

2022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

2022年度 報告書目次

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
001	加藤 正史	名古屋工業大学	SiCウェハ内における積層欠陥として拡張する転位の非破壊検出	1
002	宇佐美 茂佳	大阪大学	窒化ガリウム自立基板に要求されるスペックの調査	3
003	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	5
004	廣谷 潤	京都大学	ベイズ超解像のラマン分光スペクトルへの応用によるエレクトロニクス材料のキャリア密度の精密測定手法の確立	7
006	塚本 勝男	大阪大学	超過冷却融液からの結晶成長による新奇物質の合成	9
007	岡島 元	中央大学	ベイズ超解像ラマン分光法による分子選択的な熱分析の高精度化	10
008	蓮池 紀幸	京都工芸繊維大学	ベイズ超解像の高分解ラマン分光への応用によるエレクトロニクス材料の残留応力の精密測定	11
009	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大型単結晶の低温育成法の開発に関する研究	13
010	花田 賢志	公益財団法人科学技術交流財団	原子核乾板を用いた高分解能X線イメージング	15
011	吉川 純	物質・材料研究機構	高エネルギー分解能EELSデータへのベイズ超解像の応用	17
012	永松 謙太郎	徳島大学	AlNにおける超高温有機金属気相成長に関する研究	18
013	堀部 陽一	九州工業大学	電荷秩序誘起強誘電体 RFe_2O_4 における局所構造の研究	20
014	鳥取 直友	九州大学	マイクロ流体チップを用いたDNA修飾ナノ粒子超格子の高品質単結晶作製	22
015	酒井 朗	大阪大学	低消費電力人工シナプスメモrista素子における酸素空孔剪断面欠陥のTEM解析	24
016	中野 貴之	静岡大学	次世代核計装技術に向けた高温動作 III 族窒化物放射線検出器の開発	26
017	富田 卓朗	徳島大学	極短パルスレーザー照射によるp-GaNへの局所オーミック接触制御	28
018	佐藤 威友	北海道大学	窒化物半導体を用いたMOSデバイスにおける半導体/絶縁膜界面の評価	30
019	宗田 伊理也	東京工業大学	遷移金属ダイカルコゲナイド膜の欠陥・粒界構造のTEM解析	32
020	佐々木 進	新潟大学	超高感度核スピン計測による自発分極発現の機構解明	34
021	谷川 智之	大阪大学	多光子励起過程を利用したワイドギャップ半導体パワーデバイスの評価	36
022	笹井 亮	島根大学	発光性希土類含有層状複水酸化物の層間陰イオン種依存発光の機構解明	39
023	森 茂生	大阪公立大学	結晶化ガラス固体電解質の微細構造評価と電池特性	41
024	池田 敏彦	信州大学	雪氷に強い下掛け水車の開発	43
025	本橋 元	鶴岡工業高等専門学校	農業用水路用ピコ水力発電システムの開発	45
026	朝倉 裕介	早稲田大学	遷移金属フッ化物・酸フッ化物を出発物質とした新規遷移金属化合物ナノ構造体の創製	47
027	袋布 昌幹	富山高等専門学校	階層的多孔構造を有する酸化物モノリスの環境機能発現と利活用	49
028	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	51

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
029	服部 賢	奈良先端科学技術大学院大学	立体Feナノ薄膜の立体形状寸法に依存した磁気特性	52
030	小川 誠	Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology	ナノ構造のヘテロ集積によるハイブリッド光触媒の創成	54
031	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	56
032	谷口 貴章	物質・材料研究機構	ナノシート酸素還元触媒の開発	58
033	小嶋 隆幸	信州大学	水素吸蔵合金とスピントロニクスデバイスの融合による水素センサー開発	60
034	小野 新平	一般財団法人電力中央研究所	電気二重層エレクトレットを利用した磁性制御	62
035	稲熊 宜之	学習院大学	銅イオンを賦活した新規酸化物系蛍光体の探索	64
036	船津 麻美	長岡技術科学大学	二次元材料から得られるナノマテリアル触媒の表面物性評価	66
037	重田 出	鹿児島大学	Co基ホイスラー合金を用いた高効率な熱電変換材料の開発	67
038	村松 佳祐	信州大学	非貴金属系導電性酸化物ナノシートの作製と電気化学キャパシタへの応用	69
039	樽谷 直紀	広島大学	層状水酸化物ナノ粒子を用いた多元化合物ナノ構造体の作製	71
040	亀井 稔之	奈良工業高等専門学校	シリカ多孔体の表面修飾とその利用	73
041	飯尾 昭一郎	信州大学	マイクロ水力発電用水車の開発	75
042	小森 文夫	東京大学	STMによる γ -Fe ₄ N超薄膜の異方的熱磁気効果のその場観察	77
043	呉 松竹	名古屋工業大学	環境調和型表面処理技術によるチタン材料の表面高機能化	79
044	松野 敬成	早稲田大学	熱電変換材料に向けた層状コバルト酸塩ナノ多孔体の合成	81
045	且井 宏和	産業技術総合研究所	酸炭窒化ホウ素蛍光体薄膜の気相成長と光学特性制御	83
046	吉田 寿雄	京都大学	光触媒を用いる実用的合成へ向けた反応機構解析	85
047	田中 悟	九州大学	ヘテロ数層グラフェンの局所構造観察	87
048	塚越 一仁	国立研究開発法人物質・材料研究機構	ナノシートの自在配列による高性能ペロブスカイト太陽電池の開発	89
049	金森 主祥	京都大学	エアロゲル-ポリマー複合断熱材の開発	91
050	中辻 寛	東京工業大学	Cu(001)表面上のPd薄膜における量子井戸状態と水素吸蔵特性	93
051	佐藤 泰史	岡山理科大学	酸窒化物を用いた新規f-f発光型蛍光体の開発とその高輝度化	95
052	川下 将一	東京医科歯科大学	低環境負荷医療を実現する頸椎人工椎間板用高強度柔軟多孔体の開発	97
053	高橋 可昌	関西大学	水素と結晶欠陥のナノスケール相互作用解析	99
054	石橋 隆幸	長岡技術科学大学	新規ビスマス置換磁性ガーネットの開発と評価	101
055	宮澤 知孝	東京工業大学	[001]銅単結晶の低サイクル疲労によって形成されるcell組織の超高压電子顕微鏡観察	103
056	吉田 朋子	大阪公立大学	反応環境下に置かれた銀担持酸化ガリウム光触媒のXAFS測定	105
057	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	107

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
058	藤原 裕司	三重大学	ひずみ印加による大バルクハウゼン効果の制御とひずみセンサへの応用	109
059	佐藤 俊一	東北大学	電子波の回折素子の作製と評価	111
060	山本 宗昭	大阪公立大学	ナノメートルサイズ酸化ガリウムの光触媒活性評価	113
061	内田 正哉	埼玉工業大学	電子ボルテックスビームによる「人工スピン格子」の研究	115
062	山田 啓介	岐阜大学	LNO基板上に成膜したCo薄膜の結晶配向性と磁気異方性の相関解明	117
063	吉田 要	フラインセラミックスセンター	ソフトマテリアルの電子顕微鏡観察における損傷低減法の開発	119
064	栗原 彰太	東邦大学	ナノ材料のポリマーカプセル内集積技術の開発	121
065	吉田 健太	東北大学	革新炉材料のための高精度結晶方位・膜厚評価法の開発	123
066	民井 淳	大阪大学	原子核乾板を用いたレーザープラズマからの放射ガンマ線計測手法の開発	125
067	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	127
068	藤井 悠里	京都大学	宇宙線を用いた気象観測手法の開発	129
069	三角 尚治	日本大学	高時間分解能をもつエマルジョンシフターの開発	131
070	金崎 真聡	神戸大学	飛跡検出器を駆使したサブGeV級レーザー加速プロトンの特性評価	133
071	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大面積宇宙線イメージングシステムの確立	135
072	伊代野 淳	岡山理科大学	超高速飛跡認識装置HTSによる原子核乾板中の宇宙線重原子核種の同定	139
073	水牧 仁一朗	高輝度光科学研究センター	ベイズ推定を用いたX線分光スペクトル解析法の開発	141
074	木内 久雄	東京大学	硬X線光電子分光用の温度制御溶液セルの開発	143
075	白石 卓也	東邦大学	超微粒子原子核乾板を用いた低エネルギー中性子計測技術の開発	145
076	高橋 覚	神戸大学大学院	時間分解原子核乾板検出器の開発	147
077	中 竜大	東邦大学	低速イオンにおける局在表面プラズモン共鳴誘起現象に関する研究	149
078	宮本 成悟	東京大学	宇宙線を用いた火山のCT撮像	151
079	大島 仁	東京大学	高解像度マルチスペクトルイメージングによる超微粒子原子核乾板の事象解析	153
080	久下 謙一	千葉大学	単分散六角形平板状ハロゲン化銀微結晶を用いた原子核乾板の開発と特性評価	155
081	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	157
082	有賀 昭貴	千葉大学	分散型並列処理による素粒子実験のための計算の高効率・高速化	159
083	有賀 智子	九州大学	CERN-LHCでの高エネルギーニュートリノ実験の実施と解析	161
084	長原 翔伍	神戸大学	原子核乾板検出器の長期性能評価	163
085	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	165
086	安田 浩保	新潟大学	宇宙線イメージングによる河川堤防の非破壊探査技術の開発	167

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
088	南野 彰宏	横浜国立大学	電子ニュートリノ反応断面積測定に向けた陽電子ビームによる原子核乾板の性能評価	169
089	與那 篤史	琉球大学	地中熱を活用したスマートハウスのモデル予測制御	171
090	楊 甲	公益財団法人豊田都市交通研究所	利用者の個人差を考慮した地方部観光地における電気自動車共同利用意向の分析	173
091	西村 顕	三重大学	紫外光・可視光・赤外光を有効活用する光触媒CO2改質器開発	175
092	小林 信介	岐阜大学	プラズマ-触媒ガス改質システムのための触媒充填型流動層プラズマリアクターの開発	177
093	小林 健太郎	名城大学	省エネルギーな無線分散協調ロボットネットワークに関する研究	179
094	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	181
095	小林 潤	工学院大学	電磁波加熱技術を利用したCFRP資源化技術の開発	183
096	Peng Cao	Southwest Jiaotong University	コネクティッドカーのセンサーデータを用いた微視的交通流推定	185
097	齋藤 将人	琉球大学	衛星・UAV搭載無線通信システムの省電力化に関する研究	187
098	和田 忠浩	静岡大学	可視光イメージセンサ通信のための新しい情報信号重畳手法	189
099	宇野 史睦	日本大学	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	192
100	小西 宏和	大阪大学	電子ビーム照射による金属酸化物の還元	194
101	石垣 友三	名古屋市工業研究所	超分子ポリマーをマトリックスとした固体電解質の開発	196
102	荒井 伸太郎	岡山理科大学	回転式LED送信機とカメラを用いた高速可視光通信のための非同期復調手法の開発	198
103	山崎 由理	鳥取大学	気候変動を考慮した小水力発電ポテンシャルモデルの開発	200
104	町村 尚	大阪大学	空間情報の統合によるバイオマスエネルギー利用施策支援ツールの開発	202
105	長谷川 豊	名古屋工業大学	ダクト内空気流れにおける水噴霧質の拡散促進に関する研究	204
106	栗田 貴宣	大阪工業大学	下水処理プロセスからの温室効果ガス排出抑制技術開発のための基礎的研究	206
108	鈴置 保雄	愛知工業大学	電力用コンデンサフィルムの部分放電劣化に関する基礎研究	208
109	遠山 和之	沼津工業高等専門学校	パワーモジュール用コンポジット絶縁材料の電荷注入およびトラップに関する基礎研究	210
110	川島 朋裕	豊橋技術科学大学	パワーモジュール用コンポジット絶縁材料の電気トリー劣化に関する基礎研究	212
111	光本 真一	豊田高等専門学校	次世代直流送電網の実現に向けた電気絶縁材料の基礎研究	214

SiC ウェハ内における積層欠陥として拡張する転位の非破壊検出

Nondestructive detection of threading edge dislocations converted from basal plane dislocations in SiC wafers

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 結晶は、パワー半導体素子の材料として期待されているが、結晶中の転位密度が Si 結晶に比べて高い。それらの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。それゆえ、基板結晶中の基底面転位をエピタキシャル成長により貫通刃状転位に転換することで、エピタキシャル層内には基底面転位の存在しない SiC ウェハが普及してきた。しかしながら貫通刃状転位に転換した基底面転位の一部は、転換位置によっては積層欠陥として拡張することがわかってきた。本研究ではこれら積層欠陥として拡張する基底面転位を、非破壊で検出する技術を確立し、素子作製時にその箇所をスクリーニングすることで、SiC 素子の性能劣化を防ぐことを目的とする。本研究により SiC ウェハ内において積層欠陥拡張を起こす部分をスクリーニングできれば、高い歩留まりで素子製造が可能となり、SiC 素子による省エネルギー技術の普及につながる。

2. 研究内容と成果

我々は昨年度までに SiC エピタキシャルウェハー内部の基底面転位の自動検出が可能であることを確認してきた。一方で、それら基底面転位が実際に積層欠陥として拡張するのか、そしてその中でもどのような基底面転位が拡張するか、さらには基底面転位以外の部分で拡張が観測されるのかは確認できていなかった。そこで基底面転位の自動検出を実施した SiC エピタキシャルウェハーに対して、レーザー光照射による積層欠陥拡張試験を実施し、自動検出された基底面転位と拡張した積層欠陥の比較を行った。

図 1(a)に基底面転位の多い SiC エピタキシャル試料に対する PL イメージングによる基底面転位自動検出結果を示す。図中赤枠で囲われている部分が基底面転位として検出された位置である。その後、同試料の一部に対して 355 nm のレーザーを 6.1 もしくは 12.3 W/cm² の強度で 1 時間照射し、その後 PL イメージングにより積層欠陥の発光（波長 420 nm）を観測した。観測結果を図 1(b)に示す。図 1(b)中左下部分が 6.1 W/cm² の光強度でレーザーを照射した部分であり、その拡大図を図 1(c)に示す。図 1(c)の白い三角形が積層欠陥であり、基底面転位として検出された領域のうち 3 つが積層欠陥として拡

張したことが確認できる。一方で、基底面転位が観測できなかった1つの領域においても積層欠陥の拡張が確認できた。一方、図1(b)中右下部分が12.3 W/cm²の光強度でレーザーを照射した領域であるが、基底面転位として検出された複数の領域から積層欠陥が観測されたが、未検出の複数の領域からも積層欠陥の拡張が観測された。さらにはレーザー光強度の分布によるものの可能性もあるが、基底面転位として検出された領域であっても拡張が怒らなかったものも存在した。今後はこれら基底面転位が拡張する or しない、の相違の原因を追求するとともに、基底面転位未検出の領域からの積層欠陥拡張の起源について調査していく。

【研究成果の公表状況】

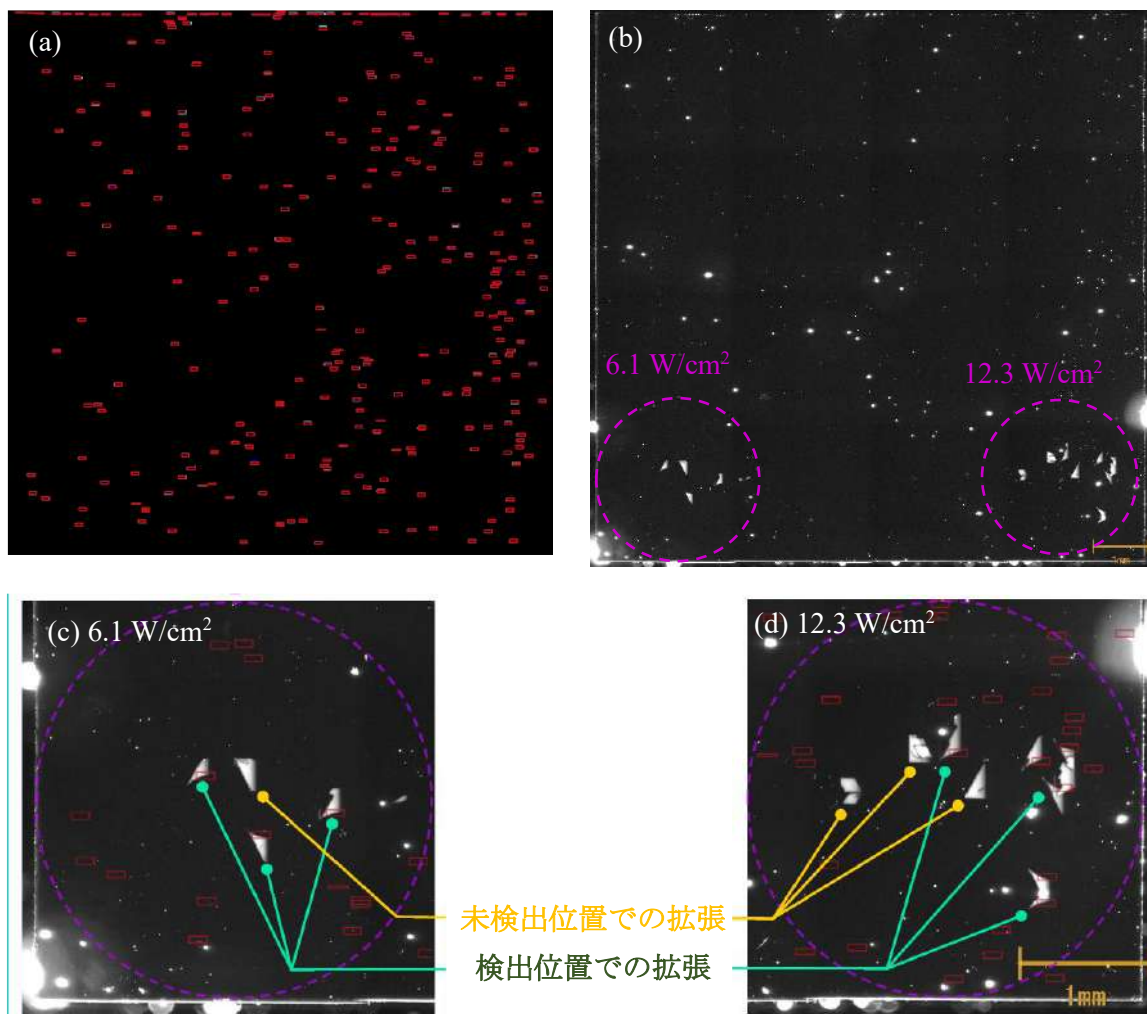


図1 (a) PL イメージングによる基底面転位自動検出結果、(b) (a)で観測した試料に対してレーザー光照射を行ったあとの積層欠陥検出結果、(c) (b)中レーザー光強度 6.1 W/cm²で照射した領域の拡大図、(d) (b)中レーザー光強度 12.3 W/cm²で照射した領域の拡大図

窒化ガリウム自立基板に要求されるスペックの調査

Investigation of specifications required for GaN free-standing substrates

宇佐美 茂佳・大阪大学・工学研究科・助教

今西 正幸・大阪大学・工学研究科・准教授

川波 一貴・大阪大学・工学研究科・修士1年

櫻井 悠貴・大阪大学・工学研究科・学部4年

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

GaN はその優れた物性値からパワーデバイスへの応用が期待されるが、高コストな GaN 自立基板が普及を妨げる要因となっている。自立基板の低コスト化が進まない一因として、基板自体に求められるスペックがいまだ明らかとなっていないことが挙げられる。低コスト化に向けた効率的な開発を推進するためにも GaN 自立基板が満たすべき必要スペックの提示が急務となっている。そこで、本研究ではオキサイド気相成長 (OVPE) 法で作製した低抵抗 GaN 自立基板 (OVPE 基板) 上に縦型パワーデバイスを作製して電気特性を評価することで、転位密度や抵抗率が電気特性に与える影響を調査し、自立基板が満たすべきスペックの効率的な探索を推進する。

2. 研究内容と成果

昨年度、OVPE 基板上へのピットフリーエピタキシャル成長条件を確立し、デバイスの電気特性評価が可能となった。今年度は基板抵抗率が PN ダイオード (PND) の伝導度変調に及ぼす影響を調査するため、OVPE 基板および HVPE 基板上に PND を作製して順方向特性を比較評価した。典型的な抵抗率は OVPE 基板, HVPE 基板, それぞれ 7×10^{-4} [1], 8×10^{-3} [2] Ωcm 程度である。伝導度変調はバイポーラデバイス特有の現象であり、ユニポーラリミットを超えてオン抵抗を小さくできるため、Si パワーデバイスでは積極的に利用されている。

伝導度変調の評価にあたって、まずドリフト層のドナー濃度を $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、膜厚 $13 \mu\text{m}$ として OVPE 基板上に耐圧 1 kV クラスの PND を作製した。作製した PND の逆方向および順方向 IV 特性を図 1 に示す。図 1(a)の逆方向 IV 特性から絶縁破壊電圧は約 900 V となり、概ね狙い通りの実効キャリア濃度に制御できていることがわかった。しかし

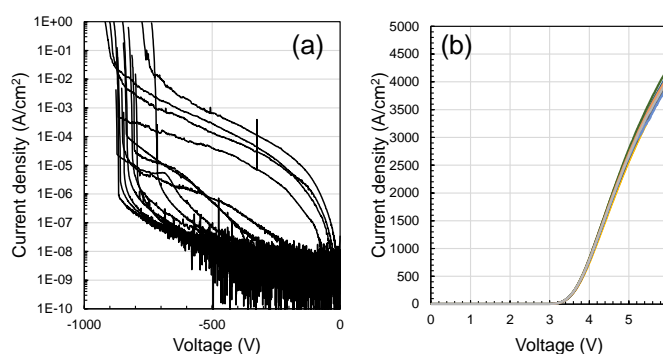


図 1. OVPE-GaN 上 PND 成長条件改善前の(a)逆方向, (b)順方向 IV 特性

ながら、図 1(b)に示す順方向電流の傾きを見ると、順電圧の上昇に伴って低下傾向となっており、伝導度変調が発現していないことが示唆された。この原因を調査するため SIMS による不純物分析を行ったところ、図 2 に示すようにエピ層内に Fe 不純物濃度が $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度と実効キャリア濃度に近い値で含まれていることがわかった。また、p 型 GaN との接触抵抗を c-TLM によって評価したところ、 $162 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ となり、論文で報告されている値に比べて 2 桁高くなっていることもわかった。

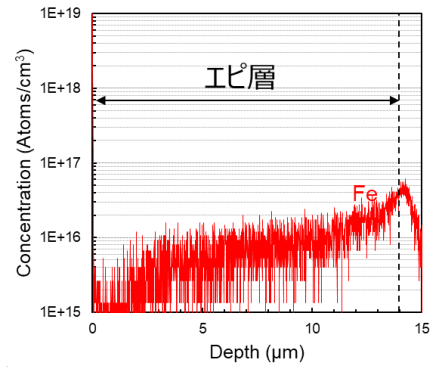


図 2. SIMS 分析による Fe 不純物の深さプロファイル

Fe 不純物はドリフト層内の移動度の低下・再結合寿命の短縮を引き起こし、pGaN 接触抵抗の増大は順方向電圧の増大につながるため、伝導度変調に必須となる高キャリア注入状態の形成を阻害したものと考えられる。

そこで、MOVPE の成長条件を改善して Fe 不純物濃度および pGaN 接触抵抗の低減を図った。改善した条件で成長した PND のドリフト層はキャリア濃度 $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、膜厚 $10 \mu\text{m}$ とした。パンチスルーダイオードとして耐圧設計値は 1.3 kV 程度である。本素子の SIMS 分析の結果、Fe 不純物濃度は検出下限 ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 以下にまで低減されており、c-TLM 評価から接触抵抗は $3 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ まで改善されていることがわかった。この PND の順方向 IV 特性を図 3 に示す。電流の傾きは順電圧上昇と共に増大傾向となり、伝導度変調の発現が確認された。OVPE 基板上 PND のオン抵抗は $0.1 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ となり、極めて低いオン抵抗を示す PND が得られた。この結果より、Fe 不純物濃度および pGaN 接触抵抗の低減は GaN-PND の伝導度変調発現に必須であることが示された。また、HVPE 基板上に同時に作製した PND の IV 特性も同図 3 内に示しているが、OVPE 基板上でより顕著に電流の増大が発現していることがわかる。このことから基板抵抗率の低減も GaN での伝導度変調に必須の条件であることが明らかとなった。しかしながら、DC 測定では発熱による順方向電圧シフトが発生するため、伝導度変調を正確に理解するためにはパルス IV 測定などによって発熱を排除した評価が今後必要である。

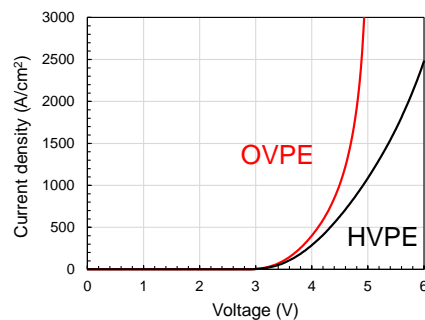


図 3. 成長条件改善後の PND の順方向 IV 特性

参考文献

[1] J. Takino *et al.*, 2019 *Compound Semiconductor Week (CSW)*, pp. 1-2 (2019).

[2] K. Motoki *et al.*, *J. Cryst. Growth* **237**, 912 (2007).

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・宇佐美茂佳, 太田博, 滝野淳一, 渡邊浩崇, 隅智亮, 今西正幸, 新田州吾, 本田善央, 森勇介, 三島友義, 岡山芳央, 天野浩, OVPE 基板上 pn ダイオードにおける伝導度変調の解析, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学, 9 月 20 日~23 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 Magnetic Hotspot Created by Photoexcitation of Dielectric Nanostructure

新家寛正・東北大学・多元物質科学研究所・助教
高野修綺・東北大学・多元物質科学研究所・学生
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

空間反転対称性の破れた系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。そのため、結晶キラリティは革新的省エネルギー技術として将来を嘱望されるスピントロニクスの根幹を成す。従って、結晶構造におけるキラリティの制御は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。しかしながら、結晶キラリティを外場により任意に制御する技術は確立されていない。これまでに絶対不斉合成に代表されるキラル分子合成において、円偏光を不斉源とした鏡像異性過剰誘起が試みられてきた。しかしながら、円偏光照射で得られる鏡像異性過剰は一般的に極めて小さい。得られる鏡像異性過剰は、キラル分子の左右円偏光の吸収率の差(円二色性,CD)に起因する。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)の和に依存し、CDの大きさはM1とE2の和に依存する。M1及びE2の寄与の矮小さ故CDは一般的に微弱であり、この矮小さが光によるキラリティ制御のボトルネックとなっている。近年、誘電体シリコン(Si)ナノ構造体への光照射により励振するMie共鳴の近接場において、電場に加えて磁場の増強が見られることが明らかとなっている。M1とE2過程は、磁場強度と電場勾配の大きさにそれぞれ比例するため、Siナノ構造体のMie共鳴の近接場の活用によりキラル物質の円二色性の増強が期待され、光による物質キラリティ制御におけるボトルネックの克服が期待できる。そこで、本研究ではSiナノ構造体への光照射により発生する磁気増強近接場中でキラル核形成および結晶化を誘起することにより結晶キラリティ制御を実現することを目的とする。

2. 研究内容と成果

令和4年度における研究では、UVナノインプリントリソグラフィによるSiナノ構造体作製プロセスの構築と有限差分時間領域法に基づいたSiナノ構造体のMie共鳴における近接場増強効果の電磁場数値解析を行う環境を構築した。図1に構築したUV

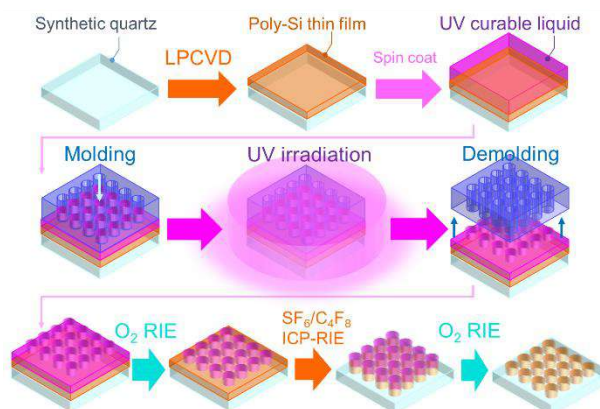


図1. UVナノインプリントリソグラフィによるSiナノ構造体作製プロセスの概略図。

ナノインプリントリソグラフィによる Si ナノ構造体作製プロセスの概要を示す。

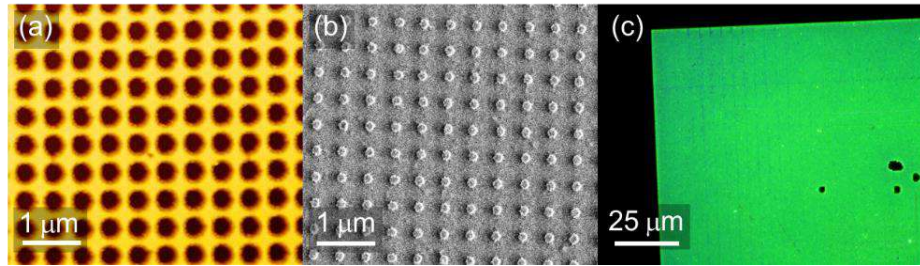


図 2. (a) ナノ孔周期配列体がパターンニングされたモールドの原子間力顕微鏡像. (b) UV ナノインプリントリソグラフィにより作製された Si ナノディスク周期構造体の電界放出型走査電子顕微鏡像. (c) 同構造体の暗視野顕微鏡像.

図 2 (a)に示す電子線描画法

で作製したナノ孔周期構造体をパターンニングした合成石英モールドを用いた UV ナノインプリントにより、低圧化学気相堆積法(LPCVD)により多結晶 Si(poly-Si)薄膜を成膜した合成石英基板表面にスピコートした紫外線硬化性液体へナノ周期構造体を転写した。転写後、酸素反応性イオンエッチング(O₂ RIE)と、SF₆と C₄F₈を用いた誘導結合プラズマ反応性イオンエッチング(ICP-RIE)によりそれぞれ光硬化残膜と余剰 Si 薄膜を除去することで Si ナノディスク周期配列体を作製した[図 2 (b) (c)]。一方、有限差分時

間領域法に基づいた電磁場解析ソフト Poynting for Optics (Fujitsu)を用いて、Si の誘電特性の実験値を Lorentz-Drude モデルにより再現するユーザー定義媒質をシミュレーテッド・アニーリング法により設定することで、Si ナノ構造体における Mie 共鳴の数値解析を行う

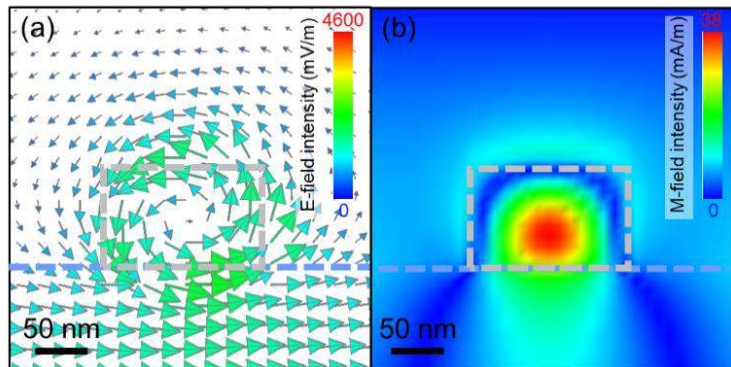


図 3. (a) 電場ベクトル分布. 灰色及び水色の点線は Si ナノディスク及び合成石英基板をそれぞれ示している. (b) 磁場強度分布. ディスク内部及び近傍に磁場増強が確認できる.

環境を整備した。図 3 に UV ナノインプリントリソグラフィにより作製した Si ナノディスク周期構造体の寸法を基にした、Si ナノ構造体への波長 614 nm の連続波直線偏光照射による Mie 共鳴励振を模擬した定常状態における電磁場解析の結果を示す。ナノディスク内部に電場ベクトルの回転とそれに伴う磁場増強を確認することができた。今後、ナノディスクのスペクトル測定を基に磁場増強波長を特定し、磁気増強場中でのキラル核形成実験を行う。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし

<国際・国内会議>

- ・ 高野修綺, 新家寛正, 森田伊織, 後藤和泰, 押切友也, 中川勝, UV ナノインプリントリソグラフィによるシリコンナノディスク配列体の作製, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学四谷キャンパス, 2023 年 3 月 15 日~18 日 (発表予定)

<産業財産権>

該当なし

ベイズ超解像のラマン分光スペクトルへの応用による エレクトロニクス材料のキャリア密度の精密測定手法の確立

Precise evaluation for concentration of electronic materials by applying
Bayesian super-resolution to Raman spectroscopy

廣谷 潤・京都大学・工学研究科・准教授

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

ラマン分光法は、ラマン散乱光を用いて物質の分子構造や結晶構造を評価する方法であり、半導体中のキャリア密度の非破壊検査手法として用いられている。SiC や GaN などの先進パワー半導体材料においては、縦波光学フォノン-プラズモン結合 (LOPC) モードがキャリア密度によって変化することが知られており、ラマンスペクトルにおける LOPC モードのピーク波数によりキャリア密度が評価されている。しかし、パワーデバイスとして用いられるキャリア密度において LOPC モードの変化はごくわずかであり、ラマン分光によってキャリア密度を精密に評価するのは困難である。本研究では、ベイズ超解像をラマン分光データに応用することにより、エレクトロニクス材料中のキャリア密度を精密に評価することを目的としている。

2. 研究内容と成果

ドーピング濃度の異なる市販の SiC 基板を準備し、ラマン分光法による計測を、Renishaw in via microscope を用いて行った。ベイズ超解像を行うためには横軸方向 (波数方向) のシフトを含むデータが複数必要であるため、回折格子を回転させながら複数のデータを取得した。ベイズ超解像では、得られたデータの波数シフト量をベイズ推定により推定し、解像度の高いデータを得る。ベイズ超解像により、 0.8 cm^{-1} のピクセル分解能で測定されていたデータから 0.01 cm^{-1} のデータ間隔の測定データを再構築することに成功し、結果として、 $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ オーダーの精度で基板中のキャリア密度を推定できることが明らかとなった。

【研究成果の公表状況】

- ・ 原田俊太、「スペクトル超解像」による分光分析の高精度化, OplusE, 44 (3), 217 (2022.5).
- ・ Shunta Harada, Kota Tsujimori, Nonoko Nagasaka, Jun Hirotsu, Application of Bayesian super-resolution to spectroscopic data for precise characterization, Pittcon2023, Philadelphia, 2023.3.20 (tentative).

- 原田俊太, ベイズ超解像による分光分析の高精度化と応用展開 (招待講演), 顕微鏡計測インフォマティクス研究部会 第 4 回研究会, ファインセラミックスセンター, 2022.10.22
- 長坂野乃子、辻森皓太、原田俊太、廣谷潤, ベイズ超解像によるラマン散乱スペクトルの高精度化, 第 59 回炭素材料夏季セミナー, キャンパスプラザ京都, 2022.9.1-2022.9.2
- 原田俊太, ベイズ超解像による分光分析の高精度化 (招待講演), 応用物理学会 インフォマティクス応用研究会 第 4 回研究会, オンライン, 2022.5.4

超過冷却融液からの結晶成長による新奇物質の合成

Synthesis of novel functional materials by crystal growth from hypercooling
melt

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

融液を冷却すると融点の絶対温度の数%の過冷却をつけると、過冷却融液で結晶の核形成が生じるのが一般的である。これは容器の壁面が下地となり不均質核形成がおきるためである。ところが、無重力や磁場、あるいはガスジェットを利用して融液を非接触状態で浮遊させると、融点の半分以下の超過冷却状態でも核形成がおきないことが知られている。このような超過冷却状態 (hypercool cooling) と定義されており、hypercool cooling limit, $T_h = \Delta H/C_p$ であることが Glicksman によって示されている。この状態では、超過冷却状態の融液は、融点から数百度以上下の温度で結晶をつくることができるだけでなく。結晶化潜熱を完全に、かつ、急速に吸収するため、通常の結晶化では得られない準安定な結晶ができる可能性がある。本研究では、ガスジェット浮遊法により作製された $MgSiO_3$ の結晶構造組織観察を行った。

2. 研究内容と成果

我々は、200K の大型過冷却でのガスジェット浮上法を用いて $MgSiO_3$ 結晶の成長を行った。得られた結晶に対して、偏光顕微鏡などや透過電子顕微鏡法によってその組織や構造の評価を行った。得られた結晶は針状であり、外側の準安定な proto enstatite と内側の安定な clino enstatite の2つの多形で構成されていた。Clino enstatite は準安定相であるため、通常の融液成長では形成されないそうであることが知られているが、超過冷却によって融液から成長を行うことに成功した。

【研究成果の公表状況】

・ Katsuo Tsukamoto, Kana Watanabe, Shuta Harada, Daigo Shimizu, Hitoshi Miura, Silicate Spherulites Rapidly Crystallized from Hypercooled Melt Droplets, ICCGE-20, Naples Italy, 2023.7.30-2023.8.4 (tentative).

ベイズ超解像ラマン分光法による分子選択的な熱分析の高精度化

Precise evaluation for molecular-selective thermal analysis in semiconductors by
Raman spectroscopy with Bayesian super-resolution

岡島 元・中央大学・理工学部応用化学科・准教授

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

ラマン分光法は、化学製品や医薬品など液体中の分子種を識別することが可能な方法として、様々な製品の検査に用いられている。これまでの申請者の研究において、ラマン散乱スペクトルにおいて、ストークス・アンチストークス光の強度比を用いると、温度を決定することができ、分子選択的な熱分析が実現できることが明らかとなっている。本手法による分子温度計測では、ストークス光とアンチストークス光の両方を同時に計測する必要があるため、CCD 検出器を用いた同時計測では、広い波数範囲の測定を行うために、測定データの波数間隔を広くとる必要があり、精密な測定が困難である場合がある。本研究では、ベイズ超解像を応用することによって測定データの間隔を狭くし、温度測定の精度を向上させることを目的としている。このために、本年度は、ベイズ超解像ラマン分光法を実現する装置の設計と検討を行った。

2. 研究内容と成果

ラマン分光法にベイズ超解像を用いるための課題の一つが、波数シフトをしたデータを取得するのに時間がかかることがあげられる。これまでは、装置の調整の機能を用いて回折格子を回転させることによって波数をシフトさせていたが、本研究ではレーザーの発振温度を変化させることによって、入射光のエネルギーを変動させることによって、ベイズ超解像に用いる波数シフトを含むラマン分光スペクトルデータを取得することを検討した。それらの検討結果をもとに、現在ベイズ超解像データ取得用ラマン分光装置のプロトタイプ開発を進めている。

【研究成果の公表状況】

- ・ 原田俊太、「スペクトル超解像」による分光分析の高精度化, *OplusE*, 44 (3), 217 (2022.5).
- ・ 原田俊太, ベイズ超解像による分光分析の高精度化と応用展開 (招待講演), 顕微鏡計測インフォマティクス研究部会 第 4 回研究会, ファインセラミックスセンター, 2022.10.22
- ・ 原田俊太, ベイズ超解像による分光分析の高精度化 (招待講演), 応用物理学会 インフォマティクス応用研究会 第 4 回研究会, オンライン, 2022.5.4

ベイズ超解像の高分解ラマン分光への応用によるエレクトロニクス

材料の残留応力の精密測定

Precise evaluation for concentration of electronic materials by applying Bayesian super-resolution to Raman spectroscopy

蓮池 紀幸・京都工芸繊維大学・助教

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

ラマン散乱光を用いたラマン分光法は、半導体や化学製品、医薬品など様々な製品の検査に用いられている。半導体製造においては、各種プロセスにおいて半導体結晶中に応力が導入される場合があり、これによって製品不良が発生する場合があり、残留応力を定量化するためにラマン分光法が用いられる場合がある。半導体への残留応力の導入により、ラマンスペクトルにおいてピーク波数がシフトするが、通常の分光光学系では応力を精密に測定することは困難である。本研究では、ベイズ超解像により、残留応力の高精度評価を行うことを目的とし、応力印可時のラマン測定データの超解像解析を行った。

2. 研究内容と成果

SiC 基板や、Si 基板に対して圧縮/引張応力を印可しながらラマン散乱測定を行うセットアップを準備して各種半導体基板に応力を印可しながらラマン散乱測定を実施した。また、ベイズ超解像のためのデータ取得のために、回折格子を回転させながら複数回の測定を実施するプログラムを作製し、自動的にベイズ超解像のデータを測定するための環境を構築した。SiC 基板に対して 50 MPa までの圧縮応力を印可してラマン散乱測定を複数回行い、得られたデータを用いて、 0.01 cm^{-1} 間隔でラマンスペクトルを再構築することに成功した。次年度以降に、得られた結果をもとに、ラマンピークのシフト量と応力の関係を正確に求める経験式を導出し、ベイズ超解像ラマンによる残留応力の精密測定のための基礎データを得ることを目指している。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

- ・原田俊太、「スペクトル超解像」による分光分析の高精度化, OplusE, 44 (3), 217 (2022.5).
- ・原田俊太, ベイズ超解像による分光分析の高精度化と応用展開 (招待講演), 顕微鏡計測インフォマティクス研究部会 第 4 回研究会, ファインセラミックスセンター, 2022.10.22

- 原田俊太, ベイズ超解像による分光分析の高精度化 (招待講演), 応用物理学会 インフォマティクス応用研究会 第4回研究会, オンライン, 2022.5.4

ガーネット型酸化物リチウムイオン固体電解質大型単結晶の 低温育成法の開発に関する研究

Study on development of large single-crystal growth method of
garnet-type oxide Li-ion solid electrolyte at low temperature

川口昂彦・静岡大学・学術院工学領域・助教
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

酸化物全固体 Li イオン電池は、高い安全性を有し、高出力・長寿命の次世代型電池として研究が進められている。その心臓部と言える固体電解質として、ガーネット型の結晶構造を有する $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) が高いイオン伝導率(10^{-4} - 10^{-3} S/cm)と広い電位窓を持つために盛んに研究が進められている。現在、多結晶焼結体を用いた実用化が進められているが、焼結密度を高めても結晶粒界が散乱因子となってイオン伝導率が低下すると考えられる。この観点では単結晶の利用が望ましいが、FZ 法などの熔融法は Li 揮発やコストの面から実用上望ましい手法ではない。これに対し、フラックス法では Li 揮発の無い低温かつ低コスト条件での単結晶作製が可能である。これまでに我々はフラックスに LiOH、出発原料に欠陥蛍石構造を持つ($\text{La}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{1.75}$) (LaZTO) を用いた自己フラックス成長により、大気下 500°C という低温で粒径が 4-6 μm の LLZTO 小型単結晶の作製に成功している。多結晶では粒界間距離は数百 nm 程度であるため、数 μm 以上の単結晶を用いれば多結晶に比べて 1 桁から 2 桁以上、粒界密度を減少させることが出来る。さらに過飽和度を制御して単結晶サイズを増加できれば、より高いイオン伝導率を示すことが期待される。しかし、これまで得られた LLZTO 単結晶は 500°C 保持のみによって成長しており、その成長駆動力は溶媒の揮発や溶液の冷却によるものではないことが示唆されている。過飽和度を制御するには、未知の成長機構を明らかにする必要がある。そこで本研究では、LiOH を用いた LLZTO のフラックス成長機構の解明を目的とした。

2. 研究内容と成果

固相反応法で作製した LaZTO 粉末と LiOH・H₂O 粉末を用いて、以下の三種類の条件で 10 h 保持することでフラックス成長を行い、3 種類の試料(A0, A1, A2)を作製した。試料 A0 では、雰囲気は大気、保持温度を 500 °C とした。試料 A1 では雰囲気を窒素、保持温度を 500 °C とし、試料 A2 では、雰囲気を窒素、保持温度 700 °C とした。いずれの試料も、温度保持後は室温まで雰囲気を変えないよう自然冷却した後回収した。

試料 A0, A1 および A2 の XRD の結果を Fig. 1(非公開)に示す。同じ 500 °C 保持である A0 と A1 を比較すると、雰囲気を変えるだけで観測される結晶相が劇的に変化していることが分かる。A0 は LLZTO 単相であるが、A1 では LLZTO や出発原料の LaZTO

のピークに加えて、フラックスの LiOH および LiOH · H₂O のピークが明瞭に観測されている。SEM 観察では、A0 の構成粒子はほとんど LLZTO 小型単結晶であったが、A1 では単結晶状の粒子を観測することが出来なかった。このことから、大気中に含まれる成分が LLZTO の結晶化に重要であることが示唆される。一般的に、LiOH は大気中で炭酸化されやすいことが知られている。A0 の XRD では Li₂CO₃ は観測されていないが、ラマン分光測定により LiOH の炭酸化が示唆された。

Li₂CO₃ は 500°C では固相であるため、炭酸化が進行し Li₂CO₃ が析出すればフラックス法における溶媒(LiOH-Li₂CO₃ 融液)の全量が減少することを意味する。その結果、LLZTO の濃度は時間経過とともに増加することとなり、LLZTO の結晶化に至ると考えられる。すなわち、LiOH の炭酸化による溶媒量の減少が LLZTO の結晶成長駆動力であることが示唆された。なお、A1 では見られる原料(LaZTO)のピークが A0 では消失しているため、溶媒の炭酸化は LaZTO の溶解を助ける働きもあると考えられる。

試料 A2 では原料(LaZTO)の XRD ピークは観測されず、LLZTO と Li₂O のピークが観測された。これらのことは、CO₂ を排除しても 700°C では LaZTO が LiOH 融液に十分に溶解するが、熱分解反応(LiOH→Li₂O+H₂O↑)も生じることが分かった。SEM 観察を行ったところ、A2 中にも LLZTO 単結晶粒子の存在が確認された。この単結晶は、LiOH の熱分解反応により溶媒量が減少し、溶解度が変化することで過飽和状態となったために成長したと考えられる。

以上のように、LiOH を用いたフラックス法における LLZTO 結晶成長機構を明らかにした。また、溶媒の化学反応による溶媒全体量の減少が結晶成長駆動力となる現象は一般には知られておらず、結晶成長の観点でも興味深い知見を得たと考えられる。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議> (11pt 明朝体,Times)

- ・ 西村亮哉, 川口昂彦, 大野智也, 坂元尚紀, 鈴木久男, 脇谷尚樹, "フラックス法を用いて育成した Ta 置換 LLZO 固体電解質単結晶の電気特性評価", 第 42 回電子材料研究討論会, 東京工業大学すずかけ台キャンパス+オンライン, 2022 年 11 月 10 日~11 日.
- ・ 西村亮哉, 川口昂彦, 大多哲史, 大野智也, 坂元尚紀, 鈴木久男, 脇谷尚樹, "フラックス法を用いた Ta 置換 LLZO 固体電解質の単結晶育成に及ぼす雰囲気制御の影響", 日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム, 徳島大学常三島地区+オンライン, 2022 年 9 月 14 日~16 日.



Fig. 1: XRD patterns of samples A0-A2 prepared by the flux-method.

原子核乾板を用いた高分解能 X 線イメージング

High-resolution X-ray imaging by nuclear emulsion plates

花田賢志・公益財団法人科学技術交流財団・

あいちシンクロトロン光センター・技術研究員

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

森島邦博・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

田中敦之・名古屋大学・未来材料・システム研究所・客員准教授

1. 研究目的

X 線トポグラフィ法や、X 線コンピュータ断層撮影 (CT) をはじめとする X 線イメージングは、材料評価の基礎的な手法であり、特に X 線トポグラフィ法はパワーデバイスをはじめとする半導体結晶の非破壊検査手法の一つであり、広く用いられている。放射光を用いた X 線トポグラフィでは、半導体ウエハ中の転位などの欠陥を観察することが可能であるが、大面積、高分解のデジタル検出器がないため、現在でも X 線フィルムや原子核乾板が用いられている。X 線フィルムでは分解能が不足しており、トポグラフィ像において僅かなコントラストを検出できておらず、市販の原子核乾板は、X 線以外の粒子の検出にも用いられるものであるため、分解能を最大限まで発揮できておらず、また、大面積 (3 インチ以上) のウエハを一度に撮影することができない。本研究では、X 線イメージングに適した原子核乾板を作製し、X 線トポグラフィの分解能を向上させることが目的である。

2. 研究内容と成果

名大で作製された原子核乾板と、市販の原子核乾板、X 線フィルム、X 線カメラの像の比較を行った。また、作製する原子核乾板の粒子サイズを変化させ、解像度や階調の深さ、露光時間を調査した。その結果、100 nm の粒子サイズにおいて、短時間の露光時間で高解像度の X 線トポグラフィ像が得られることが明らかとなった。また、6 インチサイズの面積の X 線トポグラフィ用原子核乾板を作製し、6 インチ SiC ウエハのほぼ全面を高解像度で撮影することに成功した。

【研究成果の公表状況】

- Shunta Harada, Taketo Nishigaki, Nobuko Kitagawa, Kotaro Ishiji, Kenji Hanada, Atsushi Tanaka, Kunihiro Morishima, Development of high-resolution nuclear emulsion plates for synchrotron X-ray topography observation of large-size semiconductor wafers, *Journal of Electronic Materials*, online published (2023).
- Shunta Harada, Defect Recognition and Evaluation of SiC Wafers for Power Device Application, 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Nagoya University,

2022.9.4-2022.9.8.

- Shunta Harada, Taketo Nishigaki, Nobuko Kitagawa, Kotaro Ishiji, Kenji Hanada, Atsushi Tanaka, Kunihiro Morishima, Development of high-resolution nuclear emulsion plates for synchrotron X-ray topography observation of large-size semiconductor wafers, 19th International Conference on Defects·Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Online, 2022.8.29-2022.9.1.

高分解能電子線エネルギー損失分光測定データへの

ベイズ超解像の応用

Application of Bayesian super-resolution to high-resolution electron-energy-loss spectroscopy data

吉川純・物質・材料研究機構・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

電子線エネルギー損失分光 (EELS) 法は、透過電子顕微鏡法と組み合わせることによって、局所的な分析が実現できる方法である。申請者は、高分解能 EELS 測定を用いて、フォノンの分散関係や予想特性を、10 ナノメートル以下の空間分解能で計測・可視化する基盤技術を確立し、半導体デバイスの界面における発熱解析の高度化に向けた研究を行っている。EELS 測定によってフォノン物性を測定するためには、極めて高いエネルギー分解能が必要であるが、入射電子線のエネルギーの極わずかなズレが生じることが、高分解のスペクトルを取得する上で一つのボトルネックとなっている。本研究では、測定データのずれを推定するベイズ超解像技術を高分解能 EELS データに応用し、測定分解能を向上させることを目的としている。

2. 研究内容と成果

酸化チタン結晶の EELS 測定を行うことで、Ti $L_{2,3}$ のスペクトルデータを取得した。スペクトル超解像では、横軸方向のズレを含むデータを取得する必要があるが、EELS 測定では、電子線の不安定性により、測定のためにエネルギーシフトが発生するため、意図的にエネルギーシフトを発生させる必要がなく、通常測定時のデータをスペクトル超解像にそのまま利用することができることが明らかとなった。また、超解像により、0.5 eV 間隔で測定されたデータから、0.01 eV 間隔の超解像データを再構築することに成功し、ピーク形状の詳細を観察することができることが明らかとなった。

【研究成果の公表状況】

- ・ 原田俊太、「スペクトル超解像」による分光分析の高精度化, OplusE, 44 (3), 217 (2022.5).
- ・ 原田俊太, ベイズ超解像による分光分析の高精度化と応用展開 (招待講演), 顕微鏡計測インフォマティクス研究部会 第 4 回研究会, ファインセラミックスセンター, 2022.10.22
- ・ 原田俊太, ベイズ超解像による分光分析の高精度化 (招待講演), 応用物理学会 インフォマティクス応用研究会 第 4 回研究会, オンライン, 2022.5.4

AINにおける超高温有機金属気相成長に関する研究

Study on ultra-high-temperature MOVPE in AlN

永松 謙太郎・徳島大学・ポストLEDフォニクス研究所・准教授
 宮川 拓己・徳島大学・大学院 創成科学研究科・学生 M2
 富田 敦之・徳島大学・大学院 創成科学研究科・学生 M1
 本田 善央・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授
 田中 敦之・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

新型コロナウイルスをはじめとするウイルスの不活化に対して効果が高いことから AlGaN 系紫外 LED は殺菌装置の光源として家電への応用が期待されている。しかし、紫外 LED のベースとなる AlN をサファイアの上に結晶成長すると 109cm^{-2} を超える転位が発生し、デバイス特性、素子の寿命に大きな影響を与えるため発熱が大きく冷却機構を導入せざるを得ない。AlN 結晶成長における転位の発生は、基板との格子不整合に加えて AlN の最適な成長温度が非常に高く、GaN の結晶成長で用いられてきた従来の有機金属気相成長法では成長温度に到達できなかったことが大きな原因と言える。本研究では、結晶成長の要素パラメーターである温度について従来の結晶成長技術では実現できなかった 2000°C を実現し高品質な AlN を実現する。

2. 研究内容と成果

成長温度が高温になると、熱膨張係数の差からのクラックの発生や、成長後の基板の反りが大きくなることが予想される。これは、高温成長が求められる AlN にとって重要な測定項目と言える。一方、基板の反りは面内の複数箇所からのデータが必要となり基板全体で議論するためには膨大なデータが必要となる。また、結晶性が高くなることや熱膨張係数差から発生するクラックについても基板間での比較を定量的にすることは面内での膨大なデータによって議論することが求められる。

図 1 に AlN の高温成長 1700°C で成長したサファイア基板上 AlN の表面角度を XRD によって基板面内で測定データを示す。表面角度が一様ではないことが示されており、基板面内に対して分布が詳細に評価されていることがわかる。データを抽出し、分布に対して角度補正をすることで反りに対して高い精度を持ったデー

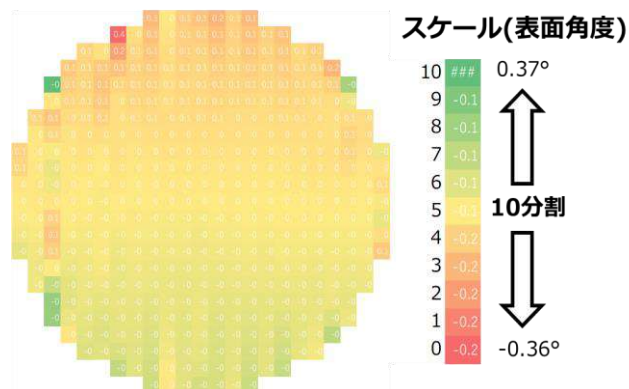


図 1 高温成長した AlN の表面角度の面内分布
 ※基板サイズ 2 インチ、2mm 角で 1 プロット

タが得られることが分かった。

図2に高温成長でクラックは発生しているサンプルの発生箇所のデータ化について顕微鏡を用いてマッピング測定したデータを示す。図2上図から基板外周部では膜はがれが起こっており、また拡大することで微細なクラックが面内で多く確認できる。しかし、この状態では、クラックが発生していることについては理解できるが、他のサンプルと比べた場合の定量的な比較はしにくい。図2下図にクラック部位(凹凸が大きい領域)をデータ化した図を示す。こちらの図では、クラック領域が完全にデータ化されているためクラックが入っていない領域の面積など、他のサンプルと定量的な比較が可能である。

本研究では、高温成長で必要となる要素データを定量的かつ面内分布として評価できるように名古屋大学連携教員とともに研究を行った。結果として広い領域で詳細なデータが取得できることが明らかになり、また高温成長で成長したサンプルの要素となる反りおよびクラックについて定量的な解析が可能になることが分かった。

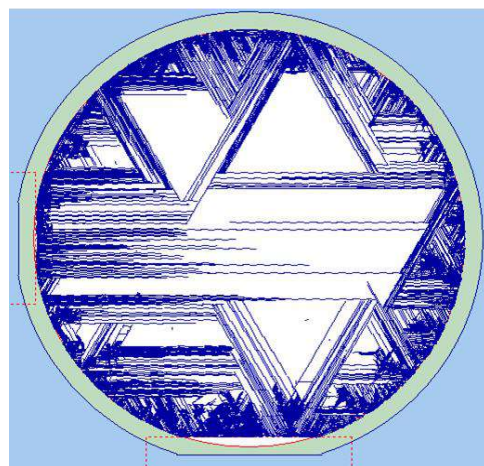
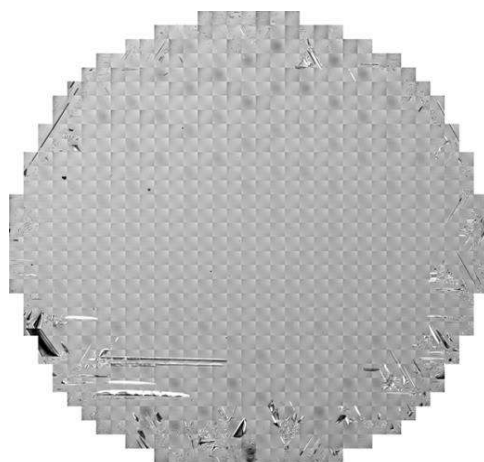


図2 クラックが発生しているA1Nのクラック発生箇所のデータ化
(上図)微分干渉顕微鏡の面内マッピング測定
(下図)クラック部位のデータ化

【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

電荷秩序誘起強誘電体 RFe_2O_4 における局所構造の研究

Study on Local structures in charge-ordering-induced ferroelectric

RFe_2O_4 (R: rare-earth elements)

堀部 陽一・九州工業大学・大学院工学研究院・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

RFe_2O_4 (R: 希土類元素) は、鉄イオン-酸素イオンの二重層から成る層状結晶構造を有する鉄酸化物である。 RFe_2O_4 における Fe イオンの平均価数は+2.5 であり、三角格子上に Fe^{2+} と Fe^{3+} が同数存在するため、スピン及び電荷のフラストレーションが生じる。このフラストレーション緩和のため、本系における電荷秩序構造では隣り合う Fe イオン層内の Fe^{2+} および Fe^{3+} 数の異なる配置が安定となり、結果として[110]方向に三倍周期の超構造が出現すると共に自発分極が発現すると指摘されている[1]。このような新奇誘電性に関係して、本系における超構造の研究が進められており、酸素欠損等の導入による超構造の崩壊[2]や、温度低下による別のタイプの超構造の出現[3]が報告されている。一方、温度変化に伴う超構造およびナノ構造の変化については、それほど研究が行われていない。そこで本研究では、 YFe_2O_4 における超構造の温度変化について、透過型電子顕微鏡(TEM)法を用いて研究を行った。

2. 研究内容と成果

本研究に用いた試料は、固相反応法を用いて作製された YFe_2O_4 多結晶試料である。原料粉である Y_2O_3 および Fe_2O_3 を粉碎・混合後、ペレット化し、 1010°C にて本焼成を行った。TEM 観察試料は、粉碎法を用いて作製された。局所構造観察には透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、室温において電子回折図形及び明・暗視野像を撮影することにより行った。TEM 観察には、JEM-3000F (加速電圧: 300 kV) および JEM-F200 (加速電圧: 200 kV) 透過型電子顕微鏡を用いた。

作製した YFe_2O_4 試料から得られた室温における粉末 X 線回折図形中には、菱面体晶構造を基本とする基本格子反射に加えて、菱面体構造として指数付けできない弱い強度のピークが観測された。これらのピークは原料粉である Y_2O_3 および Fe_2O_3 の粉末 X 線回折ピークとは一致しないことから、超格子反射によるものであることが示唆された。この超格子反射の詳細について明らかにするため、透過型電子顕微鏡による電子回折図形の観察を行った。室温における[110]入射電子線入射の電子回折図形を、図 1(a)に示す。指数付けは菱面体晶構造を基準に行っている。回折図形中には、菱面体晶構造による強度の強い基本格子反射に加えて、逆空間における $1/3\ 1/3\ 1/2$ タイプ位置に、強度の弱い超格子反射が観察される。またこれらの超格子反射は、場所毎に異なるパターンを示す

ことから、ドメインを形成することが明らかとなった。この状態から試料を加熱していくと、超格子反射強度が徐々に低下するとともに、[001]方向に沿ったストリーク状散漫散乱が出現した。さらに温度が上昇すると、ストリーク状散漫散乱が残存するものの、超格子反射は消滅した。その際に得られた電子回折図形（図 1(b)）中では、[001]方向に沿って存在する、ジグザグ状散漫散乱の出現が見出される。様々な方向において電子回折図形を撮影した結果、本系の散漫散乱は複雑な強度分布を持つことが明らかとなった。またこれらの散漫散乱を用いて結像した暗視野像中には、大きさ数ナノメートル程度の斑点状のナノドメインが見出された。先行研究において、 LuFe_2O_4 および YFe_2O_4 において、電荷秩序構造の出現と関係した異方的なドメインの存在が見出されている[4]。すなわち、本系において見出された超格子反射の温度変化は、電荷秩序消滅に伴う複雑な局所構造変化に起因することが示唆された。

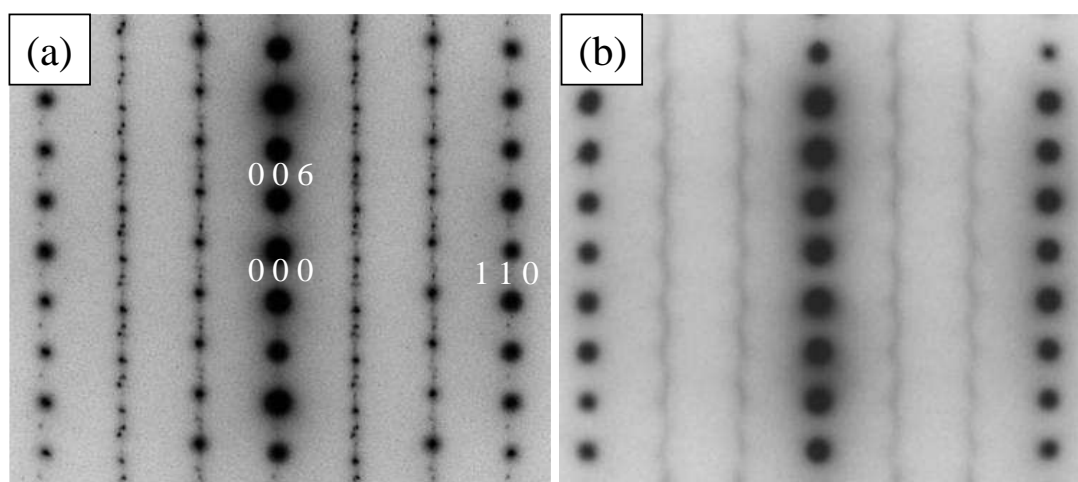


図 1 YFe_2O_4 から得られた、(a) 室温、および(b) 320 °C、における電子回折図形。両者は同じ領域から得られたものである。

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).
- [3] Y. Horibe, N. Ikeda, K. Yoshii, and S. Mori, *Phys. Rev.* **B82**, 184119 (2010).
- [4] S. Park, Y. Horibe, Y. J. Choi, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, and W. Wu, *Phys. Rev.* **B79**, 180401 (2009).

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・(2023年6月の金属学会等九州支部合同講演会にて発表予定)

**マイクロ流体チップを用いた
DNA 修飾ナノ粒子超格子の高品質単結晶作製**
Microfluidic cell-based assembly of DNA functionalized nanoparticles
toward high-quality single crystals

鳥取直友・九州大学・大学院工学研究院・助教
山西陽子・九州大学・大学院工学研究院・教授
田川美穂・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授
横森真麻・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

ナノ粒子が規則的に配列したナノ粒子超格子の物性は、ナノ粒子の素材や粒子の配置（結晶構造）によって決まることが知られている。更に、ナノ粒子超格子がもつ粒子位置のわずかなずれ（格子乱れ）が、光学物性並びに熱物性に大きな影響を与えることも、理論計算により明らかになった。そのため、ナノ粒子超格子の物性理解及び実用のためには、詳細な 3 次元構造の解析が必要である。DNA の自己組織化能を用いたナノ粒子の超格子構造作製は、設計自由度が極めて高いことが利点であるが、欠損が少ない大きな単結晶を作製するのが難しく、3 次元構造解析も実現されてこなかった。そこで本研究では、マイクロ流体デバイスを用いて、従来の結晶化手法では実現できなかったサイズの高品質結晶化を目指す。

2. 研究内容と成果

二種類の相補的な配列を持つ DNA をそれぞれ 10 nm の金ナノ粒子に修飾した DNA 修飾ナノ粒子 (DNA-NP) の結晶化プロセスは、従来のマイクロチューブ内で行われており、壁面で生じる不均質核生成の抑制や結晶成長環境の制御は難しく、欠損が少ない大きな単結晶を作製するのは困難といった課題がある。欠損が少ない大きな単結晶を作製するためには、壁面での不均質核生成の抑制に加え、各種結晶化条件の制御や均質な結晶成長環境を実現することが必要となる。

そこで本研究では、*****非公開箇所*****を用いて、*****非公開箇所*****にて DNA-NP の結



図 1 *****非公開箇所*****マイクロ流路デバイスの概要図。(i) *****非公開箇所*****の拡大図。

晶化を行うことを可能とするマイクロ流体システムを構築することで、壁面での不均質核生成を抑制、各種結晶化条件の制御、および均質な結晶成長環境を実現し、欠損が少ない大きな単結晶の作製手法を確立する。本研究期間では、DNA-NP の作製、**非公開箇所**マイクロ流路デバイスの設計・作製、および**非公開箇所**での DNA-NP の結晶生成の評価を行った。具体的には、作製したマイクロ流体デバイスを用いて、**非公開箇所**をマイクロチューブへと回収し、その後インキュベーションすることで DNA-NP の結晶化を行った。



図2 (a) **非公開箇所**の様子。(b) 回収直後とインキュベーション後の**非公開箇所**の様子。

マイクロ流体デバイスは、**非公開箇所**から構成し(図1)、ソフトリソグラフィを用いて作製した。**非公開箇所**を用いた。各種溶液をマイクロ流路へと導入した際の**非公開箇所**を図2aに示す。**非公開箇所**した際、**非公開箇所**される様子が確認された。**非公開箇所**されている様子が観察され、インキュベーター内で徐冷後には、**非公開箇所**されていることが確認された(図2b)。

今後は、**非公開箇所**などの各種条件が、結晶化プロセスに与える影響について評価するほか、**非公開箇所**結晶の詳細な品質評価を行う。また、**非公開箇所**する条件において、サイズの大きい高品質な単結晶を作製する方法についても検討する。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 該当なし

<国際・国内会議>

高尾 梓, 鳥取 直友, 横森 真麻, 田川 美穂, 菅野 茂夫, 佐久間 臣耶, 山西 陽子, マイクロ流路を用いた DNA 修飾ナノ粒子封入液滴の生成と液滴内結晶化, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第 46 回研究会, 16P2-PC-09, p. 143, アクティとくしま (徳島), 11/14-16 (2022).

<産業財産権> 該当なし

低消費電力人工シナプスメモリスタ素子における酸素空孔剪断面欠陥の TEM 解析

TEM analysis of oxygen-vacancy-related share planes in low power consumption artificial memristive synapses

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
高田 玲・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メモリスタ材料からなる人工シナプス素子を開発し、デバイス動作下で生ずる抵抗スイッチング等に関わ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、メモリスタ材料内の酸素空孔凝集形態である剪断面欠陥に着目し、その構造変化のダイナミクスと電子構造を原子スケールで捉え、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

メモリスタ素子の基板としてルチル型 $\text{TiO}_2(100)$ 単結晶を用い、パルスレーザー蒸着法により O_2 分圧 3×10^{-5} Pa、温度 500 °C、堆積時間 40 分間の条件下で還元 TiO_{2-x} 薄膜を成膜した。その後、電子線リソグラフィ装置を用いて電極間距離 $1 \mu\text{m}$ 、電極方向 $[0-23]$ の Pt 電極を形成し、Pt/ TiO_{2-x} /Pt 構造を有する平面型 2 端子メモリスタシナプス素子を作製した。同素子に対して、集束イオンビーム装置を用いて、電極構造を保持したまま TEM サンプルに薄片化加工し、数 μm スケールの微細電極端子を備える TEM グリッド上に配置した。次に試料に対する電圧印加が可能な専用 TEM 試料ホルダーを用いて、様々な電圧印加条件における同素子の電気的特性と試料素子内の微細構造や剪断面欠陥等の挙動変化を同時取得するオペランド計測を実施し、その場 TEM 観察した。また、電圧を印加した同試料に対して、HAADF-STEM による原子直視 Z コントラスト観察ならびに電子エネルギー損失分光法 (EELS) による酸素-金属結合状態解析を行った。

同素子への正電圧印加過程をその場 TEM 観察した結果、電圧印加側電極周辺が明るく、接地側電極周辺が暗くなる明瞭なコントラストが出現した。また、明暗コントラストの境界領域において、剪断面が暗コントラスト領域から発生する様子を動的に観察することができた。一方、HAADF-STEM 観察では、TEM 像において暗コントラストを示

した領域が明るく結像されており、その部分が相対的に原子番号の大きい元素で構成されていることがわかった。さらに、EELS 測定より暗コントラスト領域では Ti の価数が減少していることが判明した。

以上の結果は、 TiO_{2-x} メモリスタ素子の接地側電極周辺における酸素空孔の濃化を強く示唆しており、剪断面形成の直前には酸素空孔の凝集が前駆現象として生じ、メモリスタ素子における導電率の増大に支配的に寄与している可能性を示している。

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 高田玲, 藤平哲也, 林侑介, 酒井朗, バイアス印加その場 TEM による単結晶 TiO_{2-x} メモリスタ素子における剪断面形成機構の解析, 日本顕微鏡学会第 79 回学術講演会, くにびきメッセ (島根県松江市), 2023 年 6 月 26~28 日, 発表予定.

次世代核計装技術に向けた高温動作 III 族窒化物放射線検出器の開発 Development of high temperature tolerance Group-III nitride radiation detector for next generation nuclear plant monitor

中野貴之・静岡大学・電子工学研究所・准教授
夏目朋幸・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M2)
中村大輔・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M2)
西川瞬・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M1)
橋本優作・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M1)
工藤涼平・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

カーボンニュートラルに向けて改めて原子力発電の有用性が再検討されている。新型原子炉として提案・開発が行われている高温ガス炉(HTTR)は、タービンによる発電のみならず、水素製造も可能となる循環システムが提案されており、新しい創エネルギー技術として期待されている。HTTR や増殖炉などの新型炉は、炉内温度が 600~900°C になるため高温動作可能な中性子検出器の開発が求められている。これまでに新規中性子検出器として III 族窒化物半導体である BGaN を用いた開発を行っている。BGaN は中性子捕獲元素である B 原子を有感層内に含むため厚膜結晶成長技術により、 γ 線と中性子のエネルギー弁別が可能な固体検出器として期待されている。さらに、ワイドギャップ半導体材料であるため、高温耐性を有した中性子検出器として期待できることから、次世代核計装技術としての可能性を持つ材料である。そこで本研究では、次世代核計装用デバイスとなる BGaN デバイスの高温耐性向上に向けて、高品質 BGaN 結晶成長技術の開発により、次世代核計装技術の確立を目指す。

2. 研究内容と成果

c 面サファイア基板上へ有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いて BGaN 結晶成長を行い BGaN-pin 構造を作製した。下層に n 型 GaN 層を用いた構造において B 原料である TMB 流量が低い領域での BGaN 結晶を作製し、B 組成が低い BGaN 結晶を作製した。作製した BGaN 結晶を用いてデバイスプロセスにより検出器を作製し、諸特性評価を実施した。

BGaN 結晶の構造特性評価には、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、原子間力顕微鏡(AFM)観察、X 線回折(XRD)測定を用いた。BGaN 結晶を用いて作製したダイオードについて電気特性および放射線検出特性を評価した。放射線検出特性は α 線および中性子照射下において、エネルギースペクトル測定を実施した。

TMB 流量の異なる BGaN 結晶成長条件により BGaN 結晶を作製し、XRD 2 θ / ω 測定よ

り導出した BN モル分率および X 線ロックングカーブ測定のパーク全半値幅(FWHM)を用いて評価を行った。TMB 流量比(TMB 流量/III 族原料流量)の増加に伴い BN モル分率が増加した。しかしながら、TMB 流量比 : 0.014 で BN モル分率の上昇が飽和し、B 原子の取り込みがある一定量で飽和することが確認された。この結果から低 TMB 流量比条件において、B 組成の制御が容易であり、TMB 流量比条件が高い領域においては結晶成長条件の更なる検討が必要であることが示された。さらに、BGaN (0002)における X 線 Rocking Curve 測定において、TMB 流量比が低くなるほど GaN 成長条件に近づき結晶性が良くなることが確認された TMB 流量比 : 0.0048 で作製されたの BGaN 結晶は十分な結晶性を有しており、XRC-FWHM が 544 arcsec といった値を示した。低い BN モル分率において高い結晶性を有する BGaN 結晶の作製が可能であり、組成制御も容易であることを確認した。

異なる TMB 流量比で作製した BGaN 結晶を用いて、BGaN-pin ダイオードを作製し検出器特性評価を実施した。BGaN ダイオードに-50 V 印加し α 線(3 MeV)照射実験を実施し、 α 線エネルギースペクトルから得た検出ピークの FWHM およびピーク位置の III 族原料比依存性を評価した。III 族原料比の減少に伴い、 α 線検出ピークの FWHM が小さくなりピーク位置は高チャンネルにシフトした。これは低 B 濃度化による結晶性向上により、不純物および欠陥の低減がなされ α 線照射により生成されたキャリアの取り出し効率が向上したことを示唆している。一方で、TMB 流量比の増加に伴い逆方向リーク電流量は減少し、耐圧性は向上することが確認された。キャリア取り出し効率などが低下していることを考慮すると、B 組成の増加により残留キャリア量の減少および移動度の低下が起こっていると考えられる。

これらの結果より、低 B 組成 BGaN 結晶を用いた BGaN ダイオードが高い温度耐性を有する可能性があり、核計装向けデバイスとしての利用に適していることが示唆された。今後、更なる開発および検討により高温中性子検出について評価を行い新規核計装デバイスの実現を目指す。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・中野貴之、青木徹、「III 族窒化物半導体を用いた中性子検出器の開発」放射線、47(2) pp52-55 (2022)
- ・中野貴之、「新奇中性子半導体検出器実現に向けた III 族窒化物半導体の研究」 応用物理 Vol. 91, No. 10, (2022), pp 599-605
- ・Takayuki Nakano, “Study of group-III nitride semiconductor for novel neutron semiconducting detector”, JSAP Review, 2023, (2023) 230201

<国際・国内会議>

- ・ D. Nakamura, K. Hayashi, S. Nishikawa, R. Ozeki, S. Kawasaki, W. Kwon, G. Wakabayashi, Y. Honda, H. Amano, Y. Inoue, T. Aoki, T. Nakano, “Fabrication and evaluation of BGaN device structures for high-temperature tolerance neutron semiconductor detectors”, 2022 IEEE NSS MIC RTSD, R-03-03, Milano, Italy, November 5-12, 2022

他国際会議 4 件、国内会議 9 件

別紙様式 2 - 2

極短パルスレーザー照射による p-GaN への局所オーミック接触制御 Control of Local Ohmic Contact in p-GaN using Ultra-Short Pulsed 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

フェムト秒レーザー照射による p-GaN 上へのオーミック電極形成を目指し、既にフェムト秒レーザー照射により良好なオーミック電極が作製できている SiC の電極断面と窒化ガリウム蒸着金属界面の断面 TEM 像を比較することで、p-GaN へのフェムト秒レーザー照射によるオーミック電極作製の可能性を探った。

2. 研究内容と成果

先行研究において n 型 SiC においてはフェムト秒レーザー照射による良好なオーミック電極が得られている。そこで、この電極の断面 TEM 像を得ることにした。洗浄した SiC 上に、抵抗加熱蒸着により Al を 50nm 蒸着した。その後 Al 上に同じく抵抗加熱蒸着により Cu を 100nm 蒸着することで電極を作製した。フェムト秒レーザー照射に用いた光源は、チタンサファイア再生増幅器(Spectra physics 社製 : spitfire)からの光を用いた。spitfire から出力されたフェムト秒レーザー光は、 $\lambda/2$ 波長板とビームスプリッターによる強度調節を行った後に倒立顕微鏡内に導入され、20 倍の対物レンズ(開口度 0.75)によって試料に集光され、SiC と Al の界面にフェムト秒レーザー照射を行った。照射方法は長さ 500 μm の線照射で行った。光学顕微鏡を用いて、フェムト秒レーザーの界面照射を行った試料を Cu 側から照射痕の観察を行い、Cu または Al の飛散の有無について観察した。

TEM 像観察を行うために、FIB を用いてレーザー照射部の薄片化を行った。薄片化した試料はマニピレーターを用いてグリッドメッシュ上にピックアップした。図 1 か

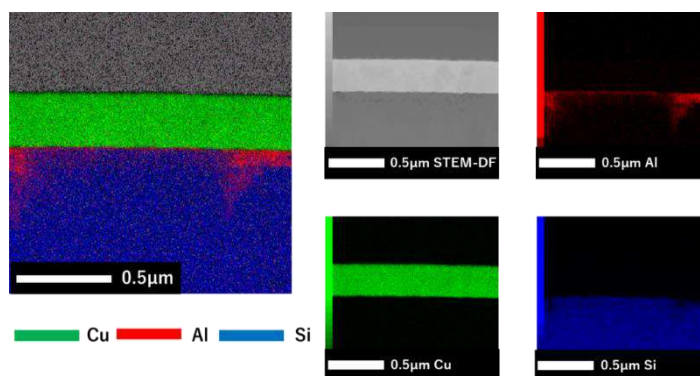


図 1 EDS 分析像(250nJ/Pulse 50 $\mu\text{m}/\text{s}$)

ら、レーザーが特定のフルエンスの時、SiC 側に Al が多く拡散していることがわかる。フェムト秒レーザーアブレーション過程には強度に依存して強度の弱い順から Spallation、Homogeneous nucleation、Fragmentation、Vaporization の 4 つ状態から成り立っていると考えられている。Spallation は材料表面が層状になって放出される現象であり、アブレーション閾値から少し高いフルエンスの時に起こり、観測されるフルエンス領域は狭いことが予測されている。レーザーのフルエンスを上げると、Homogeneous nucleation が起こり、材料内部でナノスケールのバブル構造が形成される。さらにフルエンスを上げると、Fragmentation、Vaporization 現象が起こり、レーザー照射によって材料が蒸発する。図 1 からリング状のフルエンス領域で SiC 側に Al が多く拡散していることから、Spallation 領域において Al 原子の SiC への拡散が起きていると考えられる。

同様の実験を p-GaN でも行った。GaN に蒸着した Ti/Ni の界面にサブピコ秒レーザーをライン状に照射した。走査速度は $1.5\mu\text{m/s}$ で、パルス時間幅は 38ps および 0.65ps、照射フルエンスは GaN 基板に剥離が起きない程度の強度となるように、各パルス時間幅のレーザー照射においてそれぞれ $0.05\sim 0.20\text{J/cm}^2$ の強度で 0.01J/cm^2 刻みで行った。図 2(a) に Ti/Ni 界面に対して、パルス時間幅 38ps、照射フルエンス 0.20J/cm^2 でレーザーを線照射した箇所の断面、図 2(b) に未照射部の断面の定量分析した TEM-EDS 元素マッピング像を示す。青色が Ga、緑色が Ni、赤色が Ti をそれぞれ表している。

図 2 の(a)と(b)を比較すると、未照射部では Ti の相の上に Ni の相が存在しており、

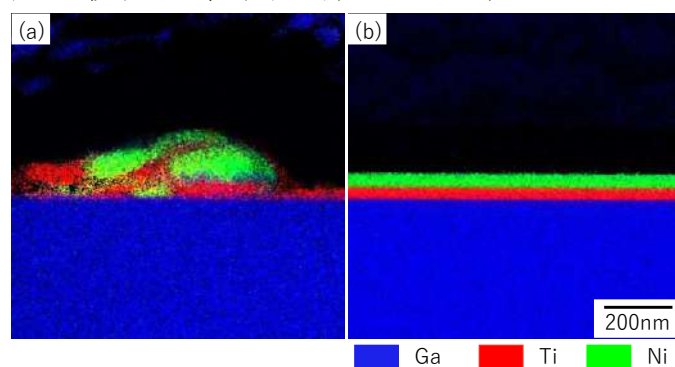


図 2 パルス時間幅 38ps、照射フルエンス 0.20J/cm^2 、走査速度 $1.5\mu\text{m/s}$ で線照射した箇所と未照射部の TEM-EDS 元素マッピング像

お互い完全に分離している。一方で、レーザー照射を行った(a)の元素マッピング像では、Ni、Ti の原子の拡散・移動が見られ、原子レベルでの混在化とまではいかないものの、Ni と Ti の分離を保ちながらサブマイクロスケールで混ざり合っていることが確認される。しかし、GaN 基板への拡散は全く見られなかった。今後、局所フルエンスを制御することで GaN 基板への金属原子の拡散が見られるかどうかを検討していきたい。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・亀井 優之, 山口 誠, 岡田 達也, 富田 卓朗, フェムト秒レーザー照射による Al の SiC への局所フルエンスに依存した拡散, 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学, 2022 年 9 月 20 日~23 日.

