を目指している。現在まで CO_2 によって合金表面が酸化され、 CO_2 転化反応後では水素により還元されることを明らかにしている。本研究では、同反応時の合金表面を TEM により視覚的に追いつつ放出ガスを同時分析することで、反応メカニズムを微視的観点から解明することを目的としている。昨年度は ZrMn_2 が TEM 中と同様の環境である水素圧 1 kPa で活性化・水素吸蔵に成功した。しかし水素吸蔵速度が遅かったため、今年度は合金を再選定し、実際に TEM 中で活性化・水素吸蔵・水素放出を観測した。

2. 研究内容と成果

2-1. 合金の作成： ZrMn_2 より低圧・高速で水素吸蔵を行と考えられる ZrMnV を合成した。Zr : Mn : V = 1 : 1.1 : 1 のモル比でモノアーク炉を用いて溶解し、900 °C・24 時間真空中でアニール処理を行った。得られた合金は SEM-EDX から ZrMnV に近い組成であることを確認した。

2-2. 実験室系での試験：得られた合金を平均粒径 1 mm 以下に粉碎し、金属セルに封入した。その後 300 °C・水素圧 1 kPa で 1 時間活性化し、室温まで降温した後に水素圧 1 kPa を導入した。その後圧力変化を追うと、 ZrMn_2 に比べて水素吸蔵速度が優れていることが明らかになった。また、水素を導入せず真空中

で活性化処理を行った場合も同様に水素吸蔵反応が進行したことから、 ZrMnV は活性化が容易であり、TEM 中でも十分活性化できると判断した。更に各水素吸蔵の平衡圧における水素吸蔵量を調べるべく、圧力-組成-等温 (PCT) 線図を得た。その結果、 ZrMnV は室温では 4 気圧程度までで 0.9 質量%の水素を吸蔵し、1 kPa の水素圧では半分以上の水素を吸蔵することが明らかになった (図 1)。

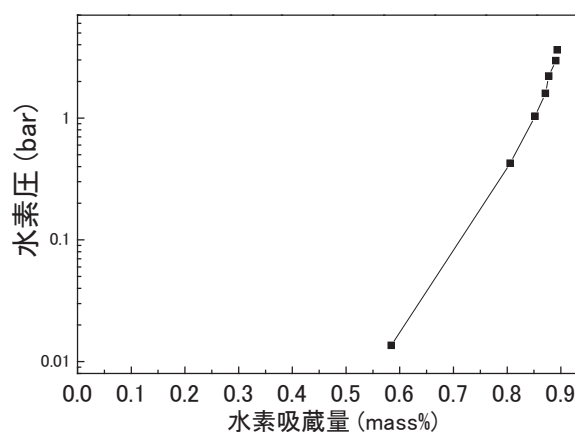


図 1. ZrMnV の PCT 線図 (水素吸蔵)。

2-3. 水素吸蔵・放出反応の TEM 観察：作成した ZrMnV を用いて TEM（反応科学超高压走査透過電子顕微鏡 JEM1000K RS）中で活性化を行った。まず水素 1 kPa 気流中で 400 °C・1 時間保持した。室温まで降温した後に組織を観察すると、水素化に伴うアモルファス化が進行していた。この結果から、ZrMnV は活性化中に水素吸蔵を行うと考えられたため、真空中で活性化を試み、その後水素吸蔵・放出反応を観察した。

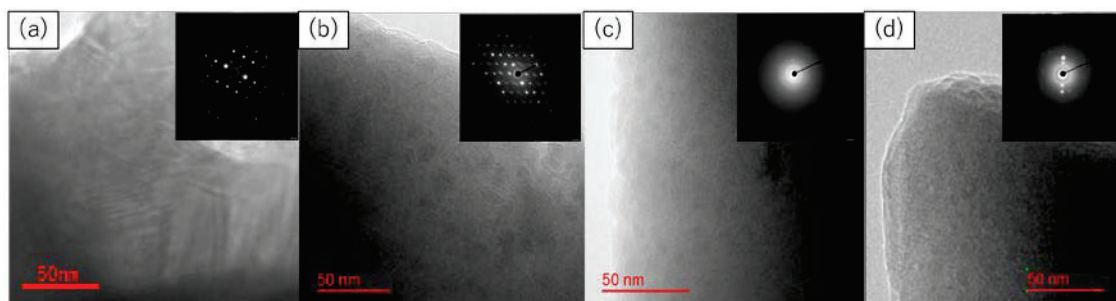


図 2. ZrMnV の(a)活性化前、(b)活性化後、(c)水素 1 kPa 環境下、(d)400 °C・真空保持における TEM 画像

活性化前は格子縞が観測されるほど大きな結晶が確認された（図 2(a)）が、活性化処理（400 °C で真空引き 1 時間）後は表面に微細粒子の析出が観測された（図 2(b)）。この粒子は合金であることが EELS から確認できたため、これは合金表面が活性化処理で剥離し、活性な表面が露出したと考えられる。その後水素 1 kPa を導入すると、徐々にアモルファス化し、電子回折線でもハローが増加した。30 分後にはほぼ完全にアモルファス化したため、水素吸蔵が十分進行したと考えられる（図 2(c)）。これを再び 400 °C・真空中で加熱したが、30 分では一部スポットが回復したもののアモルファス成分が残存していたため、水素放出反応が不完全であったと考えられる（図 2(d)）。これは、質量分析でも水素ガスの放出を捉えられなかったことから裏付けられる。EELS でも上記を裏付ける結果が得られた（図 3）。活性化後は活性表面の露出に伴い各金属のピークが低エネルギー側へシフトし、水素化によって高エネルギー側にシフトした。加熱真空引きでも低エネルギーへピークがシフトせず、水素が残存している様子が観測された。

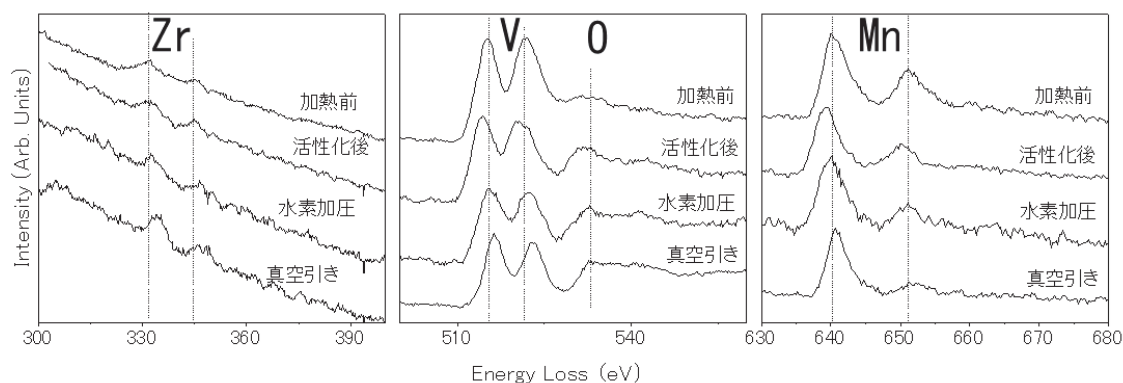


図 3. ZrMnV の EELS スペクトル

以上から本研究では、TEM 中で ZrMnV を活性化・水素化し、その様子の観測に成功した。しかし水素放出反応をとらえることができなかったため、CO₂ 転化反応の観察には、より水素放出速度が速い条件または合金を最適化する必要があることがわかった。

自動車用フェライト鋼における疲労転位組織の 超高圧電子顕微鏡観察

High voltage electron microscopic observation of fatigue dislocation structures
in ferritic steel for automotive components

藤居俊之・東京工業大学・物質理工学院・教授
中野寛隆・東京工業大学・物質理工学院 材料系材料コース・大学院生
首藤洋志・東京工業大学・物質理工学院 材料系材料コース・大学院生
宮澤知孝・東京工業大学・物質理工学院・助教
荒井重勇・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授
武藤俊介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

自動車の省エネルギー化の方策として、燃費向上のために各種構造部材に用いられる鋼板の軽量化が進められている。その中でも足回り部材では、重量低減のための薄肉化が求められており、それと同時に高疲労寿命化が重要な課題となっている。BCC 構造のフェライト鋼の疲労寿命の向上のためには、疲労によって形成される転位組織の発達の一時的な遅滞化が有効とされ、固溶元素添加が転位組織発達に及ぼす影響が調べられている。しかし、BCC 構造の材料における疲労による転位組織の形成・発達機構については、FCC 構造の材料に比べて系統的な研究が少なく、その機構は未解明な点が多い。そこで本研究では、BCC 構造を持つ Fe-Si 合金を用い、疲労試験によって形成された転位組織を観察し、組織形成過程と活動するすべり系の関係を調査した。

2. 研究内容と成果

Fe-3 mass%Si 合金多結晶材を供試材とし、ゲージ体積 5 mm×4 mm×9 mm のドッグボーン型試験片を切り出した。疲労試験は室温大気圧中で、全ひずみ振幅を $\epsilon = 1.0 \times 10^{-2}$ に制御して繰り返し回数 30 回まで実施し、試験片が破断する前に試験を停止した。その後、試験片内の 1 つの結晶粒を選択し、FIB(Focused ion beam)法を用いて薄膜試料を作製した。薄膜試料の転位組織観察には反応科学超高圧走査透過型電子顕微鏡(JEM-1000K RS)を使用した。試料を傾斜し、任意の回折波を励起した STEM(Scanning transmission electron microscope)モードでの明視野(Bright field, BF)像を撮影することで、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ による転位のコントラスト変化からバーガースベクトルの同定を実施した。

Fig. 1 に HV-STEM で撮影した転位組織の BF-STEM 像を示す。同一視野を種々の励起で撮影した像である。全ての転位のコントラストが写る $[\bar{1}01]$ zone 入射での Fig. 1(a)の像より、 $(\bar{1}2\bar{1})$ 面に平行な転位 wall とそれらが崩れた組織が形成されていることがわかる。 $\mathbf{g} = 121$ を励起した Fig. 1(b)の像では、channel 内の $[\bar{1}1\bar{1}]$ の方向に伸長する転位のコントラストが消失していた。また、転位 wall の一部コントラストが消失し、 $[111]$ 方向に伸長する転位が wall の芯のように存在していることがわかる。これに対し、Fig. 1(c) の $\mathbf{g} = \bar{1}2\bar{1}$ を励起した像では、 $[111]$ 方向に伸長する転位のコントラストが消失していた。これらの結果から活動していた転位のバーガースベクトルは、

$$\mathbf{b}_1 = \frac{a}{2}[\bar{1}1\bar{1}]$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{a}{2}[\bar{1}11]$$

となる。併せてこれらのバーガースベクトルと平行な転位はいずれもらせん転位であることがわかる。これららせん転位は直線状に伸びていることからすべり面が観察面に対して **edge-on** であると仮定すると \mathbf{b}_1 のすべり面は(121), \mathbf{b}_2 のすべり面は($\bar{1}2\bar{1}$)となる, Fig. 1(a)の赤丸で囲んだ部分では, ($\bar{1}2\bar{1}$)に平行な転位 wall の一部が(010)および(101)に平行な2つの wall に変化している様子が捉えられている。これらの面法線方向は \mathbf{b}_1 と \mathbf{b}_2 の合成方向[010]と[101]にそれぞれ等しいことから, 主すべり系(121)[$\bar{1}1\bar{1}$]と二次すべり系($\bar{1}2\bar{1}$)[111]の多重すべりによって形成される labyrinth 組織への発達の過程を捉えることができたといえる。

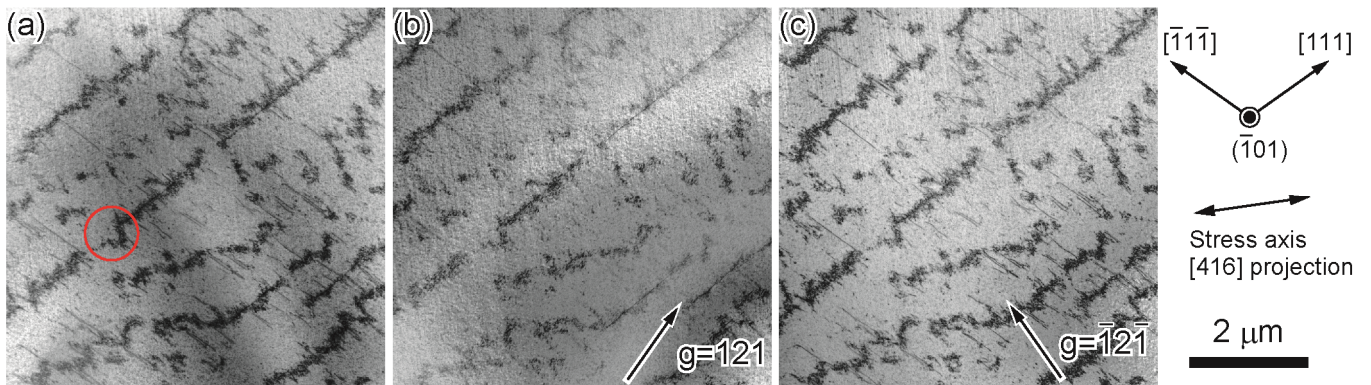


Fig. 1 全ひずみ振幅 1.0×10^{-2} における転位組織のBF-STEM像. 同一視野を(a)[$\bar{1}01$]zone 入射, (b) $\mathbf{g}=121$ および(c) $\mathbf{g}=\bar{1}2\bar{1}$ と励起条件を変化させて観察した.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- H. Shuto, J. Tashiro, S. Arai, T. Miyazawa, and T. Fujii: Observation of dislocation walls during cyclic deformation in an Fe-3 mass%Si alloy; The 19th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 19), February 28 to March 4, 2021, Osaka Prefecture University, Sakai, Japan.
- 中野寛隆, 首藤洋志, 荒井重勇, 宮澤知孝, 藤居俊之: Fe-3mass%Si 合金の繰り返し変形に伴う結晶回転領域の形成; 日本金属学会 2020 年秋期(第 167 回)講演大会, 2020 年 9 月 15 日~18 日 ポスター発表.

電子位相回折素子の評価

Evaluation of electron phase diffractive element

佐藤俊一・東北大学・多元物質科学研究所・教授
小澤祐市・東北大学・多元物質科学研究所・准教授
上杉祐貴・東北大学・多元物質科学研究所・助教
福島涼太・東北大学・大学院工学研究科・修士課程
齋藤晃・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

レーザー干渉加工法によって、電子が十分に透過できる薄い膜状材料の微細加工技術の開発を進めている。その最も重要な応用のひとつは、電子に対する位相回折素子の作製である。本研究では、作製した位相回折素子に対して電子顕微鏡を用いて電子の照射と透過電子像の観察を行い、電子回折素子としての機能と特性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

これまでに我々は、厚さ数 10 nm の支持基盤のない自立した薄膜試料に対してフェムト秒レーザーの 2 光束干渉加工を適用し、薄膜に損傷を与えることなく精密な回折格子を作製する、新しい加工技法の実証に取り組んできた。このような極めて薄い自立した薄膜の加工は、集束イオンビーム (FIB) では容易ではないが、本方法では 1 発のレーザーパルスだけで加工を行うことができる特徴を有している。また、電子線が十分に透過できるほどに膜の厚さが薄いため、加工した薄膜はその厚みに応じて電子線に位相変化を及ぼすことのできる素子として機能する。

本年は、このフェムト秒レーザー光の干渉による薄膜加工法において、より薄い膜をより精密に加工することによる電子位相回折素子の機能向上を目指して、主にレーザー加工系の改良に取り組んだ。

まず、これまでの環境変動に敏感なマッハチェンダー型の 2 腕の干渉光学系を、より安定な同軸構成の干渉光学系に改良した。これにより、光学系のアライメントの頻度が大幅に低減し、加工実験の時間的効率と加工精度の安定性が大きく向上した。

また、レーザー光の分岐に空間光変調器を用いることで、2 本以上の複数ビームを用いた多光束干渉加工の実現に成功した。これにより、これまでに行ってきた 1 次元方向の周期的な複スリット加工に加えて、2 次元的な周期構造を有するドット状の穴あけ加工を可能とした。穴の加工精度には改善の余地があるものの、使用したレーザー光の波長の十分の一程度の大きさの加工穴をシングルショットで加工することに成功した。

以上述べたように、本年度はフェムト秒レーザー加工法において、ごく薄い薄膜の加工をより高精度で行うことのできる技術開発に成功した。この技術は、新しい機能を持

つ電子線の位相回折素子の作製に大きく寄与すると考えられ、それらの素子は電場や磁場を用いた電子レンズに代わる省エネルギー電子光学素子としての応用が期待される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Yuuki Uesugi, Ryota Fukushima, Yuichi Kozawa, and Shunichi Sato, Ultrafast laser ablation of 10-nm self-supporting membranes by two-beam interference processing, *Optics Express*, 28(18), 26200-26206, (2020. 8)

<国内会議・国際会議>

- Yuuki Uesugi, Ryota Fukushima, Yuichi Kozawa, Shunichi Sato, Single-shot interference processing of ultrathin plates by femtosecond laser, 21st International Symposium on Laser Precision Microfabrication. Online, 2020年6月23日～26日 (Invited)
- 上杉 祐貴、小澤 祐市、佐藤 俊一、Kapitza-Dirac 効果による電子レンズ作用の検討, 日本物理学会 2020 年秋季大会、オンライン、2020 年 9 月 8 日～11 日
- 上杉 祐貴、福島 涼太、小澤 祐市、斎藤 晃、佐藤 俊一、電子位相回折格子のための薄膜レーザーアブレーション加工の開発, 日本物理学会 2020 年秋季大会、オンライン、2020 年 9 月 8 日～11 日
- Yuuki Uesugi, Yuichi Kozawa, Shunichi Sato, Nanoprocessing of free-standing thin films by ultrafast laser ablation, *Photonics West 2021*, Online, 2021 年 3 月 6 日～11 日 (Invited)

収差補正電子顕微鏡を用いた 金属ナノ粒子触媒の三次元計測手法の開発

Development of a three-dimensional measurement method of metal nanoparticle catalysts using aberration-corrected TEM

山崎 順・大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授、
名古屋大学・未来材料・システム研究所・客員准教授
吉田健太・東北大学・金属材料研究所・准教授
齋藤 晃・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

本研究では、燃料電池電極部などで高機能触媒として機能する金属ナノ粒子の三次元分布を電子顕微鏡で計測する新たな手法として、収差補正 TEM の高さ分解能（電子線透過方向への分解能）を活用した動画撮影に基づく計測手法を開発する。活性の異なる白金ナノ粒子触媒の計測結果を比較し、三次元構造の差異と活性との関連を調べることを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究で開発を目指す三次元計測法に必須な実験設備は、結像系収差補正装置を備えた透過電子顕微鏡（収差補正 TEM）である。さらにレンズのフォーカス変更に伴う余剰なレンズ収差の発生を避けるため、モーター駆動では無くピエゾ駆動の試料高さ変更機構を有する装置が望ましい。これらを備えた数少ない装置として、名大未来研の齋藤研究室が所有する電子顕微鏡を実験に用いた研究を進めている。本年度は新型コロナウイルス感染症の影響で名古屋大学への出張がたびたび中止となり、新たな実験を行うことはできなかったが、昨年度までに取得した実験データの解析方法を改善することで新たな成果を得ることができた。

昨年度までに開発した収差補正 TEM 像のフォーカスシリーズからナノ粒子の三次元分布を計測する手法においては、結晶格子縞の消失するフォーカス位置に基

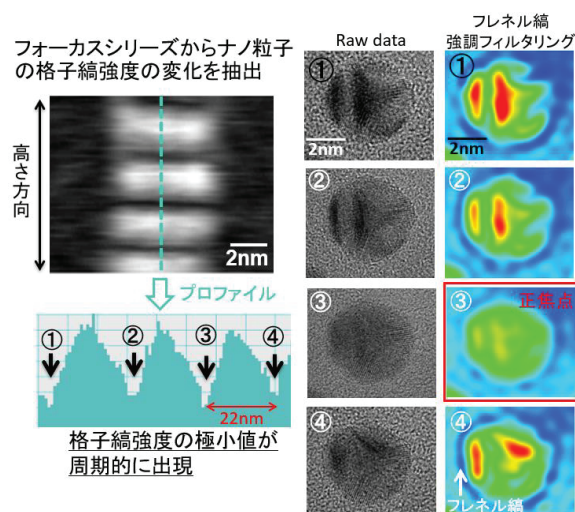


図1 収差補正 TEM 像のフォーカスシリーズにおいて格子縞強度の極小値が周期的に出現する問題の解決。フレネル縞強調フィルタリング処理によって、正焦点に対応する極小位置が正しく選別可能となった。

づいてナノ粒子の高さ座標を検出する。複数の面間隔の格子縞が粒子に現れている場合はこの方法でユニークに高さ座標を決定できるが、粒子の向きによっては一方向の格子縞しか現れない場合も多く、その場合は高分解能 TEM の結像理論に基づき格子縞コントラスト極小のフォーカス位置が周期的に出現してしまう問題点が残る。この問題を解決するため、フォーカスがずれている場合にナノ粒子の輪郭部分に現れるフレネル縞コントラストを強調するフィルタリング処理を考案し、正焦点位置と対応する格子縞コントラスト極小条件を正しく選別できる手法を開発した (図 1)。

この改良に基づき、カーボンに担持された白金ナノ粒子触媒の 3 次元計測を行った結果を図 2 に示す。電子線入射方向および直行する方向の両方から見てカーボン担持体内部に位置していると思われる粒子を図 2 に赤で示した。カーボン担持体表面に露頭していないこれらの粒子は当然ながら触媒反応を起こすことができない。燃料電池電極としての性能に寄与していない粒子が一定割合で存在していることを明確に示す結果を得ることに成功した。

現時点での問題点は、外縁部に位置する粒子を目安にカーボン担持体の表面位置を推定している点である。表面位置を正確にトレースするには電顕像から厚さ分布を決める必要があり、このための取り組みとして名古屋大学超高压電子顕微鏡を用いて円環状暗視野 STEM 像強度の厚さ変化曲線を精密に決める計測に成功した。次年度は 200kV 電子顕微鏡を用いて同様の測定を行い、ナノ粒子のサイズ分布および三次元分布 (担持体表面での粒子密度・粒子間距離、担持体表面の凹凸と付着位置の関係など) と触媒活性の関連の解明を目指す。

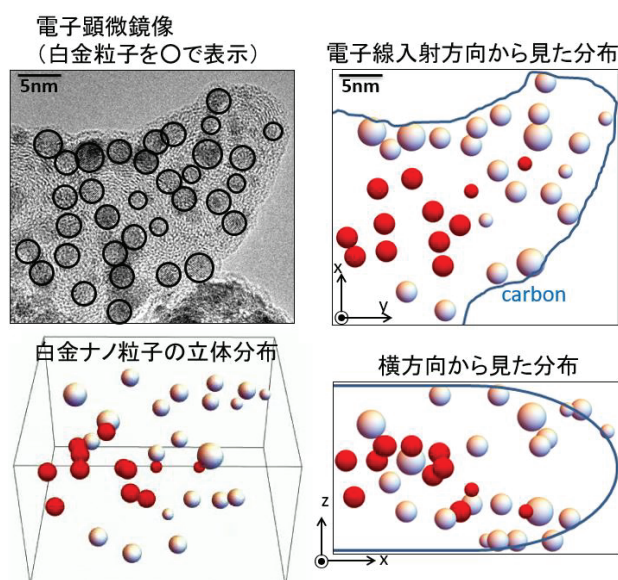


図 2 燃料電池電極部に用いられるカーボン担持白金ナノ粒子触媒の三次元観察結果。赤で示した粒子はカーボン内部に存在している。

【研究成果の公表状況】

< 国際・国内会議 >

- ・山崎 順, 西久保 英郎, 佐々木 宏和, 荒井 重勇, 保田 英洋, 「超高压 STEM 像強度の厚さ依存性定量解析」日本顕微鏡学会第 75 回学術講演会, 紙上開催, 2020 年 5 月 25 日-27 日
- ・山崎 順, 「電子顕微鏡によるミクロン/ナノスケール 3 次元計測の進展」, 2020 年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催, 2020 年 11 月 19 日-21 日 招待講演
- ・山崎 順, 「電子線トモグラフィーにおける形状と密度の定量的再構成とダイレクト・ディテクターを用いた高速化」, 日本顕微鏡学会 第 63 回シンポジウム, オンライン開催, 2020 年 11 月 20 日-21 日 招待講演

ナノ構造化金属/金属酸化物複合型材料の機能発現

Photocatalysis of nanostructured metal/metal oxide composite materials

吉田朋子・大阪市立大学・人工光合成研究センター・教授

赤柄誠人・大阪市立大学・工学研究科・D3

梶田信・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

近年、環境中の汚染物質を分解する光触媒が様々な分野へ応用されている。酸化タングステン (WO_3) は可視光照射下で働く光触媒として注目されているが、比表面積 ($1 \text{ m}^2/\text{g}$) が他の光触媒に比べて小さく、更に有機物分解活性が低いという問題点がある。本研究では、W 板に He プラズマを照射して得られる樹枝状ナノ構造を酸化させて、高表面積で酸化還元力の強い WO_3 光触媒を作製することを考えた。先行研究では、この触媒表面には W 金属と WO_3 が混在していることや実際に可視光を利用した有機物の分解が進行することを見出しているが、触媒機能を発現する活性サイトについては未だに知見が得られていない。そこで本研究では、樹枝状タングステンの表面酸化状態と有機物分解活性の関係を調べることによって、反応活性サイトや反応メカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 研究内容と成果

直線型ダイバータプラズマ模擬試験装置 NAGDIS-II を用いて He プラズマ (He^+) を入射エネルギー $65\sim 80 \text{ eV}$ で W 板表面に $5\times 10^{25}\sim 2.5\times 10^{26} /\text{m}^2$ 照射し、樹枝状ナノ構造を形成させた。照射時の試料表面温度は $1300\sim 1700 \text{ K}$ であった。プラズマ照射後の試料を大気中酸化または加熱処理し、表面酸化割合 20%, 35%, 60%, 100% の試料を作製した。

これら試料について、光照射下でのメチレンブルー (MB) 溶液の分解実験による光触媒活性評価を行った。リファレンス用石英ガラスセルとサンプル用石英ガラスそれぞれに蒸留水 (約 2 ml) をいれ、UV-vis 透過吸収スペクトルのバックグラウンドを測定した。次に、サンプル用石英ガラスの中に試料を入れ、その上から MB 水溶液 ($10 \mu\text{mol/L}$) を 2 ml 入れた。MB 水溶液を入れた 2 分後に、UV-vis 吸収スペクトル測定を行い、光照射時間 $t=0$ 分のときのデータとした。 $t=0$ 分での測定後、暗室中で Xe ランプを用いて 4 分間光照射する度に UV-vis スペクトルの測定 (1 分間) を行い、これを光照射時間 $t=48$ 分まで繰り返した。このとき、Xe ランプと試料の間にカットフィルターを置き、 800 nm 以上の波長をもつ光のみが試料に当たるようにした。光吸光スペクトルの 664.5 nm の吸光度が減少していく様子を光照射時間に対してプロットした。

Fig.1 に、Xe ランプにカットフィルターを用いて 800 nm 以上の波長をもつ光を照射した時の MB 分解実験の結果を示す。全ての試料が光照射に応答し、分解反応を促進することが分かった。ここで、表面酸化 100%の試料が活性を示したことから、少なくとも WO_3 は活性サイトの一つと言える。一方、 $\text{W}(0)$ の割合が多い表面酸化 20%の試料や WO_3 の割合が多い表面酸化 100%の試料に比べて、表面酸化割合が増加するほど反応速度が大きくなり、表面酸化 60%の試料が最も反応速度が大きかった。このことから、 $\text{W}(0)\text{-WO}_3$ 界面がもう一つの活性サイトであり、 WO_3 に比べて高活性であると考えた。

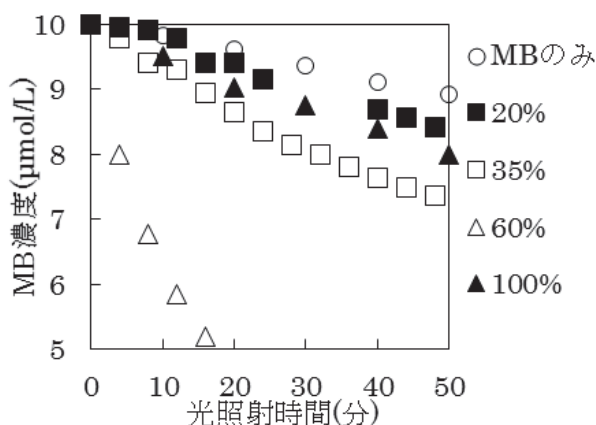


Fig.1 表面酸化割合の異なる試料による MB 分解活性の比較

また、 WO_3 のバンドギャップ 2.5eV よりエネルギーの低い光を照射したにもかかわらず反応が進行したことから、これらの試料は、他の半導体光触媒のようにバンド間の電子励起によって反応が進行しているとは考え難い。He⁺プラズマ照射によってタングステンに樹枝状ナノ構造が形成すると黒色化し、紫外～近赤外光を吸収することから、ナノ構造化した $\text{W}(0)$ サイトが光を吸収し、生じた励起電子が WO_3 の伝導帯に注入されて MB 分解反応が進行した可能性が挙げられる。この励起電子の移動は $\text{W}(0)\text{-WO}_3$ 界面では効率的に起こるため、MB 分解反応が速やかに起こると推測した。

【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

<原著論文>

・ S. Feng, S. Kajita, T. Yoshida, N. Ohno, D. Nagata, M. Tokitani, Thin film and noble metal loading effects on the photocatalytic reactivity of helium-plasma-induced nanostructured tungsten oxides, Mater. Res. Express, 7 (2020) 075007.

<国際・国内会議>

・ 吉田朋子, 総論・ケーススタディ (招待講演), 近畿化学協会 触媒・表面部会 2020 年度ナノ材料の表面分析講習, オンライン開催, 2020 年 11 月 20 日

・ 吉田朋子, 山本宗昭, 加藤由真, 田辺哲朗, 可視光応答型アニオン光触媒の創製と放射光・電子分光融合分析 (招待講演), 第 8 回複合アニオンウェブセミナー, オンライン開催, 2020 年 12 月 1 日

<産業財産権>・特になし

高速高感度ダイレクト電子検出器の開発

Development of high speed and sensitivity direct electron detector

三好敏喜・高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・研究機関講師
 倉知郁生・高エネルギー加速器研究機構・先端加速器推進部・特別教授
 新井康夫・高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・特別教授研究
 桑原真人・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授
 石田高史・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

1. 研究目的

Silicon-On-Insulator(SOI)技術をもちいた検出器はセンサーと読み出し回路が一体化されており、さらに各ピクセルに機能を持たせることが可能なためこれまででない高度な測定ができる。SOI 技術をもちいた検出器 (SOI ピクセル検出器) を透過型電子顕微鏡 (TEM) に応用することにより高分解能で高速なイメージングの実現が期待される。本研究では、SOI ピクセル検出器をベースに電子顕微鏡による時間分解シングルショットイメージングを目指した高速かつ高感度な次世代ダイレクト電子検出器の実証機の開発とその評価を目的とした。

2. 研究内容と成果

高速かつ高感度な次世代ダイレクト電子検出器の実証機の開発に向けて、そのベースとなる SOI ピクセル検出器である INPIX4 の電子線応答を評価した。INPIX4 を名古屋大学に設置されている透過型電子顕微鏡内のカメラ室に取り付け、30keV の電子線をセンサーに照射しその性能を評価した。イメージングセンサーとしての性能は変調伝達関数 (MTF) と量子検出効率 (DQE) を測定することで求めた。図 1 に INTPIX4 の 30keV 電子線での MTF を示す。MTF はセンサーの半分を厚さ 100 μm の Ta プレートで覆い電子線を一様照射し線拡がり関数を求めることで算出した。図 1 に示すように MTF 値はナイキスト周波数が 0.25pixel^{-1} で~40%、 0.5pixel^{-1} で~5%となり、全空間周波数の情報を伝達することが可能であることがわかった。INTPIX4 は既存の CCD カメラと同等な MTF をもつこともわかった。また DQE は検出器面上での電流密度が $0.5 \text{ e}^-/\text{pixel}$ 以下の極低線量においても 75%を超えることを確認した。

このように SOI ピクセル検出器は高感

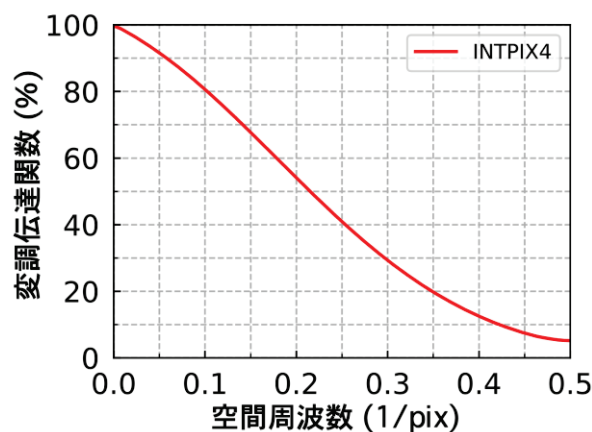


図 1 30keV での INTPIX4 の変調伝達関数

度なダイレクト電子検出器として応用できることがわかった。

また、今後の実用化を見据えて、サブマイクロ秒での時分割測定ができるように、ピクセルサイズ 50 ミクロン毎に 16 個のメモリを搭載した SOI ピクセル検出器のプロトタイプを設計した。センサーは次年度完成予定である。

本研究で採用している SOI-CMOS 回路は従来電子顕微鏡に使用されている CCD よりも駆動電圧が低く、かつ通常バルク CMOS と比べて省力化が見込まれる構造であるため、本システムは従来と比べて省電力検出器システムを形成できる見通しがある。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ T. Ishida, A. Shinozaki, M. Kuwahara, T. Miyoshi, K. Saitoh, Y. Arai, Performance of a silicon-on-insulator direct electron detector in a low-voltage transmission electron microscope, *Microscopy* (in-press)

<国際・国内会議>

- ・ 石田高史, 篠崎暉, 桑原真人, 三好敏喜, 新井康夫, 齋藤晃, SOI ピクセル検出器をもちいたサブマイクロ秒 シングルショットイメージング, 日本顕微鏡学会第 76 回 学術講演会, 紙面上開催, 2020/5/12-5/27.

<産業財産権>

- ・なし

硬 X 線光電子分光を用いたスピントロニクス材料の埋もれた界面における磁化分布計測技術開発

Development of measuring techniques for magnetization distribution at buried interface in spintronics materials using hard X-ray photoelectron spectroscopy

保井晃・公益財団法人高輝度光科学研究センター・

分光・イメージング推進室・研究員

池永英司・名古屋大学・未来材料・システム研究所

附属 高度計測技術実践センター・准教授

1. 研究目的

スピントロニクス材料を用いた次世代デバイスは革新的な省エネルギー化の可能性を秘めている。例えば、現在使用されている論理集積回路中のメモリは、データを保持するために常時電気供給が必要であるが、スピントロニクスメモリでは、電子スピンにデータを保持させるため、待機電力を必要としない。したがって、スピントロニクスメモリに置き換われば、待機電力の大幅な削減につながる。

そのスピントロニクス材料の磁気特性を支配するのは磁性層近傍の磁気モーメントであるが、現状その理解は十分でない。これは、埋もれた電子・磁気状態を解析できる実験手法が確立されていないことが主要因である。これを解決する手法の1つが、高輝度放射光を利用した硬 X 線光電子分光(HARD X-ray PhotoElectron Spectroscopy: HAXPES)の磁気円二色性計測(MCD-HAXPES)である。その特徴は磁性多層膜研究において広く用いられている軟 X 線吸収 MCD 計測に比べ、検出深さが 1 桁大きい約 20 nm であることである[1]。つまり、MCD-HAXPES 計測を用いると、軟 X 線吸収 MCD 計測では困難な埋もれた界面の磁性を調べることが可能であり[2]、実デバイス構成に近い材料を解析できる。さらに、化学シフトや価数状態の検出に敏感であり、化学結合状態と磁性を互いに関連付けた解析が可能であるという特徴も有する。

しかし、現状、MCD-HAXPES 計測の適用は、交換バイアスで磁化飽和が保持された磁性薄膜試料に限定されている。このような試料では試料付近から発生する漏洩磁場が小さいためである。したがって、外部磁場を印加した状態での MCD-HAXPES 計測はこれまで実現されていなかった。これに対し我々は HAXPES の高い光電子運動エネルギーで磁場の影響が小さくなることを利用し、さらに試料周辺の漏洩磁場を極力低減することで磁場印加下計測が可能になると考えた。昨年までに、ネオジム磁石を用いた 0.2 T 固定磁場下での計測に成功したが、スピントロニクス材料の解析ではヒステリシス条件下での計測が必須であり、可変磁場下での計測技術の確立が必要であった。

2. 研究内容と成果

今年度は、ネオジム磁石を用いながらも試料への印加磁場を可変にする機構開発を行

った。その機構の概念図を図 1(a)に示す。磁極中心部で最も磁場が大きく、磁極から上方に離れるにつれ磁場が減少する。したがって、磁極と直交方向で試料位置を移動することで試料に印加される磁場強度を可変にすることを考えた。製作した磁場印加システムを図 1(b)に示す。磁極の端に試料を配置した際に試料面内方向に 0.3 T の磁場が印加される設計である。本システムは、SPring-8 BL09XU の HAXPES 計測で通常用いられている試料ホルダーに搭載可能な非常にコンパクトなものである。そのため、本システムおよび試料は通常試料と同様に真空中で試料トランファーでき、試料交換を容易に行うことが可能である。

その一方で、昨年度までに開発した固定磁場下での計測システムを用いて CoFe 試料の MCD-HAXPES の入射光エネルギー依存性計測、つまり、MCD-共鳴 HAXPES 計測を試行した。この共鳴 HAXPES 計測は、従来固定入射エネルギーに限定されてきた HAXPES に対し、元素吸収端近傍でエネルギーを掃引しながら HAXPES 計測を行うことで、元素選択性や軌道選択性をより強化した HAXPES 解析を実現するものである。この共鳴 HAXPES の MCD 計測を行うことで、通常の MCD-HAXPES よりも詳細な磁気モーメント解析を可能にする。実験は SPring-8 BL09XU にて行った。現在、本助成金で購入した Fortran コンパイラを用いて実験結果の電子状態解析を行っている。

今後も本開発を継続し、実デバイスへの応用実現に必要な要素技術を確認することで高い汎用性を図る。本計測技術は、あらゆるスピントロニクス材料中の電子状態・磁化分布解析において強力なツールとなり、スピントロニクス材料の物性解明、ひいては、IT 機器デバイスの低消費電力化に大きく貢献することが期待される。

参考文献

- [1] E. Ikenaga *et al.*, Synchrotron Radiation News **31**, 10 (2018).
 [2] G. H. Fecher *et al.*, Journal of Physics D: Applied Physics **40**, 1576 (2007).

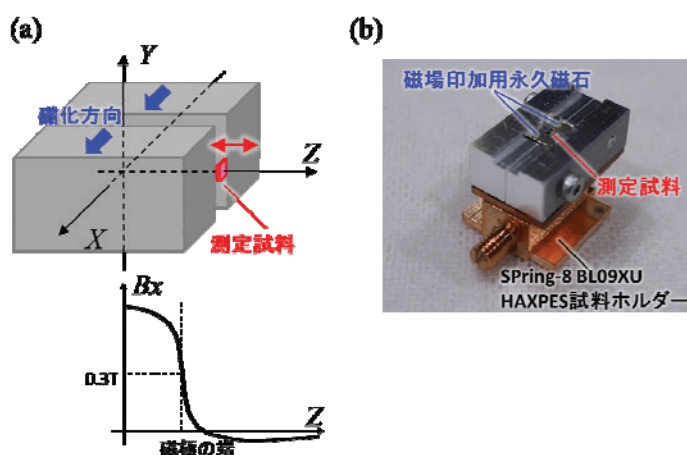


図 1 : (a) 磁場印加システム概念図。磁場印加方向は試料面内方向 (図中 X 方向) である。試料を磁極と直交方向に移動可能にすることで試料に印加される磁場強度が変化する。(b) 製作した磁場印加システム。磁場印加用永久磁石とそれをホールドする治具で構成される。本システムは SPring-8 BL09XU の HAXPES 試料ホルダーにマウント可能である。

硬 X 線角度分解光電子分光を用いた多層積層薄膜材料界面における 深さ方向分布の時系列解析技術開発

Development of depth profiling techniques in multilayer-stacked-film interfaces by hard
X-ray angle-resolved photoemission spectroscopy

豊田智史・東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

横山和司・兵庫県立大学産学連携・研究推進機構・

放射光ナノテクセンター・センター長

池永英司・名古屋大学未来材料・システム研究所・

附属高度計測技術実践センター・准教授

1. 研究目的

申請者は、これまでに X 線角度分解光電子分光(ARPES)を用いた深さ方向分布解析手法の開発を継続的に進めている[1-3]。長年培ってきた軟 X 線を用いた ARPES での解析技術では、光電子の脱出深さが数 nm 程度に制限されるため、薄膜表面近傍の化学状態解析に留まっていた。そこで、昨年度までの取り組みにて、光エネルギー範囲の上限を 100 keV まで拡張し、光エネルギー分解と角度分解が共存した解析を可能にするよう改良した。また、計測データに含まれる元素と電子軌道の文字列から、イオン化断面積・脱出深さなどの解析パラメータを自動抽出するプログラムも作成した。これらにより、バルク敏感計測を可能にする硬 X 線 ARPES への自然な拡張を実現し、表面とバルクの状態を併せた深さ方向分布解析ができるようになった。さらに、数 GB クラスの時空間分割スペクトルデータを簡便に取り扱えるようにするため、高速ピークフィッティングと多層膜界面深さ方向分布の時系列解析に関して、単純な操作で行えるグラフィカルユーザーインターフェースを開発した。これらは、煩雑な解析手順を大幅に短縮し、機械学習を利用した自動解析への足がかりにもなった[4]。物質界面の”動態”を観察する新技術の創出も視野に入りつつある。本年度は、多層積層薄膜界面における深さ方向分布の時系列変化を正確かつ高精度に捉える技術に発展させ、不均一材料の反応系へ拡張の達成を行うために、これまで可能とした数 GB クラスのデータから数 10GB クラスへのスケールアップを行い、マルチコア CPU 活用のマルチスレッド解析を実現した。まずは、100 万本のスペクトル、100 万分布の深さ方向解析で実証を行った。

[1] S. Toyoda *et al.*, Surf. Interface Anal. **40**, 1619 (2008). [2] K. Horiba, Y. Nakamura, N. Nagamura, ST *et al.*, Rev. Sci. Instrum **82**, 113701 (2011). [3] S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **120**, 085306 (2016). [4] 豊田他、第 25 回デバイス界面テクノロジー研究会(2020 年 1 月)。

2. 研究内容と成果

図 1 に 100 万本のピークフィッティング解析、図 2 に 100 万分布の深さ方向解析を

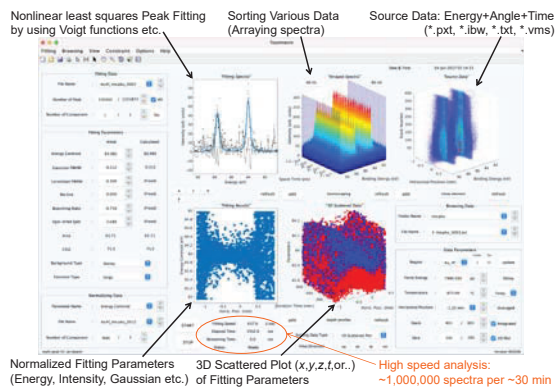


図 1. ピークフィッティング解析

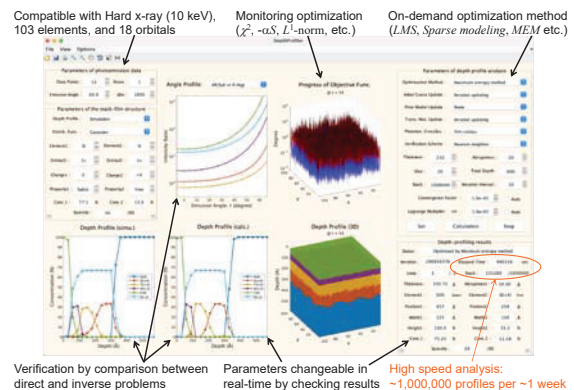


図 2. 深さ方向分布解析

をマルチコア CPU 活用のマルチスレッド解析で行った結果を示す。ピークフィッティング解析では一秒当たり 700 本、深さ方向解析では一秒当たり 1 分布の高速処理がそれぞれ実現した。マルチコア CPU としては昨年度の研究予算で購入したノート PC 内部に実装されている 6 コア CPU を用いており、数 GB～数 10GB 程度のデータならば問題なく解析処理できることを実証した。先端放射光施設などでの実験で得られる本格的な計測ビッグデータが数 100GB～数

TB(1 億本のスペクトルや 1 億分布くらいに相当する)に及ぶようであれば、2021 年現在のハイエンドデスクトップ PC を投入すれば対応可能になると考えられる。100 万以上の深さ方向分布が解析できれば、図 3 に示したように、不均一な界面酸化膜を有する多層積層膜の反応自体を動画で可視化することも実現可能になるだろう。

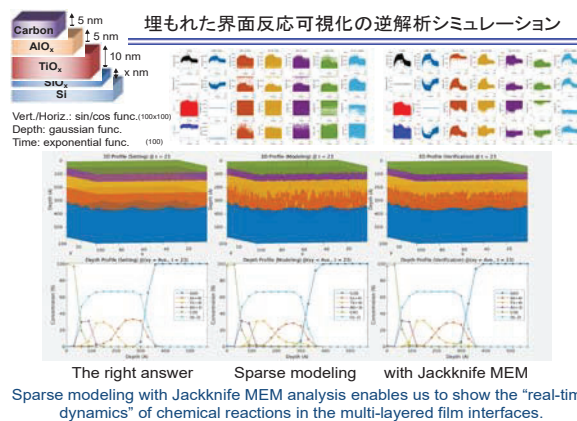


図 3. 不均一な界面酸化膜を有する多層積層膜の反応解析シミュレーション

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 豊田智史、山本知樹、吉村真史、住田弘祐、三根生晋、町田雅武、吉越章隆、鈴木哲、横山和司、大橋雄二、黒澤俊介、鎌田圭、佐藤浩樹、山路晃広、吉野将生、花田貴、横田有為、吉川彰、”X 線光電子分光における時空間計測/解析技術の開発～NAP-HARPES から 4D-XPS へ～”「表面と真空」第 64 巻 2 号、2021 年 2 月。

<国際・国内会議>

- ・ 豊田智史、山本知樹、吉村真史、住田弘祐、三根生晋、町田雅武、吉越章隆、鈴木哲、横山和司、大橋雄二、黒澤俊介、鎌田圭、佐藤浩樹、山路晃広、吉野将生、花田貴、横田有為、吉川彰、”ゲートスタック界面反応における時分割深さ方向分布解析法の開発～NAP-HARPES から 4D-XPS へ～”「電子デバイス界面テクノロジー研究会—材料・プロセス・デバイス特性の物理—」第 26 回研究会、2021 年 1 月。

考古学遺跡調査のための ボーリング型宇宙線ミュオンイメージング技術の開発研究 Development of borehole muon imaging method for archaeological investigation

嘉幡 茂・京都外国語大学・ラテンアメリカ研究所・客員研究員
森島 邦博・名古屋大学・未来システム研究所・特任助教

1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

本研究では、巨大な建造物の内部を非破壊で可視化する技術「宇宙線ミュオンイメージング」を用いた古代メソアメリカ文明のピラミッド型建造物や地下トンネルの内部構造探査技術の開発を目的とする。本研究の開発による探査対象は、歴史的建造物内部の墓室や地下トンネルなどであり、従来は、トンネル発掘などが主な調査手法として用いられてきた。このような破壊的手法は、考古学研究に於いて遺物の発見などの重要な成果を挙げてきた一方で、歴史的建造物である考古遺跡の破壊を伴うものであった。

宇宙線ミュオンイメージングは、エジプトのクフ王のピラミッドの内部探査に用いられて未知の巨大空間および通路状の空間を発見 (2016 年、2017 年) するなどの実績 (研究所担当教員の森島) がある。一方で、宇宙線ミュオンイメージングは宇宙線が大気上空で発生して地上に向かって降り注ぐという性質により、宇宙線を検出する装置よりも下部の領域については可視化する事が出来ない。本研究では、地下構造を観測するために、観測対象とする領域よりも深くまでボーリング孔を掘削し、その狭い掘削孔内に検出器を設置することでその上部を可視化する基盤技術の開発を行う。本研究では、このようなボーリングホール挿入型イメージング (研究内容で詳細を説明) を用いた革新的な省エネルギーミュオンイメージングの基盤技術開発を行う事で従来技術では可視化が困難であった地下構造探査への適用を可能とし、将来的には考古遺跡調査への適用を目指す (図 1)。

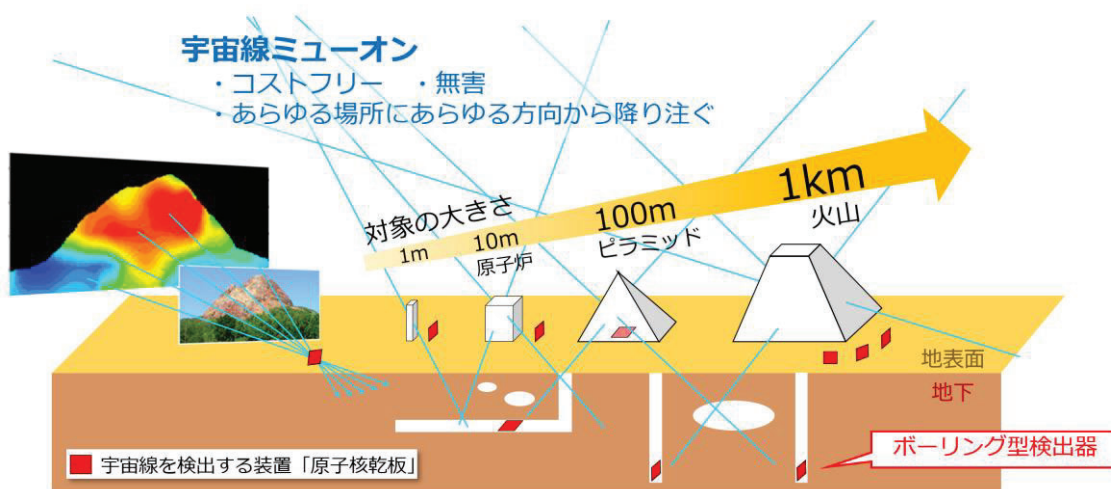


図 1. 宇宙線ミュオンイメージングとボーリング型検出器の概念図

2. 研究内容と成果

本研究では、原子核乾板を用いたボーリング孔挿入型の宇宙線ミュオンイメージングの基盤技術の開発を行った。

宇宙線は、超新星爆発などの宇宙の高エネルギー現象起因の放射線であり、その大半を占めるミュオンと呼ぶ素粒子が常に地表面に降り注いでいる。原子核乾板を用いる事でミュオンの軌跡をサブミクロンの精度で三次元的に記録する。原子核乾板は銀塩写真フィルムによる光検出と同様の原理で放射線を記録するため電力を必要としない。また、原子核乾板の形状は容易かつ自由に加工できる。原子核乾板に用いる臭化銀結晶の大きさは 200 nm であるため、その高い空間分解能により 1 mm 以下の厚さで数ミリラジアン (1 km先を数 m の精度で決定) の方向決定精度が得られる。これらの特徴を生かす事で、ボーリング掘削孔のような極めて狭い空間内で十分なイメージング性能を有する検出器の実現が可能である。

本研究では、手動式のボーリングホール (直径 10cm) に挿入可能なサイズの原子核乾板検出器を試作した。具体的には、名古屋大学の原子核乾板製造設備を用いて試験用の原子核乾板 (25cm x 30cm) の製造を行い、ボーリング掘削孔に挿入可能なサイズに加工してアルミラミネートパックに封入して真空パックした。さらに、雨や土中の水による原子核乾板への影響を抑えるために透明なバリアフィルムによる追加パックを行った (図2)。このような検出器を 2 枚積層して宇宙線の観測を実施した。試作した 2 種類の原子核乾板の大きさは、それぞれ、66mm x 30mm、250mm x 40mm と小さく、読み取り装置での読み取り領域および載物台への原子核乾板のセット方法を工夫した。その結果、フィルム 2 枚間を貫通した宇宙線の軌跡を再構成する事に成功した。今後は、本検出器による実証試験を進める。

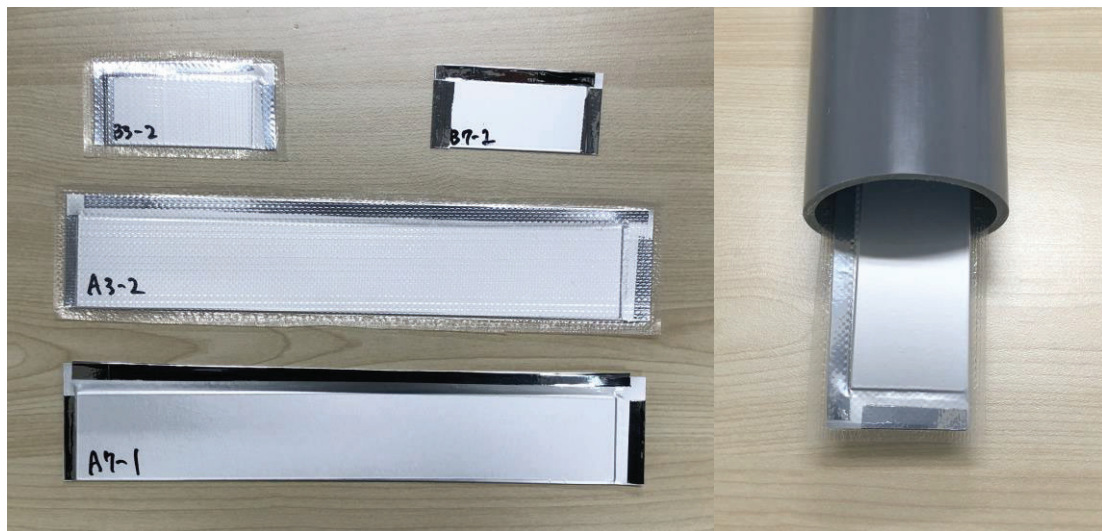


図2. 左図：試作した原子核乾板の写真 (サイズは本文中に記載)、右図：直径 65mm の塩ビ管に検出器を挿入するデモンストレーションの様子

【研究成果の公表状況】

なし

宇宙線を用いた火山の CT 撮像

Three-dimensional imaging of density structure inside volcanoes

宮本成悟・東京大学・地震研究所・助教

森島邦博・名古屋大学・未来材料システム研究科・特任助教

1. 研究目的

一方向からのミュオン観測では、その方向に沿って積分された密度長のみが測定可能な物理量である。ミュオンの経路に沿った方向に対しては空間分解能を持たない。そのため、例えば火山の火道付近の密度構造のみに興味があっても、山体の他の部分の不定性が混入する。この不定性を取り除くには、異なる方向から対象を観測する必要がある。今日三次元密度イメージング手法として発展を遂げた X 線 Computed Tomography のように、ミュオグラフィも原理的には観測方向を増やすことによって三次元空間分解能を得ることができる。過去に 2 方向、あるいは 3 方向からのミュオン観測が行われた例もあるが、火山学的に有意義な三次元空間分解能に達するためには観測方向をさらに増やす必要がある。

2. 研究内容と成果

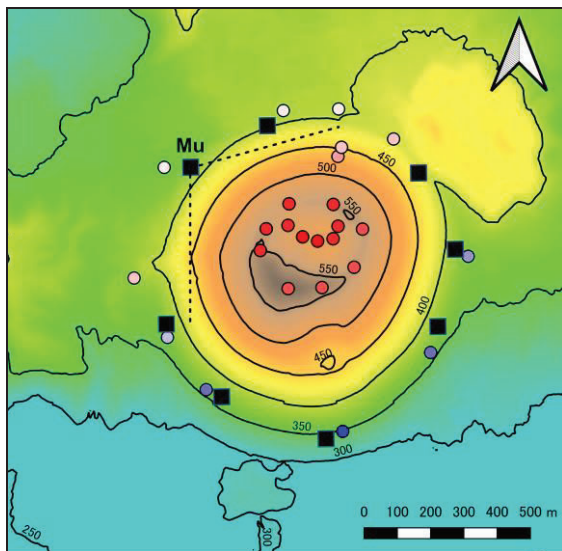
静岡県伊東市に位置する大室山スコリア丘に対し、山体を囲むように乾板検出器を設置することで、多方向からミュオンの減衰を測定し内部の三次元密度構造を推定する試みが現在進められている。これまでに行われてきた観測を表 1 に示す。

設置した年 (西暦)	観測の 方向数	一方向あたりの 有効面積(cm ²)	観測期間 (days)	進捗など
2018	3	100	60	解析結果をまとめ中
2019	+8	200	90	解析結果をまとめ中
2020	+8	600	120	現像まで完了

表 1：これまでに大室山周辺に設置した原子核乾板検出器の一覧。観測の方向数における「+」は、以前と同じ場所に設置するのではなく、新たな方向から観測することを意味する。

2018, 2019 年に設置された原子核乾板検出器について解析が進められている。現像・膨潤処理後に書く乾板にて記録されたミュオン飛跡の画像は名古屋大学理学研究科基本粒子研究室の飛跡読み取り装置 HTS によってデジタルデータ化され、観測時に入射したミュオンの飛跡がデータ上で再構成され、ミュオンフラックスが測定された。ミュオンの減衰データと大室山の地形から、各々の方向について 2 次元角度空間における平均密度が求められた。大室山と周辺の地形図と 2019 年に設置された山体を一様密度であると仮定

した場合の各方向からみた平均密度を表 2 に示す。図 1 に大室山の地形図，重力とミュウオンの観測点の位置関係を示す。結果として，ミュウオンでは $1.41\sim 1.52\text{g/cm}^3$ であったのに対し，重力で求められた値は $1.39\pm 0.07\text{g/cm}^3$ であり，結果は調和的であった。従って，ミュウオン観測データの解析処理が正しく行われていることが確認された。これらのミュウオンデータを用い，今後 3 次元密度イメージを求めていく。



	Average bulk density (g/cm^3)
Average of all detectors	1.467
Point 1 (NNW)	1.461
Point 2 (NW)	1.448
Point 3 (WSW)	1.501
Point 4 (SW)	1.482
Point 5 (South)	1.487
Point 6 (SE)	1.438
Point 7 (East)	1.410
Point 8 (NE)	1.515

図 1

表 2

図 1：大室山の地形図，2019 年に設置した乾板検出器の位置 (■)，2020 年春に行った重力測定観測点 (○)。山体を一様密度であると仮定したとき，重力測定によって推定された値は $1.39\pm 0.07\text{g/cm}^3$ であった。

表 2：ミュウオン観測方向ごとに山体を一様密度であると仮定した場合に求められた山体の平均密度。方向ごとに測定する山体の体積が微妙に異なるために，これらの値はある程度ばらつきを持つ。結果として $1.41\sim 1.52\text{g/cm}^3$ に分布した。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・西山竜一，宮本成悟，長原翔伍，重力測定による伊豆・大室山スコリア丘の平均密度の推定，東京大学地震研究所彙報，95, 1-4, 1-7 (2021).

