

2019 年度

共同利用・共同研究報告書

名古屋大学未来材料・システム研究所

共同利用・共同研究委員会

令和元年度 報告書目次

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
1	石橋隆幸	長岡技術科学大学 大学院	新規ビスマス置換磁性ガーネットの開発と評価	1
2	藤原裕司	三重大学	Fe系アモルファス合金薄膜を利用したひずみセンサの開発	3
3	山田啓介	岐阜大学	磁性/非磁性の多層構造を有する単一磁性ナノワイヤーにおける巨大磁気抵抗効果の観測	5
4	佐藤俊一	東北大学	電子位相回折素子の評価	7
5	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	9
6	内田正哉	埼玉工業大学	先端材料開発のための電子ボルテックスイメージング研究	11
7	高橋可昌	関西大学	省エネルギー化を促進する耐候性IoTデバイスの強度設計基準に関する研究	13
8	藤居俊之	東京工業大学	自動車用フェライト鋼における疲労転位組織の超高压電子顕微鏡観察	15
9	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	17
10	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-FeNiの成膜技術の開発	19
11	原 嘉昭	茨城工業高等専門 学校	溶液中に溶存したナノバブルによるナノ粒子表面修飾	21
12	藤井健太郎	国立研究開発法人 量子科学技術研究 開発機構	水和生体分子のエネルギー伝達過程の研究	23
13	山本宗昭	大阪市立大学	二酸化炭素還元に向けた酸化ガリウムナノシート光触媒の創製	25
14	青木茂樹	神戸大学	超高速原子核乾板解析技術を利用した気球搭載型宇宙線イメージングシステムの確立	27
15	歳藤利行	名古屋市立 西部医療センター	陽子線治療における体内線量分布の計測法の開発	32
16	伊代野淳	岡山理科大学	全粒子検索可能な原子核乾板解析による宇宙線重原子核の自動同定への応用	34
17	西藤清秀	奈良県立 橿原考古学研究所	古代社会における資源配給ネットワークの数値解析	36
18	有賀智子	九州大学	広視野での高速読み出しに向けた新タイプエマルジョン検出器の開発	38
19	木村充宏	名古屋市病院局西 部医療センター	陽子線照射場中の超高速二次中性子の測定	40

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
20	渋谷 寛	東邦大学	原子核乾板を用いた粒子検出器における運動量測定技術の高度化	42
21	吉田朋子	大阪市立大学	Heプラズマ照射により生成するタングステンナノ構造の光触媒への応用	44
22	荒巻光利	日本大学	非接触プラズマ生成過程における中性原子温度の空間変化	46
23	保井 晃	公益財団法人 高輝度光科学 研究センター	硬X線光電子分光を用いたスピントロニクス材料の埋もれた界面における磁化分布計測技術開発	48
24	豊田智史	京都大学	硬X線角度分解光電子分光を用いた多層積層薄膜材料界面の深さ方向分布解析技術開発	50
25	宮本成悟	東京大学	宇宙線を用いた火山のCT撮像	52
26	金崎真聡	神戸大学	原子核乾板を用いた100 MeV級レーザー加速プロトンの特性評価	54
27	嘉幡 茂	京都外国語大学	考古学遺跡調査のためのボーリング型宇宙線ミュオンイメージング技術の開発研究	56
28	池田敏彦	信州大学	冬期間における小型水車の管理システムの構築	58
29	岡山朋子	大正大学	ピコ水力発電システム導入テキスト開発	60
30	飯尾昭一郎	信州大学	キャビテーション噴流の騒音、圧力流量特性	62
31	劉 鋈	大連理工大学	オンデマンド型相乗り交通システムの動的需要管理と運行最適化手法に関する研究	64
32	鈴置保雄	愛知工業大学	電力用絶縁材料の劣化に関する基礎的研究	66
33	千住智信	琉球大学	電気自動車の非接触型充電システム	68
34	小林 潤	工学院大学	多孔質セラミックを用いた低タールバイオマスガス化プロセスの開発	70
35	布目陽子	広島大学	有機エアロゾル計測のためのDCパルスグロー放電プラズマを利用した直接質量分析法の構築	72
36	小林信介	岐阜大学	ガス切替式CLP装置を用いたCO ₂ からのCO製造	74
37	岡澤 宏	東京農業大学	エネルギー効率の向上を目的とした中小規模水力発電のポテンシャル評価手法の構築	76
38	町村 尚	大阪大学	森林バイオマスエネルギー利用計画支援のための情報技術を応用したマルチスケール持続可能資源賦存量評価	78
39	濱村奈津子	九州大学	電気化学的微生物による新規メタルバイオテクノロジー技術に関する基盤的研究	80

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
40	栗田貴宣	国土技術政策 総合研究所	生物電気化学的な窒素固定促進技術開発	82
41	吉田奈央子	名古屋工業大学	効率的な塩素化エチレン分解を可能にするDehalococcoides mccartyi NIT01株の細胞内分子機構の解明	84
42	長谷川 豊	名古屋工業大学	ダクト空気流内に導入した微細水噴霧質の拡散・蒸発に関する研究	86
43	齋藤将人	琉球大学	超低消費電力無線通信システムに向けた受信アンテナ	88
44	和田忠浩	静岡大学	ソフトウェア無線を用いた流星バースト通信の高効率化に関する研究	90
45	Sugiarto (スギアルト)	Syiah Kuala University (シアクアラ大学)	認識されたサービス水準を考慮した公共交通の利用促進政策	92
46	西村 颯	三重大学	バイオガス利用H ₂ 製造反応器の開発および高性能化	94
47	内藤克浩	愛知工業大学	IoTデバイス間の直接通信を実現するすまーとネットワーク技術の開発	96
48	荒井伸太郎	岡山理科大学	低撮影速度のカメラによる可視光通信のための回転式LED送信機を用いた 通信速度の向上	98
49	呉 松竹	名古屋工業大学	高安全性LIB負極向けのナノポーラスTiO ₂ -TiN複合アノード酸化皮膜と LiTiPO ₄ 固体電解質とのナノ積層化	100
50	今井宏明	慶應義塾大学	エネルギーデバイスへの応用に向けた酸化物ナノブロックおよび配列体の 特性解析	103
51	森 茂生	大阪府立大学	六方晶マンガン酸化物における酸素吸蔵特性と局所構造	105
52	桐原聡秀	大阪大学	光造形セラミック熱交換器への高効率化ナノシートコート	107
53	阿部浩也	大阪大学	異種ナノ接合による機能界面の創製	109
54	塚越一仁	国立研究開発法人 物質・材料研究機構	原子膜/分子膜ハイブリッドシステムでの電子とフォノンの伝導を制御する新 規高効率熱電薄膜の創生	111
55	船津麻美	熊本大学	酸化白金ナノシートのAFMによる表面状態観察	113
56	谷口貴章	国立研究開発法人 物質・材料研究機構	ナノカーボンの電気化学的活性化による高性能レドックスキャパシタの創製	115
57	羽田政明	名古屋工業大学	省エネルギー型エンジンの排気浄化触媒の研究	117
58	真島 豊	東京工業大学	ナノギャップ電極による環境触媒素反応の検出	119
59	由井樹人	新潟大学	層状化合物を用いた光エネルギー変換系の開発と構造解析	121

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
60	山浦真一	職業能力開発 総合大学校	金属ガラスの組織制御による水素吸蔵材料の研究	123
61	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	125
62	朝倉裕介	東北大学	液相を用いた酸フッ化物の合成とその機能	127
63	吉田寿雄	京都大学	光触媒におけるラジカル生成素過程の検討	129
64	笹井 亮	島根大学	Rhドーパチタン酸ナノシートを用いた光水素発生反応中のRhの状態変化の 極低温ESRによるその場観察	131
65	大津直史	北見工業大学	省エネルギー型プロセスによる抗菌性金属材料の製造	133
66	寺門 修	函館工業 高等専門学校	海洋生物付着除去の省エネルギー化を志向したポリエチレンの表面改質に 関する研究	135
67	岡野 聡	愛媛大学	高効率細胞培養技術の開発を目指したチタン合金の組織制御	137
68	下嶋 敦	早稲田大学	透明断熱シートの開発に向けた中空ナノ粒子の精密合成と集積	139
69	川口昂彦	静岡大学	全固体電池におけるバンドアライメントと界面抵抗の関係の調査	141
70	肖 世玉	三重大学	SiC基板上スパッタAIN膜の界面構造解明	143
71	佐々木 進	新潟大学	超高感度核スピン計測によるGaN結晶中の自発分極の直接観察	145
72	石井 聡	東京電機大学	放射線から電気への高効率な直接エネルギー変換を可能にする有機半導 体/CNT薄膜の開発	147
73	藤平哲也	大阪大学	低消費電力人工シナプス素子開発を目指した酸化物メモリスタ材料の原 子・電子構造解析	149
74	若林 整	東京工業大学	磁化特性を発現する遷移金属ダイカルコゲナイド膜の欠陥・粒界に関する 断面/平面TEM解析	151
75	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	153
76	堀部陽一	九州工業大学	電荷秩序誘起強誘電体RFe ₂ O ₄ (R:希土類元素)における局所構造	155
77	小島一信	東北大学	深紫外発光ダイオード構造における発光特性の評価	157
78	片山竜二	大阪大学	窒化物半導体の極性反転技術開発と極性反転ヘテロ界面の構造評価	159
79	陶山 明	東京大学	水溶性結晶スポンジ作製に向けたDNA構造体設計に関する研究	161

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
80	岡田成仁	山口大学	HVPE法によるGaNバルク結晶及びGaN薄膜作製	163
81	加藤正史	名古屋工業大学	SiC結晶内の基底面転位運動制御	165
82	八木貴志	産業技術総合研究所	ナノスケール周期構造を有する自然超格子酸化チタンの熱輸送特性評価	167
83	塚本勝男	大阪大学	光学とX線トポグラフ観察によるSiC結晶内部欠陥の比較評価	169
84	佐藤威友	北海道大学	光化学エッチング法を用いたGa _N -MOS界面に関する研究	171
85	谷川智之	大阪大学	多光子励起過程を用いたGa _N 結晶の非破壊観察・解析技術	173
86	富田卓朗	徳島大学	フェムト秒レーザー照射による金属/GaN界面制御に関する研究	175

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・助教
西 敬生・神戸市立工業高等専門学校・電子工学科・教授
岩田 聡・名古屋大学・エコトピア科学研究所・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を示した。その結果から、4f 電子が半分以下の希土類元素の方が、良い高周波特性を示す特性が得られる可能性があることが明らかになった。しかし、我々が開発した Nd を用いたガーネット以外は、これまでほとんど報告がない。そこで、本研究では、4f 電子が半分以下の希土類元素を用いたビスマス置換磁性ガーネット膜を開発し、その磁気異方性、高周波特性および磁気光学特性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

これまでに研究を行ってきた Nd に加えて、Pr、Eu、Sm を用いた新規ビスマス置換磁性ガーネット膜の作製を行った。薄膜作製は有機金属分解 (MOD) 法により GGG 単結晶基板上に作製した。用いた MOD 溶液は、高純度化学研究所製の PrBiFe-04(0.5/2.5/5)、EuBiFe-04(0.5/2.5/5) SmBiFe-04(0.5/2.5/5) である。MOD 溶液を GGG(111)基板上にスピンコートによる塗布 (3000 rpm、30 秒)、乾燥 (100 °C、10 分)、仮焼成 (450 °C、10 分) を 5 回繰り返す、最後に本焼成 (590-810 °C、3 時間) を行い結晶化した。図 1 は、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Er}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の 088 回折線付近の逆格子マップである。いずれの場合にも、GGG の回折線よりも低角度側に薄膜の回折線が観察

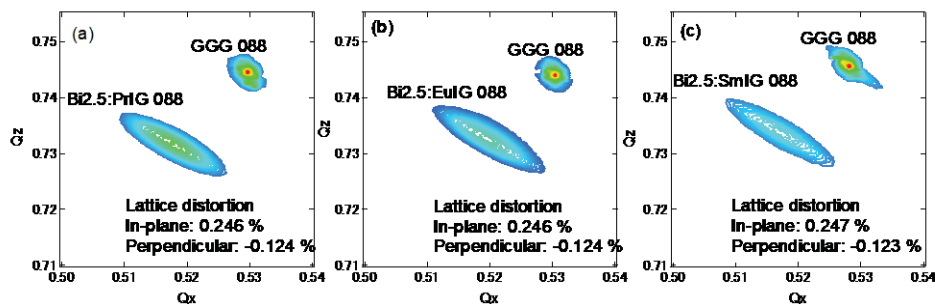


図 1 $\text{Pr}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Er}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の 088 回折線付近の逆格子マップ

された。これらの薄膜の回折線は、長く伸びていることから薄膜がモザイク構造であることがわかる。また、回折線の位置より、すべての薄膜において面内に引っ張り歪みが生じていることが明らかになった。この他、磁気光学スペクトルの測定結果から、Bi置換量が期待された2.5程度出あることも明らかになった。以上のことから、Pr、Eu、Smを用いた新規ビスマス置換磁性ガーネット膜をGGG基板上に成長させることが可能であることがわかった。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 相場 遥佳、袖山 和斗、田中 和総、西川 雅美、石橋 隆幸、河原 正美、中島 智彦、土屋 哲男、“光MOD法による $Gd_3Ga_5O_{12}$ 基板上への $Bi,Ga:Nd_3Fe_5O_{12}$ エピタキシャル膜の作製”、電気学会研究会資料、MAG-19-105 (2019)
- ・ 趙 嘉欣、西川 雅美、河原 正美、石橋 隆幸、有機金属分解法を用いたBi置換Nd系ガーネット薄膜作製プロセスにおける仮焼成に関する研究、電気学会論文誌A(基礎・材料・共通部門誌)、Vol.140 No.3 pp.131-135 (2020)

<国際・国内会議>

- ・ 山本 匠、河原 正美、西川 雅美、石橋 隆幸、有機金属分解法による $Y_3Fe_4GaO_{12}$ 薄膜の作製と評価、18p-PB1-52、応用物理学会秋季学術講演会、2019年9月18-21日、北海道大学
- ・ 袖山 和斗、相場 遥佳、西川 雅美、河原 正美、中島 智彦、土屋 哲男、石橋 隆幸、光MOD法による $Nd_{0.5}Bi_{2.5}Fe_{4.5}Ga_{0.5}O_{12}$ 薄膜作製における基板温度の影響、18p-PA5-1、応用物理学会秋季学術講演会2019、9月18-21日、北海道大学
- ・ 高橋 知之、金原 匡隆、細井 勉、頼永 宗男、佐々木 教真、西川 雅美、石橋 隆幸、磁気光学イメージングによる磁場ベクトルの計測、20p-E313-2、応用物理学会秋季学術講演会2019、2019年9月18-21日、北海道大学
- ・ 西川 雅美、相場 遥佳、袖山 和斗、河原 正美、中島 智彦、土屋 哲男、石橋 隆幸、光MOD法により成膜した $Bi,Ga:Nd_3Fe_5O_{12}$ 薄膜の特性評価、21a-C310-8、応用物理学会秋季学術講演会、2019年9月18-21日、北海道大学
- ・ 相場 遥佳、袖山 和斗、西川 雅美、河原 正美、中島 智彦、土屋 哲男、石橋 隆幸、光MOD法によるBi置換磁性ガーネットの作製と評価、25pPS-12 (9月25日)、日本磁気学会、2019年9月25-27、京都大学

Fe 系アモルファス合金薄膜を利用したひずみセンサの開発

Development of strain gage using Fe-based amorphous alloy film

藤原裕司・三重大学・工学研究科・准教授

岩田 聡・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

加藤剛志・名古屋大学・工学研究科・准教授

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

本研究で提案するひずみセンサは、大きな磁歪効果を示す軟磁性薄膜と磁界の印加により電気抵抗が変化（磁気抵抗効果：MR 効果）するグラニューラー薄膜で構成される。素子の試作には、良好な軟磁気特性と大きな飽和磁歪（約 35ppm）を有するアモルファス(a)-FeSiBNb 薄膜および約 6%の MR 効果が期待できる Co-AlO グラニューラー膜を利用した。

図 1 (a)は、リフトオフに使用したフォトマスクの写真である。左右電極間（□部分）にはギャップが存在し、設計値は $3\mu\text{m}$ である。図 1 (b)は実際にリフトオフで作製した a-FeSiBNb 薄膜パターンである。Nb は a-FeSiB 薄膜の軟磁気特性改善・耐熱性の向上のために添加している。ギャップ部分を拡大して評価したところ、電極間のギャップ長は約 $4\mu\text{m}$ であった。

図 2 は、a-FeSiBNb 電極のギャップ部分に Co-AlO グラニューラー薄膜を堆積させた素子における MR 効果を示した図である。MR 効果の大きさは規格化してある。また、 $H//\text{gap}$ および $H\perp\text{gap}$ は磁界の印加方向であり、図 1 (b)に示している。ギャップに平行に磁界を印加した場合 ($H//\text{gap}$)、電気抵抗の変化は緩やかであるが、ギャップに垂直に磁界を印加した場合 ($H\perp\text{gap}$) は、電気抵抗は印加磁界に対して急激に減少している。これは、a-FeSiBNb 電極の磁気モーメントがギャップ方向を向くことで、ギャップ中に a-FeSiBNb 電極からの漏れ磁界が発生したことが原因である。この結果から、a-FeSiBNb 電極の磁気モーメントを制御することで、素子の電気抵抗を制御可能であることが理解された。

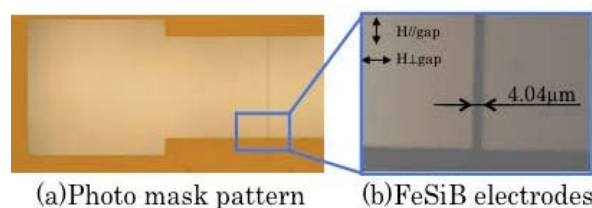


図 1 (a) フォトマスクパターン (b) a-FeSiBNbd 電極

図3は素子に引張ひずみを印加しながら測定した電気抵抗である。ひずみ印加方向は $H \perp \text{gap}$ 方向であり、ひずみ印加前に $H//\text{gap}$ 方向に約 50e の外部磁界を印加することで、a-FeSiBNb 電極の磁気モーメントの方向を $H//\text{gap}$ 方向に揃えている。 6.7×10^{-5} の引張ひずみを印加すると電気抵抗が減少していることがわかる。これはひずみの印加により、a-FeSiBNb 電極の磁気モーメントが $H \perp \text{gap}$ 方向に傾き、ギャップに漏れ磁束が生じた結果、Co-AlO グラニューラー薄膜の電気抵抗が減少したことを示している。この結果から、本研究で提案した素子がひずみを検出可能であることが理解された。ひずみに対する抵抗変化率から求めたゲージ率(抵抗変化率/ひずみ)は約 1.1 であり、一般的な金属ひずみゲージ(ゲージ率約 2)より高感度にひずみを検出可能であることがわかる。ただし、 10^{-4} 以上の大きなひずみを印加すると電気抵抗は増加しており、これは、Co-AlO グラニューラー薄膜内の微粒子間隔が大きくなったことが一因であると考えている。

図4は簡単なモデルを使ったシミュレーションの結果であり、引張ひずみに対する MR の変化を示している。この結果では、MR は 1×10^{-4} 程度までのひずみ検出が可能であること示しており、検出範囲は実験結果とほぼ一致した。

以上の結果から、今回作製した素子はほぼ原理通りに動作していると考えられる。今後、ゲージ率の増加を目指し、微粒子間距離の変化を考慮に入れた素子設計を行う必要がある。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・なし

<国際・国内会議>

- ・ 上部智也, 野末周平, 藤原裕司, 小林正, 岩田聡, 加藤剛志, 大島大輝, FeSiB アモルファス薄膜を用いた GIG 型ひずみセンサの試作, 令和元年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, 名古屋市, 2019年12月10日~15日.