窒化物半導体を用いた MOS デバイスにおける 半導体/絶縁膜界面の評価

Evaluation of interface between semiconductors and insulators on MOS devices
using nitride semiconductors

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・ベンチャービジネスラボラトリ・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

窒化物半導体は、高い飽和電子速度および高い絶縁破壊電界を持つことから、将来、高耐圧パワーデバイスへの応用が期待されており、実用化に向けた研究開発が進められている。窒化物半導体を用いたパワーデバイス実現のためには、ゲート絶縁膜の高品質化および高信頼化が必要不可欠である。しかしながら、窒化物半導体の熱酸化膜が絶縁膜に適応できないことから、窒化物半導体に用いられる絶縁膜は何れも堆積膜である。現在、窒化物半導体デバイスに用いられる堆積膜は、絶縁膜/半導体界面および絶縁膜中へ高密度の欠陥準位が導入される懸念があり、これらの欠陥準位はチャネル移動度の低下や電流コラプス現象等、パワーデバイスに不可欠な信頼性に大きく影響を与える問題が発生する。したがって、これらの欠陥準位を低減し、その起源を明らかにすることが必要不可欠であると言える。そこで本共同利用では、堆積絶縁膜の高品質化と欠陥準位の低密度化および欠陥準位の起源解明を目的とした。

2. 研究内容と成果

本年度は、GaN 基板に形成した AlGa_{0.2}N/GaN ヘテロ構造に対し、絶縁ゲートを有する MOS-HMET を作製した。MOS ダイオードの容量-電圧 (C-V) 特性および MOS-HEMT の電子輸送特性から、絶縁膜界面準位密度を評価するとともに、MOS 界面および AlGa_{0.2}N/GaN 界面が関与するパラレル伝導特性に関する知見を得た。

有機金属気相成長法 (MOVPE) により、n+Ga_{0.2}N 基板の上に Al_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN ヘテロ構造を結晶成長した。2DEG 密度とチャネル移動度は、それぞれ $6.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ and $1750 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。原子層堆積 (ALD) 法により、ゲート絶縁膜として Al₂O₃ を 30 nm 堆積した。リソグラフィと真空蒸着法により、ゲート電極およびソース/ドレイン電極を形成したのち、窒素雰囲気中で 300°C、10 分間のアニール処理を行った (Post-Metallization Annealing (PMA))。

MOS-HEMT の g_m - V_G 特性と、同一チップ上に作製した MOS ダイオードの C-V 特性を Fig. 1 に示す。MOS-HEMT の g_m は $V_G = -2 \text{ V}$ 近辺でピーク値を示し、その後、緩や

かに減少した。これは、ゲートバイアスの印加により 2DEG 密度が減少したためである。さらにゲートバイアスを印加すると、 $V_G = 5$ V 近辺に 2 つ目の変曲点が観測され、それを超えると g_m は急速に減少した。この現象を明らかにするため、金属/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 構造に 5 V 印加した時のポテンシャル分布を数値計算した。Fig. 2 のエネルギーバンド図に示されるように、AlGaIn 層の伝導体下端 (E_c) ポテンシャルはほぼフラットとなることがわかった。このような状況下では、AlGaIn/GaIn 界面の 2DEG に存在する電子の一部が絶縁膜/AlGaIn 界面へ移動し、2 つ目の伝導チャネルを形成することが示唆される。

一方、MOS ダイオードの C-V 特性は、 $V_G = -5$ V 近辺で容量値が立ち上がり、1 つ段目の飽和特性を示した (Fig. 1)。これは、AlGaIn/GaIn 界面に 2DEG が誘起され、2DEG と金属電極との間に挟まれた誘電体容量 (Al_2O_3 層と AlGaIn 層の合成容量) が測定されたためである。容量値は $V_G = 5$ V 近辺で 2 つ目の立ち上がりを示し、 Al_2O_3 単層膜の容量に近づくように飽和した。これは、先ほど示したエネルギーバンド図を使って、矛盾なく説明できる。すなわち、2DEG 中の電子の一部が $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面に移動し、金属電極と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面に挟まれた誘電体容量 (Al_2O_3 層の容量) が測定されたのである。この 2 つ目の立ち上がり電圧は、MOS-HEMT の g_m が急速に減少する変曲点と一致する。一般的に絶縁膜/窒化物半導体界面の電子移動度は、AlGaIn/GaIn 面の 2DEG チャネルに比べて約 1 桁小さい。よって、2 つの界面が関与する電気伝導が始まると電子の平均的移動度は、2DEG 単一チャネルの移動度と比べて急速に低下すると考えられる。

3. まとめと今後の展望

本年度は、MOS ゲートを備えた AlGaIn/GaIn HEMT の MOS 界面と 2DEG チャネルが関与する平行伝導特性の解析を行った。これは MOS 界面の移動度向上や、堆積絶縁膜の高品質化と欠陥準位の低密度化を進めるための基礎的知見を与えるものであり、今後、絶縁膜材料および成膜方法と AlGaIn バリア層構造の最適化を行う計画である。

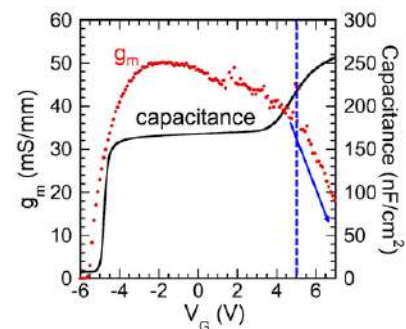


Fig.1 Transfer and C-V characteristics.

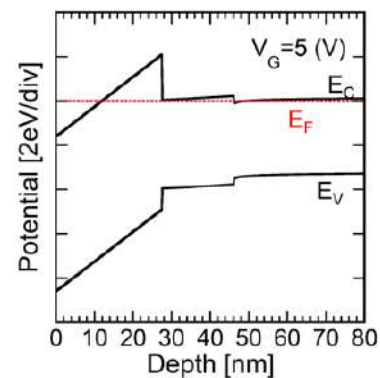


Fig.2 The calculated band diagram at $V_G = 5$ V.

遷移金属ダイカルコゲナイド膜の欠陥・粒界構造の TEM 解析

TEM analysis on defects and grain boundary structure of transition-metal di-chalcogenide film

宗田伊理也・東京工業大学・工学院・助教

若林 整・東京工業大学・工学院・教授

小野 凌・東京工業大学・工学院・M2

武田 高志・名古屋大学・工学研究科電子工学専攻・M1

狩野絵美・名古屋大学・未来材料・システム研・助教

1. 研究目的

二硫化モリブデンなどの二次元原子層状半導体は、近年の超微細な超低消費電力 MOS トランジスタのチャンネル材料として注目されている。我々はスパッタ法により、二硫化モリブデン薄膜をシリコン基板全面に平坦に成膜する研究開発を実施してきた。これまでの研究で、スパッタ法による二硫化モリブデン薄膜には、結晶粒界や欠陥が含まれていることが分かっている。トランジスタとして応用する上では、これらの制御が重要である。また、結晶粒界や欠陥が Mo にスピンを誘起し、4d 軌道を起源とした強磁性を発現することを見出した。本研究では、スパッタ法により成膜した二硫化モリブデン薄膜の平面格子像を透過型電子顕微鏡により原子レベルの分解能で詳細に観察し、結晶粒界や欠陥の分布や形成を制御する方法を明らかにする。

2. 研究内容と成果

東京工業大学チームにおいて、スパッタ法により原子一層分の二硫化モリブデン原子層状薄膜試料を、成膜温度を 200°C, 300°C, 400°C と変えて作製した。これらの試料を、名古屋大学チームにおいて、薄片化し、透過型電子顕微鏡を用いて平面格子像の観察を試み、原子レベルの分解能で二次元層状結晶の平面格子像を観察することに成功した(図 1)。成膜温度が 200°C、及び、300°C の試料においては、結晶方位が二方位の結晶粒で構成されていることが確認された(図 1 左、図 1 中)。このことは、FFT 像が、頂点の角度が異なる二つの六角形で構成されていることから理解できる。また、200°C と 300°C の試料を比較すると、300°C の方が膜の均一性が向上している。一方、成膜温度が 400°C の試料においては、結晶方位がほぼそろっていることがうかがえる(図 1 右)。FFT 像が一つの六角形で構成されていることから明瞭である。以上、試料の薄片化の技術開発、および、透過型電子顕微鏡を用いた平面格子像の撮影により、二硫化モリブデン原子層状薄膜における結晶粒のサイズやナノメートル視野における面方位の均一性がスパッタ時の基板温度に依存しており、基板温度が高いほど結晶粒が大きくなることを明らかにすることが出来た。今後は、結晶構造と強磁性の関係を追求する。

一方、本年度においては、東工大チーム、名古屋大チーム、双方が互いの研究拠点へ出張し、研究設備の見学や研究実施の見学をした。名古屋大サイトでは、透過型電子顕微鏡施設の見学、顕微鏡観察に立ち会った。東工大サイトでは成膜設備の見学や半導体微細加工スーパークリーンルームを見学した。半導体関連技術の現場感を体験することが出来た。

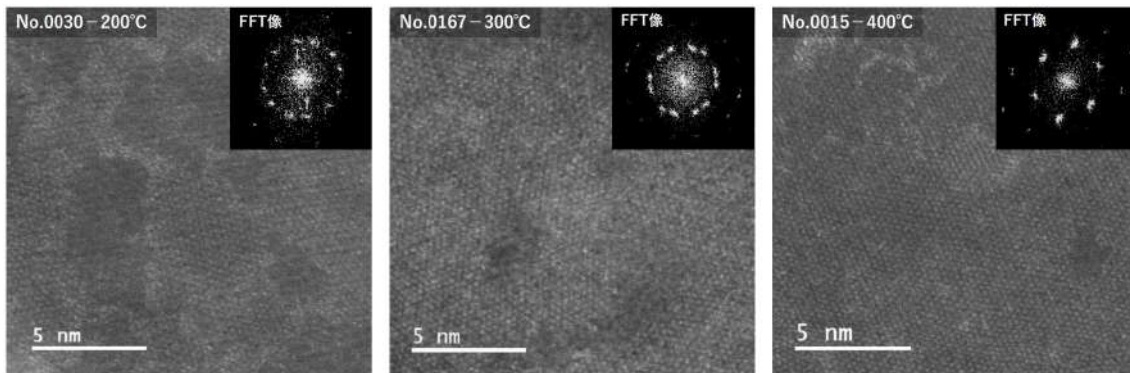


図 1 本研究においてスパッタ法により作製した二硫化モリブデン原子層状薄膜一層の透過型電子顕微鏡平面格子像。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ Iriya Muneta, Takanori Shirokura, Pham Nam Hai, Kuniyuki Kakushima, Kazuo Tsutsui, Hitoshi Wakabayashi, Ferromagnetism modulation by ultralow current in a two-dimensional polycrystalline molybdenum disulfide atomic layered structure, Scientific Reports, 12, 17199 (2022-10).

<国際・国内会議>

- ・ 宗田 伊理也, 白倉 孝典, Pham Nam Hai, 角嶋 邦之, 筒井 一生, 若林 整, 強磁性を示す二次元多結晶層状物質 MoS_2 における非対称線形磁気抵抗, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022 年 9 月.
- ・ Iriya Muneta, Takanori Shirokura, Pham Nam Hai, Kuniyuki Kakushima, Kazuo Tsutsui, Hitoshi Wakabayashi, Ferromagnetism and current control of magnetoresistance in two-dimensional polycrystalline MoS_2 , 第 63 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 (FNTG63), 2022 年 9 月.
- ・ Ryo Ono, Shinya Imai, Takamasa Kawanago, Iriya Muneta, Kuniyuki Kakushima, Kazuo Tsutsui, Tetsuya Tatsumi, Shigetaka Tomiya and Hitoshi Wakabayashi, Improvement of MoS_2 film quality by solid-phase crystallization from PVD amorphous MoS_x film. IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing (EDTM), Korea Seoul, 2023 年 3 月.

<産業財産権>

- ・ 該当なし

(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。

別紙様式 2 - 2

超高感度核スピン計測による自発分極発現の機構解明

Mechanism of Spontaneous Polarization Studied
by Ultra-High Sensitive Nuclear-Spin Measurements

代表者 佐々木 進・新潟大学 ・工学部 ・准教授

分担者 久志本真希・名古屋大学・工学研究科・電子工学専攻・助教

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、研究代表者の知る限り、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かった。それに対し、研究代表者は、核スピンからの微弱な応答を市販装置の数 100 倍の超高感度化で検出する手法を駆使し、GaN 結晶内部の自発分極を直接的に観測することに世界で初めて成功した。しかしながら、市販の粉末試料では、現在のところ、分極が生じているようには見えない。そこで本研究では、どの程度の粒径になれば分極が生じるのか、を明らかにする。これにより、分極発生の機構解明に大きな知見を与える。はじめは GaN を対象とするが、同様に AlN (結晶においては 2021 年度の本共同研究において分極を実証済み) においても調べる。これにより自発分極発生の機構解明に新知見を提供する。

2. 研究内容と成果

自発分極は Ga 核スピンでは、内部電界を観測することになり、この結果として周波数スペクトルが 3 本に分裂する。しかし、市販の GaN 粉末試料に対しては、核スピン計測では、自発分極が生じているようには見えなかった。確かに粉末では、結晶のように明瞭な分離は見られないが、原理的には powder pattern と呼ばれる特徴的なスペクトルとなることが極めて一般に知られている。そのため、「結晶」と「粉末」に対して核スピン計測の結果の乖離が不明であった。

今回、無機粉末物質合成の専門家である下山教授の参画により、下記のことが明らかとなった。

- ・ 以前に核スピン計測した市販の GaN 粉末は、XRD により、GaN ではなく殆どが $\text{Ga}(\text{OH})_3$ に変質していることが判明した。

- ・この原因は、空気中の水分を吸収したことが最大の要因であると考えた。
- ・そこで、高純度化学から、もっとも高純度の粉末 GaN を新たに調達し、密封したうえで、デシケータに保存した。
- ・定期的に、保存した GaN 粉末を取り出し、XRD で構造を確認した。
- ・その結果、この保存状態では、数ヶ月の間をおいた XRD に、まったく変化が見られないことを確認した。
- ・新たに調達した AlN に対しても、同様の結果を得た。
- ・上記の GaN および AlN の粉末試料の保存方法にまったく問題が無いことを確認しつつ、核スピン計測のプロープの upgrade に着手した。これにより、結晶のように明確な周波数スペクトルの分離が見られない場合でも、内部電界（自発分極を原子レベルで観測したもの）の有無を明確にするだけの信号検出感度を達成することになる。

【研究成果の公表状況】

<産業財産権>

- ・米国特許 US 11,320,507 B2 登録 佐々木進 「磁気共鳴装置, 磁気共鳴イメージング装置, 磁気共鳴法, 磁気共鳴イメージング方法, およびその測定条件とプログラム」
- ・国内特許 特許庁登録 7007648 佐々木 進, 白石賢二, 天野 浩
「自発分極検出装置, 自発分極検出方法および自発分極検出プログラム」

多光子励起過程を利用したワイドギャップ半導体パワーデバイスの評価 Characterization of widegap semiconductor power devices using multiphoton excitation process

谷川智之・大阪大学・大学院工学研究科・准教授
西河巴賀・大阪大学・大学院工学研究科・大学院生
石井由也・大阪大学・工学部・大部学生
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

1. 研究目的

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ はバンドギャップが 4.5 eV と大きく、高耐圧かつ低損失な次世代パワーデバイス用材料として注目されている。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ にはナノパイプや貫通転位などの結晶欠陥が存在し、ホモエピタキシャル表面へのヒロック形成やパワーデバイスの電気特性悪化の要因となることが知られている。しかし、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は結晶欠陥を非破壊で評価する技術が乏しく、結晶欠陥がデバイスに及ぼす影響は十分に明らかになっていない。本研究では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶中に存在する欠陥の非破壊検出を目的として多光子励起過程を利用した光電流マッピングとフォトルミネッセンス光の時間分解測定を行った。

2. 研究内容と成果

Edge-defined Film-fed Growth (EFG) 法で作製した導電性 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板の上にハライド気相成長法でホモエピタキシャル成長させた試料を用いた。光電極マッピング測定のためにショットキー電極およびオーミック電極をそれぞれ表面および裏面に形成したのち、励起光を導入するために裏面側の電極の一部を王水で除去した。図 1 に示すように、表面を下向きに配置して、ショットキー電極側ははんだ付けで配線し、オーミック電極側はプローブを当てて電圧を印加した。裏面側から波長 740 nm のフェムト秒レーザを照射し、電流電圧特性およびフォトルミネッセンス像を取得した。

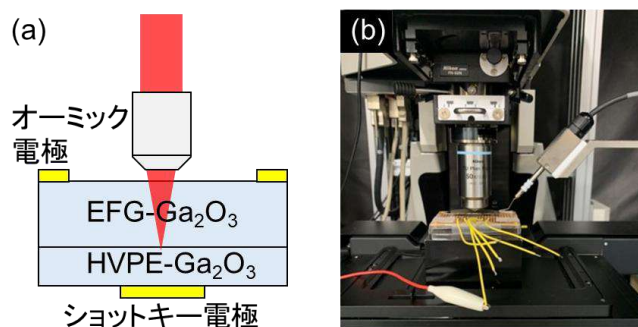


図 1 (a) 光電流測定の様式図と (b) 測定中の写真

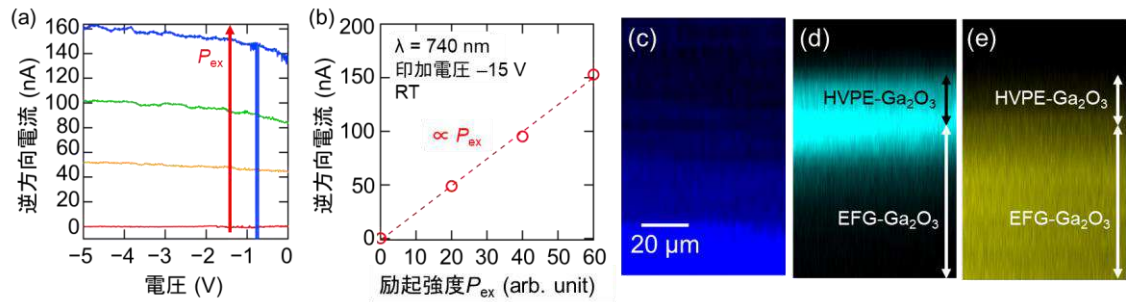


図 2 (a)電流電圧特性の励起光強度 (P_{ex}) 依存性。(b)印加電圧 -15 Vにおける逆方向電流と P_{ex} の関係。印加電圧 -10 Vにおける(c)電流像、(d)UVL 発光像、(e)GL 発光像。

まず、励起光の焦点位置を固定して逆方向電流—電圧特性の励起強度 P_{ex} 依存性を評価した。逆方向電流は P_{ex} に依存して逆方向電流が増加した (図 2(a))。逆方向電流は励起強度に比例関係して増加した (図 2(b))。次に、印加電圧を -10 V に固定して励起光の焦点を走査し、光電流 (図 2(c)) および 3.3 eV 付近の UVL 発光像 (図 2(d)) と 2.3 eV 付近の GL 発光像 (図 2(e)) の断面像を取得したところ、光電流は焦点深さが表面から $60 \mu\text{m}$ 以上の空乏層外でも発生していた。これらの結果から、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を透過した励起光がショットキー電極と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の界面で吸収され電流が流れた可能性が示唆された。一方、ホモエピ層および基板層で多光子励起を介した UVL 発光 (図 2(d)) および GL 発光 (図 2(e)) が観測され、焦点位置で多光子励起現象も同時に発生していることが分かった。光電流像は前者の寄与が支配的で、電極—半導体界面での光吸収を抑制する対策が必要である。

次に、時間分解 PL 測定を行った。基板内を励起し放出された PL 光の時間積分 PL スペクトルを図 3(a)に示す。 3.0 eV 付近 (UVL1) と 3.3 eV (UVL2) 付近に発光ピークが存在した。ピーク近傍の発光強度の時間推移 (図 3(b)) は、いずれにおいても 1 ns 程度の早い寿命成分と 30 ns 以上の遅い寿命成分が存在しており、特に遅い寿命に起因した発光がイメージングにおける主たる成分であることが分かった。発光波長ごとの寿命成分を図 3(a)に示す[1]。先行研究において自己束縛励起子 (STE) に起因した発光寿命が 110 ns と報告されており、本研究で測定された遅い寿命成分も STE 発光に由来するものと考えられる。

[1] 西河巴賀他, 第 70 回応用物理学会春季講演会 予稿集 16p-B102-9 (2023).

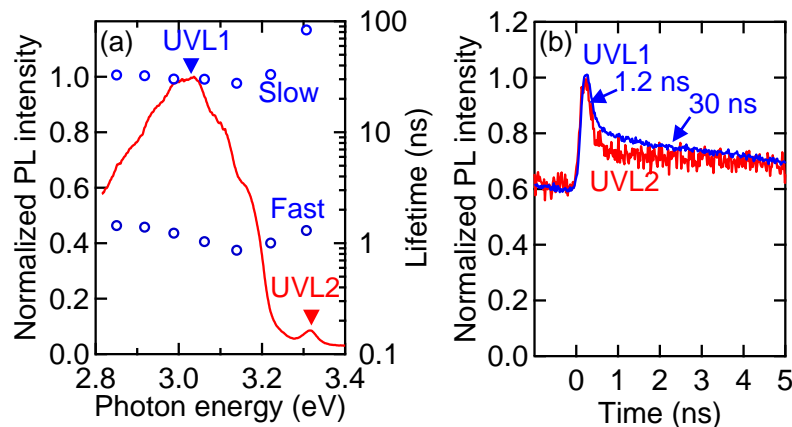


図 3 (a) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板中の時間積分 PL スペクトルと各発光エネルギーの寿命。(b) 発光強度の時間推移 [1]。

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 西河巴賀，谷川智之，本田啓人，後藤 健，村上 尚，熊谷義直，田中敦之，本田善央，天野 浩，上向井正裕，片山竜二，多光子励起過程を利用した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の時間分解フォトルミネッセンス分光，第 70 回応用物理学会春季講演会，上智大学，2023 年 3 月 15 日～18 日（発表予定）。

発光性希土類含有層状複水酸化物の 層間陰イオン種依存発光の機構解明

Evaluation of mechanism of luminous properties depending on interlayer anion species of luminous rare-earth cation species doped layered double hydroxide.

笹井 亮・島根大学・大学院自然科学研究科・教授
藤村卓也・島根大学・大学院自然科学研究科・助教
熊谷 純・名古屋大学・未来研・准教授

1. 研究目的

研究代表者らは陰イオン交換性を示すことが知られる層状複水酸化物(LDH)を水中からの有害陰イオンの除去や検知に利用するための材料設計に関する研究をこれまで進めてきた。その中で研究代表者らは近年、典型的な LDH として知られる Mg と Al からなる $[\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2](\text{A}^n)_{1/3n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ の Al サイトの一部を発光性希土類イオン(Tb^{3+} や Eu^{3+})に置換した LDH が示す希土類イオン由来の発光特性が層間のイオン種に応じた変化を示すことを明らかにしてきた[1]。これはこの LDH が水中からの陰イオン除去だけでなく、陰イオン検知にも利用可能である可能性を示唆するものである。さらに、大気中の無機ガスの一部をも検知できる可能性を示唆するものである。

これまでの研究で、層間陰イオン種は LDH 骨格中の発光性希土類カチオンに直接影響を与えるのではなく、励起電子の失活過程に陰イオン種が影響を与えているであろうことがわかってきた。その失活過程の詳細を明らかにするために、本研究では、発光性希土類イオンを含有した LDH の暗所および紫外光照射下における ESR 測定を行い、励起電子を含む系の電子状態に対する陰イオン種の影響に関する情報を得、この現象の機序の解明につなげることを目的とした。

2. 研究内容と成果

反応溶液 ($[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}]:[\text{Tb}^{3+}]:[\text{hexamethylenetetramine}] = 100:49.5:0.5:175 \text{ mmol/L}$) を 140°C で 24 時間の水熱処理により、炭酸アニオンを有する $\text{TbLDH}(\text{CO}_3^{2-}\text{-TbLDH})$ を合成した。塩素アニオンを有する $\text{TbLDH}(\text{Cl}\text{-TbLDH})$ は $\text{CO}_3^{2-}\text{-TbLDH}$ を NaCl -酢酸緩衝液法で脱炭酸して合成した [2]。これら TbLDHs について、XRD, FT-IR, 拡散反射分光法, フォトルミネッセンス (PL) 分光法および ESR によってそれらの特性を評価した。我々の以前の論文では、 $\text{Cl}\text{-LDH}$ の塩化物アニオンと水和水は、 $\text{CO}_3^{2-}\text{-LDH}$ の炭酸アニオンと水和水よりも高い移動度を持つことが示されている [3]。したがって、アニオン種や水和水分子の移動度の違いが、 TbLDH の PL 挙動の違いの原因の 1 つであ

ると考えられる。7 K で CO_3^{2-} -と Cl^- -LDH 粉末 CO_3^{2-} -と Cl^- -TbLDH 粉末の ESR を測定したところ、図 1 のスペクトルが得られた。試料が紫外光照射されると、 Cl^- -LDH と Cl^- -TbLDH では $g \approx 2.0$ に鋭い吸収線が現れ、 CO_3^{2-} -LDH と CO_3^{2-} -TbLDH ではその信号は小さかった。このシグナルは紫外光照射で励起された電子が水和水に水和した捕捉電子であると考えられたので、この水和電子の信号が安定に観測される温度（水和電子の安定性）を明らかにすべく、15 K, 20 K, 25 K で光照射実験を行った。その結果、これらの温度では水和電子に帰属される ESR 信号は得られなかった。従って、 Cl^- -LDH 粉末 CO_3^{2-} -と Cl^- -TbLDH 粉末中に 7 K で生成する水和電子は非常に不安定で、7 K まで冷却しないと安定に存在できないものと考えられる。その後、7 K での水和電子の信号の発現が再現される確認しようとしたが、度重なる温度コントローラーの故障、クライオスタットの断線、クライオスタットの真空破壊などトラブルが続出して、十分な再現実験を行うことが出来なかった。

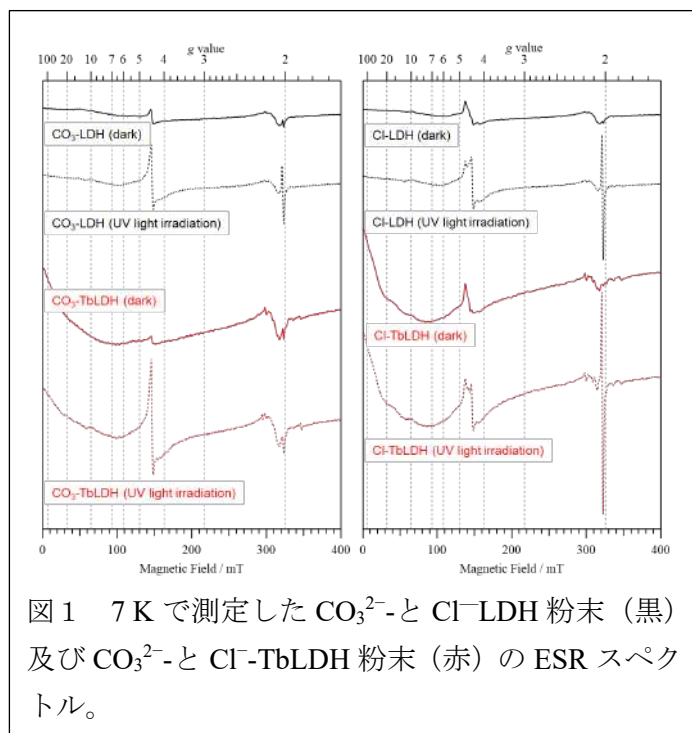


図 1 7 K で測定した CO_3^{2-} -と Cl^- -LDH 粉末 (黒) 及び CO_3^{2-} -と Cl^- -TbLDH 粉末 (赤) の ESR スペクトル。

次年度は、これらのトラブルを克服して実験の再現性を確認し、層間アニオン種の違いによる励起電子のわずかな安定性の差が、発光挙動に大きな影響を与えている可能性について議論を深めていく予定である。

References

- [1] M. Takao, et al., The 4th Asian Clay Conference (ACC2020) (2020).
- [2] N. Iyi and T. Sasaki, J. Colloid Interface Sci. 322, 237-245 (2008).
- [3] (a) R. Sasai, et al., Chem. Lett. 42, 1285-1287 (2013). (b) R. Sasai, et al., Inorg. Chem. 58, 10928-10935 (2019).

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

日本希土類学会第 38 回希土類討論会, 2022/05/11~12@熊本市国際交流会館

○笹井亮, 藤村卓也, 熊谷純, 森吉千佳子, 高瀬浩一 希土類含有層状複水酸化物が示す層間陰イオン種に依存した発光現象の機構解明

結晶化ガラス固体電解質の微細構造評価と電池特性

Microstructural evaluation and properties in glass electrolyte

森茂生・大阪公立大学・工学研究科・教授
 丁炯・大阪公立大学・工学研究科・博士後期課程 1 年
 塚崎裕文・大阪公立大学・工学研究科・特任准教授
 中島宏・大阪公立大学・工学研究科・特任准教授
 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

酸化物系固体電解質は、有機電解液に匹敵する高いイオン伝導率を示し、化学的安定性、高い大気安定性と低い毒性というメリットがある、一方、成形性が低いため、電極材料と固体電解質間に良好な界面を構築することは難しいという問題がある。また、高温焼結法を用いると、電極材料と固体電解質との間で化学反応が生じ、副次的な化合物が生じることがある。このことから、低温で合成できる高い成形性とイオン伝導性を有する酸化物系固体電解質の開発が重要であると考えられている。最近の研究によると、 Li_4GeO_4 は 250°C で合成することが可能であり、空間群 $P63/mmc$ を有する六方晶構造が析出することが見いだされた。さらに、 Li_4GeO_4 に Li_2SO_4 を添加することで、イオン伝導性と成形性は改善することが示唆されている。特に、 $\text{Li}_{4-2x}\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ は空間群 $Pnma$ に属するリチウム超イオン伝導体(LISICON)と同じ結晶構造を有する結晶相が得られ、 $x = 0.2$ の場合、イオン伝導度は室温で 10^{-5} Scm^{-1} を超えることが報告されている。そこで本研究では、 Li_4GeO_4 と $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ ガラスセラミックスのイオン伝導性と微細構造の相関関係を明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究では、 Li_4GeO_4 および $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ ガラスセラミックス試料を、メカニカルミリング法を用いて作製した。具体的には、メカニカルミリング法より Li_2O と GeO_2 を 2 : 1 の割合で混合後、 250°C で 2 時間熱処理し、 Li_4GeO_4 結晶を得た。さらに、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ ガラスセラミックス試料については、 Li_2O 、 GeO_2 と Li_2SO_4 を 8 : 4 : 1 も割合で混合し、 250°C で熱処理し、ガラスセラミックス化を行った。透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて各試料の結晶相、結晶サイズ、結晶化分率等について調べた。

Fig.1は、 Li_4GeO_4 および $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 試料の微細構造を示している。Fig.1(a)は、メカニカルミリング法で作製した Li_4GeO_4 の暗視野像と電子回折図形である。回折パターン中にはハローパターンとデバイリングとの共存が観察された。また、暗視野像中には、サイズが約17nmのナノ結晶がアモルファス母相中に析出していることが分かった。一方、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 試料は、Fig.1(b)に示すように $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ の電子回折パターン中にハローパターンのみが観察された、このことから、本試料は、ほぼ完全にアモルファス構造であることが分かった。このことは、 Li_4GeO_4 材料に Li_2SO_4 を添加することによって、アモルファス相がより安定することを示している。

Fig.1(c)は、250°Cで熱処理した Li_4GeO_4 の暗視野像と電子回折パターンである。250°Cで熱処理を行うことにより結晶化が進行し、ナノ結晶のサイズが約27nmに増加していることが分かった。次に、250°Cで熱処理した $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 試料について微細構造を調べた。暗視野像をFig.1(d)に示す暗視野像中には、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 結晶相がナノ結晶として存在し、粒子サイズは平均として約47nmであることがわかった。また、電子回折パターン中には、赤い円で示されているように、ハローパターンに上に回折スポットが観察された。これらの回折スポットは、面間距離が4.10Åの格子間隔に対応しているおり、LISICONの(210)格子面に対応する面間隔であることが分かった。この結果から、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ は250°C近傍で、LISICON結晶相が析出することが見いだされた。

現在、アモルファス相中に存在しているナノ結晶相の結晶構造的特徴を明らかにするために、電子回折を用いた二体相関分布関数(PDF)解析を行い、局所構造解析を行っている。

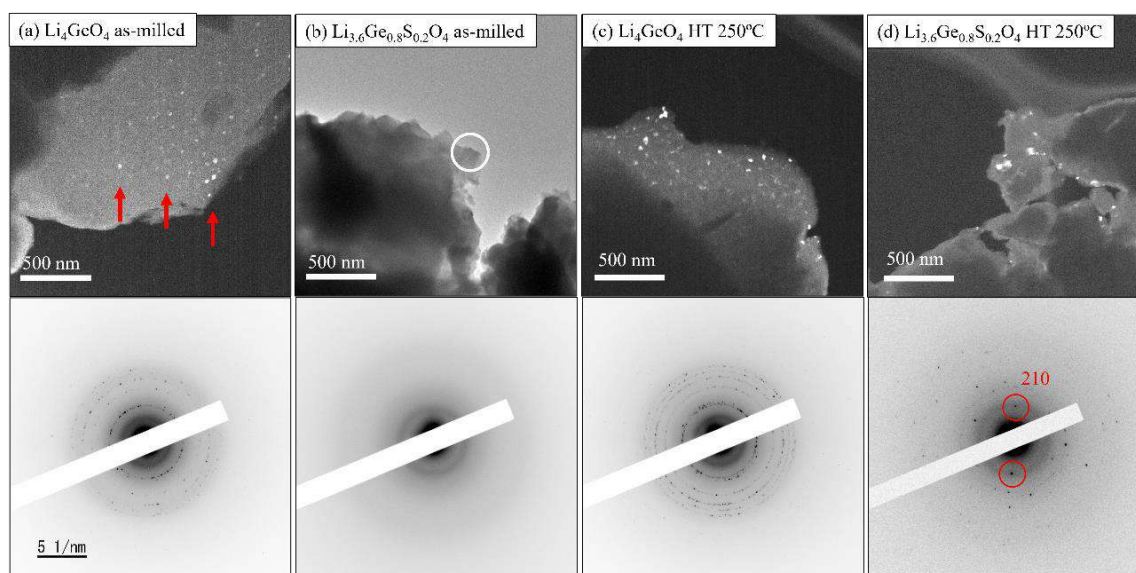


Fig. 1 (a) Dark-field TEM image of as-milled Li_4GeO_4 , (b) bright-field TEM image of as-milled $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$, (c) dark-field TEM image of Li_4GeO_4 HT 250°C, and (d) dark-field TEM image of $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ HT 250°C. The corresponding electron diffraction patterns of the samples are shown below their TEM images.

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

Jiong Ding, Hirofumi Tsukasaki, Hiroshi Nakajima, Yohei Yoneda, Takuya Kimura, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi and Shigeo Mori, *Materials Transactions*, **63**, No. 10 (2022), 1390-1395.

雪氷に強い下掛け水車の開発

Development of Undershot Turbine Resistant to Snow and Ice

池田敏彦・信州大学名誉教授

宮澤友明・信州大学・工学部・技術職員

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 1kW 以下の小型の下掛け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の開発が望まれる。2016 年度から、研究代表者の居住地である長野県北部の信濃町柏原地区 (日本でも有数な豪雪地帯) の開水路の積雪状況を観測してきた。2020 年度に小型の下掛け水車を実装し、無積雪期間に性能評価を行った。また、積雪時に雪玉投入による性能評価に着手した。しかし、2021 年に実施された開水路の改修工事のため、開水路の流路断面形状が変化した。それにより、集水板の形状を改造した。このため、水車の性能について、再評価することが必要である。そこで、本年度は無積雪期間における水車の性能を評価することを目的とする。また、雪氷を模擬した雪玉を投入して、雪玉と水車の干渉による水車出力の変化を調べることに着手する。同時に、水車内部に巻き込まれる雪玉の挙動を観測する。

2. 研究内容と成果

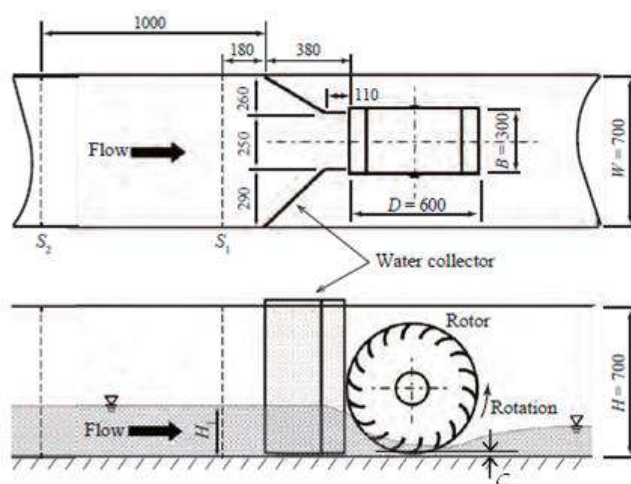


図 1 下掛け水車の概要図

改修された開水路に再実装された下掛け水車の概要を図 1 に示す。開水路の幅 W と深さ H は改修前と同じで 700mm である。改修後は水路底の両端部に 100mm の角が付与されている。出力増加を測るため、水車上流に集水板が取り付けられている。集水板により、水路は 250mm に狭められる。水車直径 $D=600$ mm、幅 $B=300$ mm、貫流型ブレード数 $n=9$ あるいは 18、水車軸に直結して、40 極の永久磁石式動機発電機

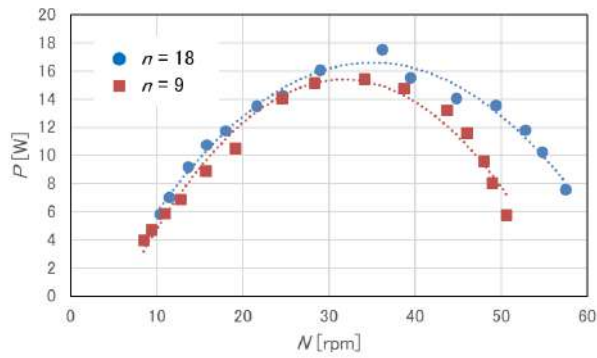


図2 P と N の関係

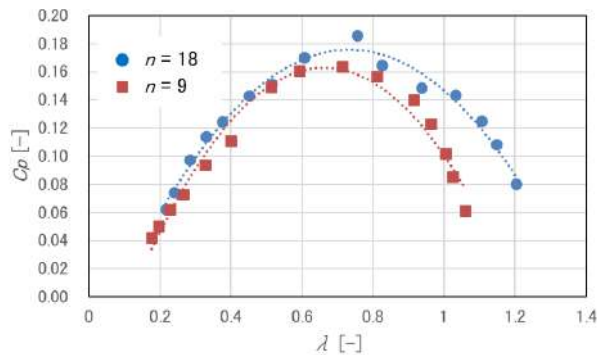


図3 C_p と λ の関係

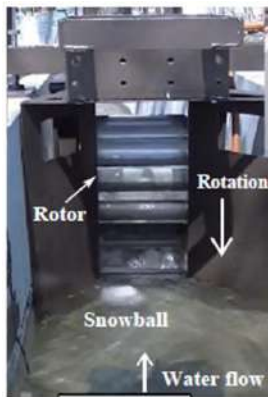


図4 水車に衝突する雪玉の写真

(図では省略)を備えている。

水車実装前の開水路の水流の水位 $H_0=0.08\text{m}$ 、流速 $U_0=1.5\text{m/s}$ である。電磁流速計で測定した U_0 は水路断面 S_1 の9ヶ所の平均値である。本条件下における水車の性能曲線を図2に示す。水車の出力 P と回転数 N の関係を図示してある。 $n=18$ の場合、 $N=36.1\text{rpm}$ で最大出力 17.6W が得られる。 $n=9$ の場合には $n=18$ に比べて全体的に低出力であり、 $N=34.1\text{rpm}$ おいて最大出力 15.5W が発生する。図2の結果を出力係数 C_p と周速比 λ で整理した結果を図3に示す。ここで、 $C_p=2P/\rho H_0 W U_0^3$ 、 $\lambda=\pi D N/60 U_0$ で定義した。 $n=9$ の場合の C_p の最大値 $C_{pmax}=0.164$ である。一方、 $n=18$ の場合の最大値 $C_{pmax}=0.186$ であり、その値は大きい。

水車の出力特性に及ぼす雪氷塊の影響を調べるために、雪氷を模擬した雪玉を人工的に製作し、雪玉を水車上流に放出した。水車に衝突する雪玉の写真を図4に例示する。いろいろな大きさの雪玉と放出数により、 P の値は時間的に複雑に変化する。詳細は次年度以降に報告する。

雪玉の挙動を観測した結果を定性的に述べる。雪玉の直径がブレード先端間隔より小さい時、例え雪玉がブレード先端に衝突しても水車は回転しており、雪玉は容易に水車内部へ巻き込まれた後、崩壊して水車下流へ流れ去る。一方、雪玉直径がブレード先端間隔より大きい場合、雪玉はブレード先端付近に停滞し、水車の回転とともに水路床に押しつけられ

る。そこで雪玉は崩壊して、一部は水車内部に、一部はブレード先端と水路床の隙間から水車下流へ流出する。このように、雪玉の挙動の観察から、ブレード先端と水路床の隙間 C が重要なパラメータになることがわかる。そこで、次年度はブレード先端と水路床の隙間を変化させて、水車性能を調査することが重要である。

謝辞：本実験を遂行いただいた新潟工科大学：佐藤栄一教授に感謝する。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 成果として発表された論文に掲載。

<国際・国内会議> なし。

<産業財産権>

・出願状況、取得状況 なし。

農業用水路用ピコ水力発電システムの開発 Development of a pico hydropower for small irrigation canal

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

山間部の農業用水路には通常、落差工が設けられている。申請者らはその落差部を対象としたピコ水力発電システムを開発しており、これまで実水路の出力特性試験では 10W 程度の発電出力を確認している。一方、数か月の長期運用では軸受けの摩耗や防水、電気系統における問題が明らかになった。そこで、これらの不具合への対応を検討するとともに、地域の人々が扱いやすい発電システムを構築し、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ことを目的とする。本研究の最終目標は、地域住民が一人で設置・運用できるピコ水力発電装置である。

2. 研究内容と成果

昨年度のフィールド試験で抽出された課題に対策を講じて、今年度約4カ月間の実運用を行った。連続運用試験終了後、水車装置を回収し、分解・点検をしたところ、発電機、タイミングベルトに異常はみられなかった。図1に運用中の水力発電システムを示す。得られた知見を以下に記す。



図1 水路に設置した水車装置

(1) 水路の異物によるトラブル

本校で開発した胸掛け衝動式水車(図2)では、導水路と羽根車の間に設けたスペースから異物が流出することを期待している。現地での運用は4年目になるが、今年度も水路を流れてくる枝葉等による不具合は観察されず、ゴミに強いことが改めて確認できた。

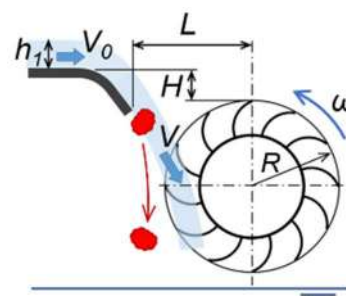


図2 胸掛け衝動式水車

(2) 軸受の摩耗 昨年度採用した樹脂製すべり軸受けは約4カ月の運用で、20mmの軸穴径が摩耗により0.3~0.7mm程度大きくなっていった。今年度は摩擦係数よりもSUS軸に対する耐摩耗性を重視した樹脂製すべり軸受けに変更するとともに、軸受けカバーを設けたところ、約2カ月の運用期間で内径の変化量は0.02~0.03mm程度に抑えられていた。実証期間は短いですが、樹脂材質の変更と軸受けカバーの効果があったと考えられる。昨年は、カバー内に泥水が溜まることを恐れて、あえてカバーを設けなかった。

(3) 電気ボックスの結露 昨年までは図3のように電気ボックス(図1の右側上部)内の結露が観察され、その影響でデータロガーが故障して使用不可になったことがあった。今年度、次の三点の対策を施した。①水路から離れた周囲に草



図3 電気ボックスカバーの結露

が少ない場所に設置する。②電気ボックス内に除湿シートを入れる。③電気ボックスを簾などで遮光し、温度上昇を防ぐ。これらの結果、数時間前まで降雨がありボックス外側が濡れている場合も含めて結露は一度も確認されず、これらの対策が有効であると考えられる。

(4) 発電機への浸水 一昨年度、羽根車プーリからベルトを伝わって上部の発電機プーリに運ばれた水滴が発電機軸周りから内部に入り込み、錆びて軸が固着した。その対策として、昨年度は発電機軸側を下方に向けるため、図4のように、水路側壁勾配を利用して水車装置を設置したところ、発電機の浸水は無かったが、水流の一部が羽根車に作用せず、発電機出力が4割低下した。そこで、今年度は水車装置と取付けた単管は動かさず、図5のように単管と水車フレームの間にスペーサを挿入して1.4°傾けた。その結果、発電機への浸水は観察されず、また、図6に示すように10Wを超える発電機出力が得られ、有効な方法であることが明らかになった。

(5) 図6の出力特性では電圧が30V付近で出力が最大となっている。システム電圧を24V(12Vバッテリー2個直列)で運用する場合には、28V前後で出力をピークにできるとよい。

(6) 電気ボックスへのケーブル接続 これまで電源ケーブルは電気ボックス内の端子台にねじ止めで接続していた(図7(a))。しかし、作業性が悪いだけでなく、接続作業時に誤ってショートする恐れがある。そこで作業性向上のため、端子台へのねじ止めを、パネルマウントコネクタ接続(図6(b))に変更した。しかし、①ボックスの位置が低かったため、その下部へのコネクタ接合の作業性が悪い、②不慣れだとコネクタ接合時にコネクタ内部でねじ止めされている導線が外れる、ということが明らかになった。ケーブル接続方法を再考する必要がある。

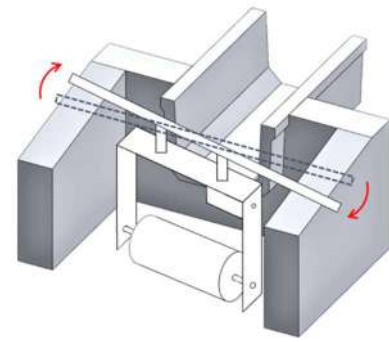


図4 水車装置の傾斜設置 (昨年度)



図5 水車装置の傾斜設置 (今年度)

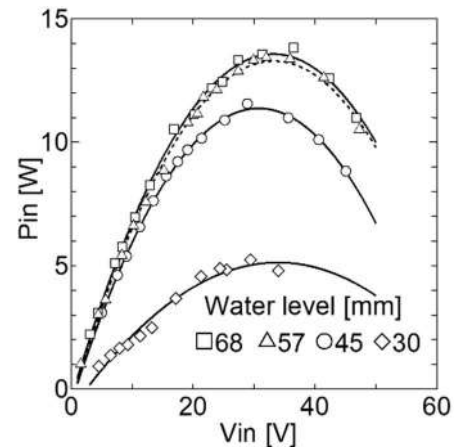


図6 実水路での出力特性試験結果



(a) 端子台 (b) コネクタ

図7 電気ボックスへのケーブル接続

【研究成果の公表状況】

<原著論文> なし

<国際・国内会議>

・齋藤数真, 尾崎日菜里, 本橋元, 内山知実, 池田敏彦, 岡山朋子, 農業用水路用マイクロ水車の利用技術に関する研究, 第28回庄内・社会基盤技術フォーラム, 酒田市総合文化センター, 2023年1月26日.

・尾崎日菜里, 本橋元, 内山知実, 岡山朋子, 胸掛け衝動式水車を使ったピコ水力発電システムの実用化研究, 機械学会東北学生会第53回卒業研究発表講演会, 仙台高等専門学校名取キャンパス(web開催), 2023年3月7日.

<産業財産権> なし

遷移金属フッ化物・酸フッ化物を出発物質とした 新規遷移金属化合物ナノ構造体の創製

Creation of novel transition metal compounds with nanostructures from transition metal
fluorides and oxyfluorides

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
岩瀬和至・東北大学・多元物質科学研究所・助教
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

酸化物・水酸化物・窒化物などを含む遷移金属化合物は、高い電気化学触媒能を有することが知られてきた。触媒活性を向上させる上で、化合物の粒子形態を制御することは、高比表面積化や高い活性を有する結晶面の露出などを導くため、重要はファクターとなっている。しかし、酸化物に関しては広く研究が展開されているものの、水酸化物や窒化物・炭化物に関するナノ構造化手法が乏しいのが現状である。そこで本研究では、フッ化物・酸フッ化物が、他のアニオンを有する物質は異なる特徴を有することから、フッ化物・酸フッ化物を前駆体として新規遷移金属化合物ナノ構造体の合成を試みる。

2. 研究内容と成果

本年度は、ナノ構造化された構造において、ナノ構造中の表面への物質拡散が遅いため、触媒活性が低くなることを解決すべく、拡散の高いナノ構造体として、中空状のナノ粒子の合成に着目した。特に、遷移金属水酸化物系物質では、中空材料の合成は容易ではなく、従来法では数 100 nm ほどの大きな中空水酸化物や、シリカを鋳型として合成したことでケイ酸種が残存した中空水酸化物などが合成されてきており、純粋な組成かつ、小さな粒径の中空水酸化物ナノ粒子の合成はできていなかった。そこで、ペロブスカイト型フッ化物 (KMF_3 , $M = Co, Fe, Ni$ など) が、水に溶解する特徴を有する特徴を活かし、中空水酸化物ナノ粒子の合成を試みた。 KMF_3 ナノ粒子の表面のみを水酸化物化しコアシェル構造を得て、その後、未反応部の KMF_3 を水で溶解することにより、中空ナノ粒子状水酸化物を得ることができると考えた。 KMF_3 を金属源かつ鋳型として利用することから、 KMF_3 は水溶性自己犠牲鋳型として働いているといえる (図 1)。

実際の実験としては、 $M = Co$ の $KCoF_3$ を用いた。まず、既報に従い、ソルボサーマル反応により、 $KCoF_3$ ナノ粒子を合成した。得られた $KCoF_3$ をエタノール分散させ、その分散液へ水酸化カリウム水溶液を添加した。反応後エタノールで洗浄し、中間体を得た。その後、得られた中間体を水処理することで、生成物を得た。また、 $KCoF_3$ が分散した分散液に添加する水酸化カリウム水溶液の量を変化させることで、水酸化ナトリウムの量が与える影響を調査した。

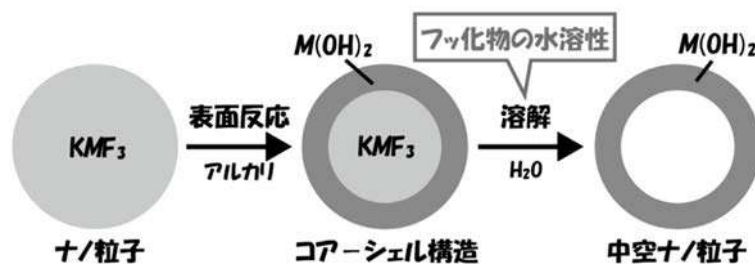


図 1. ペロブスカイト型フッ化物を用いた中空ナノ粒子合成

出発物質の KCoF_3 の TEM 像を見ると、50-200 nm ほどのナノ粒子であった。表面を水酸化物化した中間体では、同様の大きさのナノ粒子が観察されたが、その表面に異なる物質が生成している様子が見られ、コア-シェル構造となっていることが観察された。また、水処理により未反応の KCoF_3 を溶解した生成物では、同様の 50-200 nm 程度の大きさの中空ナノ粒子が得られていることが分かった。生成物の XRD 測定結果では、 Co(OH)_2 に帰属できるパターンが示されており、中空 Co(OH)_2 ナノ粒子の合成に成功したという。

水酸化カリウム水溶液の量が最終的に得られる粒子に与える影響を調査した。水酸化カリウム水溶液の量が少ないほど、中間体でのシェル厚が薄く、生成物での中空壁が薄くなることが確認された。また一方で、水酸化カリウム水溶液の量が多い場合には、中間体でシェル厚が熱くなり、生成物での中空壁が厚くなっていることが確認できた。さらに水酸化カリウム水溶液を増やすと、生成物が中空粒子ではなく中実粒子として得られることが分かり、水酸化カリウム水溶液の量で、中空ナノ粒子の中空壁の厚さを制御できることが分かった。

以上より、ペロブスカイト型フッ化物 KCoF_3 を出発物質とし、その水への溶解する性質を利用することにより、 Co(OH)_2 中空ナノ粒子の合成に成功した。遷移金属を変更することで、様々な遷移金属水酸化物ナノ粒子が合成できると考えられる。また、中間体の熱処理などを行うことで、水酸化物のみならず中空ナノ粒子状の酸化物や窒化物が合成できるかもしれない。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 朝倉 裕介, 山内 悠輔, 菅原 義之, 遷移金属フッ化物を犠牲鋳型として用いたコバルト系中空ナノ構造体の合成, 日本セラミックス協会 第 35 回秋季シンポジウム, 徳島大学 常三島キャンパス, 2022 年 9 月 14 日-16 日.
- ・ 朝倉裕介, フッ化物・酸フッ化物を前駆体としたナノ構造体の作製, 日本接着学会東北・北海道地区合同セミナー, 東北大学 片平キャンパス, 2022 年 10 月 7 日. (招待講演)
- ・ Yusuke Asakura, Synthesis of hydroxide hollow nanoparticles by using water-soluble self-sacrificing templates, International Conference on Materials Science and Engineering (Materials Oceania 2021), 2022 年 12 月 8 日.

階層的多孔構造を有する酸化物モノリスの環境機能発現と利活用
 Exploration and evaluation of eco-functions of hierarchically porous oxide monoliths and their broader applications.

袋布昌幹・富山高等専門学校・物質化学工学科・教授
 間中淳・富山高等専門学校・物質化学工学科・准教授
 豊嶋剛司・富山高等専門学校・一般教養科・准教授（現在：タイ高専）
 中西和樹・名古屋大学・未来システム・材料研究所・教授
 長谷川丈二・名古屋大学・未来システム・材料研究所・特任准教授

1. 研究目的

これまで名古屋大学未来材料・システム研究所（IMaSS）で研究が進められてきた、nm 領域と μm 領域それぞれにサイズを制御した細孔を有する各種酸化物階層的多孔質材料を対象として、特に環境分野での利活用を図ることを目的に以下の検討を行った。

- 1) 排水中の未利用物質を活用した階層的多孔質材料の合成条件の探索
- 2) 1) で得られた資材を用いた排水中有害物質や大気中の悪臭物質などの吸着挙動の検討と、吸着機構の解明
- 3) これらの成果を用いた新規エコマテリアルの創成

2. 研究内容と成果

リン酸カルシウムとして排水や汚染土壌中のフッ化物イオンと反応して安定なフッ素アパタイト(FAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)を生成する¹⁾第二リン酸カルシウム(DCP, CaHPO_4)を選定した。富山高等専門学校の学生（島美優さんおよび石村創君）とともに、中西教授および長谷川准教授と共同研究をおこなっている大阪公立大学の福留准教授のご指導をいただいて、DCP 多孔体の合成²⁾をおこなった。

カルシウム源として塩化カルシウム、リン源としてリン酸溶液を用い、ポリアクリル酸とエチレングリコールを混合した溶液にリン酸を加え、その溶液に塩化カルシウム溶液を加えて混合した。リン酸カルシウムを生成させるためにプロピレンオキシドを加えて加水分解により pH を上昇させながら、相分離によりリン酸カルシウム微粒子が多孔体構造を有するゲルを合成した（図 1, 2）。ゲル中の溶媒をイソプロピルアルコールにより溶媒置換し、サンプルを乾燥させて名古屋大学未来システム・材料研究所にて走査型顕微鏡にて細孔構造の観察、粉末 X 線回折にて構成相の評価をおこなった(図 3)。

結果、図 4 に示すとおりリン酸カルシウムの微粒子は生成していたものの、その微粒子が多孔体を形成することなく凝集していた。溶媒乾燥を短時間でおこなったことから、ゲルの収縮が急速に起こって多孔体構造を形成することができなかったものと考えられる。

多孔体合成の試行と並行して、DCP への FAp 生成の最適条件の探索をおこなった。DCP に対するフッ化物イオンの濃度比を下げると、FAp 結晶中のフッ化物イオン



図1 階層的多孔質材料の合成



図2 得られたゲル



図3 名古屋大学での材料評価

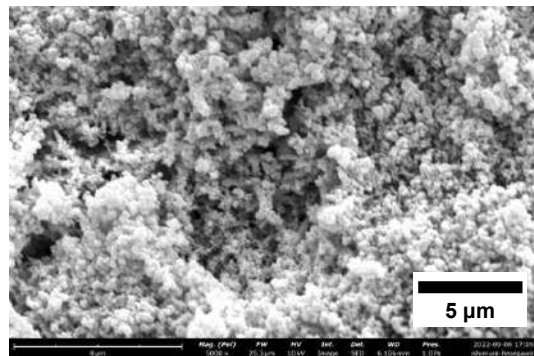


図4 試作サンプルの走査電顕像

が水酸化物イオンに一部置換したフッ素化アパタイト (FHAp, $(\text{FAp}, \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_{2-x}\text{F}_x)$) の生成が考えられたが、種々検討した結果、DCP の粒子表面に FAp が生成し、フッ化物イオン濃度が DCP の反応比になったところで FAp 単相が得られることがわかった。

3. 研究内容と成果

リン酸カルシウムの多孔体を生成させる方法として、別の物質を用いて骨格構造を生成してその表面に DCP を生成させることを検討した。代表者らはセッコウ（硫酸カルシウム）を 2000 mg/L の濃度を有するアルカリ性のリン酸溶液で処理することにより、セッコウ粒子表面に DCP を析出させることができる³⁾ことを報告しており、3D プリンタやゲルキャストリングを用いてセッコウの三次元網目構造を作成して、それをリン酸処理して DCP 多孔体を得ることも含めて、今後多孔体の試作を進めていく予定である。

引用文献

- 1) M. Tafu and T. Chohji, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 767-770 (2006)
- 2) Y. Tokudome, A. Miyasaka, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **57**, 269-278(2011)
- 3) S. Takamatsu, F. Ninomiya, Y. Amamiya, S. Noguchi, M. Tafu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **130**(1), 113-117 (2022)

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・地域創生学部地域創生学科・教授
 内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
 高牟礼光太郎 名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

1. 研究目的

SDGs において持続可能な地域づくりを実現するためには、地域のカーボンゼロエネルギーの利活用が目標のひとつとされていることに起因し、特に、地元の再生可能エネルギーを、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。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可能性調査を行うものである。

2. 研究内容と成果

2022 年 7 月 1 日に長井市を訪れ、4 月から導入された地域要件を含めた幹線における小規模水力発電事業について意見交換を行った。RESAS において 100kw 程度の出力が期待できる水系において発電所を設置し、下流域の水田の水路において 15kW 程度の発電所

を複数直列で設置して、うち 1 つを長井市の独立電源とするアイデアについて、了解された。次に 10 月 12 日に川崎市浄水場に設置された東京発電の小規模水力発電施設を視察するとともに、現在の小規模水力発電事業の建設資材費の高騰による採算ラインの難しさについて意見交換を行った。100kW 出力の水力発電所が、現在最も採算性がないとのことだった。さらに 10 月 28 日から 29 日に実施されたピコ水力発電研究会の技術交流会において、柏崎市の小水力発電事業を視察するとともに、長井市の小水力発電事業に関する現状を把握した。専門家である研究者にヒアリングし、15kW の発電所を 3 つ作ることは不経済であり、50kW の発電所を 1 つ建設し、その電力の 1 部を長井市が使えるという計画が良いのではというアドバイスを得た。結果的には、長井市において現時点で小水力発電事業を実施することは難しいということがわかった。今後さらに検討を重ねたい。

【研究成果の公表状況】

特になし

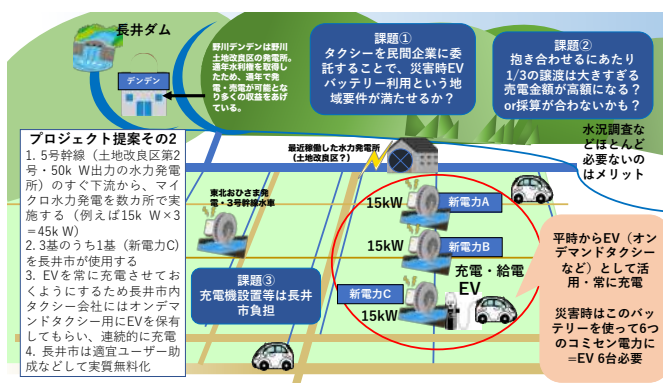


図 1 長井市への提案

別紙様式 2 - 2

立体 Fe ナノ薄膜の立体形状寸法に依存した磁気特性

Magnetic properties of three-dimensional Fe nanofilms depending on three-dimensional shapes and sizes

服部 賢・奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

Juharni・奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士課程学生

Nimatil Mabarroh・奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士課程学生

宮町 俊生・名古屋大学・未来材料・システム研究所部局・准教授

1. 研究目的

ピラミッド構造上などの磁性ナノ薄膜は、立体形状を利用した微小で安定な磁気渦形成の場として注目されている。通常、数 μm 以下の微小パッド平坦形状の磁性ナノ薄膜は単磁区構造となるため室温熱擾乱で磁化情報が散逸するのに対し、立体形状では熱擾乱に強い磁気渦構造ができるため、メモリー応用などに大きな優位性をもつと考えられている。この特性が期待できる原子制御した立体形状磁性ナノ薄膜を今まで作製することは困難であったが、代表者のグループはリソグラフィ加工技術と表面処理技術を融合することにより、初めてこれを可能としてきた。応用展開に向けて、この立体磁性ナノ薄膜系の立体形状・寸法に依存する磁気特性の解明が望まれる。本研究では、これら立体磁性ナノ薄膜系のマクロな磁性評価 (M-H 曲線) とともに、ミクロな構造・スピン電子状態評価 (STM) から、立体形状・寸法に依存する磁気特性の解明を目的とする。

2. 研究内容と成果

当該年度は、研究代表者グループにとって、未来材料・システム研究所共同利用・共同研究の利用が初めてであるため、共同研究体制の構築に主眼をおいた。そのため、研究目的を遂行するのに必須となる、共同研究先の水口教授・宮町准教授ラボに設置の振動式試料磁力計 (VSM) (図 1) の利用を通じた体制構築を行った。

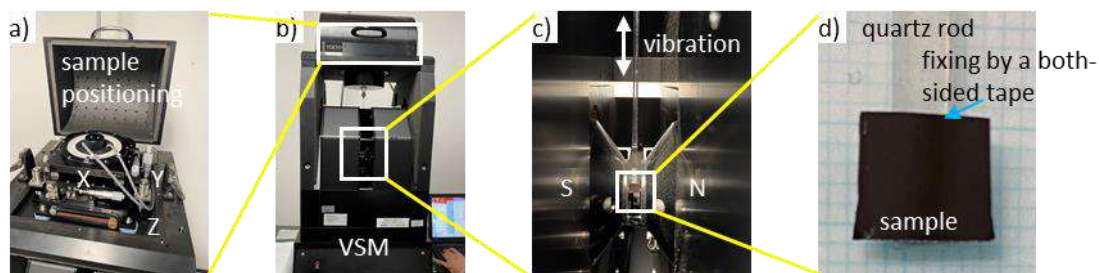


図 1 (a)-(d). 利用した振動式試料磁力計 (VSM) 装置。装置本体はテーブルトップの小型サイズ(b)、電磁石(S/N)ギャップ内に振動する試料を挿入(c), (d)。

VSM は立体形状を任意に設計・制御した強磁性ナノ薄膜のマクロな磁性評価のために必要である。水口・宮町研究室には、東栄科学産業 VSM、型式 PV-M20-4-R5 が設置されており、利用のための日本語マニュアルが用意されていた。今回、研究代表者グループの分担者 2 名が日本語の理解できない博士課程学生であったため、水口・宮町研の修士課程学生（福田豊輝氏）に英語マニュアルを新たに用意して頂いた（図 2）。加えて、利用方法のチュートリアルをして頂いた（福田氏を初め、環境を用意して頂いた水口先生、宮町先生に感謝する）。日/英マニュアル化は、共・共の重要な取り組みの一つでもあり、一装置ではあるが今回、本研究および貴研究所の体制が前進したのは良いことであった。

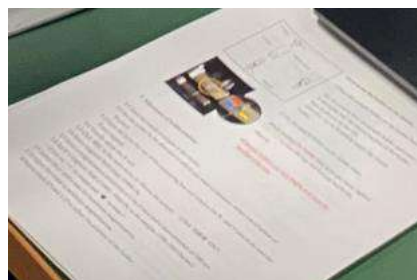


図 2. 利用した英語マニュアル。

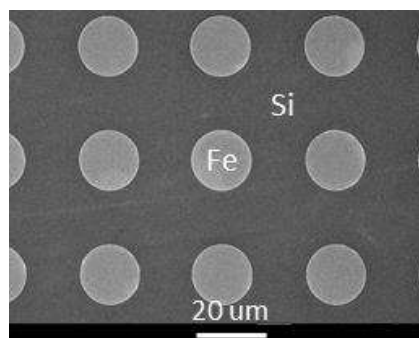


図 3. Si 基板上の平坦円形パターン Fe 薄膜(45 nm)試料の SEM 像。

初年度の本研究では、立体形状強磁性ナノ薄膜の計測の前段階として、参照データとなるパターン化した平坦形状強磁性ナノ薄膜の磁性評価を行った。図 3 に対象とする試料の走査電子顕微鏡（SEM）像を示す。これは自然酸化膜付き Si 基板上にフォトリソグラフィ技術で作製した Fe 膜厚 45 nm の円形パターン（ $\phi 16 \mu\text{m}$ 、ピッチ $32 \mu\text{m}$ 、パターン領域サイズは $8 \times 8 \text{mm}^2$ 、Si 基板サイズは $10 \times 10 \times 0.5 \text{mm}^3$ ）を示している。

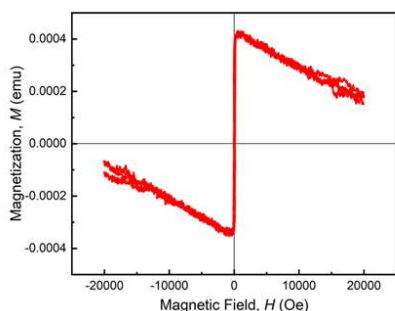


図 4. 本 VSM での円形パターン Fe 薄膜試料の広範囲の磁化・磁場計測結果。

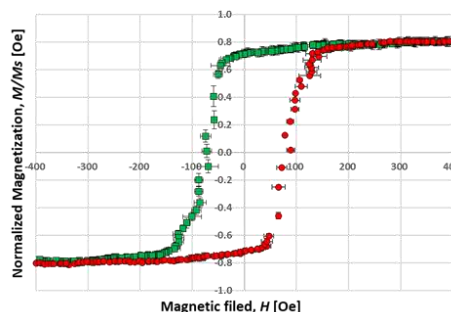


図 5. 図 4 の拡大。但し、3 スキャンの平均化・誤差算出、飽和磁化での磁化規格化。

試料を両面テープで試料ホルダーに固定し、面内磁場印加（床水平方向）の配置（図 1）で、試料振動周波数 1.7 kHz、印加磁場 $-20 \sim +20 \text{kOe}$ 、ステップ 50Oe （但し、 $-1 \sim +1 \text{kOe}$ 内は 5Oe ステップ）、総ステップ数約 7000、掃引速度 900ms/step 、時定数 300ms で磁化を 3 スキャン（計 145 分）計測した（図 4）。ゼロ磁場付近の 3 スキャンの平均（図 5、標準偏差を誤差として考慮）は矩形的な面内磁化容易軸を示し、これは予想通りの結果であった。研究代表者グループが利用していた従来の別装置で同程度の S/N 比を得るのに、360 分程度必要なことから、計測データのハイスループット化という点で、水口・宮町研の VSM が優れていることが分かった。従って、本年度の研究により、今後、本 VSM を用いて、立体形状強磁性ナノ薄膜に対する、より確度の高い計測が、本共同利用・共同研究を通じて成されることが確認できた。

別紙様式 2 - 2

ナノ構造のヘテロ集積によるハイブリッド光触媒の創成

Designing novel photocatalysts by nanostructured hetero-assembly

小川 誠・Vidyasirimedhi Institute of Science and
Technology・School of Energy Science and Engineering・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 (12pt ゴシック体)

未来の水素供給手段として広く期待されている水分解光触媒反応で、触媒材料の精密設計により水素を高効率で得ることを目指す。光による水からの水素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、ナノシート構造とそれに由来するナノチューブ構造を活用した(長田実教授は当該分野の世界的権威である)触媒材料の構造の精密設計に基づいた反応制御を、複合化を鍵とした戦略で進める。酸化チタン、酸化ニオブ系ナノシート・ナノチューブ材料と可視光域に吸収を持ち層状構造をとるハロゲン化物ペロブスカイト、オキシハロゲン化ビスマスとの複合化、両成分の形状、サイズ、空間分布の制御を試み、ナノ構造を活かした光触媒反応の制御(可視光応答、電荷分離)につなげることを目指した。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

申請者らは層状チタン酸塩のイオン交換反応が室温で無溶媒で進行することを見だし(Saothayanun, T.K., Sirinakorn, T.T. Ogawa, M., “Ion Exchange of Layered Alkali Titanates ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, and $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) with Alkali Halides by the Solid-State Reactions at Room Temperature”, *Inorg. Chem.*, 59, 4024 (2020)) 類似の反応を利用してハロゲン化物ペロブスカイトの調製をおこなった。Saothayanun, T., Ogawa, M., “Mechanochemical syntheses of all-inorganic iodide perovskites from layered cesium titanate and bismuth (and antimony) iodide”. *Chem. Comm.* 57, 10003 (2021) この方法は溶媒を必要としない、洗浄・乾燥工程が不要、室温で進行する環境調和型の方法論であり、多様な物質系への拡張が期待できる。そこで今年度は層状チタン酸塩($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, and $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$)をセラミック法で合成し、種々ハロゲン化物ペロブスカイトおよびオキシハロゲン化ビスマスとの複合化を試みる。図1に示すようにBiイオンの層状チタン酸塩への固定を行い、その後ハロゲン化物(ハロゲン化水素、ハロゲン化ナトリウム)との反応でハロゲン化物ペロブスカイトおよびオキシハロゲン化ビスマスを得る。構造・格子定数の相関を根拠に構造的に優位な組み合わせを探索し、組成・反応条件の最適化を行う。層状チタン酸塩と複合可能なハロゲン化物ペロブスカイトおよびオキシハロゲン化ビスマスを絞り込んだ。

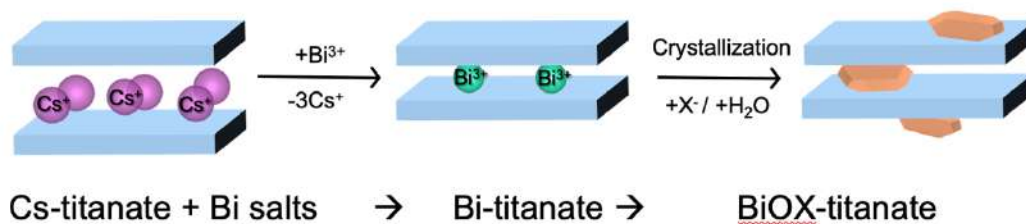


図1 層状チタン酸塩/オキシハロゲン化ビスマスハイブリッドの合成イメージ

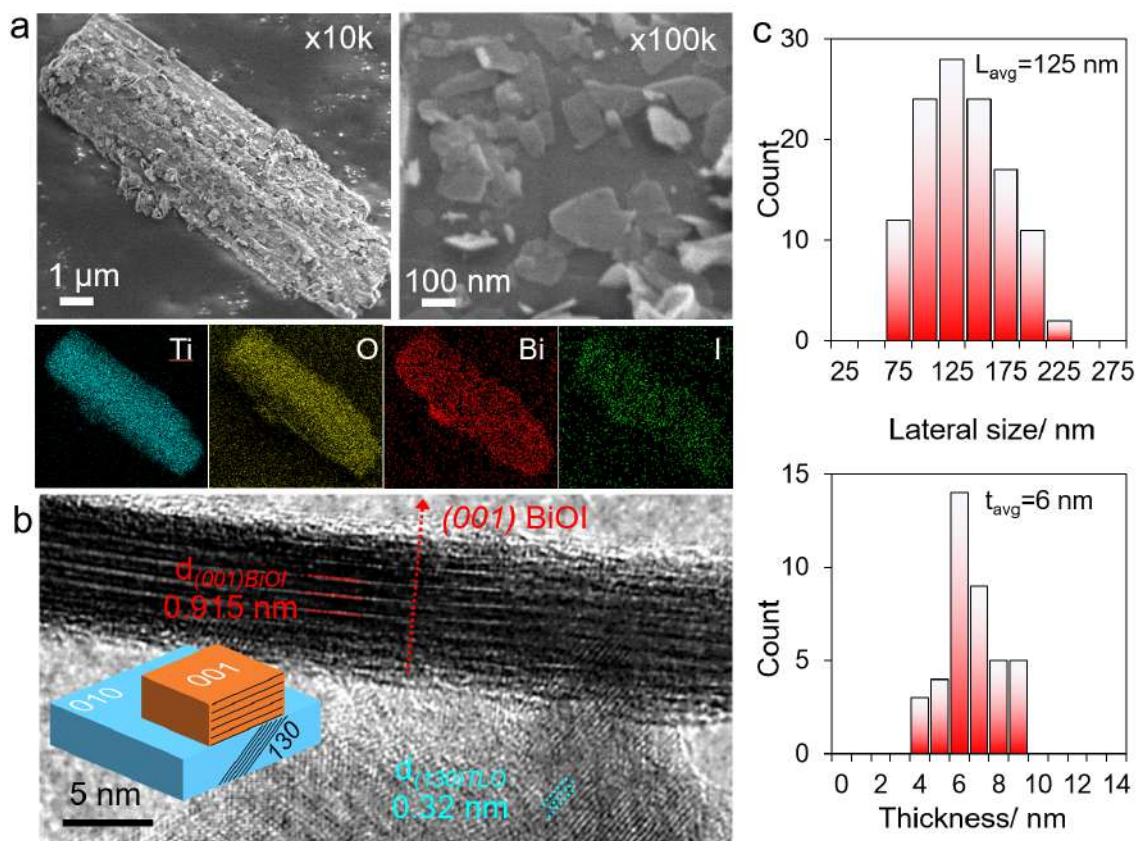


図2 層状チタン酸塩とオキシヨウ化ビスマス BiOI とのハイブリッドの(a) SEM 像と元素マッピング、(b)TEM 像、(c)粒径分布

系統的な検討の結果、図に示すように層状チタン酸塩とオキシヨウ化ビスマス BiOI とのハイブリッドを得た。粒径の揃った BiOI が層状チタン酸塩の結晶に固定されている様子が確認された。

【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

T. Yamaguchi and M. Ogawa, Photoinduced movement: how photoirradiation induced the movements of matter, *Science and Technology of Advanced Materials*, 23, 796-844 (2022)

A. Nag, T. Hayakawa, M. Minase, M. Ogawa, *Organophilic Clay with Useful Whiteness*, *Langmuir*, 38, 2979 (2022).

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

Pei-Hsuan Hung・東北大学大学院・工学研究科・博士 2 年

森下直人・東北大学大学院・工学研究科・修士 2 年

Tanya Kurutach・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き、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、 SrTaO_2N への局所的元素置換および Ru 助触媒担持法について検討した。

2. 研究内容と成果

光触媒の高活性化には光生成した電子-正孔の再結合を抑制することが重要である。本研究では局所的な元素置換による結晶内でのバンド傾斜導入に取り組んだ。約 200 nm の SrTaO_2N 粒子を 1, 10, 100 wt% の BaCl_2 と混合し、アンモニア気流中 1000 °C で 10 分間処理した後、水で洗浄して Ba 置換試料を得た。これら Ba 置換試料について、Pt 助触媒担持試料を用いたメタノールを還元剤とする水素生成および Co 助触媒担持試料を用いた銀イオンを酸化剤とする酸素生成反応に対する光触媒活性評価を行った (Fig. 1)。水素生成反応に対する Ba 置換効果は乏しかったものの、酸素生成反応では 10 wt% および 100 wt% BaCl_2 処理試料は未処理試料の約 2 倍の活性を示すことが確認された。ICP 分析で BaCl_2 処理試料に Ba が取

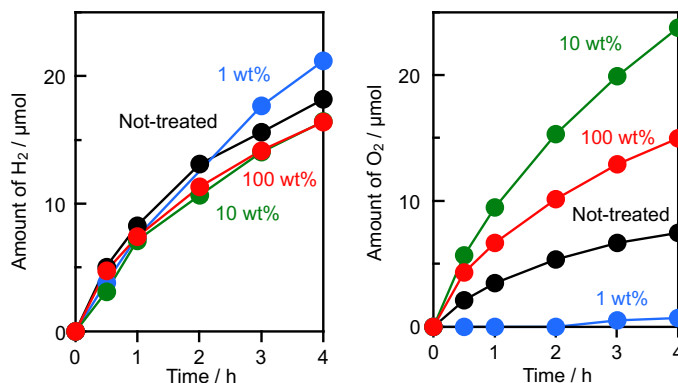


Fig. 1 Photocatalytic (left) H_2 and (right) O_2 evolution using BaCl_2 -treated SrTaO_2N .