宮本成悟，西山竜一，長原翔伍，原子核乾板を用いたミュウオンラジオグラフィー：火山観測技術の進展，日本写真学会誌，84, 1 (2021). (in print)

<国際・国内会議>

・宮本 成悟，長原 翔伍，森島 邦博，中野 敏行，小山 真人，鈴木 雄介，原子核乾板による 8 方向火山ミュオグラフィと各観測器のデータ解析，日本写真学会秋季大会，オンライン，12 月 10 日 (2020).

・宮本 成悟，原子核乾板を用いたミュウオンラジオグラフィーによる火山内部構造の研究，日本写真学会秋季大会，オンライン，12 月 10 日 (2020).

原子核乾板を用いた 100 MeV 級レーザー加速プロトンの特性評価 Characterization of 100 MeV-class laser-accelerated protons using nuclear emulsion

金崎真聡・神戸大学大学院・海事科学研究科・助教
福田祐仁・量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所・上席研究員
神野智史・東京大学大学院・工学系研究科・助教
浅井孝文・神戸大学大学院・海事科学研究科・大学院生
森島邦博・名古屋大学高等研究院・未来材料システム研究所・特任助教

1. 研究目的

近年、新たなイオン加速手法として、レーザー駆動イオン加速が注目されており、加速器設備の小型化・省電力化が期待されている。しかしながら、様々な応用利用が可能となる 100 MeV を超えるプロトン発生は未だ成功していない。また、100 MeV を超えるレーザー加速プロトンを精度良く検出できる汎用の検出器も存在しない。我々の研究チームが世界に先駆けて開発したマイクロメートルオーダーの水素クラスターをターゲットとしたレーザー駆動イオン加速では、クラスターの両極性膨張、及び、クラスター内に発生する衝撃波によって 100 MeV を超える高エネルギープロトンが発生する可能性がある。このような高エネルギープロトンのエネルギースペクトルや空間分布を、イオンの飛跡を高精度に可視化できる原子核乾板を用いて評価する技術を開発し、安定かつ高品質なレーザー加速イオンビーム発生につなげることを目的とする。

2. 研究内容と成果

レーザー駆動イオン加速実験では、高強度レーザーとターゲット物質との相互作用により白色のエネルギースペクトルを有するイオンが加速され、現在では、100 MeV に迫るプロトンの加速が確認されている。しかしながら、イオンと同時に X 線や電子線といったイオン計測においてノイズとなる成分が同時発生するため、特に数十 MeV を超えるイオンの計測には困難な課題が残されている。昨年度までに、我々のチームでは、レーザー駆動イオン加速実験に原子核乾板を導入し、統計学的に決定した低感度現像条件によって X 線や電子線によるノイズを低減させ、世界で初めてレーザー加速プロトンの計測に成功した。これにより、レーザー加速イオン計測で最も信頼性の高い検出器として用いられている固体飛跡検出器 CR-39 と相補的に用いることで、より信頼性の高い計測が可能であることを示した。また、将来的に発生すると期待される 100 MeV を超えるレーザー加速プロトンに対しては、原子核乾板と散乱体を交互に積層した Emulsion Cloud Chamber (ECC)内での、プロトンのクーロン多重散乱量から入射エネルギーを逆推定する手法を提案し、機械学習を用いた散乱角度分布の解析アルゴリズムの開発を行った。

今年度は、100 MeV 級プロトンの入射エネルギー逆推定手法の確立を目的とし、機械

学習による解析アルゴリズムの改良を行った。まず、ECC におけるプロトンの多重クーロン散乱量を明らかにするために、放射線医学総合研究所のがん治療用加速器 HIMAC において、ECC に対して 100, 160, 230 MeV のプロトンを照射し、各層の原子核乾板から散乱角度分布を得た。次に、GEANT4 によるモンテカルロシミュレーションで、HIMAC での照射体系を再現し、各層で得られる散乱角度分布を加速器実験の結果と比較した。その結果、両者はほぼ一致しており、GEANT4 によるシミュレーションで加速器実験では実現困難な入射

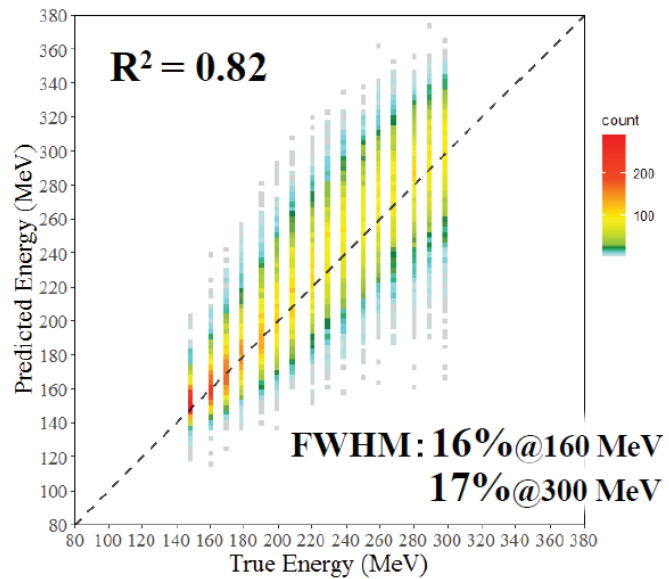


図1 ECC 内での散乱角度を説明変数とした入射エネルギーの逆推定結果

エネルギーを細かく変化させた場合の散乱角度分布データを生成できることが分かったため、これを利用し、機械学習用のデータセットを作成した。本研究では、機械学習に非線形回帰分析の一種であるサポートベクトル回帰を用いた。図1に開発したアルゴリズムを用いてプロトンの入射エネルギーを逆推定した結果の一例を示す。実際に入射したエネルギーに対して、予測された入射エネルギーを2次元ヒストグラムで示している。今回の例では、予測精度の指標となる決定係数は 0.82 であり、高精度に入射エネルギーを逆推定できることが分かった。機械学習のパラメータ設定に改良の余地はあるものの、本研究の目的である ECC 内での多重クーロン散乱量から 100 MeV 級プロトンの入射エネルギーを逆推定する手法については確立できたと言える。今後は、ECC とエッチング型固体飛跡検出器 CR-39 との組み合わせにより、多重クーロン散乱量と飛程の双方から入射エネルギーを決定する体系を構築し、より高精度なレーザー加速プロトン計測手法を開発したいと考えている。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 浅井孝文, 金崎真聡, 神野智史, 北川暢子, 首藤信通, 小平 聡, 山内知也, 小田啓二, 森島邦博, 福田祐仁, 原子核乾板スタック内での多重クーロン散乱過程を利用したサブ GeV 級レーザー加速陽子線評価手法の開発, 日本物理学会 2020 年秋季大会, オンライン開催, 2020 年 9 月 8 日~11 日
- ・ 浅井孝文, 金崎真聡, 神野智史, 北川暢子, 首藤信通, 小平 聡, 山内知也, 小田啓二, 森島邦博, 福田祐仁, Emulsion Cloud Chamber を用いたサブ GeV 級レーザー加速陽子線計測, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2020 年 9 月 8 日~11 日

電力システムのオフグリッド化に必要な蓄電池の容量低減に関する研究

Study on reduction of capacity of battery energy storage system
for off-grid power system

飯岡大輔・東北大学・大学院工学研究科・准教授
織原大・産業技術総合研究所・再生可能エネルギー研究センター・研究員
加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
今中政輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任助教

1. 研究目的

未来の電力システムの一形態であるオフグリッドを実現するための設備として蓄電池は必須であるが、本研究では蓄電池容量低減を目的とした電力システムの制御方法を明らかにする。従来、電気エネルギーを需要家が使用するためには、火力発電や送電線などの大規模電力システムに需要家を接続する必要があった。オフグリッドは大規模電力システムから独立したシステムであり、オフグリッド内に設置された再生可能エネルギー電源と蓄電池を用いて電気エネルギーを供給する。しかしながら、これを実現するためには莫大な容量の蓄電池が必要である。本研究では、需要家の電気エネルギー消費量に見合った蓄電池容量を算出する方法を明らかにするとともに、蓄電池容量を低減する方法について研究する。

2. 研究内容と成果

再生可能エネルギー主体の配電システムオフグリッド化を実現するためには、配電システム内の電力需要を満たすだけの十分な容量の再生可能エネルギー電源が必要となる。一方、再生可能エネルギー電源の発電電力と電力需要は常にバランスしているとは限らないので、需給インバランスを解消するために蓄電池の導入が必須であると考えられている。十分な容量の蓄電池を用意できれば、再生可能エネルギー電源と蓄電池のみで配電システムを完全にオフグリッド化することも可能であると考えられるが、蓄電池コストを考えると現実的には困難であると考えられている。コスト対策として蓄電池容量を減少させるために、小規模ガスタービン発電機などの可制御電源をオフグリッド内に設置することは有効であると考えられている。一方、必要なときだけ配電システムの上位系統から電力供給を受けることができるセミオフグリッド形態も蓄電池容量を低減させるのに有効な手段であると言える。

本研究では、図 1 に示す配電システムをセミオフグリッド形態で運用することを想定し、上位系統と配電システム間の潮流上下限值を設定することで、蓄電池容量を低減できることを明らかにした。また、1年間にいくつかの期間に区切り、期間ごとに潮流上下限值を設定すると蓄電池容量をさらに低減できることを明らかにした。図 2 は潮流上下限值を設定する期間数と潮流上下限值の年間平均値の関係を示しており、蓄電池の容量を 40

～200 MWh の範囲で変えて計算した結果である。配電系統内の太陽光発電連系量は 5 MW である。同図から、潮流上下限値を設定する期間数が同じである場合、蓄電池容量を小さくするには潮流上下限値を大きくする必要がある。一方で、潮流上下限値のレベルが同程度であるところを比較すると、期間数を増やすことで蓄電池容量が減少することがわかる。

蓄電池容量と潮流上下限値を設定後、セミオフグリッドとして蓄電池の充放電をどのように行うかを検討した。潮流上下限値を超えた場合のみ蓄電池の充放電を行うと、蓄電池の充放電を活用する時間が少なく、上位系統からの受電電力量と上位系統への逆潮流電力量が多くなる。そこで、蓄電池を積極的に充放電させて、セミオフグリッド内で発電した電力をセミオフグリッド内でできるだけ消費し、上位系統との電力のやり取りを必要最小限とする方法を考案した(図3)。一方で、蓄電池を積極的に充放電すると、蓄電池容量制限により充放電ができない場合も考えられる。この対策として、蓄電池容量に対する充電電力量に余裕ができるように蓄電池を充放電する方法を考案した(図4)。

本研究で明らかにしたセミオフグリッドの充放電パターンが上位系統の運用にどのような影響を及ぼすのか、十分に考察できていない。今後の課題として、上位系統から見て有用なセミオフグリッドの電力需給パターンを明らかにすることがあげられる。

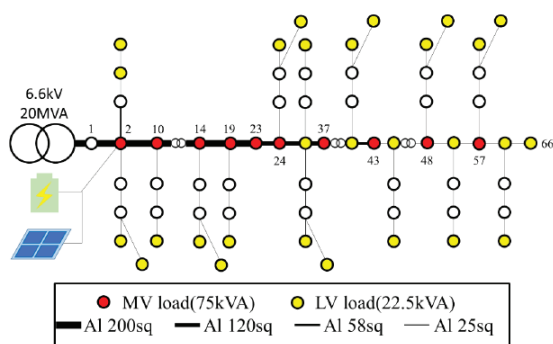


図1 配電系統モデル

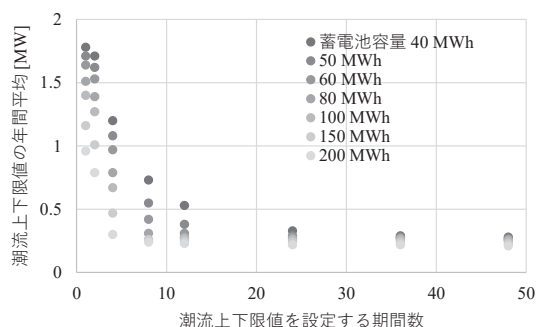


図2 潮流上下限値と設定期間数の関係

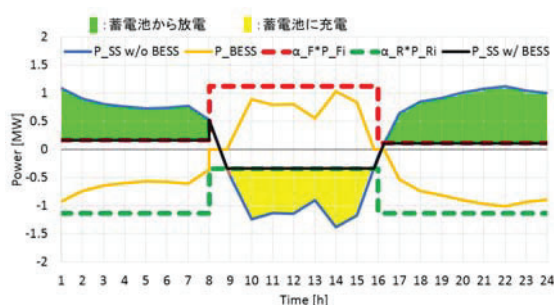


図3 連系線潮流を極力小さくするための蓄電池の充放電パターン

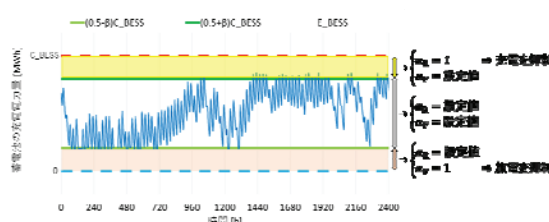


図4 蓄電池の充電電力量不足を回避するための充電電力量制御パターン

【研究成果の公表状況】

<原著論文> なし

<国際・国内会議>

2021年8月開催予定の電気学会電力・エネルギー部門大会において発表予定

<産業財産権> なし

複数の領域アンサンブル予測を用いた日射量予測大外し予見可能性

Foreseeability of large forecast error on surface solar radiation
using multi-regional ensemble forecast

宇野史睦・日本大学文理学部・地球科学科・准教授
舟見翔太・名古屋大学工学研究科電気工学専攻・M2
加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

太陽光発電が大量導入された電力システムにおける電力需給計画において、出力予測誤差に対応するための調整力を適切に確保する際、予測の信頼度を定量的に評価することで、調整力の必要量を小さくできる。本研究では、メソスケール NWP モデルである WRF にて異なる物理スキームの組み合わせによるモデル間の各種気象要素の予測値のばらつきにより、日射量予測の大外し予見の可能性を検討した。

2. 研究内容と成果

WRF の物理スキームのうち、日射に関わる雲物理スキーム、接地境界層スキーム、大気境界層スキーム、短波放射スキームのモデルの組み合わせを様々に変化させた Case-1~Case-7 の 7 通りの WRF モデルを用いた。大外し予見を判断するための日射予測値として、Case-1~Case-7 のアンサンブル平均値を用いた。予測誤差を表す尺度として、毎時間における日射予測値の実測値との日別平均二乗誤差 (RMSE) [kW/m²] を用い、RMSE が評価対象期間においてワースト 10% 以内の日を予測大外し日とした。

予測大外しの予見指標は以下のように計算した。まず、Case-*i* (*i*=1~7) のモデルにおいて、*t* 時台 (*t*=1~7) の気象要素予測値要素予測値 $x_{t,i}^j$ を算出し、各モデルによる $x_{t,i}^j$ の標準偏差の日平均値 std_{ave} を予測大外しの予見指標とした。気象要素としては、日射強度(I)だけではなく、その予測に関わる気温(T)、気圧(P)、東西風(U)、南北風(V)、下層雲量(CL)、中層雲量(CM)、上層雲量(CH)、相対湿度(RH)も含めた 9 つの項目に着目し、予見指標としての有用性を比較した。

予測大外しが起こる可能性を正しく予見できる度合を表す尺度として ROC 曲線を用いた。全日数のうち予測大外しと定義する日の割合 α を連続的に変化させ、 α ごとに実際に予測大外しが起こった日のうちその予見に成功した日の割合を表す的中率(HR)、実際に予測大外しが起こらなかった日のうちで誤って予測大外し日と予見した日の割合を表す誤検出率(FAR) を算出し、HR と FAR との関係をプロットしたものが ROC 曲線である。ROC 曲線よりも下側の面積 AUC は予測大外しの予見精度を表す。

名古屋、静岡、長野、富山の各気象官署における 2016 年~2018 年の夏 6 月~8 月の 8 時台~15 時台の 8 時間を評価対象とした。

概ね晴れと予測された日の場合について、長野に関する I, CL, U による各予見指標に関する ROC 曲線を図 1 に示す。いずれも AUC は 0.7 程度であり、予見指標として有用と言える。

PV 出力予測大外しの予見においては、空振りよりも見逃しのリスク回避が優先される。このような観点から $TR \geq 0.8$ に着目すれば、U による予見指標の方が I よりも FAR は小さい。風の予測値というのは連続的な値で出力されるのに対し、雲量や日射強度の予測値は数値予報の計算の中での気象条件のわずかな差によって出力が大きく異なる場合がある。山に囲まれた長野市についてはこのような特徴が表れ、予測の不確実性を判断する上で、日射強度や雲量のばらつきよりも、連続的な値で予測値が出力される風のばらつきに着目した方が、予測の大外し予見には有効であった。

他の地点については、モデル間における日射量または下層雲量の予測値のばらつきが予測大外しの予見に有用であった。また、局所的な予測値のばらつきからは広範囲の予測の不確実性を判断しにくいいため、前線などの比較的空間スケールの大きな気象現象によって日射量が低く予測される日については、大外しの検出力が低くなった。

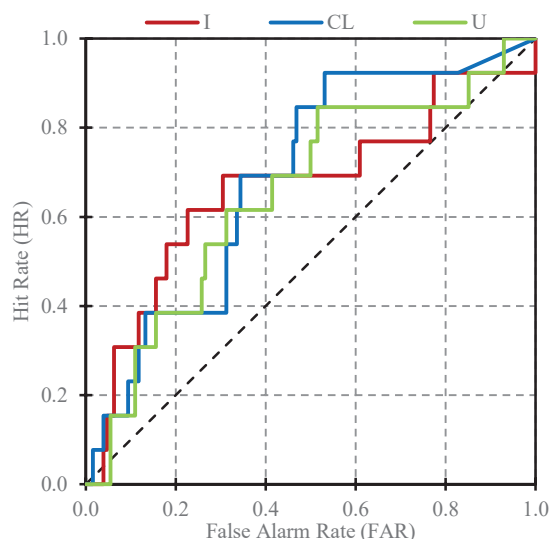


図 1 長野における各大外し予見指標に関する ROC 曲線

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- [1] 舟見, 今中, 栗本, 杉本, 加藤, 宇野: 「WRF の異なる物理スキームによる気象要素予測値のばらつきを用いた日射予測大外し予見」, 令和2年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, オンライン開催 (愛知県立大学), 2020年9月3~4日
- [2] S. Funami, M. Imanaka, M. Kurimoto, S. Sugimoto, T. Kato, F. Uno: “PREDICTION OF IRRADIANCE FORECAST BUSTS BY VARIATION OF WEATHER ELEMENTS OF WRF USING DIFFERENT PHYSICAL SCHEMES”, 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-30) & Global Photovoltaic Conference 2020 (GPVC 2020), International Convention Center Jeju, Korea, Hybrid Conference, T9-01-OP-4, 2020.11.8-13
- [3] S. Funami, M. Imanaka, M. Kurimoto, S. Sugimoto, T. Kato, F. Uno: “Prediction of Forecast Busts by Variation of Weather Elements of WRF using Different Physical Schemes”, International Conference on Smart Grids and Energy Systems (SGES 2020), Perth, Australia, Virtual, 73, 2020.11.23-26
- [4] 舟見, 今中, 栗本, 杉本, 加藤, 宇野: 「物理スキームが異なる複数のWRFモデルによる気象要素予測値のばらつきを用いた日射予測大外し予見」, 電気学会新エネルギー・環境技術研究会 (オンライン開催), 7-022, 2021年3月5~11日

Q-Learning を用いた PMSG 風力発電機のパラメータ同定 Parameter identification of PMSG wind turbines using Q-Learning

千住智信・琉球大学・工学部・教授
 浦崎直光・琉球大学・工学部・教授
 與那篤史・琉球大学・工学部・助教
 舟橋俊久・琉球大学・工学部・非常勤講師
 加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

CO₂ 等の温室効果ガスの大量排出が原因とされる地球温暖化が問題となっている。その対策として、固定価格買い取り制度 (FIT : Feed-in Tariff), パリ協定, エネルギー基本計画が策定され, 持続可能な開発目標 (SDGs : Sustainable Development Goals) やカーボンニュートラル等の政策的影響から太陽光発電や風力発電機などを利用した再生可能エネルギー発電システムの導入量が増加している [1-4]。風力エネルギー発電システムは, 可変速風力発電システムが主流となっており, 永久磁石同期発電機 (PMSG : Permanent Magnet Synchronous

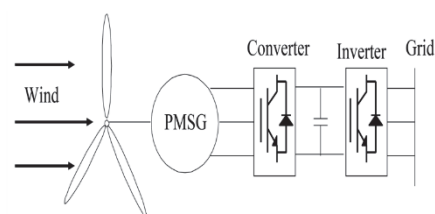


図1 風力発電システム

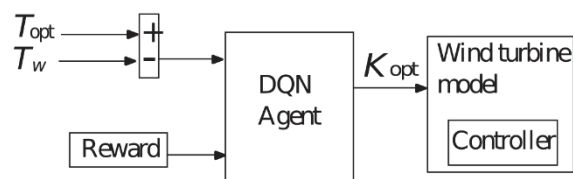


図2 制御概略図

Generator) が採用されている。PMSG を用いた可変速風力発電システムは, 増速機, 励磁システムを用いない低速回転であるため騒音が少ないという利点から普及が拡大している。風力発電機は, 風速に応じて最大出力電力を得ることのできる回転速度が変化する。この回転速度にしたがって風力発電機システムの制御を行なうことを最大電力点追従制御 (MPPT: Maximum Power Point Tracking) という。しかし, 風力発電機のモデルによるパラメータ誤差や経年劣化により風力発電機特性が変化した場合, あらかじめ算出された最大電力点が変わる。そのため, 既存の制御システムでは最大出力電力を得ることができなくなる。

そこで本研究では, Deep Q-Network (DQN) によるパラメータ同定を用いた最適トルク制御におけるパラメータ k の同定手法を提案する。提案手法の有効性は MATLAB/Simulink および Reinforcement Learning Toolbox によって検証される。

2. 研究内容と成果

《研究概要》シミュレーションでは三枚翼水平軸型 PMSG 風力発電システムにおけるパラメータ同定について検証した。検討する発電システム構成を図 1 に示す。また, 制御

システムを図 2 に示す. DQN で使用される報酬式を, トルク偏差を用いて以下に示す.

$$r = \begin{cases} -100 & (T_{rate} \leq T_w) \\ -1 & (T_1 \leq T_{dif}) \\ 1 & (T_2 < T_{dif} < T_1) \\ 5 & (T_{dif} \leq T_2) \end{cases}$$

ここで, T_{dif} は最適トルクと風車トルクの偏差, T_w は風車トルク, T_{rate} は定格風車トルク (8.6×10^5 [Nm]) であり, $T_1 = 0.3 \times 10^5$ [Nm], $T_2 = 0.1 \times 10^5$ [Nm] とする. 風車トルクを観測し, 回転速度, 最大トルクの制約を設けることで, 同定による学習時の風力発電システムに対する悪影響を抑制する. 同定を行う風車の最適パラメータ $k=175943$ を真値としてシミュレーション開始時に誤差を与える. 本研究では最適パラメータに+53%, +25%, -43%, -71%の誤差が生じている場合を考え検証した.

《シミュレーション結果》 シミュレーションではパラメータ同定と同定手法による風力発電システムの運転について検証した. 図 3 に示す風速を用いたシミュレーション結果として, 図 4 に回転数, 図 5 に出力係数, 図 6 に同定過程を示す. 同定値が真値に近づくほどより回転数が指令値を追従しており, 出力係数の上昇が確認できる. 以上のシミュレーション結果より提案手法を用いることによる風力発電機のパラメータ誤差や経年劣化による出力特性の変化に対応した制御が確認された.

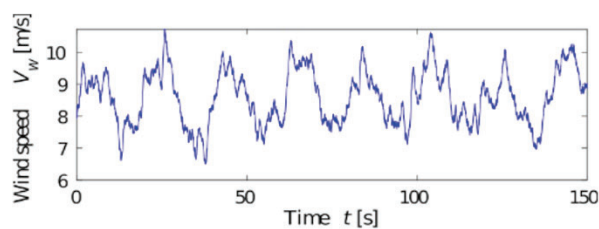


図3 風速

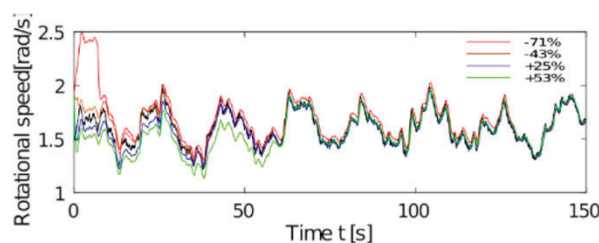


図4 回転数

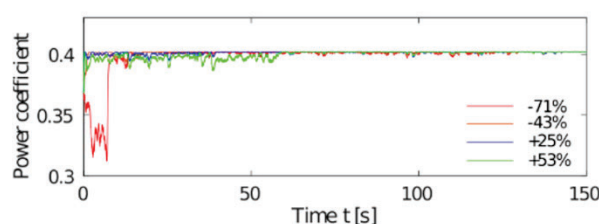


図5 出力係数

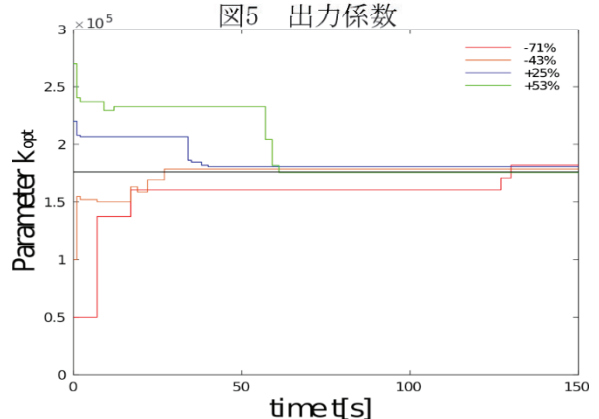


図6 同定過程

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

高橋宏輔, 千住智信, 加藤丈佳, Deep-Q-Network を用いた PMSG 風力発電システムのオンラインパラメータ同定, 令和 2 年度電気学会九州支部沖縄支所講演会, 琉球大学, 2020 年 12 月 12 日.

<産業財産権>

出願予定はない.

災害発生時の滞留人口を考慮した支援物資輸送エネルギーの最小化

Minimizing transport energy of aid distribution in consideration of the resident population at the time of disaster

薄井智貴・人間環境大学・人間環境学部 教授
山本俊行・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

昨今、頻発する大規模自然災害において、路上や駅周辺に帰宅困難者が集中し、二次災害の発生や、交通・救助活動の妨げになることが懸念されており、対策が急務となっている。これら帰宅困難者対策に関して政府は「むやみに移動（帰宅）を開始しない」という方針を掲げており、外出中の者に関しても近隣の避難施設への移動を推奨している。しかし、帰宅困難者が集中する避難施設への物資備蓄・供給量は帰宅困難者数を考慮しておらず、支援物資の非効率かつ不均衡な備蓄・配給に留まっている。そこで本研究では、災害発生時の避難施設への滞留人数を考慮した支援物資配給量の最適化、および物資輸送エネルギーの省エネ化を目指す。

2. 研究内容と成果

本研究は (1) 災害時における滞留人数の推定と、(2) 物資輸送エネルギーを考慮した支援物資配給量の最適化、の 2 つの構成で成り立つ。

(1) 災害時における滞留人数（帰宅困難者）の推定

まず、各基地局エリアで観測された個人の携帯電話の基地局接続情報から、個人識別性を除去し、携帯電話の普及率を加味して集計・秘匿処理した「モバイル空間統計」データを用い、平日 12 時に大規模災害が発生したと仮定し、愛知県内の 500m メッシュごとの時間帯別の移動・滞留人口を推定した。推定には、前述のモバイル空間統計データの他、住宅地図やパーソントリップ調査データ、国土数値情報、避難場所情報などを利用し、独自に仮定した災害時シナリオをもとに、図-1 の帰宅困難者推定フローに従ってシミュレーションを行った。

災害時シナリオは、発災時に対象地域に滞留する人が移動中であるか滞留中であるかをまず判定し、交通規制による自動車と公共交通機関の利用可否や、滞在する場所から自宅までの距離に応じた帰宅可否の判定、帰宅不可能な場合の近隣避難施設への移動、などの仮定において 4 つ設定した。なお、滞留中の場合は、愛知県帰宅困難者

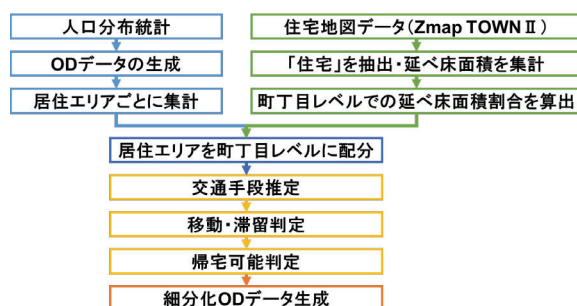
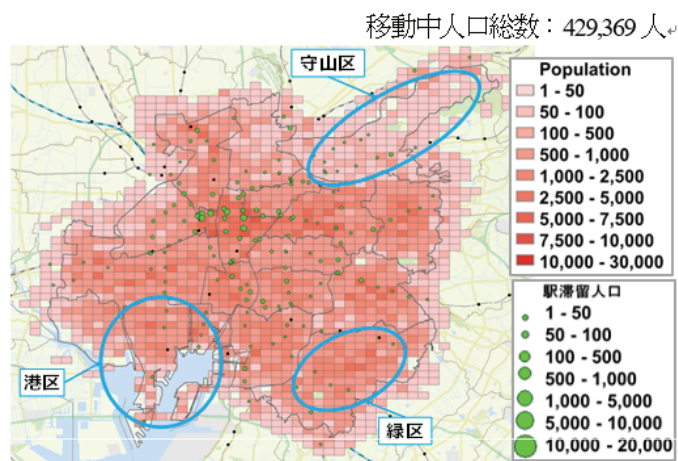


図-1 帰宅困難者推定手法フロー

対策実施要領（2015）の方針にもとづき、その場に留まるものとし移動は行わないこととした。

シミュレーション結果の一例を図-2に示す。示した結果は、滞在場所から自宅まで45km以上ある帰宅困難な人を避難施設がどの程度収容できるか、また帰宅困難者がどの程度駅に滞留するかを検証することを目的としたシナリオである。なお、徒歩での移動速度は2km/hと仮定し、通常時の交通手段が徒歩の場合は全員が帰宅可能とした。図-2は、12時30分における移動中の人口分布の推定結果と駅での滞留人数を示している。移動途中の人口分布は、平常時と名古屋駅周辺の都心エリアの人口分布の傾向は大きく変わらない結果となった。一方で、守山区の滞留人口が比較的少なく、緑区や港区の滞留人口は比較的多い結果となった。

これは、守山区は帰宅困難者数が比較的多いが、12時30分で既に避難施設へ移動完了した人が多いため、滞留人口が少なくなっていると考えられる。また、駅での滞留に関しては都心エリアでも名古屋駅などを除けば1,000人を超える滞留者



のいる駅は見られないことが分かった。

図-2 12時30分における流動人口分布と駅での滞留人口

(2) 物資輸送エネルギーを考慮した支援物資配給量の最適化

災害発生後の避難施設への物資配給は、施設の規模や滞在者数に比例して事後的に平等配布が行われているが、支援物資の迅速かつ適切な配送・供給を行うためには、事前に配送・供給量を予測し、支援物資拠点から避難施設への配送量と配送ルートを検討することが重要となる。そこで、本研究(1)において、災害発生時の人々の時間帯別滞留人口を推定することで、避難施設毎の滞在者数を予め予測することができ、さらに、想定される滞在者数に応じた支援物資の最適配給量の算出と、物資輸送エネルギーの地域内最小化が推定可能となる。今年度は、(1)の滞留人口の推定を実施し、学会誌への査読論文投稿への寄稿を行ったが、(2)の支援物資配給量の最適化については今後の課題としたい。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・吉田慎也，薄井智貴，山本俊行，森川高行，流動人口統計を用いた災害時の帰宅困難者数の推定，土木学会論文集 D3，Vol.76，No.5，2021. (accept)

動的な電力割り当てによる大規模な電気バス充電最適化 Large scale electric buses charging optimization with dynamic power allocation

劉鏜・大連理工大学・交通運輸学院・教授

山本俊行・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

高虹・大連理工大学・交通運輸学院・大学院生（修士）

黄憶・大連理工大学・交通運輸学院・大学院生（修士）

1. 研究目的（12pt ゴシック体）

本共同利用・共同研究課題の研究目的につき，記述下さい。（11pt 明朝体）

The large scale operated electric buses will lead to complicated charging issues, which relate to both infrastructures location and their operation efficiency. An interdisciplinary study to optimize both the charging strategies and their charging efficiency, especially considering jointly the bus service system and power grid, is urgently required. This project will develop and compare several charging strategies with dynamic power allocation algorithms, which will provide better understanding on the green bus systems with uncertain transportation demands and energy supply.

2. 研究内容と成果（12pt ゴシック体）

当該年度に実施した研究内容とその成果につき，記述下さい。（11pt 明朝体）

- The charging optimization problem for a large-scale fleet of electric buses is studied. The problem is to develop charging strategies to reduce the charging cost for the electric buses served given their operating times and charging station capacity. We propose a column-generation-based model (CGM) to solve this problem. The model consists of a master problem for selecting a charging strategy for each bus and subproblems for generating strategies. The resource limitations of the charging station are explicitly considered in the master problem. The constraints of vehicle operating time, charging power demands and the continuity of the charging process are addressed in the subproblems. The master problem and the subproblems continue to be iteratively solved until the optimal solution is found, thus avoiding an excessively slow calculation speed due to the generation of all charging strategies. Based on real operation data for electric buses in Zhengzhou city, the test results of four scenarios show that the base model (BM) has difficulty obtaining the optimization results with the increase in bus fleet scale. Moreover, the CGM has significant advantages both in running time and in the output optimal charging strategies, which provides a high utilization rate of charging resources, offering an efficient and practical solution for application to large-scale charging optimization problems.
- The deterministic model and the robust model with probability-free uncertainty set are

further proposed to solve the charging optimization problem of electric bus. In our models, the time-of-use electricity price, the limited charging resources of the charging station, including the total charging power and the number of charging guns, charging continuity and other factors are fully considered to reasonably optimize the charging power and timing of the electric bus to ensure the operation demand of the electric bus. We implement a column-generation-based algorithm to solve the robust model, which decomposes the original problem into a master problem and several independent sub-problems. Taking the actual operation data of Zhengzhou, China as a numerical example, the validity of the deterministic model and the robust model is verified. The results show that the optimal charging strategy obtained by the deterministic model improves the utilization rate of charging resources and reduces the charging cost by 47.58% compared with the disordered charging strategy. The proposed robust model can effectively deal with the problems of low electric quantity and delayed departure caused by uncertain energy consumption.

【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

- Irfan Ullah, Kai Liu, Toshiyuki Yamamoto, Muhammad Zahid, and Arshad Jamal. Electric vehicle energy consumption prediction using stacked generalization: an ensemble learning approach, *International Journal of Green Energy*, 2021.
- Liu, K., Gao, H., Liang, Z., Zhao, M. and Li, C. A column-generation-based model for electric bus charging time and power optimization considering the real bus schedule. Submitted to *Transportation Research part E*.

<国際・国内会議>（11pt 明朝体, Times）

- None.

<産業財産権>

- None

人道支援ロジスティクスに対する動学的な最適制御手法

Optimal dynamic control of humanitarian logistics

井料隆雅・東北大学大学院・情報科学研究科・教授
河瀬理貴・東北大学大学院・情報科学研究科・大学院生（博士課程後期
課程）

山本俊行・名古屋大学未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

支援物資の迅速で的確な配送を目的とする人道支援ロジスティクス（HL）は、災害後の二次的な被害を最小限に抑えるのに重要な役割を果たす。被災地からの要請を待たずに物資を配送するプッシュ型と、要請に応じた物資を配送するプル型を組合せた制御戦略は、よりよい HL を実現する一つの答えであろう。しかし、動学的な復旧マネジメントを加味しない、過去の経験的知見のみに基づくアドホックな制御戦略は、意図しない挙動（e.g., 物資の極端な偏り）を招きかねない。本研究では、復旧状況に応じた最適な物流制御ロジックを解明することを目的とする。これにより、動学的な物流制御手法の理論基盤が構築され、災害対応に対する定量的な知見を提供できる。

2. 研究内容と成果

第一に、過去の災害における物資支援活動を整理し、HL の改善方針や分析すべき研究ニーズを示した。具体的には、東日本大震災（2011 年）と熊本地震（2016 年）における物資支援活動を比較した。プッシュ型戦略は熊本地震で初めて実施されたため、この二つの震災における物資支援活動の比較によって、プッシュ型戦略の効果や改善方針が明らかになる。具体的には、次の 4 つの改善方針を示した。①プッシュ型戦略は災害直後の物資不足を最小限に留めたが、長期化したため大量の余剰物資を招いた。長期化を回避するためには、集積所候補のリストアップが必要である。②被災地内の物流拠点は物流能力が低下するため、ボトルネックとなる可能性が高い。被災地外の物流拠点における物資の仕分けや、避難所への直接配送による負担軽減策が欠かせない。③迅速に物資を届ける上で最大のボトルネックはラストワンマイル輸送である。熊本地震では、交通渋滞が配送の遅れをもたらした。交通と HL の相互作用を考慮した分析が急務である。④通信インフラが復旧したとしても、情報伝達経路が複雑である場合、要請漏れや重複要請を引き起こす。通信インフラの復旧に応じたプル型支援への最適な切替時期の解明が不可欠である。

第二に、上記の経験的知見を踏まえて、プッシュ型戦略の最適な制御ロジックを分析した。具体的には、図 1 に示すような多階層ネットワークにおいて、“地域物流拠点を経由して段階的に物資を配送する *multi-tiered* アプローチ” もしくは“広域物流拠点から避難所に直接物資を配送する *direct* アプローチ” を採用すべき

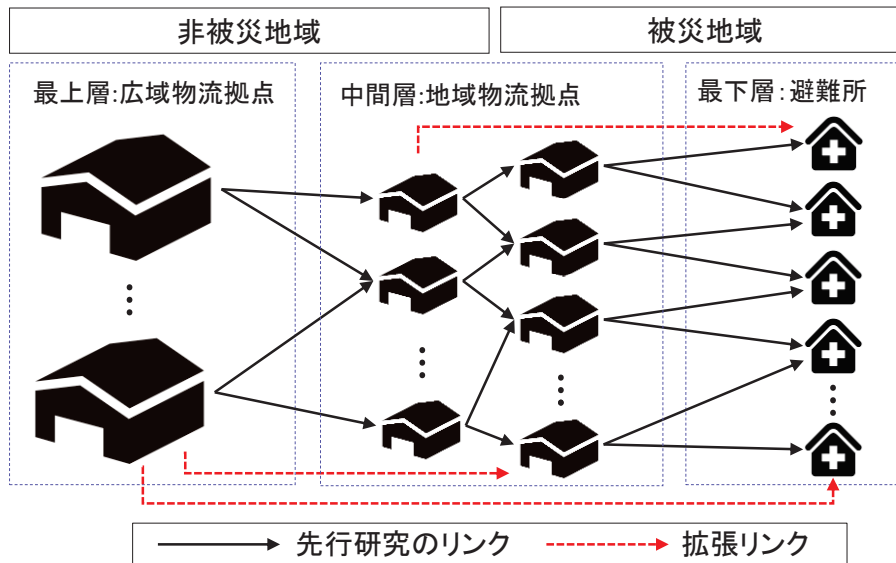


図1 災害時のロジスティクスネットワークの構造

被災条件及びその復旧過程を明らかにした。これは改善方針②に対して定量的な知見を提供する。物流拠点からの配送量および物流拠点や避難所における在庫量の最適な制御ロジックを求めるために確率的動学最適化問題を定式化した。また、最適制御理論と分解法を適用することで、最適に近い解の閉形式を導出した。その解を分析した結果、*direct*アプローチが優れた性能を発揮する状況が災害時に往々にして発生することが明らかになった。また、*direct*アプローチを促進するようにネットワークを復旧することが、人道支援ロジスティクスに良い影響を与えることを解析的に示した。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・河瀬理貴，浦田淳司，井料隆雅，災害時における人道支援ロジスティクスの在り方：東日本大震災と熊本地震のケーススタディ，土木学会論文集 D3 (土木計画学)，Vol.76, No.5, 2021 (in press)。

<国際・国内会議>

- ・河瀬理貴，井料隆雅，災害時の多階層ロジスティクスネットワークにおける最適な確率的在庫配送戦略の提案，第 62 回土木計画学研究発表会，オンライン，2020 年 11 月 13 日～15 日。

<産業財産権>

- ・特になし

(注) 別紙様式 2-1 は A4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2-2 は図表等を含めて A4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

多孔質セラミックを用いた低タールバイオマスガス化プロセスの開発

Development of biomass gasification process for low tar emission by porous ceramics

小林 潤・工学院大学・工学部機械工学科・教授
成瀬 一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

再生可能エネルギーの一つであるバイオマスエネルギーの高効率利用を図る上で、熱分解ガス化による気体燃料化は有効な手法であり、これまで数多くの検討がなされている。当該技術の課題として、副生成物である高沸点炭化水素成分を含むタールの混入が上げられ、これらの抑制により燃料電池発電やガスタービン・蒸気タービンコンバインドシステムなど高効率エネルギー変換プロセスへの展開が可能となる。本研究では、熱分解ガス化過程における *in situ* タール除去手法として多孔質セラミックを用いた吸着分離・分解除去を提案し、適用する多孔質シリカの物理的および化学的特性がタール除去特性に及ぼす影響について実験的検討を行う。

2. 研究内容と成果

当該年度はコロナ禍の状況下ということもあり、実験的手法による研究の遂行は困難であると判断し、数値解析による検討を中心に実施した。具体的には、ダウンドラフトガス化炉の数値解析および反応分子動力学計算に基づくバイオマスの熱分解ガス化反応挙動評価を行った。

ガス化炉の数値解析については、昨年度作成したガス化炉の実験条件に基づき、1塔分のみダウンドラフト型で計算を行っている。ただし、バイオマス試料の供給は考慮せず固定床に対して上部よりガス化剤を含むガスを流通させた条件で計算を行っている。計算結果の一例を図 1 および 2 に示す。

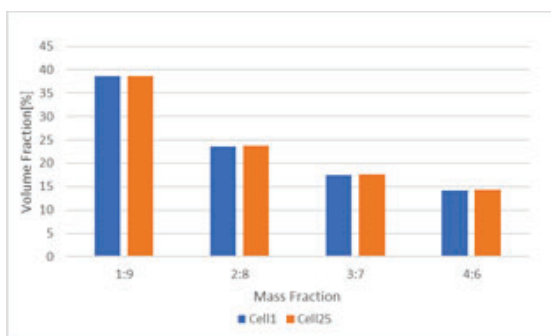


Fig. 1 CO concentration at the top and bottom of fixed bed in downflow furnace

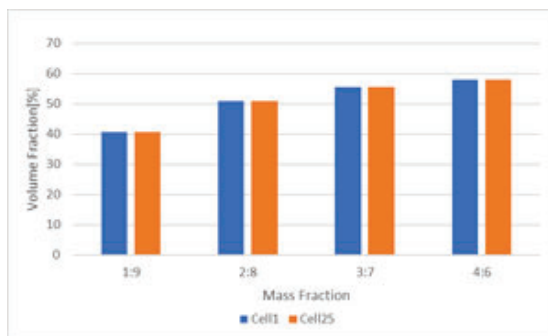


Fig. 2 Hydrogen concentration at the top and bottom of fixed bed in downflow furnace

ガス化剤として供給する水蒸気：酸素比率を変え数値解析を行った結果、定常状態における一酸化炭素濃度は水蒸気比率の増加に伴い低下するが、水素濃度は増加する傾向を示した。これは一般的な水蒸気ガス化改質の挙動と合致する。一方、固定床内の温度は高さ方向の温度分布がほとんど確認されず、定常状態における温度は 400 K 程度と一般的ではない温度まで低下する結果となり、反応速度式の温度依存性については再検討する必要があると考えられる。