<産業財産権>

- ・なし

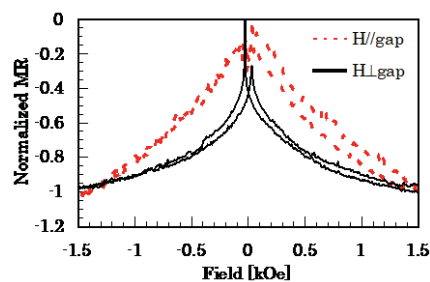


図2 ひずみセンサの磁気抵抗曲線

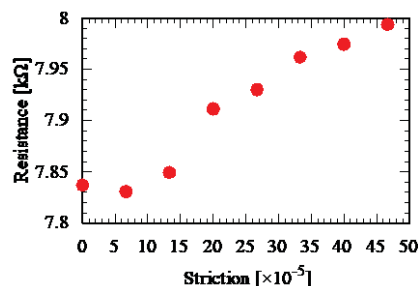


図3 引張ひずみに対する抵抗変化

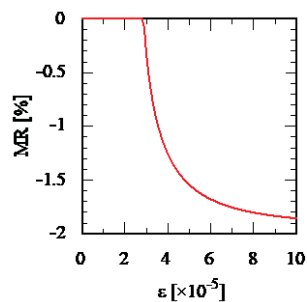


図4 ひずみに対する抵抗変化率のシミュレーション結果

磁性/非磁性の多層構造を有する単一磁性ナノワイヤーにおける 巨大磁気抵抗効果の観測

Measurements of Giant Magnetoresistance Effect in a Magnetic Nanowire with
Magnetic/Nonmagnetic Multilayer Structures

山田 啓介・岐阜大学・工学部・助教

藤本 真奈・岐阜大学・工学研究科・修士 2 年

菊池 真由・岐阜大学・工学研究科・修士 2 年

嶋 睦宏・岐阜大学・工学研究科・教授

岩田 聡・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

加藤 剛志・名古屋大学・工学部・准教授

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

多層磁性ナノワイヤーは、ナノスケールの直径とマイクロスケールの長さを持つワイヤーで、小型電子関連機器の次世代磁気センサ素子としての応用が期待されている。本研究の目的は、水溶液電着法により作製した磁性/非磁性ナノワイヤー単線における電氣的磁気特性である巨大磁気抵抗(GMR)効果を測定し、多層構造が持つ特徴的な物性について明らかにすることであった。本報告では、水溶液電着法で多層構造の磁性ナノワイヤーを作製するために必要な条件を探るために、アルミナテンプレート(AT)中に電着法で作製した強磁性体の Ni ナノワイヤーを作製、単離し、微細加工によりワイヤーに電極を付けることで、単一磁性ナノワイヤーの磁気抵抗(MR)観測を試みた。特に、強磁性体の磁化の磁気異方性に由来して観測される異方性磁気抵抗(AMR)効果の観測を行った。また、AMR 効果を観測することで、単一磁性ナノワイヤーでの磁化反転挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 研究内容と成果

【実験方法】

パルス電着法により AT の細孔(孔径:約 200 nm)中に Ni 細線(長さ:約 30 μm)アレイを作製した。XRD で結晶構造解析、VSM で磁気特性評価、SEM で断面観察を行った。AT を NaOH 溶液で溶かし、Ni 細線アレイから Ni 細線を単離した。単離した Ni 細線を Si 基板上に分散し、Ni 細線の両端に電極を付けた。電極はフォトリソグラフィとスパッタによるリフトオフ法で作製し、材料は Ti(5 nm)/Cu(400 nm)/Ti(5 nm)である。AMR 観測では、磁場-電流角度依存性測定として、印加磁場 $H_{\text{ap}} = 2 \sim 9 \text{ kOe}$ を一定にし、細線長手方向と印加磁場方向のなす角度を θ とし、 $\theta = 0^\circ \sim 360^\circ$ の範囲で測定を行った。

【実験結果】

Fig. 1 に Ni 細線アレイ試料の XRD による結晶構造解析結果、Fig. 2 に VSM による磁

化測定結果、Fig. 3 に SEM での観察結果を各々示す。XRD の結果より、fcc 相をもつ多結晶構造の Ni を電着できたことが確認できた。また Fig. 2 の磁化曲線から Ni 細線を AT 内に電着できたことがわかり、SEM 像から Ni 細線が AT 内で細線として約 40 μm 成長していることがわかった。

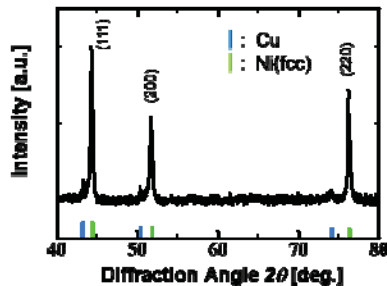


Fig. 1 Ni 細線の XRD 測定

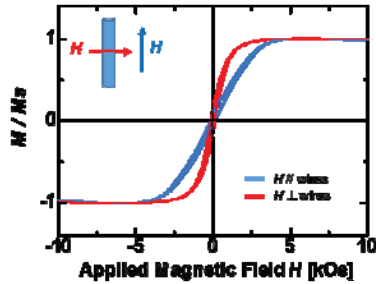


Fig. 2 Ni 細線の磁化曲線

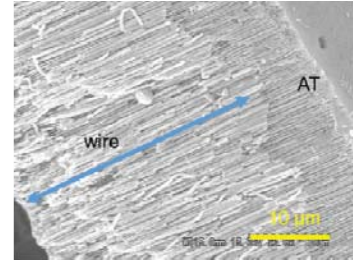


Fig. 3 Ni 細線の SEM 像

Fig. 4 に Ni 細線単線に電極を付着させた試料の光学顕微鏡像を示す。Ni 細線の抵抗値は約 400 Ω が得られ、単一 Ni 細線の導通を確認した。この試料を用いて AMR 観測を行った。印加磁場 $H_{\text{ap}} = 9 \text{ kOe}$ で $\theta = 0^\circ \sim 360^\circ$ の範囲で磁場-電流角度依存性を測定した結果を Fig. 5 に示す。AMR の角度依存性に由来する抵抗値変化である $\cos^2\theta$ (点線) に近い結果を示した。また MR 比は約 1% と確認できた。印加磁場 $H_{\text{ap}} = 4.7 \text{ kOe}$ と 7 kOe においても、Fig. 5 と同様の MR 比の曲線が得られ AMR 効果が確認できた。この理由は、印加磁場が大きいため、磁性ワイヤー内の磁化を十分に印加磁場方向へ飽和することができることから、磁場角度に依存した AMR 効果が観測できたと考えられる。一方、 $H_{\text{ap}} = 2.3 \text{ kOe}$ では、磁場角度に依存した AMR 効果が観測できなかった。この理由は、印加磁場が小さいため、細線内で多磁区構造を形成するからである。これは、電着法で作製した Ni ワイヤーが多結晶で形成されているため、粒界が多く存在し、多磁区構造を形成しやすいと考えられる。

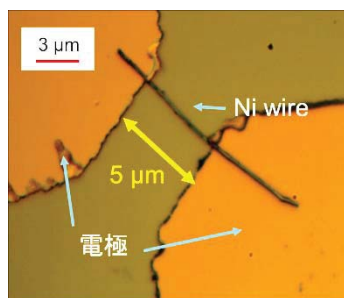


Fig. 4 Ni 細線試料の光学顕微鏡像

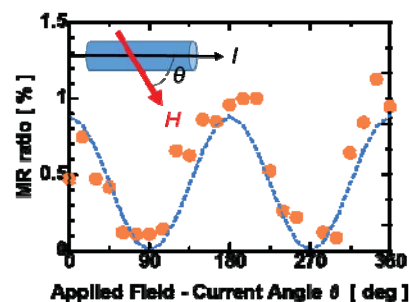


Fig. 5 磁場-電流角度依存性結果 (@ $H_{\text{ap}} = 9 \text{ kOe}$)

【研究成果の公表状況】

< 国際・国内会議 >

・ M. Kikuchi, K. Yamada, Y. Nakatani, and M. Shima, " Magnetization Reversal in Ni/Cu/Ni Cylindrical Nanowires", ICMaSS 2019, Nagoya Univ., 2019.11.1-3, A3-P-41

電子位相回折素子の評価

Evaluation of electron phase diffractive element

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

1. 研究目的

レーザー干渉加工法によって、電子が十分に透過できる薄い膜状材料の微細加工技術の開発は重要な課題のひとつであり、その応用として電子に対する位相回折素子の作製が挙げられる。本研究では、作製した位相回折素子に対して電子顕微鏡を用いて電子の照射と透過電子像の観察を行い、電子回折素子としての機能と特性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

透過型電子顕微鏡で用いる 200 keV の電子線に対して、位相遅延板として機能する厚さ 35 nm のシリコン薄膜を用意し、波面に構造を付与したフェムト秒レーザーを用いてホログラフィックパターンを薄膜に図 1 に示すように加工・転写した。名古屋大学において、200 keV 電子線を用いた電子 Vortex の発生実験を行い、シミュレーションとの比較から 19%以上の高い回折効率を有することを確認した。近年、電子線用のホログラムを用いた Vortex ビームや、Bessel ビーム、Airy ビームといった構造化された波面を有する電子ビームの発生と利用が注目されているが、これまでに報告された電子ホログラムは、1. 集束イオンビームによる複雑な製作過程が必要である、2. スリット状の振幅ホログラムとなり回折効率（構造化ビームの生成効率）が低い（原理的に 10.1%以下）、などの応用上の問題があった。本研究の成果は、こうした課題を克服して構造化電子ビームの応用技術の開発を促進するもので、フェムト秒レーザーによるレーザー干渉加工が、回折効率の高い位相ホログラムをシングルショットで作製できることを実証した。

開発した電子ビームの回折素子は、膜厚が十分に薄いため、電子の透過率が高く、位相素子として機能している。原理的には 40%の効率が期待できるため、今後は材料の選定や加工精度の向上を図ることによって回折効率の向上を目指す。さらに、特定の次数の回折だけに集中できるブレイズ機能を付加すればその効率は理論上 100%となり、光学の分野

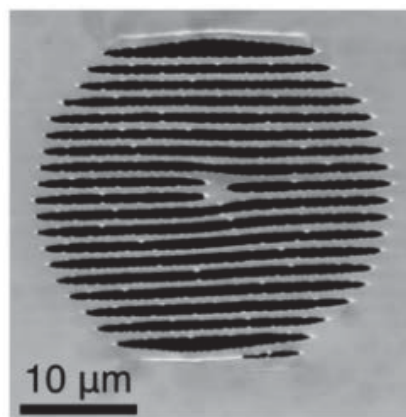


図 1 作製した電子渦発生用の回折素子の SEM 像

で使用される回折素子と同等の効率が期待される。特に、電子渦ビームは、磁性体および磁場を高感度に検出するプローブとして機能することが期待され、次世代省エネメモリや高性能モーター開発のための磁性材料等の先端材料の計測・分析方法として活用され、革新的省エネルギーの実現に寄与すると考えられる。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ Y. Uesugi, R. Fukushima, K. Saitoh, S. Sato, Creating electron phase holograms using femtosecond laser interference processing, *Opt. Express*, **27**(15), 20958-20964 (2019).

<国際・国内会議>

- ・ Y. Uesugi, R. Fukushima, S. Sato, and K. Saitoh, Laser Interference Processing of Electron Phase Holograms by Using a Femtosecond Laser, Conference on Lasers and Electro-Optics, San Jose, USA, May 5-10, 2019
- ・ 上杉祐貴, 福島涼太, 佐藤俊一, 支持基板のない薄膜のレーザー干渉加工による位相回折格子の作製と電子渦発生への応用, 国際光デーシンポジウム, 日本学術会議講堂, 2019年6月28日.
- ・ 福島 涼太, 上杉 祐貴, 齋藤 晃, 佐藤 俊一, フェムト秒レーザー薄膜加工法による電子位相ホログラムの作製, 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2019年9月17日~20日.
- ・ 福島 涼太, 上杉 祐貴, 齋藤 晃, 佐藤 俊一, 二光束フェムト秒レーザー薄膜加工による電子位相ホログラムの作製, 第74回応用物理学会東北支部学術講演会, 日本大学工学部, 2019年12月2日~3日.