り込まれていることが確認され、Ba 置換量は BaCl₂ が増えるに従い増加した (Table 1)。XPS により試料表面における Ba/Ta 組成を分析すると、いずれの試料でも ICP によるバルク平均の Ba/Ta 比よりも著しく大きかった。これらの結果から、BaCl₂ 処理した Ba 置換試料では表面近傍で Ba 置換が進行していることが示された。

Table 1 Elemental analysis for BaCl₂-treated SrTaO₂N

Sample	Ba/Ta by ICP	Ba/Ta by XPS
Not-treated	0	0
1 wt%-treated	0.004	0.13
10 wt%-treated	0.013	0.17
100 wt%-treated	0.047	0.26

Ba 置換部位についてさらに詳しい情報を得るため、100 wt% BaCl₂ 処理試料について TEM-EDS 観察を行った (Fig. 2)。直方体状粒子の稜部で 20 nm 程度のドメインサイズの Ba 置換部位が空間選択的に形成されていることが確認された。大気中光電子収量分光による SrTaO₂N と BaTaO₂N の分析で、BaTaO₂N の価電子帯位置が SrTaO₂N のそれに比べて浅いことが明らかとなった。このことから SrTaO₂N 粒子中の Ba 置換部の価電子帯位置も未置換部より浅くなっていると推察される。以上から、局所的な Ba 置換により粒子内バンド傾斜が導入され、酸素生成活性が向上したと考えられる。今後、1 wt% および 10 wt% 処理試料について Ba 置換部位を調べ光触媒活性向上の原因を明らかにすることが求められる。

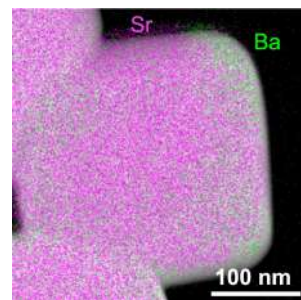


Fig. 2 Element mapping image of BaCl₂-treated SrTaO₂N.

また、Z スキーム型水分解において水素生成光触媒としての利用を進めてきた CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O₂ について、Cr₂O₃ シェルと Ru 助触媒を担持すると活性が発現することをこれまでに見出していた。本研究では、更なる高活性化を目指して Ru 助触媒の担持方法の検討を行った。従来は 10vol% メタノール水溶液で光電着していたが、反応溶液を 100% メタノール水溶液としたところ特徴的なベルト状 Ru 助触媒が担持された (Fig. 3)。そして、このベルト状 Ru 助触媒と Cr₂O₃ 修飾を組み合わせた試料は Z スキーム型水分解において、従来試料に比べて約 3 倍の活性を示すことが確認された。このように、本研究において Ru 助触媒を担持する新しい方法が開発された。

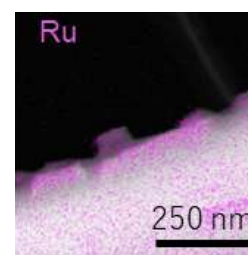
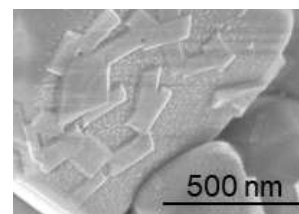


Fig. 3 SEM and TEM-EDS images of Ru/CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O₂.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 森下直人, 吉野隼矢, 加藤英樹, 元素置換した SrTaO₂N の光触媒特性, 第 130 回触媒討論会, 富山大学, 2022 年 9 月 20~22 日.
- ・ クルタト タンヤ, 熊谷啓, 吉野隼矢, 加藤英樹, 第 130 回触媒討論会, 富山大学, 2022 年 9 月 20~22 日.

導電性ナノシートの触媒活性化

P Activation of catalytic properties in conducting nanosheets

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・

主幹研究員

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

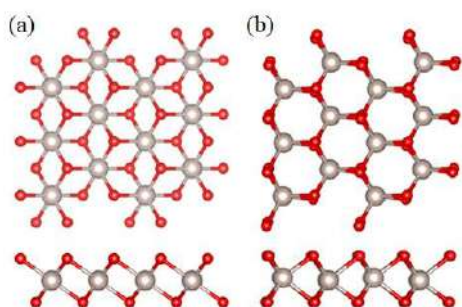
液相剥離により得られる「ナノシート」を活用し、新規な電気化学還元触媒の開発に挑戦する。層状化合物の単層剥離により得られるナノシートは究極の二次元性と共に、組成、構造、機能の多様性を具備しており、ナノ材料科学のあたらしい舞台として注目されている。ここでは、酸化ルテニウムナノシートに着目し、その構造的・物性的優位性が発揮される革新的な触媒技術の創出するため、結晶構造の解明と制御に取り組んだ。

2. 研究内容と成果

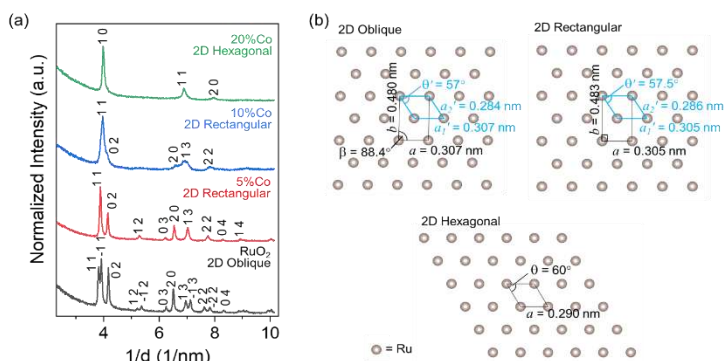
酸化ルテニウムナノシートは電気伝導性とレドックス性を有しており、触媒電極として有望である。一方、物性と電気化学特性を理解するための根幹ともなる結晶構造については未だ完全には解明されていない。近年、Koらは、XRD、STEM、DFT計算を詳細に行うことで、層状化合物となる $K\text{-RuO}_2$ の結晶構造の同定に成功したと報告している¹。図 1(a)に層状化合物からホスト層を取り出した構造を示す(Distorted $t\text{-RuO}_2$)。その構造は遷移金属層状化合物として良く知られる NaFeO_2 相と同様である。一方、剥離により得られるナノシートは、層状構造中のホスト層と異なる構造を有していると彼らは提案している。図 1(b)に示すようにナノシートでは Ru 層の上下に位置する酸素が c 軸方向に一直列に配置する (Distorted $h\text{-RuO}_2$)。すなわち、剥離により下面の酸素イオン位置が大きくなることになる。彼らは STEM による酸素位置の観察により上記モデルを提案しているが、TEM 観察中にナノシートと電子線との反応により Distorted $h\text{-RuO}_2$ が生成した可能性がある。Distorted $t\text{-RuO}_2$ 、Distorted $h\text{-RuO}_2$ はそれぞれハーフメタル、半導体の電子状態を有する可能性があることから、 RuO_2 ナノシートの結晶構造を同定することは応用上重要であり、さらなる研究が必用である。

本研究では In-plane XRD、Raman 散乱、UPS 測定を用いて、実験的に RuO_2 ナノシートの構造を明らかにすることを目的とした。さらに、 Co^{2+} ドーピングによる結晶構造制御を試みた。図 2(a)に RuO_2 と Co を 5%—20% ドープした RuO_2 ナノシートの In-plane XRD 回折パターンを示す。Co ドープ量の変化によりピーク形状が逐次的に変化していることがわかり、ピーク数の減少は結晶の対照性が増加することを示唆する。XRD データからユニットセルを算出したところ、Oblique (RuO_2)-Rectangular (Co 5%, 10%)-Hexagonal (Co20%)と二次元平面において結晶相が変化することが明らかにされた。ナ

ノシート中の Ru 位置を可視化したものが図 2(b)である。まず、RuO₂ ナノシートのユニットセル構造は層状体中のホスト層とほぼ同一である。さらに、ナノシートと層状体は同一の UPS とラマンスペクトルを示した。したがって、電子状態密度及び、フォノン分散も剥離により変化しないことがわかり、剥離により酸素位置が大きくずれるような相転移は起こらないことがわかる。すなわち、ナノシートの結晶構造は Distorted *t*-RuO₂であると解釈するべきである。さらにサイズの異なる Co イオンと Ru イオンを置換すること、あるいは酸素空孔の導入により、格子歪が徐々に緩和され、20%では Hexagonal 相となると解釈することができる。Co ドーピングによっても、UPS と Raman スペクトルに大きな変化は見られず、相転移は酸素位置の大きな変化を伴わないことが示唆される。



・ 図 1. (a) Distorted *t*-RuO₂ と Distorted *h*-RuO₂



・ 図 2. RuO₂及び Co ドープ RuO₂ ナノシートの(a) In-plane XRD パターンと Ru(Co)イオンの配置

参考文献 1) Dong-Su Ko et al., NPG Asia Materials, 10, 266-276 (2018)

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

1. Leanddas Nurdiwijayanto, Kensuke Hayashi, Nobuyuki Sakai, Yasuo Ebina, Dai-ming Tang, Shigenori Ueda, Minoru Osada, Kazuhito Tsukagoshi, Takayoshi Sasaki, Takaaki Taniguchi, Thermal and Chemical Phase Engineering of Two-dimensional Ruthenate, 投稿中

<国際・国内会議>

・無し

<産業財産権> 該当無し

・無し

水素吸蔵合金とスピントロニクスデバイスの融合による 水素センサー開発

Development of hydrogen sensor by fusion between
hydrogen storage alloy and spintronic device

小嶋隆幸・信州大学・繊維学部・助教

水口将輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

水素センサーには実用されているものを含め様々な動作方式があるが、それぞれ一長一短がある。代表的な方式の接触燃焼式、半導体式、熱伝導式の全てにおいて、表面での化学反応を起こさせるため、電気抵抗変化を検知するために常時通電加熱する必要がある。そのため省電力化は必須課題であり、常時の通電加熱は寿命を早めるため、室温・低消費電力で動作するセンサーを開発しなければならない。スピントロニクスにおける巨大磁気抵抗(GMR)素子やトンネル磁気抵抗(TMR)素子は、非磁性層を挟んだ2つの磁性体層の磁化が逆向きの場合は高抵抗で消費電力が小さい。片方の磁性体に水素吸蔵能を付与しておけば水素吸蔵により磁性ひいては素子の抵抗が変化し水素を検知できるはずである。ハードディスクの読み取りヘッドなどとして用いられているように、その検出感度は非常に高いと考えられる。そこで、磁気抵抗の原理を利用した水素センサーの開発を目的とし研究を行った。これまでに、強磁性体の Co と水素吸蔵能を有する Pd を合金化した Co-Pd 合金薄膜を作製し、構造、電気抵抗、磁気特性について水素曝露の影響を調べ、水素吸蔵による磁化と保磁力の変化を明瞭に観測していた。そこで本年度は、Co-Pd 合金を用いた多層膜による GMR 素子の作製と水素吸蔵による磁気抵抗変化の測定に取り組んだ。

2. 研究内容と成果

マグネトロンスパッタ法を用い、MgO(100)単結晶基板上に強磁性 Fe 層を 10 nm 成膜した後、非磁性層として Au を 2.5 nm 成膜し、最後に Co₇₀Pd₃₀ 水素吸蔵強磁性層を 10 nm 成膜して三層膜を作製した。振動試料型磁力計(VSM)による磁化測定を行い、また、3%H₂ / 97%Ar ガスともにプラスチックバッグに封入し、水素を 1 時間曝露した後に取り出して測定を行い、水素吸蔵による変化を調べた。図 1 に磁化曲線を示す。GMR 水素センサーは2つの強磁性層の磁化を反平行にした高抵抗状態を標準状態とし、水素が曝露されたら水素吸蔵強磁性層の磁化が減弱し抵抗が減少する仕組みである。図 1 の水素曝露前の曲線は、昇磁場時と降磁場時で磁化が異なるヒステリシスを有し、450 Oe 付近で磁化が急激に変化してヒステリシスが消失している。これは 450 Oe 付近で磁化が反平行状態から平行状態に変化したことを意味しており、目的通り反平行磁化状態を実

現できたことがわかった。一方、水素を曝露すると 450 Oe 付近の急激な磁化変化が消失したことから、水素吸蔵により $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{30}$ の強磁性が弱まったことが示唆された。そこで次に磁気抵抗を評価した。メタルマスクを用いてホールバー形状に成膜した三層膜面内に定電流を流しながら、電流と垂直な膜面内方向に磁場を印加し、四端子法により抵抗を測定した。しかし、図 2 に示すように水素曝露の有無にかかわらず大きな抵抗変化が観測され、MR 比はどちらも 0.38% と算出された。水素曝露後、プラスチックバッグから取り出して測定を行うため、測定系に試料をセットするまでの間に吸蔵した水素が放出されてしまっている可能性がある。そこで、磁気抵抗の測定系に水素を導入するセットアップを簡易的に構築したが、水素曝露や配線に問題があり定量的評価が難しかった。現在、水素ガスフロー下および不活性ガスフロー下かつ磁場下での抵抗測定を正確に実施できるよう、測定系の改良に取り組んでいる。

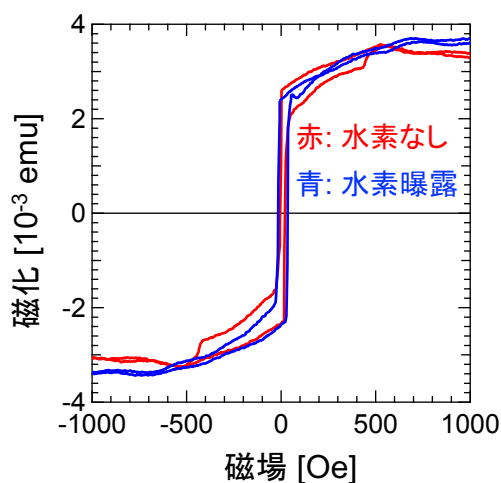


図 1. $[\text{Co}_{70}\text{Pd}_{30}$ (10 nm) / Au (2.5 nm) / Fe (10 nm) / MgO(100)基板] 三層膜の膜面内に磁場を印加した時の磁化曲線。

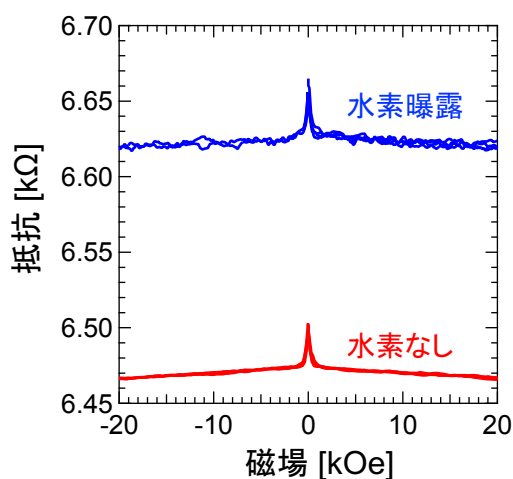


図 2. $[\text{Co}_{70}\text{Pd}_{30}$ (10 nm) / Au (2.5 nm) / Fe (10 nm) / MgO(100)基板] 三層膜の膜面内に磁場を印加した時の磁気抵抗。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

<国際・国内会議>

- ・ 河野佑二、小嶋隆幸、宮町俊生、水口将輝，水素吸蔵による CoPd 合金薄膜の磁気特性変調，第 46 回 日本磁気学会学術講演会，信州大学，2022 年 9 月 6 日～8 日。

<産業財産権>

別紙様式 2 - 2

電気二重層エレクトレットを利用した磁性制御

Control of magnetism by electric double layer electret

小野新平・電力中央研究所・
エネルギートランスフォーメーション研究本部・上席研究員
水口将輝・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、申請者が考案した電気二重層エレクトレット (=材料の界面に異符号イオンを永久電荷として固定したポリマーフィルム) を利用して、磁性材料に電気二重層エレクトレットを貼り付けるだけで接合した磁性材料の界面の電子状態を大幅に変化させる手法を開拓する。電気二重層の作り出す超強電界を利用して、さまざまな材料の新機能の創発を目指すと同時に、その背景に眠るサイエンスの理解と応用展開を進めていく。具体的には、電気二重層の作り出す界面を電子相関由来の新しい機能発現の場として利用するだけでなく、その機能を利用した磁性制御技術を通し、新規イオンスピントロニクスデバイスの創生を行う。

2. 研究内容と成果

イオン液体の電気二重層を用いた電界効果による電子状態制御で、静電的な効果のみを取り出すために、蓄電固体材料である電気二重層エレクトレットを材料に貼り付け、半導体材料および、磁性材料の電子状態を変化させる実験を行なった。一般にイオン液体の電気二重層を用いた電界効果による電荷注入では、条件によってはイオン液体と材料の間で電気化学反応が起きてしまう。したがって、電界効果による電荷注入が静電的な効果なのか、電気化学反応による効果なのかを区別する必要がある。また、電気化学反応が起きると電圧印加による材料の物性制御が不可逆となり、電圧によって材料物性を制御するデバイス応用には適さないことから、電気化学反応を抑えるデバイス設計が必要となる。

1) 電気二重層エレクトレットを用いた材料物性制御

電気二重層エレクトレットは、不飽和結合をもつイオン液体とポリマー材料で作製される。イオン液体とポリマー材料の混合物を電極で挟み、電圧を印加して電気二重層を形成した後に、UV を照射することでイオン液体自体をポリマー材料に直接重合させ、イオンを固定化し、エレクトレットを形成する。

本研究では、陽イオンのみを固定化し、陰イオンが動くことができる電気二重層エレクトレットを半導体界面に貼り付け、半導体界面の電子状態の制御を行なった。半導体として SrTiO₃ 薄膜を用いて、薄膜の上に、陽イオンのみ固定化した電気二重層エレクト

レットを貼り付けた。通常の電界効果トランジスタでは、ゲート電圧を印加することで半導体界面に電荷注入を行うが、今回はソース電極とドレイン電極の間に電圧を印加するだけで、陰イオンがソース電極近傍から排除され、電圧の印加と共に半導体と電気二重層エレクトレット界面に電荷が注入され、チャンネルが形成されることを再現できた。この方法を用いると、電界効果により単一の半導体素子でダイオード特性を出すことができ、新しいエレクトロニクスの可能性を示した。

2) 保護膜による効果

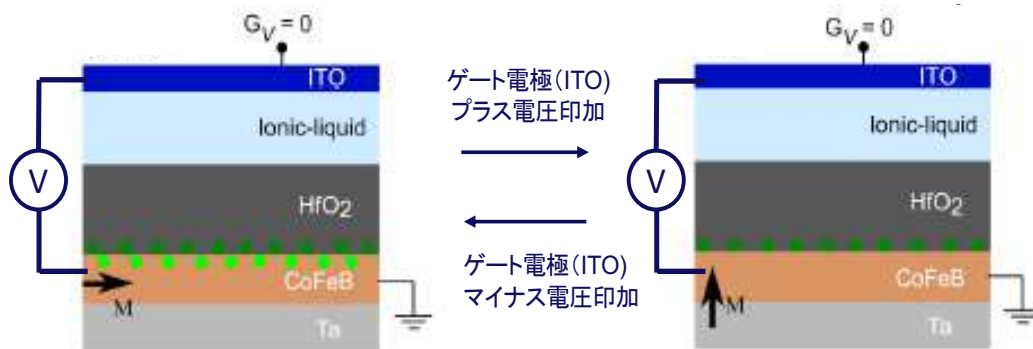


図 イオン液体に電圧を印加することにより、保護膜である HfO_2 中の酸素の移動が起き、 CoFeB 薄膜の面内磁化と垂直磁化を制御することができる。

イオン液体の電気二重層を用いた電界効果は、条件によっては材料とイオン液体の間で電気化学反応がおき、材料の物性が不可逆になるという問題があった。そこで材料の上に酸化物保護膜を積層し、その効果を検証した。

具体的には、磁性材料である CoFeB 薄膜の上に、酸化物 HfO_2 薄膜を保護膜として成膜し、イオン液体による電界効果により、 CoFeB 薄膜の磁性制御を行なった。その結果、イオン液体による電気二重層によって、 HfO_2 中の酸素の移動が起き、イオン液体に印加する電圧で CoFeB 薄膜の電子状態が間接的に制御できることが明らかになった。また、 CoFeB 薄膜の電子状態の変化に伴って、 CoFeB 薄膜の面内磁化と垂直磁化が制御することができ、メモリなどのスピントロニクスへの応用が期待される。

【研究成果の公表状況】

<国際会議>

・ Shimpei Ono, “New iontronics devices using electric double Layer electrets”, Condensed Matter Division of the European Physical Society, 英国マンチェスター, 2022年8月24日.

<国内会議>

・ 小野新平, “電気二重層エレクトレットの新展開”, 第12回イオン液体討論会、宮地楽器ホール, 2022年11月24日

・ 小野新平, “電気二重層エレクトレットの新展開”, 電気化学会秋季大会、横浜みなとみらい, 2022年9月8日

銅イオンを賦活した新規酸化物系蛍光体の探索 Development of novel Cu ion activated oxide-based phosphors

研究代表者 稲熊宜之・学習院大学・理学部・教授
研究所担当教員 小林亮・名古屋大学・准教授

1. 研究目的

ZnS:Cu をはじめ一価の銅イオン Cu^+ をアクセプターとしてドーピングした硫化物蛍光体はドナー-アクセプター発光を示し、数多くの研究がおこなわれている。一方、酸化物系化合物では、Cu をドーピングした場合、硫化物に比べてアクセプターレベルが深いこと、また Cu は通常二価の状態が安定で一価の状態を安定化することが難しいことから、硫化物に比べてその研究例は少ない。しかし、Cu を賦活したリン酸塩が Cu^+ の s-d 遷移に起因し近紫外光励起により青色発光を示すという報告があり、酸化物系化合物は Cu^+ の s-d 遷移に基づく励起・発光を示す蛍光体の母体結晶の候補となり得る。酸化物系化合物において Cu^+ イオンを安定に存在させ、また新たな母体結晶を見出すことができれば、高い発光効率の実現、励起および発光波長の制御が可能になる。本研究では、このような背景を踏まえて、Cu を含む酸化物系蛍光体を探索・合成し、母体結晶中で Cu^+ イオンを安定化する方法を開発するとともに Cu^+ を賦活した酸化物系化合物の蛍光体材料としての可能性について明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

母体となる酸化物系化合物の中で、報告のあるリン酸塩に着目した。これまで、Uehara ら[1]、Wanmaker ら[2]は、Cu を賦活した $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ または $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ が Cu^+ の s-d 遷移に起因し紫外光励起により青色発光を示すことを報告している。この中で Wanmaker ら[2]は Cu を賦活した $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ に対して Zn, Cd, Mg, Al など共添加することにより発光を観測し、発光スペクトルとともに報告している。さらに La を添加することにより $\lambda = 450 \text{ nm}$ の発光を示すと報告しているが、その記述があるのみで詳細は不明である。われわれは、 $2 \text{Sr}^{2+} = \text{La}^{3+} + \text{Cu}^+$ の電気的中性条件に従い 3 価の La の共添加が一価の Cu を安定化し、発光に寄与しているのではないかと仮説を立て、La を共添加した Cu 賦活リン酸ストロンチウム $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ の合成を行い、発光特性について調べた。

試料の合成は固相反応法により行った。 SrCO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、CuO および La_2O_3 を出発原料に用い、 $\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_y(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0 - 0.03$) および $\text{Sr}_{3-y/2}\text{Cu}_y(\text{PO}_4)_2$ ($y = 0.0075$) の組成になるように秤量・混合した。ここで、Cu が一価となるように電気的中性条件から仕込み組成を設定した。混合粉末をペレット成形後、窒素気流中で $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 h 焼成した。粉碎・混合後、ペレット成形し、窒素気流中で $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 - 10 h 焼成した。得られた試料の相の同定を粉末 X 線回折法により行い、発光特性を蛍光光度計を用いて調べた。

得られたすべての試料において、三方晶系(空間群: $R\bar{3}m$)の $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [3]と同様な粉

末 X 線回折パターンが観測された。しかし、 $\text{Sr}_{3-y/2}\text{Cu}_y(\text{PO}_4)_2$ ($y=0.0075$)では、La 共添加試料では観測されなかった Cu^{2+} を含む Sr_2CuO_3 と考えられる不純物ピークがわずかに観測された。

$\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0.005 - 0.03$)の試料において、 $\lambda = 290 \text{ nm}$ の紫外光励起により $\lambda = 445 \text{ nm}$ 付近に極大をもつ青色発光が観測された。この青色発光は、 Cu^+ の s-d 遷移に基づく発光であると考えられる。また、 $x = 0.005 - 0.0075$ 付近の組成で最大強度を示した。図 1 に La を共添加した $\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0.075$)と La 添加していない $\text{Sr}_{3-y/2}\text{Cu}_y(\text{PO}_4)_2$ ($y = 0.0075$)の発光スペクトル(励起波長 $\lambda = 290 \text{ nm}$)を示す。この図からわかるようにLaを共添加した試料は $\lambda = 445 \text{ nm}$ 付近に極大をもつ青色発光を示した。一方、La 添加していない試料では、発光強度が微弱なことに加え

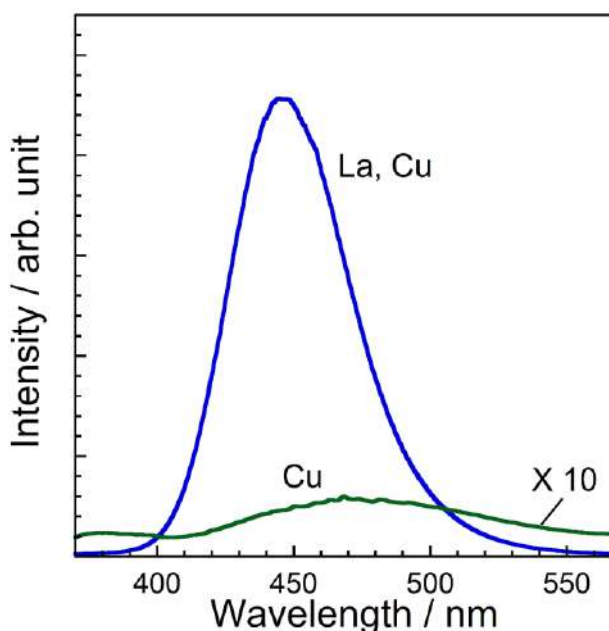


図 1 $\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0.075$)試料(La, Cu)および $\text{Sr}_{3-y/2}\text{Cu}_y(\text{PO}_4)_2$ ($y = 0.0075$)試料(Cu)の発光スペクトル (励起波長 $\lambda = 290 \text{ nm}$) .

て、発光の極大が約 470 nm 付近に現れ、Cu は La を共添加した場合と異なるサイトを占めている可能性が示唆された。このことから、La を共添加することにより Cu^+ が発光に有利なサイトを占有すると考えることができる。

以上の結果から、La 添加は、 Cu^+ を安定化するとともに Cu^+ の占有サイトの制御に寄与している。今後、さらに La 添加の影響を明らかにするとともに、他の酸化物系母体についても検討する予定である。

[1] Y. Uehara, Y. Kobuke, I. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 200-205 (1959).

[2] W. L. Wanmaker, C. Bakker, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 1027-1032 (1959).

[3] K. Sugiyama, M. Tokonami, *Mineralogical Journal*, **15**, 141-146 (1990).

【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

二次元材料から得られるナノマテリアル触媒の表面物性評価

Surface physical properties of nanomaterial catalysts using two-dimensional materials

船津麻美・長岡技術科学大学・物質生物系・准教授

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

申請者は、高比表面積を持つナノマテリアルの合成に注目しており、近年、白金族やそれらの複合化による新しい二次元材料化に挑戦している。特に、酸化物や水酸化物系の貴金属や遷移金属系の二次元材料を利用し、後処理により様々な次元性の材料を利用した電極触媒を作り出し、触媒活性とナノマテリアルとの関係性を理解する方法を検討している。よって、本申請研究においては、二次元材料から得られるナノマテリアルのベースとなるナノシートを利用した各種成膜の表面観察条件検討を目的とした。

2. 研究内容と成果

本申請研究では単層のナノシートを用いる。この材料は厚み数 nm 程度であり、一層のナノシートの特性を引き出すためには、装置の仕様調整が非常に重要になる。この装置の仕様を検討するために、この材料の特性状況を確認した。まず、標準的な特性装置へ利用できるように、多層化した材料での調整法の検討を実施した。今回の検討に使用したナノシートは膜の表裏に長鎖 DS 基が修飾された形を取るため、水と接触させることにより瞬時に積層化する特徴を利用しサンプルとして利用した。このサンプルを各種の成膜手法を利用し成膜化に成功した。その結果、この薄膜は、低角側には底面反射 $00k$ のピークが確認され高い配向性を有する膜が出来ていることが確認できた。そのため構造を維持したまま薄膜化されたことが確認できる。このサンプルの詳細分析を、本年度は長田研究室の FE-SEM を利用させて頂き観察した。この結果より、約 100nm から数 μm 程度の片状物質が緻密に膜化確認された(Figure 1)。更に詳細に分析を進めると、数 nm 程度のシート材料の積層構造が見られ狙い通りの積層化された膜が形成されている状況が確認できた。今後この薄膜を用い、各種触媒特性を今後進めて行く予定である。

【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

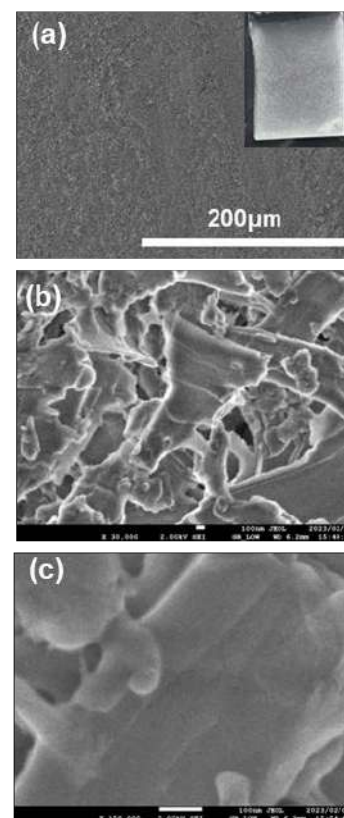


Fig. 1 SEM像
(a) 積層化膜、
(b) 及び(c) 拡大図 (積層構造確認)

Co 基ホイスラー合金を用いた高効率な熱電変換材料の開発

Development of highly efficient thermoelectric conversion materials in Co-based Heusler alloys

重田出・鹿児島大学・大学院理工学研究科・准教授
水口将輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

数多くの Co 基ホイスラー合金は、ハーフメタル特性を有することが知られており、スピントロニクス素子の電極材料として精力的に研究が進められている。また、Ni 基ホイスラー合金が主流であったマルテンサイト変態に起因した強磁性形状記憶効果や磁気熱量効果の研究に関しても、Co 基ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Ga},\text{Si})$ でその効果が初めて発見されたことを契機に、Co-V-(Si,Al) や Co-V-Ga でも報告され、近年、Co 基ホイスラー合金のマルテンサイト変態が注目を集めている。加えて、Co 基ホイスラー合金のバンド構造の特徴から、本質的にトポロジカル物質としてのワイル半金属の候補物質であることが理論的に指摘されており、異常ホール効果や異常ネルンスト効果なども報告されている。

そこで本研究では、ハーフメタル特性を持ち、かつ、マルテンサイト変態や強磁性ワイル半金属であることが期待される Co 基ホイスラー合金に注目し、その熱電変換材料への応用の観点から、合成した Co 基ホイスラー合金の磁気輸送特性や熱電特性を明らかにする。

2. 研究内容と成果

Co 基ホイスラー合金の多結晶試料は、Ar 雰囲気中におけるアーク溶解法により合成した。合成した試料は石英管中に真空封入して、 900°C で 7 日間の熱処理を施した。その後、水中にて急冷を行った。得られた試料は、超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いて 5 K から 300 K の温度範囲および 0 T から 7 T の磁場範囲で磁化測定を行った。次いで、合成した試料の結晶構造を評価するために、GM 冷凍機を備えた極低温 X 線回折装置を用いて、4 K から 300 K の温度範囲で粉末 X 線回折パターンの測定にも取り組んだ。

300 K での粉末 X 線パターンの結晶構造解析から、合成した Co 基ホイスラー合金が室温で高規則度の $L2_1$ 構造であることがわかった。そこで、Co 基ホイスラー合金の磁化の温度依存性 (M - T 曲線) を測定した。100 Oe の磁場下における零磁場昇温 (ZFW) 過程と磁場中冷却 (FC) 過程の M - T 曲線を図 1 に示す。50 K から 100 K の温度領域において明瞭な磁化のヒステレシスが観測された。この磁化のヒステレシスは、1 次の構造相転移に起因すると考えられることから、マルテンサイト変態が期待される。ここで、 T_{M_s} はマルテンサイト変態開始温度、 T_{M_f} はマルテンサイト変態終了温度、 T_{A_s} は逆マルテンサイト開始温度、 T_{A_f} は逆マルテンサイト終了温度と定義した。

図1における磁化のヒステリシスがマルテンサイト変態に起因することを検証するために、極低温 XRD 装置を用いて、粉末 X 線回折パターンの温度依存性を調べた。L2₁ 構造の(220)回折ピーク周辺の粉末 X 線回折パターンの温度依存性を図2に示す。温度を減少させていくと、図1において磁化のヒステリシスが観測された温度領域に対応して、図2の(220)回折ピークが(1)高角側にシフトしていくこと、つまり、格子定数が小さくなっていくこと、(2)100 K 付近から分裂を始めて、温度が減少するに従って、分裂したピークの強度が大きくなること明らかになった。現状では、マルテンサイト相であると考えている低温相の結晶構造の特定には至っていないが、D0₂₂ 構造であると予想している。図1と図2の実験事実から、本申請課題で合成した Co 基ホイスラー合金は、マルテンサイト変態が生じている新規材料であることを明らかにすることができた。ただし、現状では、4 K においても Co 基ホイスラー合金の高規則度 L2₁ 構造の(220)ピークが残っていることから、この Co 基ホイスラー合金は、 T_{Mf} 以下でもオーステナイト相 (L2₁ 構造) とマルテンサイト相 (D0₂₂ 構造) が混在している合金であると言える。

そこで、今後の研究方針としては、Co 基ホイスラー合金の組成を最適化することによって、(1) マルテンサイト変態相の単相化と、(2) マルテンサイト変態温度の制御を試みる。具体的には、X サイトの Co を増加させることによって、キュリー温度を上昇させる。Y サイトの元素を増加させるとともに、Z サイトの元素を減少させることによって、マルテンサイト変態の誘起を促進させることなどが挙げられる。そして、合成した試料のゼーベック効果やネルンスト効果などの熱電特性にも取り組む予定である。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・青島英樹, 重田出, 矢島 健, 山内 徹, 鹿又 武, 上床 美也, 廣井 政彦, “マルテンサイト変態が生じる新規 Co 基ホイスラー合金の探索”, 第13回半導体材料・デバイスフォーラム, 熊本大学黒髪キャンパス (ハイブリッド開催), 2022年10月10日.

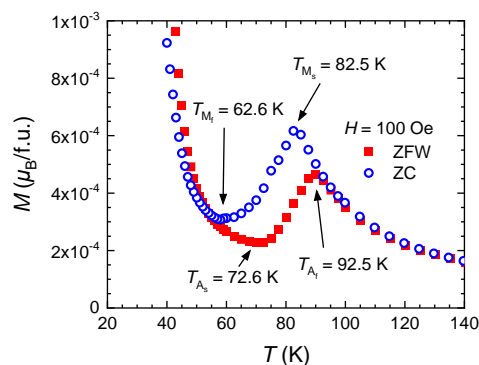


図1 Co 基ホイスラー合金の磁化の ZFW 過程と FC 過程。磁化のヒステリシスは1次の構造相転移に起因すると考えられるため、マルテンサイト変態が期待される。

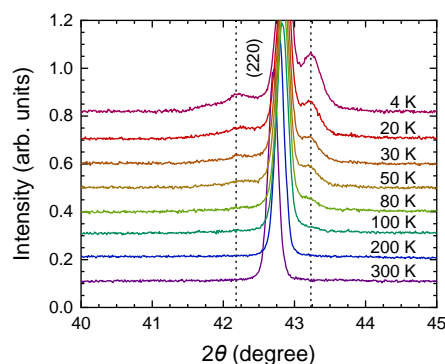


図2 L2₁ 構造の(220)回折ピーク周辺の粉末 X 線回折パターン。100 K 以下で、マルテンサイト変態に起因すると考えられる (220)回折ピークの分裂が観測された。

非貴金属系導電性酸化物ナノシートの作製と 電気化学キャパシタへの応用

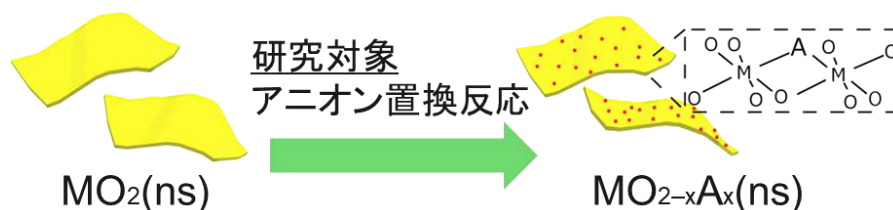
Preparation of non-noble metal oxide nanosheets with high electrical conductivity
and its application to electrochemical capacitor

研究代表者 村松 佳祐・信州大学・先鋭材料研究所・助教（特定雇用）

研究所担当教員 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、電気化学キャパシタの利用範囲の拡大に向け、酸化物ナノシートのアニオン種の制御を通じてナノシートを機能設計する研究構想を提案している。全ての原子が表面に露出したシート状のナノ物質（＝ナノシート）は電気化学キャパシタの電極材料として理想的なナノ材料であるが、これまで高い電子伝導性を有し化学的に安定な酸化物ナノシートは貴金属系（Ru や Ir）酸化物に限定されており、資源量の観点から大量導入には限界があった。そこで、非貴金属元素から構成される導電性酸化物ナノシートの作製に向け、「ナノシート中の骨格アニオンを別のアニオンで置換する組成制御法(Scheme 1)」の開発による酸化物ナノシートの導電性向上を目的とし、研究を推進している。



Scheme 1 本研究課題の研究対象の概念図

2. 研究内容と成果

本研究課題では、電子伝導性の向上したアニオン置換型酸化物ナノシートの合成法確立と電気化学キャパシタへの応用展開を実施する。今年度の研究期間では、アニオン置換の進行する条件を見出すことを目標に掲げ、以下のように合成実験を推進した。

【実験方針】

概念の実証に向けたターゲット物質として、オーミックな導電性を示す MoO_2 ナノシートの結晶骨格中の O を S で置換した酸硫化モリブデン ($\text{MoO}_{2-x}\text{S}_x$) ナノシートの合成を検討している。 MoO_2 と MoS_2 は類似の結晶構造を有しており、 $\text{MoO}_{2-x}\text{S}_x$ のような複合状態の作製は十分に期待できる。アニオン置換の進行には金属-酸素骨格表面への反応物の接近が求められると予想し、 MoO_2 ナノシート分散液に対し硫黄源を添加するスキームをこれまで検討してきたが、反応進行のための加熱条件下でナノシートの分散状態を保つことが困難であった。そこでまずはアニオン置換の進行する条件を見出すために、層状 MoO_2 に対して液相で硫黄源を反応させアニオン置換を試みた。また種々の層状化合物に対しても同様の反応を行った。

【実験方法】

層状前駆体として Na 型層状 MoO_2 、K 型層状 MnO_2 、層状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ をそれぞれ合成した。アニオン置換に用いる硫黄源として、*****非公開箇所*****を選択した(*Chem. Mater.* 2013, 25, 1233.)。高温での反応と硫黄源の加水分解反応性を考慮し、溶媒として****非公開箇所****を選択した。層状前駆体を****非公開箇所****中へ懸濁させ、所定量の硫黄源を添加し、所望の温度・時間で反応させてアニオン置換を試みた。

【実験結果】

まず層状 MoO_2 に対して硫黄源を添加した結果を述べる。200 °C で 1 日間反応させた試料の粉末 XRD パターンは反応前の層状 MoO_2 と一致したことから、バルクレベルでの結晶構造の変化は進行しなかった。また 3 日間まで反応時間を延長しても変化は確認されなかった。この際外表面のみが反応している可能性はあるものの、層状 MoO_2 のアニオンサイト量より過剰量の硫黄源を添加しているため、反応性は極めて低いといえる。よって、今回の実験系では層状 MoO_2 およびそのナノシートに対するアニオン置換は困難であると判断した。

次に他の層状前駆体に対する硫黄源の反応性を検討するため、層状 MnO_2 および層状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に硫黄源を添加した試料の形態や組成を評価した。この際層状 MnO_2 を用いた場合は 200 °C で 1 日間反応させ、層状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用いた場合は****非公開箇所****反応させた(****非公開箇所****)。SEM により生成物を観察したところ、層状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は元の六角板状の形態を保持していた一方で、層状 MnO_2 の表面が微結晶でおおわれていた(Fig. 1)。また、EDS 分析によりいずれのサンプルも S 原子が有意に含まれることを確認した。XRD により結晶構造を評価したところ、層状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ では回折パターンの変化が全く見られなかった一方で、層状 MnO_2 では前駆体由来の回折強度が大幅に減少し、硫化物系の微結晶由来の回折パターンが見られた。これらの結果から、層状 MnO_2 では硫黄源との反応が激しく進行することで結晶内部まで硫化物が析出し、層状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ では外表面近傍のみに硫黄源が反応していると解釈できる。いずれの試料も層状 MoO_2 よりもマイルドな反応条件で置換反応を検討できるため、それぞれのナノシートを分散させた状態でアニオン置換を進行させられる可能性がある。

以上より本年度は層状前駆体に対するアニオン置換を試み、特に層状 MnO_2 および層状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ において硫黄源との反応が進行する条件を見出した。

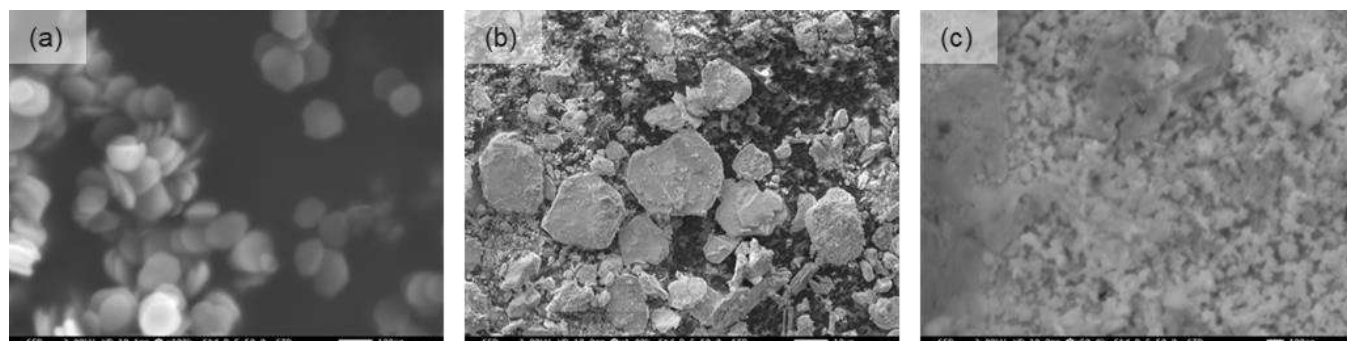


Fig. 1 層状前駆体として(a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、(b), (c) MnO_2 を用いた際の反応後の SEM 像((b) 低倍像、(c) 高倍像)。

【研究成果の公表状況】

該当無し

層状水酸化物ナノ粒子を用いた多元化合物ナノ構造体の作製

Synthesis of nanostructured compounds with multi cations/anions using layered metal hydroxide nanoparticles

樽谷直紀・広島大学・大学院先進理工系科学研究科・助教
平木佑佳・広島大学・大学院先進理工系科学研究科・博士前期課程学生
明石健吾・広島大学・大学院先進理工系科学研究科・博士前期課程学生
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

多元合金、多元化合物のナノ粒子化についての研究が近年盛んである。多元合金ナノ粒子生成については液中プラズマ法、ホットインジェクション法、炭素熱還元法が、多元化合物ナノ粒子生成については溶液中での金属カチオン交換法が報告されている。多元合金に注目すると、液中プラズマ法やホットインジェクション法では金属イオンを原料として還元するため、還元電位の著しく異なる元素同士、例えば $\text{Cu}(0.340 \text{ V})$ と $\text{Al}(-1.68 \text{ V})$ 、からなる合金粒子の合成は困難であり、組成選択に制限がある。一方で炭素熱還元法では、金属成分同士を高温(約 2000 K)で熔融させることで多成分混合が可能だが、熔融状態では界面エネルギーが最小である孤立球形以外への形態制御は極めて難しい。以上のように、多元合金のナノ粒子化における組成選択幅の狭さや構造自由度の低さはいまだ大きな課題であり、合成法発展の余地が大きい。本研究では、多成分系の層状水酸化物(LMH)ナノ粒子を原料とした新規な合金ナノ材料の合成法を模索した。

2. 研究内容と成果

研究代表者は1種あるいは2種の金属元素からなる水酸化物ナノ粒子合成についての知見を既にもっている。本研究では既報をベースに金属5元素からなる多成分 LMH ナノ粒子を合成した。所望の種類・比率で金属塩化物をエタノールに溶解させ、アクリル酸を加えたものを前駆体とした。溶液アルカリ化試薬である酸化プロピレンを加えてナノ粒子生成を促した。金属元素として Mn-Fe-Co-Ni-Al 系を選択した場合には沈降物が生じ、ナノ粒子が生成しないことが明らかになった。一方で、Mn-Fe-Co-Ni-Cu 系では 2.5 nm 、Mn-Fe-Co-Ni-Cr 系では 9.1 nm 、Mn-Fe-Co-Ni-Mg 系では 1.7 nm のナノ粒子が生成していることを小角 X 線散乱 (SAXS) 測定から確かめた。LMH 生成における前駆体である金属イオン種の価数の違いは LMH 溶解度積に大きく影響し、固体生成の速度を支配すると予想される。 Al^{3+} 種は最も溶解度積が小さいためにナノ粒子を生成せず粗大な粒子が得られ、一方で3価イオン種を含まない系では非常に微細な粒子が生成したと考える。次に、得られたナノ粒子分散液にカーボンナノチューブ (CNT) を添加して LMH-CNT 複合体を作製した。この複合体を熱処理すると数 nm 大の粒子が無数に観察された。X 線回折測定や透過電子顕微鏡観察から、これら粒子は金属であること、また

LMH に含まれる金属種がほとんど同じ比率で存在していること、すなわち多元合金ナノ粒子が生成したことが明らかになった。合金粒子の多くは 10 nm 前後で 5 元素すべてを含有していたことに対して、一部の粒子はその大きさが 50–100 nm であり、元素分析によると粒子毎に化学組成に明らかな偏りが生じていた。すなわち 10 nm 程度までナノ粒子化することで相分離を抑制することができたと示唆された。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- N. Tarutani*, S. Kimura, T. Sakata, K. Suzuki, K. Katagiri, K. Inumaru, “Metal Hydroxide Salt Monolayer Nanoparticles: Synthesis, Redox Characterization, and Electrochemical Catalytic Performance”, *ACS Mater. Lett.*, 4, 1430–1435 (2022).
- N. Tarutani*, K. Kawaguchi, K. Katagiri, K. Inumaru, “Effects of Electrophoretic Deposition Conditions on the Formation of Colloidal Crystalline/Amorphous Arrays of SiO₂ Particles”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 104, 456–463 (2022).

<国際・国内会議>

- 平木佑佳, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸啓, 鈴木一正, Ni 系水酸化物塩ナノ粒子の熱還元による合金の合成, 日本ゾル-ゲル学会第 20 回討論会, 慶應義塾大学, 2022 年 7 月 14 日～15 日.
- 明石健吾, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸啓, 有機-無機ハイブリッド水酸化物塩ナノ粒子を用いた多様な非酸化物セラミックスの合成, 日本ゾル-ゲル学会第 20 回討論会, 慶應義塾大学, 2022 年 7 月 14 日～15 日.
- N. Tarutani, S. Kimura, Y. Hiragi, K. Katagiri, K. Inumaru, “Synthesis and Characterization of Nickel-Based Layered Metal Hydroxide Nanoparticles With Surface Modifiers.”, The international Sol-Gel Conference SOLGEL 2022, Lyon, France, 2022/07/24-29.
- N. Tarutani, “Synthesis and Electrochemical Characterization of Monolayered Metal Hydroxide Carboxylate Nanoparticles”, The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, Fukuoka, Japan, 2022/08/03-06.
- 平木佑佳, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸啓, 鈴木一正, “金属水酸化物塩ナノ粒子を用いた多成分系遷移金属合金の合成”, 日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム, 徳島大学, 2022 年 9 月 14 日～16 日.
- N. Tarutani, S. Kimura, Y. Hiragi, K. Katagiri, K. Inumaru, “Synthesis and Assembly of Metal Hydroxide Salt Monolayer Nanoparticles Towards Improved Electrochemical Catalytic Performance.”, Genoa, Italy, 2022/10/19-22.
- N. Tarutani, S. Kimura, Y. Hiragi, K. Katagiri, K. Inumaru, “Synthesis and Characterization of Nickel-Based Layered Metal Hydroxide Nanoparticles With Surface Modifiers.”, The international Sol-Gel Conference SOLGEL 2022, Lyon, France, 2022/07/24-29.

シリカ多孔体の表面修飾とその利用

Functionalization of porous materials and their application

亀井稔之・奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

中西和樹・名古屋大学・未来材料・システム研究所 材料創製部門・教授

1. 研究目的

金属触媒を用いた反応において、不均一触媒は均一系触媒と比較して回収再利用が可能であるというメリットがあるものの、その反応性と選択性が低くなるデメリットがある。

シリカモノリスは貫通孔と細孔の二段階構造により、溶液が内部まで速やかに拡散するため、不均一触媒で問題となる反応性の低下を防ぐことができると考えられる。これまでに、シリカモノリスでパラジウムをオンサイト還元することにより、パラジウムナノ粒子を調製し、これを利用した反応を報告している。しかしながら、金属触媒特有のリーチングにより、回収再利用の回数が限られるなど、さらなる改良が必要であった。本研究では、シリカモノリス表面に金属触媒を安定化できるような配位子を修飾、担持することにより、金属のリーチングをさらに抑えることにより、多様な金属種を細孔内に担持、および保持できるように改良し、これを用いた触媒反応の開発を行う。本研究ではこれまで担持できなかったニッケルをシリカモノリス上に担持することを目的とする。

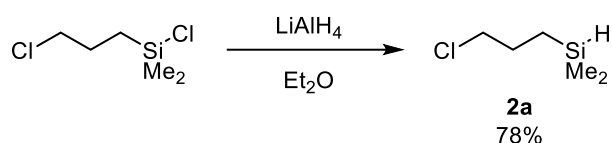
2. 研究内容と成果

ヒドロシラモノリスを調製したのち、通常は取り除くポリエチレングリコールを取り除くことなく硝酸ニッケルを反応させると、硝酸ニッケルはオンサイト還元され、ニッケル(0)粒子へと還元され黒く変色される。しかし、モノリス上のニッケルは非常に酸化されやすく元のニッケル(II)へと酸化されてしまう。さらにこのシリカモノリスをアセトンで洗浄すると、ニッケル塩が洗い落とされることから、ニッケルは本手法ではモノリス上に担持することができなかった。

そこで、シラン上に担持する配位子分子の合成を行った。

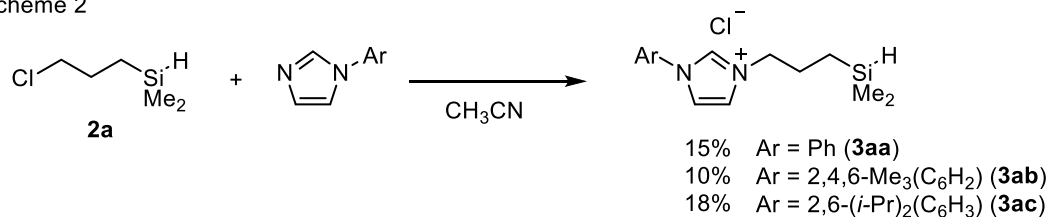
クロロ(3-クロロプロピル)ジメチルシランからに対して、それぞれ3-クロロプロピル基の結合したヒドロシラン **2a** を合成した(Scheme 1)。

Scheme 1



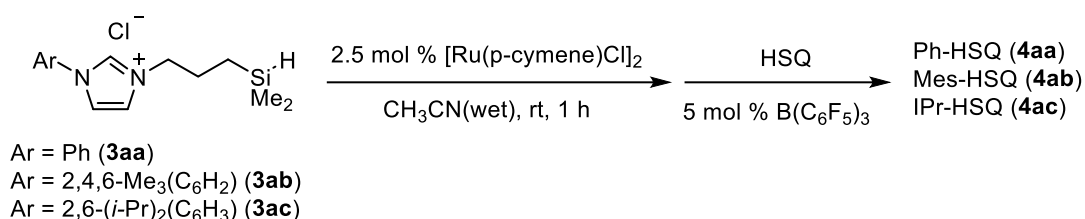
得られた化合物に対して、これに対して各種アリアルイミダゾールを加えることにより、アリアルイミダゾリウム塩へと誘導した。生成物は得られるものの、収率は低いものとなった。ヒドロシランの反応性が高いことが原因であると考えている。

Scheme 2



得られたヒドロシランを[Ru(p-cymene)Cl]₂を用いてシラノールへと変換した。ここでシラノールを単離できなかったため、反応終了後 Ru をセライトろ過にて取り除き、そのまま B(C₆F₅)₃触媒を用いてシリカモノリスへの担持を行った (Scheme 3)。

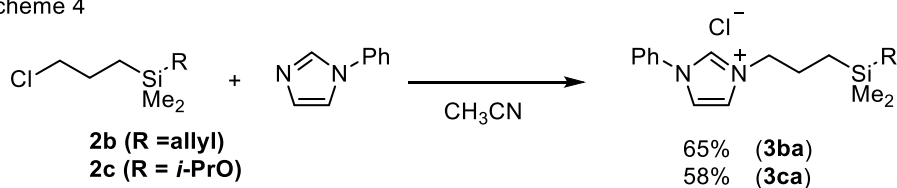
Scheme 3



得られた **4aa-4ac** に対して、硝酸ニッケルをヒドリドシリカと反応させた。未反応のヒドロシリル基が残っており、ニッケルが還元された黒い固体が得られたものの、1分ほど放置すると、担持をしていない時と同様にニッケル(II)の緑色の固体へと酸化されることがわかった。さらにこのヒドリドシリカをアセトンで洗浄したところシリカモノリス上からほぼリーチングしてしまうことが明らかとなり、期待したニッケルの担持には至らなかった。その理由を明らかにするために、**4aa-4ac** に対してフッ化水素を反応させることによりシリカ上の担持配位子を切り出したところ、化合物 **4aa-4ac** に由来する炭素骨格はほとんど得られず、シリカモノリス上に NHC 配位子がほとんど担持されていないことがわかった。配位子 **3aa-3ac** の収率が低いことから、一旦本手法による配位子の担持をあきらめて別法による配位子の担持を試みることにした。

同様に (3-クロロプロピル) 基を持つアリルシラン、イソプロポキシシランを合成した(Scheme 4)。

Scheme 4



担持する配位子が得られたことから、今後シラノールを表面上に有するシリカに対して担持を行い、ニッケル金属がリーチングしないシリカ固体触媒の利用を検討していきたい。

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
寺川 航平・信州大学・大学院機械システム工学分野・M2
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

産業界で広く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、高性能化、耐久性向上の観点から、制御弁の特性は極めて重要である。水圧用スプール弁はアクチュエータの速度、方向、力の制御に用いられるが、作動流体の物理的特徴からキャビテーションが容易に発生し、システム特性の劣化や流量特性の変化、さらには、振動、騒音、壊食が問題となる。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少ない。そこで本研究では、スプール弁の制御開口部を模した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) をパラメータとして、2020 年度は騒音特性を明らかにした。2021 年度は、キャビテーションの発生形態の詳細な観察と、圧力流量特性に関する知見を獲得した。2022 年度は、キャビテーション数の影響を調査し、縦横比によって初生キャビテーション数が異なることを明らかにした。

2. 研究内容と成果

図 1 の水圧回路に図 2 の測定部を設け、測定部内で発生するキャビテーションについて、レーザシート光による断面画像を取得した。噴出口面積はすべて 1.69mm^2 であり、形状は円形、 $AR=1.00, 6.76, 27.0, 38.3$ の 5 つの矩形を対象とした。図 3 に噴出口近傍の噴流断面画像を示す。これは、カメラでの観察時にキャビテーション気泡が確認された最大キャビテーション数における画像である。噴出口が円形の場合、噴出口の縁に沿っ

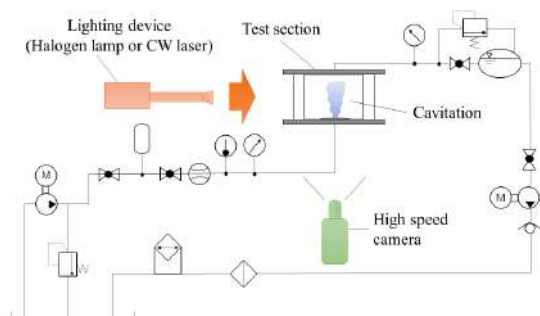


図 1 水圧回路

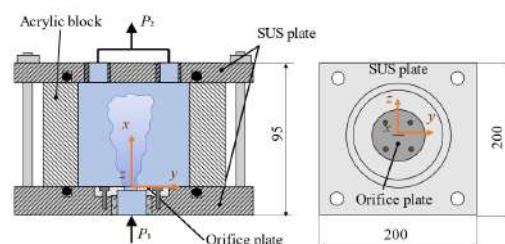


図 2 測定部

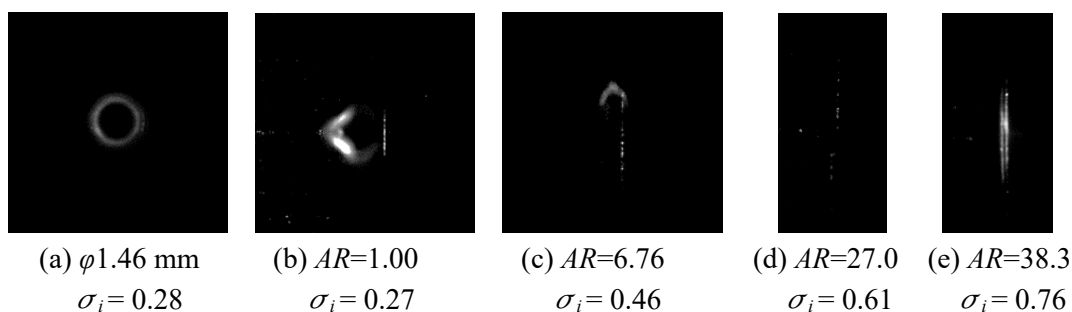
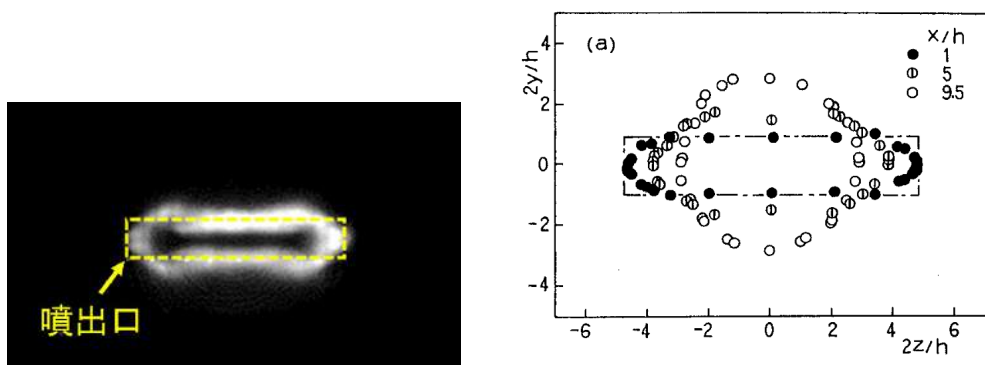


図3 キャビテーション初生時の噴流断面画像（明部がキャビテーション領域）



(a) キャビテーション噴流の断面画像

(b) $AR=4.8$ での半値点の分布^[1]

$AR=6.76$, $\sigma=0.35$, $x/h=0\sim 2$

図4 キャビテーション発生領域と噴流速度分布^[1]との比較

て一様なキャビテーション領域が形成されている。一方、 $AR=1.00$, 6.76 ではキャビテーションの発生領域に偏りがあることがわかる。動画による観察では、キャビテーションの領域は主に角部付近に見られるが時間によっては右側角部から発生することもあり、その発生状況は不規則であった。それに対して、 $AR=27.0$, 38.3 におけるキャビテーションは噴出口長辺の中央付近から常に発生している様子が確認された。また、初生キャビテーション数は噴出口縦横比により異なっており、縦横比が大きくなるほど大きいことが確認され、従前の圧力流量特性で得られていたキャビテーション閉塞により流量係数が低下する傾向と整合していることが確認された。

図4にキャビテーション噴流の断面画像（図(a)）と土屋ら^[1]による空気噴流の x 方向速度分布の測定結果（図(b)）を示す。両結果を比較すると、噴出口角部に対してキャビテーション領域および速度半値点はともに内側になっている様子が確認できる。このことから、速度勾配が大きいせん断層領域でキャビテーションが発生していることが示唆され、乱流渦による局所的な圧力低下がキャビテーションの発生原因の一つであることが改めて確認することができた。

以上より、噴出口縦横比がキャビテーションの初生や様相に影響することが示された。

【研究成果の公表状況】

なし（ジャーナルへの投稿準備中）

別紙様式 2 - 2

STM による γ' Fe₄N 超薄膜の異方的熱磁気効果のその場観察

Direct STM observation of the anisotropic thermomagnetic effect

in γ' Fe₄N ultrathin film

小森文夫・東京大学生産研究所・シニア研究員

Zhang Lei・Suzhou Hengwei Instrument Technology 社 (中国)・President

宮町俊生・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

窒化鉄は Fe₁₆N₂ や Fe₄N の組成比で高磁気異方性や高保持力をバルクで示し、元素戦略の観点から新規永久磁石への応用が期待されている。特に、 γ' 型 Fe₄N の結晶構造を持つ窒化鉄薄膜は室温強磁性が発現するだけでなく、熱電変換効果の一つである異常ネルンスト効果が異方性を示し、熱電変換効率が熱流の方向によって大きく異なることが近年報告されている。 γ' 型 Fe₄N に観測された異方的な異常ネルンスト効果の起源はその構造や電子・磁気状態の対称性の違いに由来すると考えられるが、 γ' 型 Fe₄N の形状が薄膜化・ナノ構造化した際の電子スピン状態についての詳細な研究はこれまで行われていなかった。これまでに我々は走査トンネル顕微鏡 (STM) により Cu (001) 単結晶表面上に成長させた γ' 型 Fe₄N 超薄膜表面の構造と電子・磁気状態を原子分解能で明らかにしてきた。近年では、STM と放射光 X 線吸収分光/X 線磁気円二色性測定 (XAS/XMCD) を組み合わせた研究手法を用いて γ' 型 Fe₄N 原子層をベースに強磁性単原子層を積層したヘテロ薄膜構造界面の磁気結合状態に着目し、 γ' 型 Fe₄N の異方的な電子・磁気状態について調べている。そこで、本研究ではこれまでの研究を発展させ、Cu (001) 表面上の γ' 型 Fe₄N 超薄膜の異常ネルンスト効果の異方性の起源を構造と電子スピンの観点から STM および XAS/XMCD を用いて原子スケールで調べ、新規熱電材料の創製につなげることを目的とする。

2. 研究内容と成果

γ' 型 Fe₄N の異方的な電子・磁気状態を解明するため、今年度も引き続き本研究で使用する STM 装置の整備・改善に取り組んだ。まず、STM 測定系のノイズレベルの低減を目的にアースライン・ノイズを調べた。結果、実験室電源ライン周りのノイズが STM 装置の分解能を低下させていることがわかったため、STM 測定系専用の独立アースラインを設置してノイズレベルの改善を行った。次に、極低温環境下での STM 観察を行うための各種シールド (液体窒素シールド、液体ヘリウムシールド) を設置し、今年度は液体窒素温度での動作確認を行った。また、実験室への液体ヘリウム回収ラインの設計作業に着手し、来年度以降の液体ヘリウム温度での STM 観察のための準備を進めた。

STM 装置および測定環境の整備と並行して、 γ' 型 Fe_4N 原子層をベースに強磁性 Ni, Fe 単原子層を交互積層したヘテロ薄膜構造を作製し、その構造と界面磁気結合状態を STM および XAS/XMCD により調べた。この系では γ' 型 Fe_4N 原子層の窒素原子がサーファクタントとなり相互拡散を抑えながら原子レベルで高品質な界面形成が可能のため、高い垂直磁気異方性を示すことが理論的に予測されている $L1_0$ 型 FeNi 規則合金薄膜の創製につながることを期待される。実験はまず、STM による FeNi 規則合金薄膜の構造評価を行った。成長条件の精密制御により、窒化ニッケル単原子層に Fe 単原子層を約 -100°C で低温蒸着し、その後約 80°C に加熱することにより、Fe/Ni ヘテロ界面における相互拡散を抑えながら、規則配列を向上できることがわかった。次に XAS/XMCD 測定を行い、Fe/Ni ヘテロ界面の磁気結合状態を調べた。先行研究同様、窒化ニッケル単原子層には明瞭な XMCD シグナルは観測されなかったが、Fe 単原子層積層に伴う窒素サーファクタント効果によって系の構造が変化して表面に γ' 型 Fe_4N 単原子層が形成され、Ni XMCD シグナルが現れた。約 80°C での試料加熱により、磁気モーメントや磁気異方性の増大等、磁気特性の改善が確認された。STM 構造観察より明らかとなった、適切な温度での加熱処理による Fe/Ni 界面規則化の促進が要因だと考えられる。

これまでに γ' 型 Fe_4N 原子層の原子レベルでの構造や磁気異方性の起源について明らかにしてきた。今後は γ' 型 Fe_4N 原子層のスピン偏極 STM 分光測定を行い、電子スピン状態の空間的対称性を原子分解能で解明する。そして、得られた結果をもとに電子スピン状態の対称性と異方的な異常ネルンスト効果の相関について調べる。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- “Layer-resolved magnetic moments in N-surfactant assisted FeNi ordered alloy thin films”, K. Kawaguchi, T. Miyamachi, T. Gozliniski, T. Iimori, Y. Takahashi, T. Hattori, K. Yamamoto, T. Koitaya, H. Iwayama, O. Ishiyama, E. Nakamura, M. Kotsugi, W. Wulfhekel, T. Yokoyama, and F. Komori, Jpn. J. Appl. Phys. **61** SL1001 (2022).

<国際・国内会議>

- “Structural and magnetic properties of FeNi and FeCo alloy thin films on Cu(001) grown by nitrogen surfactant epitaxy”, Toshio MIYAMACHI, Hiroki ONO, Yoshitaka UMEDA, Kaishu KAWAGUCHI, Thomas GOZLINSKI, Takushi IIMORI, Kohei YAMAMOTO, Masato KOTSUGI, Wulf WULFHERKEL, Toshihiko YOKOYAMA, Fumio KOMORI, and Masaki MIZUGUCHI, Visual-JW 2022 & DEJI2MA-2, 2022 年 10 月 25-26 日 (国際会議)

<産業財産権>

- 該当なし

環境調和型表面処理技術によるチタン材料の表面高機能化

Surface Functionalization of Titanium Materials

by Environmental-friendly Surface Finishing Technologies

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・博士2年
 劉 珈成・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・博士1年
 日野聖人・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・修士2年
 乗松陽太・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・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

チタン(Ti)材料は軽量且つ高強度であり、優れた耐食性、耐熱性と生体適合性などを持つため、航空機部品、機械部品、医療機器、電池材料など幅広く応用されている。また、チタンの化合物として、酸化チタンは光触媒や太陽電池、窒化チタンと炭化チタンは超硬合金などにも利用されている。しかし、チタン材料は加工性が乏しく、特に表面処理にはフッ化水素酸やフッ化物などの劇物を利用するのが一般的である。本研究では、人体に有害の試薬を使用せずに種々の環境調和型表面処理手法(アノード酸化、電気めっき、交流電析など)を活用し、チタン材料の表面高機能化(次世代高安全性リチウムイオン電池、自己潤滑性機械部品、超硬質耐熱合金膜など)のために、様々の新規な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

2.1 TiO₂-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.1a に示すように、Li⁺および各種有機添加剤を含む各種硝酸系電解液を用い、スマートアノード酸化法により Ti 箔上に細孔直径φ30-80 nm を持つ、導電性ナノポーラス TiO₂-TiN 系複合皮膜を作製した。また、Fig.1.b に示すように、スズまたはモリブデンイオンを含む酸性電解液中に上述のアノード酸化試料を浸漬し、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 系または Mo 系複合めっき膜を電析し、各種複合膜を

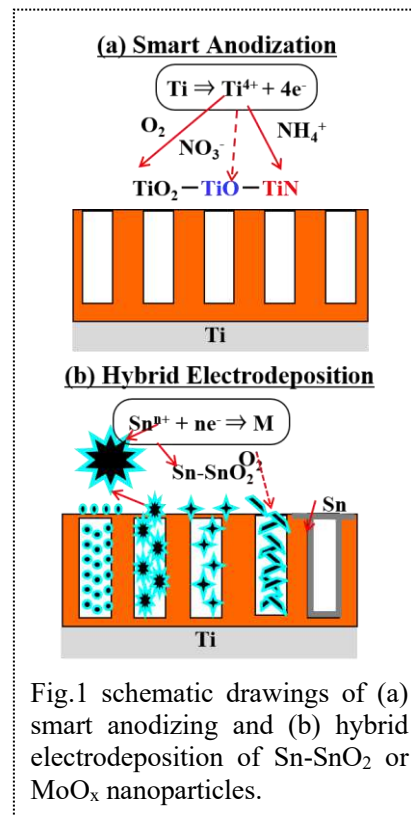


Fig.1 schematic drawings of (a) smart anodizing and (b) hybrid electrodeposition of Sn-SnO₂ or MoO_x nanoparticles.

作製した。

また、XPS および GD-OES 測定により、Sn 系物質は Sn-SnO₂、Mo 系物質は MoO₂-MoO₃-Mo₂N 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 TiO₂-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。さらに、Ti アノード酸化方法を工夫して、高導電性且つ大容量の多孔質 TiO₂-TiO-TiN 皮膜、TiO₂-TiN/Ni-W 超硬質合金膜および TiO₂-TiN/MoS₂ 複合膜も作製することができた。

また、硝酸添加した酸溶液中でのアノード酸化法を活用して、硬質多孔質アルミナ厚膜皮膜の高速形成にも行った。

2.2 XPS 分析装置を活用し、各種複合膜の化学結合状態の同定と解析を行う。

(担当：名古屋大学)

今年度には、XPS 分析装置を利用して、アノード酸化と電気めっきなどにより作製した各種めっき膜と複合酸化皮膜における元素の化学結合状態を分析した。今後、XRD や Raman、UPS などを利用して各種表面処理皮膜の分析に活用させていただきます。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

1. Xuewen Chen, **Song-Zhu Kure-Chu***, Takashi Matsubara, Takehiko Hihara, Hitoshi Yashiro, Masazumi Okido “Fabrication and Electrochemical Performance of TiO₂-TiN/Sn-SnO₂ Composite Films on Ti for LIB Anodes with High Capacity and Excellent Conductivity”, *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9, 2200956 (1-9). 2022 年 7 月 15 日, (<https://doi.org/10.1002/admi.202200956>)
2. Xuewen Chen, **Song-Zhu Kure-Chu***, Takashi Matsubara, Yoko Sakurai, Takehiko Hihara, Minoru Osada, Masazumi Okido, “Tuning the Structures and Conductivity of Nanoporous TiO₂-TiO Films through Anodizing Electrolytes as LIB Anodes with Ultra-high Capacity and Excellent Cycling Performance”, *J. Power Sources* へ投稿した。現在審査中。
3. Jiacheng Liu, **Song-Zhu Kure-Chu,*** Yoko Sakurai, and Minoru Osada, “Fast Formation of Hard Nanoporous Alumina Films on Aluminum in Acidic Solutions Containing Nitric Acid”, *J. Electrochemical Society* へ投稿準備中
4. **Song-Zhu Kure-Chu***, Hikaru Kaai, Xuewen Chen, Jiacheng Liu, Takashi Matsubara, Masazumi Okido, “Facile Fabrication and Electrochemical Characteristics of TiO₂-TiN/MoO₂-MoO₃-Mo₂N Composite Films on Ti for LIB Anode Materials with High Safety and Large Capacity”, *Advanced Functional Materials* へ投稿準備中。

(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。

るものの、酸化コバルトが混在していた。得られた層状コバルト酸リチウムナノ多孔体の粒径はおよそ数百 nm–数 μm 程度であるため、SEM 観察や TEM 観察だけでは多孔体内部の細孔構造を分析することが難しく、そのナノ構造は明らかになっていなかった。そこで本研究では、FIB-SEM を用いてナノ多孔体をエッチングしつつ断続的に SEM 像を取得することで多孔体内部の細孔構造を分析し、3D モデルの作成による可視化を目指してデータの取得を行った。

層状コバルト酸リチウムナノ多孔体に対して、1 μm 四方の範囲に収束イオンビームを照射することで約 5 nm エッチングし、SEM 像を取得した。エッチングと SEM 像の取得を 200 サイクル行うことで、深さ方向約 1 μm 程度に渡って SEM 像を断続的に取得した。その結果、多孔体内部まで規則的なナノ細孔構造が存在することが確認できた (Figure 2)。部分的に細孔壁が連結しておらず途切れた構造も観察され (Figure 2、囲み部分)、三次元構造が均一ではない可能性が示唆された。画像を基にした 3D モデルの作成には成功していないため今後検討を進める。また、元々の酸化コバルトやスピネル型コバルト酸リチウムでも同様の手法で構造を確認し、不連続な空隙がどの過程で形成されているのかを明らかにする。このような細孔構造評価と熱・電気伝導率をはじめとする物性評価を総合することでナノ多孔質熱電変換材料の性能向上について調査を進めていく。

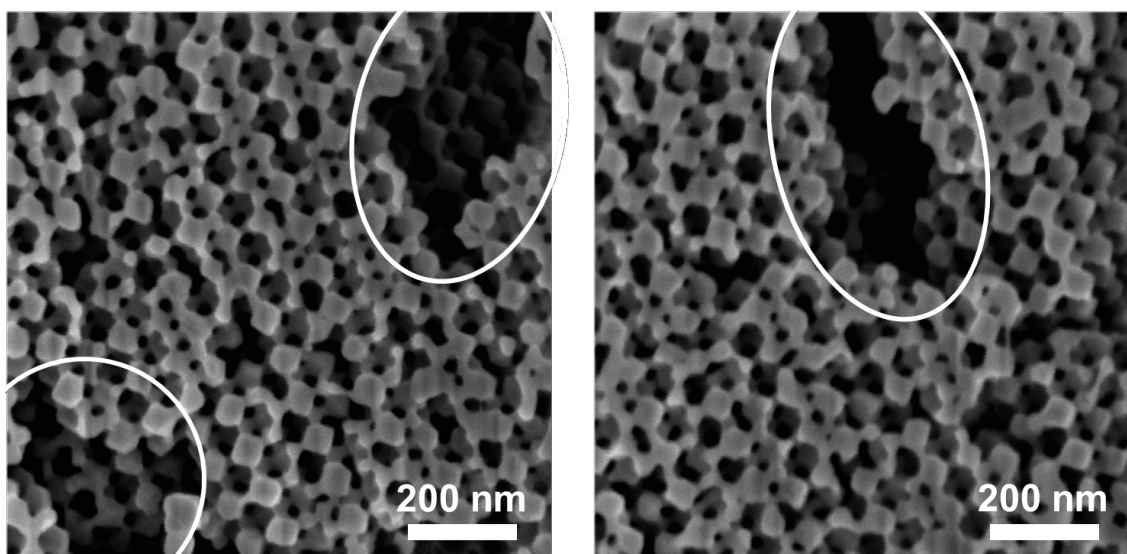


Figure 2. 層状コバルト酸リチウムナノ多孔体の FIB-SEM 像 (左図の状態から約 120 nm エッチングして右図を取得).