次に、反応分子動力学計算によるセルロース分子の熱分解ガス化挙動について検討を行った結果を示す。

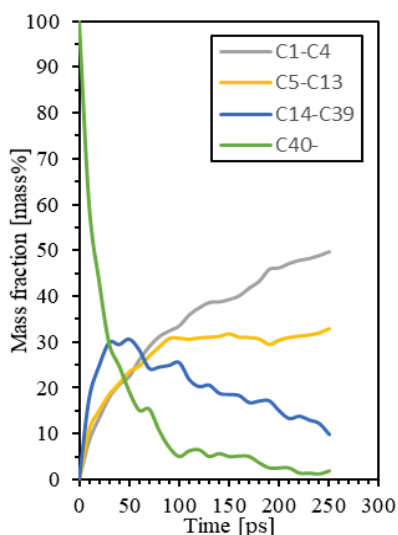


Fig. 3 Formation behavior of organic molecules at 1500 K

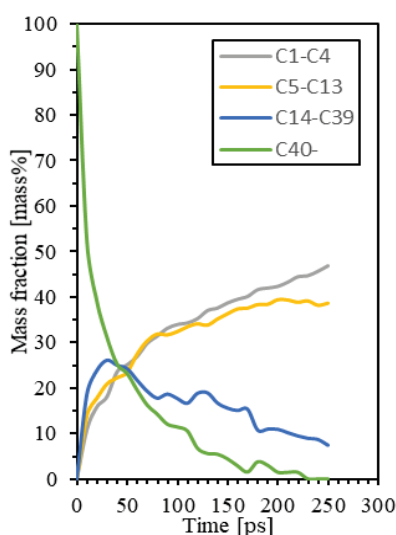


Fig. 4 Formation behavior of organic molecules at 1500K with water

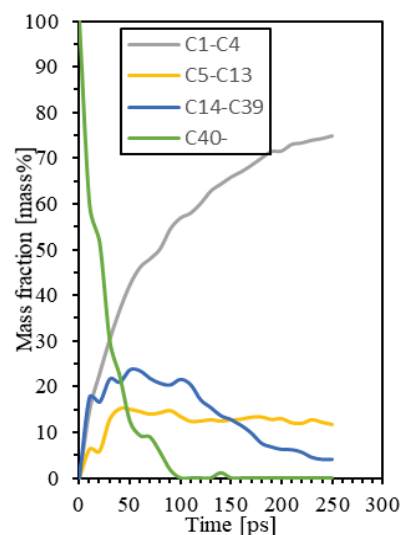


Fig. 5 Formation behavior of organic molecules at 1500K with carbon dioxide

図 3-5 に計算結果の一例を示す。1500 K における熱分解ガス化改質挙動においては、反応開始直後から炭素数 40 以上の高分子の分解が速やかに進行し、それに伴い低分子炭化水素が増加する傾向が確認された。また、水蒸気雰囲気下と二酸化炭素雰囲気下で比較した結果、二酸化炭素雰囲気下の方がより低分子化が進行する事が明らかとなった。水素や一酸化炭素等の無機ガスの生成挙動も確認しているが、こちらも二酸化炭素雰囲気の結果が最も無機ガス生成量が多くなる傾向を示し、特に水素生成挙動において実際の結果と異なる傾向を示した。この点については、さらに検討が必要であると考えられる。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 特になし

<国際・国内会議>

- ・ 特になし

<産業財産権>

- ・ 特になし

バイオガスドライリフォーミング用 噴流層プラズマリアクターの開発

Development of Fluidized Bed Type Plasma Reactor for Bio-gas Dry-reforming

小林 信介・岐阜大学・大学院工学研究科・准教授

成瀬一郎・名古屋大学 未来材料システム研究所 システム創生部門・教授

1. 研究目的

CO や H₂ は様々な工業製品の出発原料であることから、現在比較的安価なメタンを原料として水蒸気改質やドライリフォーミングなど様々な反応プロセスを用いて工業的に製造されている。特に近年では温暖化ガスである CO₂ を新たな炭素資源として有効利用する技術が注目を集めており、CO₂ から合成ガスを生成可能なドライリフォーミングが世界的にも注目を集めている。

ドライリフォーミングに関するこれまでの研究開発は触媒開発が中心で、安価な Ni 触媒については炭素析出や反応温度が高温 (850°C) であることが課題となっていた。しかし、近年 La: Ni/ZrO₂ 触媒に電場を印加することにより炭素析出することなく超低温下で合成ガスを生成可能であることが明らかにされている。ただし使用されている充填層においては触媒充填により圧力損失が大きくなることや反応装置内の触媒が局部的に高温になることが課題となっていた。

そこで著者らは充填層の代わりに流動層を利用した流動層プラズマリアクターの開発を行った。噴流層プラズマリアクターは触媒粒子とプラズマを均一に接触させることが可能な装置で、触媒とプラズマおよび反応ガスの接触率の向上に伴う反応ガス転換率の向上も期待できる。しかしながら、噴流層プラズマリアクターを用いた DMR に関する報告はなく、またプラズマの照射が触媒性状に与える影響については全く明らかにされていない。そのため、本研究では噴流層プラズマリアクターを用いて低温 DMR 実験を実施するとともに、プラズマの照射が触媒に与える影響について評価を行った。

2. 研究内容と成果

Fig.1 に本年度製作した噴流層とプラズマジェットを組み合わせた噴流層プラズマリアクターの概略図を示す。噴流層は内径 60 mm、長さ 250 mm の石英製で、ガス導入部の内径は 12.6 mm、テーパ角は 60° である。ガス導入部にプラズマノズルを挿入し、プラズマジェットによって層内触媒粒子の流動化を行った。キャリアガスにはアルゴンを用い、原料ガスであるメタンおよび二酸化炭素を枝付石英管よりガスを投入し

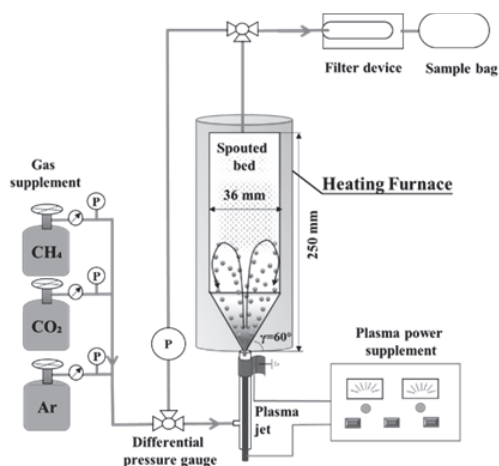


Fig.1 Schematic diagram of spouted bed plasma reactor

電極部を流通させることでプラズマを発生させている。ここでアルゴンガス流量は 1.4 L/min とし、メタンおよび二酸化炭素流量は 0.3 L/min とした。反応後の出口ガスは噴流層上部からサンプリングバックを用いて回収し、マイクロガスクロマトグラフィーによるガス分析を行った。電極には高周波電源を接続し、電圧は 0 - 12 kV まで変化させ、周波数は 20 kHz 一定とした。触媒には市販の Ni 触媒の粒径 1 mm 以下に分級し、使用した。

実験では噴流層プラズマリアクターによるガス改質の確認を行った。**Fig.2** にマイクロ GC によるガス分析結果を示す。左図はプラズマのみで原料ガスを流通させた際の出口ガスを示しており、右図は 250 °C における出口ガス組成を示している。常温においてプラズマ照射した場合、ガス改質は確認することはできず入口・出口ガス濃度の変化はまったく見られなかった。一方、250 °C に昇温した場合、層出口において水素および一酸化炭素の生成が確認でき、流動層プラズマリアクターにおいても 250 °C の低温化においても DMR が可能であった。印加電圧を上げることで収率の向上も確認された。

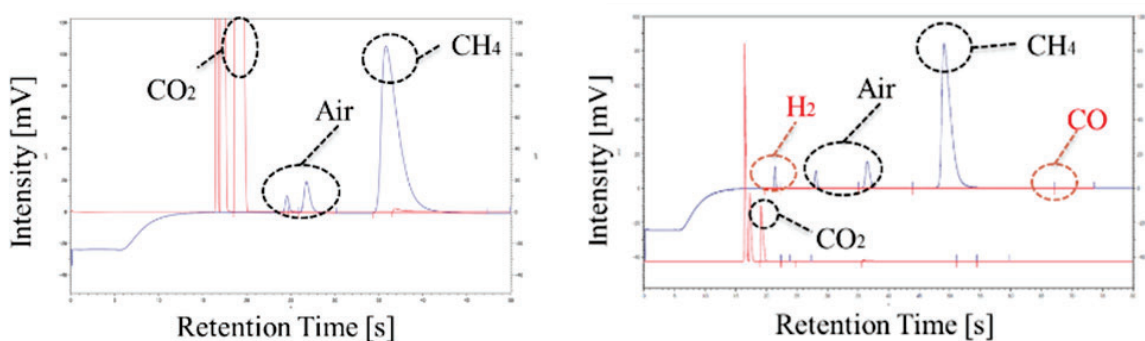


Fig.2 Produced gas compositions (Left: Normal temp, Right: 250 °C)

本実験ではプラズマ照射が触媒におよぼす影響を明らかにするため、プラズマ照射前後の触媒性状の評価（粒度分布、表面観察および XRD 解析）を行った。粒度分布および表面観察の結果から、プラズマ照射による焼結や溶融は見られず、また炭素析出も確認されなかったことから、大気圧プラズマを用いた場合においてはプラズマ照射が触媒の物理的・化学的構造変化に与える影響は極めて小さいことが分かった。また XRD の結果から化学的構造変化に与える影響も小さいことが明らかとなった。

噴流層プラズマリアクターにおいても 250 °C でメタンと二酸化炭素の改質を確認することができ、また噴流層プラズマリアクターにおいては粉化や触媒劣化を想定していたものの、本研究の条件下においてはプラズマの照射が触媒の物理的・化学的性状に及ぼす影響は極めて小さいことが明らかとなった。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 吉見良太, 小林信介, 神谷憲児, 板谷義紀, 須網暁, プラズマ噴流層を用いた低温ドライメタンリフォーミングの検討, 第 26 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム, オンライン開催, 2020 年 11 月 26 日~27 日.

生物電気化学的な窒素固定促進技術開発

Technical development for the bioelectrochemical promotion of nitrogen fixation.

栗田貴宣・国土技術政策総合研究所・下水道研究部・研究官

宮田康史・名古屋市工業研究所・プロジェクト推進室

片山新太・名古屋大学未来材料・システム研究所・システム創生部門・教授

笠井拓哉・名古屋大学未来材料・システム研究所・システム創生部門・助教

1. 研究目的

ハーバー・ボッシュ法によって莫大なエネルギーをかけて生成されているアンモニアは、日本ではそのほとんどを肥料として消費している。近年の水素需要の増加によりその貯蔵や運搬技術についても開発が進んでおり、その中でアンモニアが水素キャリアとして注目されている。効率的なアンモニア生成技術の確立が期待されており、その一つに生物学的な窒素固定技術がある。生物学的な窒素固定は工業的なアンモニア生成プロセスと比較すると非常に少ないエネルギーのみを必要とし、持続可能な開発に合っているが、生成されるアンモニア濃度は非常に低く、窒素固定微生物の活性促進が必須である。本研究では、生物学的窒素固定技術を利用した新たなアンモニア生成システムの開発のために必要な基礎的知見を得ることを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究では、環境中から窒素固定菌を集積培養し、電子伝達物質として報告されている土壌画分の一つである腐植物質ヒューミンを介して電気化学的に窒素固定能を促進させることで、生物学的なアンモニア生成技術開発を目指している。昨年度までの成果において、水田土壌から集積した窒素固定菌培養物を用いて、異なる起源のヒューミンについて窒素固定活性の効果を試験した結果、試験に用いたヒューミン 5 種全てにおいて促進効果が確認されたが、その促進効果の程度はヒューミンによって異なることを確認している。また、培養に用いた培地に SL-10 solution と vitamin solution を添加することで窒素固定活性が増加することを確認している。

昨年度は、窒素固定菌培養物内に含まれる窒素固定遺伝子についてどの微生物が窒素固定遺伝子を有しているかを把握するために、Hiseq を用いたメタゲノム解析を行ったところ、窒素固定遺伝子の一つである *nifH* を数種類検出できた。しかしながら、用いた DNA 濃度が低いこと、得られた塩基配列が短いことから、不完全なゲノム構築であり、その窒素固定微生物がどの窒素固定遺伝子を有しているかの特定には至っていなかった。本年度は、Hiseq を用いた解析で得られたゲノムデータに加え、Miseq でのゲノムデータを加えることでゲノム構築を試みた。また、*nifH* 遺伝子の定量も行った。

窒素固定微生物群集構造解析の結果、ヒューミン培養系では Firmicutes 門に属する微生物が 70%以上を占めており、そのうち Clostridiales 目に属する *Clostridium* 属、

Ruminococcus 属、*Oxobacter* 属などが主なグループであった。マイナーなグループとしては、*Sporolactobacillus* 属、*Phyllobacterium* 属、*Sphingomonas* 属、*Ralstonia* 属などが数%程度検出された。Firmicutes 門以外の微生物は古細菌である *Methanobacterium* 属が残りの 20~25%程度を占めていることを確認した。ヒューミン無添加の培養系の微生物群集構造解析の結果、*Clostridium* 属、*Pelosinus* 属、*Ruminococcus* 属などの Firmicutes 門の微生物が 90%以上を占める結果であった。ヒューミンの有無に関わらず Firmicutes 門の微生物が優占化していた理由としては、培養に用いた Ashby 培地にはマンニトールが含まれており、嫌気培養系であることが要因であると考えられる。ヒューミンの有無によって *Methanobacterium* 属の検出に大きく違いが出ており、*Methanobacterium* は水素資化性のメタン生成古細菌であるが、窒素固定を行う可能性も残る。窒素固定遺伝子の一つである *nifH* 遺伝子の定量を行ったところ、ヒューミン培養系では 16S rRNA 遺伝子に比べて非常に小さいコピー数であった (10^5 copy/ml)。また、ヒューミン無しの培養系では検出されなかった。窒素固定遺伝子のコピー数が 16S rRNA 遺伝子のコピー数に比べて非常に小さいことから、培養系内の窒素固定遺伝子が *nifH* のプライマーセットに対して感度が低い、優占種ではなくマイナーな微生物群が窒素固定を担っているなどの可能性が考えられた。

本年度は昨年度実施した HiSeq によるメタゲノム解析に加えて、Miseq によるメタゲノムデータも取得し、これらを合わせて解析することで完全なゲノム構築を試みた。しかしながら、Miseq の塩基配列でも不十分という結果となり、残念ながら異なる方法で再度検討をしなければ解析がこれ以上進まない結果となってしまった。今後のゲノム解析のためには十分量の DNA 量を必要とする解析を検討する必要があり、そのためには大量に培養する、連続運転リアクターの検討など、回分培養以外の培養を試すことで微生物解析のための準備とする予定である。最終的には、ヒューミン存在下で活性が増加する窒素固定菌についての情報を明らかにし、窒素固定促進技術の開発につなげる予定である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

本年度の外部公表は該当なし

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

本年度の外部公表は該当なし

導電・蓄電性物質を介した微生物電気共生による 有用金属回収技術の省エネルギー化

Application of microbial extracellular electron transfer on metal-biotechnology

濱村奈津子・九州大学大学院・理学研究院・准教授
大久保公貴・九州大学大学院・システム生命学府・大学院生
山下大祐・九州大学大学院・システム生命学府・大学院生
酒井ゆり・九州大学大学院・理学研究院・技術職員
片山新太・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授
笠井拓哉・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

1. 研究目的

産業の発達や電気製品廃棄物などにより環境に放出される重金属排水は、環境への汚染影響が懸念される一方で、特に資源の乏しい日本においては希少金属類を含む有用金属回収への利用が望まれている。しかし、排水中には多様な金属類が混在しているため、有害元素を固定化などにより無害化するとともに、有用元素のみを選択的に回収する省エネルギー技術の開発が必要である。金属代謝微生物は、高い基質特異性と反応性を有しており、排水のような低濃度で多様な金属が混在している場合でも、効率的な選択的回収が可能である。そこで本研究では、鉱物化による毒性元素の固定化と結晶化による有用メタルの回収を行う省エネルギー技術として、電気活性微生物に着目した新規メタルバイオテクノロジーシステムの構築を目的とする。名古屋大学未来材料・システム研究所の片山新太教授の開発した、天然の細胞外電子伝達物質である腐植物質を介した電気活性微生物培養法を活用し、代表者が確立してきた猛毒性ヒ素の低毒化やレアメタルのナノ結晶化に関与する微生物複合系における微生物電気共生系の培養を実施し、持続可能な環境浄化・レアメタル回収システムの効率化を目指す。

2. 研究内容と成果

本研究では、自然界に存在する導電・蓄電性物質である腐植物質等を介した微生物電気共生系を利用することで、省エネルギーなおかつ持続可能な環境浄化・レアメタル回収システムの構築を目指している。

本課題では特に環境中に広く分布しており汚染が懸念されている猛毒元素のヒ素(As)と、レアメタルとして半導体や難燃剤など広い用途に使われ産業価値の高いアンチモン(Sb)に着目している。ヒ素やアンチモンの毒性および移動性は、その化学形態に大きく依存し、特に反応速度の高い微生物代謝による形態変化は、**固定化による有害金属の安定化や除去・回収への応用が期待できる**。しかし、これまでに報告されている有害金属の微生物代謝では、一般的に溶解性の基質を利用する系が調べられてきており、鉱物など固体状の有害元素代謝についてはほとんど明らかにされていない。そこで本研究では、細胞外電子伝達系 (EET: Extracellular Electron Transfer) によって細胞外の基質から電子を供受して利用する微生物に着目し、電気培養系を用いて有害元素代謝能と電気化学活性を併せ持つ新規微生物群の同定を試みる。本年度は、重金属汚染環境から細胞外電子伝達系を有する微生物群の検出を目的に、重金属汚染試料を用いた電気化学培養を実施し電気活性微生物の集積培養を行うとともに、固体腐植物質が金属の固体化・結晶化に関わる微生物

の酸化還元反応に及ぼす影響を検討した。

重金属汚染試料より集積した微生物複合系を用いて、電気化学培養を実施した。その結果、カソード培養では重金属耐性鉄酸化細菌が集積し、アノード反応では高濃度の有害元素存在下で電気化学微生物の活性による電流生成が確認された。また、これら電極の集積系から、重金属代謝能を有する EET 細菌と系統的に近縁な数株を分離培養しており、現在これら分離株の電気培養及び有害元素代謝能の確認を進めている。

また、高濃度重金属汚染環境より得られた微生物複合系では、ヒ素やレアメタルの代謝活性とともに、固体腐植物質や鉄水酸化物の還元活性も確認されており、有害元素の鉄鉱物からの溶出や沈殿・吸着による固定化に影響することが示された。本微生物複合系のドラフトゲノム解析結果からは、鉄還元に関する遺伝子群の相同配列は見つかっているが、これまでに報告のあるヒ素やアンチモン代謝酵素遺伝子は検出されておらず、今後さらに遺伝子発現解析も含め有害元素代謝機構の探索を進める予定である。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- Okubo T., Yamashita D., Kashima H., Mitsunobu S., Hamamura N., Genomic and geochemical characterization of antimony-reducing microbial consortium obtained from mine tailing soil, JpGU-AGU Joint Meeting 2020, Virtual meeting, 2020年7月12-16日.
- Okubo T., Yamashita D., Kashima H., Mitsunobu S., Hamamura N., Geochemical and microbial characterization of antimony metabolism by microbial consortium obtained from stibnite mine tailing soil, 日本地球化学会 第67回オンライン年会, 2020年11月12-26日.
- 岡崎友輔, 中島悠, 井上真男, 金子博人, 志野裕亮, 峯田航, 山下大祐, 熊谷洋平, 微生物生態学の最前線, 日本地球化学会 第67回オンライン年会, 2020年11月12-26日.

(注) 別紙様式2-1はA4サイズ1頁に、別紙様式2-2は図表等を含めてA4サイズ2頁になるようにしてください。

回転式 LED ディスプレイとカメラを用いた 可視光通信システムの開発

Development of Visible Light Communication System
Using Rotary LED Display and Camera

(代表) 荒井 伸太郎・岡山理科大学・工学部 電気電子システム学科・講師
(分担) 小林 健太郎・名城大学理工学部 電気電子工学科 准教授
唐 正強、古味 利有生、中山 晃典・岡山理科大学大学院
工学研究科 電子工学専攻
(研究所担当教員) 片山 正昭・名古屋大学 未来材料・システム研究所
システム創成部門 教授

1. 研究目的

本研究では、回転式 LED 立体ディスプレイを送信機に用いた新しい可視光通信技術の開発に取り組む。本装置は、一列に並べた N 個の LED を高速回転させ、回転角度毎に異なる点滅をさせることで、映像をまるで空間に浮いているように見せることができる人間の目の錯覚を利用した技術である。この LED が点滅しながら回転する様子をカメラにより回転速度以下の速さで露光して撮影すれば、 N 個 \times 回転角度数分の点滅の変化を 1 枚の撮影画像に捉えられると考えた。つまり、撮影画像当たりに受信できるデータ量を増加させられることになり、可視光通信の高速化が期待できる。令和 2 年度は、本研究課題の根幹となるプロペラ型回転式 LED 送信機の試作機開発に注視する。

2. 研究内容と成果

図 1 にプロペラ型回転式 LED 送信機の試作機を示す。送信機はプロペラを模した回転部、ロータリーエンコーダー、ブラシレスモーター、マイコン (Arduino Nano) で構成されている。なお、ロータリーエンコーダーとマイコンは回転部の基板の背面に格納されている。回転部には 32 個の LED が縦 1 列に並んでおり、モーターによって回転する。それと連動してロータリーエンコーダーが回転し、1 度の回転毎にクロックが生成される。そのクロックに応じて、回転 1 度毎に LED が点滅するように動作する。本研究では 32 個の LED を一斉に点滅させるためにシフトレジスタを用いている。回転部が 1 度回転する間にシフトレジスタへ点滅パターンを一旦格納させ、ロータリーエンコーダーのクロックが入るタイミングでそれらを入力する構造になっている。これは、本研究で用いたマイコンの出力ピン数が少なく、マイコン単体では 32 個の LED を制御できないためである。さらに、各 LED に印加する電圧を一定にするために、シフトレジスタと LED の間にバッファを挿入している。

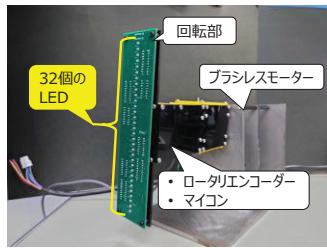
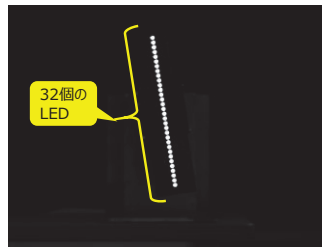


図1：プロペラ型回転式LED送信機の試作機



(a) 静止状態



(b) 回転状態

図2：回転確認実験での撮影画像

送信機の回転と LED の点滅を確認するための簡単な実験を行った。実験では送信機を 300 rpm の速度で回転させ、回転 1 度毎に変化する LED の点滅をカメラで撮影した。カメラの撮影速度は 10 fps とし、プロペラが一周する間、カメラは露光を続ける。カメラのレンズは 35 mm の物を用い、ピントは LED の点滅が認識できるように調整した。送信機とカメラの距離は 1 m であり、それぞれが向かい合うように設置した。

実験で撮影した画像を図 2 (a) と (b) に示す。図 2 (a) は送信機が静止している状態であり、図から確認できるように、カメラは 1 枚の撮影画像で 32 個の LED の点灯を捉えている。ここで、1 個あたりの LED が 1 ビットのデータを送信していると仮定すると、1 画像当たり 32 ビットのデータをカメラは受信していると見做せる。一方、図 2 (b) の回転状態では、32 個の LED の点滅が円状に残像として捉えられていることが分かる。本送信機は半周 (180°) 回転すると LED の点滅が円状になるため、1° 毎の残像が 32 bit のデータを表していると仮定すると、180° の回転で 5,760 ビット (=32 ビット × 180°) を 1 枚の画像で捉えていることになる。つまり、残像を利用することで、通信速度向上が期待できると考える。

令和 2 年度は装置の開発にあたって、装置の土台及び基板設計に注視したため、送信機試作機の完成までに時間を要し、受信システムの開発までは至らなかった。そこで令和 3 年度はこの送信機のための受信アルゴリズムの提案、及び、通信プロトコルの開発を行う所存であり、現在、「令和 3 年度名古屋大学未来材料・システム研究所共同利用・共同研究」の公募に本研究プロジェクトの継続申請中である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Z. Tang, **S. Arai**, T. Yendo, D. He, and T. Yamazato, “Sequential Maximum Likelihood Decoding Incorporating Reliability Determination for Image Sensor Communication,” *IEICE ComEX*, vol.9, no.8, pp.365-370, Aug. 2020.
- **S. Arai**, M. Kinoshita, and T. Yamazato, “Optical Wireless Communication: A Candidate 6G Technology?,” *IEICE Trans. Fund.*, vol.E104-A, no.1, pp.227-234, Jan. 2021.

<国際・国内会議>

- **S. Arai**, Z. Tang, A. Nakayama, H. Takada, and T. Yendo, “Implementation Experiment of a Rotary LED Transmitter for Improving the Transmission Rate for Image Sensor Communication,” 2020 IEEE GC Wkshps (OWC), Dec. 2020.

光無線 MIMO 通信のための高効率信号検出

Efficient signal detection schemes for optical MIMO communications

林 和則・京都大学・国際高等教育院・教授

中井彩乃・京都大学・情報学研究科・博士後期課程 3 年生

片山正昭・名古屋大学 未来材料・システム研究所 システム創成部門・教授

1. 研究目的

我が国の製造業の国際競争力を劇的に向上するとともに、国内のエネルギー消費の多くを占める製造業における省エネルギーを実現するために、工場のスマート化が注目されている。これは IoT (internet of things) のキラーアプリケーションの一つというべきものであり、工場内での安定的かつ高速な無線通信がその実現の鍵である。本研究は情報通信の立場から工場のスマート化による製造業の省エネルギー実現に資することをその目的とする。

2. 研究内容と成果

現在の工場には無線 LAN などの電波を使用した多くの無線通信システムが導入されており、無線資源がすでに逼迫した状況にある。工場を更にスマート化するために、例えば、全ての切削加工ビットにセンシングと無線通信機能をもたせたり、全ての回転機械の軸受に 3 軸加速度センサを設置して無線通信により振動データを取得したりするといった状況を考えると、電波以外の無線通信の導入が必要不可欠である。光無線通信はその最も有力な候補である。光無線通信には主にレーザーを用いるものと LED を用いるものがあるが、人と機械が混在する工場のような環境では安全性の面から後者のほうが望ましい。一方、LED のように光が拡散する送信素子を用いる場合には送受信機間の距離の増大に伴って受信信号電力が減少するため、工場での応用に必要とされる通信距離や伝送速度を確保するためには送信側の光変調器と受信側の光復調器を複数用いる MIMO 通信が必要になると考えられる。通常電波を利用する MIMO 通信では送受信アンテナ素子数を増やすことで通信路容量が増大することが知られており、光無線 MIMO 通信においても光変復調器の数を増やすことで伝送速度の向上が期待される。一方、大規模 MIMO 通信システムでは、一般に信号検出処理に要する計算量が大きくなり、特に高速伝送が求められる光無線 MIMO 通信ではその問題が深刻になる。

本研究では光無線 MIMO 通信の通信路行列が通常無線通信における畳み込み通信路行列に類似した構造 (テプリッツ構造をもつ帯行列) を有することに着目し、無線 LAN や移動体通信システムなどで広く採用されている周波数領域等化のアイデアを利用することを検討した。具体的には、等間隔で直線上に並べた光変調器からなる送信光変調器アレイと、同様に等間隔で直線上に並べた光復調器からなる受信光復調器アレイで構成される光無線 MIMO 通信システムにおいて、送信光変調器アレイの両側に通信

路の特性で定まる適切な数の光変調器を追加することで、空間領域のサイクリックプレフィックスを実現し、これによって通信路行列の構造を巡回行列に変換する。巡回行列は離散フーリエ変換(DFT)行列で対角化されることが知られており、DFTは高速フーリエ変換(FFT)のアルゴリズムで効率的に計算可能であるため、この性質を利用することで、従来の空間領域での信号検出法では光変調器を N としたときに $O(N^3)$ の計算量が必要であったものを、空間周波数領域での提案信号検出法では $O(N \log N)$ にまで削減することが可能になった。提案法は従来法に比べて追加の光変調器が必要であるという欠点があるが、信号検出にかかる計算量が問題となる大規模 MIMO 通信ではその影響が相対的に小さくなるため、提案法は特に大規模光無線 MIMO 通信に適した手法であると言える。

提案法の特性を明らかにするために、計算機実験によりビット誤り率(BER) 特性を評価した。光変復調アレイのサイズを $N=128$ 、送受信機間距離を 50m としたときの、従来法及び提案法の BER 特性を図 1 及び 2 に示す。それぞれの図において、“without equalization” は MIMO 信号検出を行わず、各光復調器で受信した光から対向する光変調器の信号を復調したときの特性を表しており、その値が非常に大きくなっていることから複数の光変調器からの信号が干渉する形でそれぞれの光復調器に到達していることが分かる。また、“ZF” と “MMSE” はそれぞれゼロフォーシング基準と最小平均 2 乗誤差基準の MIMO 信号検出を表すが、いずれも図 1 と 2 でほぼ同等の BER 特性となっていることが分かる。次に、図 3 に光無線 MIMO のサイズ N に対する提案法と従来法の要求演算量（オーダー）の比較を示す。 $N=128$ のときに提案法の演算量は従来法の $1/1000$ 程度となっており、大幅な計算量削減が達成されている。

以上より、提案法は BER 特性を劣化させることなく大幅に計算コストを削減し、光無線 MIMO 通信システムの省エネルギー化に成功している。さらに、提案法は光無線 MIMO 通信の高速化を可能にするものであり、それによってもたらされる工場のさらなるスマート化によっても製造業の省エネルギー実現に貢献することが期待される。

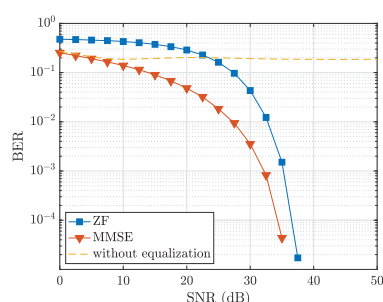


図 1：空間領域信号検出法(従来法)の BER 特性

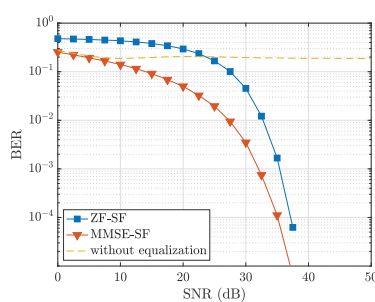


図 2：空間周波数領域信号検出法(提案法)の BER 特性

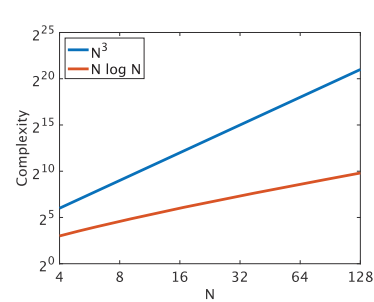


図 3：計算量の比較 (提案法： $N \log N$, 従来法： N^3)

【研究成果の公表状況】

- ・ 中井彩乃, 林和則, 中村哲也, ベンナイラ シャドリア, 片山正昭, 光無線 MIMO 通信のためのサイクリックプレフィックスを用いた空間周波数領域信号検出法, 第 65 回システム制御情報学会研究発表講演会 (SCI'21), オンライン開催, 2021 年 5 月 26 日 ~ 28 日 (発表予定) .

WebGIS 型セマンティックモデルへのバイオマスモデルの導入

Installation of Crop Model to Web-GIS type semantic model

山崎由理・東京農業大学・地域環境科学部・助教

岡澤 宏・東京農業大学・地域環境科学部・教授

関山絢子・東京農業大学・地域環境科学部・准教授

林 希一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

本研究では「誰でも簡単にビッグデータによってバイオマス評価が行える」をモットーに、生態系サービス評価ツールである最新の WebGIS 型セマンティックモデルにバイオマスモデルを取り入れ、バイオマスエネルギー等に関する研究に資することを目的とした。

近年の気候変動や人口増加、災害の激甚化を背景に、さまざまな環境の変化に伴うバイオマス量や品質の変化予測が重要視されており、作物モデルの構築が世界各地で進められている。しかし、多くの作物モデルは専門的な知識が必要な場合が多く、農家や自治体が利用することは難しい。スペインのバスク気候変動研究所 (Basque Centre for Climate Change, BC3) が開発した k.LAB は AI による生態系サービス評価のための WebGIS 型セマンティックモデルのシステムプラットフォームの名称であり、ARIES (Artificial intelligence for Ecosystem services) プロジェクトとして知られている (<http://aries.integratedmodelling.org>)。k.LAB に備わった Global model には、生態系サービスに関連する供給サービス、調整サービス、文化サービス等の一部の解析をグローバルに行うことができ、既に組み込まれている土壌侵食、洪水予測モデルなどの複数のモデルを統合評価することが可能となっている。そして、2019 年 10 月に大規模な update が行われ、一般公開が行われた。本研究では、世界で広く利用されているバイオマスモデルである DSSAT (Decision Support System for Agrotechnology Transfer), APSIM (Agricultural Production Systems siMulator), AquaCrop 等をベースとしたモデルの導入を検討した。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

2020 年度の研究では、既存の作物モデルのうち AquaCrop の構成を確認した。AquaCrop は FAO の Land and Water Division が開発した作物生長モデルであり、天水および灌漑畑の水生産性の向上を目的としている。AquaCrop は 2009 年に公表されて以来、世界各地のさまざまな農業環境条件で使用されている。

AquaCrop で使用されている「水に対する収量推定」の基本的な関係式は以下の式 (1) で示される。

$$\left[\frac{Y_x - Y_a}{Y_x} \right] = K_y \left[\frac{ET_x - ET}{ET_x} \right] \quad (1)$$

ここで、 Y_x は最大可能収量、 Y_a は実際の収量、 ET_x は最大可能蒸発散量、 ET は観測された蒸発散量であり、 K_y は相対的な収量損失と蒸発散量の減少との比例係数である。この式 (1) をベースとして、最終的な収量だけでなく、日単位での作物生長と水管理のシミュレーションが可能となっている。

このとき、AquaCrop では作物の成長量を判断する指標として Canopy Cover (CC) を適用している。作物の成長程度や光合成・蒸発散量などを示す指標には、葉面積指数 (LAI) が用いられることが多いが、非破壊的手法で広範囲かつ自動的な連続測定は困難であり、作物モデルのような地域単位あるいはグローバル単位でのシミュレーションには適していない。一方、CC は衛星センサーの正規化植生指数 (NDVI) から推定することが可能である。ただし、近年農業分野での利用が注目されている無人航空機 (UAV) で取得した NDVI による CC の推定に関する研究事例はほとんどみられない。一般的に衛星画像の解像度は 10m 以上であり、画像内に雲が映り込んでしまうなど年間で取得できるデータ数が少ないのに対し、UAV では 0.10m 未満の解像度の画像を連続的に取得できるため、特定の圃場や地域において高頻度に CC を推定することが可能となる。

この研究では、北海道のラッカセイ試験圃場において UAV 撮影を行った。使用した機体は Phantom 4 Pro (DJI : RGB 画像を取得) および Inspire 1 (DJI) + Sequoia (Parrot : マルチスペクトル画像を取得) であり、2019 年 7 月 31 日～8 月 1 日に調査を行った。取得した画像は Pix4D Mapper (Pix4D) を用いてオルソモザイクおよび NDVI 画像を作成し、ArcGIS Pro 2.3.0 (ESRI) で CC および NDVI の値を取得した。なお、RGB 画像およびマルチスペクトル画像の地上解像度はそれぞれ 1.3 cm および 5.9 cm であるが、ここでは地上解像度を 0.5 m, 1.0 m, 2.5 m, 5.0 m および 10 m に変更し、各解像度の CC および NDVI の値を比較した。

まず、0.10 m～10 m の解像度において NDVI は CC と強い線形の相関関係が得られた ($R^2=0.88\sim0.99$; $p<0.001$)。両者の関係から得られた回帰式の傾きは 1.06～1.11 であり、切片は 0.247～0.250 と解像度による変化は小さかった。また、共分散 (ANCOVA) の結果からも UAV 画像の解像度は NDVI と CC の関係に有意な影響を与えないことが示され、UAV 画像を用いた CC 推定が可能であることがわかった。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- KE ZHANG, HIROMU OKAZAWA, YURI YAMAZAKI, KIICHIRO HAYASHI, and OSAMU TSUJI, Relationship between NDVI and Canopy Cover sensed by small UAV under different ground resolution, International Journal of Environmental and Rural Development, in press

<国際・国内会議>

- KE ZHANG, HIROMU OKAZAWA, YURI YAMAZAKI, KIICHIRO HAYASHI, and OSAMU TSUJI, Relationship between NDVI and Canopy Cover sensed by small UAV under different ground resolution, International Conference of Environmental and Rural Development, online, 2021/3/5-2021/3/6

地熱導入ポテンシャル評価を活用した地域施策への活用手法の検討

Development of method for utilizing geothermal development potential evaluation to regional policy and planning

研究代表者・村山 武彦 東京工業大学 環境・社会理工学院 教授

研究分担者・林 希一郎 名古屋大学未来材料・システム研究所 教授

錦澤 滋雄 東京工業大学 環境・社会理工学院 准教授

長岡 篤 東京工業大学 環境・社会理工学院 特別研究員

長島 匠 東京工業大学 環境・社会理工学院 博士課程

研究所担当教員・林 希一郎 名古屋大学未来材料・システム研究所 教授

1. 研究目的

本研究では、現在地熱開発に意欲的かつ資源を有する 18 自治体を対象に地域の自立性を加味した地熱導入ポテンシャルと自治体内の現在の電力需要との比較を行い、地域施策への活用手法の検討を行った。

2. 研究内容と成果

現在地熱開発に意欲的な自治体を対象に地域の自立性を加味した地熱導入ポテンシャルと自治体内の現在の電力需要との比較を行った。

【手法】

対象地域とする市町村は、本研究の事前に行った質問表調査及び、地熱賦存量の情報から 18 市町村とした。地熱導入ポテンシャルの算定においては、環境省が行っている地熱導入ポテンシャル算出の手法を踏襲しつつ、新たに「温泉地からの一定距離」についての社会的条件を加味し、複数のシナリオについて GIS データを用いた分析・考察を行った。

続いて、算出した導入ポテンシャルの評価として「想定される地熱導入ポテンシャルから得られるエネルギーは対象市町村のエネルギー自給にどの程度寄与するのか？」との観点から、地熱導入ポテンシャルと自治体内の現在の電力需要について比較を行った。またより具体的な活用を想定するため、対象自治体の内から 2 自治体を選定し、実地による地熱開発の経緯、自治体ヒアリングによる今後の地熱資源活用の意向について詳細な調査を行った。この調査結果から導かれた公共施設、観光業へのエネルギー活用限定した年間電力需要と地熱導入ポテンシャルとの比較も併せて行った。これらの検討から、地熱開発における対象自治体間の傾向分析、傾向から考えられる課題について検討を行い、地熱導入ポテンシャルを活用した今後の地熱活用施策について考察を行った。

【得られた結果】

地熱導入ポテンシャルの算出においては、現行の環境省評価では考慮されていない「温泉地からの距離」を導入した結果、環境省の見解から推察される指標においても、地熱導入ポテンシャルが最大4割程度減少することが確認された。これまでの事例研究で指摘されていた自治体。選定自治体は現在地のリスクを可視化する1つの指標として使用できる可能性がある。

電力需要との比較の観点においては、地熱導入ポテンシャルを電力として活用することができた場合に多くの自治体が、域内全体の電力需要あるいは、公共施設分野や観光業分野での電力需要を上回る可能性が示された。一方で公共施設などの限定的な電力需要を上回ることができない自治体も存在した。本研究は現在地熱開発に対して積極的な意向を示す自治体を対象として行ったものであり、一部の自治体がこのような意向に反してエネルギー自給可能性が低い結果を得たことは、地熱賦存量を有する自治体が賦存量情報だけでなく、環境・社会的条件に関する情報を合わせて得られる仕組みが今後地熱開発に重要であることを示唆している。

多くの自治体の地熱導入ポテンシャルが電力需要を上回る為には、今後も規制緩和を想定しにくい国立公園より温泉地からの距離の条件設定が重要になってくると考えられる。特に地熱導入ポテンシャルの傾向分析の結果から対象18自治体中、14自治体は温泉近隣地の影響を受けているため、設定次第では地熱導入ポテンシャルの改善が見込まれやすい地域であると考えられる。また、市町村全体の電力需要を満たせなかった自治体のうち、約6割が観光業、約7割が公共施設への電力需要を上回ることが示されており自治体によっては用途を限定したポテンシャル活用策を検討する方法も想定される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 長島 匠,村山 武彦,長岡 篤,錦澤 滋雄 (2021), 環境・社会的条件を考慮した地熱導入ポテンシャルと地域内電力需要との比較分析,計画行政, (審査中)

森林バイオマスエネルギー利用計画支援のための情報技術を応用したマルチスケール持続可能資源賦存量評価

Assessment of sustainable resource potential in multiple scales to support forest biomass energy utility planning applying information technology

町村 尚・大阪大学・大学院工学研究科・准教授

松井孝典・大阪大学・大学院工学研究科・助教

大場 真・国立環境研究所・社会環境システム研究センター・室長

林 希一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

森林バイオマスエネルギーの利用は脱炭素化に加え、地域資源の有効活用に寄与し、導入拡大が望まれる一方、資源と環境の持続可能性を考慮した計画策定の困難さが障害となっている。このため森林の持つ多様な生態系サービスを考慮し、林分ごとの特性に応じた持続可能な資源利用が必要であるが、広域でおこなわれる資源賦存量評価と林分スケールの利用可能量は必ずしも一致しない。そこで本研究は情報技術を応用し、広域森林資源賦存量と林分スケール持続可能資源利用可能量の推計手法を開発し、地域における森林バイオマスエネルギー利用計画策定を支援することを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究は①データ収集、②現地調査、③マルチスケール資源量推計で構成され、今年度は①地理・環境データ、森林簿、UAV 観測データ収集、②現地調査、③資源賦存量推計モデル開発を計画した。現地調査・データ収集の一部は感染症拡大下の旅行制限によって実施できず、主として③の林分スケール及び広域スケールの森林バイオマス推定モデルの開発を行った。

＜林分スケールのバイオマス推定＞

R2 年度までに、UAV 観測点群データを用いた林分スケールの評価（樹種及びバイオマス推定）手法開発は進んでいる。今年度は点群データから計算される森林キャノピーモデル（CHM）を用いた立木個体のバイオマス推定モデルとデータ処理プロセスの改良をおこなった。最終的な立木材積 V (m^3) の推定モデルは、次式となった。

$$V = b' \frac{z_N}{N} \left[(N - 0.5) z_N - \sum_{i=1}^{N-1} z_i + 1.718N(H - z_N) \right], \quad (1)$$

ここで z_i は立木 CHM の樹頂から i 番目のセルの樹頂点からの鉛直距離、 N は CHM セル数、 H は樹高 (m)、 b' は経験的パラメータ (m) である。

＜広域スケールのバイオマス推定＞

衛星搭載の合成開口レーダー（SAR）は、広域バイオマス推定の有力な情報源である。

L バンド SAR によるクロス偏波後方散乱係数は葉群による体積散乱を反映するが、既往研究より現存量 100 tdw/ha 程度以上の森林では信号が飽和して、現存量を推定不能であることが報告されている。これは密な林分では、樹頂部に新たな葉群を形成しながら下部の葉が枯死することで、ほぼ一定の葉面積を保ちつつバイオマス成長する現象を意味している。式(1)を簡略化した材積モデル（次式）では、葉群に相当する z_N および \bar{z}_i 一定の条件下でも枝下高($H - z_N$)の延長によって材積が拡大することがわかる。

$$V = b'z_N[z_N - \bar{z}_i + 1.718(H - z_N)], \quad (2)$$

一方、フルポラリメトリック SAR データの成分分解（Pauli 分解）によって、二回散乱成分 β と体積散乱成分 γ は、次式で表される。

$$\beta = (|HH - VV|)/\sqrt{2} \quad \gamma = (HV + VH)/\sqrt{2}, \quad (3)$$

森林における二回散乱は地面と樹幹の連続表面散乱による後方散乱であるため、式(2)の枝下高と正の相関が予測される。葉群による体積散乱は地面までの透過エネルギーを減少させるため、体積散乱と二回散乱の交互作用を含む現存量 v (m^3/ha) の重回帰モデルを、高山市調査サイト付近の森林簿第 1 樹種ヘクタール材積を教師として次式のように同定した ($N=37$)。使用した SAR 後方散乱データは、全球 25 m 分解能 ALOS-2/PALSAR-2 モザイクデータセット（2015 年観測）である。

$$v = 0.2619\beta - 2.977 \times 10^{-5}\beta\gamma + 276.6 \quad (4)$$

RMSE と R^2 はそれぞれ、105.8 m^3/ha と 0.40 であった。このモデルにより、調査サイトを含む 137~138°E、36~37°N の森林現存量マップ（図 1）を作成した。領域内の現存量平均値および中央値はそれぞれ、350.1、332.9 m^3/ha であった。今後は教師データを広く収集し、 γ による疎な森林の推定モデルとシームレスに接続するモデルを探索する。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Machimura, T., Fujimoto, A., Hayashi, K., Takagi, H., Sugita, S., A Novel Tree Biomass Estimation Model Applying the Pipe Model Theory and Adaptable to UAV-Derived Canopy Height Models. *Forests*, 12, 258, doi:10.3390/f12020258 (2021-02).

<国際・国内会議>

- 町村尚, 林希一郎, 杉田暁, 高木洋明, パイプモデル理論を応用した UAV 観測樹冠高モデルによる立木材積推定法, 日本農業気象学会 2021 年全国大会, オンライン, 2021/3/18-31.

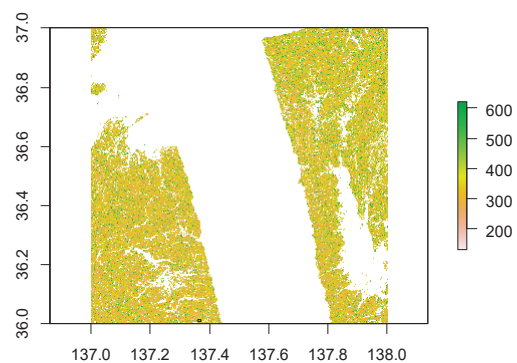


図 1 森林現存量 (m^3/ha) マップ (137~138°E、36~37°N、中央の空白は SAR 画像モザイク処理におけるデータ空白域)

超低消費電力無線通信システムに向けた受信アンテナ

Receive antennas for super low power consumption wireless systems

齋藤将人・琉球大学・工学部・准教授

和田啓祐・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 2 年

竹田一貴・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 1 年

岡田啓・名古屋大学・システム創成部門・准教授

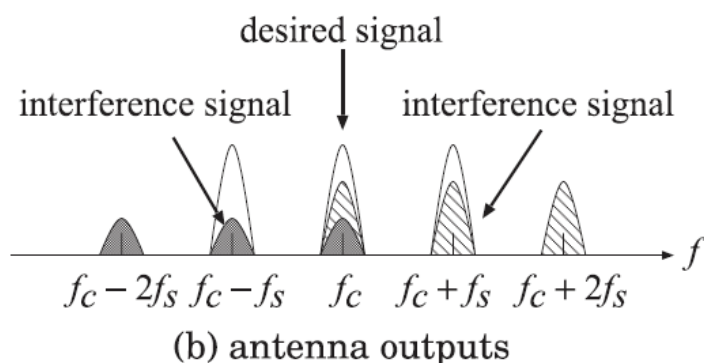
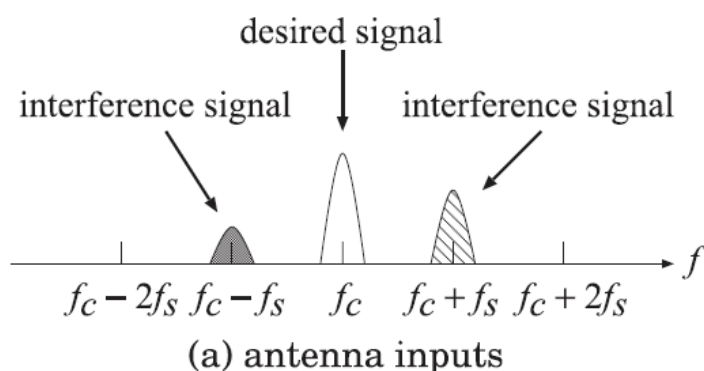
1. 研究目的

本研究は、無線通信システムに用いられる受信アンテナの省電力化に関する研究である。室内通信や移動体通信では、無数の信号が受信アンテナに到来しているが、現状はそれらがランダムに足し合わされた後の信号を利用している。本研究では、これら多数の信号を同位相で合成する受信アンテナシステムの実現を目的とする。これにより、到来信号の受信電力が微弱であって、従来の方法では通信不可能な環境であっても、本アンテナシステムによる大幅な利得により、通信を可能とさせられる。加えて、本アンテナシステムにより、所要品質を満足するために必要な受信信号電力を大幅に低減し、現状の無線通信システムをより省電力で利用可能とすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

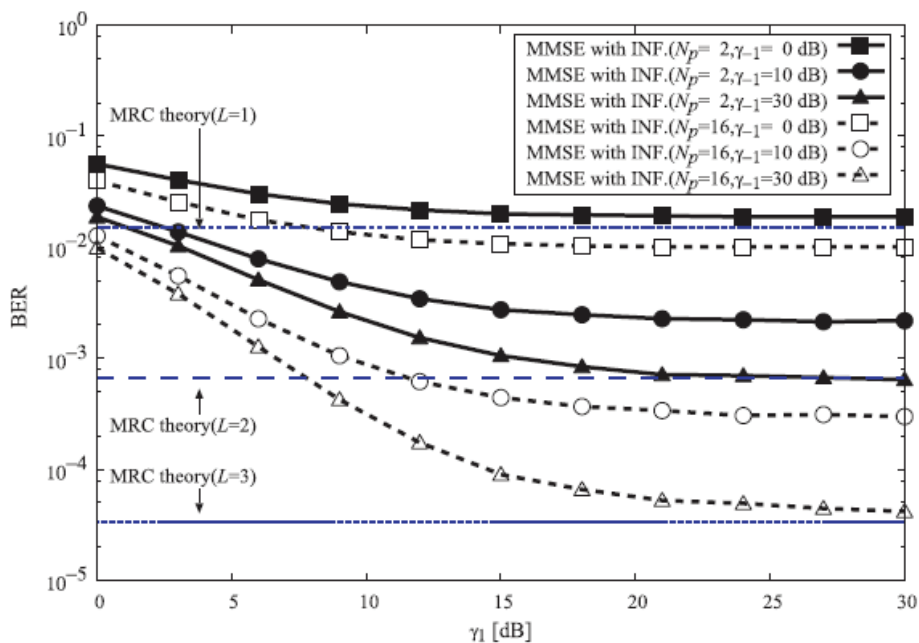
本年度は、研究代表者が提案しているアンテナパターン多重技術を受信アンテナに用いた場合における、受信ダイバーシチについて計算機シミュレーションを用いて特性評価を行った。

アンテナパターンは、直流と $\pm fs$ の周波数成分を持つ正弦波を加えた時間関数を想定した。周波数 fs を十分大きくとると、アンテナパターンの各周波数成分は互いに直交するため、仮想的に 3 個の受信アンテナを持つことと同等の受信信号が得られる。通常、ESPAR (Electrically Steerable Passive Array Radiator) アンテナを用いてアンテナパターン多重を実現するため、給電素子数を増やすことなく仮想アンテナ数を増加できる。このような作用により、ダイバーシチ利得を得ながら、アンテナに係る消費電力を低減する。一方で、右図(a)のように、所望信号の搬送波周波数 fc に対して、 $\pm fs$ 周波数が異なる位置に干渉信号が到来する場合、多重アンテナパターンの作用により、受信信号スペクトルは右図(b)のようになる。すなわち、所望信号は、本来の周波数 fc と $fc \pm fs$ の周波数に分散するためダイバーシチブランチを形成する。ところが、干渉信号もアンテナパターンの作用により、 $\pm fs$ 周波数が異なる帯域に成



分が分散される。この分散された成分は、所望信号成分と重なるため、そのまま受信すると所望信号の特性劣化につながる。そこで、本研究では、参照信号と受信信号との平均二乗誤差に関して MMSE (Minimum Mean Square Error) 規範に基づく干渉除去法を提案した。

変調方式を BPSK (Binary Phase Shift Keying) とした場合における SIMO (Single Input Multiple Output) 通信について、計算機シミュレーションを用いたビット誤り率特性を求めた (右図)。ここで、横軸は一方の干渉信号と所望信号との信号



対干渉電力比 SIR (Signal-to-Interference power Ratio), 縦軸はビット誤り率を表している。到来パス数(N_p)を 2 および 16 とし、もう一方の干渉信号と所望信号との SIR を 0 dB, 10 dB, 30 dB とした。図より、到来パス数が増加することにより、誤り率が低減されていることから、パスダイバーシチ利得が確認できる。また、到来パス数が十分に多い($N_p=16$)場合、提案 MMSE 干渉除去法により、干渉波数が 2 (この条件では、最大の干渉波数) であっても、それぞれの SIR が 10 dB 程度であれば、約 10^{-3} のビット誤り率が得られることが分かる。本検討では、誤り訂正符号を採用していないが、誤り訂正符号と組み合わせることにより、実用に耐えうるビット誤り率特性が得られるものと予想される。干渉電力が小さい、すなわち SIR が大きい場合、パス数が 16 であると、独立したアンテナ 3 本と同様の誤り率が得られることが分かる。ESPAR アンテナを用いる場合、無給電素子は、給電素子から半波長以内に設置するため、3 素子線形アレイアンテナよりもアンテナサイズを小型化可能であり、給電素子数も 1 本に低減できる。本研究では、アンテナパターン多重方式により、良好なビット誤り率を達成しつつ、小型・超低消費電力化可能な受信アンテナの実現技術に関する基礎的な道筋を示した。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Nobuhide Kinjo, Masato Saito, Diversity Reception and Interference Cancellation for Receivers Using Antenna with Periodically Variable Antenna Pattern,” IEICE Trans. Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences, E104-A-1, pp. 253-262 (2021-1).