<産業財産権>

- ・ なし

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・准教授
吉田健太・東北大学・金属材料研究所・准教授
齋藤 晃・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

本研究で開発を目指す三次元計測法に必要な実験設備は、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ピエゾ駆動の試料高さ変更機構を有する装置が望ましい。これらを備えた数少ない装置として、名大未来研の齋藤教授が所有する電子顕微鏡を実験に用いた。

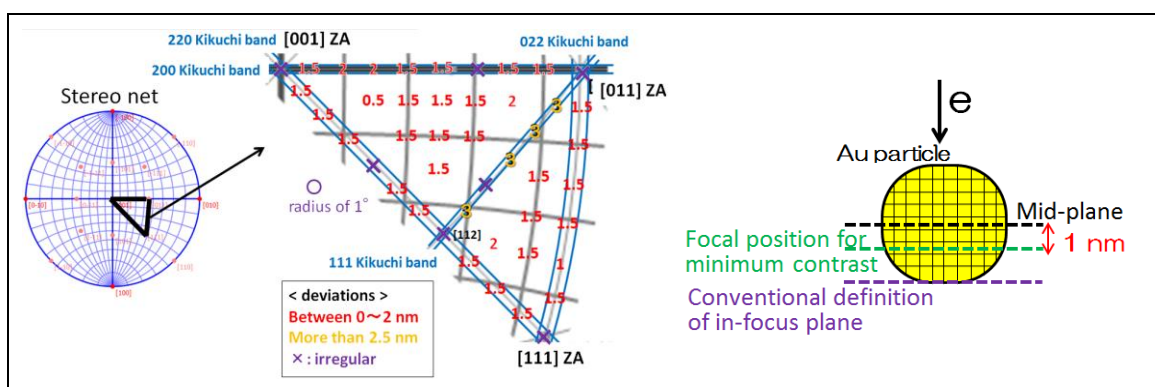


図1 像シミュレーションによって解明した、金ナノ結晶の収差補正 TEM 像における正焦点位置の電子線入射方位依存性。左図は立方晶結晶の対称性を考慮した最小立体角範囲における格子縞コントラスト極小条件、右図はコントラスト極小位置の模式図。

従来の高分解能 TEM 結像理論は、弱位相物体近似と呼ばれる一種の運動学的近似に基づいたものであり、この近似に基づく限りナノ粒子の中央位置に焦点を合わせた場合に収差補正 TEM 像の格子縞コントラストが極小となることを、近年代表者らは主張し

ている。本研究では、コントラスト極小焦点位置を検出することによりナノ粒子の三次元位置を読み取ることに取り組んでいるが、上記の近似範囲を超えて計測精度を向上させるため、入射電子線の動力学回折効果について電子顕微鏡像シミュレーションに基づく検証を行った。金結晶について様々な入射方位についてのシミュレーションを系統的に行った結果、主要晶帯軸入射および特に回折効果の強い菊池バンドに沿ったごく一部の入射方位を除き、直径 5nm 以内の粒子では中央位置から下方に $1 \pm 1\text{nm}$ 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が明らかとなった (図 1)。

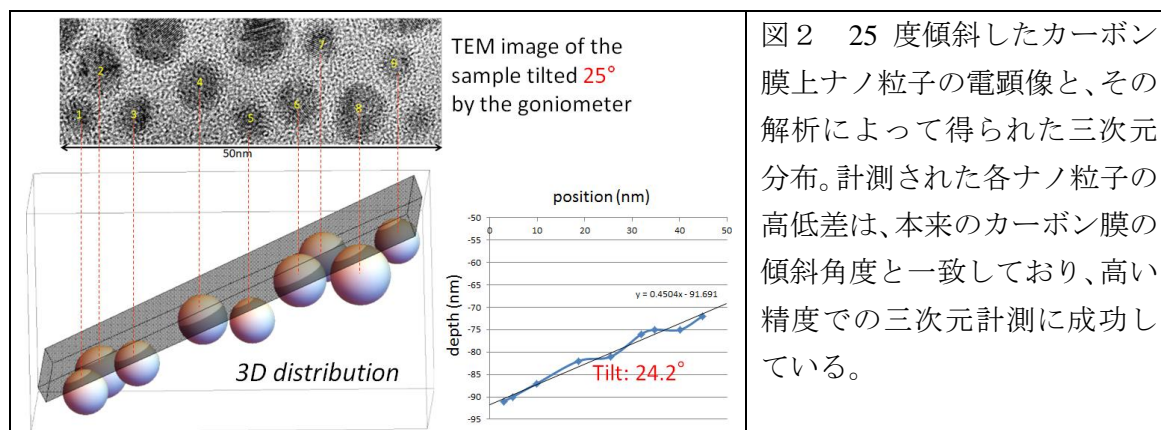


図 2 25 度傾斜したカーボン膜上ナノ粒子の電顕像と、その解析によって得られた三次元分布。計測された各ナノ粒子の高低差は、本来のカーボン膜の傾斜角度と一致しており、高い精度での三次元計測に成功している。

この知見に基づき、カーボン薄膜に担持された金ナノ粒子をテスト試料として、3次元計測を行った。図 2 に示すように、膜状試料を故意に傾斜して撮影した TEM 像からナノ粒子の高低差を計測したところ、膜の傾斜角度を再現する結果が得られた。従来の傾斜シリーズ電子線トモグラフィーで計測する場合 30 分から 1 時間程度の電子ビーム照射を必要とし、その間の照射ダメージが大きな問題となる。一方今回開発した手法では 30 秒から 1 分での計測が可能であり、画期的な成果であるといえる。燃料電池用の触媒材料として用いられるカーボン担持白金ナノ触媒の三次元分布計測への応用を今後目指していく。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Jun Yamasaki, Masaki Kano, Koh Saitoh, Kenta Yoshida, Keita Kobayashi, and Nobuo Tanaka, "Analysing 3D distribution of nanoparticles by aberration-corrected TEM focal series", The Fifth Conference on Frontiers of Aberration Corrected Electron Microscopy (PICO2019), Kasteel Vaalsbroek, the Netherlands, 6-10 May 2019.
- 山崎 順, 鹿野 正起, 齋藤 晃, 吉田 健太, 小林 慶太 「収差補正 TEM のスルーフォーカスシリーズに基づく金属ナノ粒子三次元分布計測法の開発」 応用物理学会第 80 回秋季学術講演会, 北海道大学, 2019 年 9 月 18 日~21 日.
- J. Yamasaki, M. Kano, K. Saitoh, K. Yoshida, K. Kobayashi, and N. Tanaka, "Analyzing 3D Distributions of Au/Pt Nanoparticles by Focal Series of Aberration-Corrected TEM Images", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019), Nagoya University, 1-3 November 2019.

先端材料開発のための電子ボルテックスイメージング研究

Electron vortex imaging study for development of advanced materials

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
石田高史・高度計測技術実践センター・助教

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ボルテックス (位相特異点)、量子化した軌道角運動量をもつユニークな特性を有する電子ビームである。これまで申請者らのグループを含め、基礎研究のみならず様々な応用を見据えた研究が世界的に行われてきた。本研究の目的は、名古屋大学未来材料・システム研究所の研究者と共同で収差補正電子顕微鏡、スピン偏極電子顕微鏡等を駆使し、電子ボルテックスビームの特性を用いた新しい量子イメージングの手法を開拓することである

2. 研究内容と成果

電子ボルテックスビームの特性を用いた新しい材料分析手法、新しい量子イメージングの手法を開拓するため、軌道角運動量(OAM)の検出器の開発を行った。具体的には、低次と高次の回折強度が等しくなる「ダンマン格子」をベースに、ボルテックスビームを生成する「2次元ダンマン渦回折格子」のパターン設計および FIB を用いた作製を行った。作製した「2次元ダンマン渦回折格子」を名古屋大学の透過型電子顕微鏡に搭載し、OAM をもつ電子ビームの OAM スペクトルを測定した。図 1 はスパイラルゾーンプレートにより生成した OAM 電子ビームの場合の OAM スペクトル結果である。またナノ磁性体に対しても適用し OAM スペクトルを得た。これらの結果は纏められ国際誌論文として発表された。今後、開発した OAM 検出器を用いて、種々の材料に対し OAM 検出、OAM スペクトルの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。

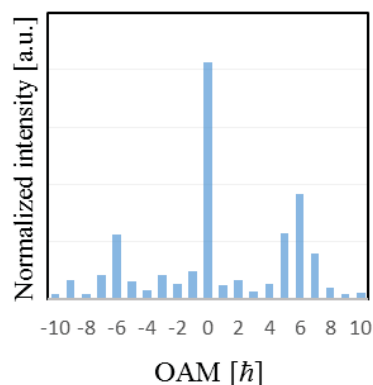


図 1 「2次元ダンマン渦格子」によって測定した OAM ($0\hbar$, $\pm 6\hbar$) をもつ電子ビームの OAM スペクトル

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Y. Noguchi, S. Nakayama, T. Ishida, K. Saitoh, and M. Uchida, “Efficient measurement of the orbital angular momentum spectrum of an electron beam via a Dammann vortex grating”, *Phys. Rev. Applied.* **12**, 064062 (2019).

<国際・国内会議>

- 特になし

<産業財産権>

- 特になし

省エネルギー化を促進する耐候性 IoT デバイスの強度設計基準に関する研究

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

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

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

上記目的を達する上で報告者らが重要視しているのは、異なる材料の接合界面強度特性である。界面に沿った剥離破壊の発生強度を如何にして定量的に扱うかは、とりわけ設計上の鍵となる。前年度は、バルク材料の強度評価において一般的な破壊力学の概念がマイクロスケールの試験片にも有効であるか否かを厳密に検証すべく、外形状（即ち巨視的負荷形態）が異なる試験片を用いて実験解析を行った。その結果、真空中においては界面端部近傍の $\sigma = K/r^{\lambda}$ で表される漸近応力場(特異応力場)を代表するパラメータ K によって破壊強度を一意に表現できる(破壊力学則が適用可能である)ことが示された。ただし K の次元には界面端部の開き角に依存する特異性指数 λ が内包されているため、任意の開き角(図1参照)に対する同力学則の適用可能性は依然不明である。更に、前年度は水素を含有するガス(N₂-H₂ 混合ガス)中における強度が真空中より低下することを明らかにしたが、強度低下の原因が水素のみか否か未検証である。

そこで、まず 3 種類の開き角を持つ切欠きを施した試験片(前年度からの続きで Type Ia, Ib, Ic と表記)を対象に強度評価を実施した(図1)。試験片は Si 基板上

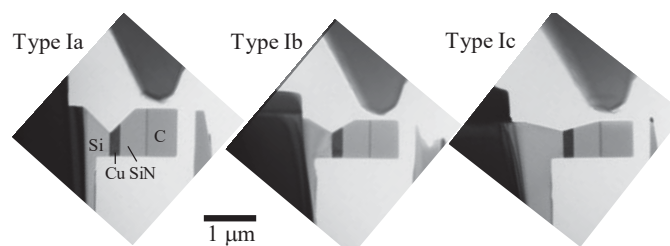


図1 マイクロ試験片のその場観察破壊実験

に Cu 膜と SiN 膜を堆積した材料から FIB を用いたマイクロリング法により作製した。この試験片をナインデントホルダー(HN200E)へ取り付け、反応科学超高压電子顕微鏡(RSHVEM)中においてその場観察しながら破壊実験を行った。図2に荷重曲線の一例を示す。本実験結果を基に、界面に沿って剥離破壊が発生する時点(図中B点)における応力分布を3次元有限要素法により解析した。解析ではいずれの材料も弾性体であると仮定した。解析結果を図3に示す。切欠き底部近傍の特異応力場は試験片 Type 毎に異なる特異性指数(λ)を有する。1~10 nm における垂直応力は近い値を取り、またせん断応力よりも大きい。そこで垂直応力特異場の K および λ に着目し、(K, λ)の2パラメータによって強度評価した結果を図4に示す。 K が λ の減少関数となる傾向を示し、マクロ構造体においては知られている広義の破壊力学則が成立することが分かる。

水素含有ガス(N₂-H₂)及び純 N₂ ガス中における強度は真空中よりも減少している。特に N₂ ガスによる強度低下作用が想定外に顕著であった。即ち、界面上の Si と N が反応するなどの副作用が強かった可能性がある。

以上の結果は、顕微鏡内における材料強度評価を実施する上でガス種を含めた実験条件の注意深い選定が重要であることを示唆している。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Y. Takahashi et al., Direct observation of fatigue crack tips in a single-crystalline Ni-based superalloy, ICMaSS2019, Nagoya Univ., 2019.11.1-3.
- 高橋可昌 他 5 名, その場 ETEM/ナインデント法を用いたマイクロ要素界面の剥離強度評価, 日本顕微鏡学会第 75 回学術講演会, 名古屋国際会議場, 2019 年 6 月 17 日~19.
- 岸本要, 高橋可昌 他 3 名, Si/Cu マイクロ要素界面端からの剥離き裂発生強度一界面端形状・環境の影響一, 日本機械学会関西支部第 95 期定時総会講演会, 同志社大学, 2020 年 3 月 11 日~12 日.

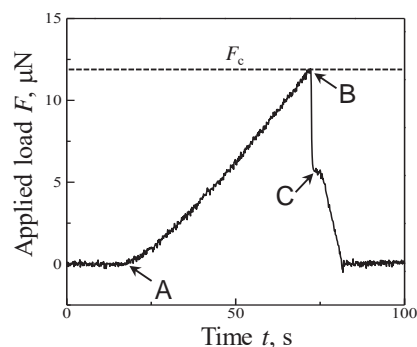


図2 負荷曲線 (Type Iaの例)

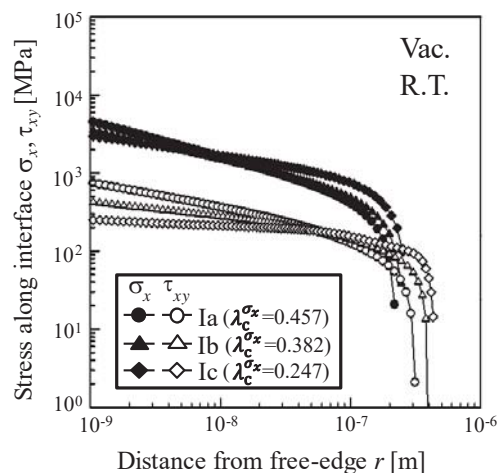


図3 剥離破壊発生時の応力分布比較

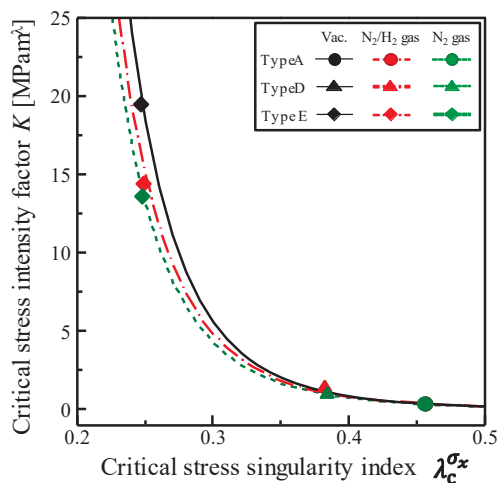


図4 剥離破壊発生強度の比較

自動車用フェライト鋼における疲労転位組織の 超高压電子顕微鏡観察

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

藤居俊之・東京工業大学・物質理工学院・教授
田代潤一・東京工業大学・物質理工学院 材料系材料コース・大学院生
首藤洋志・東京工業大学・物質理工学院 材料系材料コース・大学院生
宮澤知孝・東京工業大学・物質理工学院・助教
武藤俊介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

自動車の低燃費化による省エネルギーの実現を目指した材料開発として、各種構造部材の軽量化のための特性向上が求められている。その中でも疲労特性の向上は材料の薄肉化に関わっており、BCC 構造を有するフェライト鋼において、近年高疲労寿命化の方策として合金元素添加による繰り返し変形中に形成される転位組織の形成・発達の遅滞化について研究されている。疲労破壊において、破壊起点となるき裂の発生の前駆段階では転位組織の発達が起きているため、き裂の発生を抑制するためには、転位組織の発達を抑えることが有効となる。しかし、フェライト鋼における疲労転位組織に関する研究は限られており、その形成・発達機構は未解明であるため、転位組織の形成と発達を遅滞させるための材料設計指針は明確になっていない。そこで本研究では、全ひずみ振幅制御の疲労試験を行ったフェライト鋼多結晶材に形成された転位組織を、超高压走査透過型電子顕微鏡(HV-STEM)観察により調査し、フェライト鋼における転位組織の形成および発達機構を解明することを目的とする。

2. 研究内容と成果

供試材の Fe-3 mass%Si 合金多結晶よりドッグボーン型試験片を切り出し、全ひずみ振幅制御での疲労試験を実施した。全ひずみ振幅は 1.0×10^{-3} とし、繰り返し回数 4500 回で試験を停止した。試験片内の板面方位が(011)である結晶粒から FIB(Focused ion beam)法にて薄片を採取し、薄膜試料に仕上げた。試料内に形成された転位組織の観察には、反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡(JEM-1000K RS)の STEM(Scanning transmission electron microscope)モードの環状暗視野(Annular dark field, ADF)像を用いて行った。

Fig. 1 に同一視野を励起条件を変化させて撮影した転位組織の ADF-STEM 像を示す。Fig. 1(a)より 2 種類の転位 wall で構成される labyrinth 組織が形成されていた。その channel 内には $[1\bar{1}1]$ の方向に伸びる転位が非常に高い密度で分布しており、 $[11\bar{1}]$ の方向に伸びる転位も非常に少ないが一部観察された。励起を $\mathbf{g}=[2\bar{1}1]$ としたときの ADF-STEM 像を Fig. 1(b)に示す。 $[1\bar{1}1]$ の方向に伸びる転位の多くが消えていることがわかる。これに対し、励起を $\mathbf{g}=[21\bar{1}]$ としたときの Fig. 1(c)の ADF-STEM 像では、 $[11\bar{1}]$ の方向に伸びる転位が消えている。これらのことから、それぞれの転位のバーガースベクトルは $\mathbf{b}_1 = a/2[1\bar{1}1]$ と $\mathbf{b}_2 = a/2[11\bar{1}]$ となる。これらのバーガースベクトルを合成すると、

$$\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \frac{a}{2}[1\bar{1}1] + \frac{a}{2}[11\bar{1}] = a[100]$$

$$\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 = \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}1] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = a[0\bar{1}1]$$

となる。これらの方向は、labyrinth 組織を構成する転位 wall の面法線と等しくなることが報告されている(日本金属学会誌, 82, 176-181(2018)および ISIJ International, 60, 377-381(2020))。しかし、転位 wall の面法線方向はこれらの方向から時計回りに約 33°傾いている。ここで、改めて channel 内の転位の密度に着目すると、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ の方向に伸びる転位 \mathbf{b}_1 のらせん転位が密度高く観察されていることから、この転位の活動するすべり系が主すべり系であり、二次すべり系よりも活発に活動していたといえる。これにより、転位 wall を構成する刃状転位においても主すべり系の転位がその大半を担っていると考えられる。そのため、転位 wall はバーガースベクトルの合成より予測される幾何学からずれた方位で形成されたと解釈できる。

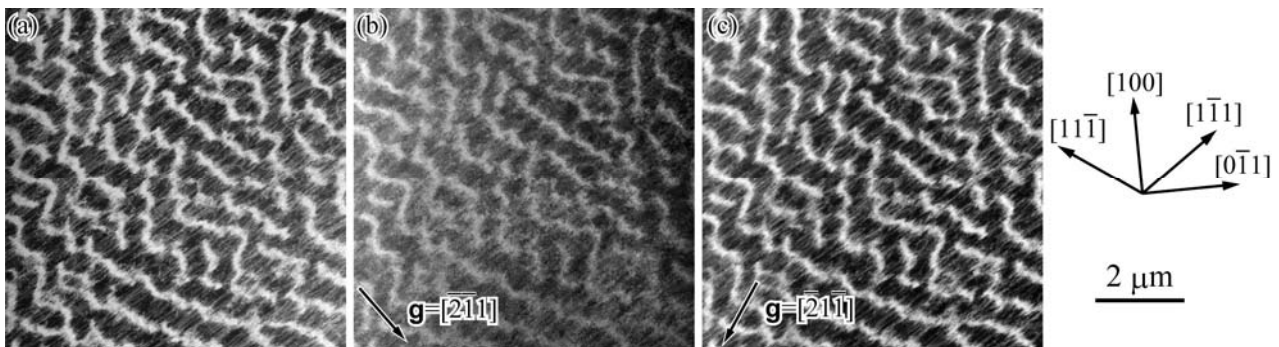


Fig. 1 全ひずみ振幅 1.0×10^{-3} における転位組織の ADF-STEM 像。同一視野を(a) $[011]$ zone 入射, (b) $\mathbf{g} = [211]$ および(c) $\mathbf{g} = [\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$ と励起条件を変化させて観察した。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Hiroshi Shuto, Yuhei Tanaka, Tomotaka Miyazawa, Shigeo Arai, Toshiyuki Fujii, Formation Mechanism of Dislocation Walls during Cyclic Deformation in an Fe-Si Alloy, ISIJ International, 60, 377-381(2020).