【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

酸炭窒化ホウ素蛍光体薄膜の気相成長と光学特性制御

Vapor-phase growth of boron carbon oxynitride phosphor films with tunable optical property

且井宏和・産業技術総合研究所・マルチマテリアル研究部門・主任研究員
原田勝可・名古屋大学・未来材料・システム研究所・客員教授
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

高品質な六方晶窒化ホウ素 (BN) 結晶が高圧合成で作製され、深紫外域での強い発光現象が発見されて以降、広いバンドギャップに由来した電氣的・光学的物性が明らかにされてきた。BN に酸素と炭素を加えた BCNO は、可視帯域のフォトルミネッセンス (PL) を示す希土類フリーな蛍光材料である。BCNO は、これまで主に粉体合成法により作製され、六方晶 BN の積層構造が無秩序化された乱層構造 (t-BN) であることや、B-C-N-O 組成が蛍光特性に著しく影響することが報告されている。本研究は、BCNO の化学気相析出 (CVD) による薄膜プロセスを構築し、その構造や光学特性を明らかにすることを目的とした。申請者らはこれまで、高強度レーザー照射下では単一のアルキルアミノ系原料から均質で緻密な炭窒化ホウ素 (BCN) 膜が簡便かつ高速に気相成長し、酸化雰囲気での熱処理を施すことで PL を発する BCNO 薄膜が形成されることを捉えた。しかしながら、薄膜表面から進行する酸化現象を利用するため組成・構造の均質化や精緻制御は困難であった。本課題では、気相成長過程での酸素ポテンシャルを調整し、BCNO の直接的な薄膜プロセスを構築する。本年度は、成膜条件 (酸化ガスの流量) が微細構造、元素組成、化学結合状態および蛍光特性に及ぼす影響を調べた。

2. 研究内容と成果

縦型のコールドウォール式レーザーCVD装置を用いてBCNO薄膜を合成した。原料にはTetrakis(dimethylamino)diboron (TDMAB, $C_8H_{24}B_2N_4$; Oakwood Chemical)を選定した。TDMABをバブリング式の原料容器内で336 Kに加熱し、その蒸気をArキャリアガス(流量: $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)によりCVD反応炉に輸送した。また、酸化ガスとして乾燥空気(流量, F_{air} : $6.7\text{--}23.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)を別配管から反応炉に輸送した。Si (100)基板(10 × 10 mm, 厚さ 0.5 mm)は反応炉内の加熱ステージ(537 K)に設置した。基材表面にはNd:YAGレーザー(波長: 1068 nm, 最大照射出力 200 W, 照射スポット 15 mm ϕ)を照射し、レーザー強度約 50 Wcm $^{-2}$ のとき成膜温度は1323 Kであった。成膜中の炉内圧力は200 Paとし、成膜時間は900 sとした。得られたBCNO膜の結晶構造と電子結合状態はX線回折法(XRD)、X線光電子分光法(XPS)、吸収端近傍X線吸収微細構造解析(NEXAFS)により調べた。微細組織は、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察

した。蛍光特性は蛍光分光高度計により励起および発光スペクトルを測定した。

$F_{\text{air}} > 13.3 \times 10^{-7} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ で合成した BCNO 膜は紫外線照射下で PL を視認できる薄膜蛍光体であった。 $F_{\text{air}} = 16.7 \times 10^{-7} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ で合成した BCNO 膜の断面 TEM 像を図 1 に示す。厚さ 260 nm の緻密な BCNO 膜であり (図 1(a))、t-BN が形成された (図 1(b))。STEM-EDS による元素分布測定では、B、C、N および O は薄膜中に均質に分布し、偏析や相分離は観察されなかった。NEXAFS 測定における BCNO 膜の B K 端および N K 端の全電子収量軟 X 線吸収スペクトルは六方晶 BN 粉末 (比較試料) と類似した。BCNO 薄膜蛍光体の元素組成は $\text{B}_{0.46-0.47}\text{C}_{0.12-0.14}\text{N}_{0.30-0.34}\text{O}_{0.07-0.11}$ であり、 F_{air} の増加にともない、C および O 組成は増加した。これら BCNO 薄膜蛍光体の PL スペクトル (励起波長: 360 nm) は複数の発光帯 (386、405、430、473、534 および 570 nm) をもち、C および O 組成が比較的高い薄膜では長波長帯 (534 および 570 nm) の発光強度が高い傾向が得られた (図 2)。このように本年度は、アルキルアミノ化合物原料と酸化ガスを用いたレーザー-CVD 法により BCNO 薄膜の合成に成功し、酸化ガスの流量が B-C-N-O 組成や PL スペクトルに及ぼす影響を明らかにした。

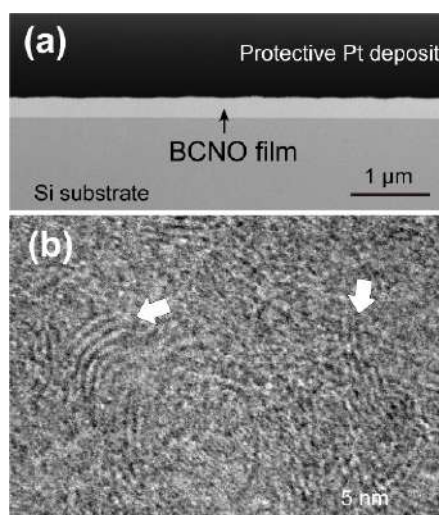


図 1 BCNO 膜の断面 TEM 明視野像 ((a): 低倍率、(b)高倍率像)

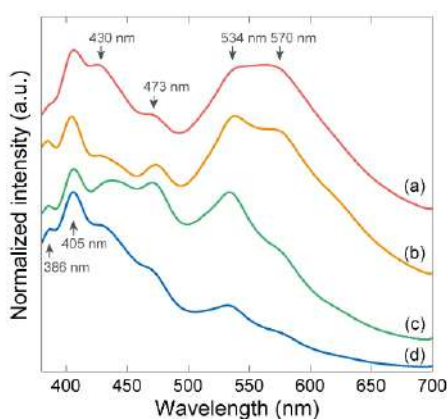


図 2 BCNO 膜の PL スペクトル; $F_{\text{air}} =$ (a) 13.3, (b) 16.7, (c) 20.0, and (d) $23.3 \times 10^{-7} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$.

【研究成果の公表状況】

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

- ・ 且井宏和, 原田勝可, 劉崢, 近藤直樹, 堀田幹則, Preparation of boron carbon oxynitride phosphor films with compositional and spectral tunability by chemical vapor deposition, Ceramics International, 48・20, 31016-31022 (2022-10 月).

<国際・国内会議>

- ・ 且井宏和, 堀田幹則, 原田勝可, 下田一哉, レーザーを援用した化学気相析出による非酸化物セラミックスの構造と機能, 化学工学会 2022 年第 53 回秋季大会, 信州大学, 2022 年 9 月 14 日~16 日.
- ・ 且井宏和, 薄川隆太郎, 堀田幹則, 原田勝可, 下田一哉, 近藤創介, レーザーを援用した化学気相析出による非酸化物セラミックスの構造と機能, 先進セラミックス第 124 委員会第 169 回会, 早稲田大学, 2022 年 9 月 27 日.
- ・ 且井宏和, 原田勝可, 熊谷純, 劉崢, 堀田幹則, 化学気相析出による酸素と炭素を含有する窒化ホウ素系薄膜の構造と蛍光特性, 2022 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, オンライン, 2022 年 12 月 3 日.

光触媒を用いる実用的合成へ向けた反応機構解析 Reaction mechanism analysis for practical synthesis using photocatalysts)

吉田寿雄・京都大学・人間・環境学研究科・教授
吉田朋子・大阪公立大学・複合先端研究機構・教授
Lee Gunik・名古屋大学・大学院工学研究科・M1
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

第1級アミンは医薬・農薬・機能性材料・樹脂の合成のための中間原料として広範囲に使用されるがその合成は容易ではなく、副生物を生成せずかつ簡易な合成手法の開発が望まれている。研究代表者らは、アンモニア水を窒素源としてアルケンから第1級アミンを高収率(≧93%)で与える光触媒的ヒドロアミノ化反応を見出した¹。本研究では、この発見を光触媒的有機合成反応の実用化への第一歩であると考え、光触媒とアンモニアを用いた新規で高効率・高収率な第1級アミンの合成反応の詳細を解析することを目的とする。

2. 研究内容と成果

Acetonitrile (AcN): 1.0 mL; アンモニア水: 28%, 0.4 mL; Pt/ST-01: 37.5mg の系にスピントラップ剤として DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline -N-oxide : LABOTEC)を 60 μmol (6.8 μL)を加えた試料を Ar 雰囲気下のパイレックス試験管中で光照射 (超高压水銀灯 + UV31 cut filter) し、照射懸濁液を極性溶媒試料の ESR 測定に適用できる幅 10 mm の平面石英セルに導入した後、TM キャビティーで ESR 測定を室温で行った。

測定開始直後、アミドラジカル ($\cdot\text{NH}_2$) の DMPO スピンアダクトを主とする ESR スペクトルを確認できたが、時間経過と共に信号強度は低下し (図 1), 測定開始後 40 分で信号が見られなくなった。その原因を探るため、溶液系を単純化して検討を進めた。28%アンモニア水 1.4 mL に DMPO のみを加えた系では、光照射をしなくても $\cdot\text{NH}_2$ -DMPO の大きなバックグラウンド(BG)信号が観測され、その強度は ESR 測定開始後 30 分後には開始時の 18%に減少した。2.8%アンモニア水に薄めると、その信号強度は一定で時間変化しなくなった。その後、2.8%アンモニア水 0.4 mL と AcN 1.0 mL の混合溶媒に DMPO を加えたところ、BG 信号強度は、2.8%アン

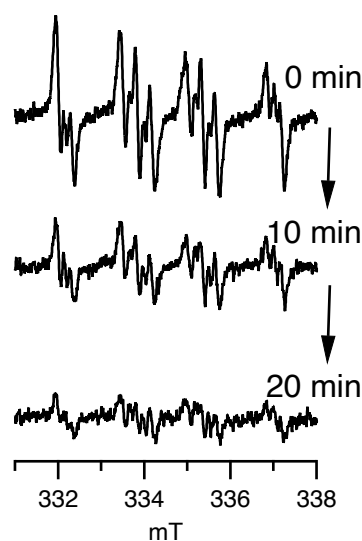


図 1 DMPO を添加した光触媒反応系の ESR スペクトル。詳細は本文参照

モニア水 1.4 mL の場合の約 30% となり、混合溶媒のアンモニア水の占める体積にほぼ比例して $\cdot\text{NH}_2\text{-DMPO}$ の BG 信号の強度が定まる事がわかった。この系に Pt/ST-01: を 3.75 mg 加えた懸濁液を光照射して測定したところ、 $\cdot\text{NH}_2$ ともう 1 種類のラジカルの DMPO の 2 つのアダクトの信号が観測された (図 2)。もう 1 種類のラジカルとしては、AcN が酸化されてプロトンが外れて生成した $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ の可能性が高い。 $\cdot\text{NH}_2\text{-DMPO}$ と $\cdot\text{CH}_2\text{CN-DMPO}$ のシミュレーションスペクトル (図 2 下 2 つ) の和が上から 2 つめのスペクトルになるが、これは最上段の実測スペクトルをよく再現している。Pt/ST-01 表面で一電子酸化されたアンモニアからプロトンが脱離し、還元サイトで還元されて $\cdot\text{H}$ の生成が期待されるが、 $\cdot\text{H-DMPO}$ のスペクトルは観測されなかった。他のラジカルの場合として $\cdot\text{H}$ と DMPO との反応速度が遅いのかどうかは今後検討していく必要がある。

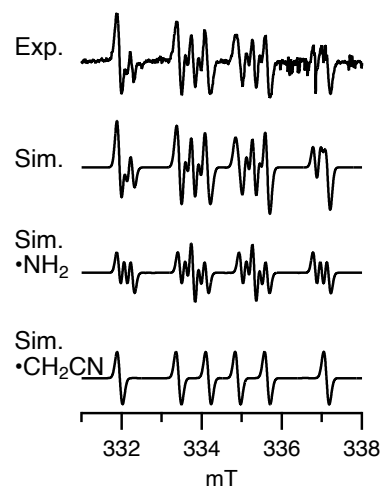


図 2 DMPO を添加した光触媒反応系の ESR スペクトル。詳細は本文参照

Pt/ST-01 存在下で光照射して観測された $\cdot\text{NH}_2\text{-DMPO}$ と $\cdot\text{CH}_2\text{CN-DMPO}$ の信号は、時間経過と共にその強度が減少して観測されなくなった。その減衰速度は、系に加える Pt/ST-01 量に依存することから、生成したスピンアダクトが Pt/ST-01 に吸着されて信号が観測されなくなる事がわかった。添加する Pt/ST-01 量を 1/100 まで下げてもその吸着は抑制できなかったため、DMPO を用いてこの反応系の詳細を明らかにする上では、Pt/ST-01 に吸着されたスピンアダクトを脱着させて溶液中に戻す必要があり、それに適した溶媒を探していく必要がある。

また、DMPO は $\cdot\text{NH}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ などの小ラジカル分子のトラップ剤としては反応性も高くそのスペクトルの解析も容易であるが、有機ラジカル (例えばアルキルラジカル) のトラップをする場合、有機ラジカルが存在する α 炭素に結合する α 水素は、DMPO のスピンアダクトでは γ 水素となってしまうため、その超微細結合定数の情報が得られない場合が多い。その点では、DMPO よりも NO 部位に直接ラジカルが結合してスピンアダクトになる DBNBS (3,5-dibromo-4-nitrosobenzenesulfonate sodium salt) というトラップ剤の利用が、第 1 級アミンとの反応相手となる芳香族アルケンのラジカルを調べる上でも重要になってくると思われる。

今後は、DBNBS を含めた DMPO 以外の他の 5 種類のトラップ剤 (DBNBS, PBN, 4-POBN, M4PO, MNP) を試すほか、触媒に吸着したスピンアダクトを脱着できる溶媒を探して第 1 級アミンの合成反応の詳細を解析する予定である。

ⁱ S. Park, J. Jeong, K. I. Fujita, A. Yamamoto and H. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 12708.

ヘテロ数層グラフェンの局所構造観察

Local structure study of few-layer hetero graphene

田中悟・九州大学大学院工学研究科・教授

ビシコフスキー アントン・九州大学・大学院工学研究院・助教

小森文夫・東京大学・物性研究所・教授

宮町俊生・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

グラフェンはその特異なディラック電子状態に由来して高い電気伝導を示すことから次世代超高速・省電力デバイス材料として期待されている。しかし、デバイス応用のためにはグラフェンへのバンドギャップの導入が課題となっており、これまでにグラフェンバンドギャップ制御に関する多くの研究が基礎・応用の両面から行われてきた。バンドギャップ導入手法としてグラフェンのナノリボン化は有望な手法の一つであるが、グラフェンナノリボンを高集積かつ規則配列させることはこれまで困難であった。これまでに我々は SiC 熱分解法により生成されるグラフェンに着目し、ツイスト 2 層グラフェンや金属インターカレートグラフェン等、ナノスケールでの構造制御による機能性グラフェンの創製研究に取り組んできた。そこで本研究では微傾斜 SiC(0001) 基板を熱分解して形成したマクロファセット上にグラフェンを成長させ、その構造と電子状態、(バンドギャップ) を走査トンネル顕微鏡 (STM) による原子分解能構造観察/分光測定によりミクロに解明することを目的とする。

2. 研究内容と成果

高い空間分解能およびエネルギー分解能で STM 観察を行うため、まず STM 装置および測定系 (コントローラー) のノイズ対策を行った。実験室の電源ライン周辺のノイズが STM 装置の影響を及ぼしていることが明らかとなったため、STM 測定系のアースラインを独立させノイズレベルを改善した。また、極低温 STM 測定を行うために必要な液体窒素および液体ヘリウム用の輻射シールドを設置し、今年度は液体窒素温度での STM 観察を行った。また、来年度に実施予定の液体ヘリウム温度での STM 観察に向け、液体ヘリウム回収ラインを実験室に設置するための作業に着手した。

STM 装置の整備作業と並行して、微傾斜 SiC(0001) マクロファセット上のグラフェンの構造と電子状態の膜厚依存性を調べた。グラフェンを成長させる下地基板として [1-100] 方向に 15° オフした 6H-SiC(0001) を用い、Ar 雰囲気中で約 1500°C で 20-30 分間、熱分解を施すことによってマクロファセットの形成および単層グラフェンを作製した。STM および低速電子線回折法 (LEED) による構造評価から、微傾斜 6H-SiC 基板表面は熱分解によってグラフェンが成長する過程で表面ステップ・バンチングを起こし、平

坦な領域（テラス領域）と約 27° 傾斜したマクロファセットを形成することがわかった。さらに、マクロファセット上には約 1.7nm 幅のフリースタANDINGなグラフェンナノリボンと約 1.7nm 幅の下地 SiC と結合したグラフェン（バッファー層）からなる周期構造が高密度に存在することが明らかとなった。次に、マクロファセット上の STM 分光測定を行い、観測された周期的なグラフェンナノリボン/バッファー層の局所電子状態を調べた。結果、グラフェンナノリボン/バッファー層の周期構造にあわせて分光スペクトル形状の変調し、特にグラフェンナノリボンにおいては 0.4-0.5 eV のバンドギャップが形成されていることがわかった。また、高エネルギー研究機構・フォトンファクトリー BL13B にて同試料の角度分解光電子分光測定を行い、マクロファセット上のグラフェンのマクロ電子状態を調べた。結果、約 27° 傾斜したマクロファセット上のグラフェンナノリボンに由来するグラフェンレプリカ・バンドが観測され、作製した試料の均一性が確認された。

今後は STM による構造と電子状態評価に加えて同試料のラマン顕微分光測定を行い、ミクロ、マクロの両面からグラフェンナノリボンの品質や機能性について明らかにしていく予定である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- “Formation of graphene nanoribbons on the macrofacets of vicinal -SiC(0001) surfaces”, K. Fukuma, A. Visikovskiy, T. Iimori, T. Miyamachi, F. Komori, and S. Tanaka, Phys. Rev. Mat. **6**, 124003 (2022).

<国際・国内会議>

- **Anton Visikovskiy, Satoru Tanaka, Discussion on 1D strain field induced flat bands in graphene and related pseudomagnetic fields**, 23a-B202-11, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022 年 9 月 23 日.
-
- 今村 均, 田中 夏帆, 飯盛 拓嗣, 中辻 寛, 宮町 俊生, 小森 文夫, ビシコフスキー アントン, 田中 悟, 「4H-SiC m 面上のグラフェン周期リップル構造」, 23a-B202-12, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022 年 9 月 23 日.

<産業財産権>

該当なし

ナノシートの自在配列による高性能ペロブスカイト太陽電池の開発

Development of high-performance perovskite solar cells using nanosheet assembly

塚越一仁・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・MANA 主任研究者

王 映樵・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・NIMS ポスドク研究員

長田 実・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

有機無機ペロブスカイトに代表されるハイブリッド材料は、化学組成・構造の制御性、フレキシブル性、大面積化、低コストなど様々な利点を有しており、新しい電子デバイス、太陽電池としての応用が期待される。応募者らは、最近、可視発光 Si 量子ドットをペロブスカイト膜上に塗布するだけで、有機無機ペロブスカイト多結晶膜が吸収できないUV領域を吸収し、太陽電池効率が大幅に向上することを報告している。本研究では、ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率を目指した新しい試みとして、名大グループの無機ナノシート技術との融合により、有機無機ペロブスカイトの完全結晶化と高効率光機能集積系の開発を目指す(図1)。名大グループと共同でSiナノシートの開発し、ナノシートをテンプレートした自在結晶配列により、有機無機ペロブスカイトの完全結晶化を実現する。さらに、可視発光 Si ナノシートのヘテロ集積により、光電効果アシスト効果(ダウンコンバージョン)、光全反射効果を実現し、有機無機ペロブスカイト太陽電池の新規特性制御手法の開拓を狙う。

2. 研究内容と成果

塗布にて、強力な自己組織化を發揮し多結晶化する有機無機ペロブスカイト膜に着目して、ナノシートとの組み合わせを検討している。これまでに、配ナノシートを二液界面形成法で作製してナノシートとして使用し、配位ナノシートと有機無機ペロブスカイトを組み合わせ膜を作ること検討してきた。強力な自己組織化特性を有する膜の場合、下地や異物添加にて、結晶化条件が整わず、

2次元(2D)原子膜による機能素子開拓

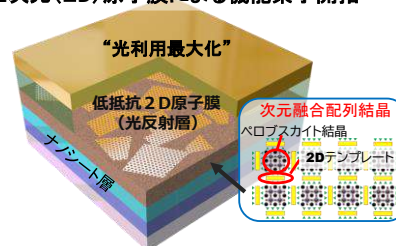


図1. 配位ナノシート薄片と有機薄膜を組み合わせた機能素子のコンセプト。有機無機ペロブスカイト膜と組み合わせることで、結晶性の向上や光変換効率の向上などを試みる。

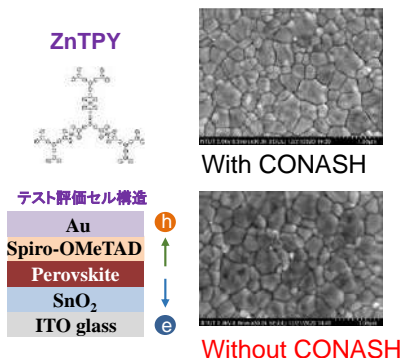


図2. 配位ナノシート薄片とペロブスカイト膜との組み合わせ検討。有機無機ペロブスカイト溶液の光電流特性の向上を確認した。

結晶サイズが小さくなることもあり、組み合わせることが必ずしも素子特性を高めることにはならない。配位ナノシートの有無でのペロブスカイト膜の結晶化をまず検討したところ、結晶サイズには大きな崩れや拡張は見つからなかった。一方で、ナノシートの効果で光変換機構は効率が明確に向上し、再現性良く高効率を得られるようになってきている。この場合、ナノシートとペロブスカイト結晶との電荷移動の効率化が生じている可能性を検証しており、さらに効率を向上させるナノシート探索への知見が得られる可能性が高い。ここで2つの課題が明確になった。1つ目は、ナノシートをペロブスカイト下地として使用

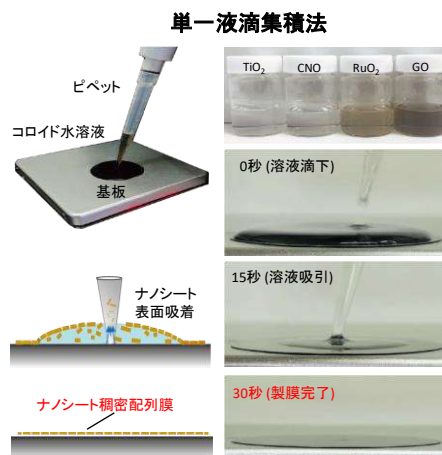


図3. 長田グループで開発したピペット成膜法。ピペットからの溶液滴下と吸い取りの速度と溶液濃度の調整によって、単層膜の細密形成と孤立形成を調整して造ることが出来るようになった。

するための基板表面塗布である。これには、長田グループで独自に開発されたピペット成膜法が有効である。この方法でナノシートを基板表面に細密形成することを進めている。従来、ピペット法は無機ナノシートの成膜法として開発されたため、配位ナノシートのような有機系で壊れやすいナノシートに対しての成膜が進められている。また、2つ目の課題として、これまでに開拓された無機や有機のナノシートが多様多様であり、導電性や光応答特性の選択が最適化が必要である。これに対して、従来の加工法としては、電子ビーム露光法が主流で

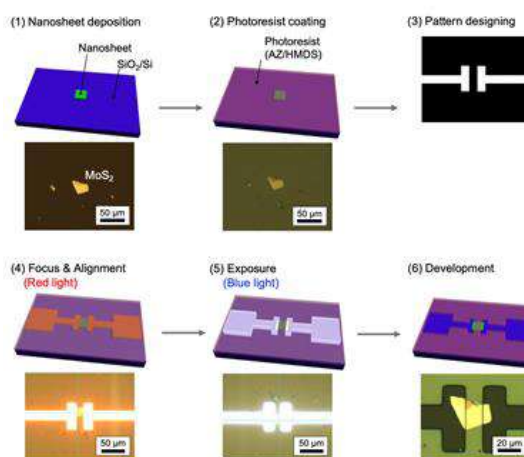


図4. ナノシート薄片への電極形成として、ナノシートにダメージを入れずに素子構造を作る方法を開発。光露光装置に自在電極構造を入力することで、基板上で分散した自由形状のナノシートに容易に電極が作れるようになった。

あるが、20–100keV に加速した電子ビームがナノシートに直接照射されるために、加工ダメージが問題となっていた。本研究の一環にて、多種のナノシートを形成し、これにダメージレスで電極を作製して、電気特性を特定する手法を開発した（図4）。本方法は、我々の研究だけでなく、他研究者へ技術を提供して、関連研究の推進に大いに貢献している。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> ”Damage-free LED lithography for atomically thin 2D material devices”, Yue Shi1, Takaaki Taniguchi, Ki-Nam Byun, Daiki Kurimoto, Eisuke Yamamoto, Makoto Kobayashi, Kazuhito Tsukagoshi, and Minoru Osada, 投稿中

<国際・国内会議> ・なし

<産業財産権> ・なし

エアロゲルを基材とする高性能断熱材料の開発

Development of thermal superinsulating materials based on aerogels

金森主祥・京都大学・大学院理学研究科・助教
中西和樹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
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。しかしながら力学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力学強度や柔軟性を改善するためエアロゲル微粒子を用いたコンポジット型断熱材を作製し、その基本的な構造・物性評価を行った。特に、前年度の研究結果を受け、さらに高い断熱性を有する試料を作製するために真空脱気を用いた検討を行った。

2. 研究内容と成果

用いたエアロゲル微粒子（1 mm 径に分級されたもの）は、メチルトリメトキシシランを主な出発物質とするゾル-ゲル法と常圧乾燥により作製されたものである（ティエムファクトリ株式会社製）。前年度は、このエアロゲル微粒子を2種類のバインダー、すなわち軽量粘土（塩化ビニリデン樹脂、糊剤、活性剤、水を含む）および TEMPO 酸化セルロースナノファイバーを用いて結着し、特に前者において $27.2 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ という低い熱伝導率を得た。しかしながら電子顕微鏡観察により、混練時に生じたと思われるサブミリメートルスケールの大きなボイド（空隙）が存在することがわかった。このような大きなボイドは熱伝導率上昇の原因となるため、本研究ではこれを減少させるため真空脱気を行う試みから開始した。すなわち、エアロゲル微粒子と軽量粘土を体積比 4:1 で混合し、自転・公転式ミキサー（あわとり練太郎 ARE-310, 株式会社シンキー製）を用いて混練・脱泡した。その後、得られたスラリー状混合物に対し室温下で減圧を行った。この操作により試料は膨張し、徐々に気泡が除去されることが期待されたが、軽量粘土に含まれる界面活性剤により安定化された気泡は除去されることがなく、膨張したままの試料しか得ることができなかった。次に、界面活性剤を含まないバインダーとして紙粘土（パルプ、無機糊剤、水を含む）を用いて同様の実験を行ったところ、減圧下において試料の顕著な膨張はみられなかった。脱気後の試料を樹脂製成形容器に移し、 60°C において 24 時間乾燥硬化を行ったところ、顕著に収縮・ひび割れが生じた。さらに、酢酸ビニルの水性エマルジョンである木工用ボンド（コニシ株式会社製）を用いて同様の検討を行ったところ、真空下における脱気過程において試料は一時的に膨張するものの次第に気泡が抜けていくため再び収縮し、脱気後には低粘度のスラリー状となっ

た。これを前述と同様に硬化させたところ、良好な強度をもつ硬化物（大きさは $110\times 110\times 6\text{ mm}^3$ 程度）が得られた。

この試料および真空脱気を行わずに作製した試料における熱伝導率を熱流束計（HFM436, Netzsch 製）により求めた。35 °C および 15 °C に設定した 2 枚の熱板に挟み、熱流束を測定することにより 25 °C における熱伝導率を得た。真空脱気を行った試料はポリスチレン（PS）ケース（肉厚 2.0 mm）に密着していたため、PS 板に密着した状態で測定を行ったところ熱伝導率は $32.8\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ となった。熱伝導率の逆数である熱抵抗について可成性が成り立つため、PS 樹脂の熱伝導率を $120\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ としてコンポジット試料部のみの熱伝導率を求めたところ $26.6\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ という値となり、前年度作製した試料よりもやや低いことがわかった。また、真空脱気を行わずに作製した試料においては $28.6\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ となりやや熱伝導率は高いことが確認された。

図 1 に、両試料における電子顕微鏡像を示す。真空脱気を行った試料(a)ではサブミリメートル領域におけるボイドが比較的少ないのに対し、真空脱気を行わなかった試料(b)では多くのボイドが観察された。気相における熱伝導に寄与する大きなボイドが減少したため熱伝導率が減少したと考えられる。両試料の密度を試料サイズと重量から測定したところ真空脱気を行ったものは 0.30 g cm^{-3} 、行っていないものは 0.24 g cm^{-3} であり、よりボイドが少ない前者の方が高密度であった。2 mm 径エアロゲルグラニューールを不織布バッグに充填（バインダーなし）した試料の熱伝導率は $22\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 程度であることがわかっており、バインダーを含む試料としては比較的低い値が得られたと考えている。しかしながら、熱伝導率が $20\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 程度のフェノールフォームや、2-3 $\text{mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 程度の真空断熱パネル（VIP）も市販されていることを考えると、エアロゲル粒子を利用したコンポジット試料の機能的・経済的メリットを十分に見出せる試料を得ることは難しいと考えられる。

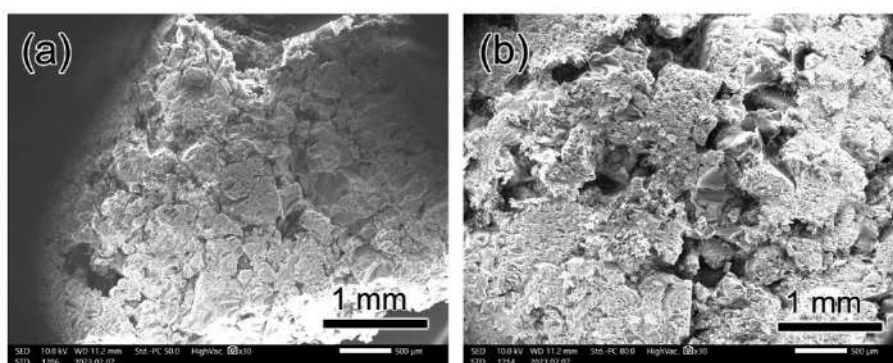


図 1 PMSQ エアロゲル粒子と酢酸ビニルエマルジョンを用いて作製したコンポジット試料。(a) 真空脱気を行ったもの、(b) 真空脱気を行っていないもの。

【研究成果の公表状況】

特になし

Cu(001)表面上の Pd 薄膜における量子井戸状態と水素吸蔵特性

Quantum-well states and hydrogen-absorption properties

of Pd thin-films grown on a Cu(001) surface

中辻寛・東京工業大学・物質理工学院・准教授

小森文夫・東京工業大学・物質理工学院・特別研究員

宮町俊生・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

パラジウム (Pd) は水素吸蔵金属として優れた触媒機能を示し、実用化に向けて水素吸蔵特性を向上させるため長年研究が進められている。中でも、水素吸蔵反応における律速段階である Pd 表面からバルクへの水素原子の拡散の反応速度を改善するため、表面合金化、ナノ構造化、結晶表面原子配列制御等、表面構造制御による水素吸蔵特性の向上が試みられてきた。しかしながら、表面への吸着確率と、表面の局所電子状態密度や格子歪との相関には未だ不明な点が多い。そこで、本研究では Pd 薄膜を Cu(001) 単結晶表面上に作製し、その表面構造と電子物性を走査トンネル顕微鏡 (STM) により原子分解能で明らかにして水素吸着・吸蔵のメカニズムの知見を得ることを目的とする。Pd 薄膜の量子井戸状態を形成すると先行研究によって報告されており、膜厚の違いに伴う格子歪と表面電子状態の変調が水素吸蔵特性に及ぼす影響に着目して研究を進める。

2. 研究内容と成果

STM による Pd 薄膜の構造と電子状態の高分解能観察を行うため、まず STM 測定系のノイズレベルの低減に取り組んだ。実験室のアースライン・ノイズを調べた結果、電源ライン周辺のノイズが STM 装置の分解能を著しく低下させていることが明らかになったことから、STM 測定系専用の独立アースラインを新たに設置してノイズレベルの改善を行った。次に、極低温環境下での STM 観察を行うため輻射シールド (液体窒素温度、液体ヘリウム温度) を設置し、今年度は液体窒素温度での STM 動作確認を行った。また、液体ヘリウム温度での STM 観察に向け、実験室への液体ヘリウム回収ラインの設計作業に着手した。

STM 装置の整備作業と並行して、Pd 薄膜の構造と電子状態の膜厚依存性を調べた。昨年度に Cu(001) 清浄表面上の Pd 薄膜の低速電子線回折 (LEED) および放射光角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行っており、下地 Cu 基板の格子不整合や、基板 Cu 原子の偏析に起因する PdCu 合金形成に伴う表面構造と電子状態の変調を確認している。今年度はバッファ層として Ni 薄膜 (12 原子層) を Cu(001) に積層し、その上に成長させた Pd 薄膜 (2, 6, 14 原子層) の LEED および放射光 X 線吸収分光/X 線磁気円二色性測定

(XAS/XMCD)測定を行い、構造と電子状態の膜厚依存性を調べた。本研究の試料Pd/Ni/Cu(001)は分子線エピタキシー法によってNi, Pd薄膜をCu(001)表面に室温にてエピタキシャル成長させて作製した。Ni, Pd薄膜の膜厚は水晶振動子による蒸着レート測定とXASエッジジャンプを比較することにより見積もった。まず、Ni/Cu(001)のXAS/XMCD測定を行いNi薄膜の電子・磁気状態を調べた。結果、印加磁場±5TにおけるNi XAS(L吸収端)を測定し、先行研究同様にNi薄膜は面直磁化していることが確認された。次に印加磁場±5TにおけるPd XAS(M吸収端)を測定したところ、全ての膜厚(2, 6, 14原子層)でMCDが確認された。このことは強磁性Ni薄膜との界面磁気近接効果によってPd薄膜が磁化したためであると考えられる。さらに、作製したPd(14原子層)/Ni(12原子層)薄膜において昇温脱離ガス分析(TDS)測定を行い、水素暴露圧力を10-3000Paに変化させながら水素放出量を計測した。結果水素暴露圧力の増大に伴い、放出ピーク強度の増加が観測された。

今後はPd薄膜の(1)Ni/Cu(111)下地によって誘起される格子歪および(2)界面磁気近接効果によって磁化したPd薄膜の電子状態の変調が水素吸蔵特性に及ぼす影響をSTMによりミクロに解明していく予定である。

【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

酸窒化物を用いた新規 f-f 発光型蛍光体の開発とその高輝度化

Development of novel oxynitride-based phosphors
with f-f emission and their higher brightness

佐藤 泰史・岡山理科大学 理学部化学科・准教授

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

Ce を除く 3 価の希土類イオンを賦活した Ca 系ペロブスカイト酸化物は、4f 準位間の電子遷移に伴うシャープな f-f 発光を示す¹⁾。この f-f 発光に対する励起エネルギーは、ホスト物質のバンドギャップエネルギー (E_g) に強く依存する。そこでペロブスカイト型構造を有する酸化物 (CaHfO_3) と酸窒化物 (CaTaO_2N) の固溶体を形成し、ホスト物質の E_g を近紫外～青色光に相当するエネルギーに制御することで、近紫外～青色光励起による f-f 発光の発現が可能になる。本研究では、緑色のシャープな f-f 発光を示す Tb^{3+} を発光イオンとして用いて、ペロブスカイト酸化物-酸窒化物固溶体 $\text{CaHf}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ をホスト物質として、アモルファス金属錯体法およびアンモニア (NH_3) 窒化処理による試料作製と組成による E_g 制御、さらに E_g と発光特性との関係について検討を行った。

2. 研究内容と成果

①実験方法

$\text{CaHf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x:\text{Tb}^{3+}$ 試料は、酸化物前駆体を合成した後、 NH_3 ガス雰囲気下で焼成することで作製した。酸化物前駆体の合成は、アモルファス金属錯体法を用いて行った。原料である HfCl_4 および TaCl_5 をメタノールに溶解し、蒸留水および NH_3 水を加えて乳白色の $\text{HfO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の沈殿を得た。ここで両方の沈殿から Cl 成分を除去するため、いずれも純水による複数のデカンテーションと吸引過時の洗浄を繰り返し行った。そして、これらの沈殿をそれぞれ乳酸、 H_2O_2 水、 NH_3 水の混合溶液の中に加えて 120°C で加熱攪拌することで溶解させ、透明な水溶性乳酸 Hf および Ta 錯体水溶液を得た。水溶液中の Hf および Ta 濃度は重量分析により決定した。続いて、加熱したリンゴ酸水溶液の中に乳酸 Hf 錯体水溶液、乳酸 Ta 錯体水溶液、 CaCO_3 、硝酸 Tb^{3+} 水溶液を加え、 120°C で加熱攪拌しながら溶液のゲル化を行った。ここで、発光イオンである Tb^{3+} 濃度は Ca 濃度に対して 0.2% で固定した。得られた金属錯体ゲルをマントルヒーターで灰化、さらに大気中 700°C 、12 時間で焼成することで酸化物前駆体粉末を得た。そして、酸化物前駆体粉末を NH_3 ガス雰囲気下、 1000°C 、5 時間で焼成し最終生成物を得た。なお、 $x=0.00$ の試料 (CaHfO_3) は、大気中 1000°C 、5 時間で焼成することで得た。試料は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、拡散反射スペクトル測定、励起・発光スペクトル測定により評価した。

②結果と考察

Fig. 1(a) に Hf/Ta 比を $\text{Ta}(x)=0.00\sim 1.00$ の間で変化させた試料の XRD パターンを示す。いずれの試料とも直方晶ペロブスカイト相が主相であった。また x の増加に伴い、 46° 付近のピークの高角度側へのシフトが確認できる (Fig. 1(b))。これは x の増加に伴う格子体積の減少によるもので、ペロブスカイト構造の B サイトを占有する、 Hf^{4+} に比べてイオン半径の小さい Ta^{5+} の増加によるものだと解釈できる³⁾。

Fig. 2(a) に $\text{Ta}(x)=0.00\sim 1.00$ 試料の吸収スペクトルを示す。ここで吸収スペクトルは、各試料の拡散

反射スペクトルを Kubelka-Munk 変換することで算出した。x の増加に伴い、スペクトルの吸収端がレッドシフトすることが確認できる。さらにこれらの吸収スペクトルより算出した x=0.00~1.00 試料の E_g は、Ta⁵⁺の増加に伴い減少した (Fig. 2(b))。これは、x の増加に伴う N 含有量の増加により、価電子帯上端を形成する N2p 軌道の寄与が増加したためだと解釈できる²⁾。

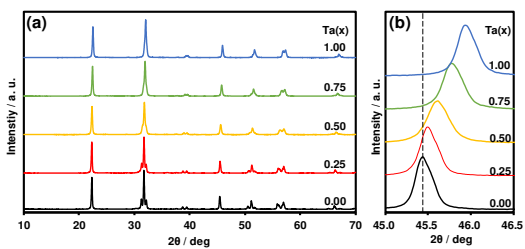


Fig. 1(a) CaHf_{1-x}Ta_xO_{6-x}N_x:Tb(0.2%)の XRD パターンおよび 1(b) 46° 付近の XRD パターン

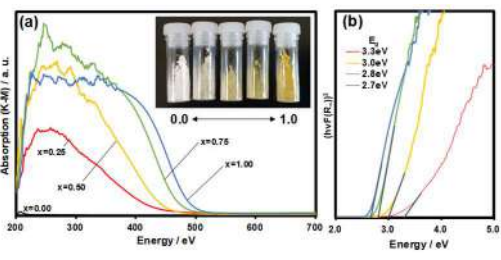


Fig. 2(a) CaHf_{1-x}Ta_xO_{6-x}N_x:Tb(0.2%)の UV-Vis スペクトルおよび 2(b) Ta(x) に対する E_g の変化

Fig. 3(a)に、Ta(x)=0.00~1.00 の試料の励起・発光スペクトルを示す。大気焼成した x=0.00 の試料のスペクトルでは、波長 550nm 付近の強い緑色発光 (⁵D₄→⁷F₅) を含む複数の Tb³⁺の 4f 軌道間の電子遷移 (⁵D₃→⁷F_{3,2} および ⁵D₄→⁷F_{6,5,4,3}) に伴う発光が確認できる⁴⁾。これに対して、NH₃ 雰囲気下で焼成した x=0.25 の試料では、波長 450~500nm 間に現れる Tb³⁺の ⁵D₃→⁷F_{3,2} 間の発光は確認されず、波長 500~650nm 付近に現れる ⁵D₄→⁷F_{6,5,4,3} 間の発光が確認できる。Fig.3(b)に波長 550nm の発光強度と E_g の関係を示す。E_g が 3.3eV 以上の試料において Tb³⁺からの緑色発光が高くなる。これらの結果を踏まえて Tb³⁺の発光および励起エネルギーとホスト物質の E_g との関係性を考察する。まず E_g が 3.0eV 以下の x=0.50~1.00 の試料では、Tb³⁺の各 4f 準位とホスト物質の価電子帯上端 (N および O の 2p) および伝導帯下端 (Hf および Ta の 5d) とのオーバーラップに伴い、Tb³⁺からの発光に関する電子遷移はすべて抑制される。これに対して、E_g=3.3eV の x=0.25 の試料では、ホスト物質の伝導帯下端 (Hf および Ta の 5d) と Tb³⁺の ⁵D₃準位のみがオーバーラップすることで ⁵D₃→⁷F_{3,2}間の電子遷移は抑制されるが、⁵D₄→⁷F_{6,5,4,3}間の電子遷移が可能となることが予想される。また、x=0.25 の試料の励起バンドは、波長 300~400nm に見られ、これに伴い近紫外光励起による Tb³⁺からの緑色発光の発現も確認された。

以上のことから、CaHf_{1-x}Ta_xO_{3-x}N_x:Tb³⁺において、ホスト物質中の Hf⁴⁺/Ta⁵⁺比を用いて E_g を制御することで、近紫外光領域での励起による Tb³⁺からの f-f 発光の発現を確認した。

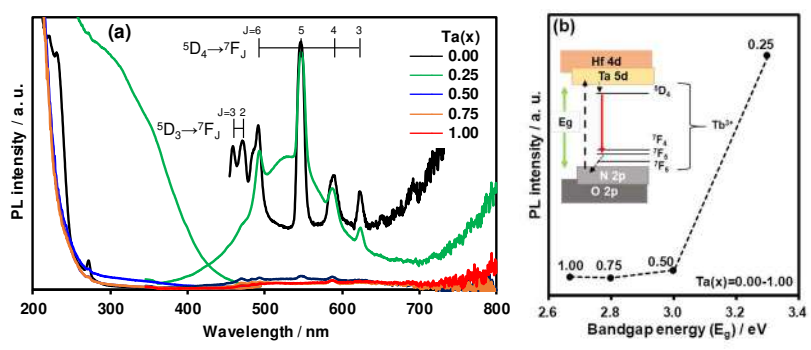


Fig. 3(a) CaHf_{1-x}Ta_xO_{3-x}N_x:Tb(0.2%)の励起・発光スペクトルおよび 3(b) E_g に対する Tb³⁺の 4f・⁵D₄→⁷F₅間の電子遷移に伴う発光強度の変化

③参考文献

¹⁾Diallo et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **160** (1997) 255, ²⁾Kim et al., *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 3225, ³⁾Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751, ⁴⁾Ueda et al., *Inorg. Chem.* **57** (2018) 8718

低環境負荷医療を実現する 頸椎人工椎間板用高強度柔軟多孔体の開発

Development of high-strength flexible porous body for artificial cervical disc
to achieve medical care with low environmental load

川下 将一・東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・教授
横井 太史・東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・准教授
宋 博丞・東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・大学院生
中西 和樹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
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

頸椎人工椎間板置換術は、2017年に我が国で承認された、比較的新しい手術法である。頸椎人工椎間板には、コバルトクロムモリブデン合金およびポリエチレンからなるメタルオンポリエチレンタイプと、チタン合金と炭化チタン複合材料からなるメタルオンメタルタイプがあるが、いずれの場合も摺動部での摩耗粉の発生に伴う局所・全身合併症を引き起こすリスクが存在し、しかも周囲の椎骨とは強固には結合しない。一方、長谷川らは、細孔構造と分子構造を同時制御することにより、高分子組成の高強度柔軟多孔体の開発に成功している (G. Hasegawa *et al.*, *Chem. Mater.*, **28** (2016) 3944)。また、Si-OH、Ti-OH、COOH等の特定の官能基を有する材料は、生体内でその表面にアパタイトを形成し、それを介して骨と結合する (T. Kokubo *et al.*, *Biomaterials*, **24** (2003) 2161)。そこで本研究では、高強度柔軟多孔体を構成する高分子繊維の表面構造を制御することにより、単一素材 (高分子繊維) からなるために摺動部を有さず、しかも周囲の椎骨と強固に結合する頸椎人工椎間板を開発することを目的とする。

2. 研究内容と成果

図1に示すような一段階のゾル-ゲル反応と乾燥・熱処理プロセスにより、階層的多孔構造を有する、直径10 mm、厚さ1 mmの試料 (ハード柔軟フェノール樹脂) を合成した。得られた試料をヒトの体液とほぼ等しい無機イオン濃度を有する擬似体液 (SBF) 30 mLに36.5°Cで7日間浸漬した (ISO 23317:2014に準拠)。

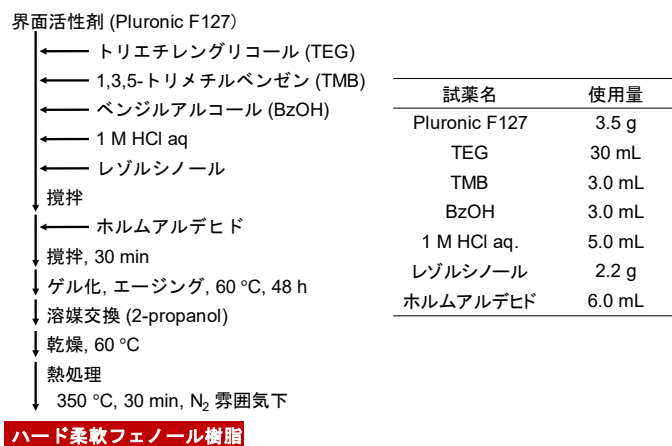


図1 試料の作製方法

SBF 浸漬前後の試料の構造変化を X 線回折法 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により調べた。

図 2 および図 3 に、SBF 浸漬前後の試料の XRD パターンおよび SEM 写真をそれぞれ示す。これより、SBF 浸漬前の試料は、非晶質であり、多孔構造を有していることが確認された。また、SBF 浸漬後の試料では、アパタイトに帰属される XRD ピークが得られ、同試料表面の一部に Ca と P に富む (図 3(b)赤矢印) 析出物が形成していた。XRD 測定の結果より、この析出物はアパタイトであると考えられる。以上より、今回得られた試料はアパタイト形成能を有していることが明らかとなった。これは、試料の表面水酸基がアパタイトの核形成を誘起したためと推察される。ただし、試料のアパタイト形成能は、CaO-SiO₂-P₂O₅ ガラス (C. Ohtsuki *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **143** (1992) 84) やアルカリ-加熱処理チタン (H.-M. Kim *et al.*, *J. Biomed. Mater. Res.*, **32** (1996) 409) のそれよりも低かった。

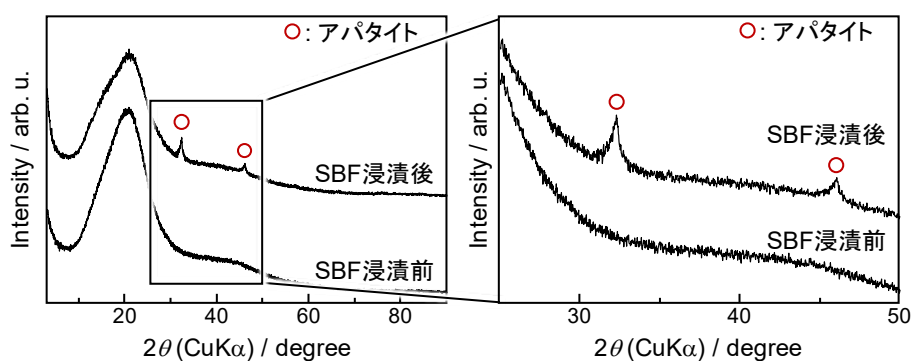


図 2 SBF 浸漬前後の試料の XRD パターン

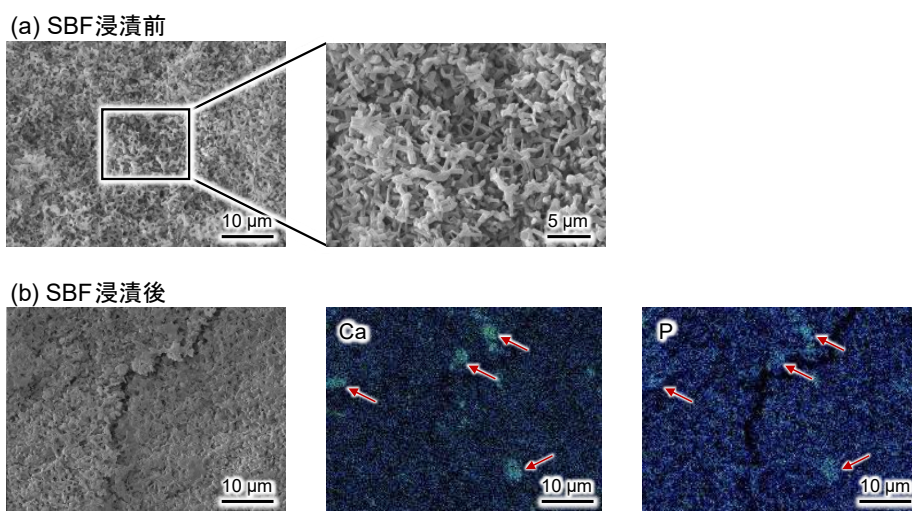


図 3 SBF 浸漬前後の試料の SEM 写真および EDS マッピング図

今後は、酸化処理等を施して表面水酸基を増やすことにより、アパタイト形成能の向上を目指す。その結果、SBF 浸漬 7 日以内にアパタイトが試料全面を覆うほどの良好なアパタイト形成能を示す試料が得られた場合は、MC3T3-E1 細胞等の骨芽細胞様細胞を多孔体に播種し、その接着・伸展・増殖・分化を評価する。

水素と結晶欠陥のナノスケール相互作用解析

Analysis of nano-scale interaction between hydrogen and crystallographic defects

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

省エネルギー・脱炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギー源への移行が喫緊の課題である。特に製造・貯蔵・可搬性に優れる水素エネルギーの利活用が待望されている一方、インフラを構成する金属に特有の劣化現象（水素脆性）の解明と制御がその成否を握る。マクロに観測される水素脆性は、ミクロに見れば結晶中の欠陥（粒界、転位、析出物、亀裂等）が水素原子（あるいは分子）と相互作用を起し変性したことに由来するものである。しかし水素には「破壊後に残らない」「他の元素に比べ検出自体が難しい」等の性質があり、材料中のどこを起点にどのように水素脆性が進行するのか不明な点が多い。本研究では、反応科学超高压電子顕微鏡（RSHVEM）を用いて、水素ガス環境の下で各種結晶欠陥と水素の相互作用状態を検出し、それらが水素脆性の発現をどのように司るのかを考察する。

2. 研究内容と成果

本研究の着手にあたり筆者らはパラジウム（Pd）を選定した。Pd は優れた水素吸蔵性（常温常圧下において体積比 1000 倍）を有する金属であり、高純度水素ガスの精製に使用される等、水素エンジニアリングに欠かせない材料である。供試材として純度 99.95% の Pd（板厚：50 μm ）を使用した。供試材を二つのグループに分け、一方は素材受け入れ状態（圧延加工のまま）とし、もう一方にはアニール（800°C×8 hr、Ar 雰囲気中）を施した。これまでに実施した検討内容のうち、最重要項目を以下に記す。

【① TEM 試料の調整】 TEM 試料の概観を Fig. 1 に示す。試料作製にあたり、当初は $\phi 3$ mm の打ち抜きディスク中央をディンプレー加工並びに PIPS 加工により薄膜化していく一般的な方法を採用した (Fig. 1(a))。しかし、EELS 分析に好適な試料（厚さが十分に薄くひずみや表面ダメージが無い試料）を再現性良く得ることが困難であった。そこで、短冊板（2.5 mm×1 mm）の中央をイオンスライサー（IS）により薄膜化する手法を試行した (Fig. 1(b))。本手法は一貫して低進入角の Ar イオンビームのみで加工を行うため、後工程（TEM Mill によるダメージ除去）との相性が良く、好適な試料の安定的な作製に漕ぎつけた。

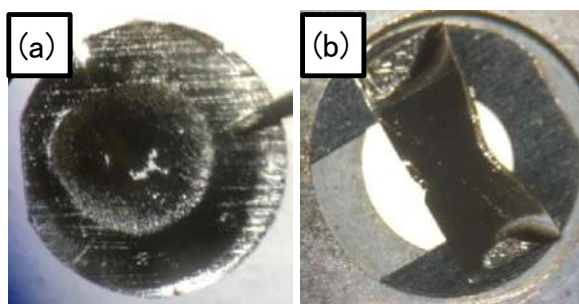


図1 TEM試料

【② ガス環境中における EELS 分析の試行】 作製した TEM 試料を RSHVEM 専用の冷却ホルダーに取り付け、観察・分析に供した。まず室温・真空状態における初期スペクトルを STEM-EELS 法により取得した。対象領域は Fig. 2(a)に示す粒界を挟んだ 0.5 μm 口の部位である。次に、水素吸蔵を促進するための LN_2 冷却を行いつつ環境セル内に Ne-20\%H_2 ガスを導入 (約 2000 Pa) し、安定温度 (-120 $^\circ\text{C}$) の下、4.5 時間に渡って水素を吸蔵させた。その後ガスを停止し、新たな平衡温度 (-176 $^\circ\text{C}$) へと到達する過程において試料端部に明らかな変化を認めた (Fig. 2(b))。得られたスペクトル生データに多変量解析を適用し、金属 Pd (α 相) およびその水素化物 (β 相) に由来するスペクトルを精度良く分離することに成功した (Fig. 2(c))。これを基に構築した EELS マッピングイメージ (Fig. 2(d)) には明瞭な α/β 相界面の存在に加え、 β 化が試料端部から開始していること、並びに粒界の存在と β 化の相関が弱いこと (本粒界は実は双晶境界) など、重要な情報が見事に可視化されている。

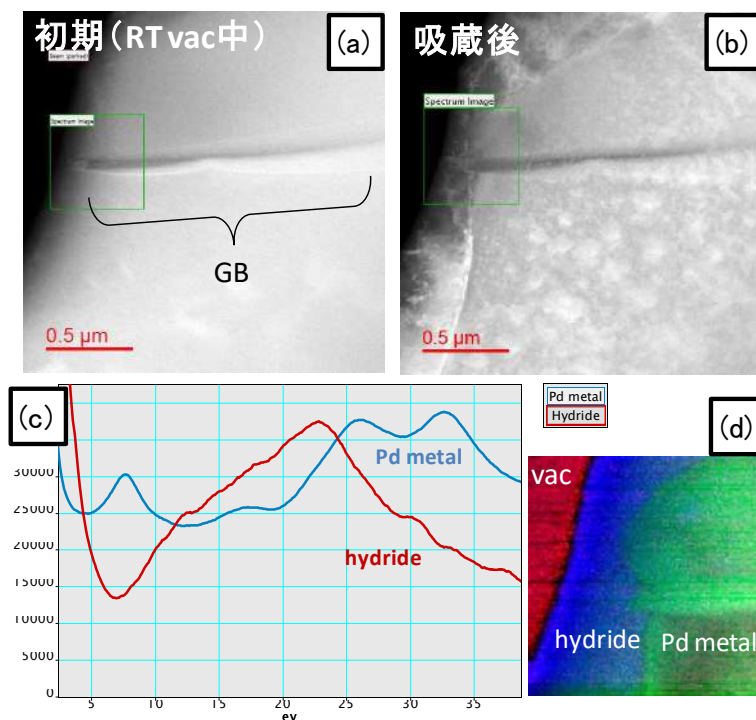


図2 水素吸蔵実験とSTEM-EELSスペクトラムイメージング*
(アニール材による評価例)

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Y. Takahashi, K. Kishimoto, Y. Morii, S. Arai, K. Higuchi, S. Muto, Interfacial fracture initiation strength of micro-scale Si/Cu components with different geometries: Applicability of the fracture mechanics criterion, *Engineering Fracture Mechanics*, 267 (2022) 108439.

<国際・国内会議>

- Y. Takahashi et al., Evaluation of hydrogen absorption-induced microscopic damage in palladium, *ICMR2022, Yamaguchi, Japan, 2022.12.7-9.*
- 岡田竜門, 高橋可昌 他 3 名, 多結晶パラジウムの水素誘起損傷解析, 日本機械学会関西支部第 98 期定時総会講演会, 京都工芸繊維大学, 2023 年 3 月 16 日~17 日 (予定) .

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、希土類元素を選ぶことによって優れた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した。

2. 研究内容と成果

有機金属分解法を用いて $Gd_3Ga_5O_{12}$ (100) 基板上に作製された $EuBi_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) のファラデー回転角測定結果を図 1 に示す。全ての薄膜において、520 nm 付近にピークを有する典型的な高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネットのファラデー回転スペクトルが得られた。一方、Ga 置換量 0~1 と Ga 置換量 1.5~2 の試料とでスペクトルの符号が逆転した。このことは、四面体と八面体の磁気モーメントの大小関係が反転したことを意味する。したがって、Ga 置換量 1~1.5 の間に正味の磁化が消失する磁化補償組成が存在することが明らかになった。

作製した試料の強磁性共鳴の共鳴磁場 H_{res} の印加磁場角度依存性を評価した結果、Ga 置換量 0~1.5 の試料においては $\beta = 90^\circ$ で最小値となり、 $\beta = 0^\circ, 180^\circ$ で最大値となっていることから、いずれの試料も面内方向に磁化容易軸を持つことがわかった。また、 $\beta = 0^\circ$ の H_{res} が Ga 置換量 0.5 で約 5 kOe だったのに対し、Ga 置換量 1~1.5 で

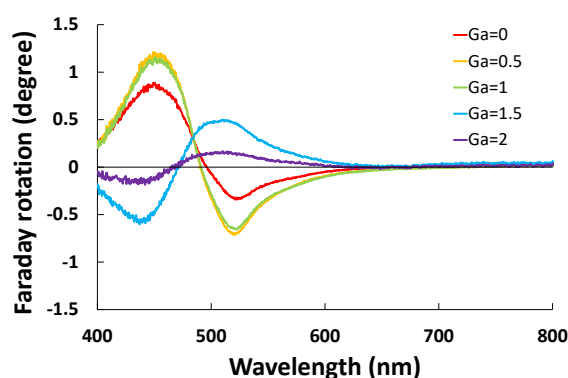


図 1 GGG(100)基板上に作製した $EuBi_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ 薄膜のファラデースペクトル測定結果

約 2.5 kOe と約 0.5 倍に減少したことから、Ga 置換量 1~1.5 では強磁性共鳴の周波数が向上したことが示唆された。強磁性共鳴測定結果の解析により求めた異方性定数および磁気回転比を表 1 に示す。Ga 置換量 1~1.5 では K_u は負の値を示し、結果として K_{eff} が負の値を示し、また、 γ が約 4.7 MHz/Oe と他のものと比べて約 1.9 倍に増加した。このことから、面内磁気異方性を維持しつつ、強磁性共鳴周波数の向上が実現できたと考えられる。

表 1 FMR 測定により求めた異方性定数および磁気回転比

Ga置換量	K_1 $\times 10^3 \text{ erg/cm}^3$	K_u $\times 10^3 \text{ erg/cm}^3$	K_{eff} $\times 10^3 \text{ erg/cm}^3$	γ MHz/Oe
0	-24.8	21.2	-95.4	2.50
0.5	-17.2	-8.14	-65.7	2.45
1	-0.096	-0.270	-10.0	4.69
1.5	-0.002	-0.349	-0.36	4.71
2	—	—	—	—

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ R. Urakawa, W. Asano, M. Nishikawa, M. Kawahara, T. Nishi, D. Oshima, T. Kato, and T. Ishibashi, Magneto-optical property and magnetic anisotropy of (100) oriented $R_{0.5}Bi_{2.5}Fe_5O_{12}$ ($R = \text{Eu, Sm, and Pr}$) thin films prepared by metal-organic decomposition, AIP Advances 12, 2022, 095322.

<国際・国内会議>

- ・ 朝野 航, 西 敬生, 大島大輝, 加藤剛志, 李 基鎮, 河原正美, 西川雅美, 石橋隆幸、強磁性共鳴測定による $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 薄膜の評価、06pC-12、第 4 6 回日本磁気学会学術講演会、2022 年 9 月 6 日、信州大学
- ・ 坂口穂貴, 目黒 栄, 齊藤 準, 石橋隆幸、磁気光学イメージングプレートを用いた絶縁被覆された方向性電磁鋼板の磁区観察、06aD-3、第 4 6 回日本磁気学会学術講演会、2022 年 9 月 6 日、信州大学
- ・ 石橋隆幸、磁気光学イメージングによる 3 次元磁場ベクトル分布計測、日本光学会偏光計測制御研究グループ、第 18 回 偏光計測研究会、2022 年 7 月 29 日、東京都立産業技術研究センター&オンライン

<産業財産権>

なし

[001]銅単結晶の低サイクル疲労によって形成される cell 組織の 超高圧電子顕微鏡観察

High voltage electron microscopic observation of cell structure developed in a [001] oriented copper single crystal during low cycle fatigue

宮澤知孝・東京工業大学・物質理工学院・助教
塚原溪登・東京工業大学・物質理工学院・材料系材料コース・大学院生
藤居俊之・東京工業大学・物質理工学院・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

IoT(Internet of Things)を駆使した超スマート社会では、小型のスマートセンサーやスマートデバイスを様々な物品に取り付け、そのデータを収集・分析することによって、エネルギー消費が超効率化された社会を実現することが期待されている。スマートセンサーやスマートデバイスでは高耐久かつ高強度、高導電性の銅箔や銅細線が要求される。圧延銅箔においてはその薄厚化が進み、厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下のものが実用されている。このような銅箔は圧延プロセスにより結晶方位が揃った集合組織を持ち、さらに厚さ方向の粒界が存在しないため、方位制御された単結晶に近づいている。その疲労特性の議論には、銅の単結晶における破壊の前段となる疲労転位組織の発達からき裂発生に至るまでの機構解明が必要となる。特に圧延銅箔では、その集合組織が[001]方位を応力軸とする単結晶に近づくため、[001]応力軸を持つ銅単結晶においてき裂発生の前駆として形成される cell 組織の発達機構を明らかにすることは重要となる。そこで著者らは 2021 年度より[001]方位を応力軸とする銅単結晶の疲労によって形成する cell 組織の発達機構解明を目的として、超高圧走査透過型電子顕微鏡(High voltage-scanning transmission electron microscope, HV-STEM)を用いた観察を進めてきた。2021 年度の観察では、主すべり系と臨界すべり系が活動し、二つのすべり面に沿って cell 組織が形成されることを明らかにした[1]。今年度の研究では、主すべり面に沿って形成される cell 組織に着目し、主すべり面と平行な cell 境界の観察を試みた。

2. 研究内容と成果

ブリッジマン法によって育成した[001]方位の銅単結晶よりドッグボーン型試験片を切り出し、せん断塑性ひずみ振幅を $\gamma_{pl} = 1.5 \times 10^{-2}$ に制御して室温にて疲労試験を実施した。疲労試験後の試験片より主すべり面である(111)面と平行に薄片の切り出しを行い、ツイングジェット研磨と電解研磨によって薄膜試料を作製した。JEM-1000K RS の STEM モードを用い、薄膜試料内に内包される主すべり面に沿って形成された cell 組織を探索し、cell 境界を構成する転位ネットワークの観察を試行した。

Fig. 1 に(111)面に沿って形成された cell 境界の ADF-STEM 像を示す。2021 年度の観察より cell 境界近傍では電解研磨によって局所的に試料が抉れることがわかっていたため[1]、試料厚みの変化が少ない領域で探索した cell 境界となる。Fig. 1(a)は cell 境界の領域で[111]晶帯軸入射に傾斜を合わせ撮影した像であるのに対し、Fig. 1(b)は[111]晶帯軸入射から 0.1 度傾斜した条件で撮影した像

である。Fig. 1(a)と(b)の二つの像から試料傾斜により cell 境界左側の cell A 内部の channel のコントラストが変化しており，cell 境界を挟んで右側の領域と左側の領域で結晶方位差が生じていることがわかる。この方位差は cell 境界に高密度に集積した転位が原因であり，試料厚さ方向に転位が重なっているため，cell 境界を構成する転位ネットワーク構造の観察は困難であった。cell 境界を構成する転位ネットワークのバーガースベクトル解析を目的とした Virtual-STEM 法を実施するためには，cell 境界の転位ネットワークが厚さ方向に重なっていない領域での観察が必要となる。今後すべり面と平行に形成される cell 境界の観察を継続し，その cell 境界を構成する転位のすべり系を特定することで，cell 組織の発達過程を明らかにしていく。

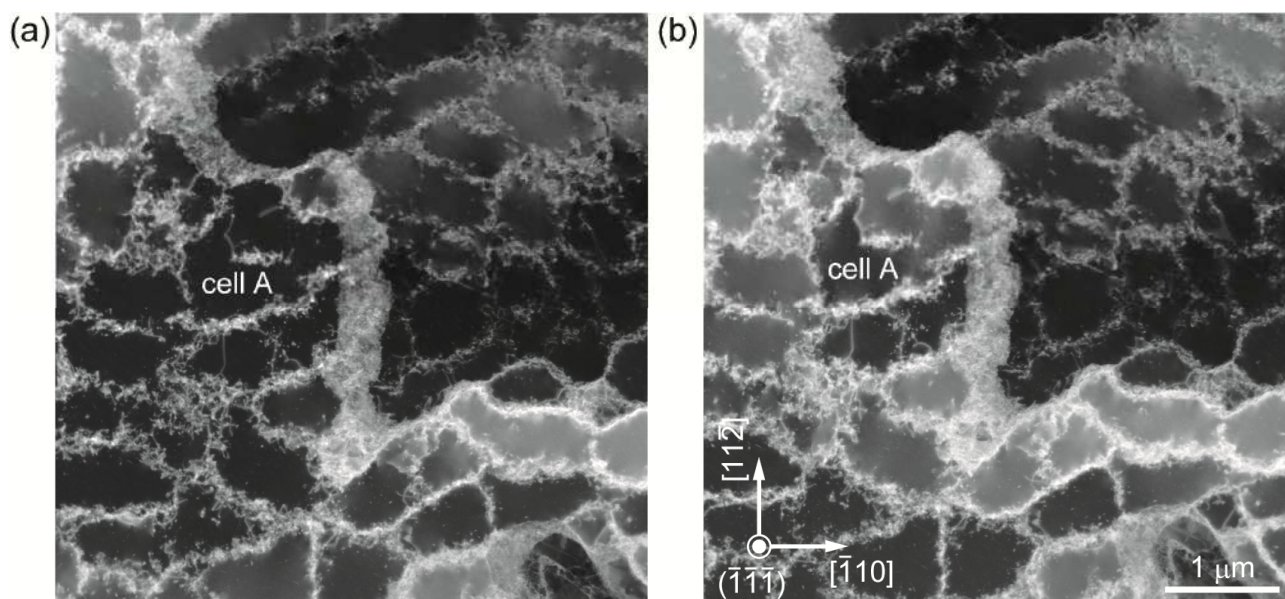


Fig. 1 セン断塑性ひずみ振幅 $\gamma_{pl} = 1.5 \times 10^{-2}$ において形成された cell 組織の ADF-STEM 像。
(a)[111]晶帯軸入射での撮影像と(b)同視野で試料を[111]晶帯軸から 0.1 度傾斜した条件での撮影像。

参考文献

[1] 宮澤知孝, 塚原溪登, 藤居俊之, 武藤俊介, 2021 年度名古屋大学未来材料・システム研究所共同利用・共同研究報告書。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Bohan Wang, Takumi Kimura, Tomotaka Miyazawa, Shigeo Arai, Toshiyuki Fujii, *Materials Science & Engineering A*, 862, 144482(2023).

反応環境下に置かれた銀担持酸化ガリウム光触媒の XAFS 測定

XAFS measurement of Ag loaded Ga₂O₃ during the photocatalytic reaction

吉田朋子・大阪公立大学・人工光合成研究センター・教授

八木伸也・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

池永英司・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

酸化ガリウム光触媒(Ga₂O₃)は水存在下での光照射によって CO₂ を還元し, CO, H₂, O₂ を生成すること, また Ga₂O₃ に Ag を助触媒として担持すると特に CO 生成が促進されることが報告されている. 生成物の CO は C1 化学の出発物質で工業的に多くの用途があり, CO₂ を還元し CO を生成することは, 地球温暖化対策として, またエネルギー貯蔵の観点からも非常に有用である. 還元サイトである銀の粒子サイズや化学状態が反応に影響を及ぼすと考えられるが, 反応中の Ag の状態変化は解明されていない. 本研究では, 銀担持酸化ガリウム光触媒 (Ag/Ga₂O₃) に対して, 反応中の Ag L₃-edge XAFS 測定を実現することを大きな目標としている. 今年度は, 調製した銀担持酸化ガリウム光触媒と, 様々な波長の励起光を用いて反応した後の光触媒について Ag L₃-edge XAFS スペクトル (特に XANES スペクトル) を測定し, 各試料中の Ag 助触媒の酸化状態について調べた.

2. 研究内容と成果

硝酸銀を用いて含浸法で β-Ga₂O₃ に銀助触媒が 0.5 wt%担持された試料を調製した (Ag/Ga₂O₃). 各試料を用いて水による CO₂ 還元反応実験を行った. 石英製の反応セルに試料 0.1 g と 1 M の NaHCO₃ 水溶液を 10 mL 加え, CO₂ を 3.0 mL/min で流通させながら光照射し, 生成物をガスクロマトグラフ (TCD-GC) で分析定量した. 照射光には, 300 W 超高压 Xe ランプからの光を各種光学フィルター (254bp, 33U, 34U, 37L)を通して波長選択したものを使用した. Fig.1 に Ag/Ga₂O₃の反応後の UV-Vis 拡散反射スペクトルと, 各種光学フィルターを取り付けたときの Xe ランプのスペクトルを示す. Ag L₃-edge XAFS 測定はあいち SR BL6N1 にて行った. 試料については, He ガス雰囲気下, 室温で, 部分蛍光収量法で, 銀参照試料は変換電子収量法でスペクトル

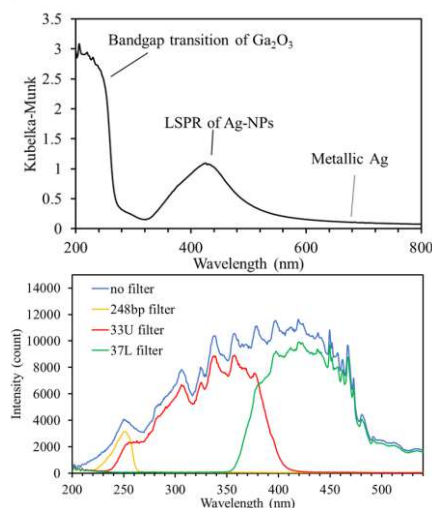


Fig.1 (a) Ag/Ga₂O₃の反応後の UV-Vis 拡散反射スペクトル (b) 各種光学フィルターを取り付けたときの Xe ランプのスペクトル

を取得した。

Fig.2 に Ag L₃-edge XANES 測定の結果を示す。Ag/Ga₂O₃では、3385, 3400 eV 付近に小さな微細構造が見られるが、これは Ag foil の XANES スペクトルの微細構造と同様なエネルギー位置に観測される。一方、3353 eV 付近に参照試料の AgNO₃や Ag₂O と共通のピークが観測された。これは、酸化物で見られる white line であり、反応前は Ag が部分的に酸化された状態で担持されていることを示唆している。また、反応後の試料の XANES はすべて Ag foil すなわち銀バルクのものと同様に一致しているため、反応後には金属の Ag に変化したといえる。吸収端直後の post-edge peak は、内殻電子からの多重散乱による定常波状態への遷移、または非占有軌道への遷移によるものであり、

反応後の試料には微細構造が観測されるのに対し、反応前のスペクトルはブロードであることから、反応前は反応後に比べて小さな Ag 粒子が生成していると考えられる。

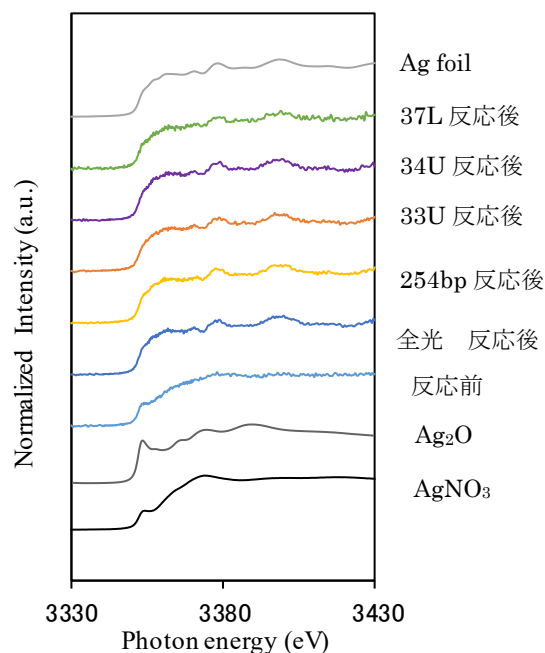


Fig.2 反応前後の試料の Ag L₃-edge XANES スペクトル

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- T. Aoki, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “Mixed phases of GaOOH/ β -Ga₂O₃ and α -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃ prepared by high energy ball milling as active photocatalysts for CO₂ reduction with water”, New J. Chem. 46 (2022) 3207-3213.
- T. Aoki, K. Ichikawa, K. Sonoda, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “Synthesis of meso-porous α -Ga₂O₃ from liquid Ga metal having significantly high photocatalytic activity for CO₂ reduction with water”, RSC Adv., 12 (2022) 7164-7167.

<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 2022 年度ナノ材料の表面分析講習, 近畿大学, 2022 年 11 月 25 日
- T. Yoshida, T. Tanabe, S. Yagi, M. Yamamoto, “Characterization of nitrogen doped TiO₂ photocatalysts by X-ray absorption and photoemission spectroscopies”, 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22, Okinawa, Japan, Oct. 16-21, 2022.

<産業財産権>

特になし

別紙様式 2 - 2

機械学習を用いたレアメタルフリー磁性材料の創製

Fabrication of rare-metal-free magnetic materials using machine learning

小嗣真人 東京理科大学 先進工学部マテリアル創成工学科 教授

池永英司 名古屋大学未来材料・システム研究所 准教授

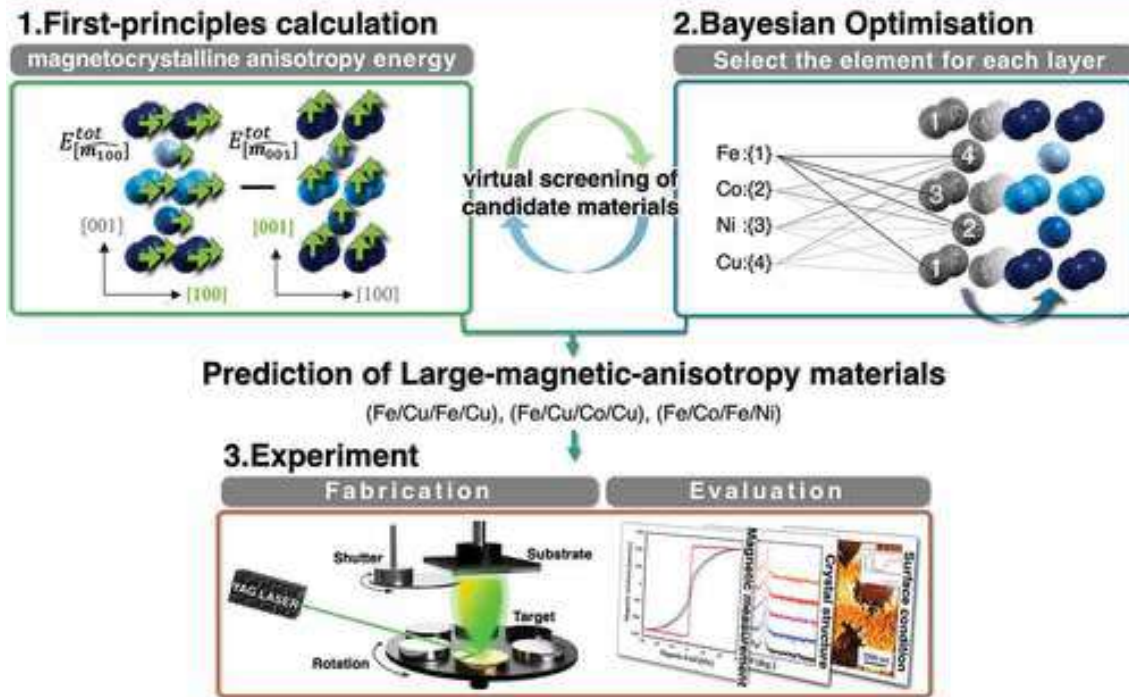
1. 研究目的

近年、磁気抵抗ランダムアクセスメモリ(MRAM)などのスピントロニクスデバイスの開発が急速に進んでおり、高い結晶磁気異方性を有する磁性材料が求められている。例えば2元素2周期で構成されるL10型規則合金は、L10-FePtやL10-FeNiを代表例に、活発な研究が行われており、本研究グループを含め、数多くの成果が報告されてきた。しかし、構成元素の組み合わせは極めて限定的であり、元素の種類、数、周期性を拡張した材料については、ほとんど探索されていなかった。その理由として、多元系の多層膜では、組み合わせ爆発が容易に起こるため、構成元素の選定や材料作製に多大な時間と労力が必要となるためである。また結晶磁気異方性は結晶構造、磁気モーメント、電子状態などのさまざまなパラメータが複雑に絡み合うため、機能の予想が非常に難しい点も課題であった。つまり、専門家の経験に頼った従来の方法は限界を迎えつつあり、高性能な磁性材料を効率的に探索する手法の開発が求められていた。

2. 研究内容と成果

そこで本研究では、パルスレーザー蒸着法を使用した単原子交互積層法により、3種類の試料(Fe/Cu/Fe/Cu)₁₃、(Fe/Cu/Co/Cu)₁₃、(Fe/Co/Fe/Ni)₁₃を作製し、磁気特性の評価を行った。その結果、(Fe/Co/Fe/Ni)₁₃で最も高い結晶磁気異方性となる 3.74×10^6 erg/ccを示し、既報のL10型FeNi規則合金(1.30×10^6 erg/cc)を超えることがわかった。なお本支援では準備試料を用いた基板加熱温度と蒸着条件の決定を行った。また第一原理計算に二次摂動法を用いて電子状態を解析した結果、既報の材料では実現できなかった電子状態で結晶磁気異方性が生じていることがわかった。これは人間の経験や勘では設計困難な電子状態を、ベイズ最適化が見出していることを意味していた。本研究では、第一原理計算とベイズ最適化と単原子交互積層法を融合することで、高性能の新規磁性材料を効率的に探索すると共に、実験的に作製する技術の基本原理を実証した。

Integrating theoretical, informatics, and experimental approaches



本研究のワークフロー： 第一原理計算で結晶磁気異方性を計算し、ベイズ最適化によって候補物質を効率的に探索します。その次に単原子交互積層法を用いて候補材料を実験的に作製した。その結果、既報の L10 型 FeNi 規則合金を超える新しい磁性多層膜 (Fe/Co/Fe/Ni)₁₃ を創製することができた。また電子状態の観点でも、人間の経験則を超えた材料を提案できていることを実証できた。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

D. Furuya, T. Miyashita, Y. Miura, Y. Iwasaki, M. Kotsugi*, "Autonomous synthesis system integrating theoretical, informatics, and experimental approaches for large-magnetic-anisotropy materials", *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, 2, 280–293, (2022)

ひずみ印加による大バルクハウゼン効果の制御と ひずみセンサへの応用

Control of large Barkhausen effect by strain and application to strain gauge

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 (12pt ゴシック体)

応力を印加された強磁性細線は大バルクハウゼン効果という特異な磁壁変位を起こすことが知られており、無電源の磁界センサとして応用されている。薄膜においても同様の効果が期待できるため様々な磁界センサが提案されている。本研究の目的は、Fe系アモルファス合金薄膜にひずみを与えることで大バルクハウゼン効果の発現を制御することであり、さらにはひずみセンサへの応用を検討することである。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

本研究では、大バルクハウゼン効果の発現が期待できる試料として、アモルファス(a-)FeSiBNb 薄膜を厚さ 0.12mm のカバーガラス上に作製した。膜厚は 300nm である。成膜時に膜面内に約 100Oe の磁界を印加しており、印加方向を EA, EA に直交する方向を HA として定義した。試料は真空中で 1 時間熱処理を施した。熱処理温度は 200°C, 300°C である。成膜直後の薄膜の磁化曲線では面内に異方性が存在することが確認できたが、熱処理後にはほぼなくなり、面内に等方的な磁化曲線へ変化していた。

磁壁の移動をパルス電圧として観測するために 200 回巻きのピックアップコイル内に試料を設置し、60Hz・最大磁界 20Oe の正弦波状の外部磁界で試料を励磁し、ピックアップコイルに発生する誘導電圧を測定した。励磁方向は EA である。また、4 点曲げにより、EA 方向にひずみを印加し、電圧の変化を確認した。図 1 に得られた電圧信号の代表例を示す。(a)ひずみ $\varepsilon=0$ の場合に、最大値約 22mV のパルス状信号が得られている。圧縮ひずみの増加に伴い、パルス電

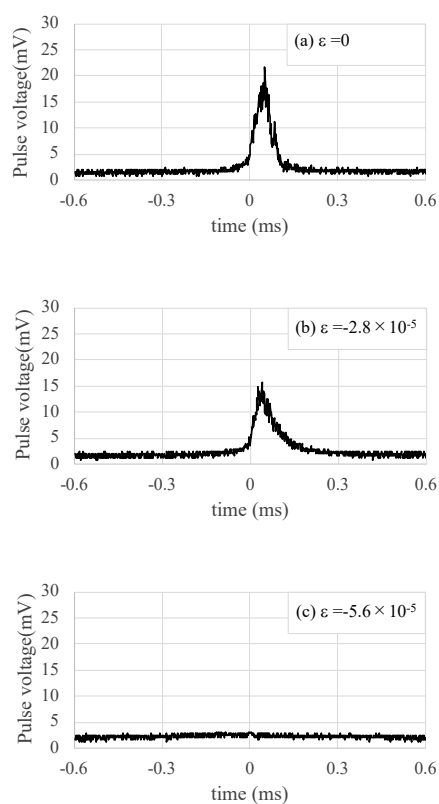


図 1 ひずみ印加によるパルス波形の変化。試料は 300°C 熱処理後。

圧が減少しており, (c) $\epsilon = -5.6 \times 10^{-5}$ でパルスが完全に消失していることがわかる. これは圧縮ひずみの印加により, 磁化容易軸が HA 方向に変化したことを示している.