<国際・国内会議>

- 齋藤将人, アンテナパターン多重による大規模出力・低コスト受信アンテナに関する研究, 電子情報通信学会アンテナ・伝播研究会, 那覇市ぶんかテンブス館, 2020年10月2日。

<産業財産権>

- 出願審査請求, 送信装置および受信装置, 特願 2018-001547, 2020年9月10日。

ソフトウェア無線を用いた流星バースト通信の 高効率化に関する研究

A Study on Performance Improvement of Meteor Burst Communications using
Software Defined Radio

和田忠浩・静岡大学・学術院工学領域・教授
岡田啓・名古屋大学・システム創成部門・准教授

1. 研究目的

流星が地球の大気圏に突入する際、大気との摩擦により電離気体柱(流星バースト)が発生する。流星バースト通信(Meteor Burst Communications: MBC)とは、この流星バーストによる低 VHF 帯電波の反射現象を利用した見越し外通信であり、最大 2000km 離れた通信局間で、大規模なインフラを必要とせずデータ伝送を実現できる。そのため MBC は大量のデータ伝送を必要としない、環境観測や気象観測システムなどに応用されている。現在、赤道地域での MBC の利用を目指し、インドネシアで実験を開始している。近年、ソフトウェア無線機(Software Defined Radio: SDR)が急速に発展し、その利用により通信システムの改善が期待できる。本研究では、SDR に基づいた MBC システムの性能の高効率化に関して検討する。

2. 研究内容と成果

SDR は、ハードウェアに変更を加えずソフトウェアの書き換えのみで、希望する通信システムを容易に構築できる無線機である。SDR による MBC システムの開発では汎用 PC の利用が望ましく、SDR 開発ツールとして GNU Radio を用いる。本ツールを用いた MBC モデムを GMM (GNU-Radio Modem for MBC) と名付ける。

GMM 開発の重要な課題の 1 つに、PSK 信号の最適受信に用いられるルートレイズドコサイン(Root Raised Cosine: RRC)フィルタの実装が挙げられる。RRC フィルタには直線位相が求められ、その実装は FIR 構成に基づくものとなるが、その結果、信号処理に多数の積和演算が必要となる。しかし流星バースト通信路は一般に数百ミリ秒程度しか持続できず、その間に一連の packets 伝送を完了させなければならないため、少ない演算量でフィルタを実現すると共に、浮動小数点信号入力に対しても安定に動作をするフィルタ構成を提案する必要がある。本研究では、そのようなフィルタとしてカスケード型再帰的(Cascaded Recursive: CR) FIR フィルタによる RRC フィルタ構成ならびに、リセッタ付き CR-FIR を提案する。

CR-FIR フィルタ構成では、フィルタのインパルス応答を高々 M 次の区分的多項式と仮定することで、その伝達関数を $H(z) = H_{M+1}(z)/(1 - z^{-1})^{M+1}$ と表現できることに着目する。その結果、伝達関数を $H_{M+1}(z)$ と積分器のみで表し、さらに $H_{M+1}(z)$ を RRC フィルタ特性に基づいたエルミート補間で近似することで、極めて少ない乗算数でフィルタ特性

を実現する。

この CR-FIR フィルタ構成には再帰的処理が含まれるため、浮動小数点入力に対して誤差が蓄積し、動作が不安定となることが確かめられた。そこで、安定性を確保するために設計フィルタにリセッタを付与することを提案する。提案方式では CR-FIR フィルタを 2 組用意し、各積分器を半周期ずらすよう設置し、出力を得る際に各フィルタを周期毎にリセットすることとする。

図 1 に設計フィルタのインパルス応答を示している。ここで設計フィルタのタップ数はわずか 9 である。本図より、設計フィルタのメインローブが、理想 RRC フィルタとほぼ同様の特性を示している。図 2 に示す周波数特性より、メインローブはほぼ理想フィルタと同等の特性が得られる一方、サイドローブでやや大きめの値を持つことが分かる。これにより、設計フィルタは受信側で利用すべきものであることが分かる。図 3 に受信側に設計フィルタを用いた場合の PER 特性を示す。この図より、設計フィルタを利用してほぼ同様の通信性能が得られることが分かる。これらの結果より設計フィルタは計算量を大幅に削減しても良好な通信性能が得られ GMM の高効率化につながる。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・大森森春, 椋本介士, 和田忠浩, “GNURadio を用いた流星バースト通信用無線機における RRC フィルタの実現について,” 電子情報通信学会技術研究報告ワイドバンドシステム研究会, オンライン開催, 2020 年 12 月 15 日
- ・和田忠浩, 椋本介士, その他, “赤道地域と 南極地域の流星バースト通信特性の比較,” 電子情報通信学会技術研究報告ワイドバンドシステム研究会, オンライン開催, 2020 年 7 月 21 日

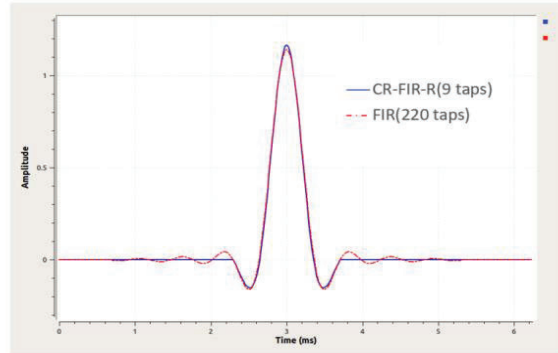


図 1 設計フィルタのインパルス応答

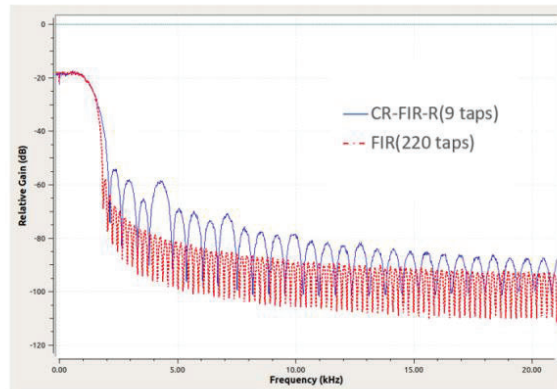


図 2 : 設計フィルタの周波数特性

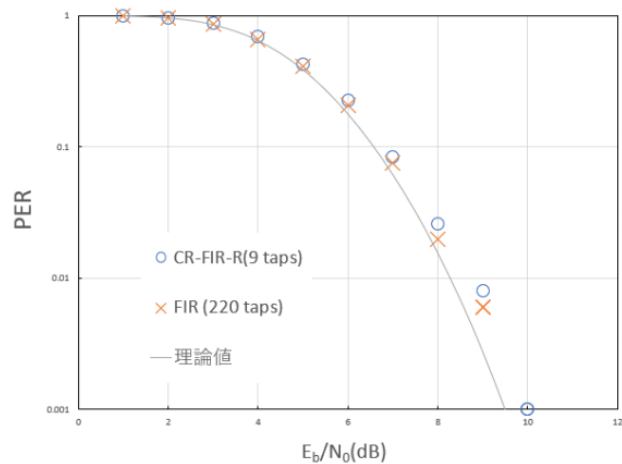


図 3 : 設計フィルタの通信性能

周辺環境データを活用したシェアリング自動運転タクシーの研究

Shared autonomous taxi systems based on data from environment perception of autonomous taxis

Peng Cao · Southwest Jiaotong University, School of Transportation and
Logistics · 准教授
三輪富生 · 名古屋大学 · 未来材料 · システム研究所 · 准教授

1. 研究目的

将来, 交通管理システムと接続されたコネクティッドカーによる道路交通サービスが実現すると考えられる. 特に, 自動運転車が広く普及した場合には, 道路上の車両の多くは自動運転タクシーになると考えられる. これら車両は, 周囲の車両や障害物, 走行する道路の交通流などを計測する多様なセンサーが搭載されており, それによって得られた情報を活用することで, より効率的な交通流管理が可能になると考えられる. しかしながら, 多様なセンサーを搭載した車両, もしくはセンサーデータを交通流管理のために使用できる車両の構成割合は 100%とはならない. このため, その他の一般車との混在割合を考慮しつつ, 手法の妥当性を評価する必要がある.

本研究では, 車両周辺環境データが利用できる車両が交通流に占める割合を考慮しつつ, 多様なセンサーデータを活用した交通状況の推定手法を構築することを目指す.

2. 研究内容と成果

今年度は, コネクティッドカーの走行動態および周辺車両の移動軌跡, および路側観

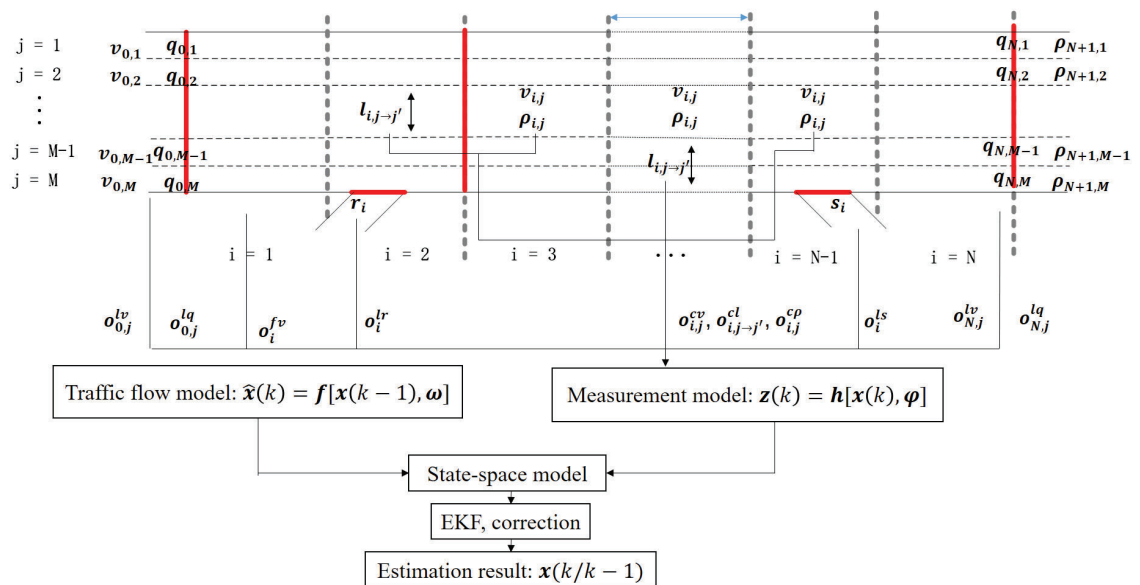


図 車線別走行速度推定モデルのフレームワーク

測データを組み合わせて、車線別走行速度を推定する手法を検討した。検討した手法は拡張カルマンフィルター（EKF）であり、観測データをマクロ交通流モデル、および交通流測定モデルを介し、さらに EKF によって将来の車線別速度および交通密度を推定することができる（図）。

本年度の研究では、米国カリフォルニア州の高速道路 I-80 で収集されたオープンデータである、NGSIM データセットを用いる。このデータには、HOV レーンを含む 6 車線の道路で計測された、詳細な車両軌跡データが格納されている。

提案手法による交通状態の推定結果を表に示す。ここでは、コネクティッドカーの混入割合を 1% から 5% まで変化させている。表から分かるように、観測値の平均値等をそのまま用いるより（SA+ICVD）、提案した EKF を用いることで、走行速度の推定精度が大幅に改善することが分かる。しかしながら、交通密度の推定精度はそれほど向上しなかった。

今後は、交通密度の推定精度を向上させる目指し、車線別車両分布の時空間変化を推定する方法を検討する予定である。

表 提案モデルによる速度と交通密度の推定結果

scheme	penetration	speed		density	
	rate of ICVs	RMSE	MAPE	RMSE	MAPE
SA+ICVD	1%	7.62	51.6%	0.0402	71.6%
	3%	3.31	14.3%	0.0280	37.4%
	5%	1.81	4.8%	0.0173	19.5%
EKF+ ICVD+FDD	1%	2.34	16.7%	0.0317	58.1%
	3%	1.69	8.8%	0.0255	36.9%
	5%	1.52	6.5%	0.0170	23.5%
EKF+ ICVD+ FDD+PVD	1%	2.18	15.3%	0.0271	53.3%
	3%	1.67	8.5%	0.0239	34.5%
	5%	1.53	6.6%	0.0163	22.7%

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Cao, P., Zhang, Z., Miwa, T. and Liu, X.: Estimating freeway Lane-level traffic state with intelligent connected vehicles equipped with ranging sensors, 2021 World Transport Convention, (投稿中)
- Cao, P., Sun, J., Miwa, T. and Liu, X.: Real-time estimation of lane-based queue lengths on expressways using instrumented vehicle data, 2021 World Transport Convention, (投稿中)

バイオガス利用 H₂ 製造反応器の高性能化に向けた運転条件の検討

Investigation on Operation Condition for High Performance of H₂ Production Reactor Utilizing Biogas

西村 顕・三重大学大学院・工学研究科・准教授
 高田 知拓・三重大学・工学研究科・B4
 植木 保昭・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

本研究ではバイオガスに着目した。バイオガスは、生ごみ、家畜糞尿、下水汚泥等を原料として、嫌気性微生物が働くメタン発酵で生成する気体燃料である。本研究では、バイオガスからドライリフォーミング ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) で H₂ 製造し、燃料電池発電するシステムを提案する。そして、バイオガス利用 H₂ 製造反応器の高性能化につながる運転条件の解明を研究目的とする。

2. 研究内容と成果

上記研究目的を達成すべく、図 1 に示すような実験装置を設計、製作した。また図 2 には使用した Ni 触媒を示す。最大平均細孔径 1.9 mm で、7 個反応器内に充填した。その際の触媒総重量は 48.2 g である。H₂ 分離には厚さ 60 μm の Pd/Cu 膜 (Cu : 40 wt%) を使用した。

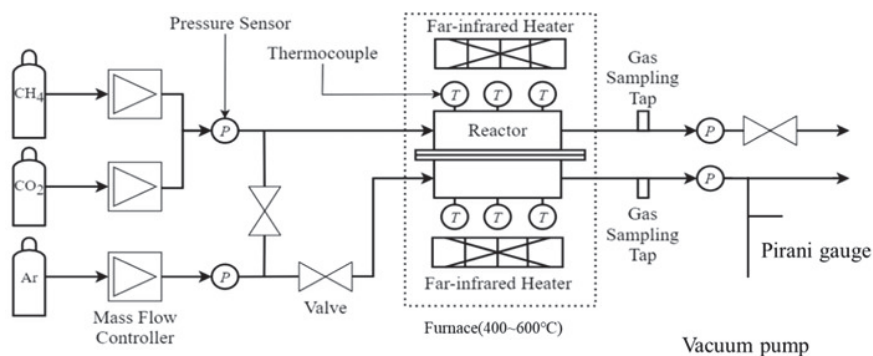


図 1 実験装置模式図



図 2 Ni 触媒

反応槽内温度を 400℃, 500℃, 600℃ と変化させて, 流入ガス圧力を大気圧とした反応実験を行った. その際の CH₄ と CO₂ の模擬バイオガスの流入ガスモル比は CH₄ : CO₂ = 1.5 : 1, 1 : 1, 1 : 1.5 とした. 表 1 にその時の流量を示す. また, 掃気槽に流入させる Ar ガスの流量は, CH₄ と CO₂ の模擬バイオガスの合計流量を基準として, 等量供給した. さらに, 掃気槽側圧力を 0.45 × 10⁵, 0.90 × 10⁵, 1.00 × 10⁵ Pa と変化させて分離差圧を変化させた.

表 1 各流入ガスモル比条件における CH₄, CO₂ ガス流量[NL/min]

	CH ₄ : CO ₂		
	1.5:1	1:1	1:1.5
CH ₄	1.088	0.725	0.725
CO ₂	0.725	0.725	1.088

図 3 に流入ガスモル比 CH₄ : CO₂ = 1.5 : 1 での掃気槽圧力と H₂ 濃度の関係を反応槽と掃気槽について示す. 反応槽の温度の影響も併せて評価した. 本図から, 反応槽内温度が高くなるほど H₂ 濃度が高くなる傾向が認められた. また, 高温の方が H₂ 分離の効果も高くなる. 加えて, 掃気槽圧力を低圧にすると掃気槽の H₂ 濃度が増加し, H₂ 分離促進されることが確認された.

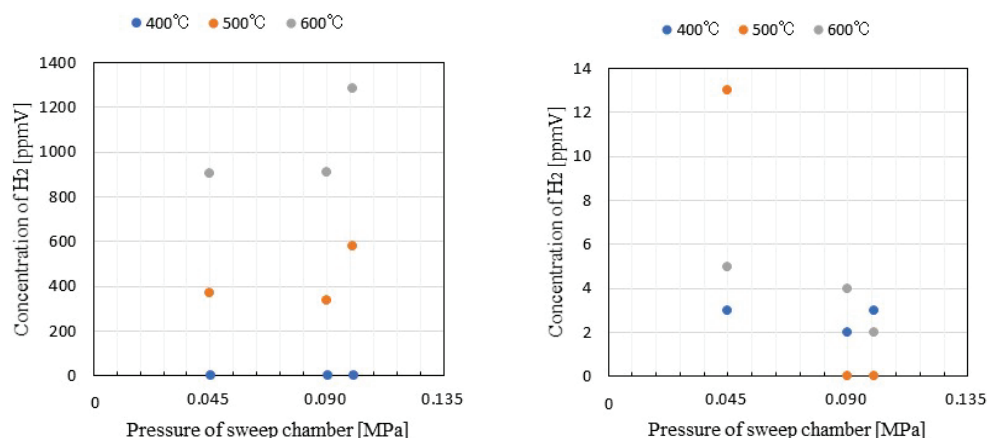


図 3 流入ガスモル比 CH₄ : CO₂ = 1.5 : 1 での掃気槽圧力と H₂ 濃度の関係
(左 : 反応槽, 右 : 掃気槽)

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

1. Akira Nishimura, Satoshi Ohata, Kaito Okukura and Eric Hu, Impact of Operation Condition on Performance of CH₄ Dry Reforming Membrane Reactor for H₂ Production, Journal of Energy and Power Technology, Vol.2, Issue 2, DOI:10.21926/jept.2002008 (2020).

機械的柔軟性を示す透明エアロゲルの作製 Preparation of transparent aerogels with mechanical flexibility

研究代表者 金森主祥・京都大学・大学院理学研究科・助教
研究分担者 上岡良太・京都大学・大学院理学研究科・博士後期課程 3 年
研究分担者 原 瑤佑・京都大学・大学院理学研究科・博士後期課程 2 年
研究所担当教員 中西和樹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
研究所担当教員 長谷川丈二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授

1. 研究目的

メソスケールの整った細孔構造をもつエアロゲルは透明で熱伝導率が極めて低く、高性能な断熱材として利用可能な多孔体である。しかしながら機械的強度が非常に低いため、これまでに大規模な応用に繋がった例は存在しない。本研究では、従来のエアロゲルの機械的強度や柔軟性を改善し、より簡便な取り扱いが可能なエアロゲルを得ること、そしてその基本的な構造・物性評価を行うことで工業的に利用可能なエアロゲルを開発することを目的とする。

2. 研究内容と成果

・有機-無機ハイブリッドエアロゲルの作製

ラジカル重合とゾルゲル法を組み合わせた手法により、炭化水素鎖とポリシロキサンが共存したネットワークを形成させ、常圧乾燥または超臨界乾燥を行うことで多孔質乾燥ゲル(エアロゲル)を得た。具体的には、重合部位を有するビニルトリメトキシシラン(VTMS)をラジカル開始剤によって重合させ、分子量 3000 多分散度 $M_w/M_n=1.5$ 程度のオリゴマー(PVTMS)を得た。既に可視光透過性に優れたエアロゲルの作製が報告されているメチルトリメトキシシラン(MTMS)を、PVTMS と所定の体積比で混合し、硝酸・水・メタノール溶媒および非イオン性界面活性剤 Pluronic L-64 の共存下で加水分解反応を行った後、有機強塩基である水酸テトラメチルアンモニウム(TMAOH)を混合することによりゲル化させた。得られた湿潤ゲルを熟成後、洗浄処理を行って界面活性剤および溶媒成分を除去し、最終的にイソプロピルアルコールに完全置換した後、炭酸ガスを作業気体として用いる超臨界乾燥を行って、PVTMS-MTMS 共重合系のエアロゲルを得た。

・得られたゲル試料の構造観察と特性評価

様々な出発組成の PVTMS-MTMS 共重合系エアロゲルについて、組成や合成条件の違いにより得られる細孔特性および物性の違いを、電子顕微鏡観察やガス吸着法などを用いるとともに、紫外可視分光光度計による透過率および密度値を測定することにより詳しく検討した。以下では前駆体混合物の組成を MTMS の体積分率 y によ

て表す ($y = V_{\text{MTMS}}/V_{\text{TOTAL}}$)。 $y=0.4$ よりも MTMS の少ない出発組成ではゲル化が短時間に起こったため、より MTMS に富む組成とは異なる溶媒組成・触媒濃度でゲル化反応を行ったが、得られたゲルはいずれも比較的密度が高く、可視光透過率も比較的低いことが分かった。 $y=0.4$ よりも MTMS に富む出発組成においては、エアロゲルの密度と可視光透過率は、MTMS 分率の増加と共にそれぞれ緩やかに低下および増加した (図1 および 2)。

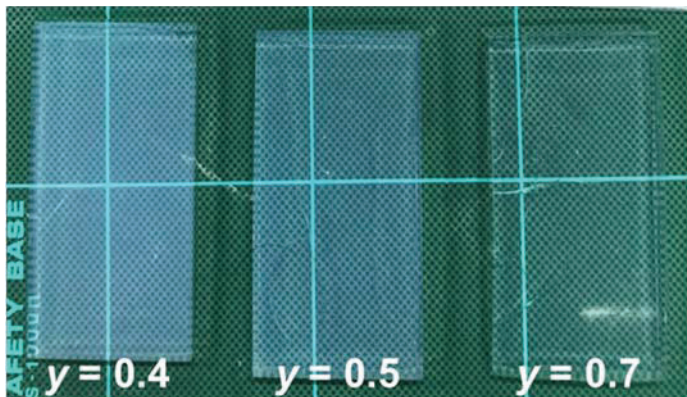


図1 前駆体中の MTMS 分率 y の出発組成から作製したエアロゲル試料の外観

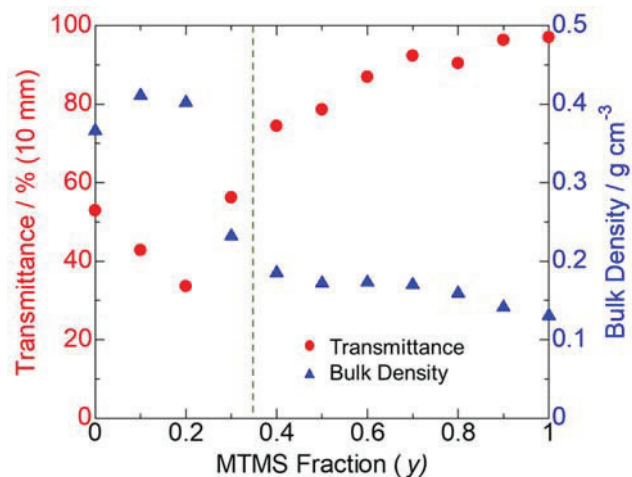


図2 前駆体中の MTMS 分率 y に対するエアロゲル試料の可視光透過率 (●) およびバルク密度 (▲)

次に、圧縮率 50%までの一軸圧縮試験によって、得られたエアロゲルの機械的特性を評価した。 $y=0.4$ 以上では MTMS 分率の増加と共にゲル試料のヤング率は低下し、残留歪みの値も大きくなる傾向が見られた。 PVTMS に対する MTMS の添加は、ゲル網目の均一性を向上して可視光透過率を増加させる一方で、ゲル網目内部の平均的な結合力を弱める効果があるため、PVTMS-MTMS 共重合系のエアロゲルは、 $y=0.4\sim 0.5$ 程度の MTMS 分率において力学強度と可視光透過率の望ましいバランスを実現できることが分かった。

【研究成果の公表状況】

<原著論文 (解説) >

- ・ 中西和樹, 金森主祥, 會澤守, 川瀬昇, 「有機-無機ハイブリッドによる可視光透過性高性能断熱材料」, 配管技術 (日本工業出版), 63 巻, 37-42 (2021 年 1 月).

<国際・国内会議>

- ・ 中西和樹, 「有機無機ハイブリッドエアロゲルによる可視光透過性超断熱材料」, 日本材料学会東海支部第 15 回学術講演会 (特別講演), オンライン開催, 2021 年 3 月 4 日

<産業財産権>

- ・ 該当なし

省エネルギー型エンジンの排気浄化触媒の研究

Development of exhaust-treatment catalysts for the energy saving engines

羽田 政明・名古屋工業大学・先進セラミックス研究センター・教授

山田 達弥・名古屋工業大学・生命・応用化学専攻・院生

小澤 正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

服部 将朋・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

1. 研究目的

炭化水素 (HC) や一酸化炭素 (CO) を高効率に浄化するための触媒開発は、最近の新システムに対応して、様々な機能を必要としている。高性能化のため、材料的には貴金属量を多くすることで対応しており、省エネルギー・環境保全の観点からは好ましくない。低温でも高活性な触媒の開発が実現できれば、これまで以上の低燃費型エンジンの実現が期待できる。触媒機能の本質解明に向けた基盤的研究に取り組むことで、高活性触媒の開発に繋がる設計指針を明らかにし、触媒技術からエンジンの低燃費化実現に貢献することができ、本研究ではその基礎として、貴金属と担体の組み合わせによる性能向上を検討する。

2. 研究内容と成果

排ガス浄化触媒の主成分は貴金属と酸化物であるが、両者の間で生じる相互作用（構造的、電子的）により触媒機能が大きく変化することが知られている。反応は、主に貴金属上で触媒反応が進行するとされているが、触媒によって貴金属と酸化物の界面が高い触媒機能を発現すると考えられている。

そこで、触媒の更なる高機能化のためには界面で生じる現象を解明し、触媒設計に反映させることが重要である。本研究では、貴金属 (Pd や Pt) と酸化物 (Al₂O₃ や CeO₂-ZrO₂) の組み合わせを変えた触媒について、様々な処理（酸化/還元雰囲気）を施すことで貴金属-酸化物の界面特性を変化させ、それらの排ガス浄化性能や触媒表面状態を解析し、界面特性と触媒性能との関連性を明らかにすることを検討した。

酸素の移動性・反応性に着目し、同位体酸素 (¹⁸O₂) の動的な挙動を観察することによる貴金属-酸化物界面に反応特性に関する知見を得ることを検討し、貴金属と酸化物の界面で起こる現象を解明した。

活性種が有効に作用するための最適な反応場を構築し、従来とは異なる機能を有する触媒を作成し、それらについて、各種分光法 (XPS, IR, ラマンなど) を用いた表面解析や反応解析を行い、触媒作用の原理原則に基づいた触媒材料開発研究を実施し、高活性と化学構造の関係を研究し、吸着種への界面の影響を確認した。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・特になし

<国際・国内会議>

- ・特になし

<産業財産権>

- ・特になし

ナノギャップ電極による環境触媒素反応の検出

Detection of environmental catalytic reaction based on nanogap electrodes

真島豊・東京工業大学・科学技術創成研究院フロンティア材料研究所・教授
小澤正邦・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

1. 研究目的

白金ナノギャップ電極は、ナノスケール材料をギャップ間に導入することにより、単一ナノ材料における電気伝導を検討することができる。白金ナノギャップ電極間に酸化物ナノ粒子を導入し、電気伝導を測定することにより、触媒素反応を検出することが期待される。排ガス浄化触媒として利用されている酸化物ナノ粒子は、白金と組み合わせることにより触媒活性が高くなることが知られている。したがって、このようなナノ電極/ナノ粒子系は触媒モデルとして最適である。

電子線リソグラフィ (Electron Beam Lithography: EBL) によりナノギャップ電極を作製すると、ギャップ長が 20nm 程度となる。このギャップ長は、フォトリソグラフィーで作製可能なギャップ長と比較すると 2 桁以上狭い。本研究では、白金ナノギャップ電極間にセリア(CeO_2)系ナノ粒子を導入し、ガス導入時の触媒素反応を検出することを目的とする。

2. 研究内容と成果

2. 1 白金ナノギャップ電極間にセリアナノ粒子を導入したガスセンサの作製

白金ナノギャップ電極は、熱酸化シリコン基板上に、電子線リソグラフィ (Electron Beam Lithography: EBL) でナノギャップ電極、フォトリソグラフィーで電極パッドをそれぞれ作製した。白金ナノギャップ電極の耐熱性は、アニール温度 500°C で形状が変化しないことを確認した。

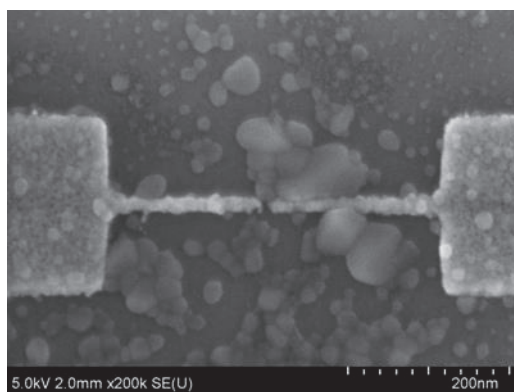
セリアナノ粒子は、水熱法により合成した。セリアコロイド溶液を用いるディッピング法により、ナノギャップ電極に分散させ、アニールした。SEM 観察によって、セリアナノ粒子がディッピング後のアニールによりナノギャップ間を一部跨ぐように配置され分散し、一部は 2~5 個で焼結していることを確認できた。

2. 2 セリアナノ粒子白金ナノギャップ酸素センサ特性

セリアナノ粒子をナノギャップ電極間に分散した素子で、酸素導入時の応答特性を測定した。酸素導入により電流が減少し、真空に戻すと電流が増加する現象が観察された。電流は酸素分圧に依存して、酸素分圧が低いほど電流が大きくなる酸素欠陥濃度依存性を示した。この現象は、酸素欠乏雰囲気条件でセリア系材料が示す酸素貯蔵・放出現象に対応しており、本手法を用いると、酸素欠陥と酸素分圧の敏速変化をとらえることが

できることが分かった。酸素分圧に依存して、酸素空孔濃度が変化し、電気伝導度が変化することを示している。

このようなナノデバイスは、微小部での酸素検出を可能にする酸素センサーとしての可能性を有する。図1に、デバイスの要となる部分のナノ電極構造を示す。白金／セリア界面は100～200nmで、酸素の活性化に有効な界面を形成された構造を示していた。



(1) Y. Y. Choi, T. Teranishi, and Y. Majima. *Appl. Phys. Express* **12**, 025002 (2019).

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 特になし

<国際・国内会議>

- ・ 特になし

<産業財産権>

- ・ 特になし

稀薄溶液からの湿式分離によるパラジウムの選択分離回収

Palladium recovery via hydrometallurgical process from dilute solutions

木下武彦・名古屋市工業研究所・材料技術部・主任研究員

名古屋大学・未来社会創造機構・客員教授（兼務）

小澤正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

自動車触媒や電子デバイスへの高い需要を有するパラジウムは、ロシアや南ア等の限られた生産国からしか産出せず、国内需要の7割を輸入に依存しているため、海外の政治・軍事・経済状況に大きな影響を受け易い。そこで本研究は、国内自給を目指したりサイクル率向上を目標として、これまで採算上の理由で実施されなかった稀薄溶液からのパラジウムの選択分離回収を、連続向流泡沫分離法で実施して実液からの回収を行い、国内に分散する排水・廃水拠点にオンサイト設置して低環境負荷・低コスト・高効率にパラジウムの回収を行う事を目的とする。

連続向流泡沫分離法は、従来の泡沫分離法に対して金属溶液と界面活性剤溶液を個別かつ同時に泡沫相へ滴下する事により、回収対象物の回収率と選択分離を同時に向上させる、有機溶媒フリーの画期的かつ高い独創性の分離法である。これまでの既往の研究ではガリウムを回収対象として、亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液から稀薄なガリウムを高純度濃縮液として完全回収し、同浸出液を用いた多段溶媒抽出による分離を凌駕した。

2. 研究内容と成果

パラジウム抽出試薬として開発されたチオジグリコールアミド (TDGA) を用いて、稀薄溶液からのパラジウムの選択分離回収を連続向流泡沫分離法 (CCFS) で検討を行った。

TDGA は水溶液に溶解しないため、ノニオン界面活性剤と混合攪拌したところ、透明な水溶液となった。図1に示す様に、水溶液に光を照射したところ、チンダル現象による明確な透過光路の可視化が確認された。これは TDGA が界面活性剤に修飾された油滴となって水中に分散しているため、と推測される。



図1 TDGA 溶液のチンダル現象

CCFS において TDGA のうち、n-butyl TDGA と市販品 Pd-EX (methyl, n-hexyl TDGA) の2種をそれぞれ用いて、パラジウム、白金、鉄、銅、亜鉛を含む多成分塩酸溶液（各金属初濃度 20 ppm）からのパラジウム選択分離回収の経時変化を調べた。その結果を図2 (n-butyl TDGA) および図3 (Pd-EX) に示す。ここでは混合溶液の TDGA 濃度は 0.45 g/L、ノニオン界面活性剤濃度は 4.0g/L とした。

まず n-butyl TDGA の系では、実験開始 2 時間後以降において安定した操作が可能であった。泡沫相中に大きな鬆が連続的に発生したため泡沫回収が間欠的となり、それに伴いパラジウム回収率が 40 %程度に留まった。その一方で、パラジウムに対するそれぞれの金属との分離度（金属初濃度に対するパラジウムの濃縮比/夾雑金属の濃縮比）は比較的高い分離度を維持している。これは泡沫表面上の TDGA 油滴が分離媒体として機能している事を示唆している。

次に Pd-EX の系では、鬆の発生は殆ど見られず連続的に泡沫は回収されて長時間の安定した操作が確認できた。パラジウム回収率は分離実験開始後から 3 時間後に 100 %に達し、その後も完全回収を維持している。各分離度も図 2 の n-butyl TDGA 系よりも高い値を示し、充分な選択分離回収を達成している。

また図 2 と 3 の分離回収挙動の違いから、TDGA 末端基は泡沫安定性のみならず分離性能にも大きな影響を与える事が分かった。今後は Pd-EX を用いた系での最適分離条件の導出を行う。

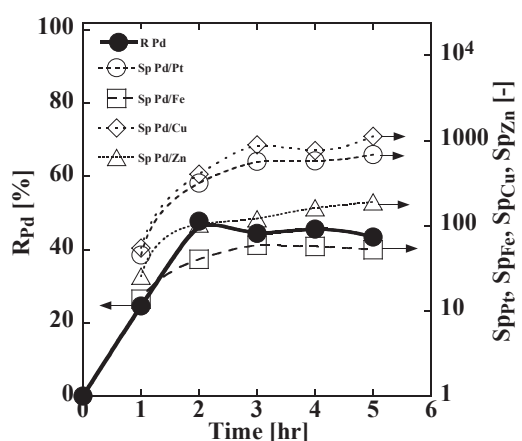


図 2 n-butyl TDGA 系の金属分離の経時変化

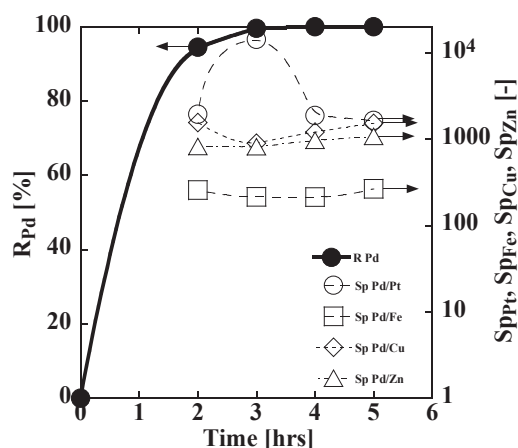


図 3 Pd-EX 系の金属分離の経時変化

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 特になし

<国際・国内会議>

- ・ 木下武彦, 連続向流泡沫分離法による希少金属の分離回収, 令和 2 年度 油化学講演会「泡の制御と活用」, 東亜合成株式会社 名古屋工場, 2020 年 11 月 12 日

<産業財産権>

- ・ 特になし

強的秩序を有する物質での特異なドメイン構造と機能性
Unique Domain Structures and their Functionalities in Ferroic Materials

森茂生・大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
石橋広記・大阪府立大学・大学院理学系研究科・講師
塚崎裕文・大阪府立大学・大学院工学研究科・特認助教
内橋研人・大阪府立大学・大学院工学研究科・博士前期課程 2 年
長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

強誘電体や強磁性体、強弾性体など強的秩序を有する物質において、秩序変数の向きが揃った領域をドメイン(分域)といい、隣接ドメインの境界をドメイン境界という。近年、強誘電体や強弾性体のドメイン境界において、磁性、誘電性や超伝導特性などバルク構造と異なる特異な機能性が発現することが報告され[1,2]、ドメイン境界に特有な結晶構造や機能性の発現に関する研究が盛んに行われている[3]。本研究では、本物質系が示す酸素吸蔵特性の発現機構を検討するために、今年度は六方晶強誘電体 HoMnO_3 および Mn サイトの一部を Ti で置換した $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0 \sim 0.3$) を作製し、そのドメイン構造およびドメイン境界の局所構造について、透過型電子顕微鏡法を用いて研究を行った。

2. 研究内容と成果

$\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.3$) 試料の室温で得られた電子回折図形を Fig.1a に示す。回折図形中には、空間群 $P6_3cm$ を持つ六方晶構造による回折スポットに加えて、 $hk l+1/3$ 位置に超格子反射が存在している。解析の結果、菱面体晶構造 ($R3c$) による回折スポットであることが分かった。このことから、 $x = 0.3$ では、六方晶構造と菱面体晶構造が 2 相共存していると考えられる。そこで、2 相状態に関する微細構造を明らかにするために暗視野像を観察した結果、 $1\bar{1}0$ スポットを用いて得られた暗視野像 (Fig.1b) に示すように、 $P6_3cm$ 構造は $R3c$ 構造によるドメイン境界として存在していることが分かった。次に、 $R3c$ 構造の結晶構造に関する知見を得るために、原子分解能 HAADF-STEM 観察を行った。Fig.1c に示すように、 $R3c$ 構造は Ho 原子が $[001]$ 軸方向に 3 倍周期を持つように変位をしており、その変位パターンは up-0-down パターンを持ち、反転対称性を有していることが分かった。一方、強誘電相である $P6_3cm$ 構造では、Ho 原子の変位パターンは up-up-down (up-down-down) をしており、反転対称性が破れており、 $[001]$ 軸方向に分極が生じる可能性がある。

[参考文献]

- [1] H. Yokota, *et al.*, *Phys. Rev. B* **100**, 024101 (2019).
 [2] Sandra Van Aert, *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 523–527 (2012).
 [3] H. Yokota, *日本結晶学会誌* **61**, 77-78 (2019) .

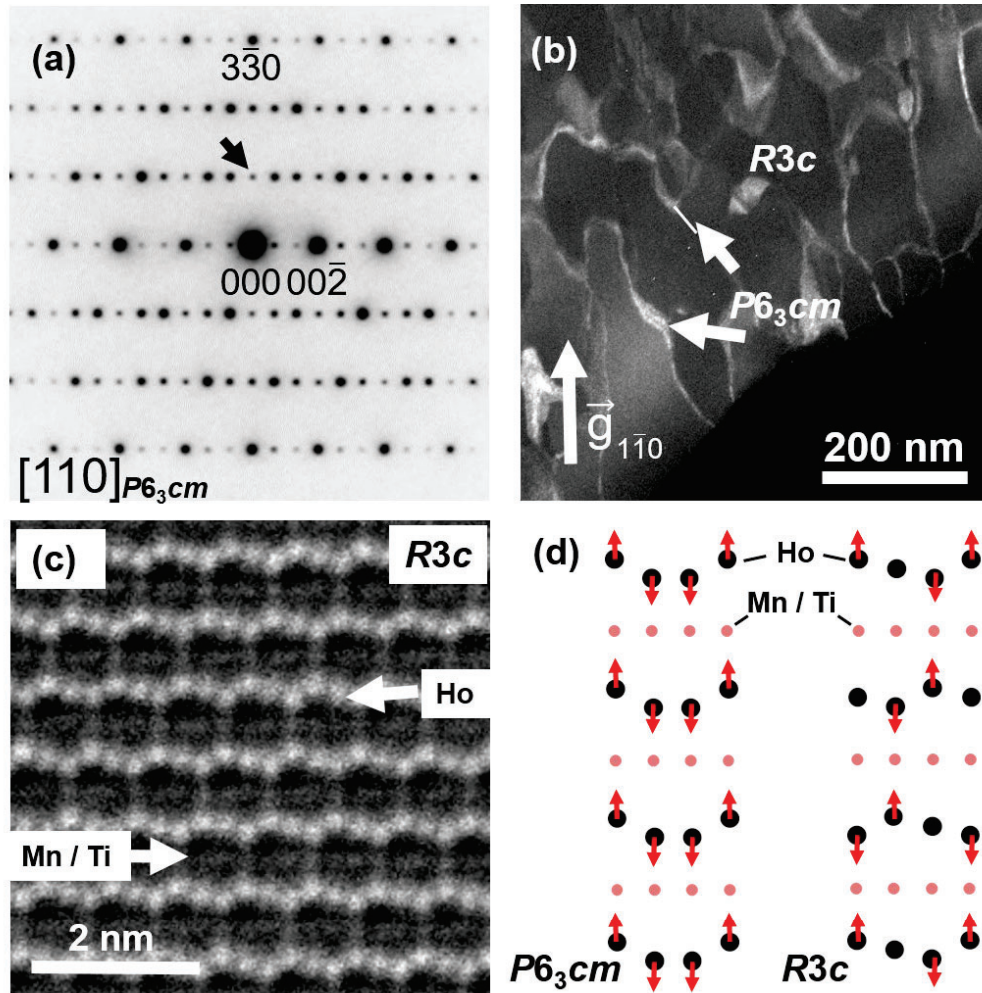


Figure 1 $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3$)試料の室温で得られた(a) 電子回折図形、(b) 暗視野像 (c) HAADF-STEM 像 (d) 菱面体構造 (空間群; $R3c$) の構造モデル

【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

- ・内橋研人・塚崎裕文・Fernando Cubillasm・石橋広記・久保田佳基、石井悠衣・森茂生、山崎順, $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の特異なドメイン構造, 日本セラミックス協会 2020 年年会、明治大学 (駿河台キャンパス)、2020 年 3 月 18 日~20 日
- ・内橋研人・塚崎裕文・Fernando Cubillasm・石橋広記・久保田佳基、石井悠衣・森茂生、山崎順, $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の特異なドメイン構造の TEM 観察、日本顕微鏡学会第 76 回学術講演会、大阪国際交流センタ、2020 年 5 月 25 日-27 日
- ・内橋研人・Fernando Cubillasm・塚崎裕文・中島宏・石橋広記・久保田佳基、石井悠衣・森茂生、山崎順, MRM フォーラム 2020 2020 年 12 月 8 日 (オンライン開催)

<産業財産権>

- ・特になし

高安全性・大容量 LIB 負極向けの Ti/Sn, Mo 系複合膜と ナノシート状の固体電解質とのナノ積層化

Nano-laminated Fabrication of Ti/Sn, Mo-based Composite Films and Nano-sheeted Solid Electrolyte toward High Performance LIB Anode Materials

呉 松竹・名古屋工業大学・物理工学科材料機能分野・教授
陳 雪雯・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・修士 2 年
河合 光・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・修士 1 年
長田 実・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

1. 研究目的

地球環境への配慮や化石燃料の枯渇問題を背景として、LIB の需要は、従来の小型電子機器である携帯電話やノートパソコンなどから、ハイブリッド車、電気自動車、定置型蓄電池などの大型電気エネルギー変換デバイスへと急速に拡大している。これらの大型動力源の LIB は、通常的小型電子機器より遥かに高いエネルギー密度と安全性が要求されている。本研究では、新規な高性能且つ低コスト LIB 電極材料の創製を目指し、Ti 箔上に高反応性と導電性を有するナノポーラス $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 複合アノード酸化皮膜を形成し、また、ハイブリッド電気めっき法により大容量の Sn 系または Mo 系物質を $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 複合アノード酸化皮膜の細孔内に導入することにより、安全性向上と大容量化の両立を果たすことを目的とする。

2. 研究内容と成果

2.1 $\text{TiO}_2\text{-TiN/Sn(Mo)}$ 系複合膜の作製と LIB 負極としての充放電特性評価 (担当：名古屋工業大学)

Fig.1 に示すように、各種硝酸系電解液を用いたスマートアノード酸化法により、Ti 箔上に細孔直径 $\phi 30\text{-}80\text{ nm}$ を持つ、導電性ナノポーラス $\text{TiO}_2\text{-TiO-TiN}$ 複合皮膜を作製し、また、各種金属イオンを含む電解液中でのハイブリッド電析法により、その複合皮膜の細孔内および膜上に Sn と Mo 系物質を電析し、各種複合膜の創製に成功した。

また、XPS 測定により Sn 系物質は Sn-SnO_2 、Mo 系物質は $\text{MoO}_2\text{-MoO}_3\text{-Mo}_2\text{N}$ であることが判明された。さらに、充放電試験により、単独の $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 皮膜と比べて、Ti/Sn 系複合膜は 7 倍ほど、Ti/Mo 系複合膜は 5 倍ほどの高い容量を示し、優れたサイクル安定性を持つことも確認された。

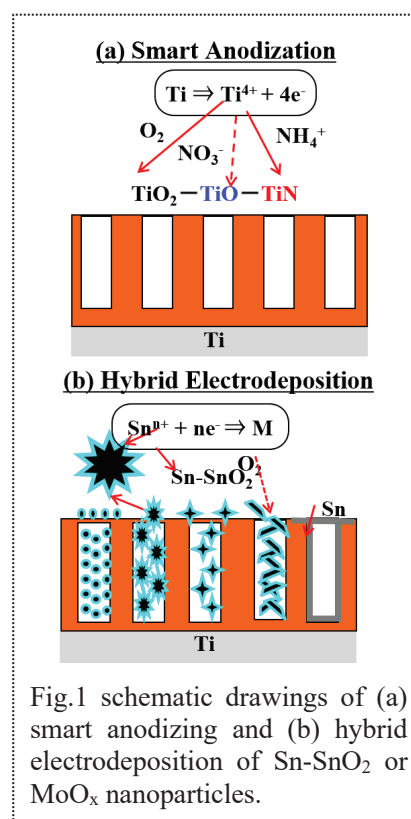


Fig.1 schematic drawings of (a) smart anodizing and (b) hybrid electrodeposition of Sn-SnO₂ or MoO_x nanoparticles.

2.2 液析出法による様々なナノシート状の固体電解質分散液の合成 (担当: 名古屋大学)

今年度には、コロナの影響で複合膜の作製はできませんでしたが、依頼の形で名大所有の XPS 測定装置を利用させていただきました。

.

【研究成果の公表状況】

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

1. “Direct Fabrication of $\text{TiO}_2\text{-TiN/Sn-SnO}_2$ Composite Films on Ti Foils by Smart Anodization and Hybrid Electrodeposition as High-Performance Anode Materials for Lithium-ion Battery”, Xuewen Chen, Song-Zhu Kure-Chu, Yota Sakuma, Masazumi Okido, Reona Miyazaki, Takehiko Hihara, Hitoshi Yashiro (J. Power Sources へ投稿準備中) .

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

1. ○Xuewen Chen, Song-Zhu Kure-Chu, Yota Sakuma, Takashi Matsubara, Takehiko Hihara, Masazumi Okido, Hitoshi Yashiro, 「Fabrication and of Electrochemical Performance of $\text{TiO}_2\text{-TiN/Sn-SnO}_2$ Composite Films on Ti for High Capacity and High Conductivity LIB Anodes」, PRIME 2020 (online), Hawaii 2020.10.4-9.
2. ○陳 雪雯、呉 松竹*、河合 光、日野聖人、乗松陽太、長田 実
「硝酸系電解液を用いた Ti 板へのナノポーラス $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 複合アノード酸化皮膜の高速形成」第 143 回表面技術協会講演大会 山梨大学 2021.3.4-5
3. ○陳 雪雯、呉 松竹*、河合 光、日野聖人、乗松陽太、長田 実
「高容量・高安全性・高容量安定性を同時に実現する LIB 負極材料向けの $\text{TiO}_2\text{-TiN/Sn-SnO}_2$ 複合膜の創製および特性評価」, 電気化学会第 88 回大会 2021.3.22-24.