<国際・国内会議>

- Hiroshi Shuto, Yuhei Tanaka, Tomotaka Miyazawa, Shigeo Arai and Toshiyuki Fujii, Relationship between Active Slip Systems and Dislocation Walls during Cyclic Deformation in an Fe-3 mass%Si Alloy, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019(ICMaSS2019), Nagoya University, Nagoya, Japan, 2019年11月1日~3日 Oral presentation.
- 首藤洋志, 宮澤知孝, 荒井重勇, 藤居俊之, 超高压走査透過電子顕微鏡による Fe-Si 合金の繰り返し変形後の転位組織観察, 日本顕微鏡学会第 75 回学術講演会(JSM2019), 2019年6月17日~19日 口頭発表.
- 田代潤一, 首藤洋志, 荒井重勇, 宮澤知孝, 藤居俊之, フェライト系 Fe-Si 合金の繰り返し変形により形成された転位組織の電子顕微鏡観察, 日本金属学会 2019 年秋期(第 165 回)講演大会, 2019年9月11日~13日 ポスター発表.
- 首藤洋志, 宮澤知孝, 荒井重勇, 藤居俊之, Fe-Si 合金の繰り返し変形により形成された転位 Wall の観察, 日本機械学会 M&M2019 材料力学カンファレンス, 2019年11月2日~4日 口頭発表.

水素吸蔵合金を用いたメタン化反応の in-situ TEM・質量分析測定

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

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

1. 研究目的

本グループは水素吸蔵合金を CO_2 ・水素混合ガス中で加熱すると、一酸化炭素やメタンなどの炭化水素を生成する反応を発見した。しかしながら同反応は非常に反応率が低いため、反応の効率・速度を改善する必要がある。そのためには反応メカニズムを解明する必要があり、現在のところ CO_2 が合金表面に存在すると酸化膜が形成され、水素雰囲気中では表面が還元されることが明らかになっている。本研究では、反応中の合金表面を TEM 観察により視覚的に追いながら放出されたガスを同時に分析することにより、同反応のメカニズムを微視的な観点から解き明かすことを目的とする。研究期間を 3 年と設定し、今年度は TEM 環境と同様の低水素圧 (0.01 気圧) で水素吸蔵およびメタン化反応を含む CO_2 転化反応が可能な合金の候補を絞り、その CO_2 転化能力を評価する。

2. 研究内容と成果

まず合金の低圧活性化処理を行った。条件として 0.01 気圧でも水素を吸蔵することで、これまで用いていた $\text{Ti}_{0.515}\text{Zr}_{0.485}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{M}_{0.1}$ ($\text{AB}_2\text{-M}$: $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) は除外されるため、水素吸蔵圧が非常に低圧である ZrMn_2 系合金[1]に絞った。アーク溶解を用いて $\text{ZrMn}_{1.9}\text{M}_{0.1}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) を作成し、その後 900 °C・24 h でアニール処理によって合金内の組成を均一化した。その後 X 線回折測定および SEM-EDX 測定により、目的とする組成・結晶構造であることを確認し、以下の実験を行った。

<低圧活性化条件の検討> TEM 中で使用可能なガス圧は 0.1 気圧であるが、水素は流量コントロールが難しく 20% ガスを使用するため 0.01 気圧での条件が必須である。このような条件での水素吸蔵特性を正確に評価することは非常に難しいため、まず低圧での活性化と水素吸蔵量を評価可能なシステムを構築した。システム構築後、活性化処理を行い、その直後に水素吸蔵量・速度を測定し、活性化の成否を評価した。ただし水素吸蔵試験は、水素フローの条件では計測が難しいため、閉鎖系で合金を評価した。

ZrMn_2 について、300 °C の条件下において、①真空引き・1 時間保持、②水素 0.01 気圧・1 時間フローの 2 種類の条件もしくは①②を交互に行うことで活性化処理を試みた。それぞれの処理後、水素 0.01 気圧を導入し、その圧力変化から試料の水素吸蔵量を評価した。その結果、①②を交互に 2 度行った場合、40 時間で全ての水素を吸蔵したため、遅いながらも水素を吸蔵することがわかった。この遅い反応速度は、単純に活性化が不十分であるか、室温 (27°C) での水素吸蔵の平衡圧が 0.01 気圧付近であることが考えられるため、上記で得られた条件を基に、現在継続して他の $\text{ZrMn}_2\text{-M}$ も含めて様々

な活性化条件を試して反応速度が向上可能かを検討している。

<CO₂転化反応試験>ZrMn₂-M の正しい CO₂転化能力を把握するために、すべての炭素を含む化学種を定量する必要がある。これまでは炭化水素のみを定量していたが、GC-FID では定量できない CO や未反応 CO₂も反応後のガス中に含まれるため、GC で測定できるようにメタナイザー (CO、CO₂をメタン化する装置) を取り付けてこれらを定量した。まず ZrMn₂の活性化を行うため、密閉ガスセル中に合金を封入し、水素圧 0.9MPa・200℃で1時間保持した後、水素圧 0.9 MPa・200℃・30分保持 (吸蔵) し、真空引き・室温・30分保持 (放出) を2サイクル行った。その後 PCTPro-2000 (SETARAM 社製) を用いて 200℃において水素吸蔵圧・吸蔵量を評価し、活性化できたことを確認した。CO₂転化反応試験として、CO₂を室温で1MPa導入し、30分保持した後に室温で真空引きを30分行い、その後水素圧 0.9MPa・200℃で3日保持した。反応後のガスをメタナイザー付き GC-FID 測定を行い定量した。その結果、炭化水素の他に CO₂は定量できたものの、これまでに観測されていた CO は観測されなかった (図1)。これは CO 濃度が検出限界以下であったと考えられるため、閉鎖系の CO₂転化反応で得られる CO は非常に微量であると考えられる。比較として AB₂-M について定量したところ、同様に CO₂が観測され、CO は検出限界以下であった。

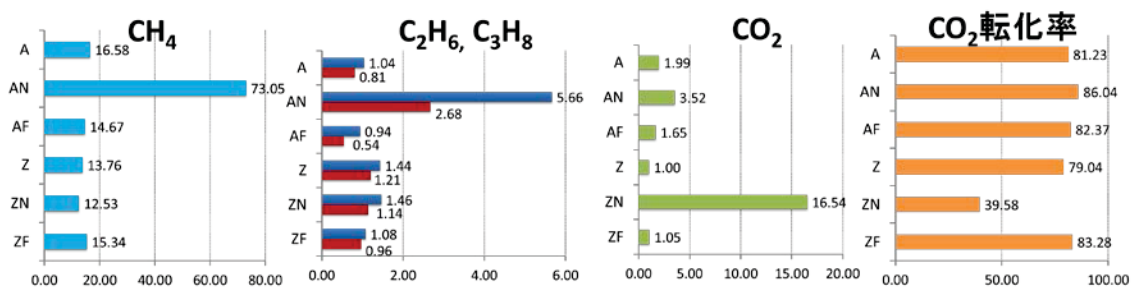


図1. ZrMn₂-MおよびAB₂-MのCO₂転化量。A=AB₂、AN=AB₂-Ni、AF=AB₂-Fe、Z=ZrMn₂、ZN=ZrMn₂-Ni、ZF=ZrMn₂-Fe

CO₂転化能力を各物質で比較すると、AB₂-M では炭化水素生成量が、ZrMn₂-M では CO₂放出量が著しく増加するという、Ni 添加によって著しい変化が認められた。これは、Ni を添加すると CO₂の吸着サイトが増加することを示唆している。ただしこれまでの研究で ZrMn₂-Ni が水素加圧で容易に脱離する結果を得ていることから、CO₂の吸着力が ZrMn₂-Ni では AB₂-Ni に比して弱いために表面から脱離し、水素によって再吸着が阻害されて炭化水素生成量が少なくなったものと考えられる。

参考文献

[1] 牧原 義一ら、三重大学教育学部研究紀要 第67巻 自然科学 (2016) 1-6.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・玉城一志, 吉田哲朗, 土岐知弘, 花田信子, 小林理気, 中川鉄水, ZrMn₂系水素吸蔵合金のCO₂メタン化特性評価と脱水方法の検討, 第14回水素若手研究会, 沖縄, 2019年9月2日

レアメタルフリー高機能磁性材料 L1₀-FeNi の成膜技術の開発

Development of deposition technique for realization of
rare-metal-free ferromagnet L1₀-FeNi

小飼真人・東京理科大学・基礎工学部材料工学科・准教授

八木伸也・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

1. 研究目的

希少資源の枯渇やエネルギー問題の深刻化を背景に、低環境負荷かつ高い磁気異方性を有する磁性材料が求められている。「L1₀型 FeNi 規則合金(L1₀-FeNi)」は貴金属フリーで高い磁気異方性を示すことから、このような期待に対応可能な新しい機能性磁性材料である。特にスピントロニクスデバイスや、電気自動車の高効率モーターなどの産業応用への注目が高まっており、近年活発に研究開発が行われている。

最近我々のグループでは超平坦な薄膜を作製可能なパルスレーザー蒸着法 (PLD) に着目し、L1₀-FeNi の人工創製を行っている。本材料は Fe と Ni が交互に並んだ fct 型の超格子構造として特徴づけられ、結晶構造 (格子ひずみ、規則度) と磁気異方性が強く関係するため、結晶構造を理解することは磁気機能を向上させる上で極めて重要である。そこで本研究では、パルスレーザー蒸着法で L1₀-FeNi の作成を行い、試料の構造および磁気特性を放射光 X 線回折と SQUID で解析したので、その結果について報告する[1]。

2. 研究内容と成果

実験では L1₀-FeNi パルスレーザー蒸着法を用いて試料作製を行った。成膜では蒸着温度依存性を追跡した。まず MgO(001)基板を 700°C で 2 時間加熱することで清浄表面を得た。蒸着は Fe のシード層を 1nm 蒸着し、その後、70°C で Au を 20nm 堆積させ、次に 300°C で Cu を 50nm を蒸着し、基板を作製した。その後、Fe と Ni と単原子交互積層によって計 50ML の薄膜を蒸着した。典型的な蒸着速度は、74.2 sec/ML (Fe), 70.6 sec/ML (Ni), 78.1 sec/ML (Cu)であった。基板の平坦性は原子間力顕微鏡 (NaioAFM: NanoSurf) で解析している。薄膜の成長温度 (T_s) を室温から 400°C まで変化させ、構造と磁気異方性の温度依存性を調査した。RHEED や XRD を用いて構造評価を行い、SQUID を用いて磁気特性を評価した。

結晶構造解析は SPring-8 BL46XU の X 線回折装置を利用し、面内 X 線回折実験を行った。X 線は試料に対して 0.28° の斜入射で入射され、エネルギーは Fe の吸収端から十分離れた 7.5keV を用いた。得られた X 線回折パターンより格子定数および規則度の算出を行った。また X 線異常散乱 (AXS) 測定を行うことで、超格子反射の確認を行った。得られた構造解析のデータと、実験室で行った RHEED、AFM、SQUID データの比較検討を行った。一連の結果を組み合わせて議論することで、磁気異方性の向上の指針や、パルスレーザー蒸着法における薄膜成長過程を提案することができた。

図 1 に放射光 XRD で得られた X 線回折パターンを示す。FeNi(110)に対応する超格子反射と共に、FeNi(220)の主格子反射も確認することができた。また FeNi(110)のピーク強度は試料作成温度に依存し増減していることが確認できる。なお異常散乱測定では、Fe(110)ピークは明瞭な強度変化を示していたことから、本ピークが $L1_0$ 構造に由来することも確認できた。そして FeNi(110)と FeNi(220)のピークの積分強度の比から規則度を算出した。その結果、試料作製温度 300°C で規則度が極大 ($S=0.38$) を取ることが明らかとなった。本温度では磁気異方性も極大を示すことが SQUID 測定によって確認された。本温度は従来の MBE 法とは異なる温度であり、PLD 法特有の薄膜成長が起こっていることが示唆される。AFM 解析の結果、本温度で表面の平坦性が最も高いことが明らかとなった。ギブス表面自由エネルギーを用いて、島の形状と結晶構造を議論した結果、パルスレーザーの瞬間的な昇華と高密度の生成核が起源となって、 $L1_0$ -FeNi の形成に至ることが示唆された。

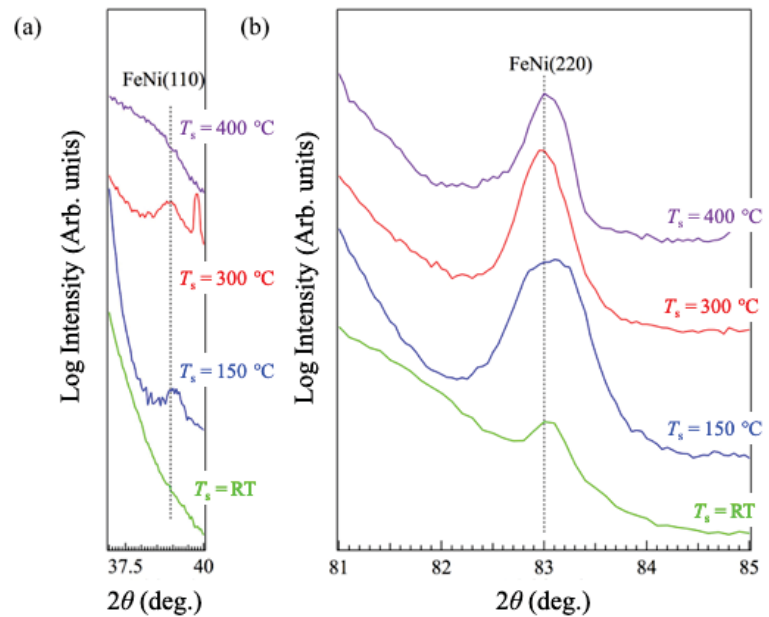


図 1：放射光 XRD で得られた $L1_0$ -FeNi の回折パターン

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

M. Saito, H. Ito, Y. Suzuki, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, T. Miyamachi, F. Komori, K. Takanashi, and *M. Kotsugi, “Fabrication of $L1_0$ -FeNi by pulsed-laser deposition”, Appl. Phys. Lett. 114, 072404 (2019)

<国際・国内会議>

M. Kotsugi, M. Saito, Y. Suzuki, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, T. Miyamachi, F. Komori, K. Takanashi “Fabrication of $L1_0$ -FeNi by pulsed laser deposition system”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS 2019), 1-3, Nov. (2019)

溶液中に溶存したナノバブルによるナノ粒子表面修飾 Surface modification of nanoparticle by nano-bubble dissolved in solution

原嘉昭・茨城工業高等専門学校・教授
長谷川勇治・茨城工業高等専門学校・准教授
八木伸也・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

本研究は、ナノ粒子表面の活性度を任意の元素（酸素や窒素など）によって修飾することで、特異な表面化学状態を作製することを目指す研究である。そのナノ粒子表面の修飾反応が達成することで、反応効率の高い触媒の作製が可能になると予想される。また、エネルギー変換効率の高い材料の創成につながる可能性もある。昨年度の研究結果としては、高純度窒素ガスを用いたナノバブルを含有する塩化ナトリウム水溶液中で低温プラズマを利用した金ナノ粒子の作製を行い、極めて微小ではあるが UV-Vis 測定におけるプラズモン吸収ピークのシフトを観測した。本年度では、表面修飾原子の化学状態を光電子分光測定（XPS）によって明らかとするとともに、プラズマ放電時間と修飾原子の被覆量の相関性について調べることを目的とする。

2. 研究内容と成果

名古屋大学の高井教授らの研究成果により、少量の電解質が溶かされた溶液中で低温プラズマを形成することで、分散剤を使用することなく金属ナノ粒子の作製が可能となる手法が開発された。本研究課題は、高純度な窒素ガス（99.9995%）から成るナノサイズのバブルで満たした溶液中で低温プラズマを形成し、その際に形成されるプラズマバブルの極めて微小な体積中に高純度窒素ナノバブルを送り込み、凝集形成された金ナノ粒子表面を窒素原子で修飾することを狙った。本年度では、窒素ナノバブル溶存水を用い、塩化ナトリウム水溶液中でこれまでの放電時間 10 分間を 2 倍の 20 分間に増加して金ナノ粒子の作製を実施した。