図 2 にパルス電圧の印加ひずみ依存性を示す. (a)は 200°C, (b)は 300°C で熱処理した試料の結果である. 200°C で熱処理した試料では圧縮ひずみの印加によりパルス電圧は単調に減少している. 引張ひずみの印加では $\epsilon = 4.0 \times 10^{-5}$ 程度まではパルス電圧が増加しているが, さらに引張ひずみが増加すると減少する. パルス電圧の増加はひずみ印加方向の磁気異方性の増加に対応していると考えているが, $\epsilon > 4.0 \times 10^{-5}$ 以降の低下については現在のところ, 原因は不明であるが, $-5.6 \times 10^{-5} < \epsilon < 4.0 \times 10^{-5}$ の範囲ではパルス電圧はひずみに対してほぼ線形であった. 100°C で熱処理した試料でもほぼ同様の結果が得られた. 300°C で熱処理した試料では, 圧縮ひずみの領域では 200°C の試料と同じく, 単調にパルス電圧が減少しているが, 引張ひずみの領域でもパルス電圧が減少している. 200°C と 300°C の振る舞いの違いの原因は, 基板と薄膜の線膨張係数の違いに起因する薄膜の残留応力の違いにあると考えているが, 今後詳細な検討が必要である.

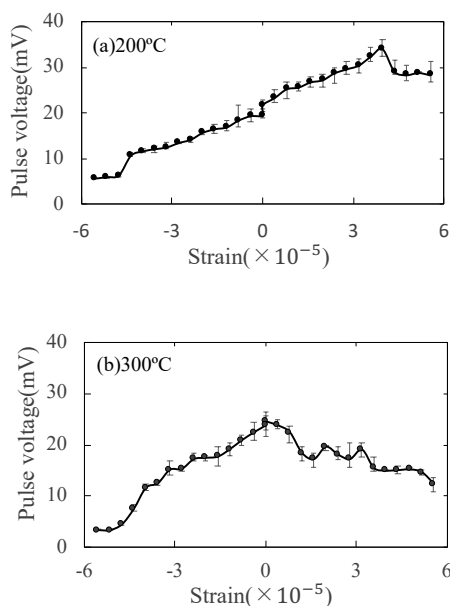


図 2 パルス電圧の印加ひずみ依存性

a-FeSiBNb 薄膜を 60Hz の磁界で励磁すると, ピックアップコイルにパルス電圧が得られ, ひずみ印加によりその値を変化させることがわかった. 200°C で熱処理した試料では, 検出可能なひずみの範囲はおおよそ $-5.6 \times 10^{-5} < \epsilon < 4.0 \times 10^{-5}$ であった. 現在のところ, 得られた電圧信号が大バルクハウゼン効果によるものであるとは確認できておらず, 大きな引張ひずみの印加によるパルス電圧の低下の原因は理解できていない. 今後さらなる実験により明らかにする必要がある.

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<原著論文>

- ・なし

<国際・国内会議>

- ・ 杓名勇輝, 藤原裕司, 大島大輝, 加藤剛志, 神保睦子, ひずみ印加による FeSiBNb 薄膜の磁化制御とパルス電圧の観測論文題目, 第 46 回日本磁気学会学術講演会, 信州大学・長野市, 2022 年 9 月 6 日~8 日.

<産業財産権>

- ・なし

電子波の回折素子の作製と評価

Fabrication and evaluation of electron-wave diffraction 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
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

電子は物質波としての性質を持ち、光と同様に回折や干渉などの現象を示す。電子速度を制御する方法として、静電場と静磁場がよく利用されてきたが、近年の微細加工技術の進歩に伴い、電子の透過率が高い極薄膜のレーザー加工法の基盤技術が形成され、高い効率で電子の回折や干渉を生み出すことのできる素子の作製が可能となりつつある。本研究では、数ナノメートルの極薄膜加工が可能なフェムト秒レーザー光を用いた加工法を駆使し、高効率な電子波の回折および干渉素子を極薄膜で作製し、その性能を評価することを目的とする。

2. 研究内容と成果

電子は物質波としての性質を持ち、光と同様に回折や干渉などの現象を示す。本研究では、加工に伴う機械的損傷の少ないレーザーアブレーションに着目し、厚さが数 10 ナノメートルまたはそれ以下の極薄膜による高効率な電子波の回折および干渉素子の作製を可能とする、フェムト秒レーザー加工法の基盤技術開発を行った。レーザー光を空間光変調器で制御し、複数のレーザー光を合波することによって、干渉パターンを形成した。この際、位相パターンとして n 回の回転対称性を与えることによって、 n 本のフェムト秒レーザー光ビーム干渉パターンを時間遅延なく形成することができた。これを試料に照射することによって、複雑なパターンで試料を 1 ショット加工することが可能となった。試料として、厚さが 10 nm 程度の金、 Si_3N_4 、Si などを用いたが、いずれの場合も干渉パターンに応じた加工を 1 ショットで行うことができた。

この方法の開発を進め、厚さが 0.3 nm と極めて薄いグラフェンの加工にも成功した。炭素などの軽元素は電子波の透過率が高いため、電子線のエネルギーに合わせてグラフェンの層数を適切に選択することによって、電子波の高透過率な位相回折素子の作製が期待される。FIB などを用いた加工法では、自立したグラフェンの加工は極めて難しいため、本方法は電子波の回折素子の作製に大きく寄与すると考えられる。さらに、加工したグラフェンを高分解能透過電子顕微鏡およびラマン散乱で観察・評価したところ、照射したレーザー光の強度が低い場合、原子数個程度のごく小さな欠陥が多数形成され、レーザー照射を繰り返すことによってこれらが次第に大きくなり、100 nm 程度の穴になることを観察しており、微細加工も可能であることを見出した。

また、光強度の勾配に比例するポNDEROMOTIVE力による電子レンズ作用を検討し、力のポテンシャルで表現される結像の式を導出することに成功した。これによって、レンズ作用を定性的かつ簡単な式で扱うことが可能となるため、光による電子レンズの設計や作製に大きく役立つことが期待される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Yuuki Uesugi, Taito Miwa, Naohiro Kadoguchi, Yuichi Kozawa, Shunichi Sato, Multi beam ultrafast laser processing of free standing nanofilms, *Applied Physics A*, 129, 101 (2023), DOI: 10.1007/s00339-022-06361-8
- Yuuki Uesugi, Yuichi Kozawa, and Shunichi Sato, Properties of electron lenses produced by ponderomotive potential with Bessel and Laguerre–Gaussian beams, *Journal of Optics*, 24(5), 054013 (2022), DOI: 10.1088/2040-8986/ac6524

<国際・国内会議>

- 門口 尚広、小林 哲郎、上杉 祐貴、小澤 祐市、佐藤 俊一、単層グラフェン膜のフェムト秒レーザー加工と表面洗浄, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 仙台, 2022 年 9 月 20 日～23 日.
- 門口 尚広、小林 哲郎、上杉 祐貴、小澤 祐市、佐藤 俊一、自立グラフェン膜のフェムト秒レーザー加工・洗浄の検証, 第 77 回応用物理学会東北支部学術講演会, 仙台, 2022 年 12 月 1 日～2 日.
- 上杉 祐貴、門口 尚広、小林 哲郎、小澤 祐市、佐藤 俊一、フェムト秒レーザーによる自立ナノ薄膜加工とその展開, レーザー学会学術講演会第 43 回年次大会, 名古屋, 2023 年 1 月 18 日～20 日, 招待講演.

ナノメートルサイズ酸化ガリウムの光触媒活性評価

Study on the photocatalytic activity of nanometer-sized gallium oxide

山本宗昭・大阪公立大学・人工光合成研究センター・特任助教

吉田朋子・大阪公立大学・人工光合成研究センター・教授

八木伸也・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

池永英司・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

持続可能な社会の実現に向けて、再生可能エネルギーである太陽光を利用し、水中で二酸化炭素を還元・再資源化することのできる光触媒の開発が望まれている。酸化ガリウム (Ga_2O_3) は上記の反応を進行させる優れた光触媒として注目されているが、その活性は低く、更なる改良が求められている。申請者はこれまでに、酸化グラフェンをテンプレートとして利用することで、高比表面積を有する Ga_2O_3 ナノシートの作製に成功し、反応活性・選択性を顕著に向上させることができた。本研究では、 nsGa_2O_3 の形成過程について考察するために、酸化グラフェン上に固定化した酸化ガリウム前駆体 (Ga_2O_3 前駆体と還元型 GO (rGO) の複合体) に着目し、その化学状態や局所構造について知見を得ることを目的とする。

2. 研究内容と成果

シクロヘキサン超脱水に GO とガリウムブトキシドを加えて数日間攪拌した後、洗浄し、453 K で 6 時間オートクレーブすることで Ga_2O_3 前駆体と還元型 GO (rGO) の複合体 (GaO_x/rGO) を得た。

XRD 測定からは、 GaO_x/rGO 中に存在する GaO_x はアモルファスであったため回折ピークが確認されず、化学種の同定はできなかった。そこで、より局所的な構造解析を行うため、 GaO_x/rGO について Ga K-edge XAFS 測定を行った。Fig. 1 に Ga K-edge XANES スペクトルを示す。 GaO_x/rGO は参照試料として用いた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同様に、10380 eV 付近に white line が確認され、 GaO_x/rGO 中の Ga 種は Ga^{3+} であることが分かった。

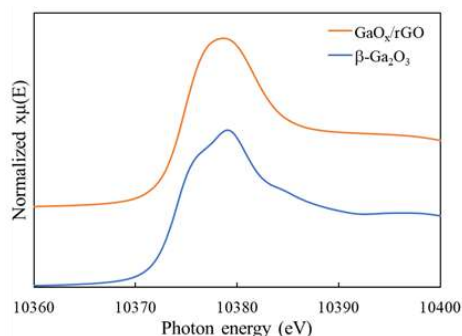


Fig. 1 GaO_x/rGO 及び $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の Ga K-edge XANES スペクトル

Ga_2O_3 前駆体/rGO 複合体における Ga_2O_3 前駆体の構造を調べるため、参照試料と共に EXAFS 測定を行い、得られた EXAFS 振動に対してフーリエ変換し動径構造関数を得た (Fig. 2)。Fig. 2(c) における 1-2 Å 付近及び 2.5-3 Å 付近のピークは、EXAFS カーブ フィッティングにより Ga-O または Ga-C 結合に帰属された。 Ga_2O_3 前駆体/rGO 複合

体は $\text{Ga}(\text{OBU})_3/\text{GO}$ 複合体のオートクレーブ後に得られたものであるため、 $\text{Ga}(\text{OBU})_3$ の局所構造が残っている可能性があると考え、ジガリウムアルコキシド二量体の分子モデルと比較した。ジガリウムアルコキシド二量体の第一配位圏に存在する Ga-O 結合の結合距離は 1.95 \AA 又は 2.02 \AA 、 Ga-C 結合の結合距離は 1.96 \AA 、第二配位圏に存在する Ga-C 結合の結合距離は 3.05 \AA である。この結果を Ga_2O_3 前駆体/rGO 複合体の EXAFS の測定結果と比較すると、 Ga_2O_3 前駆体/rGO 複合体の第一配位圏に存在する Ga-O 結合及び Ga-C 結合の結合距離はジガリウムアルコキシド二量体の第一配位圏に存在する Ga-O 結合及び Ga-C 結合と同程度であり、 $\text{Ga}(\text{OBU})_3$ の局所構造を保持していると考えられる。また、 Ga_2O_3 前駆体/rGO 複合体の第二配位圏に存在する Ga-C 結合 (3.12 \AA) の方がジガリウムアルコキシドの第二配位圏に存在する Ga-C 結合よりも長いことから、 Ga_2O_3 前駆体/rGO 複合体の第二配位圏の炭素は rGO を構成する炭素と考えられる。焼成前の Ga_2O_3 前駆体/rGO では、 Ga-(O)-Ga 結合が見られないことから、Ga 原子は高分散されていることが明らかとなった。

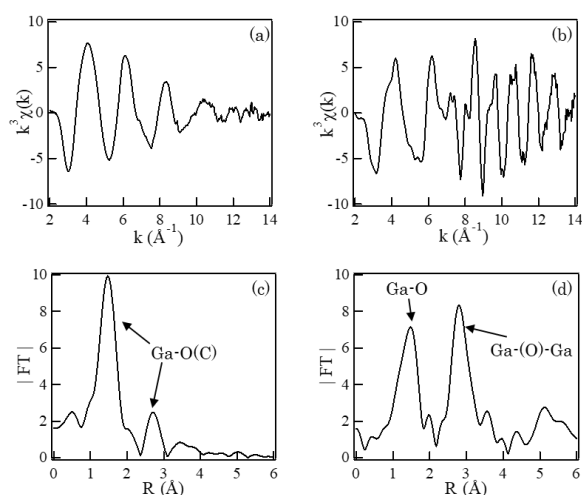


Fig.2 (a) Ga_2O_3 前駆体/rGO 複合体 Ga K-edge EXAFS 振動, (b) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の Ga K-edge EXAFS 振動, (c) Ga_2O_3 前駆体/rGO 複合体 Ga K-edge EXAFS 振動をフーリエ変換して得た動径構造関数, (d) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の Ga K-edge EXAFS 振動をフーリエ変換して得た動径構造関数

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ M. Yamamoto, Y. Kato, S. Yagi, T. Tanabe, T. Yoshida, “Structural and chemical state analyses on nitrated GaOOH as a visible light response photocatalyst”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. .20 (2022) 1-6.
- ・ T. Aoki, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “Mixed phases of $\text{GaOOH}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ prepared by high energy ball milling as active photocatalysts for CO_2 reduction with water”, New J. Chem. 46 (2022) 3207-3213.

<国際・国内会議>

- ・ M. Yamamoto, S. Yagi, T. Tanabe, T. Yoshida, “Structural and chemical state analysis of Ag cocatalyst loaded on Ga_2O_3 photocatalyst”, 18th International conference on X-ray Absorption Fine Structure, on-line, July 10-15, 2022.
- ・ M. Yamamoto, T. Yoshida, T. Tanabe, “Plasma application to the fabrication of solid photocatalysts”, 11th International Conference on Reactive Plasmas, Sendai, Oct. 3-7, 2022.

<産業財産権>

- ・ 特になし

別紙様式 2 - 2

電子ボルテックスビームによる「人工スピン格子」の研究

Artificial Spin Lattice Explored by Electron Vortex Beams

内田正哉・埼玉工業大学・先端科学研究所・教授
齋藤晃・高度計測技術実践センター・教授

1. 研究目的

申請者（内田）らにより世界で初めて電子ボルテックスビームが生成された [Nature, 2010]。電子ボルテックスビームは量子化した軌道角運動量（OAM）を有する電子ビームである。これまでわれわれの研究グループは電子ボルテックスビームの生成法や OAM 測定器の開発等を行ってきた [Phys. Rev. Applied. 2019 等]。本研究では、磁性スピンが電子ボルテックスビームと相互作用をすることが予想されることから、「人工スピン格子」の作製を新たに行い、電子ボルテックスビームと人工スピン格子との相互作用を軌道角運動量測定により調べることを目的とする。

2. 研究内容と成果

人工スピン格子は相互作用するナノ強磁性体の配列である。ナノ強磁性体の材質やサイズ、形状を調整することで、種々の磁気パターンをもつ格子が作製されている。なかでも、2次元正方格子の人工スピン格子は基底状態で反強磁性をもつことが示されている。本年度は透過型電子顕微鏡（TEM）に適した反強磁性型の人工スピン格子を作製するため、マイクロ磁気シミュレーションを行なった。マイクロ磁気シミュレーションには Ghent 大学のグループが開発した MuMax3 を用いた。一つのナノ強磁性体の角を丸くしたほうがより規則的な反強磁性パターンになることが分かった（図1）。TEM 用メンブレンにパーマロイを蒸着し、集束イオンビームを用いて加工を行った。今後、パーマロイの厚みを最適にした試料を作製し TEM に搭載後、開発した OAM 検出器を用いて、OAM 測定を行う予定である。本研究により、新しい材料分析法、新しい量子イメージング法が創出されることが期待される。

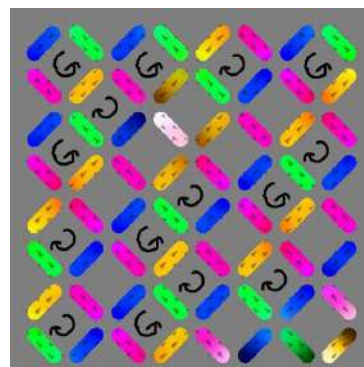


図1 マイクロ磁気シミュレーションによって得られた2次元正方格子の磁気パターン。材質はパーマロイ。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ K. Saitoh, T. Yonezawa, H. Nambu, S. Tanimura, and M. Uchida, *Microscopy*, 71, 374 (2022).

<国際・国内会議>

- ・なし

<産業財産権>

- ・なし

LNO 基板の上に成膜した Co 薄膜の結晶配向性と 磁気異方性の相関解明

Elucidation of the correlation between the crystal orientation and magnetic anisotropy
in Co thin films deposited on a LNO substrate

山田 啓介・岐阜大学・工学部・助教

小野 頌太・岐阜大学・工学部・助教

鹿野 早希・岐阜大学・工学部・学部 4 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・大学院工学研究科 電子工学専攻・助教

日陰 達夫・名古屋大学・工学研究科・工学部技術部・技術職員

1. 研究目的

近年、スピントロニクス分野において、単結晶強誘電体基板であるニオブ酸リチウム (128° Y-cut LiNbO₃ : LNO) の歪みを活かした研究が盛んに行われている。特に、LNO 基板/強磁性体/非磁性体薄膜において誘起されるスピン軌道トルク (SOT) に関する評価や LNO 基板に電圧を印可しスピン流との相互作用を観測する研究が実施されている。私達の研究チームでは以前の報告で、LNO 基板の上に強磁性薄膜(ニッケルや鉄)をスパッタ成膜し、LNO 基板によって強磁性体薄膜に誘起された面内一軸磁気異方性(K_u)の磁気特性評価や結晶構造解析を行った。薄膜作製時の基板加熱温度を変化させ、結晶配向面との関係を調べることで、誘起された K_u の大きさや発現機構を明らかにした。本研究では、磁歪定数の大きい強磁性体のコバルト(Co)を用いて、薄膜作製時の膜厚を変化させ、 K_u と結晶配向面との関係を調べた。

2. 研究内容と成果

マグネトロンスパッタ装置を用いて、LNO 基板の上に Co 薄膜を作製した。基板サイズは 10 mm 角とした。スパッタ条件は、到達真空度が $\sim 4.7 \times 10^{-4}$ Pa、室温下で成膜した。Co の膜厚 t は、接触段差計で測定を行い、 $t = 2.1$ -23.1 nm の膜厚の異なる試料を 5 つ作製した。作製した試料の結晶構造は、薄膜 X 線回折装置を用いて行った(X 線入射角度 $\omega = 0.4$ 度で測定した)。磁気特性は、室温下で振動試料型磁力計を用いて膜面内方向の磁化曲線を測定し、その磁化曲線を解析することで K_u を算出した。また、第一原理計算による結晶配向面と磁気異方性エネルギーの計算を行った。

図 1(a)は、LNO の (01.2) 面に垂直な方向で測定を行った膜厚の異なる Co 薄膜試料の XRD 測定結果を示す。 $t = 2.1$ nm のサンプルでは膜厚が薄く、hcp Co に関連する回折ピークは確認されなかった。一方、 $t = 5.9, 10.3, 23.1$ nm の試料では、hcp Co 結晶面に関連する回折ピークが明確に観測できた。 $t = 5.9$ および 10.3 nm の試料では、(112) 面が配向した Co 膜の形成が確認できた。

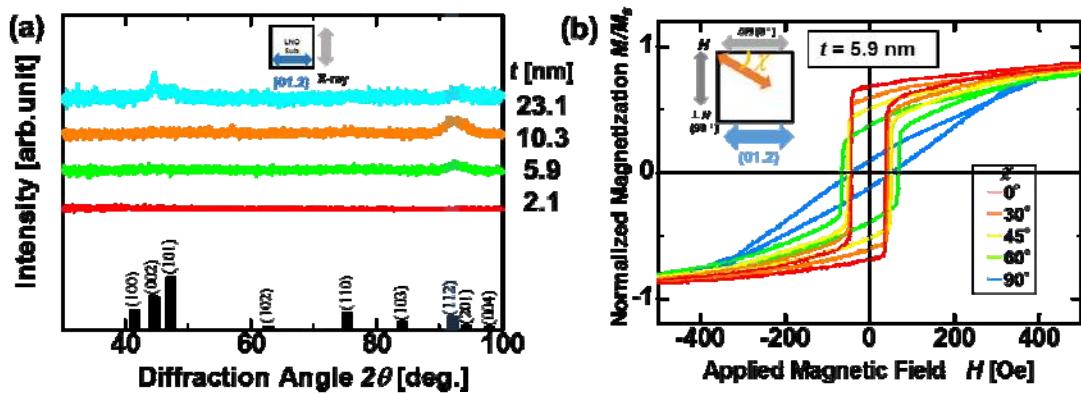


Fig. 1. (a) XRD patterns of Co films on LNO substrate at various t . The X-ray direction is perpendicular to the (01.2) plane of LNO. The black bars at the bottom represent the reference data for hcp-Co [JCPDS Card No. 01-071-4238, ICCD]. (b) Magnetic hysteresis loops of Co film on LNO at $t = 5.9$ nm.

図 1(b)は、VSM を用いて $t = 5.9$ nm の Co 薄膜の磁化曲線を示した結果である。面内方向の印加磁場(H)は、LNO の(01.2)面に対して 0° , 30° , 45° , 60° および 90° の角度(χ)で行い、磁化曲線を測定した。 χ の変化に伴い、磁化曲線の形状が変化しており、角形比 M_r/M_s や飽和磁場 H_{SAT} の値は、 χ によって変化した。LNO の (01.2) 面に平行方向が、Co 薄膜の磁化容易軸であることがわかった。

測定した磁化曲線からそれぞれの膜厚の Co 薄膜の K_u 値を算出した結果を図 2 に示す。 $t = 5.9$ nm の時、 K_u 値は 1.41×10^5 erg/cm³ と最大となった。これは、バルク hcp-Co の異方性定数 K_1 (4.6×10^6 erg/cm³) の約 3% の大きさであった。Co 膜の K_u の最大値は、今までに得られている Ni の K_u 値より約 1.5 倍大きく、膜厚は Ni 膜の約 3 分の 1 の厚さであった。

第一原理計算による結晶配向面と磁気異方性エネルギーの計算を行った。その結果、hcp-Co の(112)面は、面内方向の角度によって磁気異方性エネルギーに差異が生じ、実験結果と同様な一軸磁気異方性を示す結果が得られた。また、hcp-Co(112)面に鎖状の Co 原子の並びがあり、この方向と平行な方向が K_u 方向であると示唆できた。

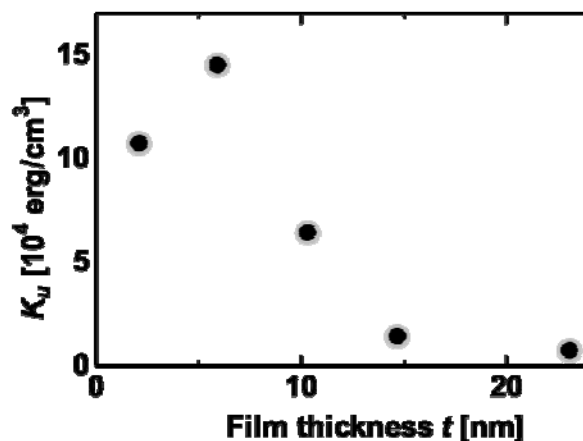


Fig. 2. K_u as a function of t .

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

M. Ito, S. Ono, H. Fukui, K. Kogirima, N. Maki, T. Hikage, T. Kato, T. Ohkochi, A. Yamaguchi, M. Shima, and K. Yamada, "Uniaxial in-plane magnetic anisotropy mechanism in Ni, Fe, and Ni-Fe alloy films deposited on single crystal Y-cut 128° LiNbO₃ using magnetron sputtering," Journal of Magnetism and Magnetic Materials **564**, 170177 (2022).

ソフトマテリアルの電子顕微鏡観察における損傷低減法の開発

Exploring of optimum electron illuminating conditions for electron microscopic imaging of soft materials

吉田要・ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所・上級研究員

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

今日における透過型電子顕微鏡 (TEM) の性能の向上は著しく、比較的容易に原子スケールでの構造評価も可能となっている。特に原子スケールでの電子プローブを用いる走査透過型電子顕微鏡 (STEM) においては各種分光法との親和性も高く様々な解析法が提案されていることから、構造情報のみならず局所的な化学結合や組成情報の解析などへも大きく展開されている。しかし一方で電子線照射への耐性が低い有機材料などを解析対象とした場合には、その解析レベルは装置性能の向上に必ずしも対応できたものとはなっていない。こうした課題は試料の損傷を抑えるために電子線照射が大きく制限され、得られる像やスペクトルの S/N 比が検出限界以下となってしまいうことに起因している。材料の耐性に応じた解析レベルをいかに向上させるかといったアプローチとしては、「信号の検出効率向上」と「電子線量あたりの耐性向上」といった2通りがある。前者のアプローチについては、検出器 (カメラ) の高感度化などが主なものであり、こちらについても電子を直接カウント可能なカメラなど近年の装置性能向上が著しい分野となっている。ただしこうしたアプローチについては量子限界以上でのシグナル検出法が確立していない現状では、更なる向上に限界が生じるものと考えられる。そこで我々は後者のアプローチの中で電子線照射のパルス化といった点に着目し、その効果について検討を行うこととした。照射条件に応じた試料耐性の変化はこれまでに、加速電圧、照射密度といった点において比較検証はなされていたが著しい損傷低減効果を示す条件は確認されていなかった。ただしこれまでの既存の装置においては結像や信号検出の限界から、上記2つのパラメータを大きく変化させることが難しく十分に検討できていない可能性がある。それに対して連続的な電子線照射でなく電子線をパルス化し間欠的照射が可能な装置が開発されると、そうした照射下での損傷低減効果に注目されるようになっていく。我々は名古屋大学で開発が進められているパルス電子銃を有する TEM を用いて、高分解能像および電子回折パターンの変化から有機材料の電子線照射耐性変化を検証した。電子線照射のパルス化は上記の様な電子線源自身のパルス化の他に、静電シャッターによる間欠パルス照射といった方法もあるが、前者はより高速なパルス形成において有利なものとなる。

2. 研究内容と成果

本研究では解析対象として Fig. 1 の2種類の平面型有機金属錯体を選択した。これら材料の結晶構造は Fig. 2 に示すような非常に類似した直方晶となっており、アルカリハライド単結晶基板上に *c* 軸方向 (分子カラム軸) を膜面に対して垂直とするエピタキシャル膜を形成する[1,2]。このような垂直配向のエピタキシャル膜を対象とすると、晶帯軸合わせなどといった TEM 操作者の手際に大きく依存する要因を排除することが可能であり、より定量的な損傷解析が可能となる。エピタキシャル薄膜の作製は真空蒸着法により行なったが、今回用いた新規蒸着装置の再現性確保に時間を要したため、実際に電子顕微鏡による解析は年度後半になって可能であった。Fig. 3 には結晶形態の 300kV TEM による低倍像と電子回折パターン変化を示した。

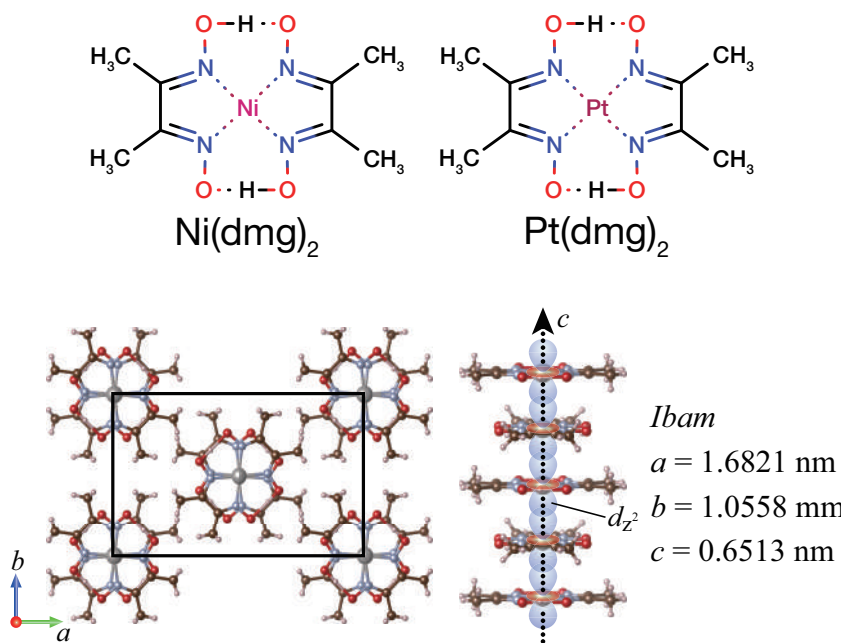


Fig. 1. Molecular structures of target materials and crystal structure of Pt(dmg)₂

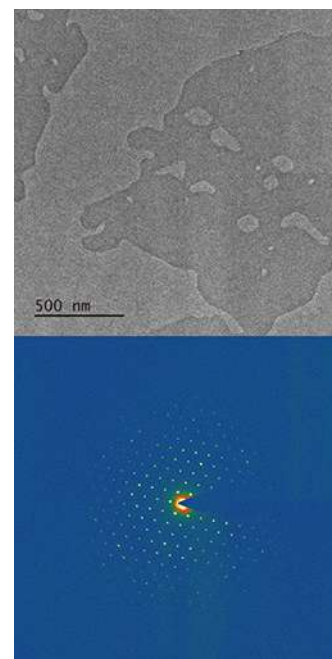


Fig. 3. Low magnified TEM image and selected area diffraction pattern of Pt(dmg)₂

良好な配向膜の作製を確認した Ni(dmg)₂ 膜について、名古屋大学の装置を用いて電子回折パターン強度の比較を行なった。Fig. 3 には加速電圧 80kV で連続照射とパルス照射での電子回折パターン変化を示した。今回用いたパルス TEM での評価は、観察において残念ながら無視できない程度の倍率の誤差が含まれていたため、電子線照射の密度に関しては未確認の照射エリアの大きさ (Å²) を含んだものとなっているが、連続照射とパルス照射の比較データは同等の照射エリアで解析をしており両者間の比較が可能となっている。Fig. 3 に示す {110} スポットの相対的な強度変化から両者の臨界電子線照射密度を比較すると、電子線のパルス化により 1.9 倍程度向上していることが明らかとなった。損傷低減のメカニズムについては明らかとはなっていないが、現在加速電圧や分子種の違いなどその他の条件についても詳細な解析を進めているところであり、それらを含めることでより低減効果の高い最適条件が見出されるものと期待される。

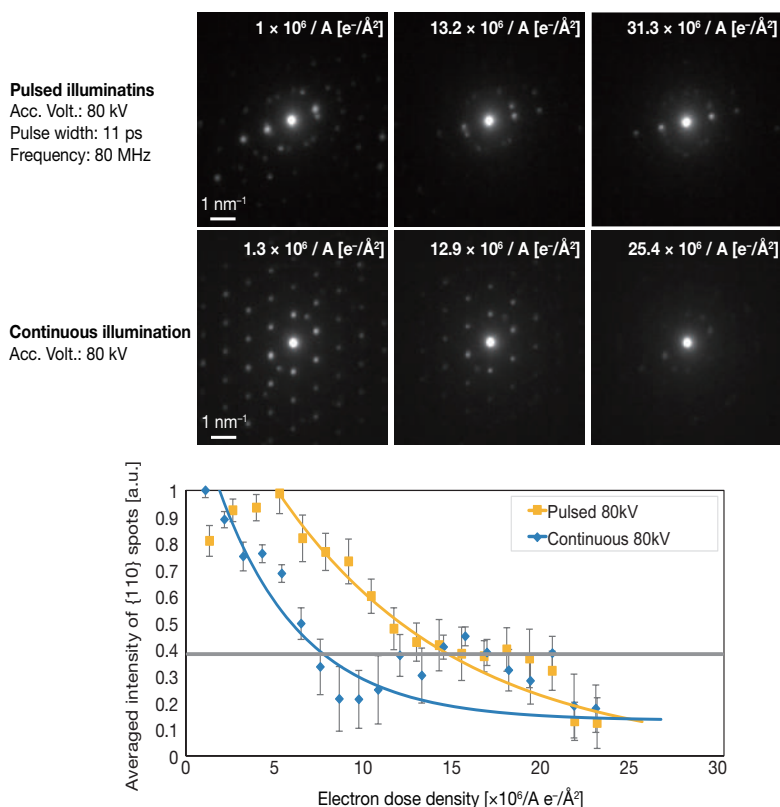


Fig. 3. Diffraction patterns of Ni(dmg)₂ and intensity changes according to electron doses.

[1] K. Yoshida, S. Isoda and T. Kamata, *Crystal Growth & Design* **9** (2009) 2582

[2] K. Yoshida, *Crystal Growth & Design* **20** (2020) 7271

ナノ材料のポリマーカプセル内集積技術の開発 Self-assembled nanomaterials inside a polymer sub-micron capsule

栞原 彰太・東邦大学・理学部・准教授

山田 龍一・東邦大学大学院・理学研究科・博士課程前期 1 年

桑原 真人・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

カーボンナノチューブや金属ナノ粒子などナノ材料は、大きさがナノメートルサイズ程度に小さくなることで量子効果などが発現し、バルクの物質とは異なる特異な性質を有することが知られている。このような特異な性質を有するナノ材料を構成単位とし、新たな構造を構築することにより新規物性の発現を本研究では目指しているが、その構造構築法の確立が重要な課題として残る。本研究では、メゾ多孔質殻を持ったマイクロカプセル内にナノ材料を閉じ込め、ナノ材料の安定剤である界面活性剤などをマイクロカプセル外に放出することで、ナノ材料を集積させる技術を確認させることを目的とした。マイクロカプセル内の制限空間においてナノ材料を集積させることで、ナノ材料の配向方向などを精密に制御することが期待される。今年度は、前年度合成に成功した金ナノ粒子内包マイクロカプセルに関して、マイクロカプセルの合成確率の上昇と内包される金ナノ粒子の個数制御を目指した。また、用いる金ナノ粒子の形状と純度を向上させ、目的の構造の金ナノ粒子のみを用いて集積させることを目指した。

2. 研究内容と成果

種結晶から金ナノ粒子を成長させる Seed 法を用いて三角形型金ナノプレート (AuNTs) の合成を行い、そのサイズを変化させるために成長溶液に混合させる種結晶の量を調整した。混合させる種結晶の量の増加に伴い、合成される AuNTs のサイズが小さくなり、一辺の長さを 40 ~ 130 nm まで変化させることに成功した。次に、合成溶液中に含まれる AuNTs 以外の形状の金ナノ粒子を除くため、沈降法により AuNTs を選択的に凝集、沈殿させ、AuNTs を精製した。一辺の長さが 70 nm の AuNTs について、沈降法による精製により、精製前の AuNTs の割合が 50% であった試料を 84% の割合まで高めることができた。

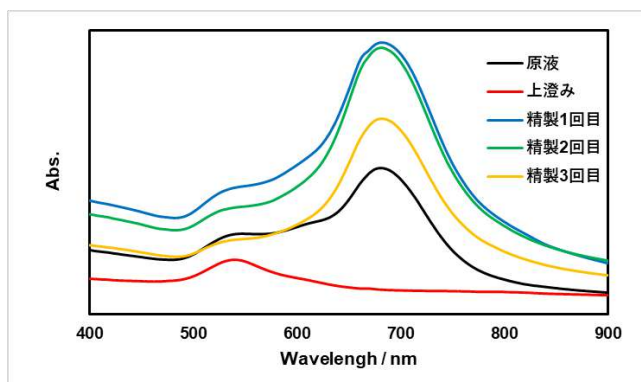


図 1. 三角形ナノプレート型金ナノ粒子の沈降法による分離結果。精製後のスペクトルは沈殿物の再分散溶液の吸収を測定した。

金ナノ粒子を内包したマイクロカプセルの合成確率の向上のため、実験スキーム、及び実験に用いる条件を検討した。マイクロカプセルの合成に用いるブロック共重合体 (PS₄₀₃-b-PAA₆₂) と内包させる金ナノ粒子の物質比に着目し、各溶液の混合比を変えることで物質比を変化させた。金ナノ粒子に対して PS₄₀₃-b-PAA₆₂ の量を減らすことで、マイクロカプセルの合成確率が上昇する結果を得た。金ナノ粒子周囲に PS₄₀₃-b-PAA₆₂ が疎水部と親水部が相分離するように凝集することで球状のカプセルが形成されると考えられ、適切な金ナノ粒子と PS₄₀₃-b-PAA₆₂ の比を用いることで、球状のカプセル形成量が増加すると考えられる。またカプセル合成後の洗浄操作を見直すことで、未反応の PS₄₀₃-b-PAA₆₂ などを除くことができ、球状のカプセルのみを残すことに成功した。

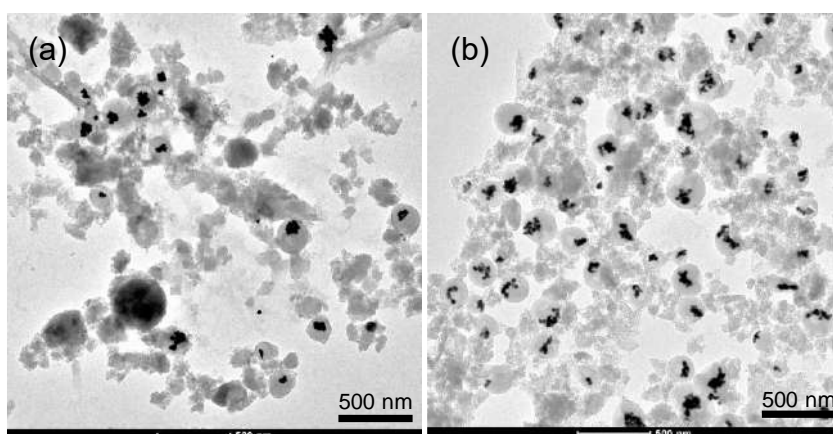


図 2. AuNTs 溶液を(a) 0.25 mL、(b) 1.0 mL 混合して合成したマイクロカプセルの透過型電子顕微鏡観察結果

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・“Copper Sulfide Nanoribbon Growth Triggered by Carbon Nanotube Aggregation via Dialysis”,
Tomomi Tanaka, Misaki Kurihara, Makoto Kuwahara, and Shota Kuwahara
RSC Advances, 12, 31363 (2022).

<国際・国内会議>

なし

<産業財産権>

なし

革新炉/次世代炉材料のための高精度膜厚評価法の開発

CBED thickness measurement for advanced WB-STEM dislocation analysis of the
neutron induced lattice defect in FIB membrane

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

2050 年までに温室効果ガスの排出をゼロにする目標の達成には、より安全安心なベース電源として現行炉を再稼働し、高速炉・高温ガス炉など革新炉を実現することが必要不可欠である。本研究では、照射欠陥の硬化寄与をより正確に評価するために、障害物サイズと同時にそれらが不均一に分布する薄膜試料の厚さを計測する手法を開発することを目的とする。

2. 研究内容と成果

F82H 鋼 (Fe-8Cr-2W-0.04Ta-0.1C) では、中性子照射材に硬さ試験、3D-AP 計測、WB-STEM 観察を実施し、溶質原子クラスターの化学組成や転位ループのサイズ分布・数密度を評価した。それにより、従来の照射欠陥分析では分からなかった照射欠陥集合体—転位複合体の形成など照射脆化機構における新しい素過程が見つかった。

図 1 に、未照射および中性子照射された F82H 鋼について、3D-AP 計測によって得られた Si および Cr のアトムマップを示す。未照射では、Si・Cr はほぼ均一に分布していた。照射量 $1.9 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ および $5.5 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ でも Si・Cr の分布はほぼ均一だったが、照射量 $3.0 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ では Si 分布はやや不均一になった。Cr 分布はほぼ均一だった。照射量 $9.2 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ では、Si は線状に濃化していた。これは、転位への Si 濃化と考えられる。この時の濃化係数（線状濃化領域における Si 濃度とマトリックスにおける Si 濃度の比）は約 9 であった。Si 濃化領域では、わずかに Cr も濃化している傾向も認められた。また、拡大図（赤枠）に示すように Si が円環状に濃化した領域も観察された。

次に、本研究では WB-STEM を用いて、初期的な硬化が確認された照射量 $1.9 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ および Si 偏析が見られた照射量 $9.2 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ の F82H 鋼の照射欠陥集合体の定量解析を行った。

図 2 には、回折条件 $B=[111]$, $g=1-10$, $(g,4g)$ で撮影した明視野 WB-STEM 像 (g_0) および暗視野 WB-STEM 像 ($2g$) を示す。簡単のために照射量 $1.9 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ の試料を H1、照射量 $9.2 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ の試料を H4 と呼称する。転位ループを含む照射欠陥集合体の平均サイズは H1 で $6.4 \pm 0.2 \text{ nm}$ 、H4 で $7.7 \pm 0.2 \text{ nm}$ であった。膜厚判定プログラムによって観察領域の試料厚さが実測され、数密度は、H1 で $4.9 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、H4 で $6.6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ であった。F82H 鋼中の照射欠陥集合体は、低照射線量の試料から確認でき、線量増加に伴い、平均サイズと数密度が緩やかに上昇する傾向が見出された。転位のバーガーズベクトル解析の結果、F82H 鋼中の照射欠陥集合体には、低合金鋼中性子照射材などでも報告され

ているバーガーズベクトル $b=1/2\langle 111 \rangle$ の転位ループが含まれることが確認された。さらに、転位ループよりも周期性の低いひずみ場（等方的なひずみ場）を有する照射欠陥集合体が多く存在していることも分かった。

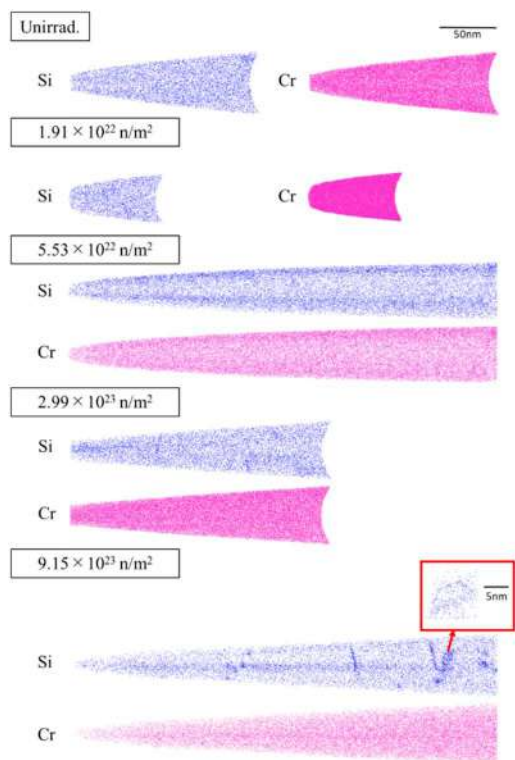


図 1 未照射 F82H 鋼および中性子照射された F82H 鋼の Si および Cr のアトムマップ。紙面奥行き方向の厚さは 20 nm。照射量 $9.15 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ については、Si の円環状濃化領域を拡大図（赤枠）に示す。

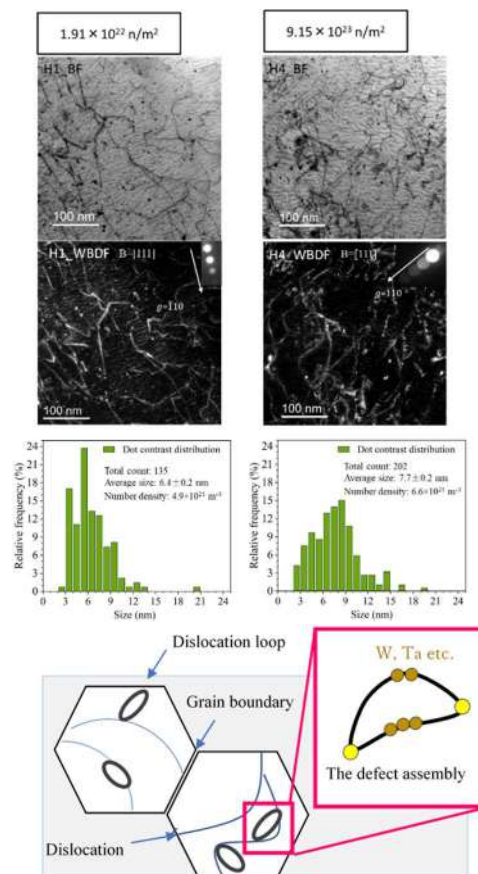


図 2 中性子照射された F82H 鋼の照射欠陥集合体の定量解析に示す。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<成果報告書>

永井康介, 原子力システム研究開発事業 - 令 3 年度成果報告書 (2022).

(2023 年 2 月事後評価にて S 評価)

<国際・国内会議>

吉田健太「WB-STEM 法による次世代原子炉鋼中の転位ループ・ヘリウムバブルの定量解析」

日本顕微鏡学会 第 65 回シンポジウム、2022 年 11 月 5 日、倉敷（招待講演）

<産業財産権>

なし

原子核乾板を用いたレーザープラズマからの放射ガンマ線計測手法 の開発

Development on a detection method of the gamma radiation from laser plasma
employing emulsion

民井淳・大阪大学・核物理研究センター一部局・教授
大田晋輔・大阪大学・核物理研究センター・准教授
小林信之・大阪大学・核物理研究センター・准教授
新名嶺偉・大阪大学・核物理研究センター・博士前期課程 2 年
仲澤和馬・岐阜大学・教育学部・招へい教員
西内満美子・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
榊泰直・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
川畑貴裕・大阪大学・大学院理学研究科物理学専攻・教授
古野達也・大阪大学・大学院理学研究科物理学専攻・助教
新倉潤・東京大学・大学院理学系研究科物理学専攻・助教
六條宏紀・未来材料システム研究所・特任助教

1. 研究目的

原子核乾板を用いることで、超高強度レーザーの固体標的への照射で生じるレーザープラズマからの放射ガンマ線を直接計測する技術確立する。高エネルギー効率で粒子加速を行える可能性があるレーザープラズマの動的機構を理解し、プラズマ内で生じる可能性がある原子核反応の証拠を検出することを目的とする。

2. 研究内容と成果

レーザープラズマの動的機構を理解するための診断技術開発およびレーザープラズマ内の原子核反応の証拠を得ることを目的に、これまでに測定されることがないレーザープラズマからの放射ガンマ線の直接測定を可能にする技術を、原子核乾板（エマルジョン）を用いることで確立することが目的である。レーザープラズマの診断技術は世界的に活発に研究開発が進められている対象であるが、これまで放射ガンマ線が計測された例はない。また、レーザー照射場中の核反応の検出はレーザー爆縮核融合などごく一部の特殊条件下の例が存在するのみである。ガンマ線計測は、今後拡大が見込まれる超高集光エネルギー下でおきる粒子加速を調べるために重要な診断技術であり、核反応の定量的測定につながる。ガンマ線計測技術の確立は、今後の世界標準の技術を生み出すことになりインパクトが大きい。

本年度は 2021 年度に関西光科学研究所の J-KAREN-P レーザーを用いて行った開発実験のデータ解析を進める作業を行った。解析は大阪大学大学院に進学予定の学生（岩崎遼太）を中心として行っている。集光強度 10^{21}W/cm^2 で時間間隔 30 fs の高輝度パルスレーザー

一を厚さ $5\mu\text{m}$ の銀薄膜標的に1ショット照射した。45度に傾けた標的の下流でビーム進行方向から10度の方向において、標的から1mの距離の真空槽外にエマルジョン検出器を設置した。エマルジョンは $30\times 40\text{mm}^2$ を30枚重ねたスタックに、ビーム照射時のみさらに2枚を加えた構成とした。設置位置として、1枚スタックのエマルジョンを複数設置した予備実験によって放射線量が測定に適していると判断した位置を用いている。照射後のエマルジョンを岐阜大学に移送して、現像および顕微鏡による予備解析を行い、その後名古屋大学未来材料システム研究所の自動スキャンニング装置を用いてスキャンニングによりデータ化した。得られたデータの解析により、ガンマ線を起因とする電子・陽電子対生成の飛跡を4例確認している(図1)。発見された電子・陽電子の飛跡ゆらぎ解析により、検出したガンマ線のエネルギーを39, 45, 46, 76 MeVと推定している。ガンマ線の入射方向は、測定角度精度程度でおおよそ標的方向を向いている。レーザープラズマからの放射ガンマ線の世界初の直接測定の可能性がある。真空槽において生成されたガンマ線である可能性を排除するためのシミュレーション作業を進めている。この成果の一部を、OPTO2020会議においてポスター(オンライン)発表した。現在投稿論文の作成を進めている。また、2023年度には観測状況をより明確にするために、エマルジョンを真空槽内に設置する測定を行う予定で準備作業を進めている。本年度の予算は次回のエマルジョンに使用予定の硝酸銀2kgの他グループとの共同購入に使用した。

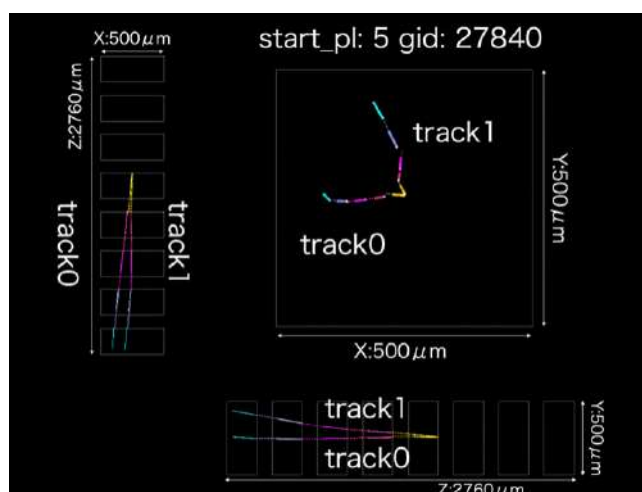


図1 エマルジョン検出器内のガンマ線による電子陽電子対生成飛跡

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<原著論文> なし

<国内会議>

- ・ 民井淳, 岩崎遼太, 森浩睦, 小林信之, 大田晋輔, 井上梓, 須藤高志, 新名嶺偉, 川畑貴裕, 古野達也, 足立智, 辻聖也, 本多祐也, 宮本憲伸, 新倉潤, 仲澤和馬, 六條宏紀, 西内満美子, 榊泰直, エマルジョンを利用したレーザープラズマからのガンマ線計測技術の開発, 光・量子ビーム科学合同シンポジウム2022(OPTO2022), 関西光科学研究所, 2022年6月28, 29日.

<産業財産権>なし

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

樋口哲夫・日本電子株式会社・部局・職名

荒井重勇・名古屋大学・IMaSS・准教授

武藤俊介・名古屋大学・IMaSS・教授

1. 研究目的

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 などを生成するが、現状は低反応率であるため、性能向上に向けて反応メカニズム解明を目指している。われわれはこれまで 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、同反応中に合金表面を TEM 観察しつつ放出ガスを分析することで、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、 ZrCr_2 で観察可能であることが示唆されたため、今年度は実際に *in-site* TEM・MS 観察を行った。

2. 研究内容と成果

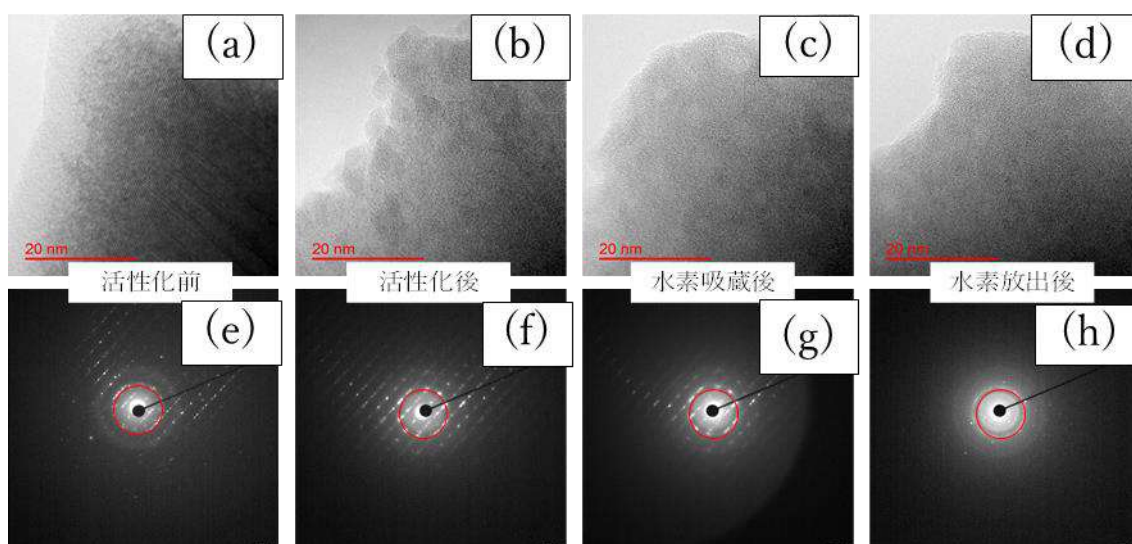
2-1. 実験・解析方法

In-situ TEM は反応科学超高压走査透過電子顕微鏡 (JEM1000K RS 日本電子) を用い、表面観察・電子回折測定・EELS 測定を行った。 ZrCr_2 を窒化シリコン膜ウィンドウに乗せ、加熱ステージを用いて TEM へ導入した。TEM 内では試料を①活性化 (真空中で $400\text{ }^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間保持)、②水素吸蔵 (水素 1 kPa 気流中で室温・2 時間保持)、③水素放出 (真空中で MS のベースラインが安定した 45 分後に $400\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、1 時間保持) 処理を行い、水素吸蔵・放出反応を観測した。その後室温まで降温したところで室温・水素 1 kPa 気流中で 1 時間保持して再度水素化させ、水素供給を止め (室温で真空引き)、④ CO_2 転化反応として CO_2 を 5 kPa 気流中で保持し、MS のベースラインが安定した 45 分後に $400\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱 ($400\text{ }^\circ\text{C}$ 到達まで 5 分以内) した。操作③、④においては MS (JEM1500GC 日本電子) によるガス分析を行い、③では $m/z = 2$ (H_2)、12 (CO のフラグメント)、18 (H_2O)、28 (N_2, CO)、32 (O_2)、44 (CO_2) を、④では $m/z = 2$ (H_2)、12 (CO のフラグメント)、15 (CH_4)、18 (H_2O)、28 (N_2, CO)、32 (O_2)、44 (CO_2) を観測した。

2-2. 結果・考察

活性化前には滑らかな表面 (図 1(a)) が活性化処理後には、これまで同様に表面の割れが見られ、EELS から酸化膜が減少したことから活性化完了と判断した (図 1(b))。水素化処理後では、結晶面間隔が 1.268 \AA (図 1(f)) から 1.274 \AA (図 1(e)) に広がり、EELS スペクトルも水素気流中では合金由来のピークが全て高エネルギー側 (酸化方向)

へシフトしたため、水素化が進行したと判断した。その後 400 °C で 1 時間真空引きし、脱水素化処理をすると TEM 像および電子回折像から結晶性がやや失われた様子が観測され、電子回折線では結晶面間隔が 1.256 Å まで減少した (図 1(d, h))。この時、EELS では合金由来のピークが全て低エネルギー側 (還元方向) にシフトしたことから、前回では観測できなかった脱水素化過程を観測することに成功した。脱水素化時の MS 測定では水素のシグナルが確認されたが、ブランク測定時でも同様の処理を行うと水素が観測されたため、合金由来の水素である確証が得られなかった。CO₂ 転化反応では、昇温後にメタンのピークが見られなかった。これは、昇温前に水素化時に EELS 測定で観測された低エネルギーのピーク (プラズモン) が消失していたことや、後日実験室で同様の現象 (水素化した合金を高真空で保持すると水素放出した) を考えると、昇温前に ZrC₂ が水素放出したためにメタン化が進行しなかった可能性が高い。上記の結果から、常温・真空中で長時間保持しても水素を放出しない合金を用いるか、CO₂-H₂ 混合ガス下や CO₂ で曝露後に水素気流下で CO₂ 転化反応を試みる必要があると考えられる。



【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし

<国際・国内会議>

- ・ 大塚千尋、中川鉄水、荒井重勇、樋口哲夫、武藤俊介、第 16 回水素若手研究会 (ポスター発表)、オンライン、2022 年 9 月 5 日
- ・ 大塚千尋、中川鉄水、荒井重勇、樋口哲夫、武藤俊介、日本エネルギー学会西部支部 第 6 回学生・若手研究発表会 (ポスター発表)、琉球大学全保連ステーション (沖縄)、2022 年 11 月 14 日
- ・ 中川 鉄水、大塚 千尋、荒井重勇、樋口哲夫、武藤俊介、第 42 回水素エネルギー協会大会 (口頭発表)、タワーホール船堀 (東京)、2022 年 11 月 28 日~29 日
- ・ 大塚千尋、中川鉄水、荒井重勇、樋口哲夫、武藤俊介、Cathal Cassidy、第 8 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会 (ポスター発表)、2022 年 12 月 1 日~2 日

<産業財産権>なし

宇宙線を用いた気象観測手法の開発

Development of meteorological observation device using cosmic ray

藤井悠里・京都大学・人間・環境学研究科・助教
福田努・名古屋大学・高等研究院・特任講師
中野敏行・名古屋大学大学院・理学研究科・講師
中村光廣・高度計測技術実践センター・素粒子計測部・教授
佐藤 修・高度計測技術実践センター・素粒子計測部・特任講師

1. 研究目的

本研究では、宇宙線を用いた気圧測定設備の開発および環境整備を行うことを目的とする。山頂などの高地と低地との標高差と、それぞれの場所における宇宙線フラックスを比較することで、その間の大気物質を測定する。山頂では必ずしも電源設備が整っていないため、電源が不要な原子核乾板を用いることで、場所を選ばずに実験することが可能になる。また、原子核乾板は、設置場所に応じてサイズの調整が可能である。

初年度である今年度は、将来的に科学実験研究に用いるための準備段階として、京都大学において原子核乾板の作成および現像作業の環境を整える。

2. 研究内容と成果

原子核乾板の作成および現像、そして、現像した原子核乾板の解析方法について検討した。当面は、原子核乾板の作成は名古屋大学にて行うことにした。京都大学に暗室を用意し、現像に必要な機材を搬入した。

また、学生実験への導入についての検討を行った。原子核乾板を用いることで、自然放射線や宇宙線その軌跡を通して実際に「見る」ことができる点は、教育効果が高いことが期待されるため、学部の授業での使用を想定し、京都大学で学生実験に使用している顕微鏡を用いて、放射線の記録された原子核乾板を観察し、顕微鏡を用いた観察のシミュレーションを行った。

今後は、予備実験を通して検出器の大きさに合わせた気圧の測定に十分な宇宙線観測期間を決定し、宇宙線測定を開始する。

【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>

・出願状況、取得状況
なし

高時間分解能をもつエマルジョンシフターの開発

Development of the emulsion belt shifter with high time information

研究代表者：三角尚治・日本大学・生産工学部・准教授

研究分担者：福田 努・名古屋大学高等研究院・YLC 特任助教

研究所担当教員：中村光廣・附属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・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・特任講師

1. 研究目的

原子核乾板は電源を必要としない究極の省エネルギー放射線粒子検出器である。原子核乾板は、その優れた空間分解能によりニュートリノなどの純粋な物理学研究を目的とした素粒子実験に威力を発揮し、なかでも、相互作用が少ないニュートリノの低エネルギー領域（サブ GeV）での反応は、検出の難しさから、そのニュートリノ反応および反応点で発生した 2 次荷電粒子をすべて記録できる原子核乾板に注目が集まっている。しかしながら、原子核乾板は、荷電粒子の飛跡を単純に蓄積していくため時間情報を持たない。その問題を解消するため、原子核乾板自体をモーター駆動でシフトさせ、駆動時間情報を検出器外部で記録することにより原子核乾板中に蓄積された飛跡に時間情報を付与できるシフターが開発された。今回は、従来には無かった多層ウォールを上下左右駆動することにより高分解能な時間情報の付与を荷電粒子の飛跡に対して行い、素粒子実験における原子核乾板の利用方法の拡張を行う。高電圧が不要な原子核乾板が普及することにより、材料の効率的な活用および実験の省電力化につながる。

2. 研究内容と成果

高時間分解能エマルジョンシフターの 1 号機を名古屋大学理学部 F 研と日本大学生産工学部で共同開発した（図 1）。これを 2021 年 2 月 J-PARC NINJA 実験にて試験的に導入しニュートリノビーム照射を成功させた。その後、使用した原子核乾板の現像・膨潤を施し、名古屋大学の超高速飛跡読み取り装置で原子核乾板をスキャンして実験データを得た。スキャンした原子核乾板は、72 枚中の 10 枚でこれはサイドシフター全体の 14%にすぎない。この部分的な原子核乾板の飛跡データを解析し、時間付与の見通しを立てたのち残りの全原子核乾板のスキャンを実施し解析する予定である。

現在解析中の飛跡の基礎データの一部を、1 番プレートの飛跡（ベーストラック）を例として図に示す。図 2 は、x-y 平面での飛跡の分布状況、図 3 左下は飛跡の x 方向の角度、図 3 右上は飛跡の y 方向の角度、図 3 左上はそれらのスキャッタープロットである。それぞれ問題なくスキャンができていていることを示している。解析は、今後 2023 年 3 月および 4 月以降も継続して行っていく。本解析は新型コロナウイルスの影響もありかなり遅れたが、最終的には、荷電粒子の飛跡に 1 秒オーダーの時間情報を付与する予定である（機械的な設計値としては 0.1 秒オーダーまで対応）。その結果、標的兼検出器である ECC の飛跡と下流の電気検出器との飛跡接続を飛躍的に向上することが予想され、結果として省資源・省エネルギーにつながると考えられる。

【研究成果の公表状況】

・なし

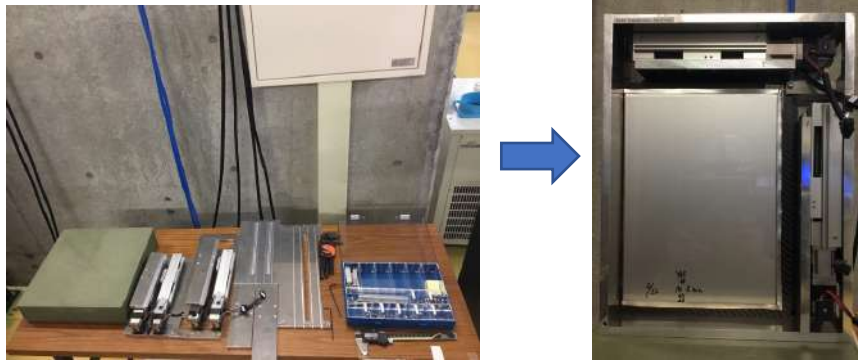


図1 サイドシフター本体の部品と組立後の完成品

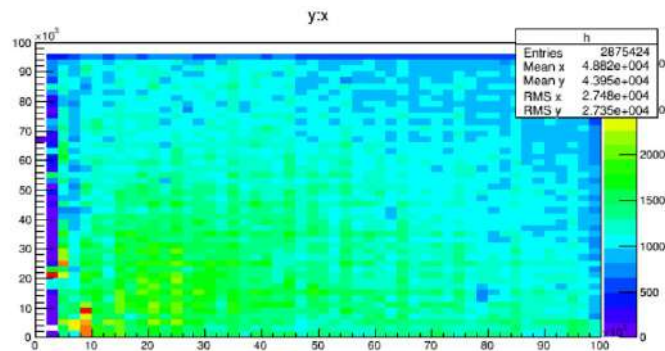


図2 スキャン後の原子核乾板中の飛跡分布 (plate#01 base tracks)

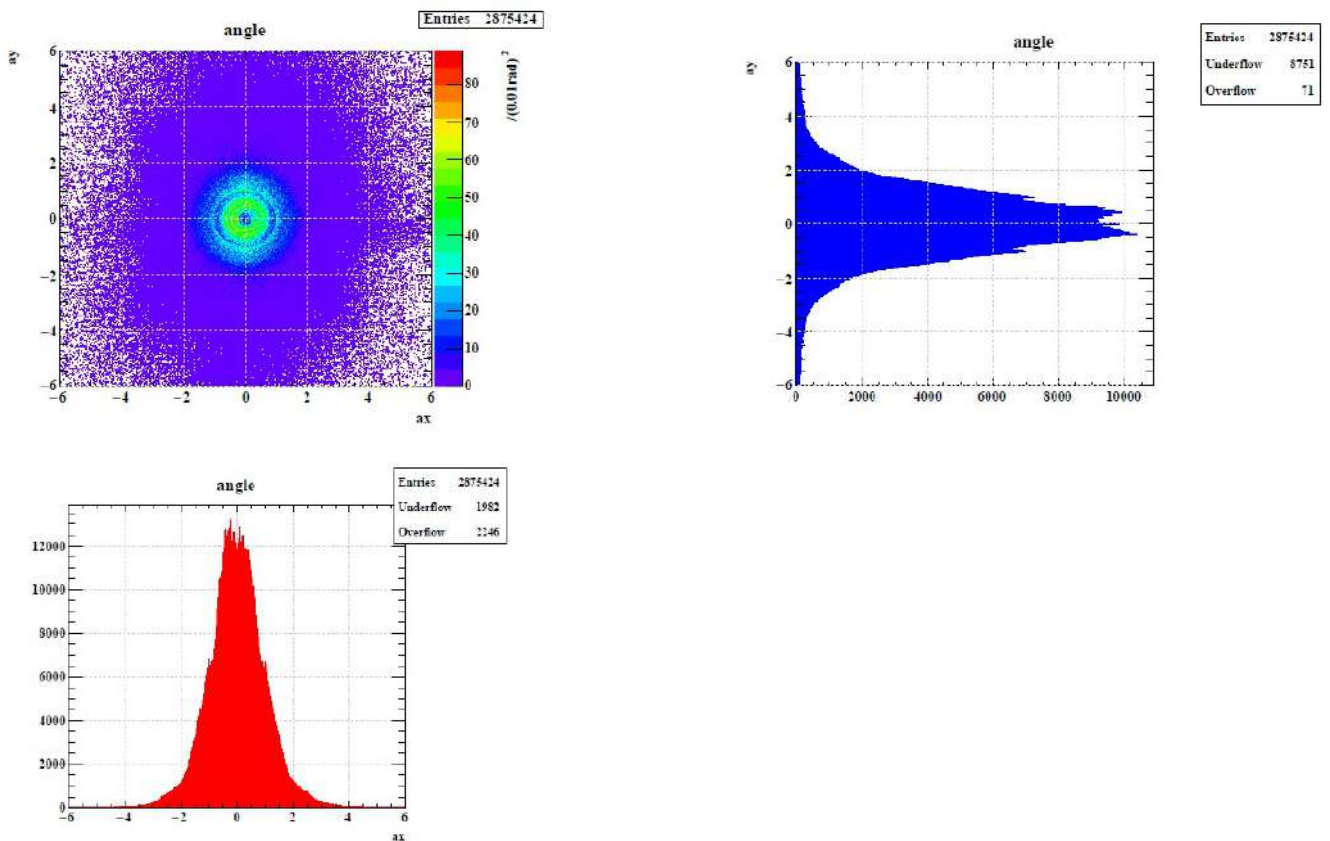


図3 飛跡の基礎データ例 (plate#01 base tracks) 角度情報 (x - y)

飛跡検出器を駆使したサブ GeV 級レーザー加速プロトンの特性評価

Development of the measurement system for
sub-GeV class laser-accelerated protons using track detectors

金崎真聡・神戸大学大学院・海事科学研究科・准教授
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・日本原子力研究開発機構・東濃地科学センター
地層科学研究部・任期付研究員
浅井孝文・神戸大学大学院・海事科学研究科・大学院生
田邊寛之・神戸大学大学院・海事科学研究科・大学院生
井上千裕・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・未来材料システム研究所・准教授
北川暢子・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

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、既存の大型高周波加速器に代わる次世代の小型・省電力加速器として期待されている。実際に、100 MeV に迫るプロトンの加速が観測されている一方、理論研究では、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ターゲット中に生成される衝撃波を利用したサブ GeV 級のプロトン加速が提唱されている。しかしながら、イオンと同時発生する電子線や X 線の影響を極力低減させた既存のレーザー加速イオン計測手法は、最大でも 100 MeV 程度のプロトンにしか対応していない。本研究では、エッチング型固体飛跡検出器と原子核乾板を組み合わせたサブ GeV 級レーザー加速プロトンに対応した計測手法を開発し、エネルギースペクトル及び空間分布を明らかにすることでイオンの加速メカニズム解明に貢献することを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究では、原子核乾板と散乱体を交互に積層した Emulsion Cloud Chamber(ECC)の後段に積層したエッチング型固体飛跡検出器を組み合わせたサブ GeV 級のレーザー加速プロトンに対応した計測手法を開発する。ECC ではプロトンの多重クーロン散乱量から、固体飛跡検出器では飛程から入射エネルギーを求めることで、2つの検出器によるクロスチェックを行い正確なエネルギースペクトルを明らかにすることが可能になると考えられる。それぞれの検出器の最適な層数や組み合わせは、モンテカルロシミュレーションによりエネルギーごとに決定する。

今年度は、これまでに開発した ECC を用いた多重クーロン散乱量からプロトンの入射エネルギーを求める手法について論文化を行った。原子核乾板と 250 μm のタンクス

テン散乱体を交互に 25 層積層した ECC では、およそ 150 MeV 以下のプロトンが ECC 内で停止するため飛程から入射エネルギーを求める。それを超えるエネルギーのプロトンについては、各層の原子核乾板に記録された入射角から電磁散乱量を求めることで入射エネルギーを逆推定する。電磁散乱量から入射エネルギーを求める手法は素粒子分野では利用されてきていたが、本研究で対象とする数百 MeV 級のプロトンは ECC 内で減速されるため、素粒子計測の手法をそのまま適用することができなかった。そこで、独自にプロトンエネルギーと ECC 内で多重クーロン散乱量の関係について加速器プロトンと Geant4 によるシミュレーションがほぼ一致することを明らかにし、目的変数を入射エネルギー、説明変数を偏向角度とする回帰分析を行った。その結果、300 MeV までのプロトンに対しておよそ 10%以下の分解能で計測することが可能となった。これらの結果について、下記 2 本の原著論文にまとめた。

次に、上述の ECC を用いて白色のエネルギースペクトルを入射させた際に出力されるデータから、エネルギースペクトルを再構成する方法を検討した。高エネルギー白色プロトンの照射は困難であるため、本研究では Geant4 によるシミュレーションを用いて検討を行った。150 MeV 以下のプロトンについては、各層に到達する粒子数を入射粒子数で除したものを減衰率とし、シミュレーションで得られた粒子数を減衰率で除することでエネルギースペクトルを求めることが可能であることを明らかとなった。一方で、150 MeV を超えるプロトンについては、unfolding 法を用いた入射エネルギーの逆推定手法開発が現時点において完了していないため、来年度の完成を目指す。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Takafumi Asai, Chihiro Inoue, Satoshi Jinno, Nobuko Kitagawa, Satoshi Kodaira, Kunihiro Morishima, Yuji Fukuda, Tomoya Yamauchi and Masato Kanasaki, Measurement method for laser-accelerated multi-hundred-MeV protons utilizing multiple Coulomb scattering in an emulsion cloud chamber, Japanese Journal of Applied Physics **62**, 016506 (2023).
- 浅井孝文, 井上千裕, 神野智史, 北川暢子, 小平聡, 森島邦博, 福田祐仁, 山内知也, 金崎真聡, 原子核乾板を利用した高エネルギーレーザー加速陽子線計測手法の 230MeV 加速器陽子線に対する実証実験, ESI-NEWS **40**, 95-102 (2022).

<国際・国内会議>

- 金崎真聡, 浅井孝文, 鍛冶賢志, 田邊寛之, 井上千裕, 望月政一郎, 南卓海, 境健太郎, 姫野公輔, 田口智也, 小田和昌, 鈴木蒼一郎, 安倍勇輝, 郡英輝, 時安敦史, 田中周太, Pikuz Tatiana, 北川暢子, 森島邦博, 小平聡, 今亮, Huang Kai, 中新信彦, 近藤康太郎, 神門正城, 真柴雄司, 宮坂泰弘, 小倉浩一, 匂坂明人, 桐山博光, 山内知也, 福田祐仁, クラスタターゲットと高強度レーザーの相互作用による MeV 級イオンの繰り返し発生, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学川内北キャンパス, 2022 年 9 月 20 日~23 日.