<産業財産権>

- ・出願状況、取得状況: なし。

(注) 別紙様式 2-1 は A4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2-2 は図表等を含めて A4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

エネルギーデバイスへの応用に向けた 酸化物ナノブロックおよび配列体の特性解析

Characteristic analysis of oxide nanoblocks for development of energy devices

今井宏明・慶應義塾大学・理工学部・応用化学科・教授
吉田亨平・慶應義塾大学大学院・理工学研究科・学生
長田実・名古屋大学・材料創製部門・教授

1. 研究目的

熱電・燃料電池・振動発電などに用いられるデバイスの高効率化は現在の喫緊の課題であり、そのためにエネルギー材料の高機能化・サイズ縮小が求められている。そこで申請者は、圧電性・電子伝導性・イオン伝導性・磁性などの機能を有する多様な酸化物の矩形ナノ粒子（ナノブロック）を、機能デバイスの構成単位として位置づけ、ボトムアップ的に自在に配列させることで、バルク結晶のブレイクダウン手法では達成しえない機能を発現させることを目指している。これまでに、ナノブロックが結晶方位をそろえて集積しているメソクリスタル構造を作製することによる高機能化を目指してきたが、特性に大きく寄与すると考えられているナノ結晶間の歪や界面について詳細な検討は技術的に困難であった。そこで共同研究では、貴学の有するマイクロプロブ顕微鏡技術を応用し、ナノブロック単独の特性および数个単位での結合によるナノスケールの特性を解析し、多様なデバイス開発にあたっての基礎的知見を得ることを目的とする。

2. 研究内容と成果

2020年度には、ナノブロック配列体の機能評価として、強磁性体の Fe_3O_4 ナノブロックと反強磁性体の Co_3O_4 ナノブロックの複合積層体の磁気特性評価を行い、界面での交換結合による保磁力の大幅な向上を確認した。また、軟磁性体の Fe_3O_4 ナノブロックと硬磁性体の CoFe_2O_4 ナノブロックの複合積層体についても磁気特性評価を行い、界面での交換相互作用によって最大エネルギー積が向上したことを確認した。

【 Fe_3O_4 - Co_3O_4 ナノブロック複合積層体の磁気特性評価】

強磁性体である Fe_3O_4 ナノブロックと反強磁性体である Co_3O_4 ナノブロックの複合積層体 (Fig. 1) を基板上に作製し、その磁気特性を評価した。Fig. 2 に、それぞれの単独のナノブロックの単層配列体と二種類の異種ナノブロックの積層体の磁気特性を示す。 Fe_3O_4 ナノブロック単独の保磁力は約 0.3 kOe であったが、 Co_3O_4 ナノブロックとの二層交互積層体では約 13 kOe まで増大した。これはフェリ磁性 Fe_3O_4 ナノブロックと反強磁性 Co_3O_4 ナノブ

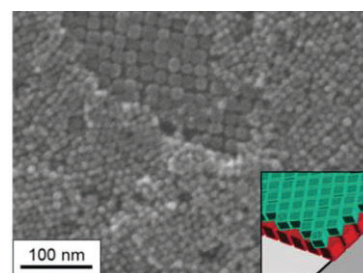


Fig. 1 Fe_3O_4 - Co_3O_4 ナノブロック複合積層体の SEM 像。

ックの界面における交換結合によると考えられる。Co₃O₄-Fe₃O₄-Co₃O₄ ナノブロック三層交互積層体では、界面面積が増えたことで交換結合がさらに増加し、保磁力が約16 kOeまで向上した。また、Fe₃O₄ ナノブロックのランダム集積体の上にCo₃O₄ ナノブロックを積層させた場合と比較すると、Fe₃O₄ の配列性が高いほど保磁力が大きい傾向がみられた。これは粒子の配列性の向上によってスピンの配列性が向上し、交換結合が起こりやすくなったためと考えられる。

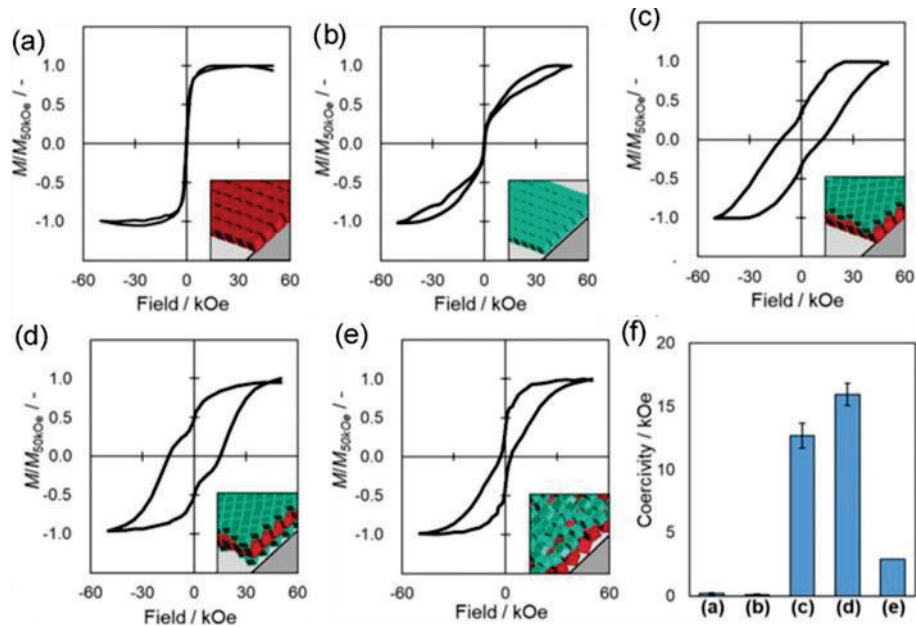


Fig. 2 Fe₃O₄ 単層配列体(a)および Co₃O₄ 単層配列体(b)、Fe₃O₄-Co₃O₄ 二層積層体(c)、Co₃O₄-Fe₃O₄-Co₃O₄ 三層積層体(d)、Fe₃O₄-Co₃O₄ ランダム集積体(e)の磁化曲線と保磁力の比較(f)。

【Fe₃O₄-CoFe₂O₄ ナノブロック複合積層体の磁気特性評価】

軟磁性体であるFe₃O₄ ナノブロックと硬磁性体であるCoFe₂O₄ ナノブロックの三層積層体 (Fig. 3a) を基板上に作製し、その磁気特性を評価した。三層積層体において硬磁性 CoFe₂O₄ ナノブロックと軟磁性 Fe₃O₄ ナノブロックの界面での交換相互作用によって残留磁化と保磁力の増加が確認された (Fig. 3b)。一方、中間層であるFe₃O₄ がランダムに集積した積層体では磁気曲線にステップが存在することから交換相互作用が弱いことが示唆された。また、最大エネルギー積は配列性の向上によって増加することが分かった。これは、Fe₃O₄ ナノブロックの配列によって結晶方位が揃い、磁気モーメントが配列したことで交換相互作用が強く働いたためであると考えられる。

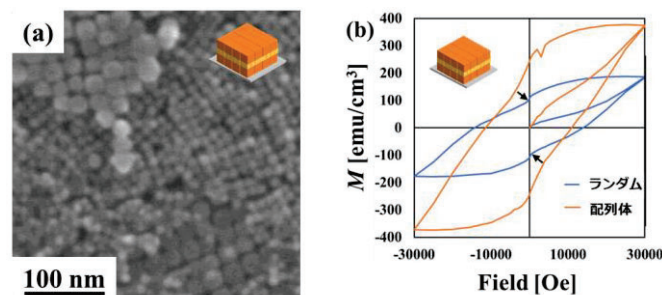


Fig. 3 CoFe₂O₄-Fe₃O₄-CoFe₂O₄ ナノブロック三層積層体のSEM像(a)と磁化曲線(b)。

高機能光触媒応用に向けた層状チタン酸塩の粒子径状制御 Size controlled syntheses of layered titanates for highly efficient photocatalysts

研究代表者 小川誠・Vidyasirimedhi Institute of Science and
Technology・School of Energy Science and Engineering・教授
研究所担当教員 長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

本共同利用・共同研究課題の研究目的につき、記述下さい。(11pt 明朝体)
太陽光を用いた水の光分解による水素の発生は究極的な再生可能エネルギー製造手段であるが、効率の向上、発生した水素の貯蔵と利用等実用化に向けて多くの課題が有る。本研究では水素発生効率の向上を目指し、層状チタン酸塩のナノ構造設計に基づいた触媒材料の開発を行う。層状チタン酸塩の合成、反応については既に多くの研究がなされており、光触媒として水の分解を行った例も多くある。(T Sirinakorn, T Saothayanum, M Ogawa, Layered alkali titanates ($A_2Ti_nO_{2n+1}$); possible uses for energy/environment issues, *Frontier in Energy* 投稿中. に研究例をまとめた。)本研究では層状チタン酸塩($Cs_2Ti_5O_{11}$)およびその酸処理生成物 $H_2Ti_5O_{11}$ の粒子サイズの制御、さらにはサイズ制御に伴う助触媒の固定状態の制御により、水の分解反応の効率向上を目指した。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

図1に本研究で調製した $Cs_2Ti_5O_{11}$ およびその酸処理生成物 $H_2Ti_5O_{11}$ のSEM像を示す。既報に従い固相反応で調製した $Cs_2Ti_5O_{11}$ 粉体を本研究で検討した方法(圧密と粉碎)で粒子形状の特性を損なうことなく微粉化することができた。別の方法や処理時間回数の最適化により、さらなる微粉化を検討中である。

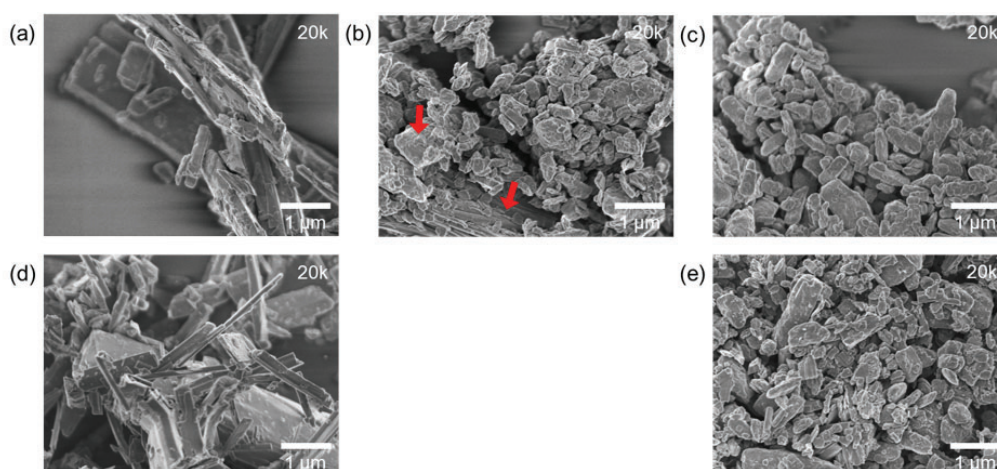


Figure 1. SEM images of $Cs_2Ti_5O_{11}$ (a) before and (b and c) after pelletized and crushed (b) once and (c) twice (down-sized $Cs_2Ti_5O_{11}$), (d) $H_2Ti_5O_{11}$ and (e) down-sized $H_2Ti_5O_{11}$.

調製した $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ の微細化前後の XRD パターンを図 2 に示した。

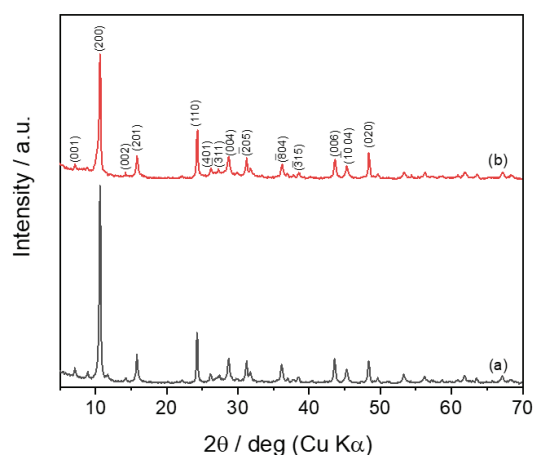


Figure 2. XRD patterns of (a) $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ and (b) down-sized $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$.

微細化前後の $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ に助触媒として白金を担持し紫外線照射によるメタノール（犠牲試薬）水溶液からの水素発生を図 3 に示す。微粉化することで水素発生効率向上したことがわかる。しかしながら水素発生効率は既存の触媒と比べて高いとは言えず、今後さらに水素発生効率を向上させるために、白金の担持方法・担持量を最適化する。また本研究で検討した手法を他の層状チタン酸塩に適用し、微粉化の有効性を検証する。

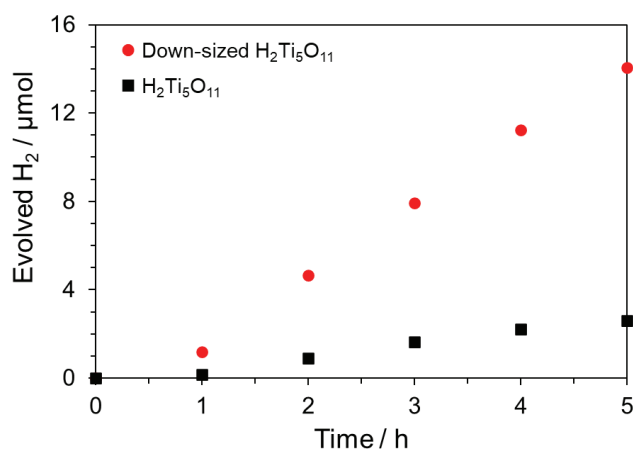


Figure 3. The amount of H_2 evolved by the UV irradiation for $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ and down-sized $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ after the Pt deposition.

別途検討している固相反応の調製法の工夫により調製した微細粒子との比較も検討する予定である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> T Sirinakorn, M Ogawa, Preparation of a layered cesium titanate ($\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) with smaller particle size by a post-synthetic down-sizing for the improvement of photocatalytic H_2 production, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 投稿中.

白金系及び銅系ナノシートの AFM による表面状態観察

Observation of platinum-based and copper-based nanosheets using AFM

船津麻美・熊本大学大学院・先端科学研究部・助教

花村紗衣・熊本大学大学院自然科学研究部・修士 2 年

長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

燃料電池の電極触媒として、白金が多用されている。現在、広く利用されている白金粒子 (Pt/C) では、反応には、その表面のみが利用されており、普及させるためには、この電極触媒である Pt/C の量を減少させる必要があるとされている。申請者は、高比表面積を持つ二次元構造に注目しており、近年、白金族系や金属系の新しいナノシート化に挑戦し、この問題に対応してきている。しかしながら、白金を直接的に二次元化することは非常に難しいため、新規に合成した層状化合物から得られる酸化白金ナノシートを利用し、これに手を加えることにより粒子よりも活性が高い白金材料を見出すことを目指している。併せて、他材料との複合化、白金性能代替品 (他元素ベース材料) なども検討している。よって本申請での研究においては、まず前年までの検討に引続き、酸化白金ナノシート、複合化・代替材料系ナノシートの基礎物性の確認、ナノシート構造が与える触媒能への影響 (構造及び表面、界面の影響) を確認することを目的とした。

2. 研究内容と成果

銅系の層状化合物から剥離したナノシートの単層検索のため、共焦点レーザー顕微鏡で様々な状態の観察を実施した。その結果、多くの部分において単層化に成功していることが確認できた。更に、この単層化に成功した銅系のナノシートを用い環境制御型 AFM で、真空下加温時での AFM 観察を実施した。まず、熱重量分析により予めこの材料の熱による変化を確認した。その結果より、室温から 150°C での間の観察を実施することに決定した。そこで、まず室温から AFM により表面状態を観察し、厚みを確認した。続いて、50°C、100°C、110°C、120°C、130°C、150°C と段階を追い加温時の AFM をその時点毎確認した。これより、真空加温により、ナノシートの形状は大きく変化しないが、厚みが非常に薄くなったこと (1.3 → 0.3 程度) が確認できた。またこの厚みの変化等については、他分析 (XAFS 測定等) の結果とも非常に対応しており熱処理による状態変化が双方の面から確認できた。次年度はこの新しい単層ナノシートと白金系ナノシートなどの複合化等を進め新しい物性・特性の確認を進めていきたいと考えている。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし

<国際・国内会議>なし

<産業財産権>なし

ナノカーボンの電気化学的活性化による高性能レドックスキャパシタの創製

High-performance nanocarbon capacitors activated by electrochemical reactions

谷口貴章・物質・材料・研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

グラフェン表面を酸素官能基等で修飾することにより、プロトン伝導、強磁性、電気化学レドックス活性など、純粋グラフェンでは得られない多様な機能性を示すことが我々の研究等を通し明らかになった。とくに、電気化学処理により作製した酸化グラフェンは他の還元法では見られない高濃度の CH 欠陥(あるいはエッジ炭素)がレドックスサイトとなり、巨大な電気化学二重層容量 >1000F/g を示す可能性が示唆されている。本研究では CH 結合の生成メカニズムを検討した。

2. 研究内容と成果

電極上に堆積した酸化グラフェンに Na_2SO_4 溶液中で -1.5V(Ag/AgCl) を印加すると、高電子伝導度を示す酸化グラフェン還元体が得られ、続いて、2.5V(Ag/AgCl) で酸化すると、再酸化体を得られる。しかし、このような再酸化体は元の酸化グラフェンとは異なった構造を有するという実験結果が本研究のシーズとなっている。本研究では還元、再酸化、再還元で繰り返し処理した酸化グラフェンについて、FT-IR, EPR, XPS, Raman 測定を行い各処理段階により、どのように構造、組成が変化しているか検討を行った(詳細は研究成果:原著論文 1 に記載)。まず、FT-IR から最初の還元によりエポキシ基が減少しており、ヒドロキシル基は増加していることが示唆された。再酸化以降の還元、酸化処理においては、酸素官能基由来のピークの形状には大きな変化は見られない。一方で CH については、酸化により消失し、還元により生成するという可逆的変化が見られた。EPR 測定からは、酸化により炭素ラジカルピークが生成し、還元により消失するという可逆的な結果が得られた。上記の結果から、酸化グラフェンの電気化学還元により C-O-C 結合が COH-CH 結合に変換され、再酸化以降は CH が C \cdot (ラジカル) となる反応が考えられる。また、再酸化によりエポキシ基が生成しないことは、還元により C=C 結合が生成しないことを示しており、上記反応を支

持する。以上の反応をまとめたものが図 1 となる。ラマン散乱と電気化学測定から、還元により導入された電子はある程度非局在化しており、近接する OH にレドックス活性を付与することが示唆される。

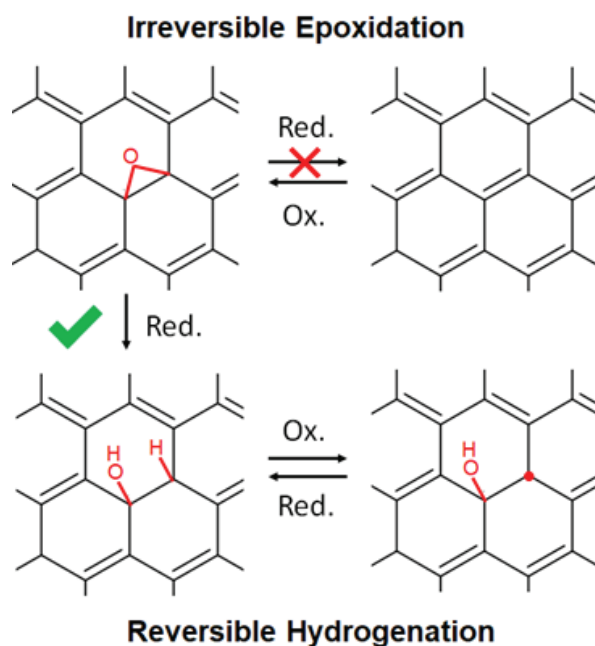


図 1.酸化グラフェンの水溶液中での電解反応/

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・ 1. Taniguchi, T.; Wong, K. C.; Nurdiwijayanto, L.; Hatakeyama, K.; Awaya, K.; Ida, S.; Koinuma, M.; Ueda, S.; Osada, M.; Yokoi, H., Reversible hydrogenation and irreversible epoxidation induced by graphene oxide electrolysis. Carbon 2021, 177, 26-34.

<国際・国内会議> 該当無し

・無し

<産業財産権> 該当無し

・無し

酸化物ナノシートを利用した高性能エネルギー変換材料の開発 Development of high-performance energy conversion materials using oxide nanosheets

陳 俊雄・国立台湾大学・材料科学工学科・特聘教授
長田 実・名古屋大学・材料創製部門・教授

1. 研究目的

層状化合物の単層剥離により得られる2次元ナノシートは、高電子・イオン移動度、柔軟性、透明性、高耐熱等など、従来のバルク材料・薄膜とは異なる機能の発現が期待され、エレクトロニクス、環境・エネルギーなど多様な分野の未来を先導するシーズ技術としてのポテンシャルを有する。近年、様々な組成、構造を有する層状遷移金属酸化物の剥離ナノシート化が達成され、電子・イオン伝導性、半導体性、高誘電性、強誘電性、強磁性など多彩な機能性ナノシートの開発が進んでいる。こうしたナノシート単体は、特異機能を示す新材料として興味深いところであるが、異なる機能のナノシートをブロックにして人工超格子を作製することで、ナノからメソスケールで次元、構造、階層、空間を設計・制御した高次機能材料を構築することが可能となる。本年度は、新規ナノシートの開発およびエネルギー高度利用技術の創成を目指した研究を進めた。

2. 研究内容と成果

2. 1 新規ナノシートの精密合成

従来のナノシートの合成には、層状化合物の剥離というトップダウン手法が利用されており、多彩な機能を有し、応用上重要である非層状無機化合物には適用できず、得られる材料、機能のライブラリーは限定されていた。本課題では、最近長田研究室で開発した「2次元ナノ界面鋳型合成法」を活用し、非層状酸化物のナノシートのボトムアップ合成を検討した(図1)。2元系単純酸化物については、界面活性剤を利用したソフトテンプレートによる鋳型合成法を開発し、ZnO、CeO₂などのナノシートの気-液界面合成に成功した。さらに、精密合成技術を広く、酸化物系、カルコゲナイド系に拡張することで、メソポーラスシリカ³⁾、面方位を制御したMoS₂ナノリボン、ウェハースケールMoS₂の合成に成功した。

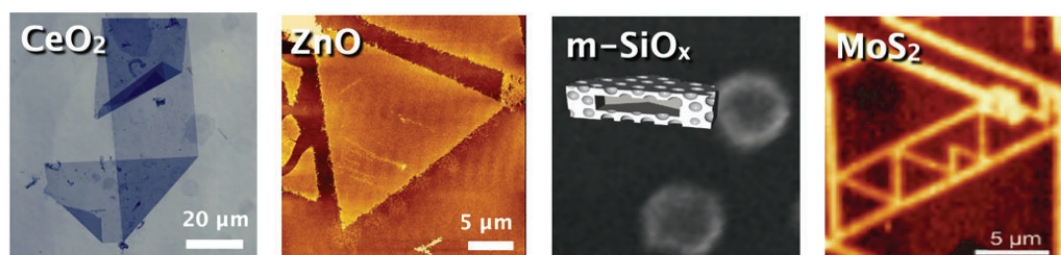


図1. 精密合成技術により合成した無機ナノシート.

2. 2 高効率エネルギー変換材料の開発

ナノシート技術では、異なる機能のナノシートをブロックにして人工超格子を作製することで、ナノからメソスケールで次元、構造、階層、空間を設計・制御した高次機能材料を構築することが可能となる。こうした特徴は、階層構造やヘテロ接合が機能発現の鍵である電子デバイス、環境・エネルギー材料の開発に有効になるものと考えられる。本課題では、酸化物ナノシートの超格子集積技術を活用し、高性能の太陽電池、熱電材料の開発を目指す。太陽電池の開発に向けては、半導体性ナノシートのバンド構造制御や、ナノシートと ナノ金属・超分子とのヘテロ集積・複合化により、高効率の太陽電池の開発を行った。特に、有機正孔輸送層として、最近進展著しい有機ペロブスカイトに着目し、酸化チタンナノシートとのヘテロ集積により、高い紫外安定性を有する高効率素子の開発に成功した（図2）。

また、熱電材料では、最近開発した熱電材料ナノシート(CoO_2)をベースに、異なるナノシートとのヘテロ集積により、ナノ～メソスケールで階層構造を制御した高次構造体を作製する。これにより、フォノンの選択散乱、電気伝導率、ゼーベック係数の高度な物性制御を実現し、現行のビスマス系化合物を凌駕する高い熱電性能を有する熱電変換素子を開発する。

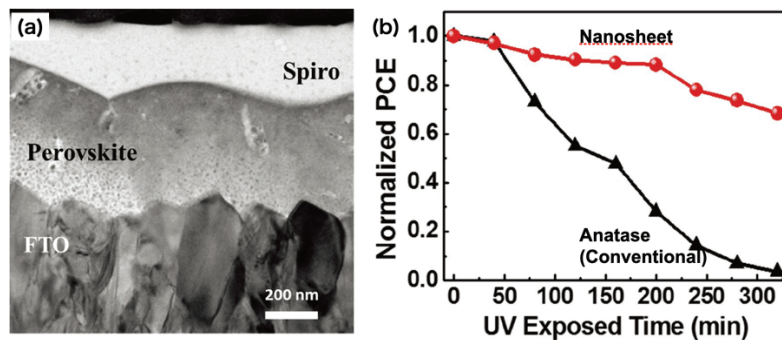


図2. 酸化チタンナノシートを電荷輸送層とした有機ペロブスカイト太陽電池.

(a) 素子の断面 TEM 像、(b) 酸化チタンナノシートと従来のアナターゼ膜との特性比較.

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Y. Shi, J. Wang, E. Yamamoto, M. Osada: “Hard-template synthesis of hollow mesoporous silica nanoplates using layered double hydroxide”, *Chem. Lett.*, **49**, 1078–1080 (2020).
- T. Taniguchi, L. Nurdiwijayanto, S. Li, H-E. Lim, Y. Miyata, X. Lu, R. Ma, D-M. Tang, S. Ueda, K. Tsukagoshi, T. Sasaki, M. Osada: “On/off boundary of photocatalytic activity between single- and bilayer MoS_2 ”, *ACS Nano*, **14**, 6663–6672 (2020).
- M-S. Khan, H-J. Kim, Y-H. Kim, Y. Ebina, W. Sugimoto, T. Sasaki, M. Osada: “Scalable design of two-dimensional oxide nanosheets for construction of ultrathin multilayer nanocapacitors”, *Small*, **16**, 2003485 (2020).
- M-S. Khan, M. Osada, L. Dong, Y-H. Kim, Y. Ebina, T. Sasaki: “Rational assembly of two-dimensional perovskite nanosheets as building blocks for new ferroelectrics”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 1783 (2021).
- Y. Shi, M. Osada, Y. Ebina, T. Sasaki: “Single droplet assembly for 2D nanosheet tiling”, *ACS Nano*, **14**, 15216–15226 (2020).

原子膜/分子膜ハイブリッドシステムでの電子とフォノンの伝導を制御する新規高効率熱電薄膜の創生

Fabrication and characterization of Hybrid atomic films for efficient flexible Thermo-Electric system

塚越一仁・NIMS・WPI-MANA・JSPS 研究員・MANA 主任研究者
 陳俊維・国立台湾大学材料科学・特聘教授
 長田 実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

単層原子膜を多重積層した多接合膜のフォノン伝達と電子伝導は、積層膜間接合の強さで決まる。従来、天然原子膜の原子膜間隔を広げるために、原子膜を一旦分離して溶液分散分子や自己組織化2D 有機膜を原子膜間材として再度薄膜とすることで、革新的な熱電特性を有する

膜を得ることを目指している。この接合で、フォノン伝達の抑制と電子伝導の最大化を目指して、画期的でフレキシブルな超高効率熱電特性膜の形成を狙う。

本研究では、2つの重要な技術開発を要する。原子膜と近接有機膜との電荷ならびにフォノンの流れの基礎物性解明と制御であり、解明された基礎物性に基づく塗布技術での成膜開発である。

2. 研究内容と成果

長田グループにて、ピペットだけを用いて基板上に単層ナノシート膜を制御性よく成膜できる技術が開発された (図 2 左)。従来の水面上の単分子膜を一層ずつ固体基板に移し取る方法 (LB 法) と比較して、格段に簡略でありながらも、ナノシートを単層で基板上に付着させる制御性と再現性が高い。この長田グループ独自技術を長田教授ならびに博士学生 (Shi さん) から直接教えて頂き、単層膜形成

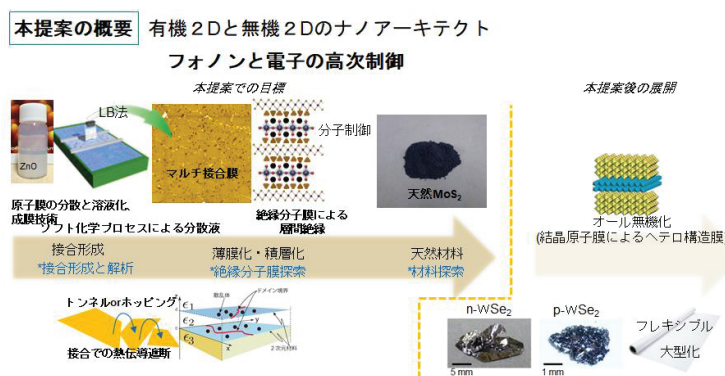


図1. 研究提案の概要。結晶原子膜をソフト化学プロセスで単層分散した溶液を作り、マルチ接合膜を形成する。接合パラメータを評価して、電荷やフォノンの伝達をデザインする。

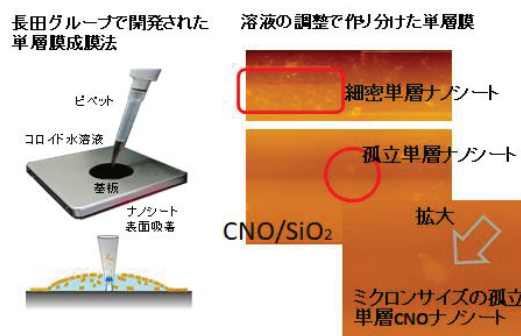


図2. 長田グループが開発したピペット成膜法。ピペットからの溶液滴下と吸い取りの速度と溶液濃度の調整によって、単層膜の細密形成と孤立形成を調整して造ることが出来るようになった。

と我々の素子評価への展開を検討した。長田グループでの単層ナノシート成膜の再現（細密形成）だけでなく、溶液の滴下と吸い取りの速度調整ならびに溶液中のナノシート片密度を細かく調整することで、ミクロンサイズの大きな単結晶片を基板上に孤立して作れるようになった。従来、スピコート等でナノシートを基板上に塗布して、ナノシートが貼り付いた部分を光学顕微鏡で観察して“使える部分を探す”ことで実験に使用していたが、今後制御して単層単結晶片や細密膜を造ることが出来る用になり、大きな変革である。

問題は、細密膜であっても、隣接する単結晶ナノシート間の電気伝導とフォノン伝導は、ホッピングとなるため高抵抗のままである。従来は、孤立ナノシートを顕微鏡で探して、予め基板上に作り込んでおい位置マークと

の相対位置にあわせて、電子ビーム露光システムで電極構造を描画して、金属蒸着で電極を形成していた。極めて手間のかかる研究であり、電子ビームシステムやレジストプロセスと原子膜との“相性”があった。例えば、レジスト剥離液に原子膜が溶解することや、電子ビームによる材料破壊が生じることもあった。今回開発された長田グループ成膜法と MEMS 端子形成法の組み合わせで電極構造が作れるようになったことで、単層ナノシートに加工ダメージを及ぼすことなく素子を作り評価出来るようになった。さらに、電極位置を直接観察しながら合わせる事が出来るため、電極間にナノシート境界を1つだけ挟む構造を造ることもできた。現在、これらのダメージレス素子の評価が進みつつあり、従来見落とされていた電気伝導やフォノン伝導の“材料本来の特性”を、明らかにできるようになってきた。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- On/off-boundary of Photocatalytic Activity between Single- and Bi-layer MoS₂,
T.Taniguchi, N.Leanddas, S.Li, H.E.Lim, Y.Miyata, X.Lu, R.Ma, D.-M.Tang, S.Ueda,
K.Tsukagoshi, T.Sasaki, M.Osada,
ACS Nano 14 (6) 6663–6672 (2020).

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

・なし

<産業財産権>

・なし

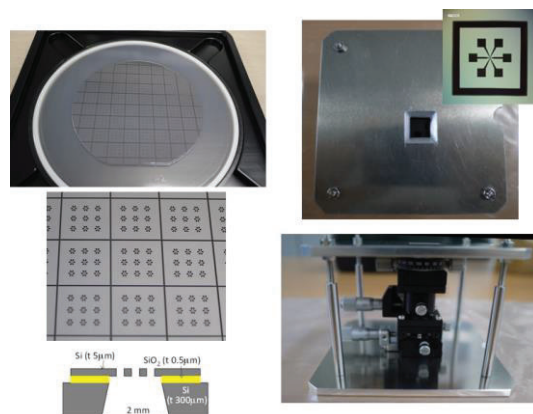


図3. 微細ナノシート片に直接端子を形成することが出来る MEMS マスクを SOI 基板を使って形成した。また、このマスクを基板上のナノシート片に位置合わせするためのアライメントステージも考案し試作した。

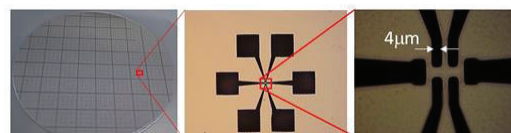


図4. MEMS マスクの中心部分。数ミクロンの孤立単層膜が作れば、端子を形成出来るようになるようになった。

長井市におけるマイクロ水力発電システム導入に関する実行可能性調査

Feasibility study on micro-hydroelectric power generation project in Nagai city

岡山朋子・大正大学・人間学部・教授

内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

SDGs においては、持続可能な地域づくりを実現するためには、地域のエネルギーの利活用の最大化がターゲットのひとつとされている (SDG7.2)。山形県長井市では、長井市のエネルギーとして農業用水路などから得られる未利用の小規模 (出力 15kW 程度の) 水力に着目し、マイクロ水力発電システムの導入を試みている。特に、地元のエネルギーを、FIT 制度などを使って売電するのではなく、地産地消エネルギーとして、地元の公共交通に利用することを検討している。そこで本研究は、長井市でのマイクロ水力発電事業ならびにその電力を用いた EV デマンドバスシステム事業の実行性調査を行い、長井市のマイクロ水力発電システムの導入施策の支援を行うことを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究は、研究所担当教員である内山が代表である「ピコ水力発電研究会」メンバーを核として成立した、長井市における「ピコ・マイクロ発電協議会」の活動内容に則している。当協議会は、平成 31 年度二酸化炭素排出抑制対策事業費等補助金 (脱炭素イノベーションによる地域循環共生圏構築事業のうち、地域の多様な課題に応える脱炭素型地域づくりモデル形成事業) の助成を受けて設立された。この協議会には、ピコ水力発電研究会メンバーが多く参加し、その活動を支援してきた。

2020 年度は、コロナ禍ということもあって現地で協議会等を行える状況ではなかったが、Microsoft Teams を利用して会議を実施し、令和 2 年度二酸化炭素排出抑制対策事業費等補助金 (脱炭素イノベーションによる地域循環共生圏構築事業のうち、地域の多様な課題に応える脱炭素型地域づくりモデル形成事業) の FS 事業への応募を検討し、「農業用水を活用したマイクロ水力発電の FS 調査及びその電力活用のビジネスモデル構築事業」というタイトルを付けて応募した。合わせて、マイクロ水力発電によって得られた電力を地域の高齢者の足として生かす事業を協議することを目的に「再生可能エネルギー電源を活用したグリーンスローモビリティによる地域交通ビジネスモデル構築に関する協議会活動事業」にも応募した。しかしながら、採択はされなかった。来年度、再度応募していきたい。

【研究成果の公表状況】

特になし

ピコ水力発電システムの実用化研究 (14pt ゴシック体)

A study on practical use of a pico hydropower

本橋 元・鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・教授

内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・副所長 教授

1. 研究目的

従来のピコ水力に関する研究ではハブダイナモを発電機とする等の簡易的なものも多く、プロトタイプを試作して可能性を示すにとどまるものが多い。本研究の最終目標は、地元の人が設置・運用できるピコ水力発電システムの構築である。

筆者らはこれまで、獣害対策の電気柵給電用にハブダイナモを利用したピコ水力発電装置を開発してきた。運用の結果、短期的にはゴミによるトラブルなく給電できたが、羽根車に直結した発電機が数か月で劣化した。そこで、過去の不具合を改善するとともに、地域の人が扱いやすい発電システムを設計し、運用試験を通して完成度の高いシステムの実現をめざす。

2. 研究内容と成果

水路落差部に設置する水車として新しいタイプの胸掛け水車を考案した。一般的な胸掛け水車では羽根車下部と水路の隙間が狭いためゴミが溜りやすく、隙間を広くすると小流量では水車が回転しない。そこで図1のように、導水路先端と羽根車の間にスペースを設け、そこをゴミが通過できるようにした。この羽根車に対する相対水流 W は図2のように羽根の裏面に作用するにも関わらず、性能試験では0.6を超える最高効率が確認された。

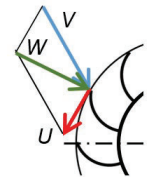
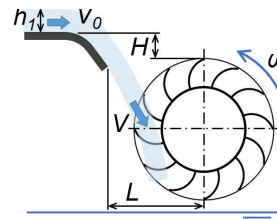


図 1 胸掛け衝動式水車

図 2 相対流速

図3は電気回路である。発電機出力(三相交流)を整流後、太陽電池用充放電コントローラを介して24Vバッテリーに接続する。発電機には市販の防水ギヤドモータ(保護等級IP66)を採用した。モータとしての仕様は30W, 600rpm, 減速比1/5である。ツェナーダイオード D_z はコントローラの過電圧入力保護用である。12Vの負荷にはDC/DCコンバータで降圧後に給電する。ただし今年度はコンバータを使わず、コントローラに抵抗負荷を接続して運用した。発電機特性試験の結果、バッテリー電圧が12Vなら90rpm程度で、24Vなら150rpm程度で充電可能なことが分かった。図4は発電機効率で、90rpmでは0.5以下、150rpmでは0.1~0.2Aのときに0.5以上であることがわかった。

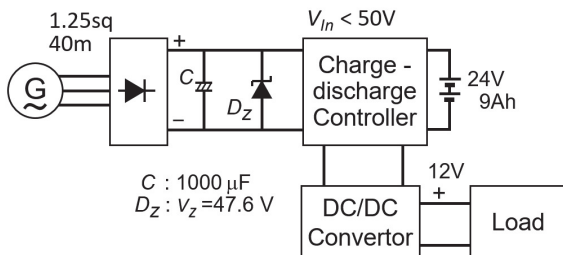


図 3 電気回路

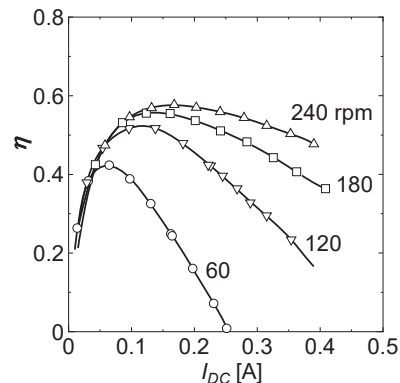


図 4 発電機の効率

羽根車と発電機を組込んだ水車ユニット(図5)を実水路に設置する様子を図6に示す。水車ユニットを吊るした長さ2mのパイプ(約5kgf)を単管用回転クランプで仮止めすることにより、一人作業で設置できるようにした。足元が安定した場所で水車ユニットを単管に固定①してから、2分以内で水車装置を水路の所定の位置に降ろすこと⑥ができる。

発電機出力を整流後、抵抗負荷に接続して出力特性を調べた結果を図7に示す。最大出力は水位50mmで11W、75mmで13W程度である。水量の増加に比べて出力の増加が少ないが、これは水車出力特性の影響であり、増水時に電気系統の過負荷防止の効果がある。24Vのバッテリーに充電するためには25~27Vが必要であるが、その時の電流0.45Aにおける電力は10~12W程度で、出力のピークに近いところでの運用が可能になった。

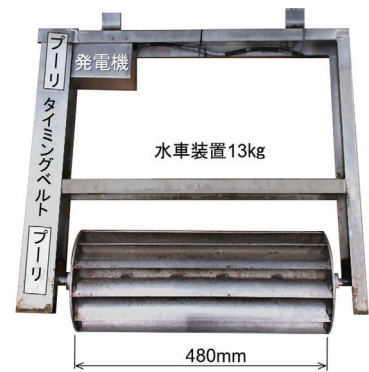


図5 水車ユニット



図6 一人作業による水車設置の様子

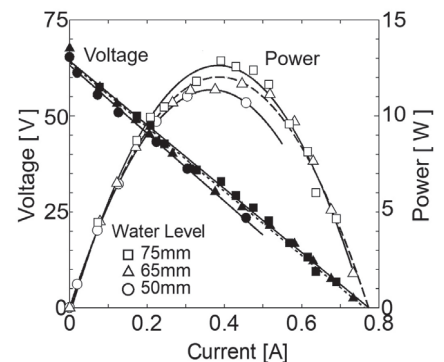


図7 実水路での発電試験結果

この発電装置を2020年8月~12月の3か月半ほど現地で運用した。この期間、水路の異物によるトラブルは観察されなかった。太陽電池コントローラに抵抗負荷(77Ω)を接続した場合には、バッテリー電圧が低いと負荷が遮断され、充電が進むと負荷に電力供給されることが確認できた。運用試験後、装置を分解調査したところ、タイミングベルト・プーリーに損傷等は観察されなかった。一方、発電機には外観の異常はなかったが、内部に水が入っていた。これは下部プーリー周りで濡れたタイミングベルトによって水滴が発電機プーリーに運ばれ、発電機で唯一防水処理が施されていない軸周りから侵入したものと推測される。この対策としては水車ユニットを1~2度傾けて設置し、発電機の軸がわずかに下向きすることが考えられる。また、ステンレス製玉軸受ユニットについては、そのカバー内部に泥が入っていた。回転は重くなかったが、内輪と外輪の間に多少のがたつきが生じていた。軸受強度的には十分に余裕があったので、泥による軸受摩耗が原因と考えられる。その対策は今後の課題である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> なし

<国際・国内会議>

- ・ 延味 柚花, 齋藤 友聖, 本橋 元, 内山 知実, 落差工を利用したピコ水力発電システムの実用化研究, 第26回庄内・社会基盤技術フォーラム, 酒田市, 2021年1月19日.
- ・ 齋藤 友聖, 本橋 元, 内山 知実, 胸掛け衝動式水車の開発, 機械学会東北学生会第51回学生員卒業研究発表講演会, 山形大学工学部(Web開催), 2021年3月9日.

<産業財産権> なし

冬期間における小型水車の管理システムの構築

Project Development of a novel monitoring system for a micro-hydraulic turbine in winter period

池田敏彦・信州大学・工学部・特任教授

佐藤栄一・新潟工科大学・工学部・教授

内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

研究の最終目標は、雪氷に強い出力 1 kW 以下の小型水車を開発し実用化することであり、身近に存在する水路や小規模河川の水力エネルギーの有効利用の拡大を図ることである。日本の農業用水路の長さは 40 万 km (地球 10 周相当) であり、その水力ポテンシャルは原発 1 基分に相当すると試算されている。しかし、冬期間において、水路は雪で覆われ、しばしば運転障害が生じる。上述した研究の最終目標を達成するためには、雪氷まじりの水流に対しても安定して発電可能な水車発電システムを開発することはむろん、冬期間における小型水車の管理システムを構築することが重要である。

そのため本研究では、開水路に実装した下掛け水車について、無積雪期間における性能評価を行う。次に、構築した管理システムを実践するために、超音波センサを用いて水位の計測を行い、定規による結果と比較した。

2. 研究内容と成果

開水路 (幅 700mm, 深さ 700mm) に設置した下掛け水車の模式図を図 1 に示す。水車は羽根の外形 $D=600\text{mm}$, 内径は 400mm , 幅 $W=300\text{mm}$, 羽根枚数 $z=18$ 枚である。水車の出力は流速の三乗に比例することから、水車設置位置において流速の増加を図ることが重要である。そのために、水車上流に集水板と高さ H の堰板を設置してある。集

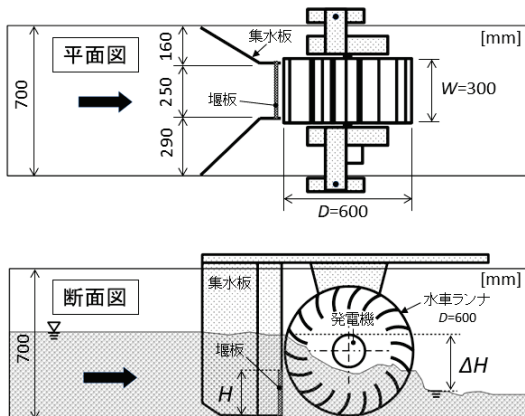


図 1 下掛け水車の模式図

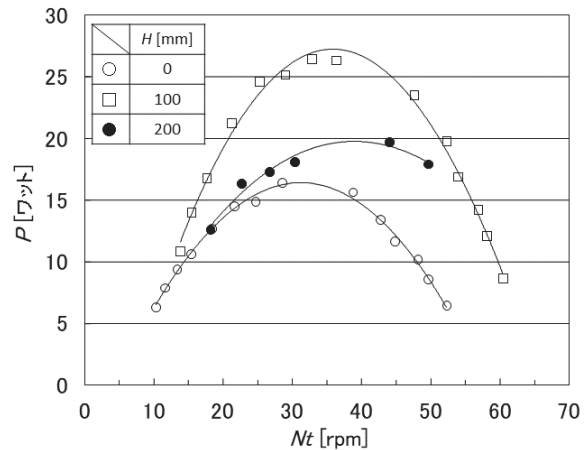


図 2 性能曲線

水板により、流路は 250mm に狭められている。 H は任意に変えられる。水車軸に直結して、40 極の永久磁石式同期発電機が取り付けられている。水車回転数 25rpm 時の発電機の定格出力は 30 ワットである。

図 2 に水車の性能曲線を例示する。水車の出力 P と回転数 N_r の関係を図示してある。なお、水車設置前の開水路の水深は 0.08m、流速は 1.2m/s であり、流量 $Q=0.067\text{m}^3/\text{s}$ である。 H は 0, 0.1, 0.2m に設定した。 H により、性能曲線は大きく変化する。 $H=0$ のとき、最大出力は 16 ワット程度である。 $H=0.1\text{m}$ のとき、最大出力は 27 ワット、 $H=0.2\text{m}$ では 20 ワットである。このことから、最適な H が存在することがわかる。それぞれの H に対して、最大出力を示す水車回転数は 30~40rpm である。なお、今後の課題は集水板により増加した流速や水位の測定、水車の上流と下流の水位差 ΔH を計測して、性能曲線を無次元化して整理することが重要である。そのために、開水路の幅方向の流れを抑制するために水車の上流と

下流に平行部を持つ流路を設けて水車の上下流れでの代表流速と水位を定義することが必要である。

管理システムを用いて計測した水位の一例を図 3 に示す。この水位は超音波センサで計測した水位である。水位は 10mm 以内の誤差で測定できていることがわかる。

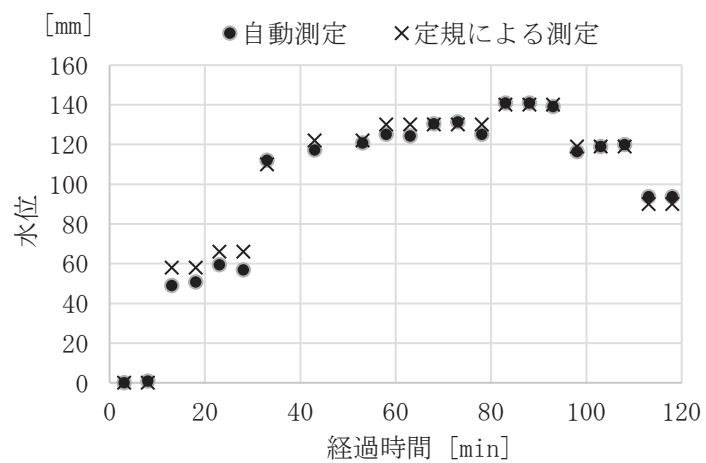


図 3 管理システムを用いて計測した水位

以上をまとめると、集水板と堰板により出力は増加することを実証した。しかし、代表水位と流速を定義して、得られた結果を無次元表示して一般性を持たせることは現段階では難しい。今後、水車の上下流に平行水路を設けて、実験条件を系統的に整理する予定である。また、本実験は屋外の自然環境下での実験であることから、いろいろな開水路の流量に対して多くの結果を蓄積することが求められる。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<国際・国内会議>

2021 年 3 月開催予定の第 6 回ピコ水力発電研究会において発表予定

<産業財産権>

・出願状況、取得状況

なし

積極的欠陥導入による光触媒高性能化の検討

Aggressive defect introduction for the realization of high performance photocatalysts

吉田寿雄・京都大学・人間・環境学研究所・教授
 吉田朋子・大阪市立大学・複合先端研究機構・教授
 熊谷 純・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

光触媒は常温でも吸熱反応を促進できるなど魅力的な触媒であるが、一般に助触媒として高価な貴金属を添加しないとその活性を上げられないことが多い。大スケールでの光触媒反応を行う際に、貴金属助触媒を用いるのはコスト面からも現実的ではない。本研究では、安価かつ無害の酸化チタンをベースマテリアルとし、水素ガス導入や高真空加熱することによって格子酸素を取り除いて価電子帯に欠陥を導入し、可視光域まで光を吸収できるようにして、欠陥の導入の程度を ESR で観測しながらコントロールし、光触媒反応において最適な欠陥の導入量・欠陥の構造の同定・触媒としての安定性などを評価して、安価かつ簡単に酸化チタンの光触媒活性を向上させることを目的とする。

2. 研究内容と成果

触媒学会酸化チタン参照触媒 (TIO-7 アナターゼ：比表面積約：270 m²g⁻¹，一次粒子径：8 nm；TIO-2 アナターゼ：比表面積約：18 m²g⁻¹，一次粒子径：400 nm) を用い、300°C 大気下にて予備焼成した後、高真空排気下 (< 3.7 x 10⁻⁵ Torr) 500~650°C で 5 h 加熱することにより、酸素欠陥導入を試みた。

TIO-7 の真空加熱処理試料を 20 K で ESR 測定した結果を Fig. 1 に示した。予備焼成のみでは $g = 2.0$ 付近に格子欠陥由来の小さなピークが見られるが、500°C で真空加熱すると強度の大きい複数のピーク (未同定) が観測され (500°C-V)，その強度は 550°C に昇温すると更に大きくなった (500°C-V)。温度を 600°C まで昇温するとその複雑で強いピークが消失し、捕捉電子に同定される $g = 2.02$ のピークと、粒子表面に生成した Ti³⁺ に同定される $g = 1.93$ を中心とするブロードなピーク¹ が出現した (600°C-V)。100 Torr の H₂ 存在下 500°C で処理した場合にも同様のピークが出現した (500°C-H₂ 100 Torr)。Ar 760 Torr 存在下 600°C で加熱した場合は、予備焼成のピ

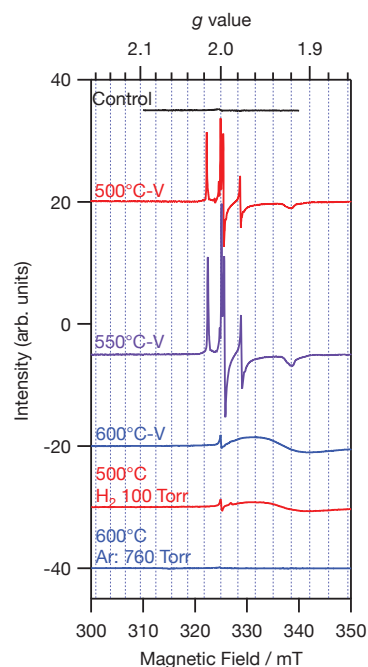


Fig. 1. 真空加熱処理した TIO-7 の ESR スペクトル (20 K).

ークとほぼ同じであった (600°C-Ar: 760 Torr). 100 Torr の H₂ 存在下で加熱しても高強度の複雑なピークは現れなかった. 従って, H₂ と格子酸素の反応による格子欠陥生成と, 高真空排気によるそれは, 格子酸素が抜けていく過程に違いが見えたものの, 最終的には格子酸素が抜けてその残した電荷が粒子表面の Ti³⁺として残ることがわかった. 格子中の Ti³⁺のピーク ($g_{\perp} = 1.999, g_{\parallel} = 1.960$)は全く観測されなかった. これは TIO-7 の粒子が比較的小さいため, 電荷を内部に残すより表面に残した方がクーロンバランスをとりやすいためと考えられる.

TIO-2 の真空加熱処理試料を 20 K で ESR 測定した結果を Fig. 2 に示した. 予備焼成時より格子中の Ti³⁺のピーク ($g_{\perp} = 1.999, g_{\parallel} = 1.960$)が観測された. これを 500~600°C で真空加熱すると, 格子中 Ti³⁺のピークは減少し 650°Cではまた増加した. 500°C-V では捕捉電子のピーク ($g = 2.002$)も増加した. 760 Torr の Ar 下で 650°Cで加熱した場合は, 格子中 Ti³⁺のピークは小さいままであった. これらの各試料に光照射(365 nm)すると, 格子中 Ti³⁺のピーク強度は, Control, 500°C-V, 600°C-V, 650°C-V, 650°C-Ar 760 Torr でそれぞれ光照射前の 1.2, 1.3, 4.0, 1.4, 2.6 倍に増え, それに応じて格子酸素のホールの信号 ($g = 2.00 \sim 2.03$)も増加した. メタノールを加えて光照射した水素発生量を比較すると, 650°C-Ar 760 Torr の試料と比較して, 500°C-V, 600°C-V, 650°C-V 試料でそれぞれ 37, 65, 59%増加した (Fig. 3). これらの結果より, 600°C-V の試料でメタノールの脱水素光触媒反応が最もよかった理由は, 真空加熱によって格子酸素を取り除くことにより, 伝導帯近くに電子が捕捉されるサイト (不純物準位) または価電子帯近くにホールが捕捉されるサイト (不純物準位) が多く生成し, それによってホールと電子の再結合が抑制され, ホールはメタノールの酸化に, 電子は発生したプロトンの還元により使われるようになったためと考えられる. TIO-2 では真空加熱で表面の Ti³⁺は生成せず, 格子内の Ti³⁺のみが増加する結果となったが, これは TIO-2 がもともと大きな粒子径であり, 粒子径

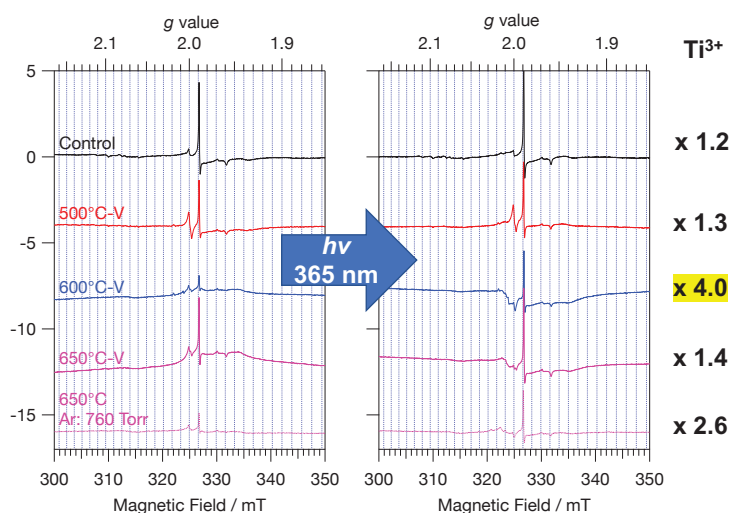


Fig. 2. 真空加熱処理した TIO-2 の ESR スペクトル (20 K).