作製された金ナノ粒子コロイド溶液は、UV-Vis 測定を行った。その結果を Fig.1 に示す。図中の” wo” の表記は” without” を示し、高純度窒素ナノバブルを用いずに作製した金ナノ粒子コロイド溶液を指す(赤色)。一方で、20 分間のプラズマ放電によって作製された金ナノ粒子コロイド溶液のスペクトル(緑色)は” more” としている。10 分間のプラズマ放電で作製された試料のスペクトルについては黒色で示した。各プラズモンピーク位置の比較より、窒素ナノバブルの存在環境下で作製した金ナノ粒子のプラズモン励起に起因されるピーク的位置は、窒素ナノバブルの存在しない環境下で作製された試料と比較して、2 nm のレッドシフト(長波長側へのシフト)を示した。そして放電時間を延ばして作製した試料については、さらに 2 nm のレッドシフトが観測された。ピーク強

度については、10 分間の放電試料と比較して差はほとんど無いと判断した。ここでは示さないが、XPS スペクトルについては、窒素原子の存在を明確に示すスペクトルは取得できなかった。これは、吸着量が非常に少ないことと、XPS 測定試料を準備する環境が大気下で実施しているため、金ナノ粒子表面に吸着した大気由来ガス成分(酸素、水など)が原因で、光電子の収量が極端に少なくなったことが考えられる。

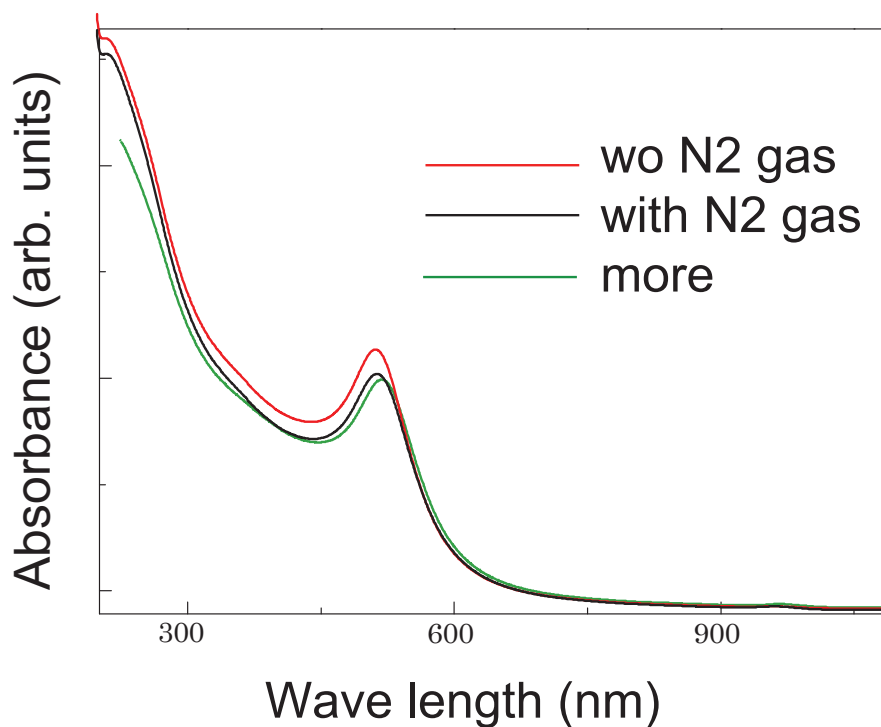


Fig.1 UV-Vis spectra for Au-nanoparticle with nitrogen nano-bubble for 10 min. discharging (Black), for 20 min. discharging (Green) and without nano-bubble fabricated by solution plasma method (red)

【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

水和生体分子のエネルギー伝達過程の研究

Energy Transfer Process on Hydrated Biomolecules

藤井健太郎・量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学部門・上席研究員

八木伸也・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

光合成によるエネルギー伝達は主に葉緑体の膜上で行われるが、その際にアデノシン三リン酸 (ATP) などの核酸分子で起こるリン酸基の脱離・融合を通貨としてエネルギーの伝達が行われる。ごく最近、ATP 分子とそれを取り囲む水分子との間で起こる電子やプロトンの移動がエネルギー伝達に密接にかかわっていることが理論的に予測された。本研究では、この過程についての実験的なアプローチによる情報を得ることを目的として、生体を取り囲む水分子と生体分子との間で起こる電荷移動およびプロトン移動現象に着目して、放射光軟 X 線による元素選択的イオン化後に起こるこれらの現象を、軟 X 線照射前後の軟 X 線吸収スペクトル変化から推測した。本年度は、ATP 分子および DNA 主鎖骨格を形成するデオキシリボース分子を対象として、ATP については乾燥試料薄膜、デオキシリボースについては水和薄膜試料に対する放射光照射実験を行った。

2. 研究内容と成果

放射光照射実験直後に軟 X 線吸収スペクトルを測定することにより、照射によってどのような変異が導入されているかを解析した。特に X 線吸収端近傍には分子構造を反映した共鳴励起構造が現れる。これらの吸収構造が照射によってどのように変化するかを観測することで、照射によって分子に生じた分子構造変化を予測した。ATP 乾燥薄膜への照射実験では、図 1 に示すように照射によって窒素 K 殻吸収端近傍の吸収スペクトルのピーク構造に変化が見られた。類似分子の吸収スペクトルとの比較から、このピーク構造変化は、リン酸基部分の脱離と塩基部分の構造に変化が生じることを明らかにした。デオキシリボース薄膜への照射実験では、乾燥試料では見られなかった水和に特徴的なピ

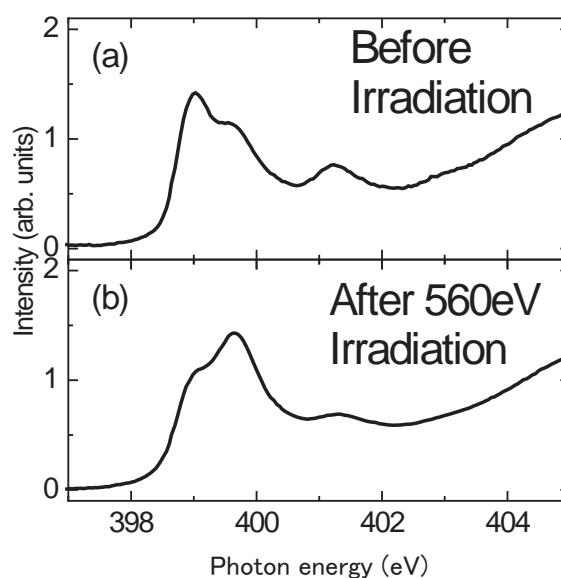


図1 窒素K殻吸収端近傍の乾燥ATP薄膜の軟X線吸収スペクトル (a)照射前のスペクトルおよび(b)560eV照射後のスペクトル

一ク構造が観測された。糖分子と水和水分子との間で起こるプロトン移動の結果として、水和に特徴的な照射後の生成物が生成していることを示唆している。これらの成果について、2報の原著論文として発表するとともに、国内の会議において1件、ICMassをはじめとする国際会議において5件の発表を行った（うち1件は招待講演）。

【成果の公表状況】

<原著論文>

・藤井健太郎, 加藤大, 藤井紳一郎, 月本光俊, 秋光信佳, 「放射線によるアデノシン三リン酸分子変異によって誘発される生物学的効果」, X線分析の進歩, **51** (2020) 251-259.

・K. Fujii, A. Yokoya, XANES spectral Changes of Hydrated Deoxyribose induced by K-shell Ionization of Oxygen, AIP Conf. Proc. **2054** (2019) 04005.

<国内会議>

・藤井健太郎, 横谷明德, M-A. HERVÉ du PENHOAT, M-F. POLITIS, 放射光軟X線分光を用いた電離放射線誘発DNA主鎖切断の物理過程の観測, 第1回量子生命科学会, 東京大学, 2019-4-11.

<国際会議>

・K. Fujii, A. Yokoya, M-A. Herve du Penhoat, M-F. Politis, Physical Process of Radiation Damage to DNA utilizing Soft X-ray Spectroscopy, The international workshop for synergetic collaboration between material and synchrotron science through IMR-MAX IV joint research, Tohoku University, 2020-01-14 (Invited Talk).

・K. Fujii, A. Yokoya, M-A. Herve du Penhoat, M-F. Politis, Physical Process of DNA Strand Breakages by Ionizing Radiations utilizing Synchrotron Soft X-ray Spectroscopy, The 8th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research, Gunma University, 2020-02-03

・K. Fujii, A. Yokoya, M-A, Herve du Penhoat, M-F. Politis, Physical Process of DNA Strand Breakage induced by Ionizing Radiations, International Conference on Materials and System for Sustainability, Nagoya University 2019-11-02

・K. Fujii, A. Yokoya, M-A. Herve du Penhoat, M-F. Politis, Physical Process of DNA Strand Breakage induced by Core-Electron Ionization, International Young Researchers Workshop on Synchrotron Radiation Science, Hiroshima University, 2019-09-03

・K. Fujii, A. Yokoya, M-A. Herve du Penhoat, M-F. Politis, Ultrafast Proton Transfers between DNA strand and hydrating water molecules, The 3rd QST International Symposium 「Quantum Life Science」 2019-12-04

二酸化炭素還元に向けた酸化ガリウムナノシート光触媒の創製

Fabrication of Ga₂O₃ nanosheet photocatalyst for CO₂ reduction

山本宗昭・大阪市立大学・複合先端研究機構・特任助教
園田健太・大阪市立大学・工学研究科・博士前期課程 1 年
八木伸也・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。我々はこれまでに、銀クラスターと酸化ガリウム光触媒の界面において、反応中間体であるギ酸塩の光生成が著しく促進されることを見出し、この反応機構について提示してきた。本研究では、材料中の大部分が銀クラスターと酸化ガリウムの界面を形成するような材料、すなわち銀クラスターが内包された酸化ガリウムナノシート光触媒を作製する。この新規光触媒を用いて、二酸化炭素の還元反応を高効率に進行させるとともに、その反応機構を明らかにすることを本研究の目的とする。

2. 研究内容と成果

シクロヘキサン超脱水に酸化グラフェン (GO) とガリウムブトキシドを加え攪拌後、遠心分離および洗浄を行い、453 K で 6 時間オートクレーブすることで Ga₂O₃ 前駆体と GO の複合体 (Ga₂O₃ 前駆体/GO) を得た。得られた複合体を、823 K から 1123 K の温度で 2 時間焼成し、複合体から GO を除去することで Ga₂O₃ ナノシートを調製した。Ag 担持及び CO₂ 還元反応実験は同一セル内で連続して行った。NaHCO₃ 及び AgNO₃ が溶解した水溶液に、1123 K で焼成して得た Ga₂O₃ ナノシートを加え、照射により Ag を担持した。次いで、メタノールを添加し、光触媒的 CO₂ 還元反応実験を行った。

Ga₂O₃ 前駆体/GO を 823-1123 K の各温度で焼成して得られた Ga₂O₃ は、全てナノシート状であることが確認された (図 1 左)。また、高倍率の TEM 像からは、焼成温度が高いほど結晶子が大きくなる傾向が確認された。XRD パターンより、823-923 K で焼成した試料は β 相と γ 相の混相構造、1123 K で焼成した試料は β 相を持つことが分かった (図 1 右)。また、焼成温度が高いほどピーク幅が狭く、XRD パターンからも焼成温度が高いほど結晶子が大きくなることが確認された。

光触媒的 CO₂ 還元反応実験について、1123 K で焼成して得た Ga₂O₃ ナノシート (Ga₂O₃ ナノシート(1123 K)) と市販の Ga₂O₃ (cGa₂O₃) に Ag を担持し、CO 生成速度及び選択性を比較した (図 2)。Ag/Ga₂O₃ ナノシート(1123 K) では Ag/cGa₂O₃ に比べ、CO 生成速度は 1.5 倍、CO 選択性は 2 倍程度向上していることが確認され、ナノシート化による比表面積の増加が活性の向上に起因していることが示唆された。

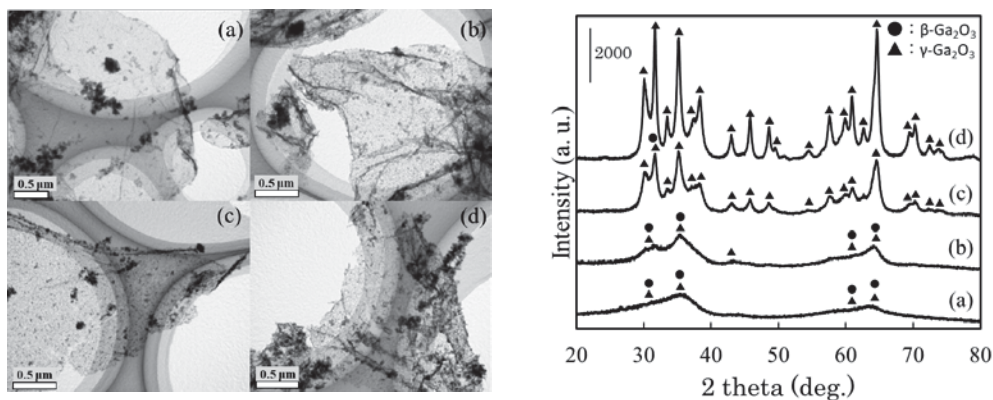


図1 (a) 823 K, (b) 923 K, (c) 1023 K, (d) 1123 K で焼成して得た Ga_2O_3 ナノシートの TEM 像 (左) 及び XRD パターン (右) .

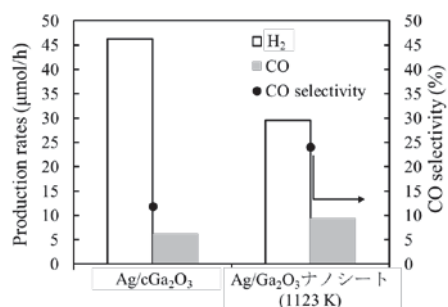


図2 Ag/c Ga_2O_3 及び Ag/ Ga_2O_3 ナノシート(1123 K)を用いた光触媒的 CO_2 還元反応実験の結果.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- K. Sonoda, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “The assessment of gallium oxide nanosheet photocatalyst prepared using graphene oxide template”, International Conference on Artificial Photosynthesis-2019, Hiroshima, Japan, Nov. 20-24, 2019.
- M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “Photocatalytic carbon dioxide reduction over gallium oxide with silver co-catalyst”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability, Nagoya, Japan, Nov. 1-3, 2019.
- K. Sonoda, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “Synthesis and analysis of gallium oxide nanosheet photocatalyst using graphene oxide template”, 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19, Kyoto, Japan, Oct. 20-25, 2019.
- 園田健太, 山本宗昭, 田辺哲朗, 吉田朋子, 「酸化グラフェンをテンプレートとして用いた酸化ガリウムナノシート光触媒の評価」, 第124回触媒討論会, 長崎大学, 2019年9月18-20日.
- K. Sonoda, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “The evaluation of the photocatalysis of silver loaded Ga_2O_3 nanosheets made with graphene oxide as a template”, 14th European Congress on Catalysis, Aachen, Germany, Aug. 18-23, 2019.
- K. Sonoda, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “Preparation of gallium oxide nanosheet photocatalyst using graphene oxide template”, 第10回触媒科学研究発表会, 鳥取大学, 2019年6月7日.

超高速原子核乾板解析技術を利用した 気球搭載型宇宙線イメージングシステムの確立 Establishment of Balloon-borne Cosmic-ray Imaging System using Hyper High-speed Analysis of Nuclear Emulsion Film.