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

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

青木茂樹・神戸大学・大学院人間発達環境学研究科・教授
神戸大学・大学院人間発達環境学研究科

高橋寛・特命助教, 長原翔伍・研究員, 小田美由紀・D2,
加藤拓海・M2, 山下真優・M1, 岡本一紘・M1, 米野翔真・4年
名古屋大学・大学院理学研究科

中村悠哉・D3, 臼田育矢・M2, 中村友亮・M2, 志水凱・M1,
菅浪亜門・M1, 南英幸・M1 他

名古屋大学・未来材料・システム研究所

中村光廣・教授, 六條宏紀・特任助教, 山本紗矢・機関研究員

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ガンマ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 の実データの解析を通じて，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。

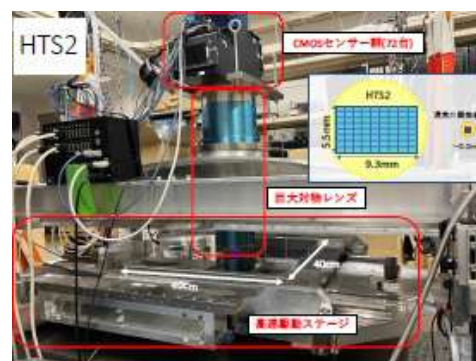


図 1: 次世代超高速飛跡読取装置 HTS2

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ガンマ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た。HTSにより総面積 40m^2 を超える原子核乾板の読取を行い，飛跡データを解析した。 $\gamma \rightarrow e^+ + e^-$ 反応を選び出し，電子・陽電子それぞれの角度・運動量の測定から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解析により各ガンマ線イベントの発生時刻を決定し，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成功し，図2のとおり，それまでの観測に比べて桁違いに高い角度分解能が実現できることを実天体の観測データで実証した。

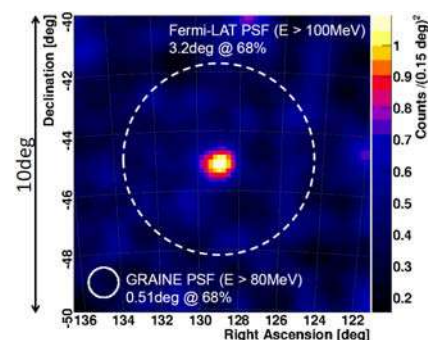


図 2: Vela パルサー方向近傍のガンマ線事象のカウントマップ (点線は Fermi-LAT の PSF)

次回気球実験からの科学観測開始に向けて、開口面積を1.25m²に拡大軽量化したローラー駆動型多段シフターを開発した。(図3) この上にコンバータ部を実装した大面積望遠鏡を標準ユニットとして複数台製作し、気球の搭載可能重量に応じた台数を搭載することで大面積化を実現する柔軟な運用が可能なシステムとした。このローラー駆動型多段シフターのテストを重ね、バックラッシュなどにより精度を損なうことの無いオペレーション法を開発し、実際にフィルムをマウントして宇宙線テストを行いGRAINE2018と同等以上の再構成精度を得られることが確認できている。2022年の5,6月と7,8月には南信州・飯田産業センターの低温・低圧試験槽を利用して環境試験を行い、温度変化に伴う収縮・伸長は発生するが、各段が等しく収縮・伸長するため各段間の相対的な位置ズレに基づいて解析することにより、収縮・伸長の影響をμmの精度まで相殺できることが確認できた。

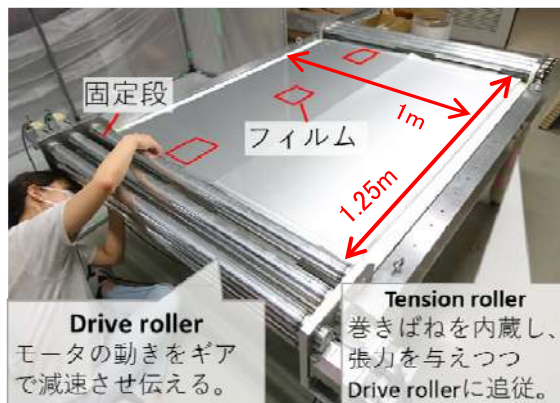


図3:ローラー式多段シフターフィルム搭載テスト

望遠鏡の開口面積の拡大に伴う原子核乾板フィルムの必要量の増大に対して、製造能力を大幅に拡大した設備を名古屋大学内に建設した。乳剤製造装置は初代機の30倍規模の設備を完成させ安定運用を継続している。乳剤を透明な支持体に塗布してフィルムとして成形する工程についても、従来の手作業による1枚1枚の塗布からロール状に巻かれた支持体に機械制御で連続的に乳剤を塗布するロール to ロール塗布装置(図4)が完成し、2023年気球実験での総面積600m²に相当するフィルムの製造を約5ヶ月で完遂した。

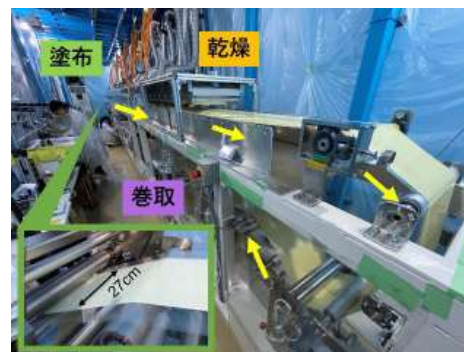


図4:ロール to ロール機械塗布装置

樹脂膜製長繭型与圧容器ゴンドラ(図5)については、24時間を超える観測に耐え得るリークレートを常温で達成した後に、冷凍輸送コンテナを借用しての極低温(-60℃)環境試験を行い、夜通しの観測を行っても圧力保持ができる性能を確認することができた。



図5:樹脂膜製風船式与圧容器ゴンドラ

姿勢モニターのスターカメラについても、2018実験に使用したCCDカメラよりも低温耐性に優れているCMOSカメラを採用した。スターカメラは与圧容器外に設置するため与圧容器内にインストール機器よりもさらに厳しい条件にさらされるため、JAXAの環境試験槽を利用して低温・真空下での環境試験を行って安定動作を確認した。

2022年10月より各構成要素をゴンドラに実装する作業を進め、JAXA気球グループとの噛み合わせ試験を実施し、遠隔コマンドの実施テストを行うとともに観測器側の電磁ノイズが気球を運用するための通信に干渉しないかの確認試験を行った上で、2022年12月末までにオーストラリアへの輸出準備を整えた。(図6)



図6:樹脂膜製長繭型風船式与圧容器ゴンドラ

これら観測器資材の輸出を行いつつ、メンバーが2023年2月から現地入りをして打ち上げ準備を進めている。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- M. Oda, S. Aoki, T. Azuma, T. Kato, S. Nagahara, S. Takahashi, K. Yamada, T. Yamamoto, and M. Yamashita, “First demonstration of a roller-driven timestamp mechanism for long duration observations with high time resolution using large-area emulsion films” Prog. Theor. Exp. Phys 2022, 113H03 (2022-11), <https://doi.org/10.1093/ptep/ptac143>

<国際・国内会議>

- Y. Nakamura for GRAINE collaboration, “GRAINE Project balloon-borne sub-GeV/GeV gamma-ray telescope with nuclear emulsion”, 20th Intern. Symp. on Very High Energy Cosmic Ray Interactions (ISVHECRI 2018), Online Conference, India, 2022/05/23-28
- S. Takahashi for GRAINE collaboration, “GRAINE precise gamma-ray observations, latest results and next/future experiments”, 44th Scientific Assembly of the Committee on Space Research (COSPAR), Athens, Greece, 2022/07/16-24
- S. Aoki for GRAINE collaboration, “GRAINE: Cosmic Gamma-ray Observation by Balloon-Borne Telescope with Nuclear Emulsion”, The 5th KMI International Symposium (KMI2023), Nagoya University, 2023/Feb/20,21
- S. Aoki for GRAINE collaboration, “GRAINE project: Cosmic gamma-ray observation by balloon-borne emulsion telescope”, International Conference on the Physics of the Two Infinities, Nagoya University, 2023/Mar/27-30
- 日本写真学会年次大会, オンライン開催, 2022/07/15,16
南英幸 for GRAINE coll., 次世代原子核乾板読取装置 HTS2 によるスキャンデータの応答評価
高橋覚 for GRAINE coll., 原子核乾板望遠鏡気球実験による宇宙ガンマ線精密観測 GRAINE
～次期気球実験に向けて～
小田美由紀 for GRAINE coll., 大面積、長時間、高時間分解能を実現する原子核乾板時刻付与機構の性能評価
六條宏紀 for GRAINE coll., 大面積・高解像原子核乾板ガンマ線望遠鏡実現のための研究開発(受賞講演)
志水凱 for GRAINE coll., 名古屋大学機械塗布乾板へのプロテクションコート導入
加藤拓海 for GRAINE coll., 次期気球実験に向けた新スターカメラの性能評価およびシステム開発
山下真優 for GRAINE coll., GRAINE 次期気球実験に向けた原子核乾板時刻付与機構の準備状況
～総口径面積 5 平米の実現～
中村友亮 for GRAINE coll., 大面積高解像ガンマ線観測のための原子核乾板飛跡角度較正機構の開発
長原翔伍 for GRAINE coll., GRAINE 次期気球実験に向けたタイムスタンパー用フィルムの性能評価
臼田育矢 for GRAINE coll., 原子核乾板のリフレッシュによる飛跡の消去速度の研究
山本紗矢 for GRAINE coll., 原子核乾板における高コントラスト現像の開発
- 日本物理学会 2022 年秋季大会, 岡山理科大学, 2022/09/06-08
高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画:次期気球実験に向けた準備状況全体
臼田育矢 for GRAINE coll., GRAINE GRAINE 計画 :次期気球実験に向けた エマルジョンコバータ
準備状況
小田美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画:次期気球実験に向けたエマルジョン望遠鏡タイムスタンパーの
準備状況

中村友亮 for GRAINE coll., GRAINE 計画:大面積高解像ガンマ線観測のための飛跡角度較正機構の開発
南英幸 for GRAINE coll., 原子核乾板によるガンマ線観測に向けた次世代超高速読取装置 HTS2 の開発
長原翔伍 for GRAINE coll., 原子核乾板による宇宙 γ 線精密観測次期気球実験向けのタイムスタンパー
フィルムの準備状況

山下真優 for GRAINE coll., 新型多段シフターを用いた エマルジョン望遠鏡大口径面積の実現

- ・大気球シンポジウム, オンライン開催, 2020/11/07,08

青木茂樹 for GAINRE coll., GRAINE 計画:計画のロードマップ

高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画:次期気球実験に向けて

白田育矢 for GRAINE coll., 次期気球実験に向けたエマルジョンコンバーターの準備状況

小田美由紀 for GRAINE coll., 次期気球実験に向けたエマルジョン望遠鏡タイムスタンパーの準備状況

中村友亮 for GRAINE coll., GRAINE 計画:次期気球実験に向けた与圧容器ゴンドラおよび飛跡角度
較正機構の開発

- ・第 44 回「気象測器研究会」, オンライン開催, 2020/11/09

青木茂樹 for GAINRE coll., 大気球搭載エマルジョン望遠鏡による宇宙ガンマ線観測

- ・2022 年 画像関連学会連合会 第8回合同秋季大会, オンライン開催, 2020/11/21,22

青木茂樹 for GAINRE coll., 気球搭載原子核乾板望遠鏡による宇宙ガンマ線精密観測 GRAINE
～2023 年気球実験準備状況と展望～

山本紗矢 for GAINRE coll., 原子核乾板における高コントラスト現像の開発 2

- ・第 23 回 宇宙科学シンポジウム, オンライン開催, 2023/01/05,06

岡本一紘 for GAINRE coll., 2023 年エマルジョンガンマ線望遠鏡気球実験 GRAINE のための電源系統の開発

(注) 別紙様式 2-1 は A 4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2-2 は図表等を含めて A 4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

別紙様式 2 - 2

超高速飛跡認識装置 HTS による原子核乾板中の宇宙線重原子核種の 同定

Identification of cosmic ray nuclei in nuclear emulsion films by using Hyper Track
Selectors (HTS).

伊代野淳・岡山理科大学・理学部・教授
村上郁哉・岡山理科大学・大学院理学研究科・修士 2 年
中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
六條宏紀・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任助教
中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・機関研究員

1. 研究目的

これまで、飛跡検出器である原子核乾板に、Rh 化合物を用いた感度抑制技術を導入し、重原子核を最小電離粒子の様に振る舞わせる技術開発を行ってきたが、今回は、原子核乾板中の重粒子飛跡を超高速飛跡認識装置 (HTS) によって核種同定する方法を確立し、2023 年にオーストラリアにて計画している GRAINE 気球実験で実用化し、宇宙線原子核組成の観測から宇宙重元素の起源の検討が可能なデータを供給する。

2. 研究内容と成果

原子核乾板望遠鏡による宇宙ガンマ線観測計画(GRAINE)では、2023 年春にオーストラリア・アリススプリングスで、JAXA により採択された気球実験(GRAINE2023)を行う。その開口面積は 1.25m^2 の大面積望遠鏡を複数搭載した観測装置から構成され、時間分解能を確保する原子核乾板シフターに新たにローラー駆動装置を導入し、大面積化と軽量化を実現した。また、開口部の大面積化に伴い、大型の原子核乾板フィルムの大量製造が必要となり、名古屋大学において乳剤の増産システムの開発、原子核乾板の自動塗布装置の開発が行われ、GRAINE2023 実験で使用する原子核乾板フィルムの製造が実際に行われた。本研究において、乳剤製造・原子核乾板フィルム製造に携わり、品質向上を支えてきた。そ

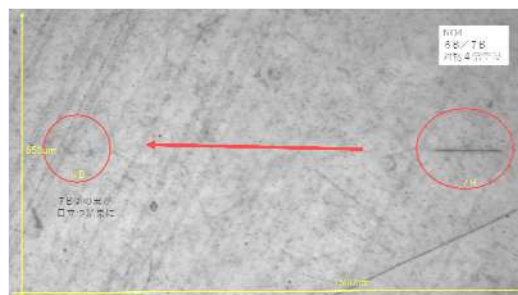


図 1. 超電導 JACEE 実験の原子核乾板で捉えた硫黄原子核飛跡 (対物 4 倍)

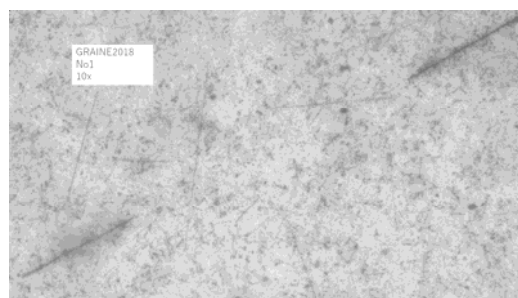


図 2. GRAINE2018 実験の原子核乾板で捉えたケイ素原子核飛跡 (対物 10 倍)

の成果により、GRAINE2023 気球実験に必要な原子核乾板フィルムの製造が終了し、アリススプリングスに空輸された。2023 年 2 月末時点でフィルムは気球ゴンドラに据え付けられ、フライトの準備が進んでいる。宇宙線原子核組成を観測するための GRAINE2023 実験における準備は整った状態である。しかし、原子核乾板への低感度化技術の導入においては、原子核乾板のクオリティコントロールに一部問題があることが分かり、通常感度の原子核乾板フィルムを使用して同定を行う技術の開発を行ってきた。具体的には、超電導 JACEE 実験と GRAINE2018 実験の原子核乾板で捉えられた宇宙線重原子核飛跡 (図 1, 図 2) を、低倍率の顕微鏡下で多焦点画像合成の手法である比較暗合成により検出し、原子核乾板フィルム全体をマッピングする手法を開発した。マップに基づき、これまで開発してきた HTS による VPH (Volume Pulse Height) による原子核飛跡の追跡を実行することで、原子核飛跡の画像統計量を確保し、同定精度を向上できる。これらの技術開発については、2023 年 7 月に開催される宇宙線国際会議において発表し、プロシーディング化する。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・なし

<国際・国内会議>

- ・ Y. Nakamura for GRAINE collaboration, “GRAINE Project balloon-borne sub-GeV/GeV gamma-ray telescope with nuclear emulsion”, 20th Intern. Symp. on Very High Energy Cosmic Ray Interactions (ISVHECRI 2022), Online Conference, India, 2022/05/23-28
- ・ S. Takahashi for GRAINE collaboration, “GRAINE precise gamma-ray observations, latest results and next/future experiments”, 44th Scientific Assembly of the Committee on Space Research (COSPAR), Athens, Greece, 2022/07/16-24
- ・ S. Aoki for GRAINE collaboration, “GRAINE: Cosmic Gamma-ray Observation by Balloon-Borne Telescope with Nuclear Emulsion”, The 5th KMI International Symposium (KMI2023), Nagoya University, 2023/Feb/20,21
- ・ 日本写真学会年次大会, オンライン開催, 2022/07/15,16
六條宏紀 for GRAINE coll., 大面積・高解像原子核乾板ガンマ線望遠鏡実現のための研究開発 (受賞講演)
山本紗矢 for GRAINE coll., 原子核乾板における高コントラスト現像の開発
- ・ 村上郁哉、伊代野淳、山本紗矢, “原子核乾板搭載気球による宇宙ガンマ線観測実験 (GRAINE プロジェクト) における原子核乾板プロテクションコートの評価 “、応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会、2022 年 7 月 30 日、香川大学教育学部
- ・ 大気球シンポジウム, オンライン開催, 2020/11/07,08
- ・ 2022 年 画像関連学会連合会 第8回合同秋季大会, オンライン開催, 2020/11/21,22
山本紗矢 for GAINRE coll., 原子核乾板における高コントラスト現像の開発 2

<産業財産権>

・なし

ベイズ推定を用いた X 線分光スペクトル解析法の開発

Development of the analysis method of X-ray spectra by Bayes Inference

水牧仁一郎 高輝度光科学研究センター・主幹研究員
池永英司 名古屋大学未来材料・システム研究所 准教授

1. 研究目的

現在、様々な物質の物性を知るために分光分析が広く利用されている。この分光分析によって得られたスペクトルを、最適なモデル関数を用いて、パラメータ（ピーク幅、位置、面積、成分数）を求めることは、物性を知るうえで重要なプロセスである。従来から分光スペクトル解析に使用される最小二乗法では、探索に Levenberg-Marquardt 法^[1] (LM 法)などを利用し、指標として標準偏差を使用している。しかし、LM 法といった探索手法では初期値に近い局所解の収束しか得られないことが多く、初期値を変えると収束値が大きく異なっていく。くわえて、標準偏差はパラメータの変化に機敏に対応していないため、どの収束値が正しいか、判断がつかないという従来からの問題があった。そこで本研究ではスパースモデリング^[2]やロボット制御^[3]などに広く利用されるベイズ推定に着目した。正確なパラメータの探索手法として、ベイズ推定に新たに「レプリカ交換モンテカルロ法^[4]」を導入し、X 線分光スペクトル解析に適用した。本解析では優れた指標として、ベイズの自由エネルギーを利用するため、上記した従来の問題を解決できるだけでなく、精度が高い解析が期待できる。

2. 研究内容と成果

ベイズの定理により、モデル関数からパラメータ θ の事後分布を生成する。その後、スペクトルのノイズ分散値の逆数 b を変え、形状に違いがある複数の事後分布レプリカを生成する。この各レプリカ ($\dots p_{b_l}, p_{b_{l+1}} \dots$) に対して最小値を探索することで最適

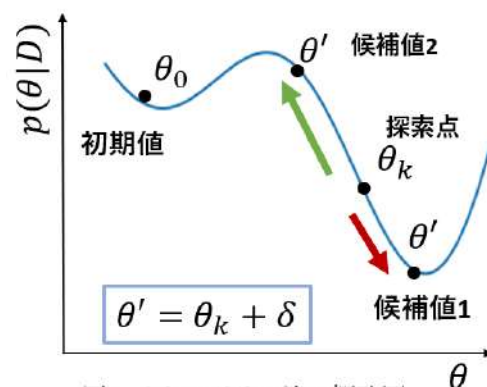


図1. メトロポリス法の概略図。
候補点1: 最適値に近づく候補点。
候補点2: 最適値遠ざかる候補点。

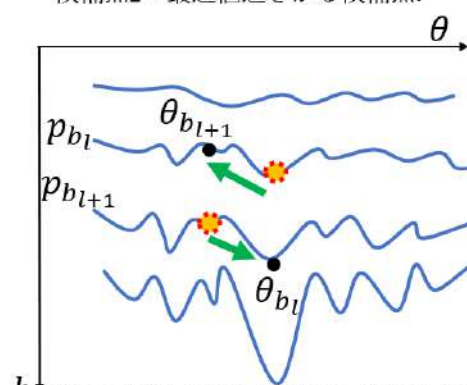


図2. レプリカ交換の概略図。隣り合うレプリカのパラメータを交換することで効率的に探索を行う。

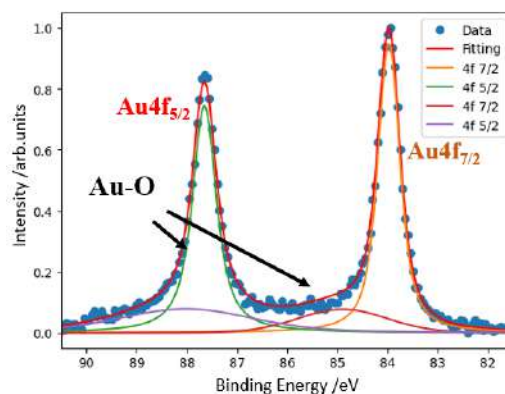


図3. ベイズ推定を適用したAu4f内殻単位スペクトル。従来法ではAu-O成分は見い出せていない。

なパラメータを探索していく。複数のレプリカにおいてメトロポリス法を用いて、並列的に探索する。図1に示すこのメトロポリス法では、前の探索点 θ_k から次の候補点が乱数で生成される。候補点が探索点より最小値側にあれば候補点を探索点とする。また、最小値から遠ざかる候補値であっても、ある確率で探索点となる。この原理では広域的に探索できるが、局所解が深いと抜け出すのに膨大な時間がかかる。このメトロポリス法の欠点を補うため、図2に示す交換レプリカ法を新たに導入した。この手法は、ある確率でレプリカの探索点の位置（パラメータ）を交換し、最適値を効率的に探索できる。メトロポリス法とレプリカ交換法を繰り返して、ベイズの自由エネルギーを用い最良のレプリカを決定する。そこからパラメータ、ノイズ分散の最確値を得る。溶液中に分散する金ナノ粒子を対象に測定した、Au4f内殻準位スペクトルに本解析を適用した。例としてpH7の解析結果を図3に示す。解析の結果、ピーク成分数が2つ以上であることがわかり、従来⁵⁾では確認が難しかった酸素の吸着成分を見出すことに成功した。さらに、主ピーク成分におけるスピン軌道相互作用により分裂したAu4f_{7/2,5/2}のピーク面積比やピーク位置、幅がナノ粒子サイズに依存していることを、明らかにした。

- 参考文献： [1] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.* **2**, 164 (1944).
[2] 本武陽一, “スパースモデリングとデータ駆動科学”, (2017).
[3] Y. Tonouchi *et al.*, *日本ロボット学会誌* **12**, 695 (1994).
[4] S. Tokuda *et al.*, *J. phys. Soc. Jpn* **86**, 024001 (2017).
[5] 谷本尚基, 名古屋大学工学部物理工学科, 卒業論文(2018).
[6] S. Peters *et al.*, *Surface Science* **608**, 129 (2013).

謝辞 : CREST 「データ駆動科学による高次元 X 線吸収計測の革新」

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

J. Phys. Soc. Jpn. 91 104002(2022). R. Moriguchi *et. al.*, (5番目著者)

<国際・国内会議>

日本物理学会 2023 年春季大会招待講演「XPS・XAS スペクトルデータのベイズ統合」

<産業財産権>

なし

硬 X 線光電子分光用の温度制御溶液セルの開発

Development of temperature-controlled liquid cell for hard X-ray photoelectron spectroscopy

木内久雄・東京大学・物性研究所・助教

池永英司・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

X 線光電子分光法は、元素選択的な化学状態分析や電子授受に直接寄与する価電子帯を観測できる有用な手法である。使用する入射 X 線のエネルギーを軟 X 線領域から硬 X 線領域で選ぶことで、光電子の脱出長を 1 nm から数 10 nm を変えることができ、物質の最表面から界面に至る領域の分析に適した分析手法である。これまでは真空中の分析に限られてきた本手法であるが、近年、池永准教授が開発を進めてきた極薄膜の SiN 製真空隔離窓を用いることで溶液中の測定も可能となってきた。

そこで、本研究では、池永准教授の協力のもと、この分析技術の更なる高度化として、室温から 100 °C の範囲で温度制御可能な溶液セルの開発を行うことを目指す。具体的な分析ターゲットは、スマートフォン等のディスプレイに用いられる液晶表示素子の界面の化学状態分析である。液晶分子の配向を制御するための重要な部材の 1 つである液晶配向膜の劣化の要因として、液晶/液晶配向膜界面において液晶分子が液晶配向膜に侵入すると推測されているが、その詳細は解明されていない。そこで、界面近傍に高感度な硬 X 線光電子分光を用いて、今回開発する温度制御溶液セルにより液晶相の配向を変えた際の化学状態変化を明らかにすることで、液晶配向膜の界面状態を可視化できると考えられる。

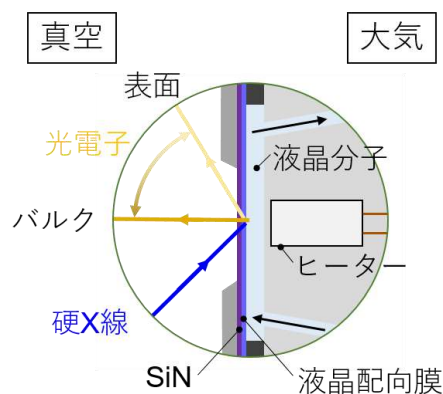


図 1. 硬 X 線光電子分光用の温度制御溶液セルのセットアップ.

2. 研究内容と成果

これまで開発してきた硬 X 線光電子分光の Ambient Pressure Cell (APC) に対して、温度制御のためのユニットの取り付けを図 2 に示すように行った。具体的には、APC 先端にセラミックヒーター及び熱電対をタンタル板のスポットウェルドにより取り付け、電流導入端子を通じて真空中から大気中に取り出して PID 制御ができる温調器に接続することで溶液が封止されている領域のみが温度制御される機構とした。高温下窓材の膨張による液漏れをどのように防ぐのかがキーとなる開発であったが、10 nm 厚 Si 窓

材表面にコーティングする材種の選定等の試行錯誤から、最大 50°C 程度でも耐圧を確保できるように膜厚の適性を調査し、温度制御を可能とした。

液晶/液晶配向膜界面を評価するため、溶液存在下での HAXPES 測定を BL09XU の第 2 ハッチにて実施した。入射光エネルギーは 7.94 keV を用いた。10 nm 厚の窒化シリコン膜に、液晶配向膜を塗布したのを真空隔離

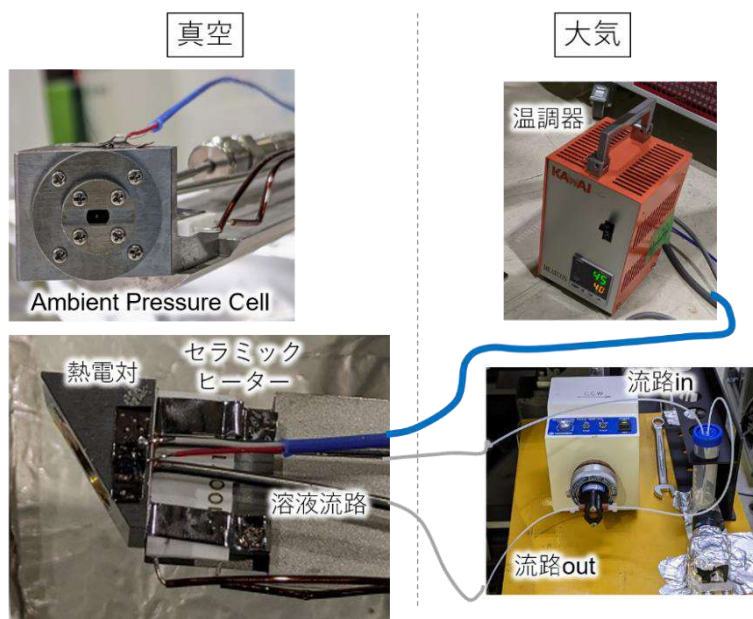


図 2. 今回開発した温度制御溶液セルの実験セットアップ。

膜として用いた。液晶分子として、シアノフェニル液晶 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) に tetraphenylphosphonium bromide (TPPB) を 3.5 mM 溶かしたものを用いた。

最初に室温において液晶の HAXPES 測定を行い、5CB 液晶の窒素成分を N 1s HAXPES から、TPPB のリン成分を P 1s HAXPES スペクトルから取得することに成功した。その後、5CB をネマチック相から等方性液体への転移（転移温度 35°C）させた際の界面での化学状態変化を見るために、試料の加熱を 50°C まで行った。今回、温度制御で加熱されている領域は溶液流路全体ではなくマニピュレータヘッドのみとなっており、試料ダメージ低減のために行っている液体フローにより温度低下が予想されたため、転移温度より 15°C 高い温度まで加熱を行った。同様に HAXPES 測定を行ったところ、時間経過に伴いスペクトルが変化している様子が観測され、高輝度 X 線照射に対するダメージが見られ、詳細なスペクトル解析は困難であった。

以上のように、本研究では室温から 100°C 程度まで加熱ができるように溶液 HAXPES 測定システムの高度化を行った。液晶を対象とした実験では、液晶系の相転移に十分な 50°C までの加熱を行い、液晶/液晶配向膜界面で起きる化学状態変化を明らかにする試みを行ったものの、X 線照射条件の最適化が必要であることがわかり、これらの結果を元に今後の実験系の高度化につなげていく。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Hisao Kiuchi, Tomoya Taji, Kenichi Izumi, Takehiro Nakayama, Fumitaka Sugiyama, Akira Yasui, Eiji, Ikenaga and Yoshihisa Harada, Interfacial Chemical States of Liquid Crystals/A Liquid Crystal Alignment Film revealed by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy using Ambient Pressure Cell, Asia Oceania International Conference on Synchrotron Radiation Instruments 2022 (AO-SRI 2022), Tohoku University, November 9th - 12th (2023).

超微粒子原子核乾板を用いた低エネルギー中性子計測技術の開発 Study for low-energy neutron measurement with super-fine grained nuclear emulsion

研究代表者 白石卓也・東邦大学・理学部・学振特別研究員 PD

研究分担者 赤松咲耶・東邦大学大学院・理学研究科・博士前期課程 M2

田中希宙・東邦大学大学院・理学研究科・博士前期課程 M1

研究所担当教員 中村光廣・高度計測技術実践センター・素粒子計測部・教授

佐藤修・高度計測技術実践センター・素粒子計測部・特任准教授

1. 研究目的

本研究では、名古屋大学と共同で開発を行ってきた超微粒子原子核乾板（Nano Imaging Tracker、以下 NIT）および高解像度自動飛跡読取装置（Post Track Selector、以下 PTS）を用いた精密な中性子測定を行っている。特に、従来の中性子検出器では難しい sub-MeV 帯も含めた中性子を、極めて高い γ 線識別能かつ高い位置分解能、さらにエネルギー分解能、到来方向決定が可能な革新的中性子検出器の実用化を進めており、クリーンな次世代エネルギー源である核融合の研究や中性子イメージングなど、あらゆる分野への展開を目指す。

2. 研究内容と成果

2022 年度は、まず PTS システムの解析速度高速化のために、4M ピクセル・500fps の高速撮像カメラの導入、画像処理時の GPU の有効活用、対物レンズの低倍率化等を行った。これらの高速化によって一台当たり年間 30g だった読み出し速度を年間 500g まで向上させた。また、3次元トラッキングアルゴリズムの改良を行い、飛程や角度の自動測定精度を向上させた。このシステムで、産総研・中性子標準場施設の ${}^3\text{H}(p,n){}^3\text{He}$ 反応で放出される 880 keV 単色中性子を照射したサンプルを解析した。検出された反跳陽子の運動学的パラメータの GEANT4 シミュレーション (MC) との比較を図 1 に示す。

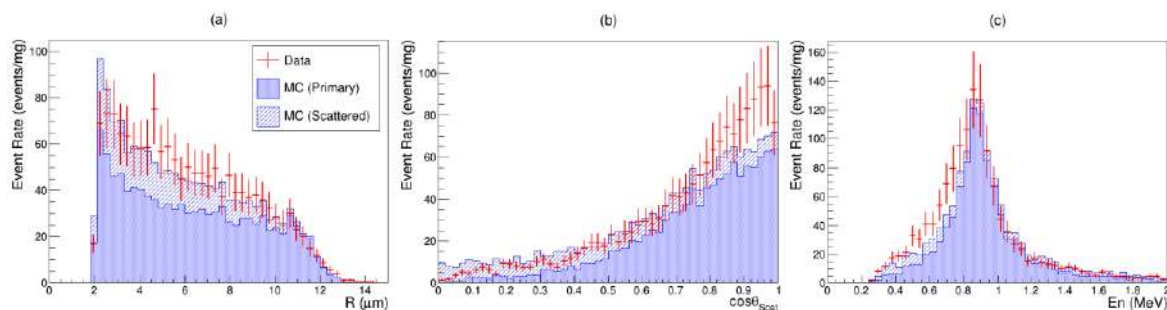


図 1. 880 keV 中性子照射サンプルで検出された反跳陽子の(a)飛程、(b)散乱角度、(c)中性子エネルギーの分布。赤はデータ、青塗りは MC シミュレーションでの中性子の 1 次成分、青斜線が 2 次成分である。

シミュレーションによる予測と運動学的に極めてよく一致した結果となっており、sub-MeV 帯においてもかなり詳細な中性子の情報を得られている証拠を示した。また、

反跳エネルギーと散乱角度から中性子エネルギーを求めることができ、その測定値はピーク値 (864±46) keV、エネルギー分解能は 31% (半値全幅) であった。

次に、イタリア・グランサッソ研究所地上施設において環境中性子測定を実施した。図 2 に実際に観測された事象を示す。この中で、sub-MeV 帯中性子信号として陽子弾性散乱のみ解析を行い、 μ 粒子による大気での中性子生成モデル (PARMA モデル) と無矛盾なフラックスおよびスペクトル・方向分布の測定結果が得られた (研究成果①)。

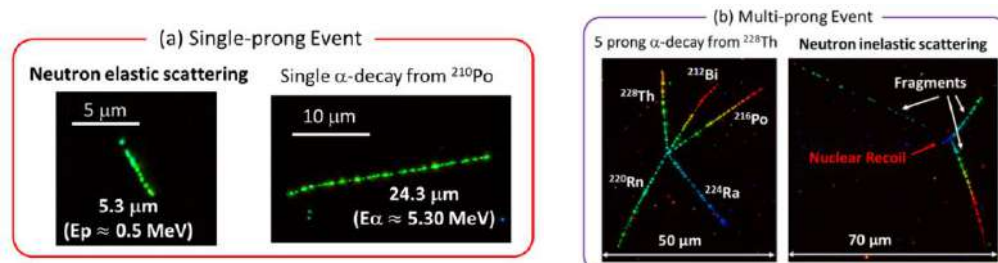


図 2. イタリア・グランサッソ研究所で実施した地上環境中性子スペクトル測定で実際に観測された事象のトポロジック分類。(a) 1 本の飛跡の信号として中性子による陽子弾性散乱と Po210 などからの α 線が観測される。(b) 複数の飛跡からなる信号として中性子非弾性散乱と Th228 などからの α 線が観測される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文・プレスリリース、*責任著者>

① **T. Shiraishi***, S. Akamatsu, T. Naka, T. Asada, G. De Lellis, V. Tioukov, G. Rosa, R. Kobayashi, N. D'Ambrosio, A. Alexandrov, and O. Sato, “Environmental sub-MeV neutron measurement at the Gran Sasso surface laboratory with a super-fine-grained nuclear emulsion detector”, Phys. Rev. C **107**, 014608 (2023)

② 赤松咲耶, **白石卓也***, 中竜大, 浅田貴志, 小林龍太, 応用物理学会秋季 注目講演プレスリリース (2022 年 9 月 14 日) 「暗黒物質解明をめぐる究極の物理探索の過程で生まれた、中性子の革新的イメージング技術」

<国際・国内会議>

③ **赤松咲耶**, 白石卓也, 中竜大, 浅田貴志, 小林龍太, 久下謙一, 「3 次元 sub- μ m トラッキング可能な超微粒子原子核乾板を用いた反跳陽子飛跡検出による中性子スペクトル測定法及びイメージング技術の開発」(注目講演)、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、東北大学、2022 年 9 月 20~23 日

④ **白石卓也**, 赤松咲耶, 中竜大, 浅田貴志, V. Tioukov, G. Rosa, 小林龍太, G. De Lellis, 佐藤修, 久下謙一, 「超微粒子原子核乾板を用いたグランサッソでの環境中性子測定」、日本物理学会 2022 年秋季大会、岡山理科大学、2022 年 9 月 6~8 日

⑤ **赤松咲耶**, 白石卓也, 中竜大, 浅田貴志, 小林龍太, 久下謙一, 「超微粒子原子核乾板を用いた反跳陽子飛跡検出による中性子スペクトル測定法及びイメージング技術の開発」、日本写真学会 2022 年度年次大会、オンライン開催、2022 年 7 月 15~16 日

⑥ **T. Shiraishi**, S. Akamatsu, T. Naka, T. Asada, V. Tioukov, G. Rosa, R. Kobayashi, G. De Lellis, N.D'Ambrosio, O. Sato, ” Environmental Sub-MeV Neutron Measurement in Gran Sasso with Ultra Fine-grained Nuclear Emulsion”, International Workshop UGAP2022, Tokyo University of Science, 13-15 Jun. 2022

時間分解原子核乾板検出器の開発 Development of time-resolved emulsion detector

高橋 覚・神戸大学大学院・人間発達環境学研究所・特命助教
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 (12pt ゴシック体)

本来時間情報を持たない原子核乾板に時刻付与機構「多段シフター（複数段の原子核乾板をそれぞれ固有の周期で動かし、アナログ時計の時針・分針・秒針のように時刻に応じた飛跡の位置関係を作り出す）」によって、消費電力は抑えつつ、原子核乾板の飛跡に秒以下の時刻情報付与を実現する時間分解原子核乾板検出器の開発を目指す。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

多段シフターは原子核乾板に時刻情報を付与する。これまでに大口径面積、長時間・高時間分解能、低エネルギー閾値を実現するローラー駆動型多段シフターを開発してきた。このローラー駆動型多段シフターについて低温低圧環境試験を繰り返し、動作を確立した。これによって気球実験への導入見通しが得られた。また環境試験や気球実験のための原子核乾板を名古屋大学の施設を利用し製造した。また環境試験で使用した原子核乾板の飛跡の読み出しに名古屋大学の自動飛跡読取装置を利用した。

表：環境試験の概要

大気球実験室 恒温恒圧槽	3月前半 (11日)	ローラー駆動型多段シフター初環境試験 ◇ 1号機、ダミーフィルムパック
南信州・飯田 産業センター 試験槽	5月下旬 ~6月上旬 (16日)	エマルジョンフィルム部分搭載試験および2号機試験 ◇ 1号機、ダミーフィルムパック ◇ 1号機、小判エマルジョンフィルム部分搭載パック ◇ 2号機、ダミーフィルムパック
南信州・飯田 産業センター 試験槽	7月下旬 ~8月上旬 (14日)	3、4号機試験および1号機最終確認 ◇ 3号機、ダミーフィルムパック ◇ 4号機、ダミーフィルムパック ◇ 1号機、ダミーフィルムパック
南信州・飯田 産業センター 試験槽	10月下旬 ~11月上旬 (9日)	最終総合試験 ◇ 3号機、ダミーフィルムパック ◇ 3号機、エマルジョンフィルムパック(メカニカルサンプル) ◇ 3号機、エマルジョンフィルムパック(全体の1/4を飛跡解析用)

【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

- ・高橋覚、他、「GRAINE 計画：次期気球実験に向けて」、大気球シンポジウム集録、isas22-sbs-018

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- ・高橋覚、他、“GRAINE 計画：次期気球実験に向けた準備状況全体”、日本物理学会秋季大会、岡山理科大学、2022 年 9 月
- ・高橋覚、他 GRAINE collaboration, “GRAINE 計画：次期気球実験に向けて”, 大気球シンポジウム, ISAS/JAXA, 2022 年 11 月

低速イオンにおける局在表面プラズモン共鳴誘起現象に関する研究

Study for localized surface plasmon resonance induced by low-velocity ion

中 竜大・東邦大学・理学部・講師
佐伯加奈・東邦大学大学院・理学研究科・大学院生 (D2)
井戸悠生・東邦大学・理学部・研究生
星野 靖・神奈川大学・理学部・助教
小川 了・東邦大学・理学部・教授
久下謙一・千葉大学・工学部 (アイソトープセンター)・名誉教授
中村光廣・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・教授
佐藤 修・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・講師

1. 研究目的

本研究は、プラズモン共鳴をキーワードとした技術的・現象論的な素粒子物理学における新たな展開を推進するものである。特に、低速イオンがおよぼす局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 反応が生じる可能性があり、実際、イオン注入装置によって生成した数 10keV の低速 Kr イオンを金属ナノ粒子に照射することで、非自明な発光が生じていることを 2021 年度に明らかにしている。また、独自に開発した高分解能粒子飛跡検出デバイスである超微粒子原子核乾板(Nano Imaging Tracker: NIT)における応答性能の研究において、NIT を構成する 70nm のハロゲン化銀結晶の感度 (潜像形成効率) が低速イオンにおいて向上することが明らかとなっており、半導体中でのプラズモン誘起の影響が考えられ、幅広いプラズモンをキーワードとした非自明な現象に着目した研究が必要かつ興味深いものとなっている。

2. 研究内容と成果

NIT を構成する 70nm の AgBr (I) 結晶内部におけるプラズモン誘起現象の有無を理解する目的で、電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光スペクトル測定 (EELS) を試みた。本実験では、AgBr(I)結晶をある一定密度に調整した原子核乾板乳剤を TEM 用グリッドに厚み 0.5 μ m 以下程度になるように調整し塗布し、乾燥したものを試料として、物質・材料研究機構 (NIMS) の協力を得て試料観察・測定を行った。装置は、日本電子製 200keV 電界放出型電子顕微鏡 (JEM-2100F) によって 100K での電子入射による電子エネルギー損失分光スペクトルを取得した。また、同一試料内で結晶が分布する領域と媒質であるゼラチン膜のみの領域において、それぞれにおける EELS スペクトルの取得を行い、AgBr(I)結晶起因のプラズモンスペクトルの有無を検証した。本実験によって測定された EELS スペクトルについて図.1 に示した。図.1(a)は、AgBr(I)結晶が分散する領域、(b)はゼラチン媒質のみの領域である。20-30eV 程度の領域にプラズモンピークのような分布は見られるが、ゼラチン媒質領域

のみにも同様に観測されており、優位なプラズモン誘起の現象が観測されなかった。

本来、シリコン結晶等の半導体においてプラズモン誘起が生じることは知られていることから、本測定においてAgBr(I)におけるプラズモンの誘起が生じない理由、もしくは試料そのものの問題も含めた再検討が必要である。AgBr(I)は感光性なため電子線に対する内部格子間銀イオンの銀の還元による影響、ヨウ素をドーピングしていることによる影響等についても検討が必要であり、今後試料構造の改善も含め引き続き検証を進めていきたい。

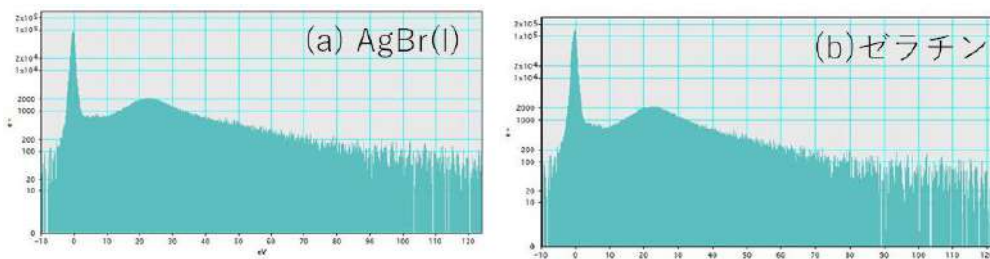


図.1 NIT デバイスにおける EELS スペクトル (a) AgBr (I) 結晶領域、(b) ゼラチン媒質のみの領域

また、新たなテーマとして表明プラズモンポラリトン (SPP) による動的カシミール効果 (Dynamical Casimir Effect: DCE) の誘起が誘電体-銀薄膜構造を持つクレッチマン配置型デバイスにおいて可能であることが提案されており (V. Hizhnyakov, A. Loot, S. Ch. Azizabadi, 2015)、その検証を 2023 年度本格的に進めることを検討している。特に、DCE 起因の光子生成率は、銀薄膜 60nm、誘電体屈折率 1.5、レーザー波長 540nm において 10^{-10} 程度となることが数値計算によってわかり、市販レーザーにおいても観測可能性が十分あることが明らかとなった。これについては、現在、デバイスおよび光子検出計の具体的なデザイン検討に入っており、また FDTD シミュレーションなども組み合わせた実験体系の構築を進める予定である。DCE による金属ナノ粒子発光についての議論 (Nabil M. Lawandy, 2006) もあることから、現在我々が持っている非自明な低速イオンによる銀ナノ粒子発光と関連した新たなフィールドを展開できる可能性を持つ。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

特になし

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- 佐伯加奈, 中竜大, 白石卓也, 小林龍太, 大島仁, 浅田貴志, 佐藤修, 赤松咲耶 他, 「エマルジョン暗黒物質探索実験 NEWSdm(2) ～ α 線背景事象の検討～」, 日本物理学会 2022 年秋季大会, 2022 年 8 月 8 日、岡山理科大学
- ダウディ由莉香, 中竜大, 白石卓也, 星野靖, 小林龍太, 梅本篤宏, 大島仁, 浅田貴志, 佐藤修, 佐伯加奈, 赤松咲那 他 「エマルジョン暗黒物質探索実験 NEWSdm(4) ～低エネルギー陽子の検出性能の評価～」, 日本物理学会 2022 年秋季大会, 2022 年 8 月 8 日、岡山理科大

<産業財産権>

特になし

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 (12pt 明朝体)

森島邦博・未来材料システム研究科・准教授 (12pt 明朝体)

1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

静岡県伊東市に位置する大室山スコリア丘に対し、10 方向からのミュオン観測が実行され、三次元密度分布再構成の結果、主火道の高密度領域以外にも外側へ延びる岩脈と思われる高密度構造を発見した。一方で多方向ミュオン観測は観測器を現地に設置出来る制約から、系統的な誤差を持ちうる事が判明した。今後活火山に応用していくためには、より良い三次元画像再構成方法の開発や実現可能性の見積もりを行うためのシミュレーションフレームワークが必要になる。

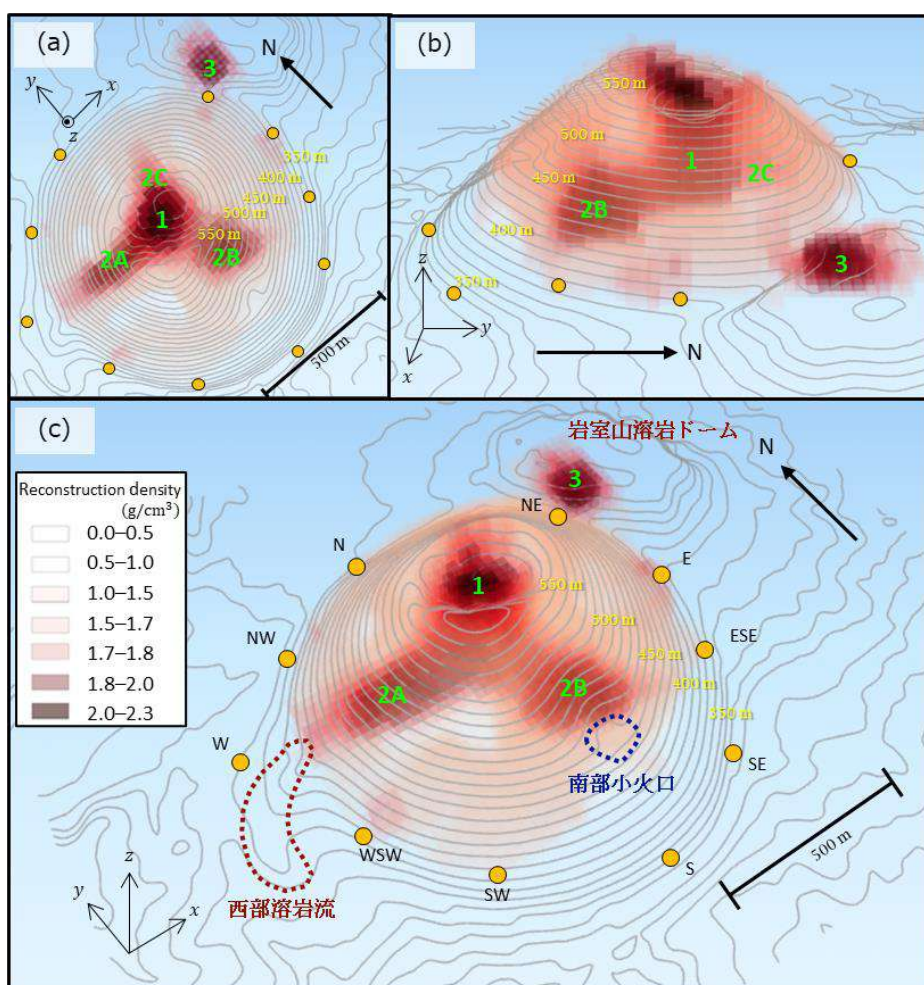


図 1：三次元再構成された大室山の密度分布

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

大室山は静岡県伊東市に位置する大室山に対し、図 1 に示すような高密度構造が再構築された。大きく 3 つの高密度部分が確認された：

1. 山頂火口直下の部分
2. 1 から 3 方向(西, 南南東, 北北東)に分岐した部分
3. 北東岩室山溶岩ドーム部分

これと先行研究による地質調査の結果(古谷野ら、1996)と合わせ、大室山の噴火史が次のように再構成された。まず、溶岩流 1 を流出させながらスコリア丘の大部分が形成された。次に、溶岩流 II と III がそれぞれ火山北東部と南麓から流出した。これらの溶岩流は大室山中心部から離れていることから、中央火口からの岩脈貫入により供給されたと考えられるが、これは山体よりも深い場所に位置するため、今回の観測範囲外である。溶岩流 II と III の出口には、流出末期の粘性増加により、それぞれ岩室山と森山という溶岩ドームを形成して塞がった。その結果、出口を失ったマグマは再び大室山主火道を上昇し、山頂火口内に溶岩湖を形成した。その後、さらなる増圧によって山体内の主火道から 3 方向に岩脈が貫入した。西に向かったものが溶岩流 IV を形成し、南に向かったものは小火口を形成した。これらの岩脈の形成による圧力の低下により、山頂火口内の溶岩湖からマグマは引いていった。その後も主火道周辺は高温を保ち、溶結が進んで高密度領域が形成された。

今後この観測手法を様々な活火山に応用し、火山内部の構造に関する知見を得てゆくために、実現可能性や持ちうる系統誤差を評価したり、今回用いた線形インバージョン以外の新たな再構成手法を開発する必要がある。そのためにはムーオン観測の基本的にシミュレーションフレームワークを構築する必要があり、その開発が進められている。

【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

- Miyamoto S, Nagahara S, Morishima K, Nakano T et al. (2022) A muographic study of a scoria cone from 11 directions using nuclear emulsion cloud chambers. *Geosci Instrum Method Data Syst* 11: 127–147. <https://doi.org/10.5194/gi-11-127-2022>
- Nagahara, S., Miyamoto, S., Morishima, K. et al. Three-dimensional density tomography determined from multi-directional muography of the Omuroyama scoria cone, Higashi-Izu monogenetic volcano field, Japan. *Bull Volcanol* 84, 94 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00445-022-01596-y>

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

なし

<産業財産権>

・出願状況、取得状況・・・なし

高解像度マルチスペクトルイメージングによる 超微粒子原子核乾板の事象解析

Analysis of events in a super-fine grained nuclear emulsion
using the high resolution multispectral imaging

大島 仁・東京大学・宇宙線研究所・特任研究員
ダウディ 由莉香・東邦大学大学院・理学研究科・M1
陳 夏姫・東邦大学・理学部・研究生
中村 光廣・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・教授
佐藤 修・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・講師

1. 研究目的

超微粒子原子核乾板(NIT)はナノスケールの素粒子反応の飛跡検出能を持つ独自デバイスであり、暗黒物質探索や sub-MeV 帯の中性子検出器、超解像イメージングデバイスなどに利用されている。NIT の飛跡は数 10 nm の銀粒子で構成されており、このナノスケールの銀粒子における可視光域の光学応答は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を起こし、その共鳴波長スペクトルは、ナノスケールの銀粒子形状や密度等に敏感に応答する。すなわち、粒子飛跡の幾何学形状による解析だけではなく、LSPR 情報を引き出すことにより、粒子情報のダイナミックレンズを広げることができ、粒子識別能の向上、ならびに超解像イメージングが実現される。最近、我々の研究グループはビームスプリッタ+マルチバンドパスフィルタ+プリズムカメラを組み合わせた高解像度なマルチスペクトルイメージングシステム(MSTS)を構築した。本研究において MSTS を用いた NIT の事象解析を行い、その性能を評価した。

2. 研究内容と成果

マルチスペクトルカメラをインストールした新たな光学システム(MSTS) (図 1 参照)を用いてデータ取得を行った。まず、LSPR の共鳴スペクトルが既知である銀ナノ粒子および金ナノ粒子の 6 バンド波長スペクトルの取得を行った。図 2 には銀ナノ粒子における光学画像ならびに波長スペクトルを示した。このスペクトルが光学モデル計算から期待されるスペクトルと概ね一致することも確認した。このシステムを用いて、暗黒物質検出を想定した疑似信号である低速炭素イオン(30 keV)ならび疑似背景事象である γ 線によって生じた電子事象におけるスペクトルを取得した。さらに、疑似信号として低速陽子事象(30 keV)についても同様に取得した。LSPR 波長スペクトルに明確な違いを確認できたため、これらの分離能を多変数機械学習であるランダムフォレストを用いて評価し、その分離性能を確認した。低速炭素イオンと電子事象との識別能においては、炭素事象らしさ 80%の閾値において、電子事象を 91.2%除去しながら炭素事象の 71%を維持できることを確認した。また、陽子-電子事象識別能においては、電子事象を 97.6%除去しながら、陽子事象を 94%維持することができることを確認した(図 3 参照)。

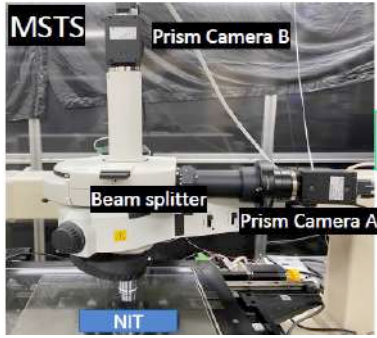


図 1. マルチスペクトル解析のための光学顕微鏡システム(MSTS)

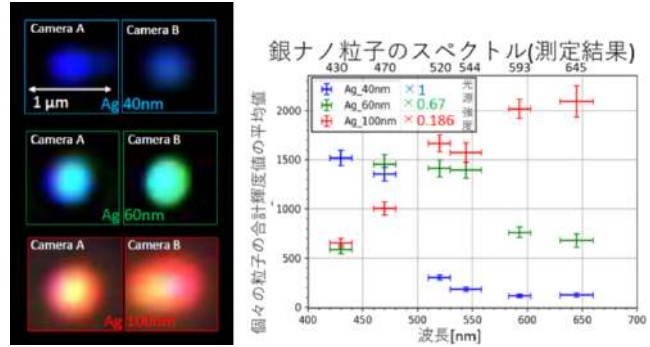


図 2. 銀ナノ粒子(40, 60, 100 nm)におけるマルチスペクトル画像[左]および6バンドスペクトルデータ[右]

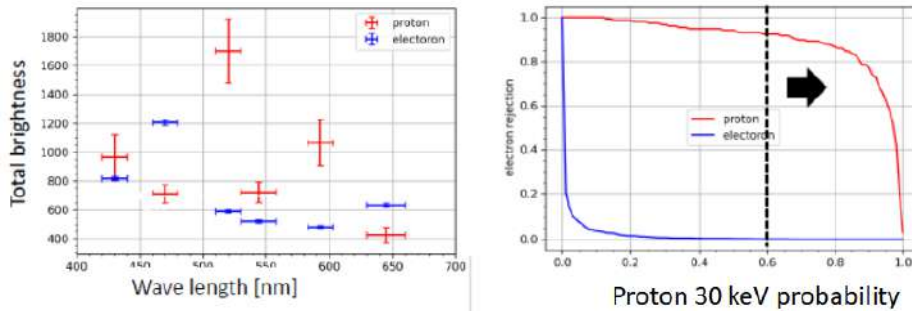


図 3. 低速陽子(30 keV)および電子事象のマルチ波長スペクトル[左]および機械学習による proton 30 keV probability に対する分離能評価[右]

上記の解析によって、NIT に記録された荷電粒子の幾何学形状に依存することなく、LSPR 情報のみにおいて、荷電粒子除法を引き出すことができることを実証し、ナノスケールのエネルギー損失に依存する構造の存在の確認とその実用的解析法の実証を行うことができた。今後、さらに粒子形状および3次元情報、偏光応答等の情報を加えることでさらなる粒子識別能を達成できるものと期待される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・森崎紘明, 「局在表面プラズモン共鳴現象を応用した超微粒子原子核乾板中における荷電粒子識別の研究」, 東邦大学修士論文, 2023年2月14日。

<国際・国内会議>

- ・森崎紘明, 中竜大, 白石卓也, 佐伯加奈, 小林龍太, 「局在表面プラズモン共鳴を応用した荷電粒子識別の研究」, 日本物理学会第77回年次大会, 2022年3月17日, オンライン。
- ・中竜大, 白石卓也, 小林龍太, 梅本篤宏, 大島仁, 浅田貴志, 佐藤修, 佐伯加奈, 赤松咲耶, 森崎紘明, ダウディ由莉香, 陳夏姫, 田中希宙 他, 「エマルジョン暗黒物質探索実験 NEWSdm (1) ～グランサッソ研究所における実験およびデータ解析状況～」, 日本物理学会 2022年秋季大会, 2022年8月8日, 岡山理科大学。

<産業財産権>

- ・出願状況, 取得状況 なし

単分散六角形平板状ハロゲン化銀微結晶を用いた 原子核乾板の開発と特性評価

Development and evaluation of nuclear emulsion plates composed of
monodisperse tabular silver-halide microcrystals

研究代表者 久下謙一・千葉大学・理学部・特任研究員

研究分担者 福田 努・名古屋大学・高等研究院・特任講師

研究所担当教員

大関勝久・附属高度測定技術実践センター・素粒子計測部・特任教授

中村光廣・附属高度測定技術実践センター・素粒子計測部・教授

1. 研究目的

素粒子実験に用いられる原子核乾板は、無電源・高解像度で3次元飛跡を検出できる。本研究はこれまで写真産業によって培われてきた技術を再適用して、より高度な3次元情報を得られながら省資源性能も併せ持たせるために、少ない体積でより広範囲を測定可能な平板状ハロゲン化銀微結晶からなる原子核乳剤の開発を目指した。平板という方向異方性を活かして方向性を持たせた3次元計測が可能となれば、飛躍的な性能向上が得られる。さらに原子核乾板による飛跡検出は解析技術の各段の進歩に合わせて大量の乾板を用いているが、この製造に必要な銀の価格高騰問題に直面している。これまでの八面体や立方体などの3次元対称形の微結晶を、平板状の2次元対称形にして体積を減じれば、昨今の各種金属価格高騰の中での省資源技術としても有望である。

2. 研究内容と成果

平板状微結晶の製造自体は、これまで写真産業で伝承されてきた技術を応用して作製可能となっている。しかしながら作製した微結晶の特性評価、特に平板の厚み測定などの異方性3次元物体での構造評価システムが確立されていない。電子顕微鏡観察による2次元投影像から、平板の厚み情報を取得する技術が必要であり、その開発を行った。

解決すべき課題として、次の2点があった。A) 微結晶同士の凝集を防いで、重なり無く個々の微結晶を識別できるように分散した観察試料を得る。B) 平板面を上に向けて分散している微結晶の厚みを測定する。

前者の凝集の防止のためには、① 界面活性剤の使用、② 分散を促す溶媒の選択、③ 凝集をほぐす超音波分散技術の3点が必要と考え、この3点について検討した。

- ① 原子核乾板の性能に影響を与えない界面活性剤としてサポニンとドライウエルを選定し、その添加効果を調べた。
- ② 疎水性のハロゲン化銀微結晶に対して水は親和性が低く、むしろ凝集を促すと考えられることから、より疎水的なアセトンとヘキサンを用いた。
- ③ 超音波洗浄器により超音波をかけて分散させ、その出力を変化させて、強制分散の効果を試した。

まず既存の八面体微結晶乳剤を用いて、光学顕微鏡観察による凝集状態の観察を行っ

た。水中分散のサポニン無しと、アセトン中分散のサポニン添加での微結晶の光学顕微鏡写真を図1に示す。サポニン添加アセトン溶媒では凝集が低減されることが確認された。ヘキサンは逆に凝集をつよめてしまうため、除外した。

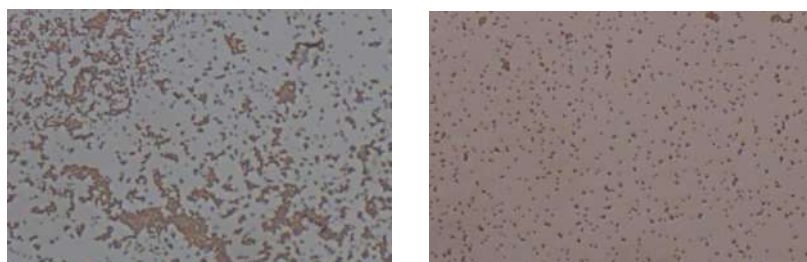


図1. 八面体微結晶の分散状態の光学顕微鏡写真
左：水中分散、サポニン無し
右：アセトン中分散、サポニン添加

次に電子顕微鏡観察用の試料作製を六角形平板状微結晶を用いて行い、超音波による強制分散も加えた。これまでの電子顕微鏡での試料作製ではコロジオン膜に微結晶をのせる方法をとってきたが、コロジオンがアセトンに溶解するため、新たにカーボンレプリカ法を採用した。厚み測定のための金-パラジウムによるシャドーイングも合わせて行った。水中分散のサポニン無しと、アセトン中分散のサポニン添加での透過電子顕微鏡写真を図2に示す。

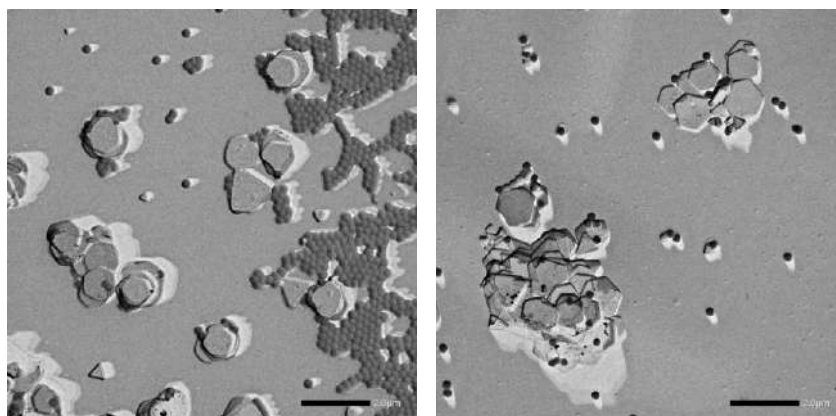


図2. 六角形平板状微結晶の分散状態の透過電子顕微鏡写真
左：水中分散、サポニン無し
右：アセトン中分散、サポニン添加

カーボンレプリカ法によっても六角形平板状微結晶の形状はきれいに示されており、またシャドーイングも良好で厚さ測定には問題はないことが確認された。両写真中の丸い粒子はサイズ校正用のラテックス粒子であるが、サポニン添加アセトン中分散のほうがきれいに分散しており、ラテックス粒子についてはサポニンとアセトンの分散効果が見られた。しかしながら平板状微結晶はどちらもお互いに重なり合っており、個々の微結晶についてのサイズや厚さの測定には至らなかった。

平板状の微結晶は重なると接触面積が大きいいため凝集しやすく、きれいに分散させる条件は見いだせていない。ただラテックス粒子での分散効果が得られており、有機溶媒使用に対応したカーボンレプリカ法を確立することができた。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 特に無し

<国際・国内会議> 特に無し

<産業財産権> 特に無し

**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・教授
名古屋大学・未来材料・システム研究所・客員教授
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

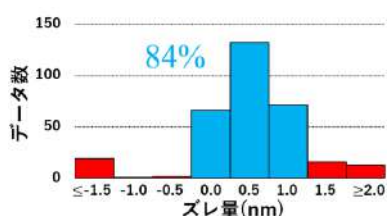
本研究では、燃料電池電極部などで高機能触媒として機能する金属ナノ粒子の三次元分布を電子顕微鏡で計測する新たな手法として、収差補正 TEM の高さ分解能（電子線透過方向への分解能）を活用した動画撮影に基づく計測手法を開発する。活性の異なる白金ナノ粒子触媒の計測結果を比較し、三次元構造の差異と活性との関連を調べることを目的とする。

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分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 piezo 素子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。昨年度までにカーボンに担持された Pt ナノ粒子の空間分布を計測することに成功しているが、本手法は電子線散乱の運動学的近似（正確には弱位相物体近似）に基づいており、金や白金のような重元素ナノ粒子の計測の場合、動力学回折効果による精度の低下が危惧される。この問題に対し、過年度にシミュレーションによる検証を行い、直径 5nm 以内の粒子では正焦点位置から下方に $1.0 \pm 1.0 \text{ nm}$ シフトした高さにコントラスト極小焦点位置が存在することを明らかとした。しかしこの解析には問題点が残っており、1) 最もフーリエスポット強度の強い縞模様だけで簡易的に格子縞コントラストを判定している、2) 比較的次數の低い晶帯軸および菊池バンドにそった 45 方位についてしか検証できていない、という点を改善し、定量的かつ統計性の高い結論を出す必要がある。

今回、上記 1) に対して、画像の解析プログラムを改良して最大のフーリエスポット強度の 2 割以上の強度を持つ成分は全て考慮した解析を可能とした。一方 2) の問題は、結晶対称性の低い電子線入射方位の場合、市販シミュレーションソフト内で自動生成されるスーパーセルのサイズが無限に大きくなってしまいうことに起因している。この制約

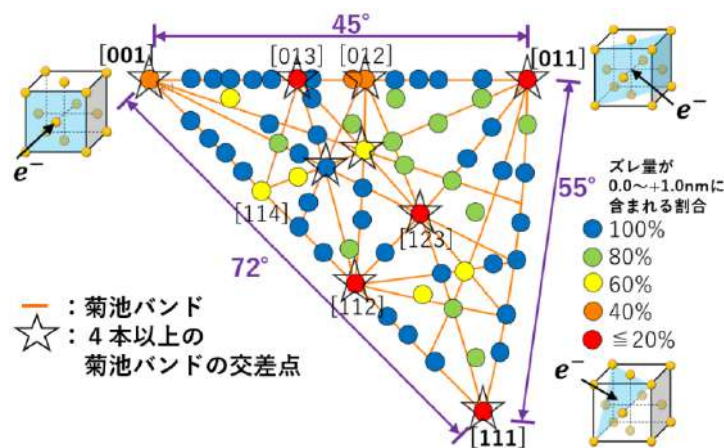
のため、以前の検証では対称性のよい入射方位に偏った結果のみが収集されてしまっていた。この解決のために、任意のオイラー角設定に対し有限サイズに切り取ったスーパーセルを計算するルーチンを開発し、生成された原子座標をシミュレーションソフトに入力することで、任意の電子線入射方位に関する計算を可能とした。最終的には全立体角を1度ステップで網羅的に検証することを目指しているが、今回は対称性の低い21方位を以前の45方位に追加した検証を行った。直径1-5nmの5種類の粒子サイズについて、上記66方位での正焦点条件とコントラスト極小条件のズレの統計を取ったところ、図1に示すように84%の粒子はズレ量が下方向に $0.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ の範囲（信頼区間）に収まっていることが判明し、以前の結論($1.0 \pm 1.0 \text{ nm}$)よりも高い精度で3次元計測可能と判明した。またズレ量がこの区間に収まる粒子径割合を方位ごとにプロットしたステレオマップが図2である。事前の予想通り菊池バンドが集中する低次晶帯軸を中心に上記の信頼区間から外れる傾向があり、今後全方位にわたって隙間なく検証を行うことで90%を大きく超える信頼度の三次元計測を確立できる見通しを得ることに成功した。



(上) 図1：直径1-5nm粒子の正焦点条件と格子縞コントラスト狭小条件のズレ

(右) 図2： $0.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ 信頼区間内に含まれる割合をプロットした金FCC結晶のステレオマップ

で90%を大きく超える信頼度の三次元計測を確立できる見通しを得ることに成功した。



【研究成果の公表状況】

<原著論文> 無し

<国際・国内会議>

・ Tomohito Ishii and Jun Yamasaki, "Noise reduction and spatial resolution improvement in rapid electron tomography by Robust PCA", 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (ALC'22), Okinawa, October 16-21, 2022.

・ Tomohito Ishii and Jun Yamasaki, "Improving spatial resolution in rapid electron tomography for hundreds-nm-sized 3D materials", Third Japan-Canada Microscopy Societies Joint Symposium, Kurashiki, November 4-5, 2022. (招待講演)

・ 瀬川 裕大, 中村 明穂, 山崎 憲慈, 山崎 順, 透過電子顕微鏡による Free-standing 単層グラフェンの3次元イメージング, 日本顕微鏡学会第65回シンポジウム, 川崎医療福祉大学, 倉敷, 2022年11月5日~6日 (招待講演)

・ 山崎 順, 齋藤 晃, 吉田 健太, 小林 慶太, 収差補正 TEM フォーカルシリーズに基づく金属ナノ粒子三次元分布計測, 日本顕微鏡学会第65回シンポジウム, 川崎医療福祉大学, 倉敷, 2022年11月5日~6日 (招待講演)

<産業財産権> 無し

分散型並列処理による素粒子実験のための計算の高効率・高速化

Project Title in English: Development of efficient and fast computing for particle physics using distributed parallel computing

研究代表者 有賀昭貴 千葉大学・理学部・准教授
研究所担当教員 佐藤修

1. 研究目的

汎用 GPU デバイスによる並列演算は CPU による計算に比べて圧倒的に高速で高効率のデータ処理を実現する。素粒子実験のためのアルゴリズムは並列計算に適しており、我々のグループでは現在 CPU で行っているデータ処理作業を GPU への移行を行っている。さらに大規模にデータ処理を行うために名古屋大学 IMASS 高度計測技術実線センター素粒子計測部の飛跡読み取り装置 HTS が備える 144 基の GPU を活用し超高速・高効率の計算を模索する。

2. 研究内容と成果

主に汎用 GPU を用いるためのアルゴリズム開発を進めた。関連する素粒子実験では検出器の位置関係をサブミクロンの精度で求めるアライメント作業に多くの計算リソースが費やされる。CERN-NA65/DsTau 実験および CERN-FASER 実験では 1 cm² あたり約 100 万本の飛跡が各写真乾板層に記録されており、位置関係を求めるのに多くの組み合わせを計算する必要がある。通常の CPU を用いた演算では典型的なサイズのデータ (1.5 cm x 1.5 cm x 30 層、ファイルサイズにして約 50 GBytes) を処理するのに約 24 時間を要した。そこでこの部分のアルゴリズムを GPGPU を用いた並列計算への移行を試みた。

千葉大学にて Nvidia 社の GPU (Geforce RTX2080) を搭載したワークステーションを設置し、パフォーマンスの評価に用いた。並列計算アルゴリズムはデータを微小区画に細分化し、それぞれの演算を GPU の各コアに割り振ることにより効率的な並列計算を実現することに成功した。この結果、24 時間から約 30 分へと約 50 倍のスピードの向上を達成した。この結果はデータ読みこみ時間を含んでおり、演算時間自体はさらに早くなっている。また、GPU による並列計算によるアライメント精度は CPU によるものと同様であることを確認している。本結果により GPU による並列計算の有効性を証明するに至った。

本研究において明らかになってきた課題は 1) GPU 内でのメモリアクセスが演算速度向上のボトルネックとなっている、2) ハードディスクからデータ読み込みの時間が大きなオーバーヘッドとなっている、3) 並列化により計算の順序が前後することがある、4) 1 台のサーバーに 2 つ以上の GPU を搭載している場合に GPU の選択的な使用がうまく行かない場合がある、の 4 点である。(1)に関しては解決した。最近問題に上がった(4)の問題はサーバーの再起動を要することになり、大量のデータを処理する上で致命的な

現象である。そのため (3), (4)に関してアルゴリズムの改良を行っている。その上で、HTS の持つ 144 基の GPU を用いた分散型並列計算を実装を今後行う予定である。

本研究で開発したアルゴリズムを DsTau の 2021 年 run, FASER 実験の 2022 年 run に適応しており、それぞれの結果が 2023 年中に発表予定である。本研究費は HTS システムの運用に慣れるための作業や、名古屋大学での打ち合わせ等の主に旅費として使用した。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

該当なし

2023 年中に GPU を用いた計算パフォーマンスを含む論文を発表予定

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

該当なし

2023 年中に GPU を用いた計算パフォーマンスを含む学会発表を予定

<産業財産権>

該当なし

(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。

別紙様式 2 - 2

CERN-LHC での高エネルギーニュートリノ実験の実施と解析 High-energy neutrino experiment and the data analysis

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
佐藤修・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任講師

1. 研究目的

本研究では、欧州原子核研究機構（CERN）の大型ハドロンコライダー（LHC）をニュートリノ源として用いて、現在の加速器によって生成できる最高のエネルギーのニュートリノを研究する。本研究により、未踏の高エネルギー領域での3世代ニュートリノの荷電カレント反応断面積の測定、高エネルギーニュートリノ荷電カレント反応におけるレプトン普遍性の検証を目指している。

2. 研究内容と成果

研究代表者が共同プロジェクトリーダーを務める FASER ν 研究チームは、CERN の LHC を用いた照射実験を 2022 年に開始した。陽子・陽子衝突点からビーム軸上約 480m 離れた地下トンネル内にエマルジョンフィルムを用いたニュートリノ検出器を設置することで、数 100GeV から数 TeV のニュートリノ反応を各フレーバーについて測定する。

エマルジョンフィルムは荷電粒子の飛跡を蓄積し続けるため、毎年 3 回ずつエマルジョン検出器の設置・交換を実施する。エマルジョンフィルムの製造・性能の管理は日本において行い（図 1）、その後 CERN へ輸送して暗室にて検出器モジュールを組み立て後、地下トンネルに検出器を設置してビーム照射を行った。取り出してフィルムを現像して日本へ輸送し、名古屋大学にある高速読み出し装置にて飛跡データの読み出しを行い、九州大学をはじめとする共同研究機関でデータの解析を行っている。

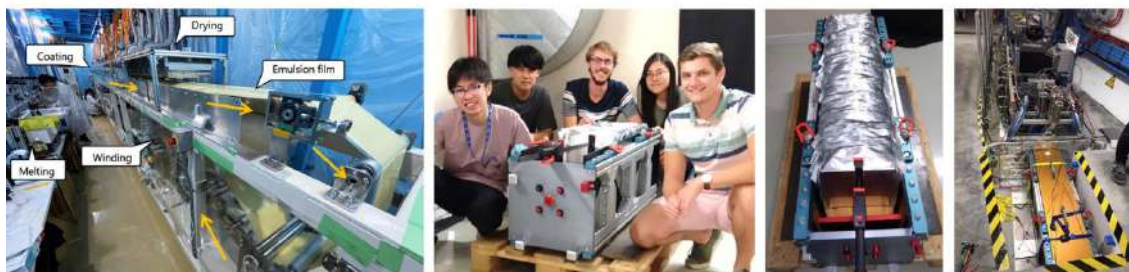


図 1. 左から、エマルジョンフィルム製造施設の塗布装置、CERN での検出器の組み立ての様子、地下トンネルへ設置後の様子。

高速読み出し装置から出力される飛跡データは、フィルム 1 枚当たり数百 GB 程度で

あり、シグナルではない飛跡データを含め約 10^8 本の飛跡を含んでいる。これらの飛跡データを適切に処理し、読み出した初データに対してニュートリノ反応点候補を再構成することに成功し（図 2）、現在解析結果をまとめている。

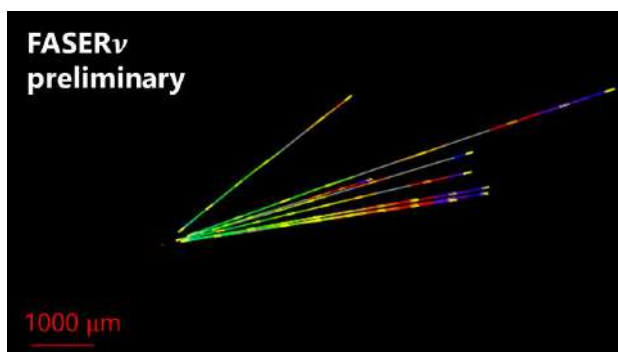


図 2. 2022 年データで検出された反応点候補の一例。

【研究成果の公表状況】

<論文>

- Jonathan L Feng et al., The Forward Physics Facility at the High-Luminosity LHC, J. Phys. G 50 (2023) 3, 030501.
- Roshan Mammen Abraham, Tomoko Ariga, et al., Tau neutrinos in the next decade: from GeV to EeV, J. Phys. G 49 (2022) 11, 110501.
- L.A. Anchordoqui, T. Ariga, et al., The Forward Physics Facility: Sites, experiments, and physics potential, Phys. Rept. 968 (2022) 1-50.

<国際・国内会議>

- 有賀智子, 有賀昭貴, 早川大樹, 稲田知大, 金井巧, 河原宏晃, 久下謙一, 三浦真登, 中野敏行, 奥井一暁, 奥村虎之介, 音野瑛俊, 六條宏紀, 佐藤修, 田窪洋介, FASERnu 2002 年物理ランの実施およびデータ解析の最新状況, 日本物理学会 秋季大会, 2022 年 10 月.
- 田窪洋介, 有賀昭貴, 有賀智子, 早川大樹, 稲田知大, 金井巧, 河原宏晃, 久下謙一, 三浦真登, 中野敏行, 奥井一暁, 奥村虎之介, 音野瑛俊, 六條宏紀, 佐藤修, LHC-FASER 実験における新粒子探索に向けたデータ取得の状況とアップグレード計画, 日本物理学会 秋季大会, 2022 年 10 月.

原子核乾板検出器の長期性能評価

Long-term performance evaluation for emulsion detector

研究代表者:長原翔伍 神戸大学大学院人間発達環境学研究科 学術研究員

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

原子核乾板は優れた空間分解能を持ち、電源不要で設置できる省エネルギー飛跡検出器である。一方、高温環境で保管、使用すると性能が劣化する。そのため、本来未使用時には冷蔵庫で保管すべきであるが、近年の面積化により、常温保管されるケースが生じつつある。また宇宙線ラジオグラフィのように屋外での長期観測にも使用されている。こうした用途に対応するため、近年長期特性に優れた原子核乾板の開発が進んでいるものの、長期特性評価は十分なされておらず、本来の原子核乾板の性能からすれば限られた条件での使用に留まっている。そこで本研究では、原子核乾板の常温、高温における長期性能評価を行い、安定した性能を発揮できる使用条件の明確化、また、それによる原子核乾板の応用範囲拡大を目的とした。

2. 研究内容と成果

基礎特性試験

数 cm のフィルムを使い、フィルム性能劣化に影響する条件（真空パック時の湿度、保管中の温度と保管期間）を変えたサンプルを用意した。感度はエネルギー既知の β 線を照射し単位長さ辺りの現像粒子数で評価した。ノイズは単位体積当たりの荷電粒子の飛跡とは無関係に生じた現像粒子数で評価した。結果を図 1、図 2 に示す。図中に示した解析困難領域は、自動飛跡読み取り装置において飛跡読み取り感度に影響が出る領域である。感度は 40°C の高温下においても 30 日間、ノイズ量は一般的なエアコンで調整可能な 20°C 環境下で 1 年以上、自動飛跡読み取り装

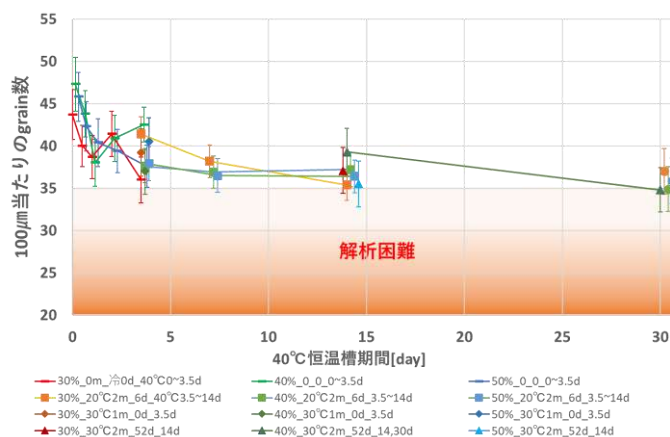


図 1：長期保管における感度評価

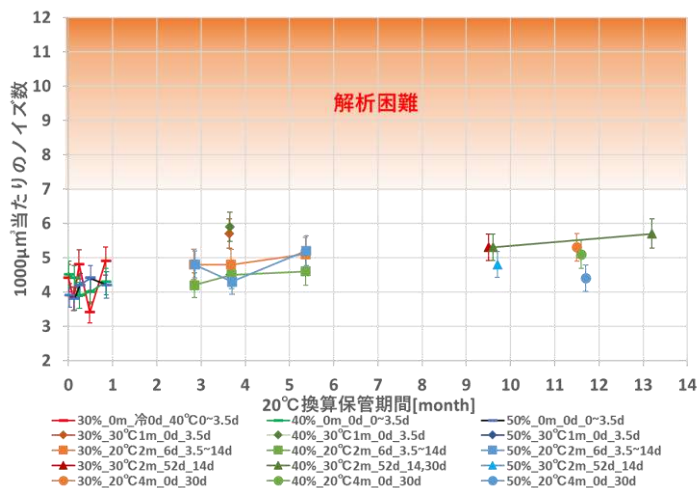


図 2：長期保管におけるノイズ評価

置での解析が可能な状態を維持できることが確認された。

実用特性試験

10cm×12.5cm サイズのフィルムに宇宙線飛跡を蓄積し、実際の観測でも使用が想定される自動飛跡読み取り装置(図3)を用いて飛跡の読み取りを行い、感度評価を行った。試験サンプルはいずれも30°C環境下で2か月保管した後、宇宙線飛跡を2日間蓄積し、40°C環境下にそれぞれ0日、7日、22日間さらして現像した。宇宙線照射時にはトリガフィルムとして新品フィルムを前後に挟んだ。感度評価はトリガフィルムに見つかった飛跡が評価フィルムに見つかる割合(Fill Factor)で行った。飛跡の天頂角ごとのFill Factorの解析結果を図4に示す。飛跡の感度は読み取り装置の特性により天頂角が大きくなるほど低下する傾向がみられることが分かっている。40°C保管を経ないフィルムでは $\tan \theta \leq 1.0$ においてFill Factor ≥ 0.9 以上であるが、 $\tan \theta = 1.0$ において40°C14日保管したものは0.77、40°C22日保管したものでは0.66と低下が見られた。この低下幅は基礎特性試験で想定された値よりも大きい。基礎特性試験と実用特性試験で使用したフィルムは同時に製造されたものであるが、厳密には異なっている部分もある(実験前処理時の環境のわずかな違いや、フィルムサイズの違い、実験時期の違い等)が、現状で原因が特定されていない。

今後は基礎特性試験と実用特性試験の差の原因追及、及びそれによるフィルム感度に影響を与える諸条件の明確化、及びそれによるフィルム管理方法の確立を目指す。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・長原翔伍 for GRAINE collaboration, GRAINE 次期気球実験に向けたタイムスタンパー用フィルムの性能評価, 日本写真学会 2022 年年次大会, Online 会場, 2022 年 7 月 15 日~16 日
- ・長原翔伍 for GRAINE collaboration, 原子核乾板による宇宙 γ 線精密観測次期気球実験に向けたタイムスタンパーフィルムの準備状況, 日本物理学会 2022 年秋季大会, 岡山理科大学, 2022 年 9 月 12 日~15 日.