の小さい TIO-7 とは違って内部に残された電子を保持してもクーロンバランスを崩さずに存在できるためと考えられる.

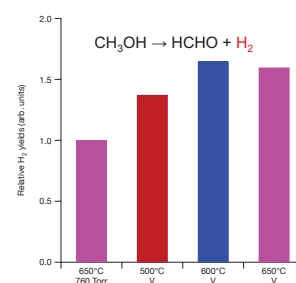


Fig. 3. TIO-2 光照射時の相対水素生成量

¹ Chiesa M, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013 **15** 9435-9447.

希土類元素を含む層状複水酸化物による有害陰イオン吸着と 発光による定量・定性分析

Quantitative and qualitative analysis by harmful anion adsorption with luminescence by
layered double hydroxides containing rare earth elements

笹井 亮・島根大学・総合理工学研究科・教授
熊谷 純・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

典型的な層状複水酸化物である $[\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{1/6} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ は陰イオン交換材料として知られ、有害陰イオン除去材料として期待されている。研究代表者は、この層状複水酸化物の Al サイトの一部を発光性希土類イオンに置換した物質からの希土類イオン発光や保磁力 (Tb^{3+} の場合) が、層間に存在する陰イオン種により大きく変化する現象を発見した。この現象と層状複水酸化物の陰イオン選択性の両者を踏まえると、水中の陰イオンを希土類発光により選択的に検知できる新しい無機材料となると期待している。しかしながら、希土類イオンの物性変化の機序がいまだ明らかではない。そこで、不対電子を有する希土類イオン、特に Tb^{3+} の ESR スペクトルを測定し、各イオンを層間に保持している層状複水酸化物中の希土類の電子状態に関する情報を得ることで、その機序の解明につなげるべく測定を行ったので、現時点での結果を報告する。

2. 研究内容と成果

陰イオンが炭酸イオン・塩化物イオン・硝酸イオンの Al サイトの一部を Tb に置換した層状複水酸化物を ESR 測定用チューブに 1cm の高さになるよう詰めて 5×10^{-2} Torr まで真空引きした後、熱媒として He を 150 Torr 導入して封緘し、封緘した試料を極低温クライオスタットのついた ESR キャビティに導入し、液体ヘリウムを使用して 7K で X-band ESR 測定を行った。

Fig. 1 に $[\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{1/3} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ と $[\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{0.99/3}\text{Tb}_{0.01/3}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{1/3} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ の ESR スペクトルを示した。 Tb^{3+} は $g_{\parallel} = 17.8$, $g_{\perp} < 0.25$ で 30 K 以下でないと観測できないと報告されており¹, X バンド ESR で観測できるのは $g_{\parallel} = 17.8$ 付近のものになる。 Tb 無(黒)と含有(赤)のスペクトルを比較すると、 Tb 含有の試料は $g = 100\sim 6$ にかけてブロードな信号が観測され、静磁場で 14, 42.5, 67.4 mT のところに肩が見られる(↑)。これらの肩は、核スピン $I = 3/2$ を持つ Tb^{3+} の $m_I = +3/2, +1/2, -1/2$ の超微細構造分裂の遷移にそれぞれ対応しており², このブロードな信号とその上に重なる肩は Tb^{3+} によるものと同定された。 $g = 4.2\sim 5$ にかけてみられるピークは Tb^{3+} が存在しなくても見えているが、Mg, Al, Cl 原子上にできるラジカルでこのように大きな g 値を持つことは考えにくい

め、意図せずに混入した Fe^{3+} が Al の $I=5/2$ の核スピんで分裂構造を示している可能性が考えられる。 $g=2.4\sim 1.8$ かけてみられるピークはどちらの試料でも全体として似たような形状であるが Tb^{3+} 含有サンプルには超微細構造分裂が現れた。層状複水酸化物では Mg または Al の一部が開殻となり、そこに Tb 含有試料では Tb の $I=3/2$ による分裂が加わって超微細分裂構造が現れた可能性があるが、詳細な同定については今後更に検討を要する。

Fig. 2 に $[\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ と $[\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{0.99/3}\text{Tb}_{0.01/3}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ の ESR スペクトルを示した。Fig. 1 に示した塩化物イオンと同様のスペクトルとなっているが、 Tb^{3+} のブロードなピーク中の肩については確認はできなかった。その可能性の 1 つとして、Mg または Al の一部の開殻種の電子スピンと Tb^{3+} の電子スピンの磁気-磁気双極子相互作用によってスペクトルがブロードニングを起こしていることが示唆される。

この炭酸塩 Tb 含有層状複水酸化物は発光挙動を示し保持力も示すが、塩化物イオン・硝酸イオンの含有層状複水酸化物は発光せず保持力も小さい。従って、炭酸塩 Tb 含有層状複水酸化物における Tb^{3+} の ESR 信号の肩のブロードニングは、塩化物イオン Tb 含有層状複水酸化物とのわずかな電子状態の差に起因しており、それが電子励起状態からのエネルギー緩和過程に作用して、発光挙動の違いに繋がっている可能性が示唆された。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ OTAKAO, Muneaki; FUJIMURA, Takuya; SASAI, Ryo, “Emission Change of Rare-Earth Doped Layered Double Hydroxides by Anion Species” (Short Presentation), 4th Asian Clay Conference (ACC-2020) Fully-Online Conference@Thailand, 2020/06/08-09

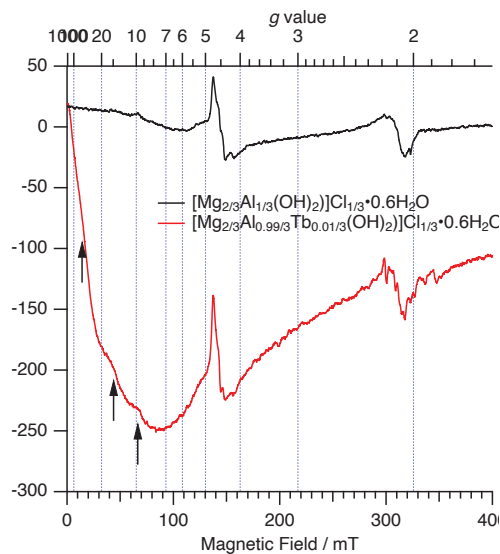


Fig. 1. 7 K における塩化物イオン層状複水酸化物の ESR スペクトル

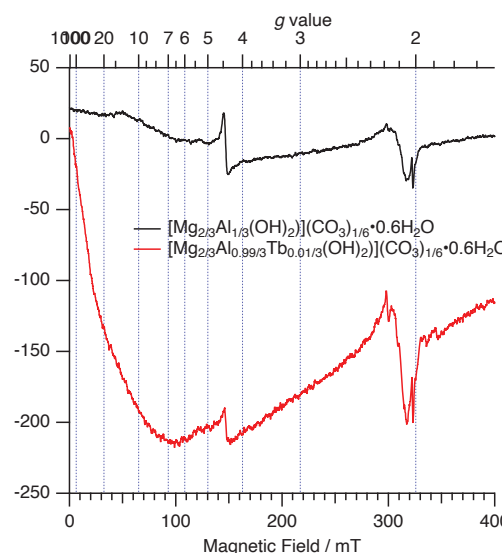


Fig. 2. 7 K における炭酸イオン層状複水酸化物の ESR スペクトル

¹ P. A. Forrester and C. F. Hempstead, *Phys. Rev.* 1961 **126** 923-930.

² M. R. Gafurov et al., *J. Magn. Reson.* 2003 **161** 210-214.

水分解光触媒の劇的な活性向上を目指した新規修飾法の開発 Development of new modification methods aiming at remarkable improvement of photocatalytic activity for water splitting

加藤英樹・東北大学・多元物質科学研究所・教授
熊谷啓・東北大学・多元物質科学研究所・助教
高濱太一・東北大学大学院・工学研究科・修士2年
小林亮・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

光触媒による水分解は、太陽光水素製造の候補技術として興味を持たれている。しかしながら、水分解光触媒の太陽光エネルギー変換効率はまだまだ低いレベルにとどまっております。水分解光触媒の実用化を実現するためには革新的な効率向上が求められている。水分解光触媒研究は新しい光触媒探索により発展してきたが、この10年程は新しい光触媒開発による目覚ましい発展は見られていない。新規光触媒開発が重要な研究課題であることに変わりはないものの、革新的な高機能化を実現する新しい手法・方法論の確立が重要である。本研究では、劇的な高活性化を目指して新規な光触媒修飾法の開発を行った。

2. 研究内容と成果

Z スキームと呼ばれる二段階励起型光触媒系では水素生成と酸素生成を二種類の光触媒が分担することで水分解が進行する。Rh ドープ SrTiO₃ (SrTiO₃:Rh) は Fe^{3+/2+} や [Co(bpy)₃]^{3+/2+} などの酸化還元対を電子伝達剤に用いる Z スキーム系で水素生成光触媒として利用される可視光応答型の光触媒である。光電着した Ru (Ru(pd)) に加えて含浸法で第二成分として各種金属 (M(imp)) を担持すると活性が約2倍に向上する。過渡吸光分光により正孔の減衰を調べたところ、Ru(pd)に比べ Ru(pd)/Ru(imp)で正孔の減衰が抑制されることが分かった (Fig. 1)。

これは、SrTiO₃:Rh に光生成した電子が Ru(pd)よりも Ru(pd)/Ru(imp)により捕捉されやすくなるため電子・正孔の再結合が抑制されたことを示している。さらに、Ru(pd)/Au(imp)では Ru(pd)/Ru(imp)よりも正孔の減衰が顕著に抑制されることが明らかとなった。しかしながら、Ru(pd)/Au(imp)の光触媒活性は、Ru(pd)/Ru(imp)のそれの約70%にとどまっていた。助触媒上で進行する逆反応に

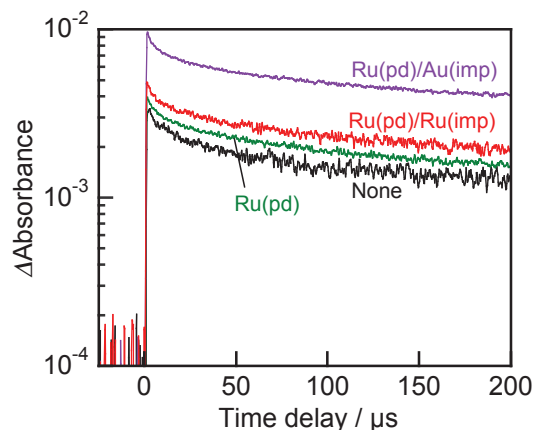


Fig. 1 Decay of photogenerated holes in SrTiO₃:Rh modified with cocatalysts.

ついて調べたところ、Ru(pd)/Au(imp)では Ru(pd)/Ru(imp)よりも逆反応が早く進行した。TEM 観察により、Ru(pd)/Au(imp)では 10 nm 程度の大きさの Au(imp)粒子上に Ru(pd)が乗っていることが確認された (Fig. 2)。これらの結果から、Ru(pd)/Au(imp)では Au(imp)が介することで SrTiO₃:Rh に生成した電子を効率良く捕捉するものの、逆反応が進行するために活性が抑制されていると考えられる。

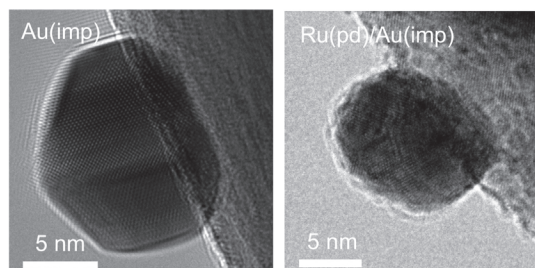


Fig. 2 TEM images of SrTiO₃:Rh modified with Au(imp) and Ru(pd)/Au(imp).

Pt や CoOx/Ir などの助触媒を担持した酸窒化物光触媒 La_{0.5}Sr_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O₂N が、水素生成光触媒である Ru(pd)/SrTiO₃:Rh と組合せ、[Co(bpy)₃]^{3+/2+}を電子伝達剤とする Z スキーム水分分解において酸素生成光触媒として利用できることを見出した。しかしながら、酸性溶液中では水酸化のための助触媒である CoOx が溶出するため、CoOx/Ir 共担持試料では酸性条件を必要とする Fe^{3+/2+}や VO₂^{+/VO}²⁺を電子伝達剤とする Z スキーム水分分解では機能しなかった。CoOx の代わりに水酸化の助触媒として IrO₂を用いることを検討した。IrO₂/Ir 共担持試料は[Co(bpy)₃]^{3+/2+}を電子伝達剤とする Z スキーム水分分解に対して、CoOx/Ir 共担持試料と同程度の活性を示した。CoOx と異なり、IrO₂は耐酸性があることが確認された。そして、IrO₂/Ir 共担持試料は、Fe^{3+/2+}および VO₂^{+/VO}²⁺を用いた酸性下での Z スキーム水分分解においても水素と酸素を生成し活性を示した。このように、La_{0.5}Sr_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O₂N と Ru(pd)/SrTiO₃:Rh なる組合せの Z スキーム系において電子伝達剤を拡張することに成功した。IrO₂/Ir 共担持試料は、IrO₂コロイドを吸着させた後、水素気流中 200°C で処理した後、再び IrO₂コロイドを吸着することで調製した。TEM 観察により、吸着に用いた IrO₂コロイドは粒径 1-2 nm のアモルファス粒子であり、水素還元処理により Ir 種は約 5 nm の金属 Ir 粒子となることが確認された (Fig. 3)。このように、IrO₂/Ir では酸化状態の異なる Ir 種が共担持されていることが明らかとなった。

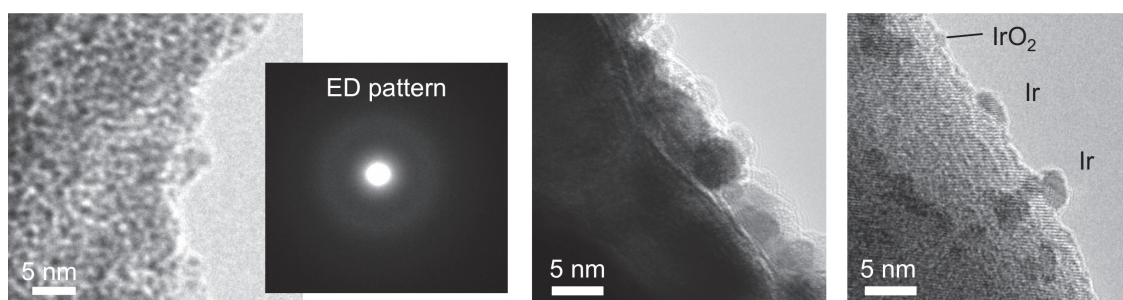


Fig. 3 (left) IrO₂ nanoparticles, (middle) Ir- and (right) IrO₂/Ir-deposited La_{0.5}Sr_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O₂N.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・熊谷啓, 青柳良輔, 高濱太一, 小林亮, 加藤英樹, La_{0.5}Sr_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O₂N を酸素生成光触媒として用いた種々の Z スキーム水分分解系の構築, 第 126 回触媒討論会, オンライン, 2020 年 9 月 16-18 日.

高温・高圧下の窒化反応を利用した新規酸窒化物光触媒材料の探索

Search for Novel Oxynitride Photocatalysts via Nitridation Reaction under High Temperature and High Pressure

植田紘一郎・学習院大学・理学部化学科・助教

稲熊宜之・学習院大学・理学部化学科・教授

小林亮・名古屋大学・未来材料・システム研究所 材料創製部門・准教授

1. 研究目的

光触媒反応を利用した水素製造は、化石燃料を消費することなく、水と光からエネルギー源である水素を作り出せるため、その実用化が期待されている。実用化に際しては水素製造コストの観点から、“光源”として太陽光を利用することが想定される。このことから、光触媒材料には太陽光に多く含まれる可視光を吸収できること、吸収した可視光を光触媒反応に利用できることが不可欠である。 d^0, d^{10} 電子状態の金属イオンを構成元素とした酸窒化物は、可視光照射下で光触媒活性を有することから数多くの研究報告があるが、実用可能なほどの触媒光活性を持った物質はこれまで見つかっていない。また酸窒化物の物質探索は、酸化物ほど進んではおらず、特に高温高圧下での窒化反応や、常圧相の高圧相への相転移等は明らかでない部分が多い。

以上の背景から、本申請課題では光触媒としての利用を目的に新規酸窒化物の探索を試みた。既存の酸窒化物の高圧相の探索をおこなうとともに、我々が開発した固体窒素原料を用いた窒化方法 (*Chem. Lett.* 2018) を活用して、迅速な物質探索を検討した。

2. 研究内容と成果

固体窒素源を利用した高温・高圧下での酸窒化物合成をいくつか試したが、これまでに新規物質は得られていない。ただし、バデライト構造をもつ TaON について高温・高圧処理したところ、その高圧相を一部凍結し、常圧で安定化させることに成功した (図 1)。得られた高圧相は、回折線の数が少ないため正確には判断できないが、対称性の観点から CaF_2 構造に帰属できると考えられる。今後はさらなる高温下・高圧

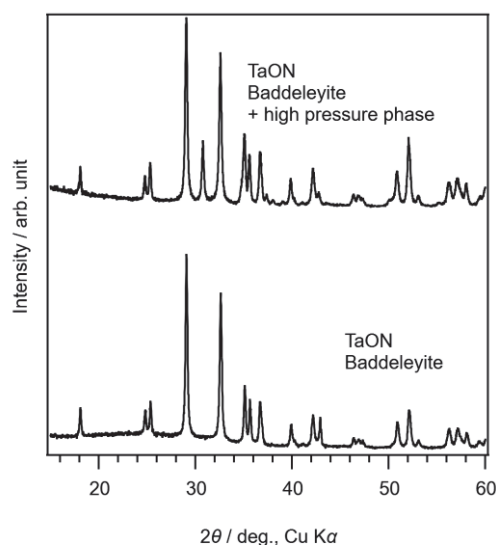


図 1 高圧処理前後の TaON の XRD パターン

下での処理と急速凍結をおこない、高圧相の純度向上と、単相での回収を目指す。単相で回収できた試料については放射光 X 線を利用した結晶構造解析と光触媒特性の評価をおこなう。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・なし
- ・上記の高圧相について、単相合成、結晶構造解析をおこなった後に投稿予定

<国際・国内会議>

- ・なし
- ・第 62 回高圧討論会にて発表予定

<産業財産権>

- ・出願なし

液相を用いた酸フッ化物の合成とその機能 Synthesis of oxyfluorides in liquid phase and their functions

朝倉裕介・早稲田大学・各務記念材料技術研究所・主任研究員
殷澍・東北大学・多元物質科学研究所・教授
小林亮・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

酸フッ化物は、単純な酸化物とは異なるユニークな特性を有しており、近年蛍光体母結晶や電池用活物質などとして期待される材料である。従来、酸フッ化物は高温での固相合成や水熱合成法で得られてきた。固相反応による合成では真空封管処理が必要であることや、水熱合成法では危険なフッ酸存在下反応させなくてはならないなど、合成法が煩雑であった。このような煩雑な合成は応用可能性を低下させるものであり、今後材料としてより探索するためには安全かつ簡便に合成することが必要である。そこで、本研究では、水ではなく有機溶媒を反応場としたソルボサーマル反応に着目し、フッ酸を用いず酸フッ化物を合成することを目的とする。本年度は、前年度までに合成した NaF と MoO₃ あるいは WO₃ との反応により得られる NaMoO₃F および Na₅W₃O₉F₅ の形態と結晶構造の関係を、電子線回折を用いることで明らかにした。加えて、NaF 以外のアルカリ金属フッ化物である、KF, RbF, CsF と MoO₃ を反応させることにより酸フッ化物の形成を目指した。

2. 研究内容と成果

(1) ソルボサーマル反応により得られる NaMoO₃F と Na₅W₃O₉F₅ の形態と結晶方位

前年度までに、MoO₃ と NaF を、アセトニトリル中でソルボサーマル反応すると、ロッド状の NaMoO₃ (図 1Aa) が、エタノール中でソルボサーマルすると、多面体状の粒子あるいはその粒子が連なった NaMoO₃F (図 1Ba) が合成できることが、また、WO₃ と NaF をイソプロパノール中でソルボサーマル反応することで、切頂八面体の Na₅W₃O₉F₅ (図 1Ca) が得られることがわかっていった。本年度は、それらの電子線回折像を測定することによって、形態と結晶方位の関係を調査した。

アセトニトリル中で合成したロッド状 NaMoO₃F の電子線回折 (図 1Ab) では、ロッドの長軸方向が NaMoO₃F 中の [MoO₃F] 鎖の方向であることが明らかとなった (図 1Ac)。これは、鎖が共有結合的に成長していることから、鎖方向に結晶が成長しやすいと理解することができる。しかし一方で、多面体状の NaMoO₃F の電子線回折 (図 1Bb) では、鎖方向への成長が強く抑制されていることがわかる (図 1Bc)。この理由は完全に理解することはできていないが、エタノールを用いて NaMoO₃F を合成した場合に、一部の Mo が還元していることが確認されており、この還元された Mo が鎖方向の結晶成長を

抑制していると予想される。切頂八面体を有する $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$ の電子線回折 (図 1Cb) では、八面体の頂点方向が $[\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5]^{5-}$ 層の積層方向から少しずれた方向となっていることが明らかとなった (図 1Cc)。八面体が切れている方向も層の方向とはずれており、結晶構造から形態を正確に理解することはできなかった。

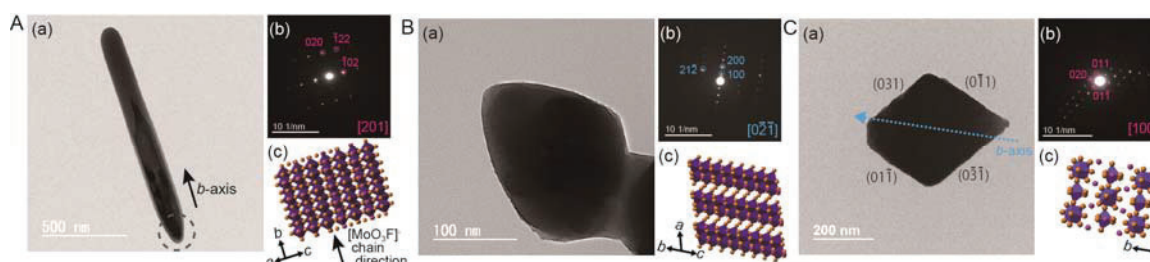


図 1. (A) ロッド状 NaMoO_3F 、(B) 多面体状 NaMoO_3F 、(c) 切頂八面体 $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$ の(a) TEM 像、(b) 電子線回折像、(c) 形態に対応する結晶方位

(2) KF 、 RbF 、 CsF と MoO_3 のソルボサーマル反応

上記、 NaF と MoO_3 あるいは WO_3 との反応と同様に、他のアルカリ金属フッ化物 (KF 、 RbF 、 CsF) と MoO_3 をソルボサーマル条件下で反応させた。 KF あるいは RbF と MoO_3 を適切な条件下で反応させた時、それぞれ、既報の $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ あるいは $\text{Rb}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (両者は同じ結晶構造を有する) と同様の XRD パターンが得られ、それらの合成が示唆された。一方で、 CsF の場合には、 $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ あるいは $\text{Rb}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ と類似の XRD パターンを示す物質が得られたが、結晶構造解析が行われた報告は存在しない。そこで、 $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ あるいは $\text{Rb}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ と同じ結晶構造として Le Bail 解析を行った。すると、 KF や RbF と反応させることで得られる物質と同等の信頼度因子がえられた。加えて、それぞれのイオン半径と格子定数をプロットすると直線となったことから、 $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ あるいは $\text{Rb}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ と同じ構造の $\text{Cs}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ が得られていると推察された。正確な結晶構造解析には、中性子線回折が必要となるため、今後詳細に調査する予定である。

興味深いことに、得られた $\text{Cs}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ のメタノール処理後の試料の XRD パターンは、既報の $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{O}_6\text{F}_3$ 相を示し、結晶構造が転換していることが示唆された。溶液反応による酸フッ化物間の結晶構造転換は非常に珍しく、このような反応を制御することで、新規の酸フッ化物を得ることが可能となるかもしれない。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Y. Asakura, T. Akahira, M. Kobayashi, M. Osada, S. Yin, "Synthesis of NaMoO_3F and $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$ with Morphological Controllability in Non-Aqueous Solvents", *Inorg. Chem.*, **59**, 10707 (2020),
- Y. Asakura, T. Hasegawa, S. Yin, "Solvothetical Synthesis of Potassium, Rubidium, and Cesium Molybdenum Oxyfluorides", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, 1061 (2020)

<国際・国内会議>

- 赤平朋代, 朝倉裕介, 長谷川拓哉, 殷澍, 「アルカリ金属タングステン酸フッ化物のソルボサーマル合成」, 第 59 回 セラミックス基礎科学討論会, On-line, 2021/1/7-8.

キャビテーション噴流の騒音、圧力流量特性 Noise and Pressure-flowrate Characteristics of a Cavitating Jet

飯尾 昭一郎・信州大学・工学部機械システム工学科・准教授
渡辺 あかり・信州大学・大学院機械システム工学分野・M2
武井 裕紀・信州大学・大学院機械システム工学分野・M1
高牟礼 光太郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
内山 知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

世界中で用いられている油圧や水圧など液圧を利用した駆動システムの省エネルギー、高効率化に関する。液圧システムでアクチュエータの速度、方向、力を制御するスプール弁はシステム特性を左右する極めて重要な要素である。スプール弁内部では原理上キャビテーションが発生しやすく、振動、騒音、壊食がしばしば問題となる。キャビテーションには圧力、溶存酸素濃度、スプール開口部面積などが影響するとされているが、開口部形状の影響に関する知見はない。そこで、本研究では、矩形開口部を有するオリフィス板の噴出口縦横比 (Aspect ratio: AR) および噴出口前後圧力条件がオリフィスの圧力流量特性および騒音特性に与える影響に関する知見獲得を目的とした。

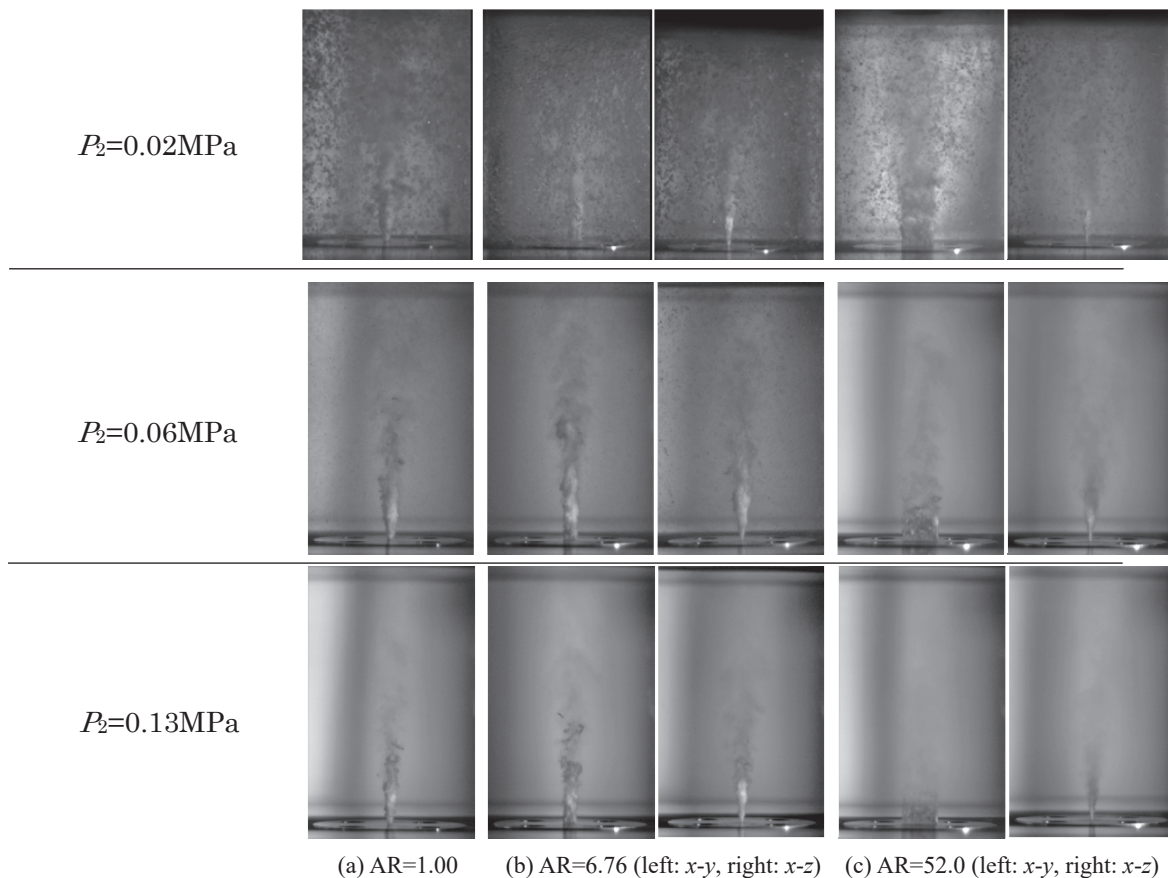
2. 研究内容と成果

(1) キャビテーション発生形態とオリフィス絞り比との関係

図1に下流圧条件が異なるキャビテーション噴流の可視化画像を示す。噴出口前後圧力差は $\Delta P=4.00\text{MPa}$ 一定である。噴出口は画像の下部にあり、そこから画像の上方にキャビテーション噴流が発生している。各画像の中央付近にキャビテーション噴流が観察される。噴出口下流圧力 P_2 にともないキャビテーション噴流の発生形態が変化している。 $P_2=0.02\text{MPa}$ においては、キャビテーション噴流の周囲に個々の気泡が識別できる程度の大きさの気泡が分散している。この気泡は水中の溶存空気が凝縮したものだと考えられ、下流圧の上昇とともに水中に拡散して消失している。この大きな気泡は $P_2=0.06\text{MPa}$ ではほぼ消失しており、噴出口からのキャビテーション噴流が明瞭に観察できる。このキャビテーション噴流は、高速で噴出する噴流中の静圧低下により発生しているキャビテーションであり、噴出口から離れるにしたがい輪郭が不明瞭となり徐々に消失する。気泡の消失位置縦横比と圧力条件で変化することが示された。

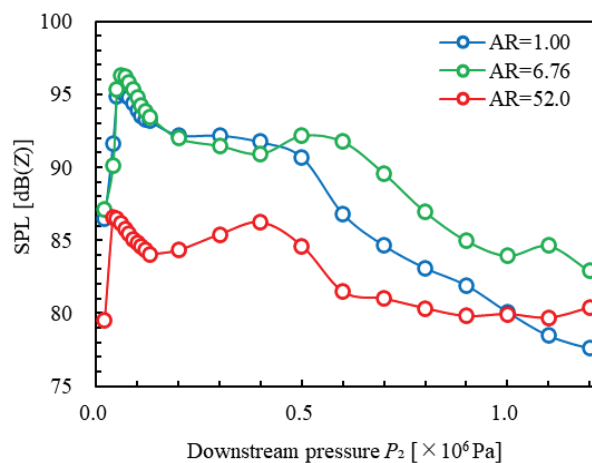
(2) キャビテーションによる騒音発生形態とオリフィス絞り比との関係

図2に下流圧条件が異なる場合の騒音測定結果を示す。縦横比が大きな条件で騒音は小さい傾向が見られる。また、すべての縦横比条件において下流圧が $P_2=0.06\text{MPa}$ 付近で騒音が極大値を示しており、図1の大きな気泡の消失タイミングと一致している。これらの関係調査は今後の検討課題である。



($\Delta P=4.00\text{MPa}$, $DO=5.21\sim 6.56\text{ppm}$, $T=22.2\sim 24.7^\circ\text{C}$)

図1 キャビテーション噴流の可視化画像



($\Delta P=4.00\text{MPa}$, $DO=5.21\sim 6.56\text{ppm}$, $T=22.2\sim 24.7^\circ\text{C}$)

図2 下流圧によるキャビテーション騒音の変化

【研究成果の公表状況】

<原著論文> なし

<国際・国内会議>

・2021年3月6日の日本機械学会北陸信越支部第58期総会・講演会で発表予定

<産業財産権> なし

金属ガラスの組織制御による水素吸蔵材料の研究

Study on hydrogen absorption of metallic glass-derived nanomaterials

山浦真一・職業能力開発総合大学校・能力開発院・准教授
服部将朋・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
小澤正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

水素は新規エネルギーキャリアとして注目されているが、その運搬や供給に対して大掛かりな設備や高圧ポンプなどを必要としており、小型化やデバイスの動力源としての適用は困難である。そこで、ミリメートル以下の極小デバイス向けの水素貯蔵源として、環境・エネルギー向け応用に向けた新材料の開発が期待される。金属ガラスは、結晶質金属とは異なる構造由来の特異的な性質を持っており、様々な機能応用が検討されている。本研究では、水素の吸蔵性を示す新規金属である金属ガラス誘導体を用いて、敏速な水素吸放出や触媒反応を行えるナノ材料を創製することを目的とする。

2. 研究内容と成果

急冷メルトスピニング法により、 $\text{Pd}_{35}\text{Zr}_{65}$ 、 $\text{Pd}_{35}\text{Zr}_{65-x}\text{Ce}_x$ 、 $\text{Pd}_{30}\text{Zr}_{65}\text{Pt}_5$ 金属ガラスを作製した。作製した金属ガラスを空气中 $280^\circ\text{C}\times 24\text{h}$ 、 $400^\circ\text{C}\times 3\text{h}$ 、 $600^\circ\text{C}\times 3\text{h}$ 、 $800^\circ\text{C}\times 3\text{h}$ で熱処理することで酸化・結晶化させた。これらの熱処理後の試料について相同定を XRD、組織観察を FE-SEM を用いて行った。触媒基礎特性として水素との相互作用については昇温還元法(TPR)および水素吸蔵 PCT 測定により評価を行った。

XRD 測定から、 $\text{Pd}_{35}\text{Zr}_{65}$ を熱処理した試料の主な結晶相は PdO と ZrO_2 でありアモルファス相の存在は確認できなかった。一方、Ce を添加した試料では、Pd、 PdO 、 ZrO_2 の結晶相が生成した。また、低温で熱処理した試料では、アモルファス相が残存しており、Ce 添加が PdZr 系金属ガラスの結晶化を遅らせたと考えられる。 $600^\circ\text{C}\times 3\text{h}$ 熱処理後試料の FE-SEM 観察の結果、 $20\sim 300\text{nm}$ の析出物が確認できた。さらに EDX 分析の結果、これらの析出物は Pd もしくは PdO であることが分かった。これらの研究により、簡易な方法でナノ粒子を ZrO_2 母相中に固定したサーメット組織を得ることができた。

PCT 測定により水素吸蔵性を評価したところ、本研究で作製した試料は、迅速な水素吸放出特性を示した。また、水素放出温度はバルク Pd 粉末と比較して低温であった上、吸蔵量も増大した。しかし、Pt の添加は、水素吸蔵量を減少させ、合金系の電子状態の違いが推察された。本系の複合材は、新たな特性制御の可能性のある水素吸蔵材料として期待できる。(Fig.1 および Fig.2)

以上のように、水素に関しては、低圧での水素吸蔵性や、水素の関与する化学反応等の水素関与反応への固体触媒としての適用が期待されるが、上記の組織形成プロセスを活用した場合、新規な触媒やガス吸蔵機能性金属部材の開発も将来に向けた展開が可能である。そこで、本研究では、とくに室温常圧付近での水素吸放出特性を研究したが、

組織制御によって生じたナノ粒子複合材は新たな触媒活性を持つため、その触媒用への拡大応用も検討している。その展開では、排ガス浄化用触媒として CO 除去ならびに NO_x 等の浄化特性を研究した。これらについては可能性ある成果を得たため、一部は、論文で発表した。

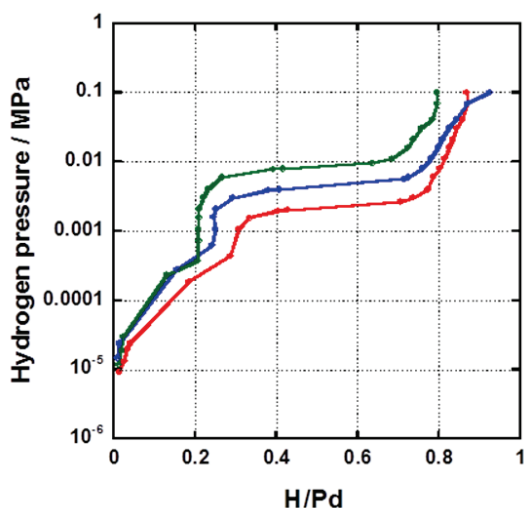


Fig. 1. Hydrogen absorption isotherms at 30 °C (red), 45 °C (blue), and 70 °C (green) for Zr₆₅Pd₃₅ heat-treated at 800 °C for 3 h in air.

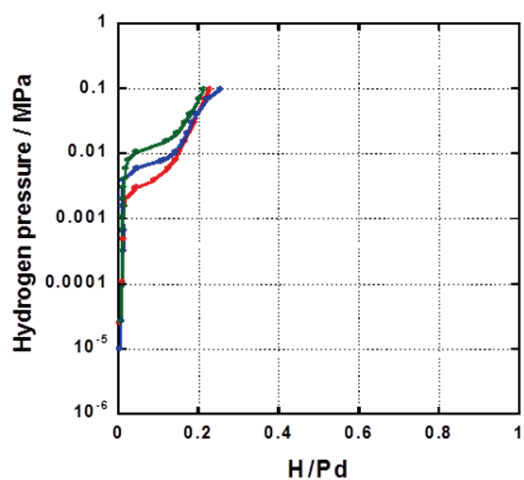


Fig. 2. Hydrogen absorption isotherms at 30 °C (red), 45 °C (blue), and 70 °C (green) for Zr₆₅Pd₃₀Pt₅ heat-treated at 800 °C for 3 h in air.

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

Masatomo Hattori, Naoya Katsuragawa, Shin-ichi Yamaura, Masakuni Ozawa, Catal. Today, 2020 , <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.003>

<国際・国内会議>

・ 特になし

<産業財産権>

・ 特になし

省エネ型光学応用結晶化ガラスの作製プロセスの研究

Effects of additives on the manufacturing process of energy saving optical glass ceramics..

若杉隆・京都工芸繊維大学：材料化学系・教授

服部将朋・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

小澤正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

透明結晶化ガラスはガラスの易生成性と結晶の光学特性を併せ持つことから、光学材料として期待されるが、その作製には特性を制御するために添加する成分が結晶化に及ぼす影響を明らかにする必要がある。核生成剤を添加し結晶化過程を制御できれば、低温での熱処理や工程の容易化により、省エネ効果が期待できる原料ガラスとなることが期待できる。良好な透明結晶化ガラスを作製することができる ZnO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスを出発材とし、それへの添加成分が結晶化に及ぼす影響を明らかにして、省エネ型透明結晶化ガラス作製法を開発する。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

20ZnO·20Al₂O₃·54SiO₂·6GaO_{1.5} (mol %)組成に調整したガラスバッチを、1600°C、2h の条件で熔融後、流しだし急冷することでガラスを作製した。作製したガラスは核生成熱処理(NHT)と結晶成長熱処理(CTH)の2段階の熱処理を行った。NHTは650~800°Cで24h行い、その後 DTA 測定を 10°C/min の昇温速度で1200°Cまで行った。また、同様に NHT を行った試料で CTH を 15min で 825~1100°Cの条件で行った。CTH の試料は XRD 測定により析出結晶相を同定した。

各温度で NHT を行った試料の DTA 測定による結晶化ピーク温度を Fig.1 に示す。NHT 温度が高くなるに従い結晶化ピーク温度は低下した。800°Cでの NHT 後の試料は失透し、結晶化ピークが表れなかったことからこの試料では核生成と結晶成長が同時に進行したことが分かる。生成した核の数密度は結晶化ピーク温度が低いほど大きいことから、24h の熱処理では 775°Cで核が最も多く生成することが示された。この温度は GeO₂ 添加の場合と同じである。結晶化ピーク温度は GeO₂ 添加の場合 879°C、Ga₂O₃ 添加の場合 889°Cであった。775°C24h の NHT の後に 15min の CTH を行った試料の XRD 測定の結果を Fig.2 に示す。850°Cから結晶の析出が確認され、Gahnite と Mullite が析出するが温度が高くなると Mullite の析出が抑制されて 1100°Cでは Gahnite のみの析出が確認された。Ga₂O₃ を添加しない場合は ZnAl₂Si₂O₈ などの析出が報告

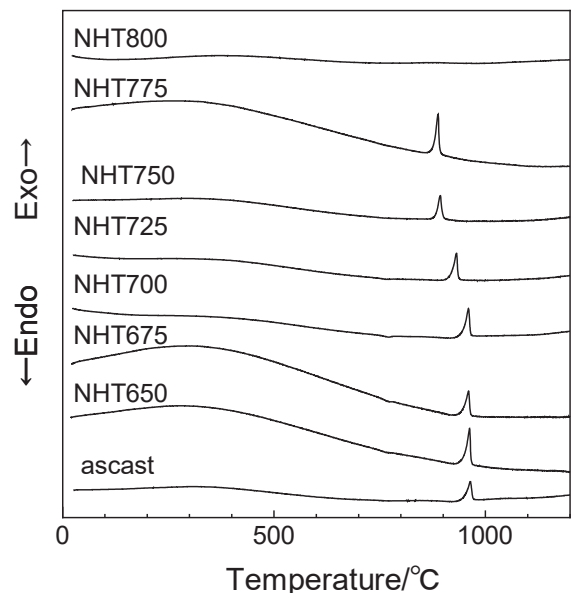


Fig.1 DTA curves of nucleated 20ZnO·20Al₂O₃·54SiO₂·6GaO_{1.5} glasses at various temperatures.

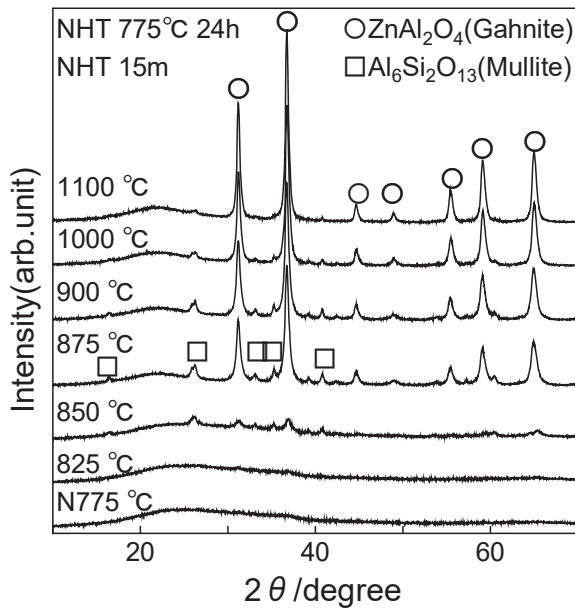


Fig.2 XRD patterns of nucleated $20\text{ZnO}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 54\text{SiO}_2\cdot 6\text{GaO}_{1.5}$ glasses at various temperatures.

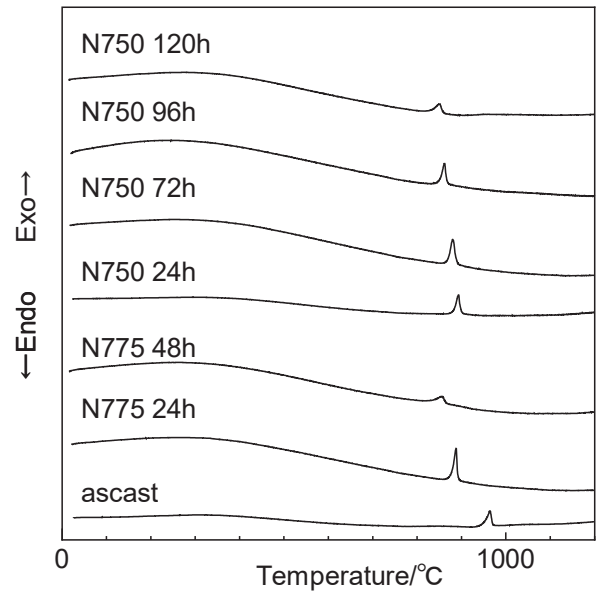


Fig.3 DTA curves of nucleated $20\text{ZnO}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 54\text{SiO}_2\cdot 6\text{GaO}_{1.5}$ glasses at various temperature and time

されており、 Ga_2O_3 添加はこれまで報告されている GeO_2 と同様に Gahnite の析出を促進することがわかった。

最も結晶化ピーク温度が低いことから CHT 後の結晶粒径が最も小さくないと考えられる 775°C で 24h の NHT を行った後に CHT を行った試料の透明性はそれほど高くなかった。より透明な結晶化ガラスを得るために結晶核数密度を大きくすることを目的として 750°C 及び 775°C でより長時間の NHT を行い、DTA 測定を行った。その結果を Fig.3 に示す。 775°C で 48h の NHT を行うと試料は半透明になり、DTA 測定後の結晶化ピークが小さくなった。これは結晶成長が 775°C 48h では進行したためであり、 775°C では 24h 以上の NHT を行っても結晶化が進むため核生成があまり進行しないと考えられる。 750°C で NHT を行うと 96h までは NHT 後も透明であったが、120h では半透明になり DTA 測定の結晶化ピークは小さくなった。96h までは結晶化ピーク温度が NHT 時間とともに低下し 96h における結晶化ピーク温度は 775°C 24h の試料よりも低いことから、今回の条件では最も高い核の数密度が得られたと考えられる。この試料に 1150°C で 15min の CHT を行うことにより最も透明性の高い Gahnite 単相の結晶化ガラスを得ることができた。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- ・ 上野優作, 若杉隆, ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの結晶化に及ぼす Ga₂O₃ の影響, 日本材料学会セラミック材料部門委員会学術講演会, オンライン, 平成3年1月29日.

透明断熱シートの開発に向けた中空ナノ粒子の精密合成と集積

Precise preparation and assembly of hollow nanoparticles for development of transparent insulation sheet

下嶋敦・早稲田大学・理工学術院・教授

山本瑛祐・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

1. 研究目的

本研究課題では透明断熱シートの開発に向けて中空シリカナノ粒子に着目し、熱伝導性の制御を可能にすることが期待される中空ナノ粒子の精密構造制御と規則集積を行なった。中空シリカナノ粒子は透明性を保持しつつも、内部空間とシェルによるフォノン散乱により様々な多孔質材料の中でも極めて高い断熱性能を示すことが知られている。これまでに様々な中空シリカナノ粒子の合成が報告されているが、規則配列する材料はごく僅かな報告に限られており、数十 nm の中空ナノ粒子を規則配列の精密合成は未だに挑戦的な課題である。本研究では昨年度に確立した規則配列可能な中空ナノ粒子自体の合成をさらに発展させ、構造や組成の自在な制御を可能にする基盤技術の創出を目指した。

2. 研究内容と成果

研究成果1：規則配列をする中空粒子の粒径、分散安定性、細孔径制御

単分散シリカナノ粒子に対して架橋型有機アルコキシシランを添加する際に、中空ナノ粒子へと転換するために必要な条件を明らかにし、各種構造制御に成功した。(業績：原著論文1)

空隙率や集積構造などの要素が熱伝導率に与える影響を明らかにするためには、配列の制御された中空ナノ粒子の獲得が必要不可欠である。特に、中空ナノ粒子の粒径や細孔径を厳密に制御した構造体の獲得は、中空粒子配列体の有用性を議論するためには必須である。昨年度までに我々は単分散のデンスシリカナノ粒子に対して有機架橋型アルコキシシランを添加することで、粒径約 30 nm かつ内径 15 nm の標準偏差 2nm 程度の単分散中空粒子がワンポットで得られることを明らかにした。本年度は更なる展開としてその粒径や細孔径の制御を目指し、

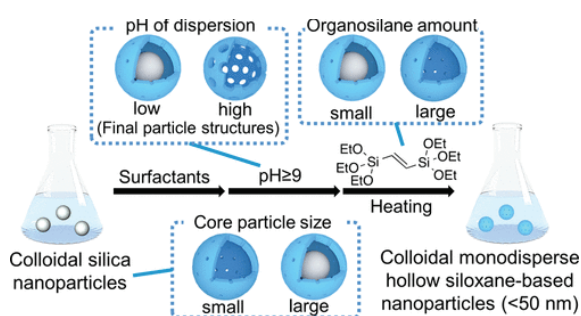


Fig. 1 単分散中空粒子の粒径・細孔径制御に向けた条件検討

合成時の pH や添加するアルコキシシラン量の検討を行った。適切な合成条件を選択することで、粒径は 20nm から 50nm まで自在に制御できることが分かったほか、pH の制御によりマイクロポアとメソポアを有するシェルの作り分けができることが判明した。

研究成果 2: ダブルシェル型メソポーラス中空粒子の形成条件検討

得られた単分散中空ナノ粒子の分散液に対してさらに架橋型有機アルコキシシランを添加することで得られるダブルシェル型メソポーラス中空粒子の形成条件を検討

得られた中空ナノ粒子を断熱材として利用する際には、ポリマーとの混合が不可欠であるが、一般的に中空ナノ粒子の内部にポリマーが貫入すると特性が低下することが知られている。昨年度はマイクロポアを有する単分散中空ナノ粒子に対して、さらに有機架橋型アルコキシシランを添加することで、中空内部と外部で異なる組成を有するダブルシェル型中空ナノ粒子を合成することに成功した。中空外部表面にのみポリマーと相互作用する官能基を導入することで、ポリマーの貫入を効果的に抑制できると予想される。本年度はさらに合成時の pH や温度を制御

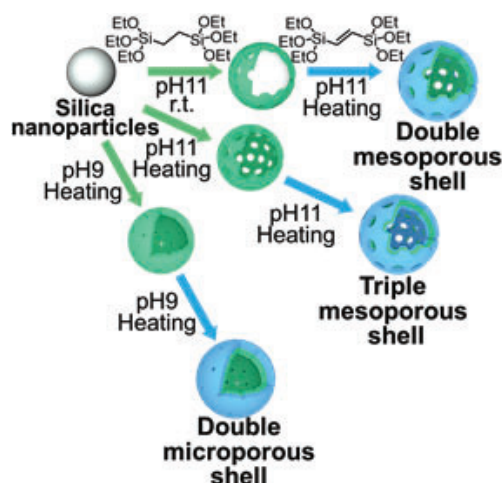


Fig. 2. ダブルシェル型メソポーラス中空粒子形成に必要な温度や pH 条件

し、メソポーラス構造を有するダブルシェル型中空粒子が得られる条件を調査した。メソポーラスシェルを有する場合には中空内部で有機架橋型シロキサンが析出し、中空内部と外部で表面環境が同一になることが懸念されるが、温度条件の厳密な制御によりダブルシェル型粒子が得られることが判明した。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ T. Watanabe, E. Yamamoto, S. Uchida, L. Cheng, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, Langmuir, Preparation of Sub-50 nm Colloidal Monodispersed Hollow Siloxane-Based Nanoparticles with Controlled Shell Structures, 36 · 46, 13833-13842 (2020).