青木茂樹・神戸大学・大学院 人間発達環境学研究科・教授
高橋覚・神戸大学・大学院 人間発達環境学研究科・特命助教
六條宏紀・名古屋大学・大学院 理学研究科・研究員 他
中村光廣・名古屋大学・附属高度計測技術実践センター・教授
佐藤 修・名古屋大学・附属高度計測技術実践センター・助教
森島邦博・名古屋大学・附属高度計測技術実践センター・特任助教

1. 研究目的

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

名古屋大学で開発されてきた原子核乾板自動飛跡読取装置 HTS (図1)は，既に本格的運用が始まって数年を経ており，高速読取から出力される毎秒 100 万本の飛跡情報（～20Mbyte/秒）の処理，複数のフィルムにまたがる飛跡の再構成方法が確立されつつある。

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

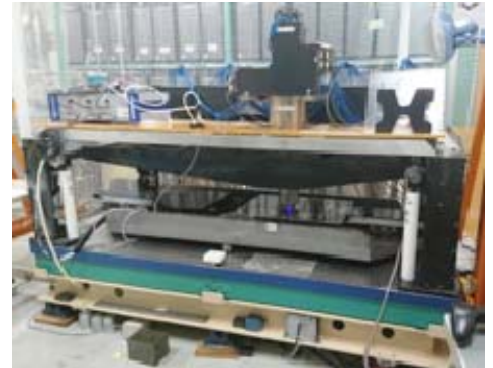


図 1: 超高速飛跡読取装置 HTS

2. 研究内容と成果

2018 年 4 月，豪州にて原子核乾板からなる高角度分解能 γ 線望遠鏡を気球に搭載し宇宙ガンマ線観測実験

を実施した。超高速飛跡読取装置 HTS により，原子核乾板約 42 平米に記録された飛跡データの読取を遂行し，飛跡データの解析を進めている。フィルムのユニットサイズが約 25cm×38cm で

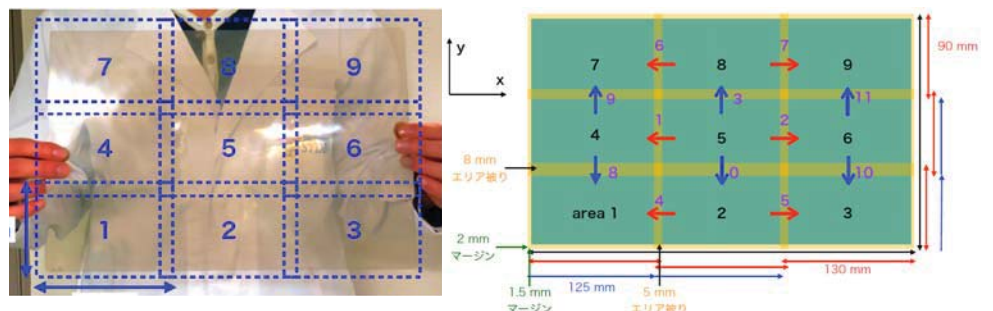


図 2 : (左) 顕微鏡ステージのストローク以内のサイズのエリアに分割してスキャン
(右) エリア分割してスキャンされたデータを飛跡の相対位置の精度を保持して合体

あるのに対して、HTS のステージの可動範囲が 9cm×13cm と限られているために、コンバータ部では1枚のフィルムのデータの取り込みを 9 エリアに分割してデータ収集を行った上で、境界部で両方のエリアで取得されている同一飛跡のデータを使用して合体させる処理を重ねることでユニットサイズ全面にわたるひとつながりのデータに再構築する処理を導入し、位置精度・角度精度を損なうことなくあたかも大きなストロークのステージで一度に収集された形のデータのように合体することができた。(図2)

これらのデータに対してガンマ線反応を検出する解析を進めた。(A) 1枚の原子核乾板には、1ユニットあたり約 10^8 本の飛跡が記録されている。連続する8枚のフィルムを1セットとし、(B)その8枚を貫通する荷電粒子飛跡を除去した後、8枚中の上流から4枚目のフィルムから始まり、8枚目まで貫通する飛跡のみを抽出する。加えて、(C)近傍に独立した飛跡が並走する特徴を要求することで、 $\gamma \rightarrow e^+ + e^-$ 反応のコンバージョン点を選び出した。(図3) 積層した各フィルムではば一定の削減率が得られている事が確認できる。

コンバータ部の下流側には、エマルジョンフィルムをマウントした複数段のステージをアナログ時計の針のように独立した周期で往復させ、飛跡を再構成する際にその位置ズレ情報の組合せから各飛跡の通過時刻を得るエマルジョンフィルム多段シフターを配置している。その解析により得られた通過飛跡本数の時間変化を観測器高度の時間変化とともに示す。(図4) Vela パルサー観測時間帯に捉えられたガンマ線事象に対しては、99.1%の効率で時間決定ができています。

望遠鏡の天球に対する姿勢は、3台のスターカメラによってモニターした。2018年実験では、堅牢性・冗長性を強化した画像記録システムと迷光の入りにくい対策を施したマウント法などにより、Vela パルサー観測時間帯のうち98.9%の時間について姿勢決定を行うことができた。図5にGPS情報に基づく天頂方向と視野角の時間変化と姿勢モニターで決定した天頂方向と視野角の変化を重ねて示した。

以上の情報を総合することにより、既知の高輝度ガンマ線天体である Vela パルサーを世界最高解像度で結像することに成功した。その結果を図6に示す。

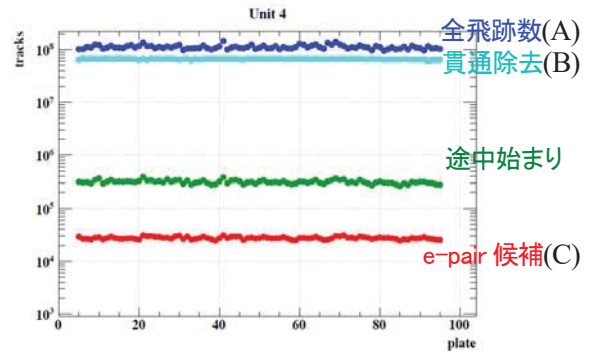


図3：コンバータ部でのガンマ線反応選出結果 (積層した99枚の各フィルムの飛跡本数を示す)

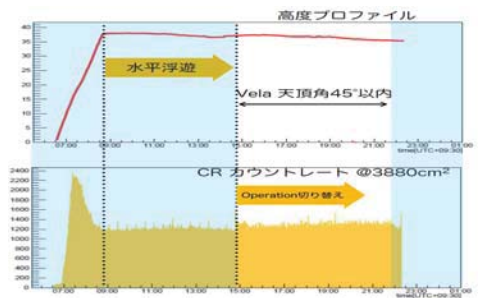


図4：観測器の高度の時間変化とトラックレートの時間変化

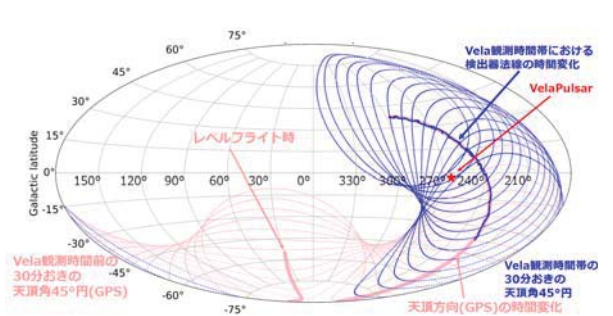


図5：GPS情報に基づく視野角の時間変化(ピンク)と姿勢モニターから決定した視野角の時間変化(青)

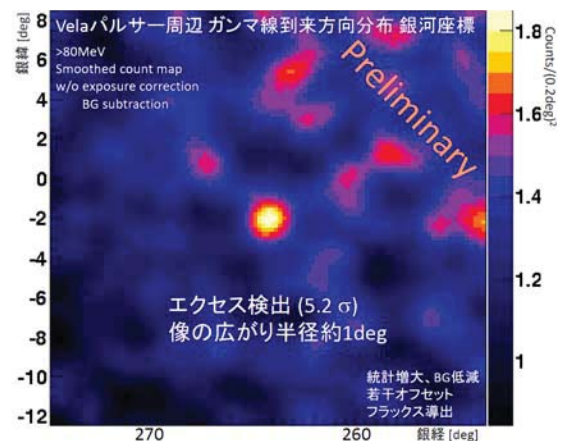


図6：Vela パルサー方向近傍のガンマ線事象のカウントマップ (exposureの違いは未補正)

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- H. Rokujo et al., Development of a balloon-style pressure vessel gondola for balloon-borne emulsion gamma-ray telescopes, JINST 14, P09009 (2019), doi: 10.1088/1748-0221/14/09/P09009
- 青木茂樹, 高橋覚, 六條宏紀, 気球搭載型エマルジョン望遠鏡による宇宙高エネルギーガンマ線精密観測計画 GRAINE, RADIOISOTOPES, 68, 877–891 (2019), doi: 10.3769/radioisotopes.68.877

<国際会議>

- M. Komiyama for GRAINE collaboration, Performance evaluation of gamma ray detectors at observation altitudes for GRAINE experiment in 2018, Exploration of Particle Physics and Cosmology with Neutrinos Workshop 2019, Hill Hotel Iga, Japan, 2019/06/12-14
- Y. Nakamura for GRAINE collaboration, GRAINE 2018 experiment: performance evaluation for gamma-ray telescope utilizing nuclear emulsion, Exploration of Particle Physics and Cosmology with Neutrinos Workshop 2019, Hill Hotel Iga, Japan, 2019/06/12-14
- S. Takahashi et al., GRAINE project and first results on 2018 balloon-borne experiment, The 36th Internat. Cosmic Ray Conference (ICRC2010), Madison, WI, U.S.A. 2019/07/24-08/01, oral
- H. Rokujo et al., Gamma-ray Imaging Performance of Nuclear Emulsion Telescope in GRAINE-2018 Balloon Experiment, The 36th Internat. Cosmic Ray Conference (ICRC2010), Madison, WI, U.S.A. 2019/07/24-08/01, poster
- S. Aoki for GRAINE collaboration, GRAINE Project: Balloon-borne Gamma-ray Telescope with Nuclear Emulsion, ICMaSS2019, Nagoya University, 2019/11/01-03, oral
- S. Matsuda for GRAINE collaboration, GRAINE2018 : the flight data of multistage shifter in 2018 balloon experiment, ICMaSS2019, Nagoya University, 2019/11/01-03, poster
- M. Oda for GRAINE collaboration, A development of next generation multistage shifter for GRAINE scientific observation, ICMaSS2019, Nagoya University, 2019/11/01-03, poster
- Y. Nakamura for GRAINE collaboration, GRAINE 2018: Performance evaluation of converter by analyzing gamma ray from hadronic interaction, ICMaSS2019, Nagoya University, 2019/11/01-03, poster
- M. Komiyama for GRAINE collaboration, Development of the cylindrical pressurized vessel gondola realizing large observed for GRAINE scientific observation, ICMaSS2019, Nagoya University, 2019/11/01-03, poster

<国内会議>

- 六條宏紀 他 GRAINE collaboration, 気球搭載エマルジョン望遠鏡の γ 線イメージング性能, 日本写真学会年次大会, 千葉大学 西千葉キャンパス, 2019/07/04,05
- 日本物理学会秋季大会, 山形大学, 2019/09/17-20
六條宏紀 for GRAINE coll., GRAINE2018 実験での気球高度における大気ガンマ線の測定
小宮山将広 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年気球実験コンバータ部ガンマ線観測性能
松田菖汰 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年気球実験における多段シフター搭載フィルムのフライトデー

タ解析状況の報告

高橋 覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年気球実験フライトデータ解析状況

小田美由紀 他., 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多段シフターの開発

中村悠哉 for GRAINE coll., GRAINE2018 年気球実験におけるハドロン反応起因のガンマ線を利用したコンバータ性能評価

中村元哉 for GRAINE coll., GRAINE2018: 気球搭載型エマルジョン望遠鏡における時刻付与機構、多段シフター報告 ~フライトデータの時間情報解析~

中村崇文 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年豪州気球実験における姿勢情報と時刻情報を用いたエマルジョン望遠鏡性能評価

- 高橋 覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年気球実験フライトデータ解析状況, X線ガンマ線偏光観測 RG ミーティング, 山形大学, 2019/09/21
- 高橋 覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画と 2018 年気球実験 第 2 回 MeV ガンマ線天文学研究会, 東京大学, 2019/09/26,27
- 中村悠哉 他 GRAINE coll., GRAINE2018 年気球実験の解析状況, 第 4 回宇宙素粒子若手の会秋の研究会, 名古屋大学 ISEE, 2019/10/16
- 大気球シンポジウム, JAXA 相模原キャンパス, 2019/11/07,08
- 中村悠哉 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験におけるコンバータ解析報告
- 松田菖汰 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 多段シフターのフライトデータ解析報告 1
- 中村元哉 for GRAINE coll., GRAINE 2018: 多段シフターフライトデータ解析報告 2
- 中村崇文 for GRAINE coll., GRAINE 2018: 姿勢モニターおよびそれを併せたフライトデータ解析
- 高橋 覚 for GRAINE coll., GRAINE 2018: フライトデータ解析報告
- 青木茂樹 for GRAINE coll., GRAINE 計画: ロードマップと次期豪州気球実験
- 小田美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 次期気球実験に向けた大面積、長時間、高時間分解能を実現する 新型多段シフターの開発
- 小宮山将広 for GRAINE coll., GRAINE 大面積科学観測を実現する長繭型与圧容器ゴンドラの開発状況
- 中村崇文 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年豪州気球実験における姿勢モニターとタイムスタンパーの連携解析によるエマルジョン望遠鏡の性能評価, 画像関連学会連合会第6回秋季大会, 京都工芸繊維大学, 2019/10/31-11/01
- 高橋 覚 for GRAINE coll., 宇宙高エネルギーガンマ線精密観測計画 GRAINE CRC 将来計画タウンミーティング, グランキューブ大阪, 2019/12/20-21
- 青木茂樹 for GRAINE coll., GRAINE 気球搭載型エマルジョン望遠鏡による宇宙ガンマ線観測計画 高エネルギー宇宙物理連絡会タウンミーティング, 東京工業大学田町ビル, 2019/12/26
- 宇宙科学シンポジウム, JAXA 相模原キャンパス, 2020/01/08,09
- 小宮山将広 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年豪州気球実験におけるコンバータ部フライトデータ解析
- 中村元哉 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年豪州気球実験における多段シフターフライトデータ解析
- 小田美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 次期気球実験に向けた大面積、長時間、高時間分解能を実現する

新型多段シフターの開発

- 高橋 覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画と 2018 年気球実験フライトデータ解析
高エネルギー宇宙物理連絡会研究会, 立教大学(新型コロナウイルスのため Zoom 開催), 2020/03/02,03
- 日本物理学会第 75 回年次大会 2019 年, 名古屋大学, 2020/03/17-20(新型コロナウイルスのため現地開催せず)
中村 崇文 for GRAINE coll., GRAINE2018:気球高度における大気ガンマ線の到来方向分析
六條 宏紀 for GRAINE coll., GRAINE2018 実験での気球高度における大気ガンマ線スペクトル測定
中村 悠哉 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年気球実験フライトデータでのコンバーター部ガンマ線観測性能評価
松田 菖汰 for GRAINE coll., GRAINE 計画:時間情報を用いた 2018 年気球実験フライトデータ解析による高多重度イベント評価
高橋 覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画:2018 年気球実験フライトデータ解析報告
小田 美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画:GRAINE 次期気球実験に向けた新型多段シフターの開発

<産業財産権>

- 該当なし

陽子線治療における体内線量分布の計測法の開発

Development of in vivo dose measurement system for proton therapy

研究代表者 歳藤利行・名古屋市立西部医療センター名古屋陽子線治療センター・陽子線治療物理科・係長

研究分担者 木村充宏・名古屋市立西部医療センター名古屋陽子線治療センター・陽子線治療物理科・技師(医学物理)

研究所担当教員 中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・高度計測技術実践センター 素粒子計測部・教授

研究所担当教員 佐藤修・名古屋大学・未来材料・システム研究所・高度計測技術実践センター 素粒子計測部・助教

1. 研究目的

陽子線や炭素線を用いた放射線治療である粒子線治療では、ブラッグピーク付近の線量集中性を活かした副作用の少ない治療が期待できるが、その反面、想定外の飛程の誤差による、重要臓器の放射線障害のリスクを常に伴っている。そのため、患者体内の線量分布を可視化し、それが計画したとおりにあることを検証する技術が望まれており、そのための有力な手法が粒子線照射に伴う即発ガンマ線を検出する方法である。本研究の目的は原子核乾板を用いた単一光子放射断層撮影(SPECT: Single Photon Emission Computed Tomography)システムを開発し、即発ガンマ線の検出により粒子線治療における3次元線量分布を計測することである。

2. 研究内容と成果

平成31年度は、平成30年度に設計、製作した頭頸部治療用SPECT装置を用いて、名古屋陽子線治療センターにおいて陽子線ビームを使った性能試験を行った。それと並行してモンテカルロシミュレーションの手法により、即発ガンマ線の強度分布を計算し、線量分布との比較を行った。

ビーム試験ではスポットスキニング治療室において、エネルギー121 MeV（水中飛程10.5 cm）の陽子線ペンシルビーム（粒子数 6×10^{10} 個）を水槽に照射した（図1）。水槽のまわりは6面の検出器モジュールで囲むことができるようになっているが、今回の試験においては1面のみ原子核乾板を取り付けた。名古屋大学において原子核乾板の現像は完了している。

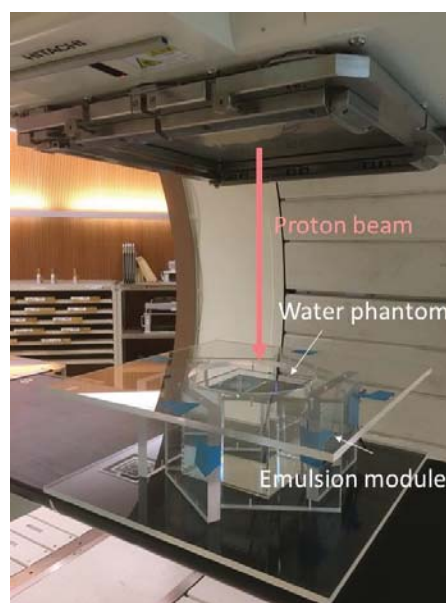


図1.照射実験セットアップ

即発ガンマ線のシミュレーションに関しては、頭頸部治療の臨床データを使用し、Geant4を用いてガンマ線の発生点の分布を計算した。線量分布とはよく一致し、ガンマ線の強度分布が線量分布の推定に有効であることが確認できた(図2)。また、治療期間中の解剖の変化の影響についても評価を行い、照射野内に空洞が生じた場合、その下流側へ過剰な線量が照射される事象を検出できることも分かった(図3)。