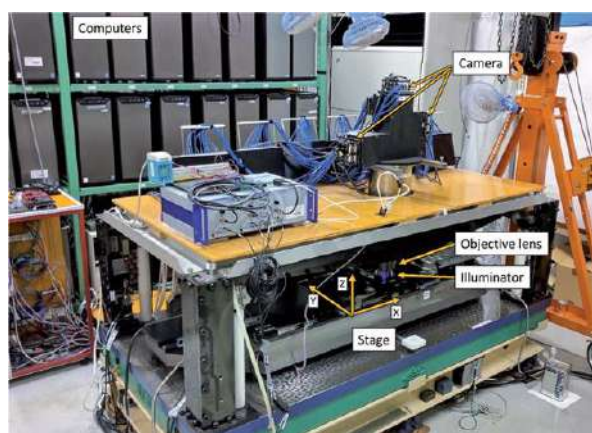


図3：超高速飛跡読取装置 HTS

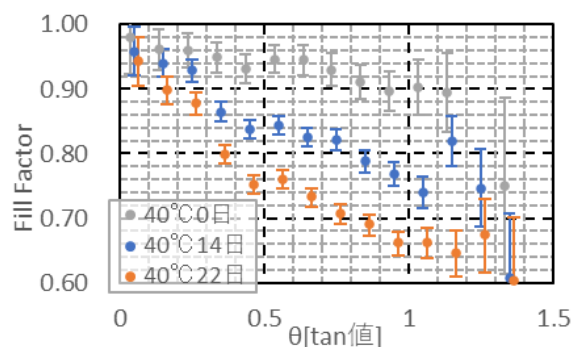


図4：実用特性試験の評価結果

ホウ素陽子捕捉療法的作用機序の解明

Study of proton boron capture therapy (PBCT)

木村充宏 名古屋市立大学医学部附属西部医療センター
 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)
 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 講師
 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 助教

1. 研究目的

陽子線がん治療では陽子線の生物学的効果を増強する効果をもつ薬剤は未だ発見されていない。Yoon ら (APL 2014) によって提唱され、Cirrone ら (Sci Rep 2018) の細胞実験によって有効性を示唆された Proton boron capture therapy は $p+^{11}\text{B} \rightarrow 3\alpha$ 反応を通して腫瘍に対する局所線量付与を増加させ、膠芽腫などの放射線抵抗性腫瘍に対する陽子線治療効果を増強させる方法として注目されている。一方、作用機序や有効性に対しては疑問も多く、シミュレーションや細胞実験を通じた検証が進められている (Manandhar Med Phys 2022, Shahmohammadi Beni Sci Rep 2022, Hosobuchi NIMA 2023)。

本研究は PBCT の作用機序として考えられている $p+^{11}\text{B} \rightarrow \alpha + X$ 反応について、とくに実験データが少ない 10 MeV 以上のエネルギー領域の α 粒子の生成率を調べることを目的とする。

2. 研究内容と成果

図 1 は $p+^{11}\text{B} \rightarrow 3\alpha$ 反応の断面積の実験結果と TALYS-1.96 で計算した断面積を示す。Cirrone らの実験では陽子の平均エネルギーが 12 および 25 MeV の位置に腫瘍細胞を配置したが、このエネルギー領域では $p+^{11}\text{B} \rightarrow 3\alpha$ 反応の断面積の測定データが限られている。また TALYS の計算結果から終状態に α を含む様々なチャンネルが開くことが予想される。

実験条件を最適化するために、Geant4 を用いたモンテカルロシミュレーションを行った。終状態に α を含む $p+^{11}\text{B}$ 反応断面積の測定値、計算値ともに制限があることから、陽子のエネルギー 10 MeV を境界として実験値と計算値を使いわけることとした。名古屋陽子線治療センターのスポットスキヤニングシステムのビームラインの構造を Geant4 中で再現し、水中の線量プロファイルを再現するようビームエネルギーの分散 ($\Delta E/E$) を与えた。運動エネルギー 79.7 MeV をもつ陽子を水等価ファントムによって減衰させ、ホウ素 11 原子核の反応をシミュレートした。ハドロン反応モデルは G4QGSP_BIC_AllHP を用いた。

運動エネルギー $(10 \pm 3 (1\sigma))$ MeV と (25 ± 2) MeV の陽子とホウ素 11 原子核の反応に

より発生する α の放出角度とエネルギーを図 2 に示す。放出された α の平均エネルギーは 5 MeV 程度で、これはホウ素中で 17 μm の飛程に相当する。したがって $p+^{11}\text{B}$ 反応によって発生する α の生成率を調べるには、数 μm 程度の厚さをもつ薄いターゲットが必要になることが分かった。

しかし 1 mm 以下の厚さを持つホウ素箔は市販されていないことから、プラスチックフィルム上に厚さ 1—2 μm のホウ素膜を蒸着してターゲットを作ることとした。現在、名古屋市立大学芸術工学部にある真空蒸着装置を用いて、ホウ素ターゲットを試作している。

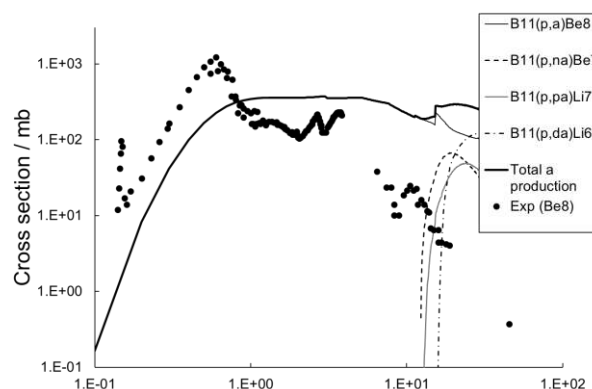


図 1. $p+^{11}\text{B} \rightarrow 3\alpha$ の反応断面積の実験値と TALYS-1.96 の計算値

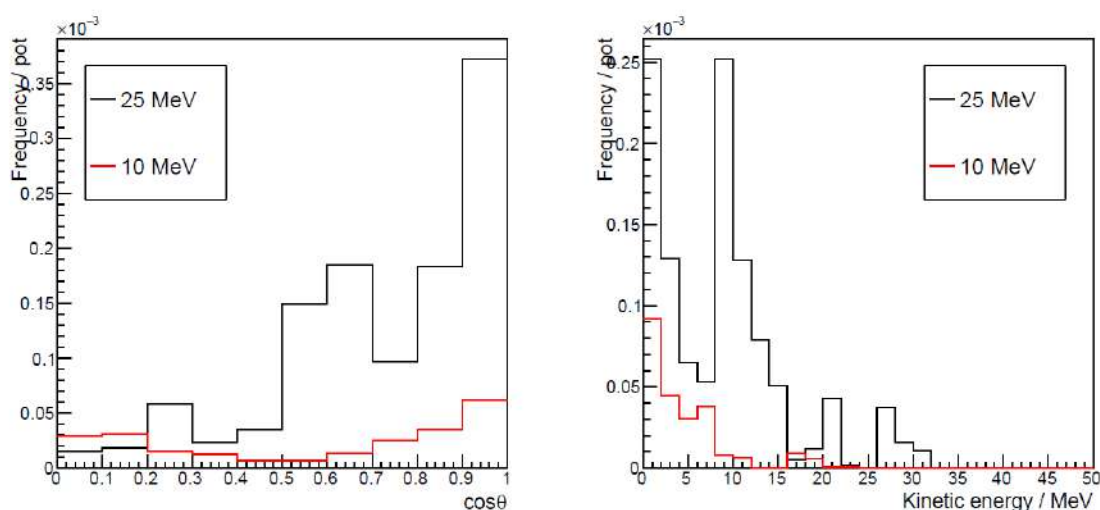


図 2. Geant4 で計算した平均エネルギー 10, 25 MeV の陽子とホウ素 11 原子核反応から放出された α 粒子の (左) 角度と (右) 運動エネルギー分布

【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

宇宙線イメージングによる河川堤防の非破壊探査技術の開発 Development of muon radiography for river embankments

安田浩保 新潟大学・災害復興科学研究所・研究教授
森島邦博 未来材料・システム研究所 准教授
北川暢子 未来材料・システム研究所 特任助教

1. 研究目的

高度経済成長期に建造されたインフラの老朽化や道路の陥没、近年の集中豪雨による堤防の決壊などは、我々の社会生活に甚大な被害を引き起こす。これら社会の基盤を支えるインフラの老朽化による事故を未然に防ぐためには、その劣化状態や変状の早期診断・把握による維持管理が不可欠である。

本研究では、これらの課題の中で、河川堤防の科学的な安全管理の確立を目指したミュオンイメージングによる革新的な非破壊探査方法の構築を目的とする。世界的にも独自の素粒子検出器である「原子核乾板」を用いることで、電源を不要とし、屋外での長期にわたる効率的な測定を実現するための基盤技術の開発を目的とした河川堤防の観測技術の検討および実証を行った。

2. 研究内容と成果

本研究では、施工時に堤体断面の土質構成が調査されている可能性が高い樋門付近の地点を選定し、ミュオンによる計測結果が正しいかどうかを確認する事を目指す。具体的には、予め正解がわかっている堤防を対象とすることで、土構造物に対する検出器の設置方法や空間分解能・時間分解能などの基礎データを明らかにする。また、本研究においては、樋管内への原子核乾板の設置方法についても検討を行う。

本研究では、まず、国土交通省北陸地方整備局信濃川河川事務所の協力を得て、施工時に堤体断面の土質構成が調査されている可能性が高い樋門付近の地点を選定した。本研究では、樋管の地盤標高が高く、洪水時以外に樋管内の水深が高くなる可能性が低い信濃川の大河津分水路に位置する島崎川樋管に原子核乾板を設置した。図-1および図-2に示すとおり、島崎樋管は、その全長が約80m、樋管の断面形状が高さ1.4 m、幅が2.7 mである。図-1中の赤字の1から7の合計7か所の位置の樋管の天井部分に、専用に開発した治具を用いて原子核乾板を設置した。

今年度は、図-2に示したように、島崎樋管に設置した原子核乾板によって、堤体内部を通過してきたミュオンの観測ができることを実証した。同図は、ミュオンの透過率の角度分布を示したもので、寒色系の着色よりも暖色系の着色のほどにミュオンの透過率が大きいことを示す。図-2に②の観測結果は、同一平面状の着色が暖色系から寒色系の着色が幅広く分布することを示している。これは、②の観測器の直上は、傾斜を有する堤防の法面部分に該当するために土被りの鉛直方向の厚さに応じて原子核乾板で観測されるミュオンの透過率が異なることを示している。

また、本研究では、季節により降水状態の大きな違いがあり、この影響による堤体内部の土壌水分の変化をミュオンイメージングによりどの程度の検出ができるかを把握することを目的としたミュオンの観測も行っている。このために、現在までに、季節が異なる合計で7回の観測を実施している。現時点では、季節毎の堤体内部の土壌水分の違いについては具体的な比較は行えていない。今後、順次、季節毎の観測結果の比較を行い、得られた成果について発表する予定である。



図-1 樋管内に簡便な操作で原子核乾板の設置を可能とする専用治具と設置状況

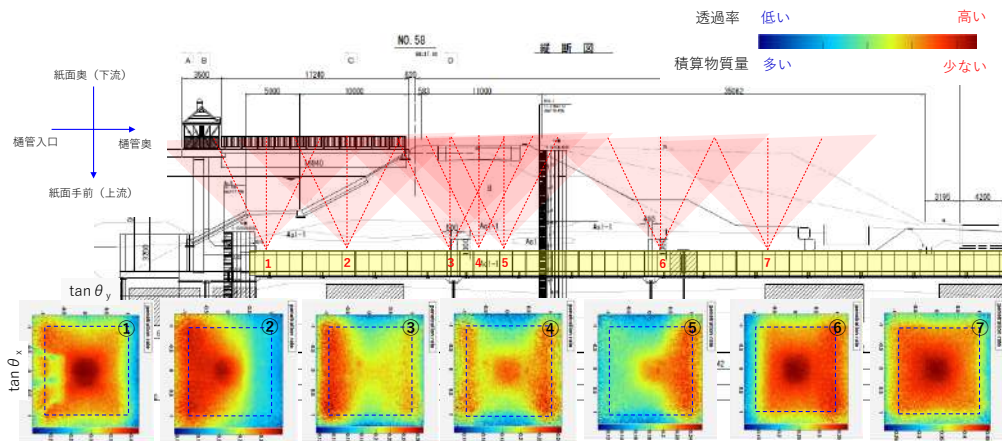


図-2 島崎樋管への原子核乾板の設置状況と観測結果

本研究での検討および実証により得られる基礎データから、将来的には、河川堤防の内部の変状を時間的な変化の検知、多地点に検出器を配置する事で堤体内部の三次元的な密度分布の可視化が期待できる。また、現在、国土交通省では、近年の水害の頻度と規模の増加傾向に対し、一般的には土構造物である堤体の表面をコンクリートなどの被覆し、洪水時の耐久性能の向上させる技術開発を行っている。しかし、土堤の表面の被覆は、ブロックなどの被覆材と堤体本体の間に自重沈下などを要因とした意図しない空洞の発生が懸念される。現状ではその検査法は未確立であるため、表面が被覆された堤防の維持管理にあたりミュオンイメージングの貢献が期待される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>・なし

<国際・国内会議>

①学会名；日本物理学会2022年秋季大会（岡山理科大学、2022年9月6～8日）

タイトル：原子核乾板を用いた河川堤防内部の宇宙線イメージング

氏名：北川暢子，森島邦博，福元豊^A，安田浩保^B，今西智也，宮田美悠，児玉滉人，志水凱，森井健登（名古屋大学、A:長岡技術科学大学、B：新潟大学）

②学会名：2022合同秋季大会写真学会（名古屋大学、2022年11月21～22日）

タイトル：原子核乾板を用いた河川堤防内部の宇宙線イメージング

氏名：北川暢子，森島邦博，福元豊^A，安田浩保^B，今西智也，宮田美悠，児玉滉人，志水凱，森井健登，岸本和樹、中野健人、西垣豪人（名古屋大学、A:長岡技術科学大学、B：新潟大学）

<産業財産権>・なし

別紙様式 2 - 2

電子ニュートリノ反応断面積測定に向けた陽電子ビームによる原子核乾板の性能評価

Performance evaluation of nuclear emulsion detectors by positron beam for cross-section measurement of electron neutrino

南野彰宏・横浜国立大学・工学研究院・教授
福田努・名古屋大学・高等研究院・特任講師
守山新星・横浜国立大学・理工学府・大学院生
工藤悠仁・横浜国立大学・理工学府・大学院生
伊藤俊・横浜国立大学・理工学部・学部生
佐藤修・名古屋大学・附属高度計測技術実践センター・特任准教授

1. 研究目的

NINJA 実験は、J-PARC のニュートリノビームを用いて、ニュートリノと標的原子核の反応断面積の精密測定を行う。NINJA 実験の主検出器は原子核乾板と標的物質を交互に配置し、ニュートリノ反応点を精密に分析する Emulsion Cloud Chamber (以下, ECC) である。2014 年秋から小型の鉄標的・水標的 ECC を用いて原理確認と検出器の性能評価(テストラン)を進めた後、2019 年 11 月から物理ランを開始した。

NINJA 実験の目標の一つに、データが乏しい電子ニュートリノ反応断面積の測定がある。原子核乾板の優れた二粒子分離能力により電子ニュートリノ反応とその背景事象となる γ 線事象を区別することで、その測定が実現できる。本研究では、この電子ニュートリノ反応断面積の測定に向けて、原子核乾板検出器に陽電子ビームを照射し、性能評価を行う。

2. 研究内容と成果

本研究では、東北大学電子光理学研究センター (Research Center For Electron Photon Science: ELPH) の GeV ガンマ線照射室で原子核乾板検出器 (Emulsion Cloud Chamber (ECC)) に陽電子ビームを照射した。の原子核乾板フィルムに記録された陽電子に飛跡を、名古屋大学にある超広視野型高速原子核乾板読み取り装置 (Hyper Track Selector (HTS) および HTS2) でスキャンし、性能評価を進めている。

図 1 は、2023 年秋以降に予定されている次期 NINJA 実験の物理ランで用いる大粒子結晶の原子核乾板に記録された陽電子ビームの飛跡を、現行の HTS の 2 倍速で飛跡をスキャンできる HTS2 で読み取ったときの検出効率である。データ点の色の違いは、スキャンモードの違いに対応する。また、 θ_x は原子核乾板への陽電子ビームの入射角度である。図 1 から、大粒子結晶の原子核乾板と HTS2 を組み合わせると、陽電子の飛跡に対して 96% 以上の高い検出効率を実現できることがわかった。

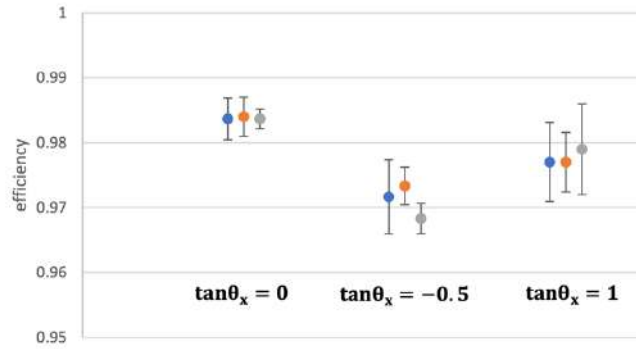


図 1. HTS2 による大粒子結晶原子核乾板に記録された陽電子飛跡の検出効率

原子核乾板のスキャン前の工程のひとつに、現像処理で薄くなった乳剤層を膨らませる膨潤処理がある。図 2 は、陽電子の入射角が $\tan\theta_x = 1.0$ の時の、乳剤層の飛跡（マイクロトラック）とベース層を挟んだ 2 つのマイクロトラックの端点を結んだ飛跡（ベーストラック）の角度差である。マイクロトラックは、現像処理や膨潤処理で形が歪んでしまうのに対して、ベーストラックは上記の処理の影響をほとんど受けない。そのためベーストラックはマイクロトラックに比べて格段により角度分解能を持ち、マイクロトラックのベーストラックからの角度差はマイクロトラックの角度分解能となる。図 2 から、乳剤層の膨潤倍率を 1.4 倍にすると、標準倍率に比べてマイクロトラックの角度分解能が約 25% 向上することがわかった。

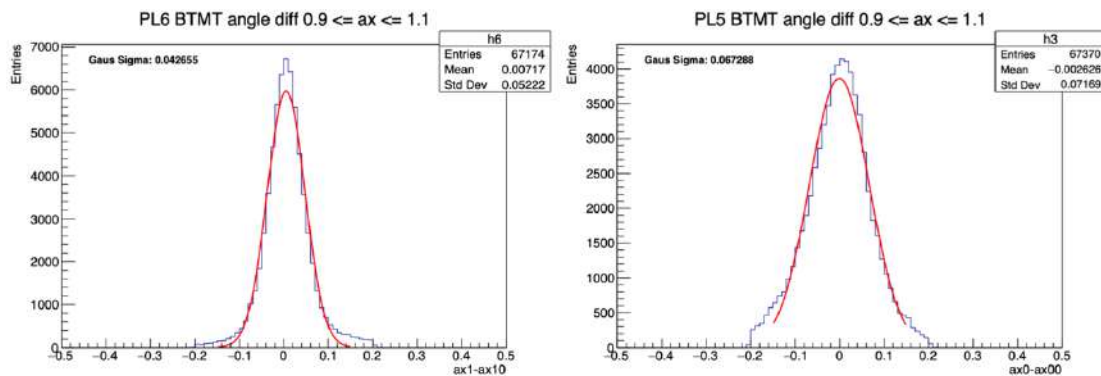


図 2. 乳剤層中の陽電子飛跡の角度分解能（左:1.4 倍膨潤、右:標準膨潤）

今後は、スキャンが完了した水標的 ECC の解析を進め、多重電子散乱を用いた陽電子の運動量測定精度の評価を進める。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・渡辺祐仁、「原子核乾板の自動飛跡読み取り装置 HTS2 の開発と性能評価」、令和 4 年度名古屋大学大学院理学研究科 修士論文（2023 年 1 月）
- ・伊藤俊、「NINJA 実験における原子核乾板の乳剤層膨潤処理の違いによる角度精度の評価」、令和 4 年度横浜国立大学理工学部 学位論文（2023 年 2 月）

地中熱を活用したスマートハウスのモデル予測制御

Model predictive control for smart house utilizing geothermal heat

與那篤史・琉球大学・工学部・准教授

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

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

持続可能でより良い社会を目指すための国際目標である SDGs でも再生エネルギーの導入拡大, 気候変動に対する適応や対策などがあげられており, 脱炭素は大きな課題である。課題解決に向けての取り組みの一つに, 地中熱が挙げられる。沖縄県でも, 地中熱を活用した省エネ技術の開発・普及について取り組みが行われ始めているが, 導入事例は少ない。これは, 温暖な気候での適用やシステム研究の事例が少なく, 従来のエアコンに比べて設置コストが高いことが原因として挙げられる。本研究では, スマートハウスにおける地熱ヒートポンプの投資回収期間の短縮と温度制御の向上を目的として, モデル予測制御 (MPC:Model Predictive Control) を適用した空調制御手法の検討を行う。

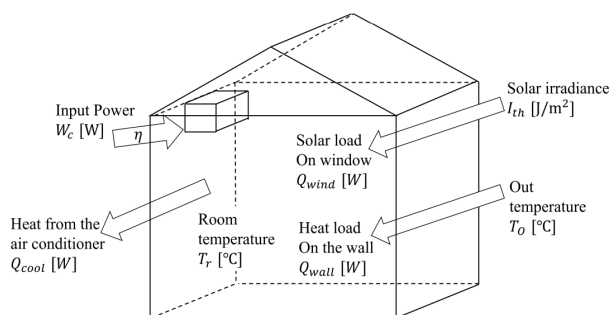


図 1: スマートハウスの構成モデル

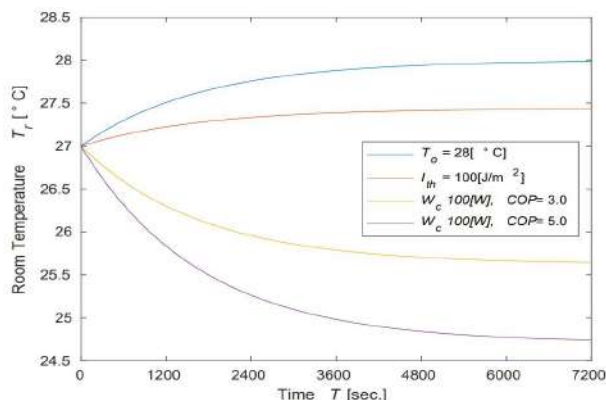


図 2: 制御対象の出力応答シミュレーション結果

2. 研究内容と成果

《研究概要》スマートハウスにおける地中熱ヒートポンプの投資回収期間の短縮と温度制御の向上を目的として, モデル予測制御を適用した空調制御手法を検討した。制御対象とするスマートハウスの構成モデルを図 1 に示す。制御対象の簡易プラントモデルを建物外皮の材質や状態方程式を用いて作成し, 出力応答シミュレーションを行うことで温度特性を確認した結果を図 2 に示す。今回の制御対象モデルでは, 600 秒の付近 (10 分)における応答性が高く, 3600 秒の付近 (1 時間)は 600 秒と比べると応答性が低くなると考えられる。ここで, シミュレーション条件において, サンプル時間 T_s を 1 秒, 10 分, 1 時間の 3 通りとし, 外気温及び日射量の平均値を基準に 0%, 1%, 5%, 10%の乱数を加えて想定した計測誤差 Me を 4 通りとした組み合わせにより合計 12 通

りとした。また、追従誤差の重み Q 、制御入力の変化率の重み $R\Delta u$ 、制御入力の大さの重み Ru を変更した場合の計 8 通りとし、各パラメータを変更した合計 96 通りの室温制御シミュレーションを行った。入力電力の最大値を 1,000W、サンプリング時間 T_s ごとの入力電力 W_{ch} (消費電力) の制限値を $\pm 300W$ とした。

《シミュレーション結果》図 3 にサンプル時間 T_s を 10 分、計測誤差 Me が 0% の時の室温制御シミュレーション結果の一例を示す。図 3 より室温 T_r が目標値 T_{ref} の 27°C に追従していることが確認できる。前述した 96 通りのシミュレーション条件に対して、図 4 に示すように全体の消費電力量 W_{ch} と平均絶対温度誤差 T_{re} を算出して比較することで、最適な各種パラメータの設定について検討を行った。制御入力の変化率の重み $R\Delta u$ 、制御入力の大さの重み Ru は、サンプル時間 T_s が長い時や計測誤差 Me が大きいと消費電力量 W_{ch} および平均絶対温度誤差 T_{re} に大きく影響を与えることが確認された。本研究の検討結果では、平均絶対温度誤差 T_{re} を 1°C 以下に抑えることが可能であるサンプル時間 10 分に設定する方が好ましいことがシミュレーション結果により確認された。

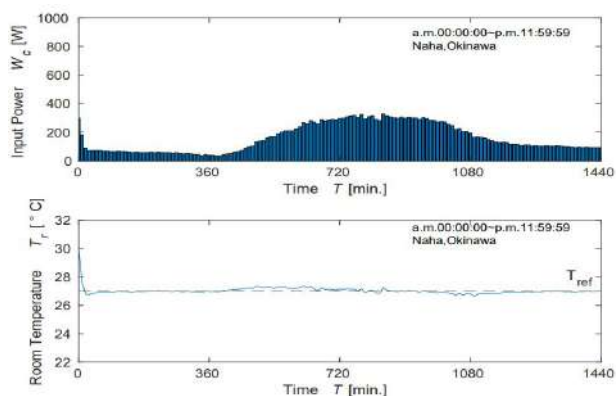


図 3： 室温制御シミュレーション結果 ($T_s=10min.$, $H_p=6step$, $H_c=3step$, $Me=0\%$, $Q=10$, $R\Delta u=0.01$, $Ru=0.01$)

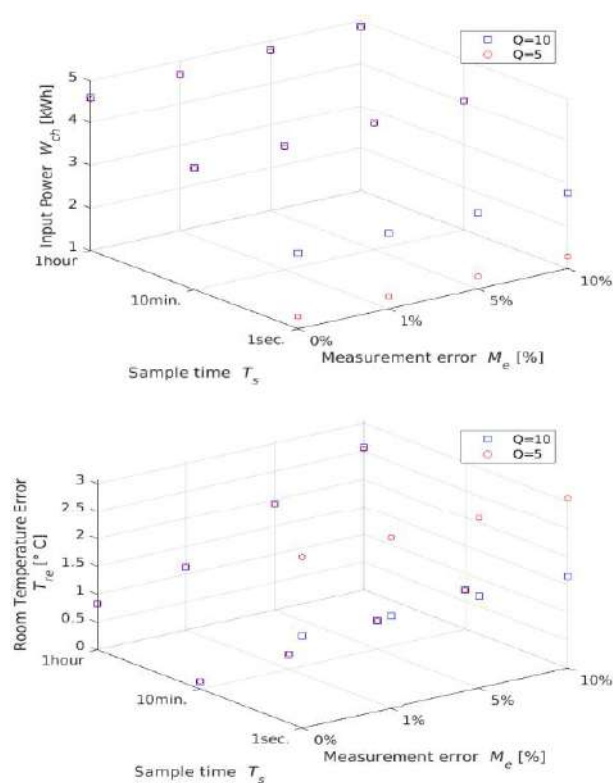


図 4： 消費電力量 W_{ch} と平均絶対温度誤差 T_{re} ($R\Delta u=0.01$, $Ru=0.01$)

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

田崎貴一，與那篤史，加藤丈佳，スマートハウス内の温度制御高度化を目的としたモデル予測制御手法，令和 4 年度電気学会九州支部沖縄支所講演会，2022 年 12 月 10 日。

<産業財産権>

出願予定はない

利用者の個人差を考慮した地方部観光地における電気自動車 共同利用意向の分析

Research on intention for EV sharing in tourist spots of rural areas incorporating heterogeneity

楊 甲・公益財団法人豊田都市交通研究所・研究部・主席研究員
山崎基浩・公益財団法人豊田都市交通研究所・研究部・主幹研究員
姜 美蘭・名古屋大学・未来社会創造機構・特任講師
王 越・名古屋大学・工学研究科土木工学専攻・博士後期課程学生
山本俊行・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究背景・目的

近年、自動車利用による二酸化炭素の排出量低減に向けた取組として、クルマの共同利用が展開されている。そのうち、従来のガソリン車と比較して環境負荷の少ない電気自動車（以降、EV と称する）を用いた車両共同利用の事例も多数見られ、特に地方部の観光地では、当該車両を用いた共同利用システムの構築は非常に有用である。なぜなら、1) 観光地での車両移動距離は長くないため、航続距離が比較的短い EV でもその需要に対応できる可能性が高く、2) ガソリン車と比較して、EV 充電条件は比較的簡単で、ガソリンスタンドと離れた場所においても充電施設の整備が可能であるため、車両共同利用事業として展開が容易で、EV の共同利用を推進させる余地が大きい。このため、地方部観光地において、EV 共同利用を推進させるための方策を検討するため、研究代表者らの先行研究では、地方部の観光地におけるカーシェアリングの利用意向を調査し、基礎集計レベルの分析結果を取りまとめたが、利用意向に影響を与える要因についての定量的な分析（計量経済モデルの構築）に至っていない問題点にある。

以上の背景を受けて、本研究では、EV 共同利用システムの利用推進に向けたヒントを得るため、先行研究による成果を踏まえて、利用者の個人差、自動車利用に対する意識などを考慮した詳細な分析を通じて、EV 共同利用意向に影響を与える要因を把握することを目的とする。

2. 研究内容と成果

研究内容は次の通りである。まず、既往研究のレビューを通じて、電気自動車市場の最新状況やそれをを用いた車両共同利用システムの実態を把握するとともに、研究代表者らの先行研究による WEB アンケートデータに適用できる計量経済モデルを検討した。そして、個人・世帯属性の顕在要因だけでなく、車依存、EV への好み、費用対効果追求の潜在要因も考慮できるハイブリッド選択モデル（以降、HC モデルと称する）の構築を通じて、地方部観光地への移動手段（自家用車、レンタカー、カーシェアリング、公共交通機関を含む）選択行動の影響要因を把握した。さらに、上記の潜在要因や利用者の個人差を考慮できる混合ロジットモデル（以降、MXL モデルと称する）の構築を通じて、地方部観光地における車両共同利用に関する車種（超小型 EV、EV 乗用車、ガソリン乗用車を含む）選択行動の影響要因を分析した。最後、本研究の分析結果を踏ま

えて、EV 共同利用システムの利用促進に向けた方策を提案した。本稿では、本研究で構築した HC モデルや MXL モデルの分析結果を簡潔に報告する。

まず、地方部観光地への移動手段選択の影響要因を把握するための HC モデルの推定結果を表 1 に示す。McFadden 係数は 0.25 であることから、構築したモデルの精度は良好である。また、説明変数推定値の正負はほぼ想定通りである。推定結果から得られた主な知見は次の通りである。まず、定数項について、自家用車と比較して、レンタカー、カーシェアリング、公共交通機関の何れもの推定値はプラスに有意である。次に、潜在変数の車依存、EV への好みは交通手段選択行動に影響している。また、世帯年収、世帯構成、住宅形態、自家用車の保有状況、年齢、居住地も選択意向の影響要因である。

また、地方部観光地における車両共同利用に関する車種選択行動を分析するための MXL モデルの推定結果を表 2 に示す。McFadden 係数は 0.22 であることから、構築したモデルの精度は良好である。一部の顕在変数の個人・世帯属性や本研究で提案した潜在変数について、係数の平均値・標準偏差の推定値はともに有意であることから、通常の多項ロジットモデルよりも、利用者の個人差が考慮できる MXL モデルを構築する必要があることが分かる。推定結果から得られた主な知見は次の通りである。ガソリン乗用車と比較して、超小型 EV、EV 乗用車の定数項は負に有意である。そして、世帯構成、住宅形態、観光地への移動交通手段、カーシェアリング利用形態や料金プラン、および、EV への好みは車種選択行動に影響している。

本研究の分析結果を踏まえ、地方部観光地における EV 共同利用システムの利用促進に向けて提案する方策は次の通りである。1) 利用者を対象とした金銭的インセンティブプログラムの導入を通じた利用料金の引き下げ、2) 地方部観光地への移動手段の転換などが挙げられる。

表 1 HC モデルの推定結果

説明変数	推定値	T値	有意水準
定数項			
レンタカー	1.07	10.97	1%有意
カーシェアリング	0.75	6.13	1%有意
公共交通機関	1.21	12.56	1%有意
自家用車			
ダミー変数:世帯年収900万以上1,000万円未満	0.49	4.61	1%有意
潜在変数:車依存	0.65	11.05	1%有意
潜在変数:EVへの好み	-0.14	-3.43	1%有意
レンタカー			
ダミー変数:一人暮らし	0.70	7.57	1%有意
ダミー変数:戸建(貸家・賃貸)	1.15	9.59	1%有意
ダミー変数:自家用車保有	-2.03	-21.10	1%有意
カーシェアリング			
ダミー変数:世帯年収400万以上700万円未満	0.47	3.83	1%有意
ダミー変数:自家用車保有	-2.75	-16.73	1%有意
潜在変数:EVへの好み	0.26	2.96	5%有意
公共交通機関			
ダミー変数:年齢50代	0.58	9.29	1%有意
ダミー変数:横浜市居住	0.42	4.70	1%有意
ダミー変数:一人暮らし	0.74	8.55	1%有意
ダミー変数:自家用車保有	-2.14	-20.08	1%有意
潜在変数:車依存	-0.20	-5.85	1%有意
潜在変数:EVへの好み	-0.45	-8.87	1%有意
サンプル数	794		
初期尤度	-7896.67		
最終尤度	-5913.21		
McFadden係数	0.25		
赤池情報量基準	11862.41		

表 2 MXL モデルの推定結果

説明変数	推定値	T値	有意水準
定数項			
超小型EV	-1.20	-8.28	1%有意
EV乗用車	-2.18	-15.75	1%有意
超小型EV			
ダミー変数:一人暮らし	1.02	3.31	1%有意
潜在変数:EVへの好み【平均値】	-16.56	-23.84	1%有意
潜在変数:EVへの好み【標準偏差】	19.42	28.97	1%有意
ダミー変数:one-way利用×同乗者無【平均値】	-4.82	-16.22	1%有意
ダミー変数:one-way利用×同乗者無【標準偏差】	7.61	28.09	1%有意
EV乗用車			
ダミー変数:集合住宅(貸家・賃貸)【平均値】	-1.69	-2.94	5%有意
ダミー変数:集合住宅(貸家・賃貸)【標準偏差】	2.75	7.67	1%有意
ダミー変数:観光地への移動手段は自家用車【平均値】	-1.08	-3.97	1%有意
ダミー変数:観光地への移動手段は自家用車【標準偏差】	3.17	18.41	1%有意
ダミー変数:観光地への移動手段は公共交通機関【平均値】	-2.76	-7.88	1%有意
ダミー変数:観光地への移動手段は公共交通機関【標準偏差】	3.62	16.51	1%有意
潜在変数:EVへの好み	-9.56	-15.17	1%有意
ダミー変数:one-way利用	0.42	6.08	1%有意
ダミー変数:時間料金利用【平均値】	-8.91	-11.25	1%有意
ダミー変数:時間料金利用【標準偏差】	7.11	17.20	1%有意
ダミー変数:時間料金×同乗者有	0.84	7.86	1%有意
ダミー変数:6時間コース利用	0.90	11.36	1%有意
サンプル数	6,400		
初期尤度	-5107.11		
最終尤度	-3991.61		
McFadden係数	0.22		
赤池情報量基準	8023.22		

紫外光・可視光・赤外光を有効活用する光触媒 CO₂ 改質器開発 Development of photocatalytic CO₂ reformer utilizing ultraviolet, visible and infrared light

西村 顕・三重大学大学院・工学研究科・准教授
前 誉・三重大学大学院・工学研究科・大学院生
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、光触媒による CO₂ の燃料化に着目した。既往研究によると、代表的な光触媒である TiO₂ による生成物濃度は 0.001~0.1 vol% 程度であり、生成物を燃料として利用するには燃焼下限濃度までの性能向上、すなわち 10~100 倍程度の性能向上が必要である。そこで、その性能の飛躍的向上および将来的な太陽光利用の際の照射光エネルギー有効活用を図るべく、TiO₂ へ P₄O₁₀ を担持することによる可視光および赤外光吸収に伴う CO₂ 改質性能向上の検証を研究目的とする。

2. 研究内容と成果

P₄O₁₀ は粒子径 72 μm の赤リンをボールミルで 12 時間粉碎し、機械合成することで作成した。その P₄O₁₀ をゾルゲル法で作成した TiO₂ ゼル溶液に混入後、直径 50 mm、厚さ 1 mm の網目状ガラス繊維をディッピングし、電気炉で 350 °C、3 分間焼成することで、P₄O₁₀/TiO₂ 光触媒を作成した。また、その際に P₄O₁₀ の混入量を変化させた。得られた P₄O₁₀/TiO₂ 光触媒の P₄O₁₀ 担持量は 1.1 wt%、4.2 wt%、13.4 wt% であった。P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% の P₄O₁₀/TiO₂ 光触媒の SEM, EPMA 分析画像を図 1 に示す。

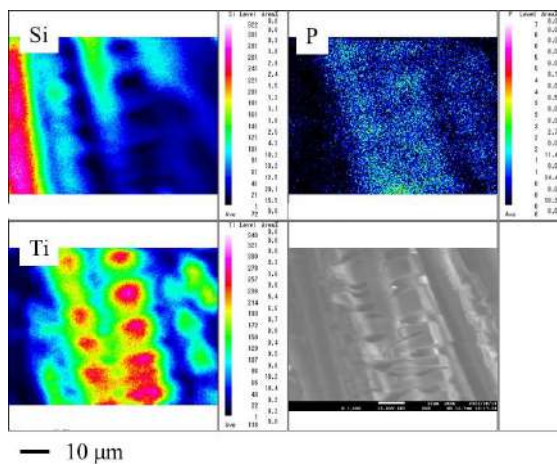


図 1 P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% の P₄O₁₀/TiO₂ 光触媒の SEM, EPMA 分析画像 (1500 倍)

図 2 に、赤外光照射条件で P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% の P₄O₁₀/TiO₂ 光触媒を使用した際に、CO₂:H₂O のモル比を 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:4 と変化させた時の光触媒質量当たりの CO 生成モル量の経時変化を示す。この時、シャープカットフィルタで 800nm 以下の波長をカットした赤外光を照射した。また、実験はバッチ式反応器で実施した。本図から、いずれのモル比でも赤外光応答性を示したことから、P₄O₁₀ 担持の効果を確認した。また、光触媒質量当たりの CO 生成モル量は CO₂:H₂O = 1:1 の条件で最高値を示し、394.6 μmol/g となった。CO₂:H₂O = 1:1 は、TiO₂ 光触媒の CO₂ 還元反応スキームによると CO

生成理論モル比であり、 P_4O_{10} 担持条件でも同様な反応スキームが成り立つことが確認された。図 3 に、赤外光照射、 $CO_2:H_2O = 1:1$ の条件で P_4O_{10} 担持量を 1.1 wt%, 4.2 wt%, 13.4 wt% と変化させた時の P_4O_{10}/TiO_2 光触媒の光触媒質量当たりの CO 生成モル量の経時変化を示す。本図から、 P_4O_{10} 担持量 1.1 wt% の時に光触媒質量当たりの CO 生成モル量は最高値を示した。別途取得した SEM, EPMA 分析画像より、 P_4O_{10} 担持量が増加すると偏った P_4O_{10} の分布が確認された。 P_4O_{10} 担持量 1.1 wt% の時に最も均一に P_4O_{10} が担持され、 P_4O_{10} と TiO_2 の配置が光触媒反応で生成する電子や正孔の移動に影響すると推察される。

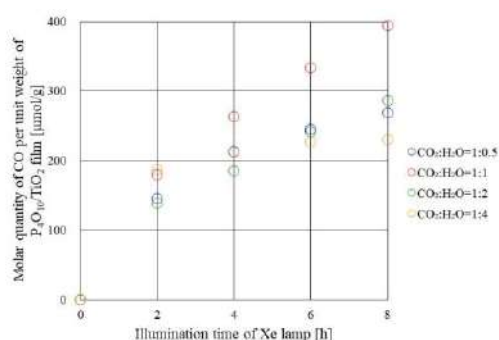


図 2 光触媒質量当たりの CO 生成モル量の経時変化

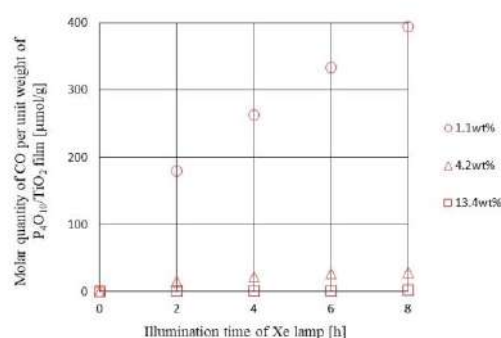


図 3 P_4O_{10} 担持量を 1.1 wt%, 4.2 wt%, 13.4 wt% と変化させた時の P_4O_{10}/TiO_2 光触媒の光触媒質量当たりの CO 生成モル量の経時変化

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

1. Akira Nishimura, Homare Mae, Takahiro Kato and Eric Hu, Utilization from Ultraviolet to Infrared Light for CO_2 Reduction with P_4O_{10}/TiO_2 Photocatalyst, *Physics & Astronomy International Journal*, Vol. 6, No. 4, pp. 145-154 (2022).
2. Akira Nishimura, Homare Mae, Ryo Hannyu and Eric Hu, Impact of Loading Amount of P_4O_{10} on CO_2 Reduction Performance of P_4O_{10}/TiO_2 with H_2O Extending Absorption Range from Ultraviolet to Infrared Light, *Physics & Astronomy International Journal*, Vol. 6, No. 4, pp. 186-194 (2022).

<国際・国内会議>

1. Akira Nishimura, Absorption from Ultraviolet to Infrared Light for Promotion of CO_2 Reduction with P_4O_{10}/TiO_2 , CATALYSISMEET2022, On-line, September 15, 2022.
2. 前誉, 西村颯, 羽二生凌, 廣田真史, P_4O_{10}/TiO_2 光触媒が CO_2/H_2O 系, CO_2/NH_3 系の CO_2 還元特性に及ぼす影響解明, 化学工学会第 53 回秋季大会, 信州大学 (ハイブリッド), 2022 年 9 月 14 日-16 日
3. 前誉, 西村颯, 羽二生凌, P_4O_{10}/TiO_2 担持量が CO_2/H_2O 系における P_4O_{10}/TiO_2 光触媒の CO_2 還元特性に及ぼす影響, 化学工学会第 88 年会, 東京農工大学, 2023 年 3 月 15 日-17 日 (発表予定)

プラズマ-触媒ガス改質システムのための 触媒充填型流動層プラズマリアクターの開発

Project Title in English: (12pt Times)

小林 信介・東海国立大学機構 岐阜大学・大学院工学研究科・教授
成瀬 一郎・東海国立大学機構 名古屋大学・未来材料システム研究所・教授
植木 保昭・東海国立大学機構 名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

炭化水素は様々な工業製品の出発原料であり、現在は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生産されている。近年では温暖化ガスである CO_2 を新たな炭素資源として有効に利用する CCU (Carbon Capture and Utilization) 技術に注目が集まっており、中でも CO_2 から炭化水素を常温・常圧下で直接合成する DBD プラズマ技術が世界的にも注目を集めている。しかしながら、研究報告のあるプラズマリアクターはパッキドベッド (充填層) に限定されており、充填層型の DBD プラズマリアクターは電極間に触媒を充填させるため工業利用可能な大型化には不向きであった。そこで研究開発ではプラズマリアクターの工業利用を念頭にプラズマと触媒および反応ガスの接触率が極めて高い流動層型のプラズマリアクターを世界に先駆けて開発することを本研究の目的とする。

2. 研究内容と成果

これまでの研究により流動層プラズマリアクターにおいても固定層と同様にプラズマガス改質が可能であることが明らかになっている。ただし、流動層ではガス流量が大きいことから、反応ガスの転化を向上させるためには流動層内のプラズマ領域拡大が重要であり、流動層内のプラズマ領域拡大の方法には、電極構造の改良および導電性粒子の流動化が考えられる。そこで、本研究では噴流層プラズマリアクターを用いたドライリフォーミングを行ない、電極構造および導電性粒子の充填が反応ガス転化率に与える影響について調査を行なった。ただし、ここでは電極構造がガス転化率に及ぼす影響について報告する

実験では図 1 に示す円筒型の噴流層型 DBD プラズマリアクターを用いた。枝付き管より反応ガスを導入し、電極部を流通させることで反応ガスをプラズマ化させ、発生したプラズマジェットにより充填した触媒粒子の流動化を行うと同時にプラズマによるガス改質を行うことができる。本実験で用いたプラズマジェットの電極構造を図 2 に

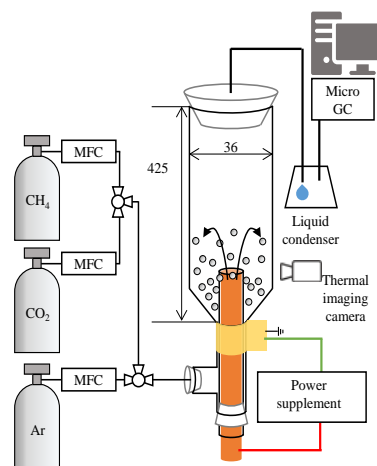


図 1 実験装置概略図

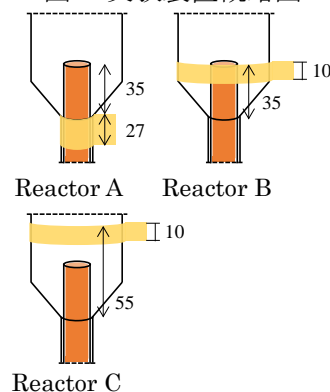


図 2 電極構造概略図

示す。接地電極位置が低いリアクターから順に Reactor A, B, C としている。実験ではキャリアガスに Ar を用い、反応ガスとして CH₄ および CO₂ を総流量 6 L/min で流した。いずれのリアクターにおいても、流入ガス中の Ar 濃度は 90%, CH₄ 濃度は 5%, CO₂ 濃度は 5% としている。また、印加電圧は 11 kV, 電源周波数は 80 kHz で一定とした。

図 3 に無触媒時における Reactor A, B における転化率の経時変化を示す。上段が CH₄ 転化率であり、下段が CO₂ 転化率である。

Reactor A および B では安定したガス改質反応が確認された。一方、Reactor C ではプラズマ発生は確認されず、ガス改質も起きなかった。これは電極間距離が広く、反応ガス中での絶縁破壊が起きなかったためである。Reactor A では CH₄ 転化率および CO₂ 転化率は約 0.05, 0.02 であったものの、Reactor B では CH₄ 転化率は約 0.14, CO₂ 転化率は約 0.05 であり、電極位置を変えることでガス転化率は大きく向上していることが確認できた。Reactor A, B でのプラズマの様子は、図 4 に示すように Reactor A ではプラズマジェット部周辺のみでプラズマが発生しているのに対して、Reactor B ではテーパ部から電極間までに広くプラズマが発生している。このことから、接地電極位置を変更することでプラズマ領域の拡大が可能であり、プラズマ領域拡大に伴い反応ガス滞留時間が増大することで転化率向上したものと考えられる。また、銅触媒（導電性粒子）を充填し、流動化させた場合、Reactor C においてもプラズマの発生が確認され、なおかつ最も高い反応ガスの転化率が得られることが明らかになっている。

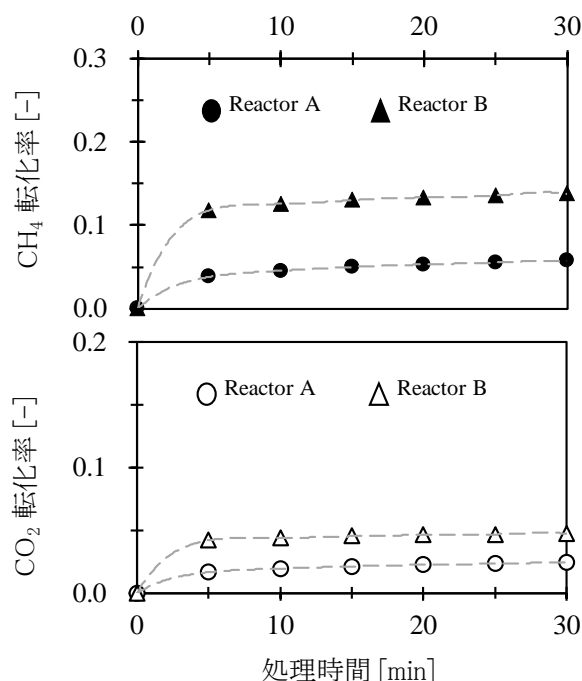


図 3 リアクター構造と転化率の関係

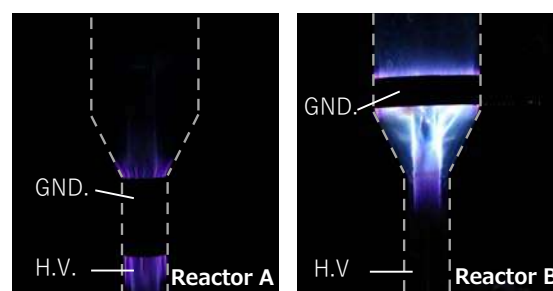


図 4 各リアクターとプラズマの様子

【研究成果の公表状況】

<解説記事>

- ・ 小林信介, 張百強, 神谷憲児, 噴流層型 DBD プラズマ反応装置を用いたガス改質, 連載講座 - 燃焼におけるプラズマ利用の新展開, 日本燃焼学会誌, 64, 374-383 (2022)

<国際・国内会議>

- ・ 坂元純輝, 小林信介, 板谷義紀, 須網暁, 噴流層型 DBD プラズマリアクターを用いた CO₂ による炭素リサイクル技術の開発, 第 31 回日本エネルギー学会大会, 東京, 2022 年 8 月 4 日~5 日

省エネルギーな無線分散協調ロボットネットワークに関する研究

A Study on Low Energy Wireless Distributed Cooperative Robot Networks

小林健太郎 名城大学工学部電気電子工学科 准教授

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

バッテリー駆動するモバイルロボットやドローンを無線で協調制御を行うシステムについて、ロボットやドローンのフォーメーションにかかる移動量・移動時間を最適化することで省エネルギーな無線分散協調制御を実現することを目的とする。

現在のモバイルロボットやドローンの可動時間は高々30分程度であり、限られたエネルギーリソースの下で、いかに効率よく分散協調制御を実行するかという重要な課題に取り組むものである。モバイルロボットやドローンの分散協調制御における代表的な合意制御問題に対して、無線分散ネットワーク技術であるマルチホップ・フラッディング等のデータ転送技術を統合することでフォーメーションにかかる移動量・移動時間に与える影響を明らかにし、それらに基づく最適化を行うことで、省エネルギーな無線分散協調制御の実現を図る。

2. 研究内容と成果

バッテリー駆動するモバイルロボットやドローンの省エネルギーな無線分散協調制御の実現に向け、以下の検討内容に取り組んだ。

(A) CSMA/CA 通信を用いた合意制御におけるデータ転送方式

無線分散協調制御の代表的なフォーメーション制御である合意制御について、Wi-Fiで採用されるCSMA/CA方式を無線通信方式に採用した自律分散型の無線制御ネットワークの性能向上に取り組んだ。

合意制御では、制御周期ごとに自身の位置情報を通信範囲内の他の制御対象へと送信する。そして、制御周期内に自身が受信できた周囲の制御対象の位置情報に基づき、自身の移動量を決定する。CSMA/CA方式では、通信開始時にランダムな待ち時間待機してからパケットを送信する機構により通信衝突を低減しているが、広範に分散している際の隠れ端末問題、また、集合することによる通信衝突率の増加や制御周期内の送信機会損失が発生するため、制御周期内に受信可能な位置情報が減少し、制御品質は劣化することになる。

本研究では、通信衝突によって損なわれた位置情報を補填するために、自身の位置情報を送信するだけでなく、合わせて自身が制御周期内に受信できた位置情報もパケットに付与して同時に送信する情報転送手法を提案し、その有効性の評価を行った。転送されてきた位置情報を単に移動量の計算に加えるのではなく、送受信のタイミングによっては重複してしまう端末の位置情報を省くことで合意の成功率を向上し、移動時間も短

縮できることを示した。また、転送することによりデータ長が増加する影響の評価も行い、32byte以下の比較的短い場合においてのみ合意成功率の向上や移動時間の短縮ができることを示した。以上について国内会議2件の成果公表がある。

得られた成果を発展させ、マルチホップ通信や予測制御などを統合し、パケット転送手法の最適化の検討を進める予定である。

(B) オープンソースドローンを用いたドローンの屋内測位システム

屋外を移動するドローン・ロボットの多くはGPSによる測位により位置を取得可能であるが、屋内を移動する場合は別の手段により位置の取得が必要である。これまでに、IEEE802.11mcに準拠したWi-Fi RTT（専用パケットの往復時間から測距を行う方式）を利用したドローンの屋内測位の実験環境構築を進めてきた。オープンソースドローンに搭載したマイコン端末から、位置が予め分かっている複数のアクセスポイントとの間をWi-Fi RTTにより測距し、4か所以上の測距結果から自己位置の3次元座標推定を行うことができる。

本研究では、Wi-Fi RTTだけでなく、マイコン端末上のROS (Robot Operating System) を介して、ドローン搭載のレーザ距離センサによる高度計測や、ドローン搭載カメラと床面に配置したARマーカーを用いた自律飛行を行えるシステムを実装し、ドローン飛行時の自己位置推定精度の評価を行った。屋内ホバリング時にWi-Fi RTTにより1-2m程度の精度での測位、また、ARマーカーとカメラによる測位で数cmの精度での測位が可能であることを示した。以上について国内会議2件の成果公表を予定している。

得られた成果を発展させ、屋内移動飛行時においても高精度な測位結果を得るための自己位置推定手法の検討を進める予定である。

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 杉山悠一朗，小林健太郎，中條渉，Wi-Fi RTT を用いたドローン屋内測位における2.4GHz/5GHz 帯の測位精度比較，電子情報通信学会東海支部卒業研究発表会，岐阜大学サテライトキャンパス（岐阜県岐阜市），2023年3月1日（発表予定）。
- ・ 岡屋知希，小林健太郎，中條渉，ドローン搭載カメラとARマーカーを用いたドローン屋内測位における飛行時の測位精度評価，電子情報通信学会東海支部卒業研究発表会，岐阜大学サテライトキャンパス（岐阜県岐阜市），2023年3月1日（発表予定）。
- ・ 木村玲太，小林健太郎，中條渉，CSMA/CA を用いた自律分散制御における情報転送のデータ長が合意制御品質に与える影響，電子情報通信学会高信頼制御通信研究会，立命館大学（滋賀県草津市），2022年12月13日～14日。
- ・ 木村玲太，小林健太郎，中條渉，CSMA/CA を用いた自律分散制御における情報転送が合意制御品質に与える影響，電子情報通信学会無線通信システム研究会，琉球大学（沖縄県那覇市），2022年6月15日～17日。

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 interspecies electron transfer on metal bioremediation

濱村奈津子・九州大学大学院・理学研究院・教授
吉村雄弥・九州大学大学院・システム生命学府・大学院生
保木本剛・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
笠井拓哉・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教
片山新太・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

1. 研究目的

産業の発達や鉱山開発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。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。我々はすでに、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ているアンチモン (Sb) を、産業価値の高いナノ結晶体へと変換する微生物の培養に成功している。そこで本研究では、有用メタル回収技術の省エネルギー化を目指して、導電・蓄電性物質を介した微生物電気共生系の構築による持続的な回収システムの開発を目的とする。名古屋大学未来材料・システム研究所の片山新太教授が開発した天然の細胞外電子伝達物質である蓄電性の腐植物質を活用し、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の金属代謝微生物による形態変化プロセスに着目した。ヒ素やアンチモンの毒性および移動性は、その化学形態や共存重金属に依存し、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、有用金属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用金属の固体化・結晶化に寄与する微生物金属代謝機構の解明を目的とした。本年度は、重金属汚染試料を用いた電気化学集積培養系からの分離培養株を用いて電気共生系の構築を試みるとともに、レア金属の固体化に関わる金属代謝微生物複合系の同定及び電気化学活性の検討を実施した。

重金属汚染試料の電気集積培養系から、重金属耐性を示す新規な金属還元細菌の単離に成功し、これら単離株の共培養系による電流生成を確認した。現在これら分離株のゲノム解析から、金属代謝や EET 活性に関与する分子機構の解明を進めている。また、重金属汚染土壌の集積培養で得られた金属代謝微生物複合系から、主要な構成種を分離培養し、各構成種のゲノム解析を進めるとともに金属代謝特性について検討を行った。構成種の中でも優占種であるグラム陽性細菌は、毒性元素のヒ素のほか、レア金属のアンチモンやセレンを還元し結晶化を促進し有用金属の固体化回収に寄与することが示された。さらに、これら構成種の共培養系では、蓄電性の腐植物質や酸化鉄鉱物の還元能を示すとともに電気共生の兆候も検出されており、鉄鉱物に吸着している有害金属の溶出や電気化学培養への応用も期待できる。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Hamamura N, Kashima H, Mitsunobu S. Characterization of electroactive microorganisms associated with stibnite mine wastewater. Goldschmidt 2022, HI (USA) , 2022 年 7 月 11 日～15 日.
- Hamamura N, Kashima H, Mitsunobu, S. Microbe-mineral interaction associated with stibnite mine tailings. 2022 九州微生物研究フォーラム, 長崎, 2022 年 9 月 7 日～8 日.
- 保木本剛、山下大祐、光延聖、濱村奈津子, アンチモン環境挙動に影響を及ぼす微生物-鉱物相互作用. 日本微生物生態学会第 35 回大会, 札幌, 2022 年 10 月 31 日～11 月 2 日.
- 吉村雄弥, 鹿島裕之, 濱村奈津子, ヒ素・アンチモン複合汚染環境に生息する電気活性微生物の分離および電気活性の調査. 日本微生物生態学会第 35 回大会, 札幌, 2022 年 10 月 31 日～11 月 2 日.
- 鹿島裕之, 濱村奈津子, 光延聖, 鉱山汚染環境における有害金属濃集を伴う電気栄養微生物活動; 電極バイオフィーム・炭酸塩沈殿物複合体. 日本微生物生態学会第 35 回大会 (自由集会招待講演) 札幌, 2022 年 10 月 31 日～11 月 2 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。

電磁波加熱技術を利用した CFRP 資源化技術の開発

Study on recycle technology of carbon fiber reinforced plastics using electromagnetic heating

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

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）に含まれている炭素繊維の導電性に着目し、電磁誘導を利用した加熱技術を用いて炭素繊維のみを選択的に加熱し、樹脂部分を熱分解することで炭素繊維を分離回収する技術の開発を行う。本研究では、様々な構造を有する CFRP に対して、高周波誘導加熱およびマイクロ波加熱による処理を行い、炭素分離に適した加熱条件を明らかにする。さらに、回収された炭素繊維の引張強度など材料特性を明らかにし、再生利用を考慮したリサイクル炭素繊維の性能評価を行う。

2. 研究内容と成果

本年度はマイクロ波加熱による CFRP 試料からの炭素繊維の回収および回収された炭素繊維の引っ張り強度特性評価を行った。実験に使用した装置を Fig. 1 に示す。本装置はシングルモードマイクロ波の照射装置であり、円筒状導波管内に石英製の反応管をマイクロ波照射方向に対して垂直に配置した構造となっている。試料は石英反応管内に図のように水平もしくは

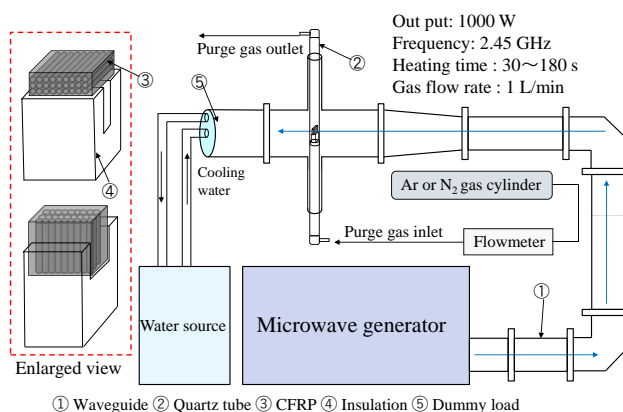


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

しくは垂直に設置され、マイクロ波の照射面が平面もしくは側面となるよう置き方を変えて実験を行った。なお、使用した CFRP 試料は、炭素繊維の方向が揃った単位構造（プリプレグ）を有するシートを同一方向に貼り合わせたもの、交互に向きを 90° 変えたもの、交互に向きを 90° 変えたものを対称に貼り付けたもの等異なる内部構造を有している。

マイクロ波加熱後の試料の樹脂残渣率をまとめた結果を Fig. 2 に示す。本図より、概ねどのような内部構造を有する試料であっても 3 分程度のマイクロ波照射により樹脂残渣率は 10% 以下となり、十分炭素繊維が回収可能な状態となることが明らかとなった。また、ある程度の厚さ（5 mm）を有する試料に対しても遜色なく処理する事が可能であることが明らかとなった。加熱後の試料から回収される炭素繊維を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面上は欠損や樹脂残渣の付着等は確認されず、原料炭素繊維と同様

の状態となっていることが確認された。

ここで得られた炭素繊維を用いて、JISR7606:2000 に則り引張試験を行った。なお、比較のため様々な雰囲気下における外部加熱により回収した炭素繊維試料も併せて引張試験を行った。その結果を Fig. 3 に示す。本図は繊維方向が全て同一の CFRP 試料より回収された炭素繊維の引張弾性率をまとめた結果である。マイクロ波加熱により回収された試料は、原料試料と比較しても遜色のない引張弾性率を示した。ただし、標準誤差の範囲は若干大きくなる傾向が見られ、回収された試料ごとのばらつきはやや大きいことが示唆された。一方、外部加熱により回収された炭素繊維は、原料試料と比較して若干引張弾性率が低下する傾向を示した。これらの結果から、マイクロ波加熱により回収される炭素繊維の平均的な引張特性は、概ね原料炭素繊維と同等であることが明らかとなった。

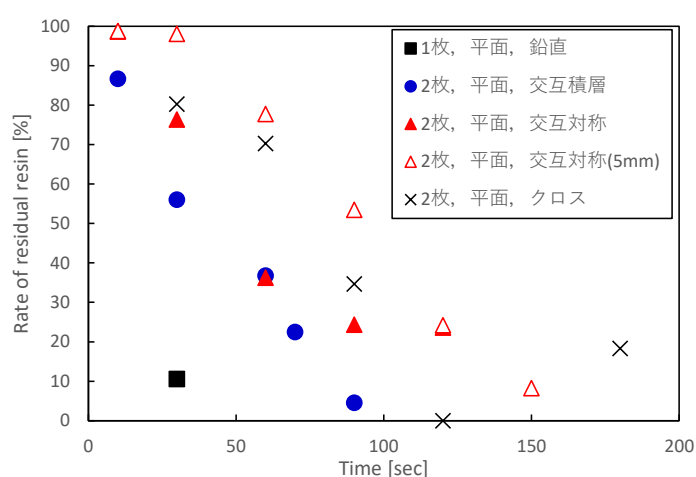


Fig. 2 Rate of residual resin in CFRP after microwave heating

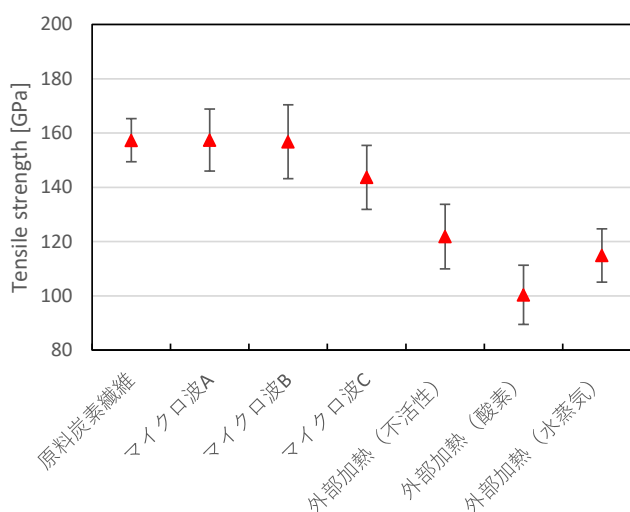


Fig. 3 Tensile strength of carbon fibers recovered from CFRP

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 特になし

<国際・国内会議>

- ・ Jun Kobayashi, Taro Yamagishi, Yuki Kasai, Yusuke Oi, Evaluation of carbon fibers recovered from CFRP by electromagnetic heating, World Conference on Carbon 2023, July 16-21, 2023 (予定)

<産業財産権>

- ・ 特になし

コネクティッドカーのセンサーデータを用いた微視的交通流推定 Microscopic trajectory reconstruction for traffic flow using data collected by connected autonomous vehicles

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

運輸部門は我が国の二酸化炭素排出量の 17.7% を占め、その 87% が自動車利用に起因している。交通の渋滞や混雑を削減できればそのような環境負荷を大幅に削減できる。交通流の整流化には、交通流を構成する車両の加減速行動等を詳細に把握できる微視的な走行軌跡データが有用である。交通軌跡データを取得するためには車両の GPS 軌跡が必要であるが、全ての車両からそのような情報を取得することは不可能である。

近い将来、高精度測位デバイス (DGPS など) や測距センサー等を装備し、センターシステムと通信が行えるコネクティッド自動運転車 (CAV) が普及する。CAV からはリアルタイムに位置情報が得られるが、CAV が探知した周辺車両の位置情報や加減速度等の情報も得ることができる。そのため、交通流に混入した CAV から得られる情報から、周辺車両の走行軌跡情報を推定することができれば、交通流の微視的な挙動を把握でき、適切に制御することで整流化することが可能となる (図-1)。

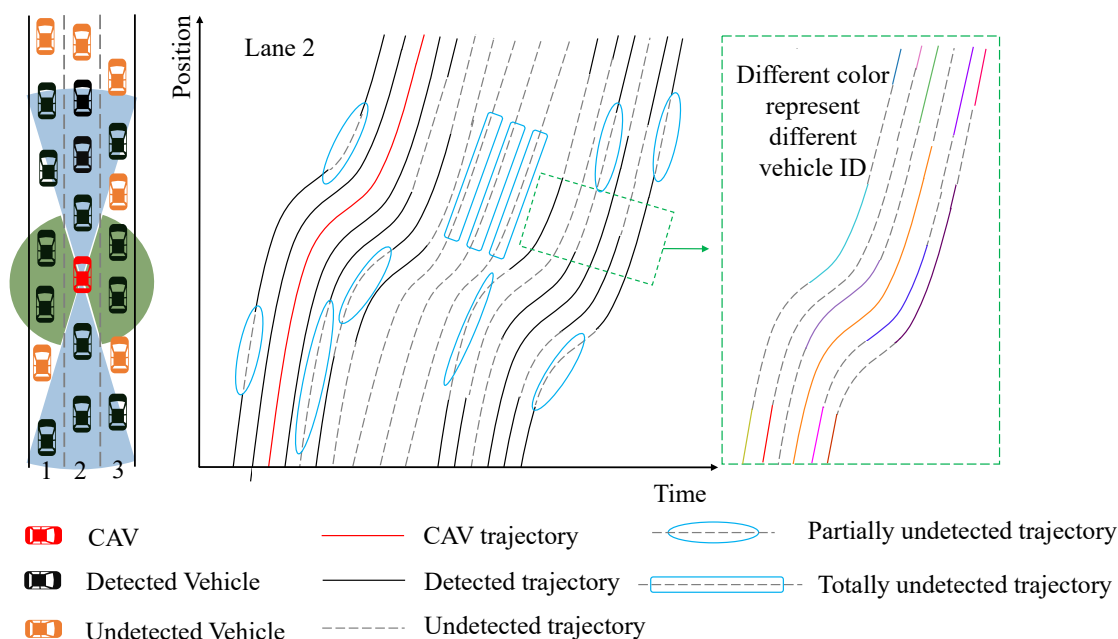


図-1 CAV のタイム・スペースダイアグラム

2. 研究内容と成果

入力データは、時空間領域で定義される交通流に混在する CAV が検出した、周辺車両の断片的な車両軌跡の情報である。図-2 は提案する車両軌跡推定プロセスを示している。このプロセスでは、4つの主な処理が実行される。すなわち、同一車両とみなされる断片的軌跡データを対応付ける処理、車両追従モデルのキャリブレーション、軌道の再構築、そして他の車両の追加およびその軌跡の再構築である。特に、最後のプロセスでは、CAV が全く検出しなかった車両の軌跡を、検出した車両の挙動から推定するものである。

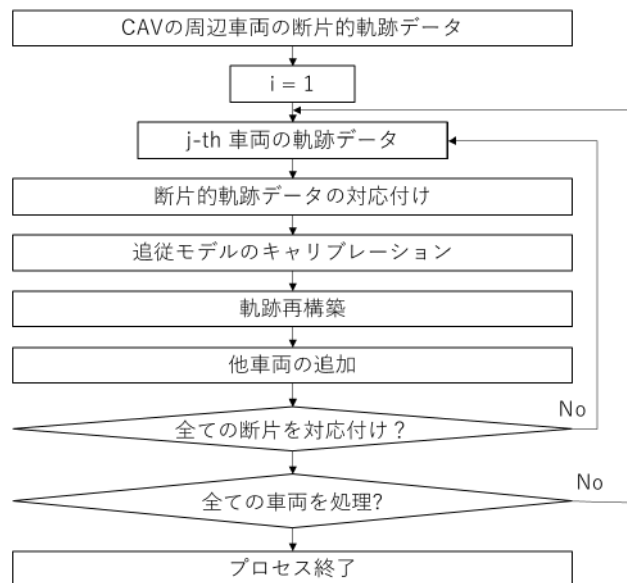


図-2 推定フロー

NGSIM データセットを用いて、提案手法による走行軌跡の推定精度を検証した。このデータは、米国の高速道路（Highway 101, 6車線）における、900mを走行した車両の詳細な移動軌跡を固定カメラで観測したデータである。交通流に含まれる車両からランダムに CAV が混在している状況を仮定し、提案手法を適用することで、周囲の車両の走行軌跡を推定できるかを調査した。

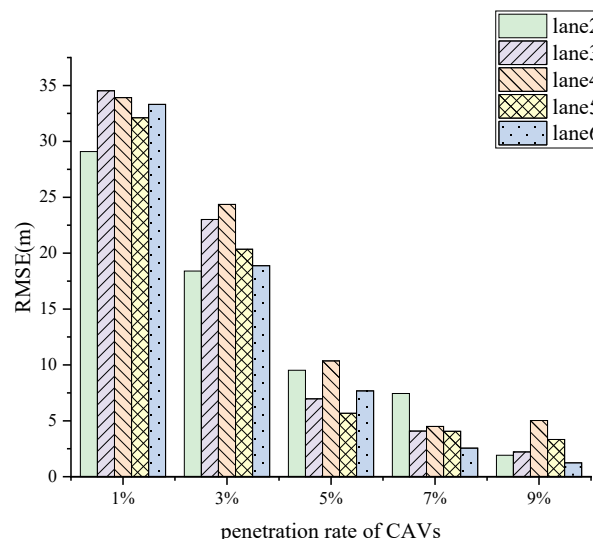


図-3 推定フロー

図-3 より、CAV の混入率が高くなるほど周辺車両の実際の軌跡と推定された軌跡との誤差が小さくなり、9%程度の混入率で、かなりの精度で推定が可能であることが示された。また、図より、混入率が 3%から 5%へと上昇する際に推定精度が大きく向上することも示された。

衛星・UAV 搭載無線通信システムの省電力化に関する研究

Studies on Reducing Power Consumption of Satellite and UAV Communications Systems

齋藤将人・琉球大学・工学部・准教授

Anand Mohan Gupta・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 1 年

丁悦勝・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 1 年

大田黒拓斗・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 2 年

Tuguldur Ulambayar・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 2 年

岡田啓・名古屋大学・未来・材料システム研究所・システム創成部門・准教授

1. 研究目的

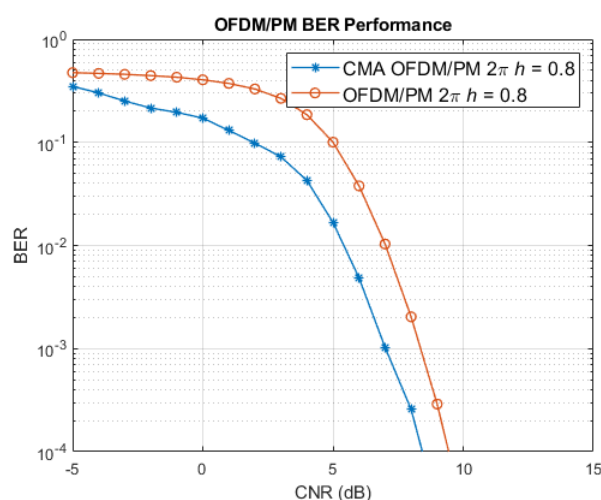
本研究は、電力制約の厳しい通信衛星やドローンなどの無人航空機 (UAV) における無線通信をターゲットとして、それらに搭載される無線通信システムの省電力化および通信系全体の省電力化を目的とする。特に、アナログ=デジタル変換器 (ADC) の量子化ビット数を最小化することによる ADC 自体の低消費電力化に加えて、高効率電力増幅器の使用による省エネルギー化を図る。一方、量子化ビット数を低減することは通信品質の劣化を免れないことから、低消費電力化と通信品質はトレードオフの関係にある。そこで、本研究では、衛星通信系および UAV 通信系において、各通信系における制約とトレードオフを考慮したシステムの最適化法を導くことを目的とする。

2. 研究内容と成果

衛星通信やドローンなどの UAV との通信は、非常災害時など、既存の地上通信インフラが利用できない状況においても通信手段を提供できるという利点を持つ。これらの通信システムは太陽光発電や電池により動作することから電力制約が厳しいという特徴がある。そのため、電力効率の良い通信方式の採用が望ましい。本研究では、振幅が一定値であるため最も電力効率が良い通信方式として OFDM/PM (Orthogonal Frequency Division Multiplexing with Phase Modulation) 方式を取り上げ、そのビット誤り率特性の改善手法を検討した。特性改善手法として、受信信号に対して適応フィルタの一つである CMA (Constant Modulus Algorithm) および移動平均フィルタの適用を行いビット誤り率特性の改善を図った。

CMA は、適応フィルタの一つであり、目標とする値が定数である場合に、入力信号に対して重み付けを行い、目標値となる定数との誤差を最小化する非線形フィルタである。OFDM/PM 方式では、振幅変動を伴う OFDM 信号を、位相変調することにより定振幅化している。したがって、CMA における目標値を信号振幅とすることにより、雑音により変動する振幅成分をフィルタの効果により定振幅信号に変化させるため、雑音軽減効果による BER 特性改善が期待できる。

右図は、変調指数 $2\pi h=0.8$ 、1 次変調方式として QPSK (Quadrature Phase Shift Keying) を用いた

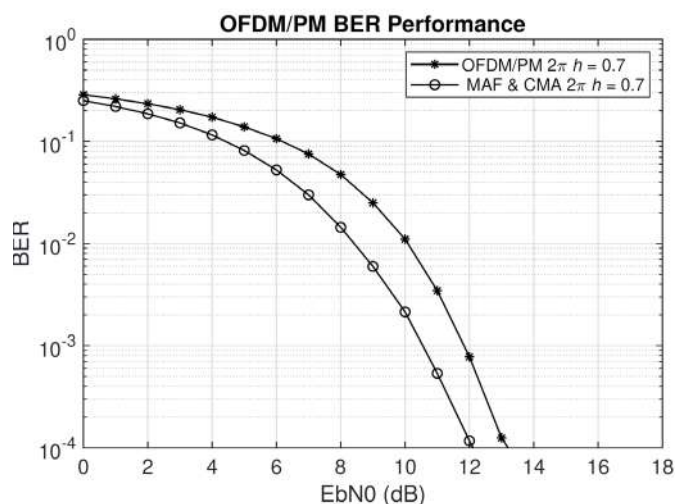
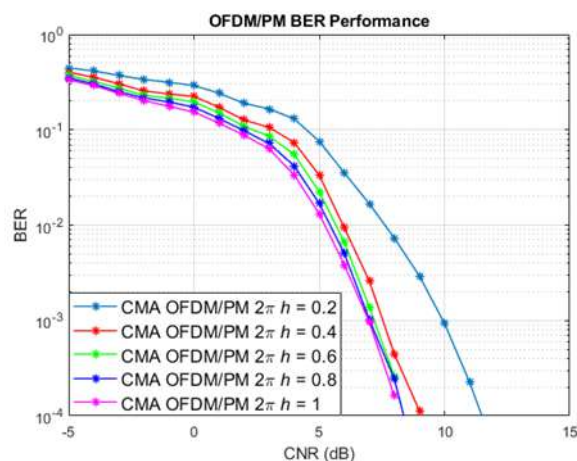


OFDM/PM 信号を伝送した場合における、CNR (Carrier-to-Noise Ratio)に対する BER 特性を表している。CMA のタップ数は 8, OFDM のサブキャリア数 52, 16 倍のオーバーサンプリングを行った。CMA を適用することにより、BER 10^{-4} を達成するために必要な CNR に関して 2 dB 程度の改善効果が得られた。

右上図は、同じく QPSK-OFDM/PM 方式の CNR に対する BER 特性を、変調指数を 0.2 から 1.0 まで変化させた場合について示している。変調指数を増加することにより、BER 特性が改善することが分かる。変調指数が 0.2 から 0.4 に変わる時、3dB 程度の利得が得られるが、更に変調指数が増加する場合、得られる利得は小さくなり、飽和することが分かる。変調指数は、位相空間における振幅に相当する。変調指数を増加することにより、位相空間をより広く使用することができるため、受信時における SNR (Signal-to-Noise Ratio)を改善することに繋がる。

また、更に BER 特性を改善するため、CMA フィルタに加えて、移動平均フィルタ MAF (Moving Average Filter) を用いた場合について検討を行った。OFDM/PM 信号は、アナログ変調方式である PM を用いているため、その信号波形を模擬するためにはオーバーサンプリングが必要となる。一方、オーバーサンプリングをすることにより、各サンプルに雑音を重ねられるため、それがシステム特性に影響することが懸念される。そこで、複数サンプルの平均値を連続的に求めるフィルタである MAF を適用することを考えた。複数サンプルの平均値を求めるため、平均化の過程で雑音は互いに打ち消し合い、結果として雑音低減効果が期待できる。

右上図は、SNR (Eb/N0)に対する QPSK-OFDM/PM 方式の BER 特性である。変調指数は 0.7 とし、4 倍オーバーサンプリングを用い、MAF の長さは 3 サンプル、CMA フィルタの長さは 8 としている。図より、MAF と CMA の組み合わせにより、フィルタを用いない場合に比べて 1dB の利得が得られた。今後の課題として、MAF と CMA の組み合わせ最適化およびパラメータ最適化が挙げられる。



【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Tuguldur Ulambayar, Masato Saito, BER performance evaluation of OFDM/PM system with Constant Modulus Algorithm based adaptive filtering, JC-SAT2022, リファレンス大博多ビル (福岡市), 2022 年 10 月 6 日 ~7 日.
- Tuguldur Ulambayar, Masato Saito, OFDM/PM Systems with Adaptive Filtering for Satellite Communications, MIKA 2022, 新潟市民プラザ (新潟市), 2022 年 10 月 12 日~15 日.
- Tuguldur Ulambayar, Masato Saito, BER performance evaluation of OFDM/PM system with Moving Average Filter and Constant Modulus Algorithm, 2023 年電子情報通信学会総合大会, 芝浦工業大学(さいたま市), 2023 年 3 月 7 日~3 月 10 日.