<国際・国内会議>

- ・ 該当なし

<産業財産権>

- ・ 該当なし

低温形成ホイスラー合金薄膜の結晶構造・物性評価

Structural and physical properties of low-temperature-grown Heusler-alloy films

山田晋也・大阪大学 大学院基礎工学研究科・助教

黒澤昌志・名古屋大学 大学院工学研究科

物質科学専攻、高等研究院(兼務)・講師

中塚理・名古屋大学・大学院工学研究科

物質科学専攻、未来材料・システム研究所

未来エレクトロニクス集積研究センター・教授

1. 研究目的

次世代の低消費電力技術としてスピントロニクスに注目が集まっており、スピン偏極率が1のハーフメタルホイスラー合金は、スピントロニクス素子で高い性能が既に実証されている。一方、スピントロニクス素子の動作の要となる磁性体の磁化制御法の開発が急務となっている。近年、ハーフメタルホイスラー合金と強誘電体 BaTiO_3 のヘテロ接合において、大きな界面電気磁気効果(電場による磁化の誘起)が発現するという理論的な予測が報告され[1,2], 低消費電力磁化制御技術への応用が期待されているが、その作製例も含めて実験的な報告例はほとんどない。本研究は、 BaTiO_3 上への強磁性ホイスラー合金 Co_2FeSi 薄膜の作製条件の探索と電界による磁性の制御を目的とした。

2. 研究内容と成果

分子線エピタキシー(MBE)法[3]を用いて Co_2FeSi 薄膜(膜厚 5~30 nm)を $\text{BaTiO}_3(001)$ 基板上に基板温度 200°C で成長したところ、 Co_2FeSi 薄膜が L_{21} 規則構造(L_{21} 規則度:~0.6)を含む高品質な単結晶薄膜となることを見出した[図 1]。300 K で測定した磁化曲線[図 2(左)]から、飽和磁化は $\sim 5 \mu_B/\text{f.u.}$ と見積もられ、代表者がこれまでに報告してきた高スピン偏極率 Co_2FeSi 薄膜と同等であった[3,4]。また、残留磁化の磁場印加方向依存性の測定から、膜面内に一軸磁気異方性が存在することが確認された[図 2(右)]。これは、正晶相の BaTiO_3 における長方形格子面(a ドメイン)上に成長した Co_2FeSi 薄膜の物性が顕著に現れていることを示唆している。

この $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{BaTiO}_3$ 構造をホールバー素子に加工して、 BaTiO_3 の[001]方向に電界 E を印加しながら磁気伝導(AMR)測定を行った[図 3(a)]。電流 I と印加磁場 H のなす角を ϕ とし、 $E = 0, -1$

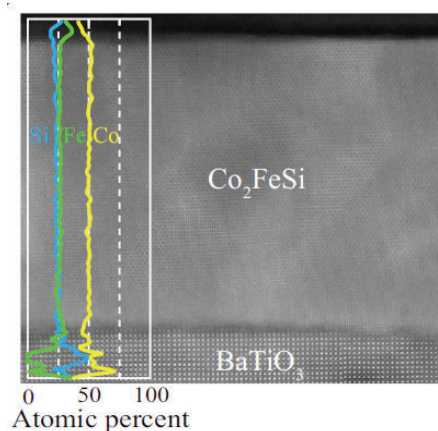


Fig. 1 HAADF-STEM image with EDX line profiles of an epitaxial $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{BaTiO}_3(001)$ heterostructure.

kV/cm, -1.8 kV/cm で MR 曲線($\phi=0^\circ, 90^\circ$)を測定したところ、電界印加に伴う MR 曲線の形状の大きな変化が観測された[図 3(b)]. これは、電界印加に伴う BaTiO₃ の *c* ドメインの成長による Co₂FeSi 薄膜の面内磁気異方性の変化を反映しており、このような MR 曲線の電界依存性は、BaTiO₃ 中の *a* ドメインから *c* ドメインへの移行と大きく関係している。

各電界において AMR 比(%)を算出し、 $EMR(\%) = [AMR(E) - AMR(0)] / AMR(0) \times 100$ [5]としてプロットした結果を図 3(c)に示す。今回測定した電界の範囲($-1.8 \leq E \leq 0$)では、EMR 比の大きさは約 30% をとり、電界で AMR 比が大きく変調されていることが判った。Co₂FeSi 薄膜の磁性の理解には、BaTiO₃ 中の強誘電ドメイン移行に伴った Co₂FeSi 薄膜の磁気ドメイン(磁区)構造の変化を詳細に理解することが重要である。

(参考文献)

- [1] K. Yamauchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 062506 (2007), [2] Y. Chen *et al.*, Europhys. Lett. **99**, 57008 (2007), [3] S. Yamada *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 082511 (2010), [4] K. Hamaya *et al.*, Phys. Rev. B. **85**, 100404(R) (2012), [5] S. Pillai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **107**, 082511 (2010).

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

1. S. Yamada *et al.*, “Electric-field tunable anisotropic magnetoresistance effect in an epitaxial Co₂FeSi/BaTiO₃ interfacial multiferroic system”, Phys. Rev. Materials **5**, 014412 (2021).

<国際・国内会議>

1. 山田晋也 他, “Co₂FeSi/BaTiO₃ 界面マルチフェロイク構造における電界誘起ドメイン配向スイッチングを介した磁性の電界変調”, 強的秩序とその操作に関する研究グループ 第 12 回研究会, オンライン, 2021 年 1 月.

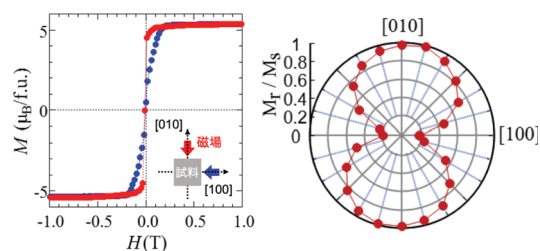


Fig. 2 (a) A high-field M - H curve at 300 K for the Co₂FeSi epilayer. (b) Polar plots of the normalized remanent magnetization (M_r/M_s) at 300 K.

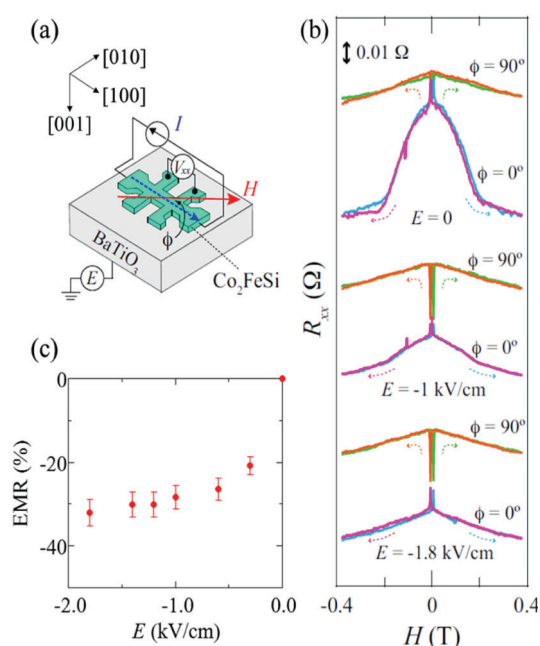


Fig. 3 (a) Schematic of a fabricated Co₂FeSi Hall-bar device on BaTiO₃. (b) Low-field MR curves under various E from zero to -1.8 kV/cm at room temperature. (c) EMR ratio versus E for the Co₂FeSi Hall-bar device.

ガーネット型酸化物リチウムイオン固体電解質薄膜作製に関する研究

Study on thin film preparation of garnet-type oxide Li-ion solid-state electrolyte

川口昂彦・静岡大学・学術院工学領域・助教

坂元尚紀・静岡大学・学術院工学領域・准教授

鈴木久男・静岡大学・電子工学研究所・教授

脇谷尚樹・静岡大学・創造科学技術大学院・教授

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

宇治原徹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

酸化物固体電解質を用いた「酸化物全固体電池」は安全かつ安定な次世代型電池として注目されており、実用化のためには高いイオン伝導率を有する固体電解質が求められている。その中でも、ガーネット構造を持つ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) は電池窓を持ち、元素置換により室温で $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm という高いリチウムイオン伝導率を示すことから、盛んに研究が行われている。実用化に向けた多くの研究が多結晶焼結体を中心に進められているが、イオン伝導率の観点では粒界や焼結密度の影響を小さくするために、単結晶試料の方が望ましい。ごく最近、LLZO の浮遊帯域熔融法やチョコラルスキー法による単結晶育成が報告され始めており、 10^{-3} S/cm オーダーの高い値が報告されている。しかしこれらの手法は、特殊な装置や大量のリチウム揮発を伴う高温が必要となる。そこで我々は、簡便かつ低温での結晶成長を実現できるフラックス法に着目した。特に LiOH をフラックスとした自己フラックス法で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を出発原料とした場合、LLZO の結晶化温度を 500°C まで低下できることが報告されている。この自己フラックス法を応用して、液相エピタキシー(LPE)法とすることで大気圧下、比較的低温でのエピタキシャル薄膜の作製が期待できる。固体電解質の薄膜化ができれば、電池の低抵抗化が可能となり、電池性能の向上が見込まれる。従来のエピタキシャル薄膜の報告は PLD 法によるものであるが、 700°C 程度の結晶化温度を必要とし、またコスト面でも工業的な実用化には不向きである。また報告されているイオン伝導率も低く、真空プロセスを原因とする Li 欠損が懸念される。これに対し、本研究が提案する LPE 法は、比較的低温かつ大気中で運用可能な簡便な手法であるため、低コストで高いイオン伝導率を持つエピタキシャル薄膜の作製が期待できる。本研究では、薄膜作製の足掛かりとして、LiOH をフラックスとした自己フラックス法を用いて、これまでに報告されていない Ta 置換 LLZO の単結晶育成を目的とした。

2. 研究内容と成果

自己フラックス法により比較的低温で $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) の単結晶を作製するために、まず、溶質として La-O-Zr(Ta) の結合を持つ化合物粉末を合成した。 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 混合粉末を遊星ボールミルで粉碎し、固相反応法により作製した。得られ

た化合物は X 線回折(XRD)により蛍石構造を持つことが明らかとなった。すなわち仕込み組成から、 $(\text{La}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_{1.75}$ で表される化合物が得られたと考えられる (以下、LaZTO)。

次に、得られた LaZTO 粉末と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末をモル比が $\text{Li} / \text{La} = 15.5$ になるようにアルミナるつぼ内に設置した。ここで LaZTO 粉末を先に設置し、その上に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末を乗せることで、アルミナるつぼとフラックスとの融着を防止した。これを大気雰囲気のマッフル炉において $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 500°C で 10 時間保持、その後室温まで自然冷却した。得られた結晶はフラックスと分離せずに粉碎し、X 線回折(XRD)で評価した。その結果を Fig. 1 に示す。すべてのピークは LLZTO 相と一致し、算出された格子定数は 12.94 \AA であり、文献値(12.93 \AA)と比較的よく一致していた。Fig. 2 に得られた LLZTO 粒子の SEM 像を示す。粒径は約 $3 \mu\text{m}$ であり、 $\{110\}$ 面だと考えられるファセット面で囲まれた菱形十二面体となっている。さらに、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)マッピングから構成元素が均一に分布していることも確認できた。以上のことから、仕込み組成通りの LLZTO 単結晶の作製に成功したと考えられる。

今回得られた単結晶の成長機構について調査したところ、10 時間保持による重量減少は見られず、また、10 時間保持後の徐冷によっても結晶粒径の変化は見られなかった。すなわち、Li 揮発や冷却による過飽和度変化ではなく、オストワルド熟成による結晶成長であることが示唆された。そこで、得られた LLZTO 単結晶粒子を LaZTO 出発原料と同時に用いて同様な温度条件で自己フラックス法を繰り返した結果、観測される結晶粒径の明らかな増大が見られた。これはあらかじめ仕込んだ種結晶を引き継いで単結晶が成長したことを示唆している。すなわち、単結晶基板を種結晶として用いても、結晶方位を引き継いだエピタキシャル成長が期待できる。今後は、適切な単結晶基板を選択して、今回の LiOH-LaZTO 溶液を用いた LPE 法により、LLZTO エピタキシャル薄膜成長に取り組む予定である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- T. Kawaguchi, K. Sugihara, N. Sakamoto, H. Suzuki, N. Wakiya, “Wide range lattice parameter control by aliovalent substitution to the rare-earth site in cubic garnet $\text{Li}_{6.75}(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ ”, J. Ceram. Soc. Jpn. **128** [10] 700-705 (2020).

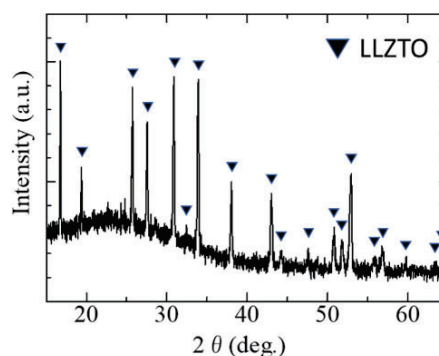


Fig. 1: XRD pattern of LLZTO grown by self-flux growth method.

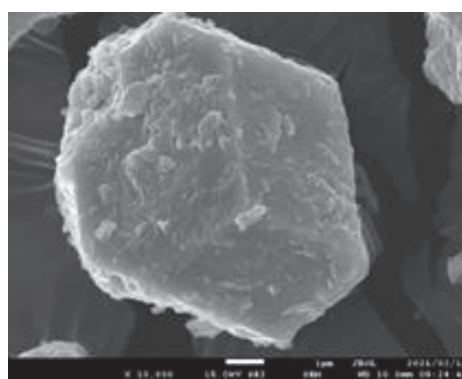


Fig. 2: SEM image of obtained LLZTO single crystal.

磁化特性を発現する遷移金属ダイカルコゲナイド膜の 欠陥・粒界に関する断面/平面 TEM 解析

Plane/cross-sectional TEM analysis on defects and grain boundaries of transition-metal di-chalcogenide film having magnetization characteristics

若林整・東工大・工学院・教授

宗田伊理也・東工大・工学院・助教

五十嵐信行・名古屋大学・未来材料・システム研・教授

1. 研究目的

次世代の超低消費電力高性能トランジスタの実現に向けて、二硫化モリブデン (MoS_2) など原子層レベル遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition metal di-chalcogenide: TMDC) 膜の二次元半導体材料の研究が進められている。トランジスタ特性の向上のためには、原子レベルでの膜構造制御とデバイス作製技術の確立が必要であり、TEM 等を用いた原子スケールでの材料物性・構造解析が求められている。過去 4 年間には、 MoS_2 多層膜の断面/平面両方の TEM 観察により、 MoS_2 結晶の原子配列の観察が可能なことを実証した。特に困難さを伴う平面 TEM では、特殊なサンプル作成手法を確立し、安定的に評価を行うことができる基礎を築いた。そこで本研究の目的は、その TEM 評価手法をさらに改善して、磁化特性を発現する TMDC 膜の欠陥や粒界の断面/平面 TEM 解析により、構造評価・物性評価技術を開発し、上記 FET やスピン効果デバイス開発を加速することを継続目標とする。これは、IoT-edge デバイスの革新的作製技術により、特に製造時の省エネルギー化に寄与すると考えられる。また、実現されるデバイスの性能によってはシリコンを凌駕する可能性があり、革新的な低消費電力化による省エネルギーを実現できる可能性がある。

2. 研究内容と成果

一層あたり 1 nm 厚以下の 2D 層状半導体材料である TMDC 膜の中でも、 MoS_2 膜は結晶欠陥や粒界に磁化特性を有することが分かっている、特に Physical-vapor deposition (PVD) 法とそれに続く熱処理により [1-6]、磁化特性を制御できることが分かっている [7]。

そこで本研究では、TMDC 膜の磁化特性制御のメカニズムの解明に向けて、 MoS_2 膜の原子レベルでの断面/平面 TEM 解析における構造・物性解析技術の確立を目指して、サブモノレイヤー領域を含む成長初期段階の断面/平面 TEM 評価を行なった [8]。図 1 の通り、100% 被覆率を狙って 400°C の PVD で成膜した MoS_2 膜について、20-30 nm 程度の比較的小さい結晶粒径を形成できることが分かった。これは、Chemical-vapor deposition (CVD) で用いられる 800°C 程度に比べて核形成密度が低くなると思われるにもかかわらず、 SiO_2/Si 基板から印加される残留引っ張り応力によると考えられる。今

後、結晶欠陥や粒界を断面/平面 TEM 観察することにより、成膜後熱処理により制御できる磁化特性の発現メカニズムを明らかにすることを目指す。さらに WS_2 や ZrS_2 膜にも展開し[9,10]、磁化特性を向上できる系を評価する予定である。

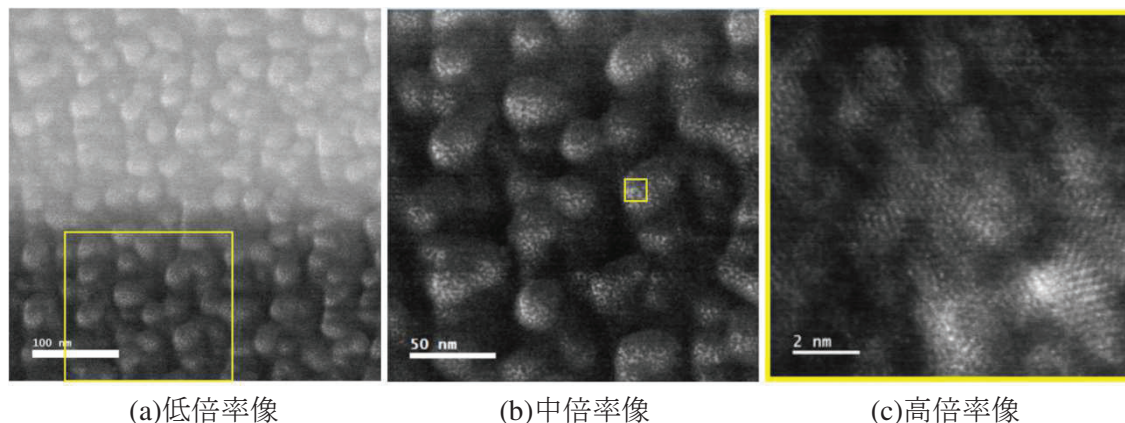


図 1 : 100%被覆率を狙って 400°C の PVD で成膜した
原子層状 MoS_2 膜の表面透過型電子顕微鏡像[11].

【研究成果の公表状況】

- ・若林整「東京工業大学 工学院 電気電子系 若林整(ひとし)研究室」エレクトロニクス実装学会誌 24 巻(2021) 1 号.
- ・ Ryo Ono, Iriya Muneta, Nobuyuki Ikarashi, Hitoshi Wakabayashi, *et al.*, to be submitted to *JSAP/SSDM 2021*.

<産業財産権>

- ・なし

参考文献

- [1] Shinya Imai, *et al.*, 2021 *Jpn. J. Appl. Phys.*, 60, SBBH10.
- [2] Masaya Hamada, *et al.*, *IEEE/J-EDS*, 7, 1258, 2019.
- [3] Takuya Hamada, *et al.*, *IEEE/J-EDS*, 2021, DOI:10.1109/JEDS.2021.3050801.
- [4] Satoshi Igarashi, *et al.*, 2021 *Jpn. J. Appl. Phys.* 60 SBBH04.
- [5] Haruki Tanigawa, *et al.*, *JSAP/JJAP*, 59, SMMC01, 2020.
- [6] Kentaro Matsuura, *et al.*, *JSAP/JJAP*, 59, 080906, 2020.
- [7] Takanori Shirokura, *et al.*, *APL*, Vol. 115, p. 192404, 2019.
- [8] Ryo Ono, *et al.*, to be submitted to *JSAP/SSDM 2021*.
- [9] Masaya Hamada, *et al.*, 2020 *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 105501.
- [10] Takuya Hamada, *et al.*, *IEEE/EDTM 2021*, WTHPE-018, to be presented.

低消費電力シナプス素子用アモルファスメモリスタ材料における 酸素空孔挙動の TEM 解析

TEM analysis of oxygen vacancy behaviors in amorphous memristive materials
for low power consumption synaptic devices

酒井 朗・大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
藤平哲也・大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
林 侑介・大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
谷口奈穂・大阪大学・大学院基礎工学研究科・博士前期課程
池内太志・大阪大学・大学院基礎工学研究科・博士前期課程
五十嵐信行・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

1. 研究目的

人工知能 (AI) に代表される高度なパターン認識や回帰的思考等を実現するニューロモルフィックコンピュータは、次世代情報処理に不可欠である。本研究では、超低消費電力ニューロモルフィックデバイスへの応用が期待されるアモルファスならびに単結晶メモリスタ材料からなるシナプス素子を開発し、抵抗スイッチング等のデバイス動作下で生ずる電界誘起局所酸化・還元機構を原子構造・電子状態遷移の観点から解明する。高分解能透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を主体に、酸素空孔分布のトポロジー変化のダイナミクスをナノスケールで捉え、シナプス機能の発現と低消費電力化のための素子設計指針を掴む。

2. 研究内容と成果

本研究においては、アモルファスならびに単結晶状態で電界誘起局所酸化・還元による抵抗遷移特性を示す酸化ガリウムならびにルチル型酸化チタニウム (TiO_{2-x}) に着目する。今回は後者のルチル型 TiO_{2-x} 単結晶エピタキシャル薄膜をメモリスタ材料とする、その場 TEM 観察用微細メモリスタ素子の作製と同素子の駆動状態における TEM 観察を行った。パルスレーザー蒸着法を用い、 $\text{TiO}_2(100)$ 絶縁性基板上に還元状態にある TiO_{2-x} 薄膜をエピタキシャル成長させた。同薄膜表面に対して、電子線リソグラフィ装置ならびにスパッタリング装置を用いて、電極間距離が約 $1 \mu\text{m}$ の平面型 Pt 電極を作製し、2 端子メモリスタ素子を作製した。さらに同素子を集束イオンビーム装置によって平面 TEM 観察が可能な薄片試料に加工し、数 μm スケールの 4 端子微細電極を備える TEM グリッド上に装着した。同 TEM 試料を外部からの電圧印加が可能な TEM 試料ホルダーに設置・配線し、素子への電圧印加・電流計測と同時に試料中で生ずる微細構造の変化を TEM 観察した。図 1 は TEM 試料ホルダーに装着したサンプルの写真と同試料の TEM 像である。TEM 像には TiO_{2-x} メモリスタ素子の Pt 電極ならびに TiO_{2-x} 薄膜が観察される。

図 2 は電圧印加端子に正電圧を印加した際の一連の TEM 像であり、電圧印加に伴い、GND 端子近傍に TiO_{2-x} 薄膜中の酸素空孔が集積したことにより、剪断面が形成される様子の観察結果である。電圧印加から 317 秒、455 秒(図 2(b), (c))で矢印のように縞模様の暗コントラストが観察され、その後、525 秒で剪断面形成の直前に暗コントラストの凝集が濃く広がり(図 2(d))、剪断面が形成された(図 2(e))。このように剪断面は幾つかの段階を経て形成されることが本観察で初めて明らかになった。さらに、TEM 観察と同時に取得した電気特性(図 3)では素子の低抵抗化が観測されており、導電領域である剪断面の形成との整合性を確認することができた。

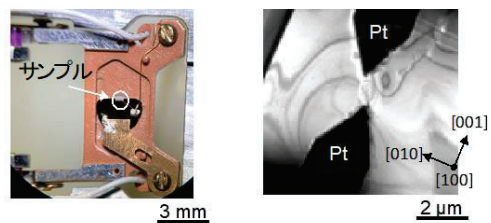


図 1 試料装着後の TEM 試料ホルダー (左) と TEM 像 (右)

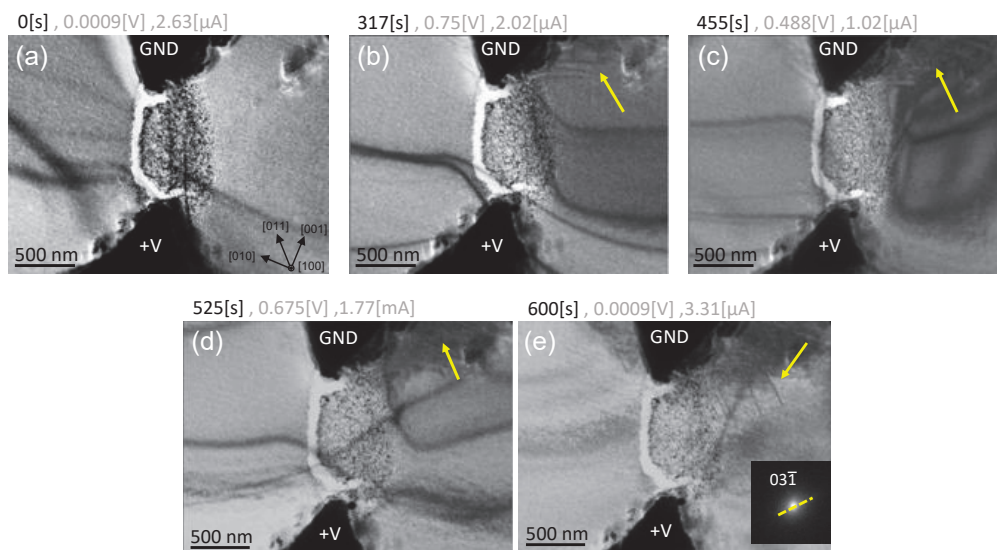


図 2 剪断面形成過程のその場 TEM 観察像

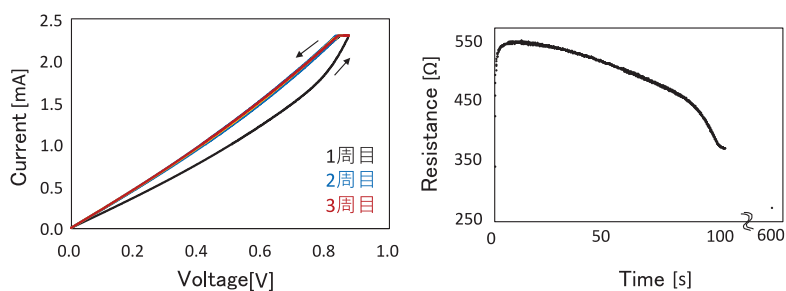


図 3 剪断面形成時の低抵抗化を示す素子の電気特性

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 谷口奈穂, 藤平哲也, 上甲守治, 林侑介, 酒井朗, ルチル型 TiO_{2-x} 平面型メモリスタ素子における抵抗変化領域のその場 TEM 観察, 応用物理学会関西支部 2020 年度第 1 回+第 2 回合同講演会, オンライン開催, 2021 年 1 月 27 日.

放射線から電気への高効率な直接エネルギー変換を可能にする 有機半導体/CNT 薄膜の開発

Development of organic semiconductor/CNT thin film for direct energy conversion
from radiation to electricity with high efficiency

石井聡・東京電機大学・理工学部・助教

濱田毅・放射線医学総合研究所・物理工学部静電加速器運転室・室長

鈴木慧・東京電機大学大学院・理工学研究科・修士課程 2 年

大野雄高・名古屋大学・未来エレクトロニクス集積研究センター・教授

1. 研究目的

これまで、放射性廃棄物はいかに安全に長期間保存及び管理するかが重視されてきた。本研究では、こうした放射性廃棄物が出し続ける放射線を積極的に再利用するための発電デバイスの開発を目指した。初年度は、プラスチックの表面に作製した CNT 薄膜電極を用いて、X 線による誘起電流が検出できることを確認した。本年度はエネルギーが異なる電磁波として放射線の代わりに UV を使用し、照射に対する発生電流の評価と高い発電効率を得るために必要なデバイス構造の調査を目的とした。

2. 研究内容と成果

放射線検出デバイスとして、プラスチックである PET 基板の両面に、図 1 (a) に示した構造の CNT 薄膜電極を作製した。CNT 薄膜電極はカプトンテープで作製したマスクを使用し、単層 CNT の IPA 分散溶液をスプレーコートすることでパターンニングした。CNT 薄膜は、図 2 に示した透過率とシート抵抗との関係から、透過率が 70 % 程度になるように形成することで、透明性と伝導性を保つようにした。また、比較のためにスパッタ蒸着で Au 薄膜電極を作製したデバイスも準備した。本研究では、PET 基板の内部を垂直に流れる電流のみを検出するため、ガード電極への配線を図 1 (b) のようにすることで、PET 基板の側面から回り込む電流が電流計に流れ込むことを防いだ。

また、本年度は放射線照射実験ができなかったため、代替手段としてエネルギーは異なるが、X 線と同じ電磁波で電流励起機構も同じである UV を利用して照射実験を行った。クライオスタットを使用し真空中 ($\approx 10^{-4}$ Pa) に設置したデバイスに対して、173~393 K の温度範囲で UV を照射し電気応答を測定した。

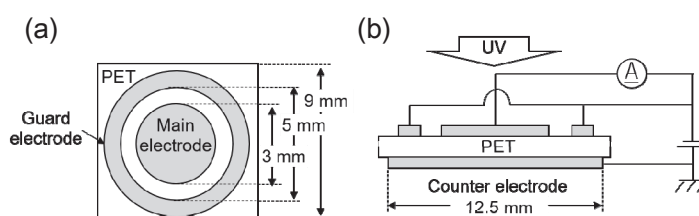


図 1 デバイス構造. (a) 電極形状, (b) 測定回路.

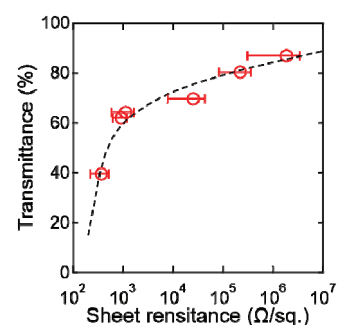


図 2 CNT 薄膜の透過率とシート抵抗の関係.

照射した UV の波長は 365 nm, 強度は $170 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった.

図 3 には, それぞれ CNT 薄膜電極と Au 薄膜電極を用いたデバイスの各温度におけるゼロバイアス状態での電気応答を示した. UV 照射を開始すると電流はマイナス方向に流れ始め, やがて最大となった後に緩やかに減衰して一定値に近づいた. また, UV 照射を停止すると電流は徐々に流れなくなった. 検出電流の極性から, UV を吸収した照射側の電極からはホールが PET 中へキャリアとして注入され, 移動度の低い PET 内部で空間電荷を形成して電流を制限したと考えられる. ホールに対するショットキー障壁の高さは, PET の HOMO 準位に対する電極の仕事関数から, CNT 薄膜電極が 2.65 eV, また Au 薄膜電極が 1.88 eV と予測された. これに対して, 図 3 (c) に示した最大電流のアレニウスプロットの傾きから, 活性化エネルギーは CNT 薄膜電極が 27 meV, Au 薄膜電極が 50 meV と 2 桁小さい値が得られた. 詳細は調査中であるが, 活性化エネルギーが障壁の高さに対応するとすれば, 電極と PET の界面準位密度が高く, 捕獲された電子がエネルギーバンドを引き上げていることが考えられる.

UV 照射による発生電流は, CNT 薄膜電極の方が Au 電極と比較して全温度領域で大きかった. さらに, 照射した UV の透過率も CNT 薄膜は 54.5 % であり, Au 薄膜の 4.3 % よりも高かった. 以上から, CNT 薄膜電極を作製した PET シートが, 透明フレキシブルな電磁波から電気エネルギーへの変換デバイスとして有用であることを確認できた.

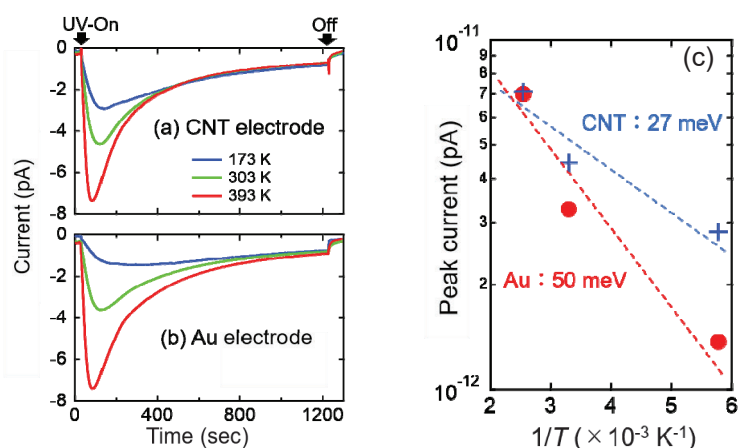


図 3 ゼロバイアスでの UV 照射に対する電流応答. (a) CNT 薄膜電極, (b) Au 薄膜電極, (c) 最大電流のアレニウスプロット.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Satoru Suzuki, Hiroyuki Matsuda, Takahiro Ishikawa, Teruaki Konishi, Tsuyoshi Hamano, Hiroshi Ajiki, Yutaka Ohno, Toshio Hirao, Satoshi Ishii, Electrical detection of X-ray by using coplanar CNT thin-film electrodes on PEN substrate, 第 59 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, オンライン開催, 2020 年 9 月 16~18 日.
- Satoru Suzuki, Taichi Nakamura, Takahiro Ishikawa, Teruaki Konishi, Tsuyoshi Hamano, Yutaka Ohno, Hiroshi Ajiki, Toshio Hirao, Satoshi Ishii, Observation of the UV-induced Photocurrent in PET sheet using CNT thin-film electrodes, 第 60 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, オンライン開催, 2021 年 3 月 1~3 日.
- 中村太一, 鈴木慧, 石川剛弘, 小西輝昭, 濱野毅, 大野雄高, 平尾敏雄, 石井聡, CNT 薄膜電極を用いた UV 照射に対する PET 中の光電流の観測, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, オンライン開催, 2021 年 3 月 16~19 日.

顕微鏡を用いた深紫外発光ダイオードの光学評価

Microscopic characterization of deep-ultraviolet light-emitting diode structures

小島一信・東北大学・多元物質科学研究所・准教授

秩父重英・東北大学・多元物質科学研究所・教授

天野 浩・名古屋大学・未来研・センター長・教授

本田善央・名古屋大学・未来研・准教授

1. 研究目的

深紫外線波長領域を中心として近年、半導体材料を用いた高効率固体光源の開発が精力的に行われている。280 nm～300 nm 帯における AlGa_{0.3}N 発光ダイオード (LED) の外部量子効率 (EQE) は、樹脂封止等がない構造にて最大 6%程度を達している。また、同構造を樹脂封止した場合、光取り出し効率が改善し、最大 10%近くの EQE が報告されている。しかし、265 nm 帯の LED 構造においては、樹脂封止がない場合の EQE が最大で 3%程度に制限されており、さらなる改善が望まれている。そこで本研究では、発光ピーク波長が 265 nm 近傍の AlGa_{0.3}N LED 構造の微視的な発光特性を評価した。

2. 研究内容と成果

評価に用いた試料は、サファイア基板上に形成された AlN 層と AlGa_{0.3}N:Si 層に発光層として AlGa_{0.3}N 量子井戸を有する。前年度までの我々の研究により、以下のことが明らかになっている：①AlN 表面には特有のマクロステップが、また、そのマクロステップを起点とする斜線コントラストが AlGa_{0.3}N:Si 層に存在する。②AlN 表面のマクロステップを起点として、相対的に AlN モル分率の組成変調領域が AlGa_{0.3}N:Si 層に生じていることが挙げられる。③これと連動するように、QW 層に一部傾斜部分が存在し、そこでは周囲の平坦部 (テラス部) と比較して井戸幅がやや広く AlN モル分率が低いことから、閉じ込めポテンシャルとしては低下した、いわゆるキャリアの局在構造が形成されている。

本年度は図に示す通り、試料の断面に対して走査型透過電子顕微鏡 (STEM)、およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定を行い、その結果をラザフォード後方散乱 (RBS) 測定の結果により補正することにより、組成比の精密な決定を試みた。ここで、RBS 測定は面内分解能が 2 nm 以下が精度保証されている装置を用いた。その結果、上記の②にて述べた AlN モル分率の組成変調領域を有する n-Al_{0.7}Ga_{0.3}N 層において、自己形成された電流パスの組成は Al_{2/3}Ga_{1/3}N に極めて近い結果が得られた。このような分数比は、他の 3 グループの報告 [I. Bryan, *et al.*, *JGC* **451**, 65 (2016), K. Nagamatsu, *et al.*, *PSSC*

5, 3048 (2008), K. Kataoka, *et al. APEX* **10**, 031001 (2017)]にも見られることが分かった。

また、電流パス以外の AlN 組成が高い領域 ($\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$) では $z \sim n/12$ ($n = 8, 7, 6$) が観測された。さらに、STEM による電流パスのナノビーム電子線回折像は、 c 軸方向への明確な積層を示さなかったことから、 c 面内の規則的な III 族原子配列が、 $\text{Al}_{n/12}\text{Ga}_{1-n/12}\text{N}$ となるような分数比 (n は整数) と関係している可能性が高いことが示唆された。

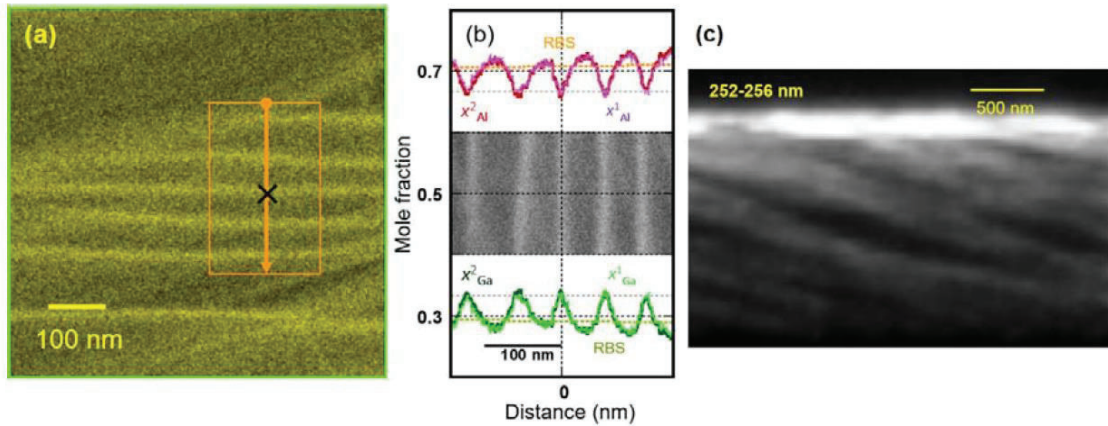


図 組成が分数比と考えられる $\text{Al}_{2/3}\text{Ga}_{1/3}\text{N}$ 層の(a) STEM-EDX の Ga 濃度分布(空間分解能: 1.3 nm)、(b) STEM-EDX 像のオレンジ枠部に RBS 補正をした結果、(c) SEM による断面 CL 像(空間分解能: 40 nm)。ただし、測定波長範囲は 254 ± 2 nm。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ipponmatsu, H. Sako, A. Hashimoto, R. Sugie, Y. Honda, H. Amano, I. Akasaki, K. Kojima, and S. F. Chichibu, "Detailed analysis of Ga-rich current pathways using n- $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ layer grown on AlN template with dense macrosteps", *Appl. Phys. Express* **13**, 124001 (2020).
- 小島一信, 長澤陽祐, 平野光, 一本松正道, 杉江隆一, 本田善央, 天野浩, 赤崎勇, 秩父重英, "マクロステップを持つ c 面 AlN/サファイアテンプレート上に成長させた AlGa_n 量子井戸の物性評価", 日本結晶成長学会誌 **47**, 47-3-04 (2020).

超高感度核スピン計測による GaN 結晶中の自発分極の直接観察

Direct Observation of Spontaneous Electric Polarization in GaN Crystals
through Ultra-High Sensitive Nuclear-Spin Measurements 2pt Times)

研究代表者

佐々木 進・新潟大学・工学部・准教授

研究分担者

天野 浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

久志本真希・名古屋大学・工学研究科・電子工学専攻・助教

白石 賢二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

森 勇介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・寄附研究部門教授

研究所担当教員

天野 浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

白石 賢二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

森 勇介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・寄附研究部門教授

1. 研究目的

GaN をはじめとする窒化物半導体では、自発分極 (=イオン結合性が強いことに起因して、物質内部に生じる静電界) が存在すると考えられており、その傍証として複数の実験事実が報告されてきた。しかしながら、申請者の知る限り、このような自発分極を実験により直接観測したとの報告は無い。研究代表者は、物質に照射した非破壊の電波に対する核スピンからの微弱な応答を検出する装置をゼロから独自に構築し、市販装置の数 100 倍の超高感度化を実現している。核スピンは、対象とする物質の構成要素であるため、物質内部のミクロな電界を直接的に観測できる、内蔵された究極のプローブである。この事実に着目し、GaN 結晶の Ga 核スピンをプローブとして、GaN 結晶内部の自発分極を直接的に観測することを主な目的とする。昨年度はとくに、最新の精度をもった第一原理計算を援用し、実験で得られた Ga 原子核での電場「勾配」が factor が 1.5 倍程度と、実験との非常によい一致をみた。この一致は、実験で得られた電場「勾配」は、確かに「分極」の方向と一致すること示している。実験で唯一、残された謎は、結晶ではなく「粉末」GaN におけるスペクトルである。粒径自体が分極しているならば、典型的な「粉末パターン」が得られるはずのところ、全くその兆候が見られなかった。この謎を解決し、GaN の自発分極を系統的に明らかにする。

2. 研究内容と成果

分担者である久志本助教と議論した結果、可能性として「粉碎にすることによって Wurtzite 構造が Zinc Blend 構造に変化する」ことが指摘された。そこで、粉末 X 線回折を専門とする研究者（青山学院大学 下山淳一教授）に依頼したところ、既に GaN ではなく、GaO(OH)という別物質に変質していたことが明らかとなった。

来年度は、AlN 結晶の自発分極を明らかにするのが主テーマであるが、同時に「粉末 GaN」の自発分極の有無、あればどのような大きさか、を明らかにする。

***** 非公開箇所 *****

【研究成果の公表状況】

<産業財産権>

- [1] 権利化審査請求「自発分極装置、自発分極検出方法および自発分極検出プログラム（特願 2018-053131）：佐々木進，天野浩，白石賢二」
- [2] 権利化審査請求「歪み検出装置、歪み検出方法および歪み検出プログラム（特願 2018-053128）：佐々木進，天野浩，白石賢二」

水溶性結晶スポンジ作製に向けた DNA 構造体設計に関する研究 DNA scaffold design for the development of water-soluble crystal sponges

陶山明・名古屋大学・未来材料・システム研究所・招へい教授
横森真麻・名古屋大学・未来材料・システム研究所・研究機関研究員
田川美穂・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

DNA の配列情報に従って正確に相手を識別しながら二重鎖を形成する性質（塩基配列特異的結合能）を利用すると、塩基配列を自由に書き換えてプログラムし、ナノ粒子の高次構造化を制御できる。更に、DNA の長さやその立体構造を適切に設計することで、粒子間距離と空間的配置のさらなる制御が可能となる。従って、古典的なコロイド結晶化法である溶媒蒸発法や沈降法では実現が困難な粒子充填率の低い結晶構造を形成できることが利点として挙げられる。しかしながら、これまで結晶内の空間に着目した研究は非常に限定的である。

本研究では、DNA 修飾ナノ粒子の結晶化を高度に制御することで、生体分子やナノ粒子を簡便かつ汎用的に結晶内空間に封入・配置する手法を開発することを目指した（図 1）。生体適合性の高い DNA と金ナノ粒子で構成される多孔性結晶はタンパク質などの生体高分子との親和性が高い為、ドラッグデリバリーシステムのキャリア、バイオ

センサー、酵素反応の場などへの利用が期待できる。さらに、規則的構造を有する DNA ナノ粒子結晶内に金属や半導体などのナノ材料を精密配置することが出来れば、性質の異なるヘテロなナノ材料の新規配列制御法及び機能性デバイス開発への応用可能性が広がる。

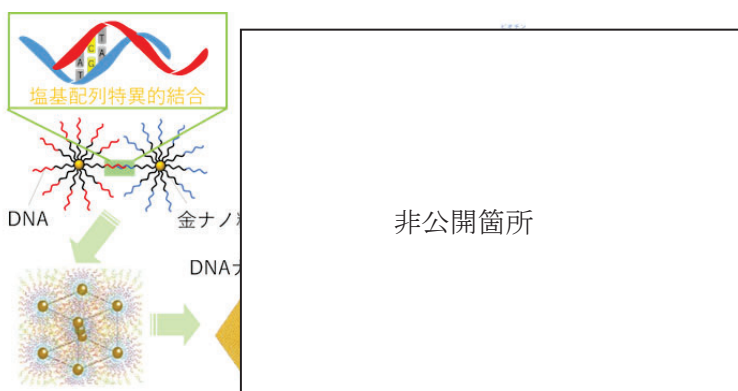


図1. 本研究の構想

2. 研究内容と成果

(1) **非公開箇所**を用いた機能化 DNA ナノ粒子結晶の作製
結晶の構成要素である DNA の利点として、様々な化学修飾を導入することで機能を追加することができる事が挙げられる。この特徴を生かし、結晶内に分子を封入するための機構として、**非公開箇所**、というアプローチを試みた。

作製した機能化 DNA ナノ粒子結晶は、X 線小角散乱により溶液中で構造解析を行い、bcc 構造であることを確認した。

(2) ****非公開箇所****

****非公開箇所****

****、共焦点レーザー顕微鏡を用いて****

****非公開箇所****

****。光学的切片像が得られる共焦点レーザー顕微鏡を用いて結晶および****

****、結晶への結合状態を 3 次元的に観察した。観察の結果、****

****非公開箇所****
****結合していることが確認された

(図 2)。

また、DNA ナノ粒子結晶を用いて****非公開箇所****

****特異的に結合することを共焦点レーザー顕微鏡による 3 次元蛍光イメージングにより確認した。



図2. ****結晶の共焦点顕微鏡像 (a)と蛍光強度ラインプロファイル(b)

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- [1] 横森真麻、菅野茂夫、中村彰良、原田俊太、宇治原徹、田川美穂、分子捕捉能を有する DNA 修飾金ナノ粒子結晶の開発、化学工学会第 86 年会、2021 年 3 月 20 日～22 日
- [2] 横森真麻、菅野茂夫、中村彰良、田川美穂、DNA コロイド結晶を反応場として活用する試み、日本農芸化学会 2021 年度大会、2021 年 3 月 18 日～21 日

<産業財産権>

[1] 出願番号：PCT/JP2020/35332

発明者：山西陽子、田川美穂、菅野茂夫、黄文敬、横森真麻

発明の名称：導入装置、高分子の細胞導入方法、DNA ナノ粒子結晶及び DNA ナノ粒子結晶封入体の製造方法

出願人：国立大学法人九州大学、国立大学法人東海国立大学機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所

出願日：2020 年 09 月 17 日

光励起誘電体ナノ構造の創る磁気増強場でのキラル核形成

Chiral Nucleation in Optical Magnetic Field Enhanced

by Mie Resonance of Dielectric Nanostructure

新家寛正・東北大学・金属材料研究所・助教
田川美穂・名古屋大学・未来材料・システム研究所附属未来エレクトロ
ニクス集積センター・准教授

1. 研究目的

キラルな結晶構造中では、スピン軌道相互作用によって電子スピンの縮退が解けるため、スピンの制御が可能となる。従って、キラル結晶の制御はスピントロニクス観点から重要であり、未来の低エネルギー消費社会の基盤となる結晶材料の制御に繋がる。しかし、結晶キラリティを外場により任意に制御する技術は開発されていない。キラリティを示す外場としては電磁場が挙げられ、古くから、絶対不斉合成を左右円偏光照射により駆動することで鏡像体異性過剰を誘起する（キラリティを制御する）試みが成されてきたが、その効率は極めて低いのが現状である。その原因の一つとして、電磁場の磁場の効果が小さいことが挙げられる。光吸収の大きさを担う電子遷移確率は、電気双極子遷移(E1)、磁気双極子遷移(M1)、電気四重極子遷移確率(E2)の和に比例し、両鏡像体間での左右円偏光の光吸収差である円二色性（左右非対称性）の大きさは M1 と E2 の寄与に強く依存する。M1 と E2 過程の寄与の矮小さ故、円二色性は一般的に微弱であり、この矮小さが効率的な鏡像異性過剰率誘起のボトルネックとなっている。M1 と E2 過程の増強には、磁場の大きさ及び電場勾配の急峻さがそれぞれ必要であることが知られている。誘電体ナノ構造体への光照射により励振される Mie 共振では、光学的な磁気共鳴が、その近接場において光学電気共鳴の強度と同程度の強度まで増強されることが知られている。加えて、近接場の発生により、急峻な電場勾配が形成することが知られている。これらの磁場・電場勾配増強の寄与により、M1 と E2 過程の増強が期待でき、ボトルネックを克服できる可能性がある。

そこで、本研究では、光照射により Mie 共振が励振された誘電体ナノ構造体上で、キラル核形成・結晶化を誘起することで、結晶キラリティ制御することを目的とした。

2. 研究内容と成果

電子線露光装置を用いて、一辺 480 nm の卍型構造を構成単位とした 96nm 間隔のナノ周期構造のポジ型レジスト膜(ZEP520A)を、150 nm の厚みの結晶 Si 薄膜が形成された石英基板上に作成した。レジスト膜上に Cr 薄膜(30 nm)を、電子線蒸着装置を用いて形成し、レジストを剥離することで Cr のハードマスクを形成した。その後、基板を Deep-Reactive Ion Etching (Deep-RIE)のボッシュ法によりエッチングし、Cr ハードマスク

を除去することで Si キラルナノ構造体を作成した (Fig. 1)。

非 公 開 箇 所

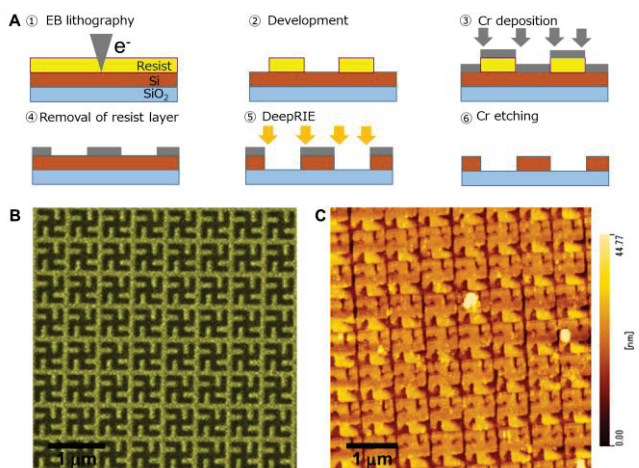


Fig. 1. A Fabrication process of Si periodic nanostructure. B Scanning electron microscopic image of resist layer after development. C Atomic force microscopic image of the resulting Si nanostructure.

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Hiromasa Niinomi, Teruki Sugiyama, Miho Tagawa, Toru Ujihara, Takashige Omatsu, Katsuhiko Miyamoto, Hiroshi Y. Yoshikawa, Ryuzo Kawamura, Jun Nozawa, Junpei T. Okada, Satoshi Uda *Cryst. Growth and Des.*, 20, 5493-5507.

<国際・国内会議>

- 新家寛正, 杉山輝樹, 田川美穂, 宇治原徹, 尾松孝茂, 吉川洋史, 川村隆三, 野澤純, 岡田純平, 宇田聡, プラズモン光ピンセットによる塩素酸ナトリウムキラル結晶化クレープ操作—接触誘起多形転移によるキラリティ転写制御・高密度液相前駆体形成一, 第49回結晶成長国内会議, オンライン, 2020年11月9日.