今回照射した原子核乾板には10 MeV以上の事象が10万事象程度蓄積されていると期待できる。今後、原子核乾板の解析をすすめ、電子-陽電子対生成事象の検出および線量分布の再構成を目指す。今後は全6面を使った3次元計測への展開および解析の高精度化のために電子線ビームを使った基礎特性の研究を計画している。

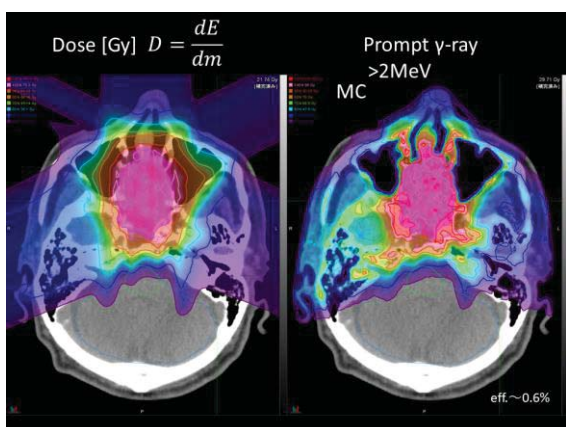


図2. 線量分布(左)とガンマ線強度分布(右)

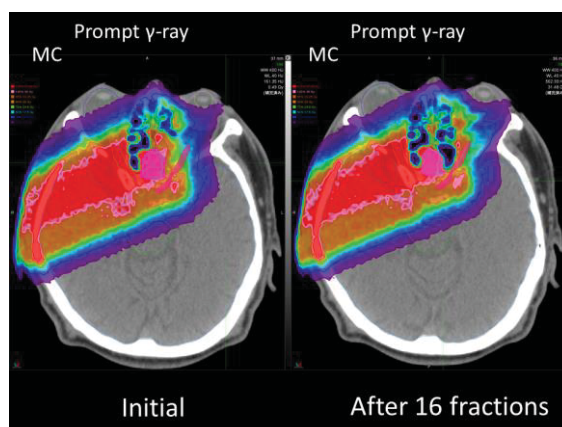


図3.治療期間中の解剖の変化による影響。初期(左)、16回照射後(右)

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし

<国際・国内会議>

- ・ T. Toshito, M. Kimura, O. Sato, M. Nakamura, Single Photon Emission Computed Tomography System using Emulsion to visualize Irradiation Fields for Particle Therapy, International Conference on Materials and Systems for Sustainability, 名古屋大学, 2019年11月1日~3日

<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。

全粒子検索可能な原子核乾板解析による 宇宙線重原子核の自動同定への応用

Applications of nuclear emulsion technologies for identifying cosmic ray nuclei
in generally scanned nuclear emulsion plates

伊代野淳・岡山理科大学・理学部・教授

山本紗矢・岡山理科大学・大学院理学研究科・博士課程 3 年

松川秋音・岡山理科大学・大学院理学研究科・修士課程 2 年

中村光廣・高度計測技術センター・素粒子計測部・教授

佐藤修・高度計測技術センター・素粒子計測部・助教

森島邦博・高度計測技術センター・素粒子計測部・特任助教

1. 研究目的

2018 年宇宙ガンマ線観測実験 GRAINE 計画並びに放射線医学総合研究所の HIMAC 重粒子線加速器にておいて、検出時に電力を必要としない究極の省エネルギー放射線検出器である原子核乾板に重原子核を照射し、原子核乾板高速飛跡読み取り装置 HTS で解析を行うことで、宇宙線重粒子探査の研究を推進し、省エネルギー放射線検出器の発展に寄与する。特に、HIMAC 実験においては、減感した原子核乾板の HTS における性能を評価し、その応用として宇宙線原子核の同定を行った。

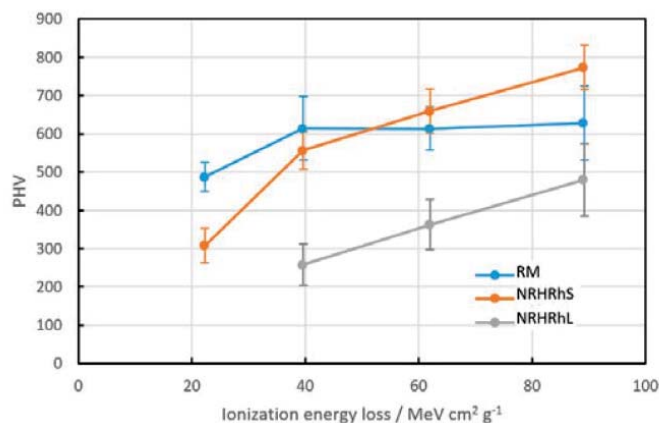


図 1 照射粒子 (Li, Be, B, C) 粒子の電離損失エネルギー量と各原子核乾板での PHV の値。青：通常の原子核乾板, 橙: Rh $2.5 \mu \text{ mol/Ag mol}$, 灰色: Rh $5.0 \mu \text{ mol/Ag mol}$ 。

2. 研究内容と成果

HIMAC 重粒子ビーム照射実験では、ロジウム化合物を原子核乾板に添加し減感さ、重粒子に対する HTS による飛跡認識効率の向上を図った。ロジウム化合物を $2.5 \mu \text{ mol/Ag mol}$ を加えた NRHRhS, $5.0 \mu \text{ mol/Ag mol}$ を加えた NRHRhL 並びに通常の原子核乾板 (RM) を用意し、エネルギー 350 MeV/u の Li, Be, B, C 粒子ビーム照射を行った。乾板中の飛跡認識は HTS で行い、HTS が出力する電離損失量に相当する PHV(pulse height volume)を用いて、核種同定を行った。その結果、図 1 の様に、通常の原子核乾板 RM では、ベリリウム原子核以上の電離損失量では分解能が無く、Rh 化合物を加える

ことで、より重い原子核に対して、PHV による原子核同定が可能であることを示した。この結果については、2019 年写真学会誌に査読付き論文掲載された。

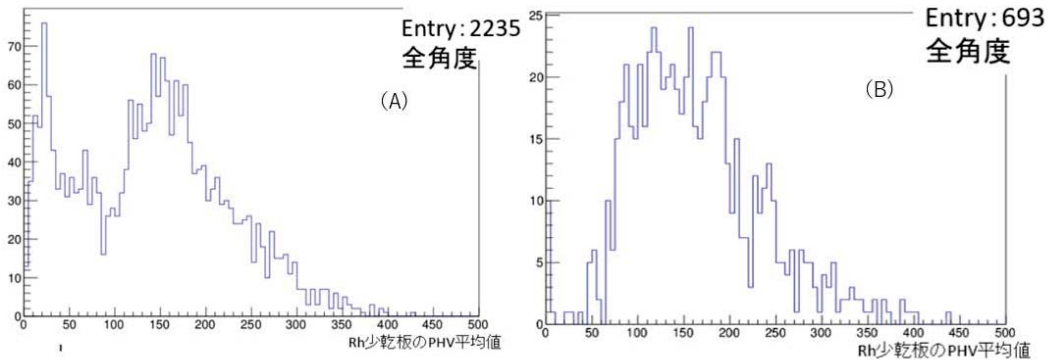


図 2 Rh $2.5 \mu \text{mol/Ag mol}$ 添加原子核乾板の PHV 平均値分布。(A) :ロジウム添加量の少ない原子核乾板を使って飛跡検出をした場合。(B) :ロジウム添加量の多い原子核乾板における飛跡を原子核同定のトリガーとした場合。

また、上記の結果を応用して、2018 年 GRAINE 実験で気球に搭載した減感した原子核乾板の PHV 解析の結果を図 2 に示した。宇宙線原子核 H, He, Li 成分と CNO などの重原子核の弁別が可能となった。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Saya Yamamoto, Shigeki Aoki, Atsushi Iyono, Keita Ozaki, Satoshi Kodaira and Misato Yabu1, "Desensitized Nuclear Emulsion Films for Measuring the Chemical Composition of Cosmic-ray Nuclei", Bull. Soc. Photogr. Imag. Japan., Vol. 29, No. 2: 20-26(2019.12)

<国際・国内会議>

- 伊代野淳 他, "GRAINE2018 オーストラリア気球フライト: 重粒子チェンバーによる重粒子解析", 日本物理学会第 74 回年次大会, 九州大学 伊都キャンパス, 2019 年 3 月 14~17 日.
- 伊代野淳, "GRAINE 計画: 2018 豪州気球実験低感度化原子核乾板による宇宙線原子核観測", 第 33 回固体飛跡検出器研究会, 名古屋大学 ES 館, 2019 年 3 月 24-25.
- Atsushi Iyono et al., "Measurements of Cosmic Ray Nuclei with Balloon-borne Emulsion Gamma ray Telescope Experiments (GRAINE) and with HIMAC Heavy Ion Beam experiments", International Conference on Materials and Systems for sustainability(ICMaSS2019), 名古屋大学, 2019 年 11 月 1 日~3 日.
- Saya Yamamoto et al., "Development of desensitized nuclear emulsion films for exploring the composition of cosmic ray nuclei", International Conference on Materials and Systems for sustainability(ICMaSS2019), 名古屋大学, 2019 年 11 月 1 日~3 日.

<産業財産権>

- 該当なし

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

研究代表者 西藤清秀 奈良県立橿原考古学研究所 技術アドバイザー
 研究分担者 石黒勝己・奈良県立橿原考古学研究所・共同研究員
 長縄直崇 名古屋大学 研究員
 研究所担当教員 中村光廣・名古屋大学・未来材料システム研究所教授

1. 研究目的

過去、現在における都市間の資源配給経路がどのようなネットワークになっていたのかを解明しながら比較する。古代日本において戦争や災害で資源配給経路が途絶えるリスクは現代以上だったと考えられ、一部が切れても機能するようなネットワークを工夫して構築していた可能性がある。ネットワークの特徴量を調べることで未来に達成されるべき資源配給ネットワークを考えるうえでの一助にしたい。特に今回、古代九州における複数の集落遺跡における出土土器量をもとに集落間の関係の深さを定量化し、繋がりを図化した。考古学において古代社会における集落、都市間コミュニケーションの定量的な評価は重要な課題でもあった。

2. 研究内容と成果

共通の出土土器量の和の大きい集落同士はなんらかの関係があると定義する。その仮定のもと、ある種類の土器の出土量の和が特に高い集落同士を結び付けることができる。このようなネットワークは数学的グラフ理論分野においては閾値モデルとして研究されており定量的な解析が可能である。古代九州の集落に関していろいろな土器の出土量(図1)を用いてグラフ化を行うことで集落A~Gに関して図2のような関係図を得た。BからDは直接には結ばれていないがEやFを経由することで結ばれている。各集落ごとの関係の度合いは2者間以外を経由する経路も考えて図のような相対値を得た(値が小さいほど関係が浅い)。これは集落間の線を電気回路の抵抗であるとして、各集落間の抵抗値を測って逆数をとると数学的に同じ評価をしているので、今回は実際に回路を

組んで電圧計で抵抗を測ることで数値を得た。

		土器の形式								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
集落遺跡	A	△		○				△	△	
	B	△	○	△			△	○	△	
	C			○		○				
	D		△			○				△
	E		△	△	△		△	△		△
	F		○		△	△			△	
	G		○			△				

図1 出土土器の割合: ○は△より大きな割合を占める。

3. 結果、展望

作成した図2のネットワークの特徴として、3つの集落で円環を成している箇所が4か所あるなどの特徴が読み取れる。他の地域や時代のネットワークとの比較が今後の課題である。各集落ととの関係の度合いとして図3のような相対値を得た。値が小さなものほど関係が浅い。この値を順列化したのが図4である。

近畿地方の弥生時代の集落遺跡や現代のネットワークについても研究を進めていて共通点や相違点を調べている。また解析結果を多角的に理解するための

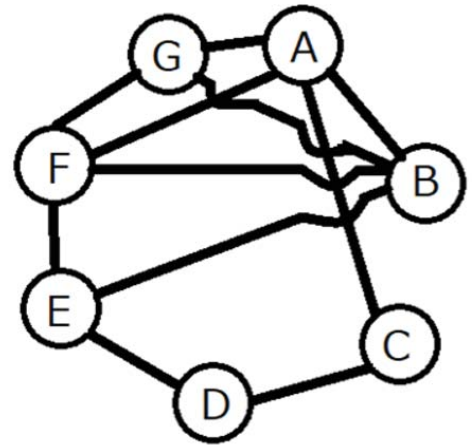


図2 集落A~Dの関係図

文献調査や未発掘古墳のミュオンラジオグラフィによる調査研究も行っている。ミュオンラジオグラフィに関して本年度は箸墓古墳そばに原子核乾板の設置を行いミュオン数データの収集を行った。

	A	B	C	D	E	F	G
A	1.00	0.54	0.22	0.20	0.31	0.54	0.51
B	0.54	1.00	0.35	0.28	0.51	0.66	0.54
C	0.22	0.35	1.00	0.35	0.28	0.25	0.22
D	0.20	0.28	0.35	1.00	0.35	0.24	0.20
E	0.31	0.51	0.28	0.35	1.00	0.45	0.31
F	0.54	0.66	0.25	0.24	0.45	1.00	0.54
G	0.51	0.54	0.22	0.20	0.31	0.54	1.00

【研究成果の公表状況】（

<原著論文>

- 1) 石黒勝己 長縄直崇 西藤清秀

「古代社会コミュニケーションの出土土器量をもとにした評価」『日本文化財科学会研究成果概要集 36』 June 2019

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

<国際・国内会議>

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

- 2) Katsumi Ishiguro Kiyohide Saito 「IcMass2019 Study of cultural properties by the technique of cosmic ray physics」 IcMass2019 Oct 2019

図3 各集落同士の関係の値: 値が小さいほど関係が浅い

関係が深い。			
B-F			
A-B	A-F	F-G	B-G
A-G	B-E		
E-F			
B-C	C-E	D-E	
A-E	E-G		
B-D	C-E		
C-F			
D-F			
A-C	C-G		
A-D	D-G		
関係が浅い。			

図4 関係の度合いの順列。

広視野での高速読み出しに向けた新タイプエマルジョン検出器開発

Development of a new type of emulsion detector for a faster readout

有賀智子・九州大学・基幹教育院・助教

中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

エマルジョン飛跡検出器は、素粒子物理学の発展に寄与してきた粒子検出器の 1 つであり、最も高い位置精度を有する 3 次元トラッキングデバイスである。その強みを生かして、ニュートリノ研究の他、反物質の研究や宇宙線ラジオグラフィーによるアルプス氷河の内部構造のイメージングなど様々な分野での応用を展開している。本研究では、従来よりも 10 倍程度大きなハロゲン化銀結晶を用いた新タイプ検出器を開発し、広視野での高速読み出しやフィルムスキャナーによる簡便な読み出しを可能にすることにより、より大規模な応用や新たな研究を開拓することを目指している。

2. 研究内容と成果

巨大結晶を用いた新タイプ検出器とフィルムスキャナーによる簡易な解析方法の開発は、これまでにないコンセプトで今後のエマルジョン技術の汎用性を高める構想である。本研究で提案する技術開発は、素粒子実験における最先端のニュートリノ研究、地球科学分野における宇宙線ミュオンによるイメージングの大規模または長期的な観測な観測による氷河学の進展、変動のモニタリング、工学応用における中性子イメージングなど、様々な応用につながる。また、特殊な設備を必要としなくなることで、物理や放射線に関する教育などに活用できると考えている。

この構想を生かす研究として、宇宙線ミュオンラジオグラフィーを用いたスイス山岳氷河のイメージングの研究を実施してきた。この手法は X 線検査と同様の原理で、対象とする構造物を透過してきた宇宙線ミュオンを検出して内部構造を透視するイメージング技術である。エマルジョン検出器を用いたスイス・アイガー氷河の内部観測を初めて実施し、その結果が *Scientific Reports* 誌に掲載された [1]。この観測により、氷河の浸食がこれまでに考えられていたよりも標高の高い領域でも起こることが分かった (図 1)。新検出器の開発により、今後このような研究をさらに発展させることにつなげたいと考えている。

[1] R. Nishiyama, A. Ariga, T. Ariga, A. Lechmann, D. Mair, C. Pistillo, P. Scampoli, P. G. Valla, M. Vladymyrov, A. Ereditato and F. Schlunegger, Bedrock sculpting under an active alpine glacier revealed from cosmic-ray muon radiography, *Scientific Reports* 9, Article number: 6970 (2019).