可視光イメージセンサ通信のための新しい情報信号重畳手法 Proposal of information embedding method for visible light image-sensor communication systems

和田忠浩・静岡大学・工学部・教授

岡田啓・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、液晶表示装置(LCD)を送信機、イメージセンサ(IS)を受信機として無線伝送を実現する可視光イメージセンサ通信システムについて検討する。このシステムでは視覚情報が表示されているディスプレイに、人に視認されないように情報を重畳して通信を行う。このように可視光を無線媒体として利用することで、電波の利用に制限のかかる病院や工場での利用に適しているなどの利点を持つ。本システムにおける情報通信性能の低下は、LCD と IS の間の無線可視光通信路における送信画像の品質劣化に起因する。本研究では、LCD-IS 間の可視光通信路の通信路特性を調査と、それに伴う画像劣化について検討する。LCD-IS 間の通信路特性を明らかにすることによって、通信路を模擬したシミュレータの構築が可能となり、さらに、画像劣化に対してロバストな可視光通信システム的设计につながる。

2. 研究内容と成果

LCD-IS 間の可視光通信路の通信路特性を明らかにするために、LCD で表示させる画像の輝度値の設定値(送信設定輝度値)に対する、IS 搭載の USB カメラによる受信輝度値の統計量を用いて評価を行う。図 1 は本実験で用いる可視光通信システムモデルである。図 2 は、送信設定輝度値に対する受信平均輝度値を示したものである。この図より、送信設定輝度値の増加に伴い受信平均輝度値が増加しているが、その変化は線形的ではなく、送信設定輝度値の低いところでは下に凸の曲線を描いていることが分かる。この原因としては、LCD 側のガンマ補正の影響が考えられる。LCD には送信設定輝度値の変化が人間による視認において線形的な変化となるようガンマ補正が施されているが、IS ではこのガンマ補正の影響がそのまま受信受信輝度値に現れ、曲線の特性につながる。なお、色に関する特性の違いについては、実験機器の特性によって R と G と比較して、B の輝度値が大きい。図 2 は、受信輝度値の標準偏

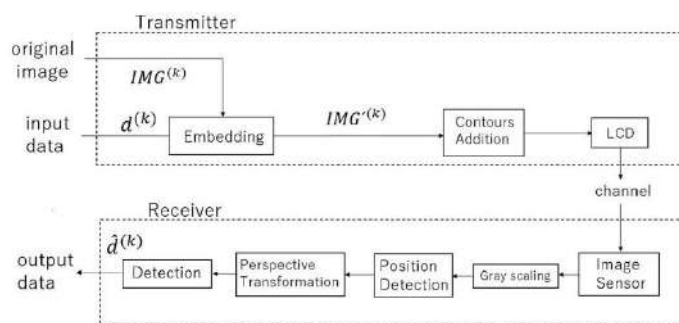


図 1 可視光通信システムモデル

差を示している。この図より標準偏差は、受信平均輝度値が高いほど、大きくなっていく様子が分かる。受信輝度値は IS で受け取る光子数に比例するとされ、その光子数のばらつきはショット雑音としてポアソン到着に近い性質を持つものと考えられる。ポアソン分布の分散は、平均値が増加するほど大きくなるため、それが標準偏差の増加の原因と考えられる。本図より受信平均輝度値が上限値に近づくほど標準偏差の値が 0 に近づいているが、これは IS における受信輝度値が本来上限を超える値であっても、上限値に換算されるためである。図 4 は LCD に対する IS の撮影角度を変化したときの受信輝度値の特性で、設置 A は LCD の斜め上側から、B は正対、C は斜め下から撮影した場合の特性である。撮影画像の x 座標は、LCD の上下方向に対応しており下向きが正である。正対した設置 B の特性では、x が小さい場合に受信平均輝度値が低下している。これは、LCD のバイアス角の原因で、上側部分からの光量が少ないことが原因である。設置 A の場合、x が小さくなくても受信平均輝度値の減少は少なく、逆に設置 C の場合は、正対した配置 B の場合よりもさらに受信平均輝度値が減少している様子がわかる。

本研究では、情報め込み手法として、機械学習に基づく仮想画像による情報重畳手法を提案した。この仮想画像は、M 系列と DCT 係数を用いて生成するものであり、この画像を用いることで、良好な通信性能が得られることを示した。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・梶葉栄太, 和田忠浩, 椋本介士, 岡田啓, “並列伝送型可視光通のための通信路特性の一調査,” 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 WBS2022-35, 2022 年 12 月 13 日
- ・内藤正崇, 和田忠浩, 椋本介士, 岡田啓, “仮想画像に基づく画像分類器を用いる可視光通信システムの提案,” 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, 2023 年 3 月 14 日

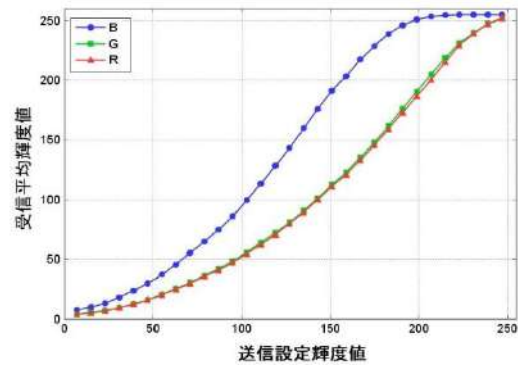


図 2 受信輝度値の平均特性

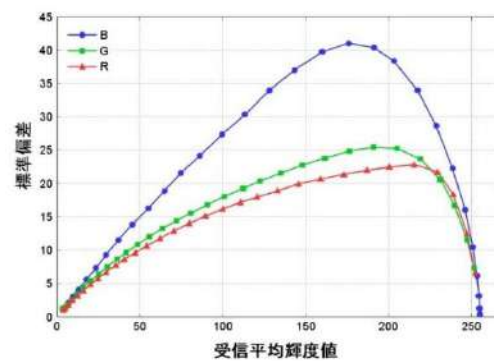


図 3 受信輝度値の標準偏差特性

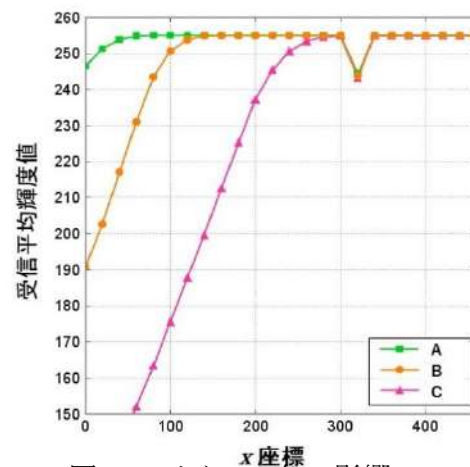


図 4 バイアス角の影響

別紙：研究分担者

青山純也・静岡大学・総合科学技術研究科・修士2年

梶葉栄太・静岡大学・総合科学技術研究科・修士2年

加山 巧・静岡大学・総合科学技術研究科・修士2年

内藤正崇・静岡大学・総合科学技術研究科・修士1年

岩崎寛人・静岡大学・総合科学技術研究科・修士1年

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 multiple regional ensemble forecast

宇野史睦・日本大学文理学部・地球科学科・准教授
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(PV)は日射によって出力が大きく変動するため、PV が大量導入した状況下では、PV 出力予測の大外しが発生すると、電力需給調整に大きな影響を与える。異なる条件により計算された複数の予測値のばらつきが大きい場合は、予測の不確実性が大きく、予測は大外ししやすいと考えられている。そこで本研究では、オープンソースの数値気象予報モデルである WRF(Weather Research and Forecasting)を用いて、物理スキームの組み合わせが異なる複数の予測値のばらつきを用いた日射量予測大外し予見手法の開発を試みた。

2. 研究内容と成果

まず、WRF の物理スキームのうち日射量等に大きく影響すると考えられる雲物理モデル、接地境界層モデル、大気境界層モデル、短波放射モデルの組み合わせが異なる複数の case について日射量、雲量等の気象パラメータを予測する。次に、case i について h 時台における気象パラメータ j に関する予測値 x_h^{ij} を算出する。そして、 x_h^{ij} の標準偏差 std_h^j を計算し、その日平均値 std_{ave}^j を大外しの予見指標とし、 std_{ave}^j が予め設定した閾値 α を上回る日を大外しの日として予見する。電力需給運用の観点からは、予見の的中率(HR)が高く、かつ誤検出率(FAR)が低いことが望ましい。そこで、HR=0.9 となる α を設定した際の FAR の低さを大外し検出力の評価指標とした。

名古屋、静岡、長野、富山の各気象官署における 2016~2018 年各日の 8~15 時台を評価対象とした。日別平均二乗誤差(RMSE)が対象期間で上位 10%以内の日を予測大外し日と定義し、その検出力を検証した。大外しの約半数が夏季(6~8月)に発生するため、対象期間を夏季と夏季以外に分類し検討を行った。予見指標に使用する気象パラメータ j や case 数 i_{max} を変更し、対象とする地域や季節に応じて提案手法が有用となる条件を検討した。

名古屋の夏季を対象として 7 個の case の std_{ave}^j を用いて大外し予見をする場合について、気象パラメータ j が日射量(I)および下層雲量(CL)における HR=0.9 の時の FAR を図 1 に示す。 std_{ave}^{CL} による大外し予見では HR=0.9 において FAR=0.54 であり、 std_{ave}^I の場合と比較して FAR が 0.14 も小さい。日射量予測の大外し予見では、物理スキームの組み合わせが異なる case 間で日射量予測のばらつきが必ずしも予見指標として常に最も有用な指標ではなく、日射量に関係する雲量などの他の気象パラメータのばらつきが有用となる場合があることがわかった。

同様にして計算した case 数が 3 個および 15 個の場合の HR=0.9 における FAR を図 1 に併記する。 std_{ave}^I を予見指標とする場合、case 数の増加によって FAR を小さくでき、予見検出力が向上する。しかし、 std_{ave}^{CL} による予見では、case 数が 3 個でも FAR は小さく、高い検出力が得られた。このように、物理スキームの組み合わせや評価指標を計算する気象パラメータを適切に選択することで、少ない case 数で大外し予見の高い検出力を得ることができることがわかった。

なお、更なる予見指標の改善案として、 std_{ave}^I と std_{ave}^{CL} のノルム(norm_I,CL)を予見指標としても、図 1 に示すように、検出力は向上しなかった。一方、夏季以外を対象とした場合、norm_I,CL を用いることで std_{ave}^{CL} を用いる場合よりも検出力が向上した。

同様の検討を静岡、長野、富山について行った結果、長野および富山では夏季以外に南北風(V)の予見指標の検出力が高いなど、地点や季節によって提案手法が有用となる条件を明らかにできた。

発表実績：国際会議：ICEE2022，他 1 件，国内会議：令和 4 年電気学会全国大会，他 4 件本共同利用・共同研究課題の研究目的につき，記述下さい。(11pt 明朝体)

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ M. Kawai, M. Imanaka, M. Kurimoto, S. Sugimoto, T. Kato, F. Uno: “Prediction of Large Forecast Error of Solar Irradiance by Variation of Forecast Weather Parameters using WRF Models with Different Combinations of Physical Schemes”, ICEE 2022, No. 3-0936 (2022)
- ・ M. Kawai, T. Kato, F. Uno: “Prediction of Large Forecast Error of Solar Irradiance by Variation of Forecast values with Different Combinations of Physical Schemes”, PVSEC-33, No. TuP-12-0 (2022)
- ・ 河合美咲, 占部千由, 加藤丈佳, 宇野史睦: 「WRF モデルの物理スキームの組み合わせの違いによる気象要素予測値のばらつきを用いた予測大外し予見」、電気学会電力技術／電力系統技術合同研究会, PE-22-144/PSE-22-152 (2022)
- ・ 河合美咲, 占部千由, 加藤丈佳, 宇野史睦: 「パラメータアンサンブルによる予測値のばらつきを用いた日射量予測大外し予見」、2022 年度日本太陽エネルギー学会研究発表会, No. 87 (2022)

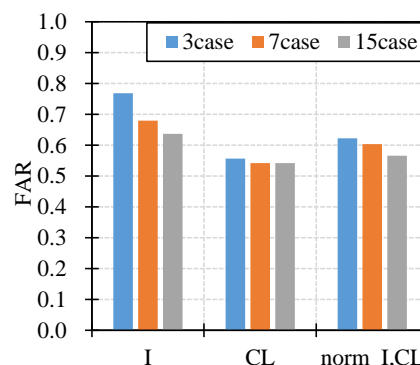


図 1 夏季を対象とした名古屋における予測大外し予見の HR=0.9 における FAR

電子ビーム照射による金属酸化物の還元 Reduction of Metal Oxide by Electron Beam Irradiation

小西宏和・大阪大学・大学院工学研究科・助教
小泉雄一郎・大阪大学・大学院工学研究科・助教
成瀬一郎・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授
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

日本では2016パリ協定合意内容の発行により、CO₂を2013年比で2030年までに46%、2050年までに80%削減することを目標としており、これを達成するためには、炭素源を使用しない新規な還元プロセスが必要である。一方、鋼中の微量のリンは粒界に偏析して割れを生じる原因となるため、自動車などに使用されている高強度高級鋼ではリン濃度を0.005 mass%以下に制御しなければならない。現在、鉄鉱石中のリン濃度は0.1 mass%未満であるが、今後、日本が輸入している豪州産鉄鉱石の低品位化が進めば、リン濃度が高い鉄鉱石を使用せざるを得ない。このような背景から、我々は新たな金属酸化物の還元、さらに不純物であるリンの除去手法として、電子ビーム照射プロセスを提案する。電子ビーム照射の特徴としては、瞬間的な温度上昇が可能であるため、一時的に高温非平衡状態を実現でき、さらに真空中で照射するので、酸化物還元・不純物除去に適している。本年度は、電子ビーム照射による酸化鉄の還元と脱リンの可能性について検討したので報告する。

2. 研究内容と成果

酸化鉄還元実験試料として、Fe₂O₃ 焼結タブレットを用いた。電子ビーム照射装置には、表面加工用の電子ビーム加工機 (Sodick PIKAEB300) を用い、加速電圧、照射回数を変更し照射を行った。X線回折測定装置を用いて照射前後の試料のX線回折プロファイルを測定し、構造解析を行った。Fig. 1に照射前後の試料から得られた回折プロファイルを示す。構造解析の結果、複数の条件で電子ビーム照射を行った試料から、Fe₃O₄、FeOとみられる回折ピークが得られ、電子ビーム照射によるFe₂O₃の還元成功した。

脱リン実験試料として、鉄鉱石に含有されていることが多いリン化合物 Ca₅(OH)(PO₄)₃ および Ca₃(PO₄)₂ の試薬を用いて模擬高リン鉄鉱石を作製した。それぞれの試薬とFe₂O₃を混合した際にリン濃度が10 mass%になるように試薬を調合し混合した。混合した試料を、

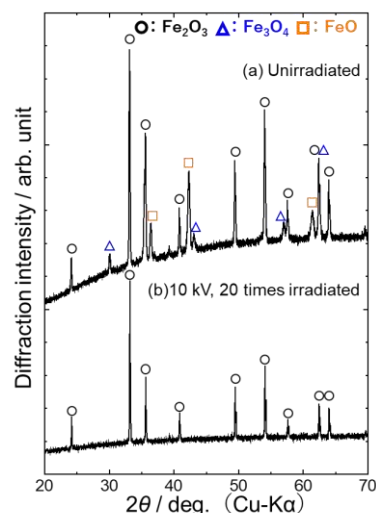


Fig.1 XRD patterns of Fe₂O₃ samples (a) before electron beam scanning and (b) after electron beam scanning at 10 kV and 20 times.

一軸圧粉することでタブレット状に成型し焼結させた。この試料を、表面加工用の電子ビーム加工機を用い、加速電圧と照射回数の異なる条件で照射を行った。X線蛍光分析装置を用いて Fe, P, Ca および O 濃度を測定し、照射前の相対リン濃度 $W_{P, initial}/W_{Fe, initial}$ と照射後の相対リン濃度 $W_{P, final}/W_{Fe, final}$ を求めた。ここで、 W_P , W_{Fe} はリン、鉄の質量パーセント濃度 (mass%) を、initial は実験前、final は実験後の値を示す。X線蛍光分析装置の分析から電子ビーム照射前後の相対リン濃度が減少していることが分かり、電子ビーム照射によって脱リンに成功した(Fig. 2,3)。

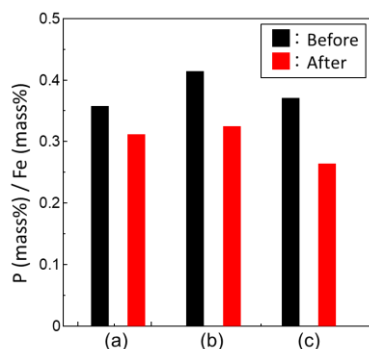


Fig. 2 Relationship between electron beam parameter and P /Fe of simulated iron ore containing $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ before and after beam scanning. (a) 10 kV and 20 times. (b) 30 kV and 1 time. (c) 30 kV and 20 times.

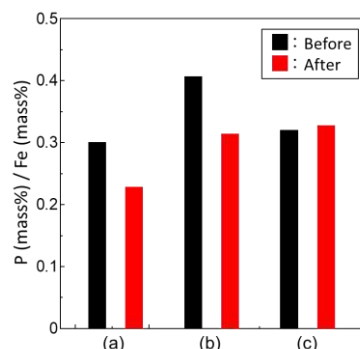


Fig. 3 Relationship between electron beam parameter and P /Fe of simulated iron ore containing $Ca_3(PO_4)_2$ before and after beam scanning. (a) 10 kV and 20 times. (b) 30 kV and 1 time. (c) 30 kV and 20 times.

また、同様に作製した模擬高リン鉄鉱石を薄膜試料に加工し、透過型電子顕微鏡中で加熱を行いながら電子ビームを照射した。元素分析は、エネルギー分散型 X 線分光解析を用いて行った。元素分析の結果、電子線の照射後において P や Ca のシグナルの減少がみられ、この実験から電子ビーム照射による脱リンが可能であることがわかった。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 亀野航, 小西宏和, 奥川将行, 小泉雄一郎, 電子ビーム照射による模擬鉄鉱石の還元と脱リン, 日本鉄鋼協会 第 184 回秋季講演大会, 福岡工業大学, 2022 年 9 月 21 日~23 日.
- ・ 亀野航, 小西宏和, 奥川将行, 小泉雄一郎, Reduction and dephosphorization of simulated iron ore by electron beam irradiation, KUNIBIKI MESSE, SynOre2022, 2022 年 11 月 22 日~26 日.
- ・ 亀野航, 小西宏和, 奥川将行, 小泉雄一郎, 電子ビーム照射による酸化鉄の還元と不純物除去, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 関西支部 鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会 令和 4 年度第 2 回合同講演会及び学生発表会, オンライン, 2022 年 12 月 16 日.

超分子ポリマーをマトリックスとした固体電解質の開発

Development of Solid Electrolyte Based on Supramolecular Polymer

石垣友三・名古屋市工業研究所・材料技術部・主任研究員

市野良一・名古屋大学大学院・工学研究科・教授

木下武彦・名古屋市工業研究所・材料技術部・主任研究員

相羽誉礼・名古屋市工業研究所・材料技術部・研究員

笠井拓哉・未来材料・システム研究所・システム創成部門・助教

1. 研究目的

近年、脱炭素・循環型社会の実現に向け、太陽光、風力、波力発電などの供給が不安定なエネルギーの効率的な貯蔵、消費の観点から、電池材料の発展が必要不可欠となっている。また、安全性の面から、電池電解質の固体化が推進されている。モバイル機器等に用いられている既存の小型二次電池の電解質は、塩を溶解した有機溶媒を架橋ポリマーに含浸させたポリマー電解質であるが、有機溶媒ベースなので、液漏れは抑制しきれていない。そのため真性固体電解質が期待されている。超分子ポリマーはモノマー単位を可逆的な非共有結合によって重合したポリマーなので、重合・解重合が僅かなエネルギーで繰り返し可能である。本研究ではこの可逆性を利用し、超分子ポリマーをマトリックスとした回収・再使用可能な真性固体電解質を実現し、脱炭素・循環型社会の実現に寄与することを目的とする。

2. 研究内容と成果

ベンゼン-1,3,5-トリアミド (BTA) 誘導体の多くは、3つのアミド基の水素結合により線状に自己組織化することで超分子ポリマーを形成することが知られている。我々はアミド基近傍で分岐したアルキル基を有する BTA が、室温においても非晶性でセグメント運動が極めて激しいにも関わらず、直鎖アルキル基を有するものよりも高温まで固体状態を維持しているという特性を見出している。本研究では、この構造特性を生かした

 *****非公開箇所*****

 ***** (*****,
 図1) を合成し、塩共存下で重合することにより、超分子ポリマーをマトリックスとした固体電解質の実現を試みた。

*****非公開箇所*****

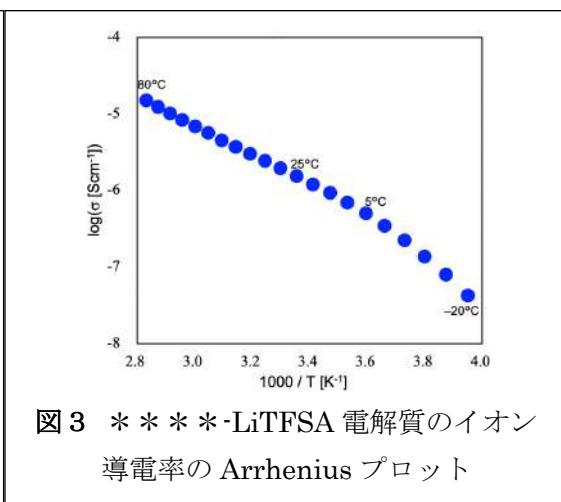
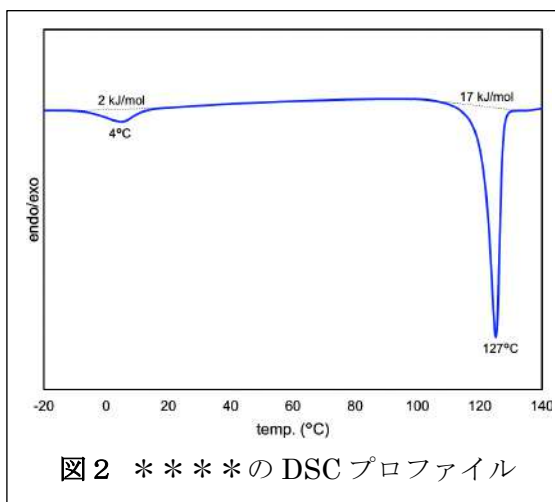
まず、*****非公開箇所*****と*非公開箇所**を出発原料に、6段階で*****を得た(スキーム1)。*****は

*****の構造

*****非公開箇所*****

スキーム1 ****の合成

室温で白色の固体であった。TG 測定からその耐熱（重量減少開始）温度は 247°C、5% 重量減少温度は 384°Cと見積もられた。DSC 測定において、4°Cと 124°Cにそれぞれ 2 kJ/mol と 17 kJ/mol の吸熱ピークが観測された（図 2）。前者は側鎖間のパッキング、後者は BTA コア部分の水素結合の解離に由来するピークと考えられる。****に 0.33 当量のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (LiTFSA) を添加し電解質とした。この電解質は流動性はないものの、ペースト状であった。この電解質のイオン導電率を交流インピーダンス法を用いて -20~80°Cの温度範囲で測定したところ、25°Cで $1.5 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ の導電率であり、5°C付近でプロファイルの変化が見受けられた（図 3）。これは、****の側鎖のセグメント運動が凍結したために 5°C 以下での導電性が低下したためと推察される。



【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・なし

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

・なし

<産業財産権>

・なし

**回転式 LED 送信機とカメラを用いた
高速可視光通信のための非同期復調手法の開発**
Development of Asynchronous Demodulation Method for High-Speed
Visible Light Communication Using Rotary LED Transmitter 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・准教授
(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
尺田 一輝・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 (12pt ゴシック体)

本研究では、回転式 LED 送信機を用いたカメラ型可視光通信技術のための非同期復調手法の開発に取り組む。本送信機は申請者が開発した独自の技術であり、プロペラのように点滅しながら回転する LED によって生じる残像光を利用して通信速度を向上させる装置である。本送信機により通信速度は大幅に向上したが、それを達成するためには、後述するデータ送信開始位置と受信機のカメラの露光開始位置のずれを無くす必要がある。本研究ではこのずれ問題解決のための復調手法を提案し、送受信機が非同期で動作する環境下でも安定してデータを送受信する可視光通信の実現を目指す。

2. 研究内容と成果

図 1 に回転式 LED 送信機によるデータ送信開始位置と受信機のカメラの露光開始位置がずれた時の受信画像例を示す。本送信機はプロペラ状に LED が 1 回転する毎に異なるデータ系列を送信する。そのため、これら 2 つの開始位置が一致しなければ、送信機からの回転 1 周目と 2 周目のデータ系列が 1 つの受信画像に混在してしまう。本研究では送受信機が互いに非同期で動作する環境下を想定しており、上述した 2 つの開始位置のずれを検出し、それを考慮した復調手法を提案する。具体的には、既知のデータ系列と LED 非点灯パターンをそれぞれ回転 1 周毎に送信し、受信機側でこれら 2 つを混在させた画像を作成する。

本研究では図 2 に示す既知の送信シンボルをデータ部の前にヘッダとして送信する。ヘッダは連続する 3 つのシンボルで構成されており、1 シンボル目と 2 シンボル目は全点灯、3 シンボル目は全消灯させ

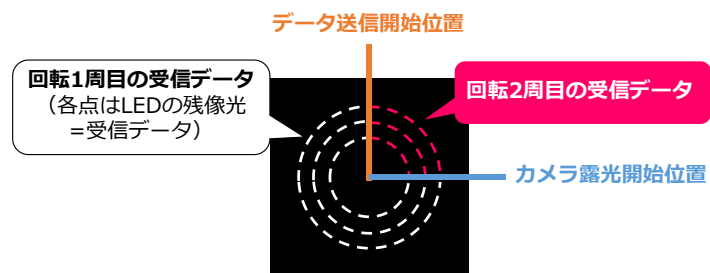


図1：データ送信開始位置とカメラ露光開始位置がずれた時の受信画像。2種類のデータ系列が混ざった画像が撮影されてしまう。

る。また、図2には例として、同期ずれが起きた時の受信シンボルも示している。上述した2つの開始位置がずれている場合、混在画像の一部がまるで視力検査のランドルト環のように欠けた状態が捉えられる。この欠けた部分を利用して、データ送信開始位置とカメラ露光開始位置が回転角度換算で何度分ずれているかを画像処理で求めた。簡単に述べると、一周 360° であることから、送信機を

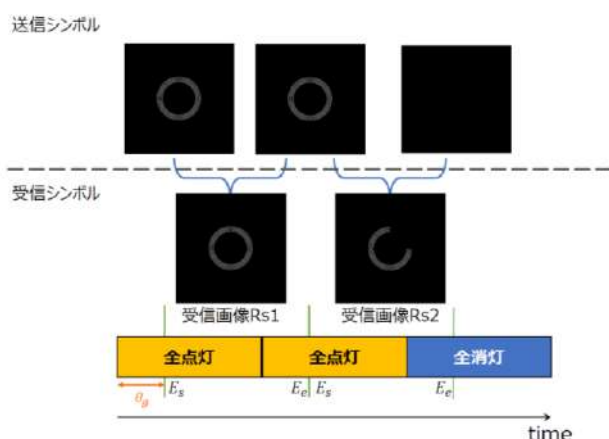


図2：ずれ検出用のヘッダ部の点灯パターン

捉えた円を 360 等分し、その内、何度分が点灯しているかを回転 1 度毎にカウントして求める。この検出されたずれを用いて、データ部の復調を行う。受信機はデータがまたがった画像からそれぞれずれた分だけ必要な画素値を抽出し、復調を行う。

本研究では、提案手法によってずれが正しく検出されたかどうかをシミュレーションでビット誤りを計算して評価した。その理由は、データ部の復調に成功すれば、ずれ検出も成功したと言えるためである。ページ数の関係で詳細は割愛するが、通信距離 2.5m までエラーフリーを達成することを確認した。これにより、 2.5m までずれ検出も正しく行えたと言える。それ以上の距離になると、画像上の LED 送信機のサイズが小さくなった影響で、回転角度毎の LED の光が互いに干渉し、ずれが正確に検出できていたとしても復調誤りを起こしてしまったためである。今後は、ずれ検出後の光の干渉も考慮した復調方法にも取り組む。また、今年度はシミュレーションでずれ検出性能を評価したが、次年度のプロジェクトでは実際の回転式 LED 送信機を用いた実験も行って提案手法を評価する。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- [1] Nakayama, S. Arai, Z. Tang, D. He, and T. Yendo, “A Study on Detection of Rotary LED Transmitter for Image Sensor Communication,” *IEICE ComEX*, vol.11, no.7, pp.361-367, Apr. 2022.

<国際・国内会議>

- [1] 尺田一輝, 唐 正強, 荒井伸太郎, “LED 設置位置の異なるプロペラ型回転式 LED 送信機を用いたイメージセンサ通信の性能評価,” 電子情報通信学会ワイドバンドシステム研究会, 山口大学, 2022 年 3 月 14–15 日 (発表決定済).
- [2] 荒井伸太郎, 岩木貴寛, 美藤祥文, 尺田一輝, 唐 正強, 圓道知博, “回転式 LED 送信機とカメラを用いた可視光通信実験の実演,” 電子情報通信学会 スマート無線研究会, 福岡大学, 2022 年 11 月信学技報, vol. 122, no. 243, SR2022-54, pp. 46-51, 2022 年 11 月 7–8 日. 他 3 件発表

気候変動を考慮した小水力発電ポテンシャルモデルの開発 Development of a Small Hydro Power Potential Model Considering Climate Change

山崎由理・鳥取大学・農学部・准教授

岡澤 宏・東京農業大学・地域環境科学部・教授

清水克之・鳥取大学・農学部・教授

林 希一郎・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 (12pt ゴシック体)

本研究では「誰でも簡単にビッグデータによって小水力発電のポテンシャル推定が行える」をモットーに、最新の WebGIS 型セマンティックモデルに小水力発電モデルを取り入れ、小水力発電のポテンシャル評価等に関する研究に資することを目的とする。

再生可能エネルギーの開発には導入ポテンシャルの推定が必要であるが、GIS などの使用ソフトウェアが高価であることや専門知識が必要であることなどから主に調査研究機関で取り組まれている。たとえば、地方自治体や地域住民が容易に居住地域のエネルギーポテンシャル評価を行えるようになれば、再生可能エネルギーの地域への導入が活発化していくことが期待できる。また、近年は気候変動の影響による降水の変化が各地で問題視されており、最近では 2021 年 7 月の北海道における統計開始以来の高温と小雨による農作物の干ばつ被害が注目された。国際的にも降水量の極端な変化を原因とした水力発電のエネルギー不足が報告されていることから、持続可能な分散型エネルギーとしての小水力発電の導入には、気候変動予測の組み込みが重要であるといえる。

本研究では、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 WebGIS 型セマンティックモデルの k.LAB において、現在開発中の小水力発電ポテンシャルの推定モデルへの気候変動シミュレーションの組み込みについて検討した。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

2022 年度は、k.LAB の小水力発電モデルに導入する気候変動予測のプログラムについて既往の文献を整理した。気候変動に基づく流量変化予測は、将来的な水資源賦存量の推定や洪水予測を目的に多くの論文で検討されている。例えば、Hanasaki et al. (2018) が開発した全球水資源モデルは自然の水循環と人間の水利用や管理の相互作用を定量的に推定することを目的としたソフトウェアである。H08 は全球水資源モデルの一つであり、気象や地理情報をパラメータとしてシミュレーションを行うことで、日単位・50km 解像度の水循環を予測することができる。たとえば、Boulangue et al. (2021) は全球水資源モデル H08 と洪水氾濫の推定が可能な河川動態モデルの CaMa-Flood を結合することで、全球河川の流量シミュレーションを行っている。また、近年整備された d4PDF (database for Policy Decision making for Future climate change, 地球温暖化対策に資する

アンサンブル気候予測データベース)を活用した降水量や河川流量の予測に関するプロジェクトも数多く進められている。例えば、小林ら(2021)はd4PDFを用いて計算された確率降水量を複数の流出モデルに入力しピーク流量を比較している。また、田井ら(2021)はd4PDFの4°C上昇実験結果とタンクモデルを用いて河川流量の将来予測を行っている。国際的には、国ごとに公開されている気候変動予測モデル(たとえば、UKCP(Kay et al., 2020)やEURO-CORDEX(Soriano et al., 2020)など)のほか、IPCCのCMIP6と水文流出モデルを組み合わせた研究報告(たとえば、Xiang et al., 2022)が多い。現在、k.LABに導入されている小水力発電モデルでは河川流量の推定方法としてカーブナンバー法を用いている。カーブナンバー法では、降水量から河川流量を予測することから、既往の研究のうちd4PDFやCMIP6などの気候変動に基づく降水量予測が適していると考えた。

引用文献：(1) Hanasaki, N., Yoshikaawa, S., Pokheri, Y., and Kanae, S. A global hydrological simulation to specify the sources of water used by humans, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 22, 789-817, 2018. (2) Boulange, J., Hanasaki, N., Yamazaki, D., and Pokhrel, Y. Role of dams in reducing global flood exposure under climate change, *Nature Communications*, 12, 417, 2021. (3) 小林健一郎, 川邊結子, 渡部哲史, 北野利一, 丸山恭介, 佐用川流域を対象とした複数の流出モデルを用いた気候変動による流量変化予測, *土木学会論文集 B1 (水工学)*, 77(2), I-181-I-186, 2021. (4) 田井明, 於久達哉, 鍋島孝顕, 気候予測データベース d4PDF に基づく九州地方の降雨及び河川流量の将来変化特性について, *土木学会論文集 B1 (水工学)*, 77(2), I-31-I-36, 2021. (5) Kay, A. L., Rudd, A. C., Fry, M., Nash, G., and Allen, S. Climate change impacts on peak river flows: Combining national-scale hydrological modelling and probabilistic projections. *Climate Risk Management*, 31, 2021. (6) Soriano, E., Mediero, L., and Garijo, C. Quantification of expected changes in peak flow quantiles in climate change by combining continuous hydrological modelling with the modified curve number method, *Water Resources Management*, 34, 4381-4397, 2020. (7) Xiang, Y., Wang, Y., Chen Y., and Zhang, Q. Impact of climate change on the hydrological regime of the Yarkant River basin, China: An assessment using three SSP scenarios of CMIP6 GDMs. *Remote Sens.*, 14(1), 115, 2022.

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

なし

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- Yuri YAMAZAKI, Kiichiro HAYASHI, Sarvesh MASKEY, Hiromu OKAZAWA, Feldinand Villa, Introduction of a model for evaluating the potential of small hydropower generation in k.LAB, The 14th International Conference on Environmental and Rural Development, Siem Reap, Cambodia, March 3rd to 5th, 2023.

<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。

空間情報の統合によるバイオマスエネルギー利用施策支援ツールの開発

Development of a biomass energy utility policy support tool by integrating spatial information

町村 尚・大阪大学・大学院工学研究科・准教授

Ulla Mörtberg・KTH Royal Institute of Technology・Lecturer

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

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で、資源・環境・社会の持続可能性を考慮した計画策定が重要である。本研究は資源賦存量、エネルギー需要、土地利用、環境的配慮要素などの空間的情報を統合し、多目的指標の計算とそれらのネクサスの可視化によって、バイオマスエネルギー利用施策の決定支援を可能とするツールを開発することを目的とする。本研究は、①空間情報の収集・加工、②多目的指標の定式化、③空間情報プラットフォームへのデータと評価モデル実装から成る。本年度は②として森林景観モデル LANDIS-II を用いたバイオマス供給可能量の予測を可能にし、森林管理シナリオによる各種指標の応答を評価した。また①の新たな情報源として、航空機 LiDAR と衛星合成開口レーダー (SAR) による森林の簡易炭素蓄積量推定法を検討した。

2. 研究内容と成果

バイオマスエネルギー供給のみならず、森林の持つ多様な機能を指標化して森林管理による機能変化を予測することは、持続可能なバイオマスエネルギー供給に重要である。愛知県東部を対象とし、森林景観モデル LANDIS-II によって2種の管理シナリオ (energy, timber) による4種の森林機能指標の変化を予測した。計算領域の森林は 30,156 ha で、これを地形により谷地 (valley)、丘陵 (hill)、高地 (highland) の生態地域 (ecoregion) に分類し、空間分解能 50 m でシミュレーションした。森林管理施策として樹種別主伐・再植林・間伐の強度を定義し、シナリオ別に管理サイクルを設定した (Table 1)。Energy シナリオは主にエネルギープランテーションとしてヤナギ (valley)、マツ (hill) を再植林し、timber シナリオは製材用のスギ (valley)、ヒノキ (hill, highland) を再植林する。モデルの拡張機能として Biomass-succession を使用し、8種の樹種のバイオマスを100年間シミュレーションした。衛星 SAR による高分解能 DEM である AW3D を用いた林分 (管理単位) ごとの樹高分布、樹種ごとの収穫予想表、植生図から、林分の樹種・樹齢構成を自動生成するアルゴリズムを開発し、これをシミュレーションの初期値として使用した。

Table 1. Biomass harvest and plant management for the energy and timber scenarios.

Management name	Harvest target (intensity)	Plant target	Ecoregion	Management cycle (y)	
				Energy	Timber
1 Clearcut-Plant cedar	All oldest (100%)	Cedar	Valley	33	17
2 Clearcut-Plant cypress	All oldest (100%)	Cypress	Hill and highland	33	17
3 Thinning young	Young cedar and cypress (20%)	–	All	2	2
4 Thinning mature	Mature cedar and cypress (20%)	–	All	3	3
5 Harvest-Plant willow	Willow, pine, and mature cedar and cypress (100%)	Willow	Valley	10	–
6 Harvest-Plant pine	Willow, pine, and mature cedar and cypress (100%)	Pine	Hill	10	–

シミュレーション結果を元に、100年間の累計収穫量、平均地上部バイオマス、平均枯死バイオマス、地上部バイオマスによる樹種の Shannon 多様性指数を管理シナリオごとに計算した (Table 2)。樹木成長速度を重視

Table 2. Forest functional indicators over 100 years.

Indicator	Scenario	
	Energy	Timber
Total harvest (1000 Mg)	1924	1717
Above ground biomass (Mg ha ⁻¹)	19.2	19.3
Dead biomass (Mg ha ⁻¹)	1.7	1.7
Shannon species diversity index	1.26	1.28

する管理をおこなった energy シナリオは、timber シナリオよりも収穫量が12%多かった。地上部・枯死バイオマスの差は小さく、樹種多様性指数は timber シナリオがわずかに高かった。これらの指標は森林の資源・エネルギー供給、炭素貯蔵、生物多様性保全機能を代表するが、LANDIS-II の出力および多様な拡張機能を用いて土壌保全、栄養塩循環、水循環調整などの機能指標を計算するポテンシャルがあり、空間情報プラットフォームと連携することでバイオマスエネルギー供給側の制作支援ツールを構成可能である。

次に、リモートセンシングによる森林炭素ストック量の簡易推計モデルを作成した。名古屋市東部の都市林 49 ヶ所における現地調査炭素ストックに対し、航空機低密度 LiDAR から抽出した指標は比較的高い精度で推定可能であった。また衛星合成開口レーダーALOS/PALSAR の地形プロダクトである AW3D30 から抽出した指標は、一定の林分規模以上では航空機 LiDAR による炭素ストックのアップスケールに利用可能であることが示された。以上の成果は、論文化投稿準備中である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> なし

<国際・国内会議>

早川昂汰, 林希一郎, 竹島喜芳, 杉田暁, 町村尚 (2022) 簡易型森林の炭素ストック量推計手法に関する研究. 環境アセスメント学会 2022 年度第 21 回大会要旨集, p.225

<産業財産権> なし

ダクト内空気流れにおける水噴霧質の拡散促進に関する研究

Study on Promotion of Diffusion of Micro Mist Introduced in Duct Air Flow

研究代表者 長谷川 豊・名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究分担者 牛島 達夫・名古屋工業大学・工学研究科・准教授

浅野 友美・名古屋工業大学・工学研究科・博士前期課程 1 年

寺田 光樹・名古屋工業大学・工学部・4 年

研究所担当教員 小島 義弘・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

小型分散型電源の 1 つであるマイクロガスタービンは、窒素酸化物の排出が少ないなど環境負荷の少なさからその活躍が期待される。しかしマイクロガスタービンはその出力のうち約 5 割を圧縮機の圧縮仕事として用いられるため、発電効率が低い。この課題に対し本研究では、吸気での水噴霧冷却法を適用し効果の検証を行っている。そして本研究の目的は、水噴霧冷却の際に課題となる水噴霧質の分布の偏りの改善による冷却性能の向上である。

2. 研究内容と成果

マイクロガスタービンの発電効率改善のため水噴霧冷却法の検証を行っている。現在水噴霧質導入のため使用しているダクトにおいて、超音波振動子より発生させた水噴霧質はダクトの下部、側面付近に偏在している。そのため冷却性能が空間的に偏ってしまう。水噴霧質の偏在を緩和させるためボルテックスジェネレータ(VG)、乱流格子をダクト内に設置し、拡散の促進を試みた。本年度は VG と乱流格子を単体で使用した場合、また併用した場合について影響の調査を行った。

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。ダクト下部に貯水しており、ダクト底面に設置された超音波振動子 2 機の稼働によりダクト内に 2 本の水柱が発生する。その水柱より空気の流れによって水噴霧質が生じる。空気は送風機によってダクト内に流入させ、途中ハニカムやメッシュを通過する。ダクト内の座標系は流れ方向に z 軸、高さ方向に y 軸、幅方向に x 軸をとる。VG は底面となす角 30° 、傾き 30° のものを $z/H=-0.36$ の位置に設置し、乱流格子は直径 2.5mm 、格子間隔 10mm のものを $z/H=-0.18$ の位置に設置した。

Fig. 2 は $z/H=2.86$ の断面における温度低下量を示したコンター図である。(a)はダクト内に何も設置していない場合、(b)は乱流格子を設置した場合、(c)は VG を設置した場合、(d)は VG と乱流格子を併用した場合である。乱流格子には温度低下量の偏りを水平方向に均一化する効果があり、VG にはダクト上部の温度低下量を増大させる効果があるため、併用した場合には温度低下量の大きい範囲が最も広いことがわかる。ダクト内の温度低下と速度分布の測定結果を用いて、ダクト断面の平均温度低下量を算出した。ダクト内に何も設置していない水噴霧冷却時の温度低下量が約 1.2K であるのに対して、

VG と乱流格子を併用した場合は最も温度低下量が大きく、約 2.8K であった。

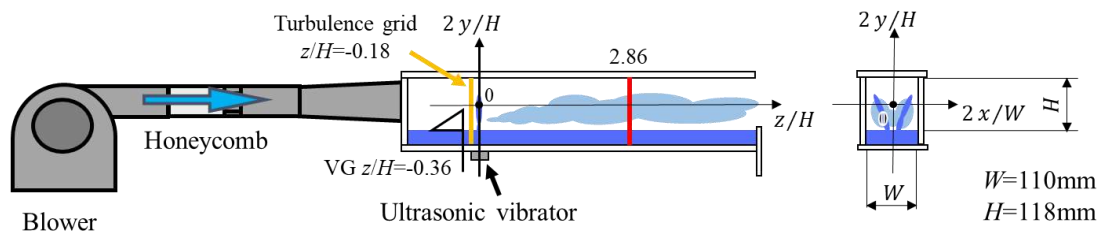


Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment with VGs and grid

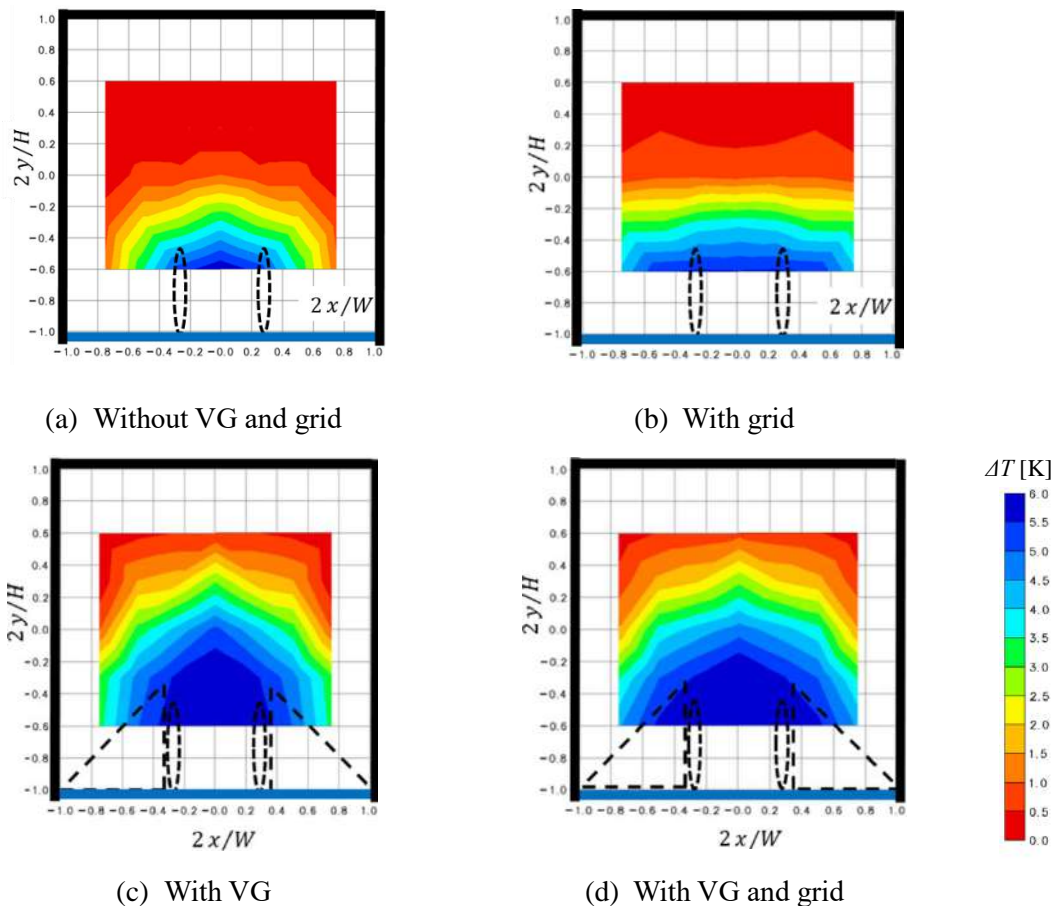


Fig. 2 Comparison of contour plots for temperature decrease in cross section

【研究成果の公表状況】

<原著論文>該当なし

<国際・国内会議>

- ・ 浅野 友美, 長谷川 豊, 牛島 達夫, 小島 義弘, 池田 遥一, 水噴霧冷却による圧縮仕事低減に関する実験的研究 (二次流れ活用による水噴霧質拡散効果), 日本機械学会東海支部第 72 期総会・講演会 (2023, 3.8~3.10)

<産業財産権>該当なし

下水処理プロセスからの温室効果ガス排出抑制技術開発のための 基礎的研究

Fundamental investigation for the greenhouse gas emission control strategy
from wastewater treatment processes.

栗田貴宣・大阪工業大学・工学部・講師

宮田康史・名古屋市工業研究所・プロジェクト推進室・主任研究員

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

地球温暖化対策計画において、温室効果ガス排出量について 2030 年に約 46%削減（2013 年度比）が目標とされており、2050 年にはカーボンニュートラルを達成するというさらなる高みを目指すこととなっている。下水道から排出される温室効果ガスの検討は、これまでに汚泥焼却時の亜酸化窒素（ N_2O ）やエネルギー消費由来の CO_2 削減について検討が行われてきた。一方で、生物学的な水処理プロセスから排出される N_2O については、発生因子や発生メカニズム、抑制方法などについて依然として不明な点が多く、排出量削減には至っていない。水処理プロセスでの消費電力の多くが好気槽における曝気に係るエネルギーであり、 CO_2 排出量に大きく影響をしている。一方で、曝気風量を抑制した省エネ運転により CO_2 排出量を抑えることは可能であるが、 N_2O の発生量が増加するという報告もあり、最適化を行うことが必要である。さらに過去の研究から曝気風量以外にも N_2O 発生が増加する因子があると考えられるが、その特定には至っていない。

本研究課題では、生物学的な水処理プロセスから排出される N_2O 発生量の現状を把握するとともに、発生因子の特定、発生メカニズムの解明を目的とし、最初の段階として実際に下水処理場においてどの程度の N_2O が発生しているかを調査した。特に本年度は季節変動の有無について明らかとするため複数回の調査結果の取得を行った。

2. 研究内容と成果

下水処理場からの N_2O 発生量を把握するため、現地調査を 2022 年 8 月 1 日、9 月 5 日、10 月 5 日、11 月 14 日、12 月 12 日に実施した。調査対象とした処理方式は、標準活性汚泥法および嫌気好気活性汚泥法の 2 系列であり、これらの反応槽へは一つの流入管から分岐して流入が行われている。なお、合流式下水道であり、雨水の影響を大きく受けるという特徴を有している。

標準活性汚泥法においては、初沈越流水、好気槽の上流、中流、および下流の 3 箇所、最終沈殿池にてサンプリングを実施した。嫌気好気活性汚泥法では、嫌気槽、好気槽の上流、中流、および下流の 3 箇所、最終沈殿池にてサンプリングを実施した。なお、嫌

気好気活性汚泥法の初沈越流水については標準活性汚泥法の初沈越流水と同様とみなした。分析項目は、ガス態 N_2O 、溶存態 N_2O 、pH、水温、各態窒素濃度、溶存有機炭素 (DOC) 濃度、電気伝導度とし、溶存酸素 (DO) 濃度については処理場設置の DO メータ値を記録した。

本研究で実施した現地調査において、各態窒素濃度や DOC 濃度の結果から現地調査実施時の排水処理場に運転上の問題はなく、良好に処理が行われていることを確認した。調査時におけるガス態 N_2O 濃度は最大でも 1 ppm 未満と非常に小さな値であった。排出係数を算出した結果を表 1 に示す。各月の N_2O 排出係数は日本国温室効果ガスインベントリ報告書の標準活性汚泥法 142 $mg-N_2O/m^3$ 、嫌気好気活性汚泥法 29.2 $mg-N_2O/m^3$ と比較すると非常に小さな値であり、異なるサンプリング時期でもほとんど N_2O の発生が無いことが

表 1 サンプリング時 N_2O 排出係

サンプリング月	N_2O 排出係数($mg-N_2O/m^3$)	
	標準活性汚泥法	嫌気好気活性汚泥法
8月	1.1	0.9
9月	0.4	0.4
10月	0.8	0.6
11月	1.4	0.5
12月	1.1	0.6

確認された。昨年度 11、12 月の値も 0.6-5.8 $mg-N_2O/m^3$ であり、安定して小さな排出係数であることがわかった。

全測定項目について N_2O 発生量に影響する因子を抽出するために重回帰分析を行ったところ、ガス態 N_2O 発生量に最も影響を与える因子は亜硝酸濃度である結果となった。これは既往の研究と同様の結果であり、亜硝酸が蓄積しない場合においても突発的に発生する N_2O 報告例について発生因子を明らかにするものではない結果である。

今後の課題として、 N_2O 発生に関わる因子を抽出するためには、通常運転時に継続的または間欠的に N_2O が発生している処理場を対象として選定することが重要であると考えている。また、測定項目、分析項目の精査や N_2O サンプリング方法 (連続モニタリング等) について再検討が必要と考えている。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・本年度の原著論文は該当なし

<国際・国内会議>

- ・本年度の国際・国内会議での発表は該当なし

<産業財産権>

- ・本年度は該当なし

別紙様式 2 - 2

電力用コンデンサフィルムの部分放電劣化に関する基礎研究 Study on Partial Discharge Deterioration of Power Capacitor Film

鈴置 保雄・愛知工業大学・工学部 電気学科 電気工学専攻・教授
古森 郁尊・鳥羽商船高等専門学校 電子機械工学科・教授
栗本 宗明・名古屋大学・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・
システム応用部・准教授（兼務）

1. 研究目的

電力系統は高電圧送電と位相調整による力率改善により送電ロスを低減し、送電 CV ケーブルおよび進相コンデンサに優れた絶縁材料を使用することにより信頼性の高い送電網を維持してきた。しかし、これら機器の経年劣化メカニズムは解明されておらず、劣化メカニズムに基づいた機器診断、残存寿命の評価によるさらなる事故の未然防止とメンテナンスコスト削減が求められている。そこで、電力用進相コンデンサに使用されるポリプロピレンフィルムの劣化を部分放電測定により評価し、絶縁破壊の兆候を判断する。得られた結果をもとに電力機器の信頼性向上につなげる。

2. 研究内容と成果

電力用進相コンデンサの素子構造は、積層した PP フィルムをアルミ箔電極で挟み、これを巻き回して絶縁油を含浸させた密封構造である。名古屋大学の栗本宗明准教授は、この素子構造を模擬した電極系として、PP フィルム間に絶縁油を満たした密閉ギャップ電極系（油ギャップ電極系）を構築している。これを用いて、油ギャップ内で部分放電を発生させることに成功している。本研究では、部分放電が開始する電圧の 1.1 倍の過電圧ストレスを 60 分印加し続けた場合の部分放電発生特性、発光像を観察し、課電後の PP フィルム表面の劣化状態を愛知工業大学所有の光学顕微鏡で観察し、その劣化様相を考察した。

図 1 に部分放電発生位相 (Φ)、電荷量 (q)、発生数 (n) をグラフにした Φ - q - n 特性を示す。部分放電は、電圧位相 $0-90^\circ$ および $180-270^\circ$ で発生している。部分放電は主に電圧ピーク付近で発生しており、その発光像は高電界が印加されている電極直下であった。

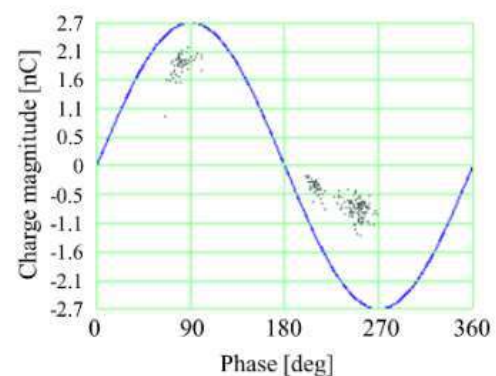
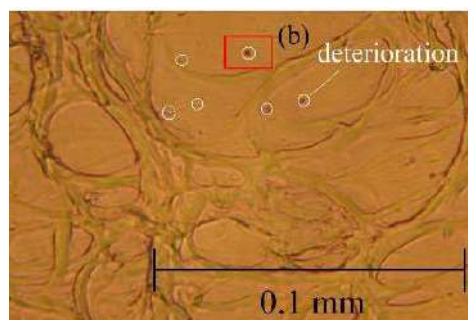


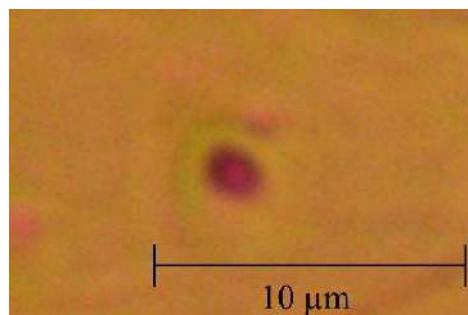
図 1 部分放電が開始する電圧の 1.1 倍の過電圧ストレスを印加した場合の部分放電発生特性（部分放電発生位相 (Φ)、電荷量 (q)、発生数 (n) の関係)

このことから、部分放電は、油ギャップの高電界部で発生していると考えられる。さらに、課電後に電極系を解体し、PP フィルム表面の劣化状態を光学顕微鏡で観察した結果を図2に示す。PP フィルム表面上に数 μm サイズの凹状の劣化痕が確認された。これまでに、部分放電に曝された油から PP フィルムの分解生成物が検出されている。この凹状の劣化痕は、部分放電により PP が局所的に分解してできた痕であると考えられる。

以上より、部分放電開始電圧の 1.1 倍の電圧を 60 分印加し続けた場合に、油ギャップの局所で部分放電が発生し、PP フィルム表面を局所的に分解し、数 μm 程度の凹状の劣化痕を生成することがわかった。今後は、さらに高い電圧ストレス（部分放電開始電圧の 2 倍程度）を印加し続けた場合の部分放電発生特性、発光像を観察し、PP フィルム表面の劣化状態の進展様相を明らかにする。



(a) 電極直下付近



(b) 劣化の拡大

図2 PP フィルム表面の劣化状態

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 勝谷 怜央、栗本 宗明、鈴置 保雄、浜田 信吉、笹谷 幸生、「ポリプロピレンフィルム間油ギャップで発生した部分放電とフィルム表面劣化に関する基礎的検討」、令和4年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会、西之表市民会館、2022年9月13日～15日。
- ・ Y. Hisada, M. Kurimoto, S. Mitsumoto, Y. Suzuoki, “High-precision Estimation of Dielectric Elastomer Generator Output Considering Leakage Charge”, International Conference on Dielectrics, Università degli Studi di Palermo, 3rd to 7th July 2022.
- ・ 久田優、栗本宗明、伊藤徹二、光本真一、鈴置保雄、「酸化グラフェン/シリコーンゴムナノコンポジットの作製と電気伝導率測定」、令和4年基礎・材料・共通部門大会、西之表市民会館、2022年9月13日～15日
- ・ 久田優、栗本宗明、伊藤徹二、光本真一、鈴置保雄、「誘電エラストマー発電の漏れ電荷を考慮した発電出力の高精度評価と出力向上に関する一検討」、令和4年度 誘電・絶縁材料研究会、名古屋駅前イノベーションハブ(ウィンクあいち(愛知県産業労働センター)15階)、2022年12月16日

別紙様式 2 - 2

パワーモジュール用コンポジット絶縁材料の電荷注入および トラップに関する基礎研究

Study on Electron Injection and Trap of Polymer Composite Insulating Material
for Power Module

遠山 和之・沼津工業高等専門学校・電子制御工学科・教授
川島 朋裕・豊橋技術科学大学・電気電子情報工学専攻・助教
栗本 宗明・名古屋大学・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・
システム応用部・准教授（兼務）

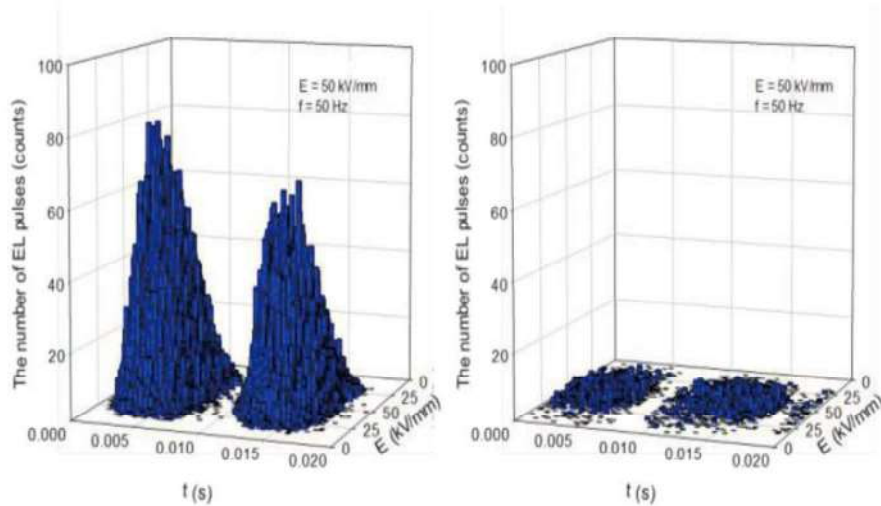
1. 研究目的

自動車や飛行機等の輸送機器の電動化を推進する基幹部品の一つは、インバーターやコンバーターを構成するパワーモジュールであるが、その内部は高電圧で動作するため、絶縁破壊のリスクが存在する。この絶縁破壊を抑制する高耐圧な電気絶縁材料として、コンポジット絶縁材料の開発が進められている。しかし、その絶縁破壊と、破壊のきっかけとなる高電界下の電荷挙動の関係は解明されておらず、この関係を含めた破壊メカニズムに基づくコンポジット材料設計技術の構築が求められている。そこで、コンポジット絶縁材料に使用されるエポキシ又はシリコーンゲルコンポジットの電界発光開始及び消滅現象を測定することで、絶縁破壊の前兆に発生する電荷注入およびトラップ特性を評価し、絶縁破壊と高電界下電荷挙動の関係を明らかにする。得られた結果をもとにパワーモジュールの信頼性向上につなげる。

2. 研究内容と成果

エポキシ樹脂やシリコーンゲルなどの有機ポリマー材料に、ナノサイズ粒子を添加・分散することで、ポリマー単独やマイクロサイズ粒子の添加では得られない性能や機能を持った複合材料が、ナノコンポジット絶縁材料である。名古屋大学の栗本宗明准教授は、ナノサイズ粒子の分散状態や電氣的欠陥となる凝集体を制御することで、ポリマー単独やマイクロサイズ粒子の添加では得られない高耐圧特性を持つナノコンポジット絶縁材料の作製に成功している。本研究では、ナノコンポジット絶縁材料の絶縁破壊と、破壊のきっかけとなる電荷挙動の関係を解明するため、名大で作製した試料を沼津高専の高電界発光測定装置を用いて評価し、高電界下の電荷注入又は再結合に由来する電界発光特性を評価した。

図 1 に、エポキシ樹脂に酸化チタンナノ粒子を分散制御したナノコンポジット試料の電界発光特性を示す。比較のため、エポキシ樹脂単体試料の電界発光特性を示す。同図は、交流ランプ電界印加時の電界発光パルス数分布である。エポキシ樹脂の電界発光は、印加



(a) エポキシ樹脂単体 (b) ナノコンポジット絶縁材料

図1. 電界発光特性（発光パルス数、印加電界、パルス発生位相の関係）

電界が 15 kV/mm を超えると、正負の各半周期の前半部分で観測され始め、印加電界の上昇とともに増加した。これに対して、ナノコンポジット試料の電界発光は、正負の各半周期の前半部分で観測されているものの、その電界発光パルス数がエポキシ樹脂単体に比べて小さいことがわかった。

以上より、酸化チタンナノ粒子の添加・分散制御により、エポキシ樹脂内の電界発光の発生を抑制することがわかった。電界発光は、エポキシ樹脂内に注入された電荷の再結合により発生する。本結果は、酸化チタンナノ粒子の添加により、電荷注入又は再結合が抑制することを示唆する。今後は、ナノ粒子添加量などの材料条件が電界発光特性に及ぼす影響を評価するとともに、電界発光のスペクトルを評価し、詳細なメカニズムを検討する予定である。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ M. Hirai, M. Kurimoto, K. Tohyama, T. Sawada, S. Yoshida, T. Umemoto, H. Muto, “Electroluminescence Characteristics of Epoxy/TiO₂ Nanocomposites”, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Denver (USA), 2022年10月30日～11月2日.
- ・ 平井基資, 栗本宗明, 遠山和之, 澤田亨, 吉田成是, 梅本貴弘, 武藤浩隆, 「酸化チタン/エポキシ樹脂ナノコンポジットの粒子分散状態が電界発光開始・消滅電界に影響を及ぼすメカニズムに関する一検討」, 第53回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, 東北大学, 2022年9月5日～7日.
- ・ 平井基資, 栗本宗明, 遠山和之, 吉田成是, 梅本貴弘, 武藤浩隆, 「酸化チタン/エポキシ樹脂ナノコンポジットの凝集体分離除去による電界発光パルス数の減少効果」, 令和4年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 鹿児島, 2022年9月13日～15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。

別紙様式 2 - 2

パワーモジュール用コンポジット絶縁材料の 電気トリリー劣化に関する基礎研究

Study on Electric Tree Deterioration of Polymer Composite Insulating Material
for Power Module

川島 朋裕・豊橋技術科学大学・電気電子情報工学専攻・助教
穂積 直裕・豊橋技術科学大学・電気電子情報工学専攻・教授
村上 義信・豊橋技術科学大学・電気電子情報工学専攻・准教授
栗本 宗明・名古屋大学・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・
システム応用部・准教授（兼務）

1. 研究目的

自動車や飛行機等の輸送機器の電動化を推進する基幹部品の一つは、インバーターやコンバーターを構成するパワーモジュールであるが、その内部は高電圧で動作するため、絶縁破壊のリスクが存在する。この絶縁破壊を抑制する高耐圧な電気絶縁材料として、コンポジット絶縁材料の開発が進められている。しかし、その絶縁破壊形態の一つである電気トリリー破壊と、破壊のきっかけとなる部分放電の関係は解明されておらず、この関係を含めた破壊メカニズムに基づくコンポジット材料設計技術の構築が求められている。そこで、コンポジット絶縁材料に使用されるエポキシ又はシリコーンゲルコンポジットの電気トリリー破壊に伴う部分放電を測定することで、電気トリリー破壊特性を評価し、電気トリリー破壊と部分放電の関係を明らかにする。得られた結果をもとにパワーモジュールの信頼性向上につなげる。

2. 研究内容と成果

エポキシ樹脂やシリコーンゲルなどの有機ポリマー材料に、ナノサイズ粒子を添加・分散することで、ポリマー単独やマイクロサイズ粒子の添加では得られない性能や機能を持った複合材料が、ナノコンポジット絶縁材料である。名古屋大学の栗本宗明准教授は、ナノサイズ粒子の分散状態や電氣的欠陥となる凝集体を制御することで、ポリマー単独やマイクロサイズ粒子の添加では得られない耐電気トリリー特性を持つナノコンポジット絶縁材料の作製に成功している。本研究では、ナノコンポジット絶縁材料の電気トリリー破壊と部分放電の関係を明らかにするため、電気トリリー電極系を構築し、その基礎実験として、マイクロサイズ粒子をエポキシ樹脂に添加したマイクロコンポジット絶縁材料を用いて、電気トリリーに伴い発生する部分放電波形を評価した。

構築した電気トリリー電極系は、単一の模擬トリリー管（直径 50 μm 、ギャップ距離 3 mm）を内包させることで放電点を限定できるため、電気トリリーと部分放電の関係を調べるこ

ができる。図1に、マイクロコンポジット絶縁材料（エポキシ樹脂中に平均粒径 $7 \mu\text{m}$ の MgO フィラーを 10 vol% 添加した試料）に約 3.5 kV を印加した時に発生した部分放電の正極性波形（5 波形分）を示す。マイクロコンポジット絶縁材料内部の電気トリー管で発生する部分放電の波形を測定できた。さらに、1 波形あたり、1~3 つのピークが重畳していることがわかった。このピーク数は、電気トリー管内で発生する電子なだれの数または進展様相に関係している。電子なだれは、電気トリー管内の表面に衝突しており、電気トリー管内の表面に存在するマイクロサイズ粒子の影響を受けていると考えられる。

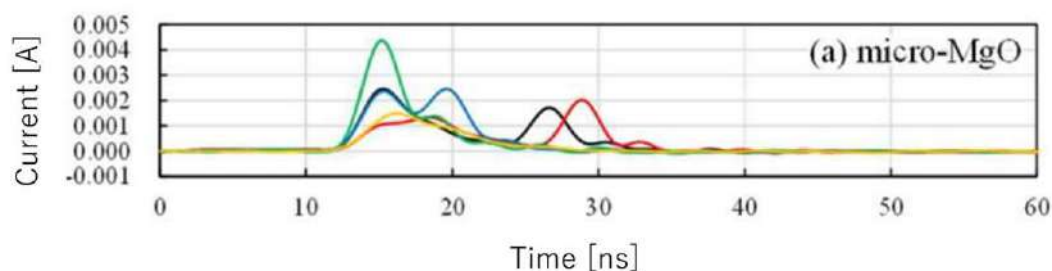


図1. マイクロコンポジット絶縁材料（エポキシ樹脂中に平均粒径 $7 \mu\text{m}$ の MgO フィラーを 10 vol% 添加した試料）に約 3.5 kV を印加した時に発生した部分放電の正極性波形（5 波形分）

以上より、構築した電気トリー電極系を用いて電気トリー管内で発生する部分放電の波形を測定でき、その特長量（ピーク数）から電子なだれを考察した。今後は、本電極系を用いて、ナノコンポジット絶縁材料の部分放電波形を測定し、そのピーク数を評価し、マイクロコンポジット絶縁材料と比較することで、部分放電波形の特長量（ピーク数）からみた電子なだれ進展に対するナノ粒子のサイズ効果を考察する。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 川島朋裕, 西川佳那, 栗本宗明, 村上義信, 穂積直裕, 「シリコーンゲル中を進展する電気トリーと部分放電波形」, 第 53 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, 東北大学片平さくらホール, 2022 年 9 月 5 日~7 日.
- ・ 川島朋裕, 山田拓海, 村上義信, 穂積直裕, 栗本宗明, 吉田成是, 梅本貴弘, 馬淵貴裕, 武藤浩隆, 「部分放電波形の特徴量からみた電子なだれ進展に対するナノフィラーの効果」, 令和 4 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 西之表市民会館, 2022 年 9 月 13 日~15 日.

（注）別紙様式 2-1 は A 4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2-2 は図表等を含めて A 4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

次世代直流送電網の実現に向けた電気絶縁材料の基礎研究 Study on Electrical Insulating Material for Next-generation DC Power Transmission

光本 真一 ・ 豊田工業高等専門学校 ・ 電気電子システム工学科 ・ 教授
 福間 眞澄 ・ 松江工業高等専門学校 ・ 電気情報工学科 ・ 教授
 藤井 雅之 ・ 大島商船高等専門学校 ・ 電子機械工学科 ・ 教授
 栗本 宗明 ・ 名古屋大学 ・ 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 ・
 システム応用部 ・ 准教授（兼務）

1. 研究目的

現在主流となっている交流電力送電を直流電力送電（HVDC）に置き換える数を増やすことができれば、充電電流等による損失が低減され、送電ロスを小さくすることが可能になる。しかし、HVDC用の電力ケーブルやケーブル接続機器に用いられる固体絶縁材料の信頼性（耐電圧）を低下させる原因として、空間電荷蓄積現象の影響が指摘されている。耐電圧と空間電荷蓄積の定量的な関係は明らかにされておらず、空間電荷蓄積メカニズムに基づいた高信頼な電気絶縁材料設計技術の構築が求められている。そこで、これら HVDC 電力機器に使用されるポリエチレンやエラストマーの絶縁破壊前の空間電荷特性を評価し、耐電圧と空間電荷蓄積の関係を明らかにする。得られた結果をもとに電力機器の信頼性向上につなげる。

2. 研究内容と成果

電力ケーブルの電気絶縁材料としてポリエチレンが広く用いられている。名古屋大学の栗本宗明准教授が所有する HVDC 用固体絶縁材料試料の作製装置（熱成形装置等一式）を用いて電力用ポリエチレンシートを作製し、この空間電荷特性を豊田高専所有の電流積分装置を用いて測定した。今年度は、絶縁破壊前の空間電荷特性を明らかにするため、放射線を照射することで加速劣化させたポリエチレンシートの空間電荷蓄積特性を評価した。

試料は、0.2mm 厚にプレス成形された低密度ポリエチレンシートを使用した。放射線照射は、近畿大学原子力研究所が所有する原子炉を用いて中性子線およびガンマ線を表 1 に示された 3 種類の場合（Field A、Field B、Field C）で 3 時間照射した。照射 1 日後に、電流積分計を用いて、所定の電圧を試料に印加し一定電界

表 1. 中性子線およびガンマ線の照射条件

Irradiation field	Thermal neutron flux $\left(\frac{n}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}\right)$	Fast neutron flux $\left(\frac{n}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}\right)$	Gamma ray dose rate (mGy/h)
Center of the reactor core (Field A)	1.2×10^7	1.3×10^6	400
Top surface of the reactor core (Field B)	1.5×10^6	1.0×10^5	30
Neutron radiography component (Field C)	1.0×10^4	1.0×10^3	0.5

上昇直後の電荷量の測定を行った。印加電圧値は印加電界が 5 kV/mm となるように調整し。測定温度は 27°C であった。

図 1 に、未照射および照射 低密度ポリエチレン（照射 1 日後）の電荷蓄積特性を示す。充電電荷値は、印加電界が一定となった直後の積分電荷量 Q を採用している。未照射試料の平均充電電荷量および標準偏差をそれぞれ、赤線および黄線で示した。測定試料数は各 6 個以上で

ある。また原子炉照射では中性子線およびガンマ線が照射されるが、ここでは照射の影響の主要因がガンマ線であると仮定し、横軸をガンマ照射線量とした。同図より、ガンマ線照射量が大きくなるにつれて、試料の充電電荷が低下し、1200mGy 照射試料の充電電荷は未照射試料の充電電荷の約 63% まで低下したことがわかった。

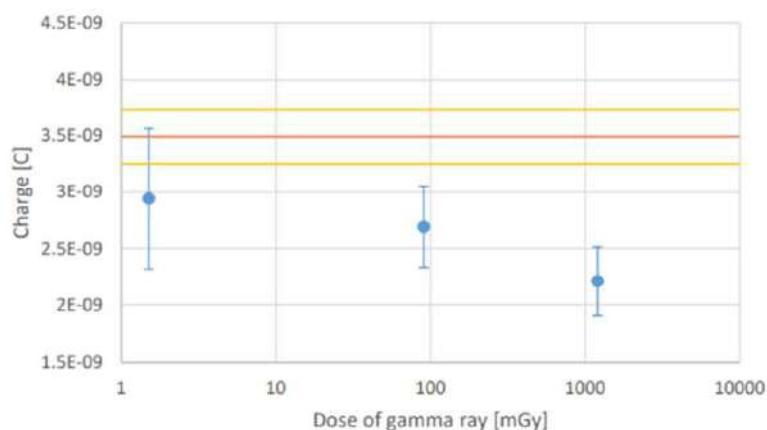


図 1 未照射および照射低密度ポリエチレンシート（照射 1 日後）の電荷蓄積特性

今後は、照射時の充電電荷量の低下の要因がガンマ線照射であることを確かめる目的で、照射 1 日後の X 線照射 ポリエチレン試料の充電電荷特性を調べ、加速劣化させたポリエチレンシートの空間電荷蓄積特性を考察する。さらに、HVDC 機器適用に向けた 3D プリント成形材料の空間電荷蓄積特性を明らかにする予定である。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 鈴木里菜、光本真一、栗本宗明、芳原新也，「5kV/mm 印加時における原子炉照射 LDPE の充電電荷計測」，電気関係学会 東海支部連合大会，中部大学，2022 年 8 月 29 日～30 日
- ・ 犬塚通子、光本真一、栗本宗明，「10kV/mm 以下の電界印加時における積層形成されたアクリル樹脂の空間電荷特性」，電気関係学会 東海支部連合大会，中部大学，2022 年 8 月 29 日～30 日。
- ・ 犬塚通子、光本真一、栗本宗明、藤井雅之、福間眞澄，「積層形成されたアクリル樹脂の印加電界 10kV/mm 以下の空間電荷特性」，電気学会 全国大会，名古屋大学，2023 年 3 月 14 日～16 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。