<産業財産権>

- 該当なし。

電荷秩序誘起強誘電体 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ (R: 希土類元素) における局所構造 Local structure in charge-ordering-induced ferroelectric $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ (R: rare-earth elements)

堀部 陽一・九州工業大学・大学院工学研究院・准教授
長尾 全寛・名古屋大学 未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

マルチフェロイック物質の一つとして、希土類元素を含む層状フェライト物質 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ が挙げられる。本物質の強誘電性の起源については、鉄イオンの電荷の不均衡に起因するものであることが指摘されている。このような電荷誘起強誘電特性は、電荷秩序構造に大きく影響されることから、試料中に存在する点欠陥やクラスター化等の欠陥に大きく依存する。本研究では、こういった欠陥による散漫散乱に着目し、本系における散漫散乱の逆空間における分布について透過型電子顕微鏡(以下 TEM)を用いて調べた。

2. 研究内容と成果

観察に用いた試料は、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の鉄サイトの一部を欠損させた $\text{YbFe}_{2-x}\text{O}_4$ セラミックス試料(以下 $\text{YbFe}_{2-x}\text{O}_4$)である。観察に用いた TEM は、JEM-3000F(加速電圧: 300 kV)であり、観察試料の作製は粉碎法を用いて行われた。

$\text{YbFe}_{2-x}\text{O}_4$ 試料を用いて、透過型電子顕微鏡による電子回折図形の観察を行った。試料の室温における電子回折図形を、図 1 に示す。電子線の入射方向は、それぞれ (a) $[100]$ 入射、(b) $[-110]$ 入射であり、指数付けは $R-3m$ 構造を基準に行っている。回折図形中に

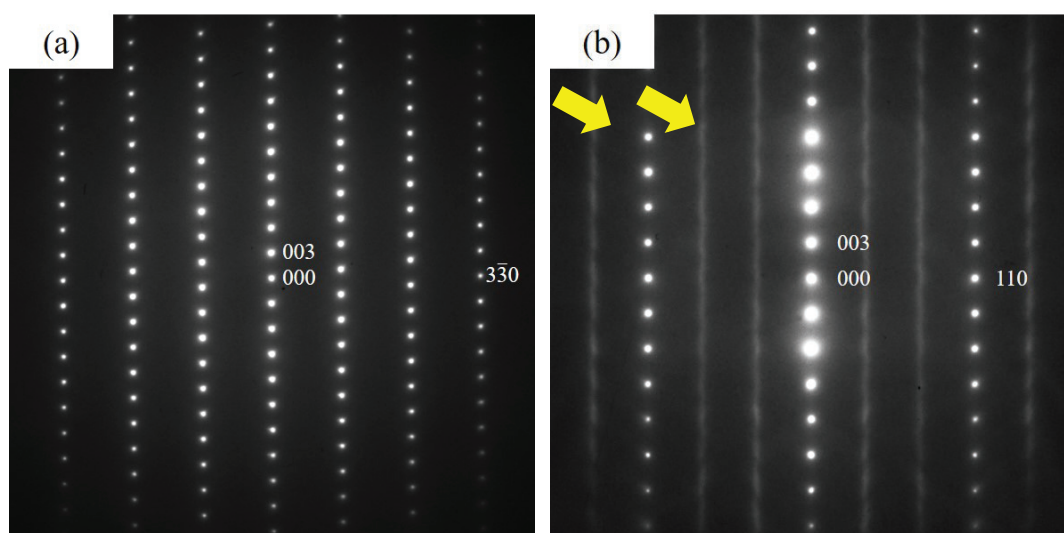


図 1 室温における $\text{YbFe}_{2-x}\text{O}_4$ の電子回折図形
(a) $[100]$ 入射 (b) $[-110]$ 入射

は、強い強度を持つ回折斑点が観察される。既知の結晶構造データにより作成された三次元逆格子との比較から、これらの回折斑点は空間群 $R-3m$ によるものとして矛盾なく説明できることが明らかとなった。ここで $[-110]$ 入射の電子回折図形を詳細に観察すると、矢印 (黄) で示すように、各回折斑点の間に弱い強度の散漫散乱が観察される。そこで、この散漫散乱の詳細を調べるために、試料を傾斜させ、回転実験を行った。得られた結果を図 2 の (a) および (b) に示す。(a) の電子線の入射方向は $[-110]$ 入射であり、(b) は、(a) から 1.86° 試料を傾斜させ、撮影した電子回折図形である。なお、視認性向上のために、コントラストを反転させている。

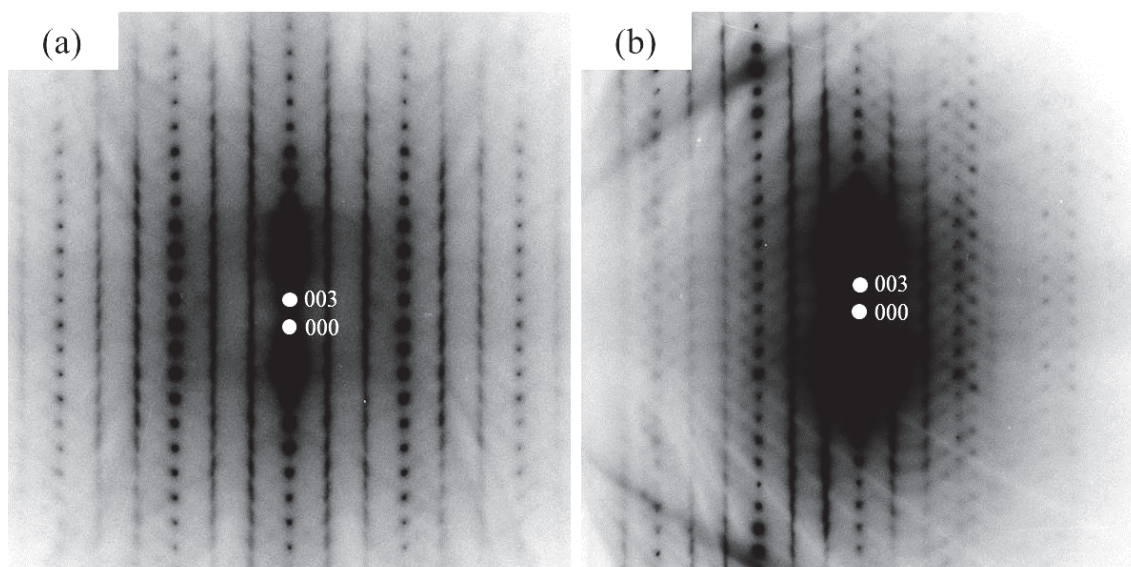


図 2 YbFe_{2-x}O₄ の回転実験の電子回折図形

(a) $[-110]$ 入射

(b) (a) から 1.86° 傾斜図

回転実験の結果から、本系における特徴的な散漫散乱の存在が見出された。様々な傾斜角度において観察された散漫散乱の形状から、本系において回折斑点の間の $1/3$ $2/3$ 位置にジグザグ状の散漫散乱が観察されると同時に、ハニカム格子状及び斜め方向のロッド状の散漫散乱が見出されることが明らかとなった。従来の研究から $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の結晶内の Fe-O 層において電荷がユニークな秩序構造を形成する。YbFe_{2-x}O₄ では、Fe³⁺ の割合が増えることにより三次元電荷秩序構造を破壊され、本系における特徴的な散漫散乱が現れると考えられる。

参考文献：

[1] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, *Nature* **436**, 1136 (2005).

[2] Y. Horibe, K. Yoshii, N. Ikeda, and S. Mori, *Phys. Rev.* **B80**, 092104 (2009).

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

(2021年6月の金属学会等九州支部合同講演会にて発表予定)

Ⅲ族窒化物半導体材料を用いた中性子半導体検出器の試作

Fabrication of neutron semiconductor detector using group-Ⅲ nitride semiconductor

中野貴之・静岡大学・学術院工学領域・准教授

中川央也・静岡大学・電子工学研究所・博士研究員

太田悠斗・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M2)

清水勇希・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M2)

松川真也・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M1)

宮澤篤也・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M1)

夏目朋幸・静岡大学・工学部電子物質科学科・大学生(B4)

本田善央・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

近年、医療、産業、セキュリティの分野において、中性子イメージング技術は新たな透過イメージング手法として期待されており、高エネルギー分解能、高 n/γ 比の中性子検出器が求められている。しかしながら、中性子イメージングなどに用いられる半導体検出器の達成はなされておらず実現が期待されている。また、近年注目されている原子力発電に関しても中性子モニタリングに用いられていた ^3He ガス計数管の利用が He ガスの枯渇より供給困難となっており、新しい検出器の開発が期待されている。そこで、中性子捕獲断面積が大きな B 原子を含む半導体材料である B GaN を中性子検出半導体として提案し開発を行っている。これまでの研究において、B GaN 結晶成長技術の開発により、厚膜成長および結晶品質の向上を達成し B GaN 検出器の放射線検出特性が改善されてきた。しかし、電極パターンをはじめとするデバイス構造について検討されておらず、デバイスパターンに関する指針が必要である。そこで本研究では、イメージング用途の中性子検出器としてイメージング像の解像度向上に重要なチップサイズ、並びに電極パターンの検討を行い、デバイス構造が放射線検出特性に与える影響の評価を行った。

2. 研究内容と成果

有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いて作製した BN モル分率約 1%、膜厚約 $7\ \mu\text{m}$ の B GaN 結晶を用いて、B GaN ダイオードの作製を実施した。ダイオードの電極構造には、微細化パターンの検討のため n 型電極のストライプ幅 $20\sim 100\ \mu\text{m}$ (メサ幅 $40\sim 120\ \mu\text{m}$) の楕型電極構造と直径 $0.1\sim 1\ \text{mm}$ の円形電極構造の検出器を作製し(図 1 参照)、放射線検出特性評価を実施した。

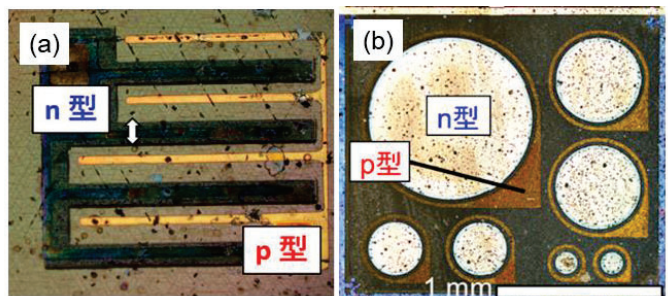


図1、作製した楕型電極構造デバイス(a)と円形電極構造デバイス(b)の光学顕微鏡写真

楕型電極構造を用いたデバイスを用いて α 線照射実験を実施し、n型電極のストライプ幅依存性を評価した。 α 線検出効率のストライプ幅依存性を図2に示す。ストライプ幅の増加に伴い、 α 線検出効率の低下が確認された。 α 線検出に有効な電極領域をp型電極から30 μm と近似して補正をした場合に、 α 線検出効率が一定の値となった。同様に、I-V測定における逆方向電流の飽和電流密度に関しても、ストライプ幅の増加に伴う電流密度の低下が確認され、有効領域の補正から飽和電流密度が一定になることが確認された。これらの結果からBGaN検出器において有効な電極の領域がp型電極から約30 μm 以内の領域に近似でき、電極構造の最適化により高効率な放射線検出が可能であることが示唆された。

次に、中性子検出におけるチップサイズ依存性の検証を行うために、円形デバイスにおける中性子検出効率のチップサイズ依存性のシミュレーションを実施した。放射線シミュレーションコードにはPHITS Ver.3.08を用いた。BGaN膜厚7 μm のデバイスのシミュレーション結果を図3に示す。B原子が中性子を捕獲する単純な中性子捕獲率(図中: Whole energy)に関してはチップサイズに依存せず一定の値を示した。しかしながら、中性子捕獲反応により生じる2.3 MeVの荷電粒子の検出(図中: 2.3 MeV)に関しては、チップサイズ0.001 mm^2 (直径: 37 μm)以下より大きく減少することが確認された。この結果は、中性子捕獲時に発生する2.3 MeVの荷電粒子の飛程がBGaN結晶中では約5 μm であり、チップサイズの小型化に伴いデバイス外部へ透過することに起因している。

以上の結果より、中性子検出効率の向上にはBGaNデバイスの電極構造の最適化が有効であり、p型電極から30 μm 以内を有効領域としたn型電極サイズが約40 μm 以上のデバイスが効果的であるといった指針を得た。しかしながら、BNモル分率1%、膜厚7 μm のBGaN結晶を用いた場合であり、簡易的な近似を用いて導出を行っているため、詳細なデバイスパラメータの導出には更なる実験データの収集と解析が必要である。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

・宮澤 篤也、太田 悠斗、松川 真也、林 幸佑、中川 央也、川崎 晟也、安藤 悠人、本田 善央、天野 浩、嶋 紘平、小島 一信、秩父 重英、井上 翼、青木 徹、中野 貴之、“BGaN 中性子検出器における結晶品質およびデバイス構造が検出特性に与える影響(2)”, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会、18a-Z11-11、オンライン開催、2021 年 3 月 16-19 日

・松川 真也、太田 悠斗、宮澤 篤也、中川 央也、川崎 晟也、安藤 悠人、本田 善央、天野 浩、井上 翼、青木 徹、中野 貴之、“厚膜 BGaN 結晶成長における GaN 中間層の影響およびデバイス特性評価”, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会、18a-Z11-10、オンライン開催、2021 年 3 月 16-19 日

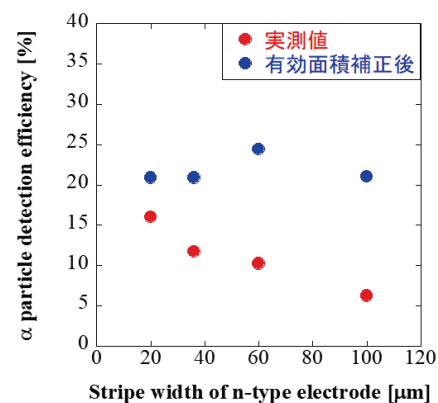


図2、楕型電極デバイスの α 線検出効率のストライプ幅依存性と、有効検出層を仮定して補正した検出効率

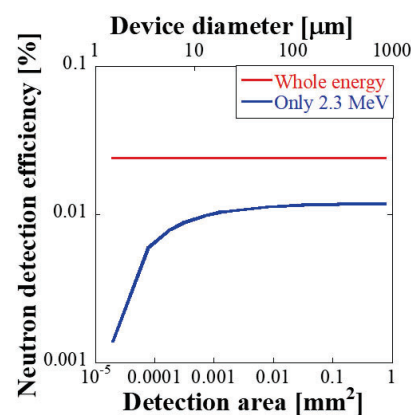


図3、円形電極構造における中性子検出効率(中性子捕獲率および α 壊変検出効率)のサイズ依存性のシミュレーション結果

GaN 基板上電界効果トランジスタの性能評価

Evaluation of FET fabricated on GaN substrates

岡田成仁・山口大学大学院・創成科学研究科・准教授
村上尚・東京農工大学大学院・工学研究院・准教授
伊藤忠寿・山口大学大学院・創成科学研究科・M2
野村俊文・山口大学大学院・創成科学研究科・M2
新田州吾・名古屋大学・未来材料システム研究所・特任准教授
天野浩・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授
本田善央・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授
出来真斗・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

GaN は優れた電気的特性を示すことから、大電力のデバイス応用が期待されている。特に絶縁破壊電圧が 3.3 MV/cm と大きく高耐圧の電子デバイスの応用が可能とされている。特に AlGaIn/GaN 構造の高電子移動度トランジスタ(HEMT)は GaN 系の電子デバイスの中で特に注目されているデバイスである。このデバイスの高性能化のためには金属と AlGaIn の界面の接触抵抗を低減する必要がある。この時、AlGaIn の全体に低抵抗のためのドーパントである Si を用いると、HEMT の移動度低下を招くため、金属/半導体界面に選択的にドーピングを施すことが有用である。かかる問題に対して、イオン注入技術は AlGaIn の膜中に選択的にドーピングを行うことができるため、素子の性能を損なわずに、AlGaIn とのオーミック特性を改善することができる。しかしながら、これまで AlGaIn に対する Si のイオン注入は報告例が少なく、選択的な AlGaIn 低抵抗層の実現には基礎検討が必要である。そこで、本研究では AlGaIn への Si イオン注入とポストアニールによる Si 活性化を行い、選択的低抵抗 AlGaIn を作製することを目的とした。

2. 研究内容と成果

2.1 本研究の研究体制

本共同利用では、東京農工大学に開発した AlN テンプレートの成長技術をベースとし、山口大学にて AlGaIn 層を成長し、名古屋大学にて Si イオン注入を行った。

2.2 AlGaInへのSiイオン注入

Al 極性と N 極性で比較を行うために、Al 極性面 AlN のテンプレートと N 極性面 AlN テンプレートをそれぞれ成長後、AlGaIn を再成長した。AlGaIn を成長温度 1050 °C、N 極性面 AlGaIn の場合の Al 含有量をおよそ 40%、30%、20%、70%となるように、TMA と TMG の流量を変更して、6 分間成長した。Si イオン注入の際に、AlGaIn 層の Si 不純物濃度が 10^{18} atoms/cm³ と 10^{19} atoms/cm³ 台になるように、深さ 100~200 nm まで Si をドーピングした。

2.3 Siイオン注入後のAlGaN層のアニール温度依存性

イオン注入を行ったサンプルの一部を窒素雰囲気中において、30 秒間、アニール温度 1200°C および 1100°C で加熱処理を行った。図 1 に XRD 測定による、Si イオン注入した AlGaN の c 軸の格子定数 c のアニール依存性を示す。図中の赤色の点線は成長後の N 極性面 AlGaN の c 軸格子定数値、黒色の点線は成長後の Al 極性面 AlGaN の c 軸格子定数値を示している。Al 組成が 20~30% の AlGaN では、Si イオン注入後の格子定数のずれは Al 極性の方が大きかった。しかし、1100°C 以上でアニールすることで、イオン注入前の AlGaN の c 軸格子定数値に変化した。また、成長後の AlGaN の c 軸格子定数値より、アニール後の c 軸格子定数値が下回るサンプルもある。これは実際の成長温度はサンプル中心部と端部でやや異なるため、成長後で Al 含有量に違いが生じたと考えられる。また、Al 組成が 70% になると、N 極性の方が Al 極性よりも、イオン注入後の c 軸格子定数の変化量が大きかった。また、アニールしても、 c 軸格子定数値が成長後の値に戻らないことから、Si イオン注入による結晶ダメージが回復していない可能性が考えられる。Si イオン注入後、アニールすることで III 族原子空孔に Si 原子は優先的に置換される。これにより、AlGaN 層は n 型化される。その際、Al-N の結合エネルギーと Ga-N の結合エネルギーを比較すると、Al-N の結合エネルギーの方が大きい。そのため、Si 原子は Ga 空孔に置換されやすい。しかし、Al 含有量の多い AlGaN 層は少ないときを比べると、同じ熱エネルギーでは Si 原子が置換できる数が少なくなる。そのため、Al 組成が 70% の AlGaN のみ 1200°C でアニールしても、イオン注入された Si 原子は Si が III 族サイトに収まらず、interstitial 等の欠陥として残留した結果であると考えられる。イオン注入時の欠陥の発生は AlGaN の Al 組成 50% を超えると添加する不純物濃度とともに増加することが報告されている。そのため、アニール後もイオン注入によって発生した結晶欠陥は完全回復しづらくなる。これは、今回の結果と一致した傾向である。

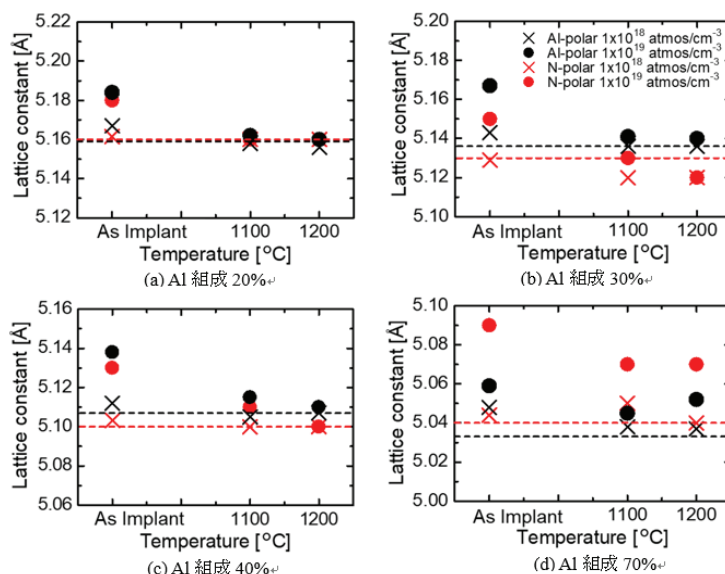


図 1 Si イオン注入した AlGaN の c 軸格子定数のアニール依存性

【研究成果の公表状況】

- <原著論文> 特になし
- <国際・国内会議> 特になし
- <産業財産権> 特になし

SiC 結晶内の基底面転位運動制御

Motion control of basal plane dislocations in SiC crystals

加藤正史・名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

宇治原徹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

SiC 結晶によるパワー半導体素子は、電車などの駆動時の省エネを実現するキーデバイスとして期待されており、普及が始まっている。また一方で SiC のポテンシャルを考慮すると、さらなる省エネ効果を有する、電力系統向けのパワー半導体素子への応用が期待されている。ただし SiC 結晶中の転位密度は Si 結晶に比べて高く、その影響で素子の信頼性が十分に確保できていない。転位の中でも特に基底面転位は素子の動作中に運動し積層欠陥を広げ、広がった積層欠陥が素子の性能を劣化させることが知られている。積層欠陥の拡張という課題は、電力系統に必要な耐圧数 kV 以上の素子に対して、致命的な影響を与える。したがって転位の運動を抑制し、素子の信頼性を確保する技術が求められている。本研究では、基底面転位の運動の機構を理解し、その制御技術を確認する。それにより最終的に、積層欠陥の拡張による素子劣化のない SiC 結晶を得る。本研究により SiC 結晶の積層欠陥の拡張が抑制できれば、SiC 素子による省エネルギー技術の実現に繋がる

2. 研究内容と成果

試料は、バルク 4H-SiC <1-100>方向に 4 度オフさせた (0001) 面基板に膜厚 10 μm 、ドーピング濃度 10^{16} cm^{-3} の 4H-SiC エピ膜を成長させた試料 (以下、薄膜試料) と、厚さ 150 μm 、ドーピング濃度 10^{15} cm^{-3} の 4H-SiC 自立エピ膜の試料 (以下、厚膜試料) である。それらの試料に対して、イオン注入により不純物の導入を行った。ここで試料を複数のピースに分割し、それらに導入する不純物の量を変化させることで、不純物導入量依存性の検討を行った。

薄膜試料に対しては、基底面転位の存在する位置に対して、紫外光(UV)を照射することで電子正孔対を導入し、基底面転位を運動させた。そして、UV 照射前後において X 線トポグラフィ観察をすることにより基底面転位の運動を調査した。X 線トポグラフィの条件は、回折角 $2\theta : 100.9^\circ$ 、回折面 : (11-28)、X 線エネルギー : 8.25~8.29 keV、入射角 : 11.2° の反射条件である。反射 X 線は原子核乾板により撮影した。一方、厚膜試料に対しては波長 355 nm の励起レーザーと、10 GHz のマイクロ波を用いたマイクロ波光導電減衰(μ -PCD)法によるキャリア寿命測定を行った。

薄膜試料に対する X 線トポグラフィ測定の結果、図 1 (a)の赤丸に示すように不純物導入量が低すぎると基底面転位が積層欠陥へと拡張した。不純物導入量を増加させると、

図 1 (b)の赤丸に示すように積層欠陥は拡張しなかった。

厚膜試料に対する μ -PCD 測定の結果、図 2 に示すように積層欠陥の拡張のない導入量においても、導入量を大きく増加させなければキャリア寿命への影響がない領域が存在した。したがって、キャリア寿命にも影響を与えず、積層欠陥の拡張を抑制可能な不純物導入技術が確立できた。

今後はこの技術を知財化するとともに、拡張が抑制されたメカニズムについてより詳細に検討していく。

非公開

図 1 (a) 不純物導入量が低い試料に対する紫外線照射後の X 線トポグラフィ像、(b) 不純物導入量を増加させた試料に対する紫外線照射後の X 線トポグラフィ像

非公開

図 2 キャリア寿命の不純物導入量依存性

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<産業財産権>

特許申請準備中

ナノスケール周期構造を有する自然超格子酸化チタンの熱輸送特性 評価

Evaluation of thermal conductivity of natural superlattice titanium oxide

八木 貴志 産業技術総合研究所 主任研究員

原田 俊太 名古屋大学 未来材料・システム研究所 准教授

1. 研究目的

ナノスケール周期構造によるコヒーレントフォノンの制御によって、フーリエの法則に従う拡散的な描像とは異なる、高度な熱輸送制御の実現が期待されている^[1]。コヒーレントな熱伝導制御に向けて、人工超格子薄膜を用いた研究がおこなわれている^[2]。室温において熱輸送に寄与する THz オーダーのフォノン をナノ・サブナノメートルスケールの周期構造で制御するためには、界面において原子スケールの完全性が必要となるが、このような完全性の高い界面を得ることは極めて難しい。そこで我々は、シアー構造と呼ばれる面欠陥周期配列を含む自然超格子酸化チタン結晶に着目している。これまでに走査透過電子顕微鏡による原子配列直接観察の結果から、3 nm の間隔で周期配列した面欠陥の有効界面粗さが 0.018 nm であり、ルチル型 TiO₂におけるほとんど全ての格子振動に対して、コヒーレントな界面であることを確認している^[3]。本研究では、完全性の高い周期界面を含む自然超格子酸化チタン結晶の熱伝導率の周期依存性を調べた。

2. 研究内容と成果

真空中での還元熱処理によって作製した面欠陥の間隔が 3 nm である二元系自然超格子酸化チタン (Binary NSL) と、光学式浮遊帯域溶解法により育成した面欠陥の間隔が 1 nm である Cr 添加自然超格子酸化チタン (Cr doped NSL) の、[100]_{rutile} の熱伝導率を、時間領域サーモリフレクタンス (TDTR) 法により測定した。

TDTR 法による熱伝導率の温度依存性を測定した結果、面欠陥導入による熱伝導率の低下は、室温以下の低温において顕著であるが、温度の増加とともに小さくなり、300°Cでは TiO₂ と自然超格子はほぼ同じ熱伝導率となった。このことは室温以下の温度では、熱輸送に関与するフォノンの自由行程距離が面欠陥周期に対して長いことを示している。また、面欠陥の周期が異なる自然超格子結晶の熱伝導率を比較すると、周期が短い、すなわち面欠陥の密度が高い方が熱伝導率は高かった。これは、面欠陥によりフォノン散乱が散乱されるという粒子的な描像だけでは説明ができず、フォノンバンドギャップの形成による群速度の低下など、コヒーレントフォノンによる効果が顕在していると考えられる。

参考文献

- [1] M. Maldovan, Nature, 503 (2013) 209.
- [2] J. Ravichandran et al., Nature Mat., 13 (2014) 168.
- [3] S. Harada et al., ACS Nano submitted.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

該当なし

<産業財産権>

該当なし

窒化ガリウムにおける結晶構造の六方晶からのズレの定量化

Structural deviation of hexagonal gallium nitride

塚本 勝男 大阪大学大学院 工学研究科 招聘教授
原田 俊太 名古屋大学 未来材料・システム研究所 准教授

1. 研究目的

窒化ガリウム (GaN) は、青色 LED、レーザーダイオードを始めとする発光素子の主要材料であり、光デバイス、パワーデバイス、高周波デバイスなど、多くのデバイスへの応用が期待されている。我々は、GaN(0001)基板結晶の光学主軸分布測定を初めて行ったところ、光学主軸方位が大きく異なるドメインを含むことを見出した。基板中には主軸方位が異なる領域がドメインを形成しており、大きく分けると主軸方位が異なる 3 つの領域が存在する。つまり主軸方位である六方晶の c 軸が 3 つの異なる方向に傾いたドメインが存在することが示唆される。基板中に積層欠陥が存在しないことを考慮すると、これらの光学主軸は六方晶の c 軸と平行で一軸性結晶であるはずであるが、現実には c 軸から 30 度もずれた二軸性結晶であり、六方晶ではないことを示している。この結果から、単斜晶系 Cm よりも対称性が低いと考えられる。本研究では、光学主軸分布測定と X 線・電子線回折により c 軸からのズレとして現れる GaN の「非六方晶性」を定量化し、古くから六方晶であると信じられている GaN の「真」の結晶構造を決定することを目的とし、併せて、古くから知られている光学異常の原因を新たな手法で調べることを目的としている。

2. 研究内容と成果

光学異常を定量化するために、X 線・電子線回折の解像度を向上させる方法として、ベイズ推定を用いた超解像の適応の検討を行った。ベイズ超解像では、サブピクセルのシフトを含む複数枚の画像の、シフト量をベイズ推定によって

推定し、解像度を向上させる方法である。この時、事前分布確率として、ガウス分布を用いることで画像の急峻な変化がないという仮定の下で超解像を行った。約 10,000 の X 線回折像を取得し、8×8 倍の超解像を行うことに成功した。今後、本年度に確立した方法を GaN の X 線・電子線回折データに応用し、理想構造からのずれを定量化する予定である。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

該当なし

<産業財産権>

該当なし

光化学エッチング法を用いた GaN-MOS 界面に関する研究

Study about interface of GaN-MOS devices using photo chemical etching method

佐藤威友・北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授
赤澤正道・北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授
出来真斗・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授
本田善央・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授
天野浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

窒化ガリウム (GaN) は、高い電子飽和速度および高い絶縁破壊電界を持つことから、シリコンに代わる次世代パワーデバイス材料として期待されている。トランジスタのしきい値電圧の制御や耐圧の向上には、ゲート電極部分にエッチング加工を施した「リセスゲート構造」や「トレンチゲート構造」の適用が有望である。しかしながら、窒化物半導体の加工にはドライエッチングが一般に用いられており、プラズマやイオンの衝突により導入される加工損傷がデバイス性能を劣化させる大きな問題の1つとなっている。また、ゲートリーク電流を低減し、デバイス動作の安定性を向上させるには、GaN/絶縁膜界面の高品質化が必要不可欠である。本共同利用・共同研究では、GaNと溶液界面で進行する光電気化学 (PEC) 反応を精密に制御し、これを利用した低損傷 GaN エッチング法を開発する。さらに、低損傷エッチング面上に、界面準位密度の低い高品質な「金属-絶縁体-半導体 (MOS) 構造」の実現を目指す。

2. 研究内容と成果

本年度は、PEC酸化と水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 処理を併用した低損傷ウェットエッチングプロセスを検討した。さらに、溶液と窒化物半導体界面の電気化学容量-電圧 (ECV) 測定および電気化学インピーダンス測定 (EIS) により、試料表面に導入されるプロセスダメージの定量評価に取り組んだ。この電気化学的評価法は、これまで必須であった金属電極形成プロセスが不要であるため、追加のダメージを与えることなく試料表面の電気的評価が可能である。

有機金属気相成長法 (MOVPE) により、GaN 基板上へ n-GaN 層 (キャリア密度： $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ： $3 \text{ }\mu\text{m}$) を結晶成長した (As-grown 試料)。これに、バイアスパワーを変えて誘導結合型反応性イオンエッチング (ICP-RIE) を施し、表面にダメージが導入された試料を用意した。バイアスパワーは 30W (ICP-30W 試料) と 5W (ICP-5W 試料) とし、PEC酸化と TMAH によるウェットエッチング、および電気化学的評価を行い、As-grown 試料と比較した。

はじめに、それぞれの試料に対する PEC エッチング特性を比較した。As-grown および 2 種類の ICP 試料いずれの場合も、PEC エッチング深さは通過電荷量により線型的に制御可能であることがわかった。これは、エッチング量がファラデーの法則を基に決定

されることを示唆している。しかしながら、エッチングレートは、よりダメージが入っていると思われる試料において増大した (As-grown < ICP-5W < ICP-30W)。これは、ICP エッチング後の試料では、表面近傍に結晶構造の乱れ・ダメージが導入され、薬液界面との酸化および溶解反応が促進されたためだと考えられる。

各試料の ECV 特性を比較すると、 $1/C^2$ -V プロットから見積もられる内蔵電位は、As-grown 試料では 1.02 V であったのに対し、ICP-30W では 0.77 V、ICP-5W では 0.84 V となった。予備実験として実施したショットキーダイオードの I-V 測定、C-V 測定でも、ICP エッチング試料において障壁高さの低下が観測され、今回の ECV 測定と矛盾しない結果が得られている。また、ICP-30W 試料にバイアスパワー 5W で追加 ICP エッチングした試料を評価すると、その内蔵電位は 0.82 V となり、ICP-5W と試料と同等の値を示した。これは、ICP エッチングのバイアスパワーの増大とともに、試料表面のダメージも増大するが、そのダメージは、より低損傷のエッチングにより除去可能であることを示唆している。

次に、ICP-5W および ICP-30W 試料に対して段階的に PEC エッチングを施し、その表面を電気化学的手法により評価した。ECV 測定から見積もられる内蔵電位は、いずれの試料も PEC エッチングにより As-grown 値に近づくように回復した。また、より表面に敏感な EIS 測定でも同等の結果が得られており、特性の回復までに必要だった PEC エッチング深さは、ICP-30W 試料で 50nm、ICP-5W で 10nm であった。これらの結果は、ICP エッチングにより GaN 表面に導入されるダメージ量はバイアスパワーに依存し、PEC エッチングにより As-grown レベルまで回復可能であることを示唆している。

3. まとめと今後の展望

本年度は、GaN 表面に対して電気化学的評価法を適用し、各プロセス面に対するダメージの定量評価に取り組み、ICP エッチング後に導入される加工ダメージは PEC エッチングにより除去可能であることを示した。これは、ICP エッチングと PEC エッチングの複合プロセスを実現するための基礎的知見を与えるものであり、今後、窒化物半導体縦型トレンチ MOS トランジスタの作製など、デバイスプロセスへの適用が期待される。

【研究成果の公表状況】

なし

非線形光学デバイスの作製とその応用

Fabrication of nonlinear optical devices and their application

谷川智之・大阪大学・大学院工学研究科・准教授

片山竜二 大阪大学・大学院工学研究科・教授

永田拓実 大阪大学・大学院工学研究科・大学院生

梅田颯志 大阪大学・大学院工学研究科・大学院生

出来真斗 名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

1. 研究目的

窒化物半導体は、高い光学非線形性と光損傷耐性を有するため、高効率な波長変換デバイスの実現が期待できる材料である。近年、医療撮像分野において、波長変換技術の一つである自発的パラメトリック下方変換 (SPDC) を利用して発生された広帯域光子対の量子光干渉断層撮影技術 (QOCT) への応用が期待されている。GaN 微小共振器デバイスは、素子領域長が極めて短いため広帯域の波長に対する位相不整合量が小さくなることから、広帯域な光子対を発生できる。そこで本研究では、広帯域光子対発生を目指し、GaN チャンネル導波路型微小共振器デバイスを作製した。

2. 研究内容と成果

GaN 導波路型微小共振器デバイスの作製プロセスのうち、高アスペクト比の分布ブラッグ反射鏡 (DBR) を構成する低屈折率材料を形成するには、GaN の深溝にボイドの発生なしで埋め込む技術が重要となる。そこで本研究では、原子層堆積 (ALD) 法を用いた Al_2O_3 の埋め込みを行い、チャンネル導波路型微小共振器デバイスを作製した。

デバイス作製プロセスは以下の通りである。膜厚 $1\ \mu\text{m}$ のサファイア基板上 GaN 薄膜を用いて、電子線リソグラフィと蒸着およびリフトオフにより Ni マスクパターンを形成し、ドライエッチングにより DBR を構成する GaN 周期溝構造を含む微小共振器を作製する。Ni マスクを除去したのち、ALD 法により Al_2O_3 薄膜を $170\ \text{nm}$ 程度堆積させる。堆積させる膜厚を溝幅より厚くして周期溝に Al_2O_3 を埋め込むが、上面にも Al_2O_3 が堆積される。ALD 成膜後の試料表面には埋め込みに起因した凹凸が形成され、光散乱を起こす恐れがある。そのため、GaN が露出されるまで試料を面研磨し、上面の Al_2O_3 を除去し平滑な上面を形成させる。同様のプロセスで幅 $1\ \mu\text{m}$ の Ni マスクを形成し、ドライエッチングで Al_2O_3 と GaN をエッチングしチャンネル導波路を形成する。

ALD デバイス後の DBR の断面形状を観察するため、集束イオンビーム装置を用いて試料をエッチングした。チャージアップを防ぐためにエッチング前に Au を $7.5\ \text{nm}$ 堆積した。FIB 加工後の試料の鳥瞰 SEM 像を図 1 に示す。DBR 領域には空隙を示唆するコントラストは観察されず、ALD 法を用いることで幅 $100\ \text{nm}$ 程度、深さ $1\ \mu\text{m}$ の深溝に対し Al_2O_3 を埋め込むことができたことが分かる。また上面には Al_2O_3 の凹凸に起因し

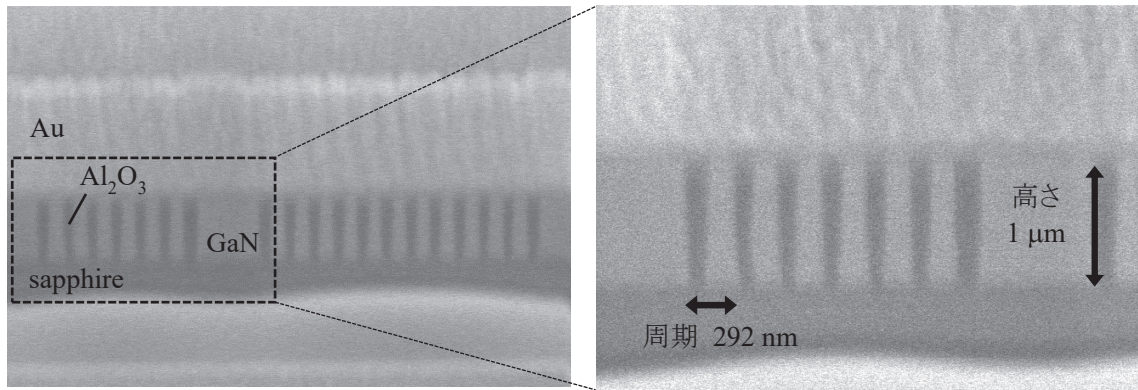


図1 共振器断面の鳥瞰 SEM 像

た凹凸がみられている。

作製した GaN チャンネル導波路型微小共振器デバイスを図2に示す。面研磨により上面に GaN を露出させることができ、幅 1 μm の GaN チャンネル導波路内に GaN/Al₂O₃ からなる DBR が形成されていることが分かる。今後、作製したデバイスに青色の励起光を照射させ広帯域光子対発生を目指す。

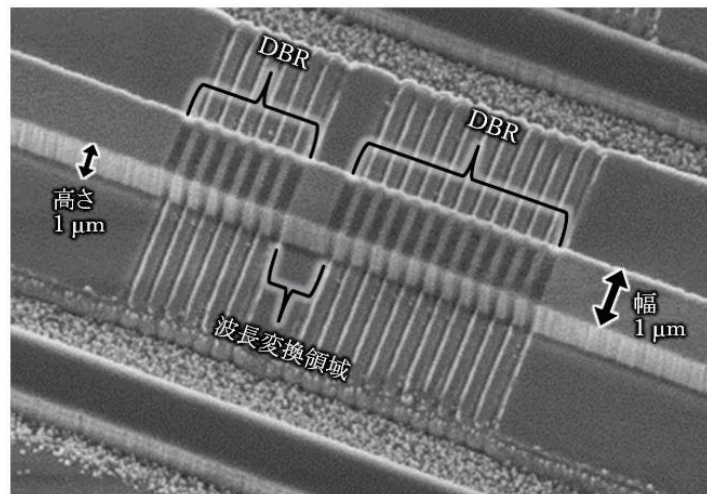


図2 作製したデバイスの鳥瞰 SEM 像

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 永田拓実, 梅田颯志, 上向井正裕, 谷川智之, 片山竜二, 広帯域光子対発生に向けた GaN 導波路型微小共振器デバイスの設計, 第 81 回応用物理学会秋季講演会, オンライン, 2020 年 9 月 8 日~11 日.
- ・ 永田拓実, 梅田颯志, 上向井正裕, 谷川智之, 片山竜二, Design of GaN Waveguide Microcavity Device for Wide-Band Photon Pair Generation, 第 39 回電子材料シンポジウム, オンライン, 2020 年 10 月 7 日~9 日.
- ・ 梅田颯志, 永田拓実, 上向井正裕, 谷川智之, 片山竜二, Design and Fabrication of AlN Waveguide Microcavity SHG Device, 第 39 回電子材料シンポジウム, オンライン, 2020 年 10 月 7 日~9 日.
- ・ 永田拓実, 梅田颯志, 広帯域光子対発生に向けた GaN 導波路型微小共振器デバイスの作製, 第 68 回応用物理学会春季講演会, オンライン, 2021 年 3 月 16 日~19 日. 発表予定

フェムト秒レーザー照射による金属/GaN 界面制御に関する研究

Study about control of metal/GaN interface using femto-second laser irradiation

富田卓朗 徳島大学 大学院社会産業理工学研究部 准教授

出来真斗 名古屋大学 ベンチャービジネスラボラトリ 准教授

1. 研究目的

我々はフェムト秒レーザーを Ni/Au 電極と p-GaN 界面に照射することでイオン注入や熱処理法を行うことなくオーミック特性を得ることを目指して研究している。昨年度までの研究によってフェムト秒レーザー光照射が p-GaN の低抵抗化に寄与することを示した。しかし、オーミック特性を得た p-GaN 電極は p 型伝導しないことが確認された。この原因としてフェムト秒レーザーで照射したときに、p-GaN 層に留まらず undoped-GaN 層にまで及ぶ、爆発的な加工が起こったためであると考えられている。よって電圧をかけると、電流は爆発的な加工が起こった部分を通して n 型の特性を示す undoped-GaN 層を伝導していると考えられる。そこで、本年度はフェムト秒レーザー光照射方法を検討することで、p 型のオーミックコンタクトを得ることを目標とした。

2. 研究内容と成果

我々が提案するフェムト秒レーザー光照射による、GaN への電極作製手法は 2 通りある。GaN に電極材料を蒸着した後、GaN 基板側からフェムト秒レーザー光照射を行う界面照射と、GaN 表面にフェムト秒レーザー光を照射して改質を行った後、電極材料を蒸着する表面照射の手法である。表面照射の手法で作製したホール測定用 p-GaN 試料(図 1 に作製手順を示す)の測定を行った。測定は東陽テクニカ ResiTest8300 を使用した。照射強度は 120~150nJ/pulse である。まず、I-V 測定では全ての電極にオーミックコンタクトが取れていることがわかった。ホール測定の結果を表 1 に示す。ホール測定の結果から

表 1:ホール測定結果(表面照射)

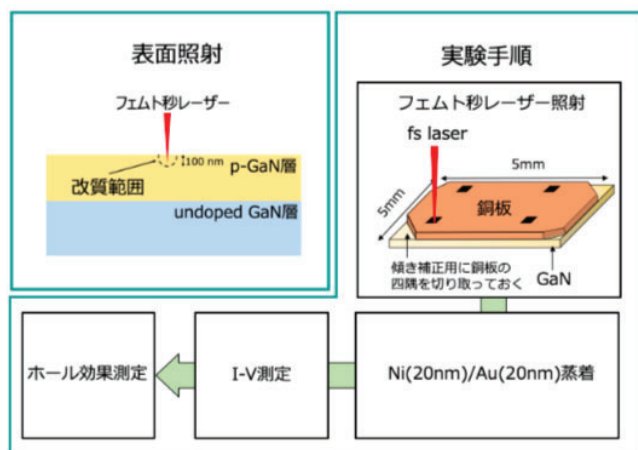


図 1: ホール測定用試料の実験手順(表面照射)

ホール起電圧 [V]	-4.58E-03
ノイズ [V]	4.29E-07
ノイズ [%]	1
方向依存性 [%]	1
F 値	1
キャリアタイプ	N
ホール係数 [m^3/C]	-9.17E+01
キャリア濃度 [cm^{-3}]	6.81E+16
シートキャリア濃度 [cm^{-2}]	6.81E+12
移動度 [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	1.18E+02

電気伝導は n 型であった。F 値が 1 であることから、4 端子が対称的な特性を示しており、ノイズも 1% であるので測定結果の信頼性は高い。この結果から、表面照射において、電極は p 型 GaN とオーミック接触をしているのではなく、その下の undoped-GaN 層とオーミック接触している可能性が高いことがわかった。

ホール測定以外にも p 層を伝導しているか調べる方法として、ショットキーダイオードを作製し、測定した。ショットキーバリアダイオードは n 型か p 型によって示す I-V 測定が変わる。片方をオーミック電極、もう片方をショットキー電極として I-V 特性を測定し、特性から p 型伝導か n 型伝導かを判断する手法である。今回の試料ではオーミック電極とショットキー電極の組み合わせが作れなかったため、p-GaN 上に直接タングステンプローブを置いてショットキー接触として測定した。測定結果を図 2 に示す。

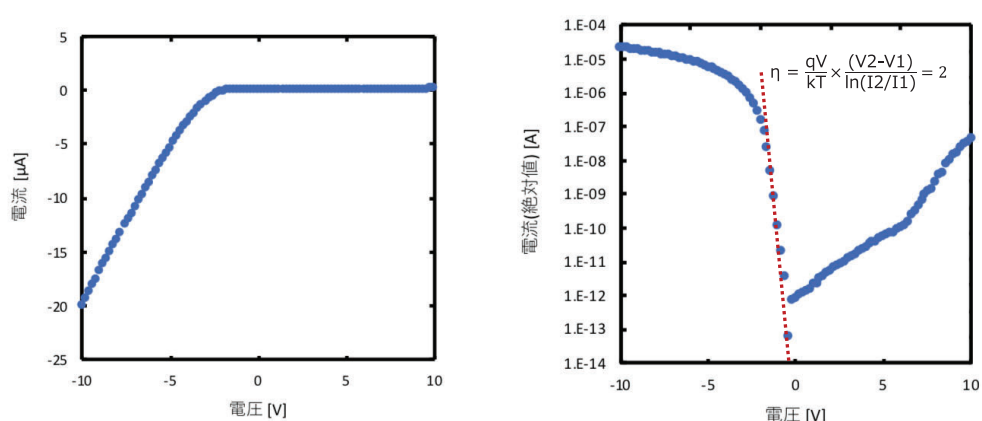


図 2：ショットキーバリアダイオードの I-V 特性

その結果、理想係数が 2 の p 型ショットキーダイオードの特性を示していた。したがって電極に近い範囲(200 μm ほど)では p 型伝導が起こる可能性があることがわかった。

次に、界面照射後にアニールを行なって、ホール測定用 p-GaN 試料の測定を行った。その結果、I-V 測定から全ての電極がオーミックコンタクトとなっていることが明らかになった。伝導型を明らかにするため、ホール測定を行ったところ、界面照射とアニールによって作製した電極も n 型を示していた。今回 5mm 角の基板の四隅に数百 μm 角の電極をつけてホール測定を行ったが、この手法を用いると、伝送距離が長い場合、回り込みの電流の影響が大きいことや、コンタクトは p 層で取れているが、伝導の過程で抵抗の低い下の層を流れてしまうといったことが起こる可能性がある。そのため、もう少し小さいサイズのホール測定用のパターンを考える必要がある(クローバーリーフパターンなど)。

今後、レーザー照射と試料構造のさらなる検討によって p 型のオーミックコンタクトを得ることをできる可能性はあると考えており、検討を進めていく。

<原著論文>

T. Okada, Y. Fuchikami, K. Mimura, T. Ueki, H. Hisazawa and T. Tomita: Formation of ohmic Ni electrodes on femtosecond laser-modified 4H-SiC surface, Applied Physics. A, Vol.126, 535 (1-7), 2020

AlN 中の 3 次元転位評価手法に関する研究

Study on the Three-dimensional imaging of threading dislocation in AlN

永松 謙太郎・徳島大学・ポスト LED フォトニクス研究所・准教授
長谷 栄治・徳島大学・ポスト LED フォトニクス研究所・特任助教
本田 善央・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

窒化物半導体 AlGaIn 系深紫外 LED は殺菌効果が高いこと、小型で安価な殺菌装置が作製可能であることから家電への応用が期待されている。家電分野への応用実現のためには LED の長寿命化がカギとなるため、素子寿命を決定づける結晶中の転位を評価することが極めて重要である。本研究では、結晶中の転位と発光の関係を明らかにするとともに結晶成長技術の向上を行い、長寿命の LED を実現しうる下地 AlN の低転位化を達成することを目的としている。本報告では、上記目的達成のための前段階として実施した、自作の多光子顕微鏡による GaN 結晶中の貫通転位の 3 次元可視化についての研究結果を示す。

2. 研究内容と成果

近年、多光子顕微鏡法の半導体材料への応用が注目されている。この応用は、フェムト秒レーザーをはじめとしたパルスレーザー光と高 NA 対物レンズの併用により、光子密度を時空間的に高くすることで効率良く発生する多光子励起現象を用いて画像のコントラストを得るものである。例えばバンドギャップ 3.4 eV の GaN の場合、レーザー中心波長を 700 nm 程度、または 1050 nm 程度に設定して結晶に照射することで、2 光子または 3 光子吸収によってキャリアを励起できる。これまでに、GaN において、転位部分は非発光再結合中心となることがわかっている。したがって、多光子励起によるフォトルミネッセンス (PL: photoluminescence) 強度をコントラストとして画像化すれば、転位を暗点として観察することが可能となる。本手法では、励起光の光子密度が高い対物レンズの焦点近傍のみで信号が得られることが最大の特徴であり、測定位置を任意の空間に走査することにより、3 次元的な転位の観察が可能となる。このように、本手法は非破壊性・3 次元計測能を両立して転位の空間分布を観察可能である点で有用であることから、本研究では結晶中の転位の評価手法として利用する。

図 1 に GaN 中の貫通転位可視化のために構築



図 1 開発した多光子顕微鏡装置

した多光子顕微鏡装置を示す。装置の構成としては、光源、ガルバノミラーとリレーレンズから成るレーザービーム走査機構、対物レンズ、集光レンズ、光学フィルターおよび光検出器である。また、ここでは市販の倒立顕微鏡を装置の骨格として利用している。光源には波長可変フェムト秒レーザー(中心波長可変レンジ:680~1300 nm)を用いることで、同一装置下で励起波長を変化させながらの多光子 PL 計測を可能としている。次に、構築した装置を用いてバルク GaN 結晶の 2 光子・3 光子イメージング(視野 50 μm 四方)を行った。ここでは、どちらの場合でも最終的な励起エネルギーが同一となるように励起波長をそれぞれ 710 nm と 1065 nm に設定し、光学フィルターにより 365 nm 近傍の光スペクトル成分のみが検出器に入射するような構成としている。図 2 の多光子イメージングの結果から、どちらの画像においても転位が暗点として明確に可視化できている事がわかる。また、平面の計測を光軸(試料の深さ)方向に動かしながら画像を取得していくことで 3 次元的な可視化を行った結果を図 3 に示す。光軸の方向は図 3 の上下方向であり、この方向に沿って貫通転位が存在している様子が確認できる。以上の結果から、開発した多光子顕微鏡装置により、GaN 中の貫通転位を非破壊かつ 3 次元的に計測できることを確認した。今後、深紫外 LED 用の下地 AlN 基板における転位を同様に非破壊かつ 3 次元的に計測可能となるよう、開発装置をベースに改造・改良する予定である。

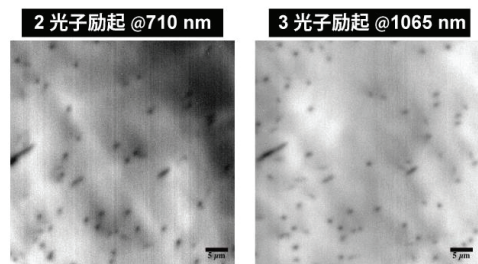


図 2 GaN 結晶の 2・3 光子励起 PL イメージング結果

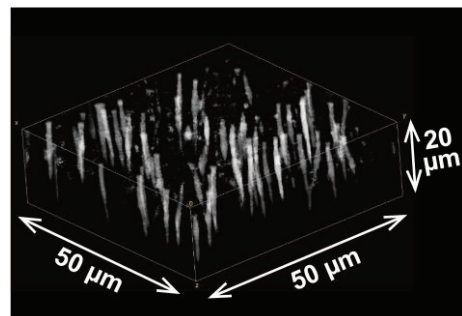


図 3 貫通転位の 3 次元可視化

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・該当なし

<国際・国内会議>

- ・Eiji Hase, Takeshi Yasui, Hideki Hirayama, and Kentaro Nagamatsu, "The improving resolution for dislocation analysis in GaN by three-photon microscopy," OPTO2020 in Photonics West 2020, 11280-56, Feb. 5, 2020 (San Francisco, USA, 2020/2/1-6).

<産業財産権>

- ・該当なし