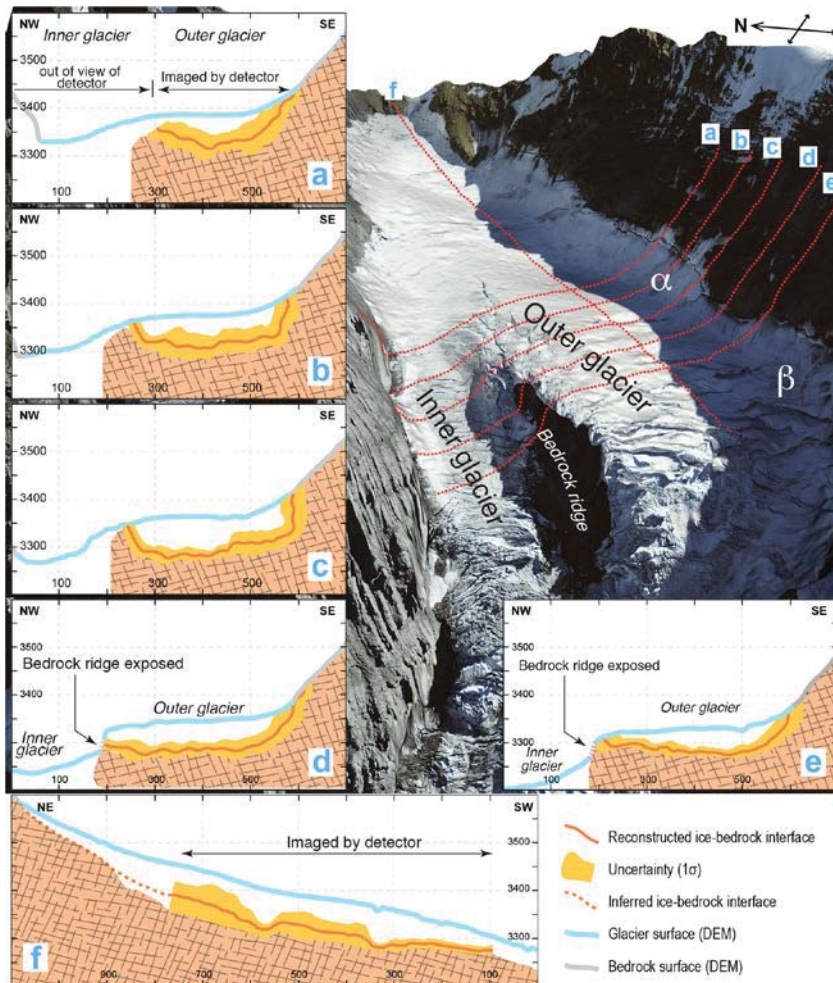


図 1：アイガー氷河内部の岩盤の観測結果。(a)から(e)は流れと垂直、(f)は流れと並行な断面。(出典：[1])

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- A. Ariga, T. Ariga, A. Lechmann, D. Mair, , R. Nishiyama, C. Pistillo, P. Scampoli, P. G. Valla, M. Vladymyrov, A. Ereditato and F. Schlunegger, Steep bedrock topography beneath an active alpine glacier discovered by muon radiography, ICMaSS 2019, Nagoya University, November 1-3, 2019.

陽子線照射場中の超高速二次中性子の測定

Very fast secondary neutron measurements in proton therapy

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

1. 研究目的

本研究は陽子線照射場中で発生する 20 MeV 以上のエネルギーをもつ中性子のエネルギー一分布を原子核乾板検出器で測定することを目的とする。

2. 研究内容と成果

陽子線がん治療は、陽子線が持つブラッグピークの特徴を使い、腫瘍の輪郭に一致する線量分布を作成できる。これにより従来の X 線治療よりも障害発生リスクを低く抑制できる。一方、一次陽子線はガントリーノズルあるいは患者体内で散乱を起こし、中性子や γ 線を発生させる。これらの二次成分は、標的体積外に線量を付与し、二次がんの発生リスクを高める。現在の治療計画システムは一次陽子線の線量分布を正確に計算できるが、二次成分による線量付与は計算していない。

二次成分の散乱を計算するために必要なデータは、荷電粒子によるがん治療の場合、それほど多くない。二次成分は中性子や γ 線から構成されるため、その検出器は粒子を識別する能力が要求される。本研究ではサブミクロンの空間分解能をもつ原子核乾板を用いて、陽子線照射場から発生した二次成分に含まれる粒子の識別を行い、陽子線治療中の二次成分の測定を試みた。

名古屋陽子線治療センターのスポットスキニングシステムとパッシブ照射システムを使用して、陽子線照射を実施した。実験セットアップと検出器の構造を図 1 に示す。厚さ 20 cm の固体水ファントム（京都化学株式会社製）に対し、 $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ の体積中の線量が 1 Gy になるよう陽子線を照射した。二つの照射システムでほぼ同一の線量分布が得られるよう、治療計画装置 VQA（日立製作所）を使用して、照射計画を立案した。

原子核乾板 24 枚を積層した検出器は固体水ファントム後方に設置した。陽子線照

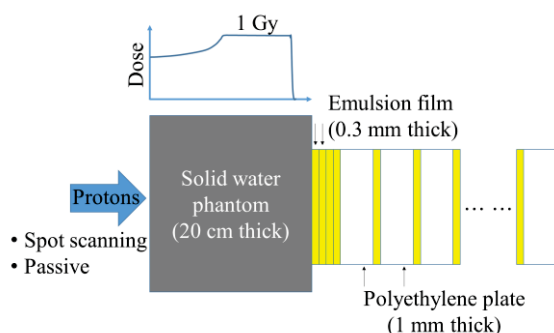


図 1. 実験セットアップの模式図。セットアップ上方のグラフは一次陽子線の線量の深さ百分率。一次陽子線は固体水ファントム中で停止し、二次成分を構成する粒子が検出器に到達する。

射後の乾板は現像液 XAA を使用して、20°Cで25分間の現像処理を行った。

現像した乾板のうち、最上流に設置された乾板の顕微鏡画像を図2に示す。パッシブ照射装置で陽子線を照射した原子核乾板の方が、スポットスキャンニング装置の乾板と比べて、明らかに飛跡数が数倍多いことが

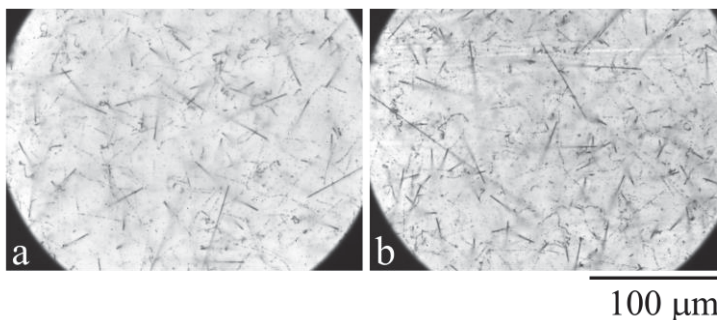


図2. 最上流に設置された原子核乾板の顕微鏡写真。(a) スポットスキャンニングシステムと (b) パッシブ照射システムで照射した場合。

わかる。物質を通過させてビームを成形するパッシブ照射システムは、単色エネルギーのビーム位置とエネルギーを走査して照射野を作るスポットスキャンニングシステムよりも、一桁程度高い強度の中性子を生成すると考えられているが、この結果は予想と定性的に一致している。

名古屋大学物理F研の全自動飛跡読み取り装置HTSを用いて、乾板4 cm x 4 cmの領域をスキャンし、記録された角度 $\tan \theta < 1.5$ の飛跡情報を取得した。読み取った飛跡は、オフラインソフトウェアを用いて接続した。その結果、スポットスキャンニングシステムで陽子線を照射した原子核乾板検出器の前段部を構成する乾板4枚のうち、3枚以上貫通した飛跡 2×10^2 本を得た。現在、パッシブ照射システムを用いて陽子線を照射した検出器について、解析を進めている。

今後、解析を進め、陽子線照射法の違いにより生じる二次成分の違いを明らかにする。また Geant4 シミュレーションを行い、実験結果とシミュレーション結果を比較して、シミュレーションの物理モデルの妥当性について検討する。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし

<国際・国内会議>

- ・ Mitsuhiro Kimura, Toshiyuki Toshito, Hiroyuki Ogino, Yuta Shibamoto, Mitsuhiro Nakamura, and Osamu Sato, "Secondary neutron measurements in proton therapy with nuclear emulsion", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019), Nagoya University, Nov. 2019.

<産業財産権>

該当なし

原子核乾板を用いた粒子検出器における運動量測定技術の高度化

Upgrading of momentum measurement techniques in emulsion-based particle detectors

渋谷 寛・東邦大学・理学部・教授
小川 了・東邦大学・理学部・教授
松尾友和・東邦大学・理学部・科研費臨時研究員
鶴岡千穂・東邦大学大学院・理学研究科・M1 他 10 名
中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
佐藤 修・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

コンパクト・エマルジョン・スペクトロメーター(CES)の研究では、前年度までの欧州原子核研究機関 CERN でのビーム照射実験により、以前の原理検証実験と比べ、広い面積、広い角度範囲で使用可能であることが示された。また、ベース素材としてはポリスチレンフィルム、アクリル板と比べ、ガラス板を用いた原子核乾板がより平面性に優れ、CES 用乾板のベース素材として最適であることがわかった。さらに、CES 構造としては、ロハセル板を低密度スペーサーとして用い、バネで押さえる構造のスタックはロハセル板の厚みが均一ではなく、またバネによる圧力もあり、場所によって小さな歪みを生じることがわかった。そこで今年度は、乾板のたわみ軽減と実験時の扱いやすさ向上を目指して、ガラスベース板の厚さを昨年度の $200\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ に変更した。さらに、より平行度を増した新しい空気ギャップ方式の CES 構造体を製作した。そしてその効果を評価するため、磁場なしの状態での宇宙線照射実験を実施した。磁場がある場合と同様に乾板間の飛跡を接続、再構成すると、磁場がないので飛跡の曲がりはない。その結果、飛跡のサジッタは 0 を中心に分布する。その分布の幅は多重電磁散乱、飛跡位置の測定精度、乾板の歪みやたわみを含むアラインメント精度を反映しており、その値は磁場中に挿入したときと同じで、電荷識別能力や運動量測定精度などの CES の性能は評価できる。ただし、宇宙線には運動量の低い粒子も含まれ、多重電磁散乱によりサジッタの幅を広くしてしまうので、図 1 のように、CES の下に 1mm 鉛板 2 枚を乾板で挟んで積層したエマルジョン・クラウド・チェンバー (ECC) を置いて運動量を測定し、運動量ごとにその値より運動量の低い宇宙線飛跡を除いてサジッタの幅をプロットした。図 2 において、乾板全面、全角度の飛跡で計算したサジッタの幅が黒点、 6cm^2 内の局所的なアラインメント後の $\tan\theta < 0.3$ の飛跡に限って計算したサジッタの幅が青点、多重電磁散乱と位置測定誤差を考慮したモンテカルロ・シミュレーション(MC)の結果が赤点である。局所的なアラインメント後の $\tan\theta < 0.3$ の飛跡に限れば、サジッタの幅は MC とほぼ合うことがわかった。

エマルジョン・クラウド・チェンバー (ECC) 中の多重電磁散乱を用いた運動量評価については、今年度は乾板の使用枚数が多い場合には比較的高い運動量まで測定可能な座標法の検討を行った。その結果、NINJA 実験の解析において使用枚数が 15 枚以上の場合には座標法で運動量を測定することになった。

その際、CERN-PS の 2, 4, 10GeV/c ハドロンビームを照射した OPERA 型 ECC での飛跡データに対し、同じ方法で運動量を測定したところ、ほぼ正しい値となることが確認できた。その結果を図 3 に示す。

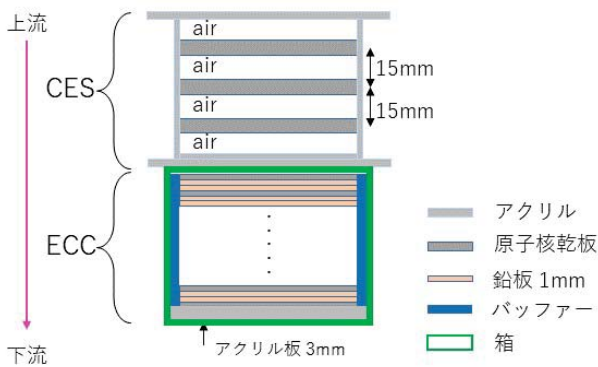


図 1 : 宇宙線照射実験.

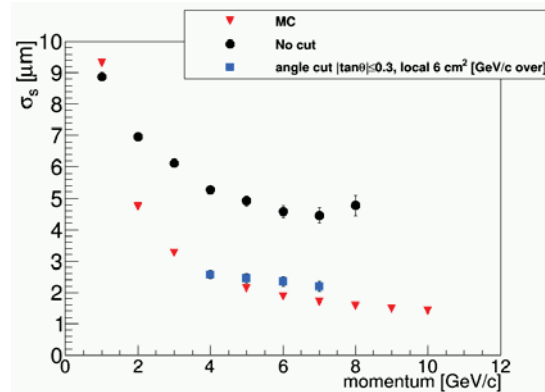


図 2 : サジッタの幅 vs. 運動量.

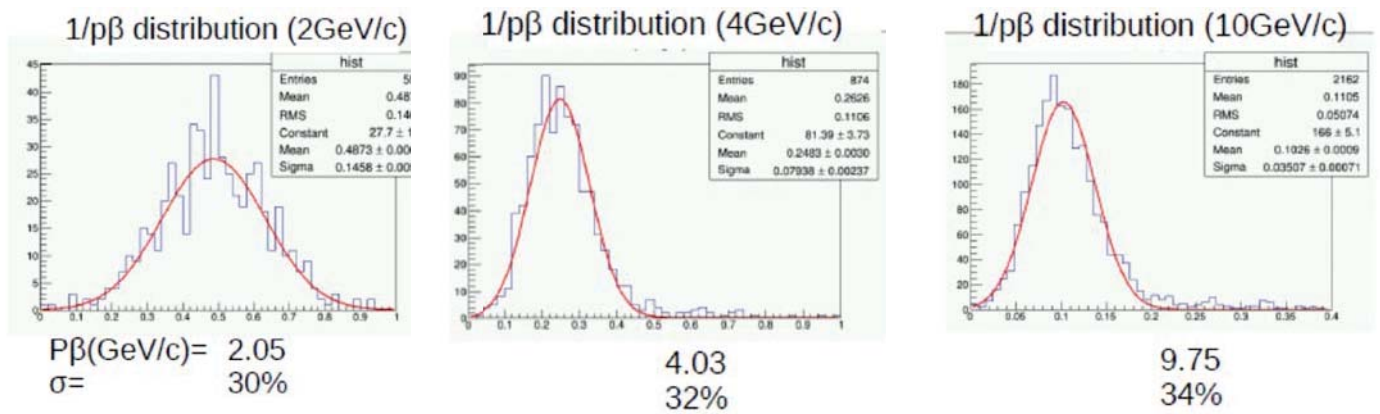


図 3 : 座標法で測定された 2, 4, 10GeV/c ハドロンビームの運動量の逆数 ($1/p\beta$) 分布.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 松尾友和 他, NINJA 実験の鉄 ECC 中におけるニュートリノ反応解析のための基礎的測定, 日本物理学会 2019 年秋季大会, 山形大学, 2019 年 9 月 17 日~9 月 20 日.
- ・ 大島仁 他, NINJA 実験におけるニュートリノ-鉄荷電カレント反応の研究, 日本物理学会 2019 年秋季大会, 山形大学, 2019 年 9 月 17 日~9 月 20 日.
- ・ T. Matsuo et al., Upgrading of momentum measurement techniques in emulsion-based particle detectors, ICMASS (International Conference on Materials and Systems for Sustainability) 2019, Nagoya University, November 1-3, 2019.
- ・ 大島仁 他, NINJA 実験における 1GeV 領域のニュートリノ-鉄荷電カレント反応の測定結果, 日本物理学会 第 75 回年次大会, 名古屋大学, 2020 年 3 月 16 日~3 月 19 日.
- ・ 高木秀彰 他, NINJA 実験における反ニュートリノ - 鉄荷電カレント反応の研究, 日本物理学会 第 75 回年次大会, 名古屋大学, 2020 年 3 月 16 日~3 月 19 日.
- ・ 鶴岡千穂 他, SHiP 実験に向けたコンパクトエマルジョンスペクトロメーターの開発, 日本物理学会 第 75 回年次大会, 名古屋大学, 2020 年 3 月 16 日~3 月 19 日.

He プラズマ照射により生成するタングステンナノ構造の光触媒への応用

Application of nanostructured tungsten fabricated by helium plasma irradiation for photocatalysts

吉田 朋子・大阪市立大学・複合先端研究機構・教授

梶田 信・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

近年、環境中の汚染物質を分解する光触媒が様々な分野へ応用されている。酸化タングステン (WO_3) は可視光照射下で働く光触媒として注目されているが、比表面積 ($1 \text{ m}^2/\text{g}$) が他の光触媒に比べて小さく、更に有機物分解活性が低いという問題点がある。本研究では、W 板に He プラズマを照射して得られる樹枝状ナノ構造を酸化させて、高表面積で酸化還元力の強い WO_3 光触媒を作製することを考えた。具体的には、樹枝状ナノ構造化した金属 W にナノ WO_3 を接合した WO_3/W 光触媒を創製し、紫外～近赤外光照射下で有機物分解反応を実際に進行させることを目的とする。プラズマ照射や酸化処理条件による触媒表面の構造変化を各種分析法により詳細に調べ、光触媒活性と光吸収特性に及ぼす影響を明らかにする。

2. 研究内容と成果

直線型ダイバータプラズマ模擬試験装置 NAGDIS-II を用いて He プラズマ (He^+) を入射エネルギー $65\sim 80 \text{ eV}$ で W 板表面に $5\times 10^{25}\sim 2.5\times 10^{26} /\text{m}^2$ 照射し、樹枝状ナノ構造を形成させた。照射時の試料表面温度は $1300\sim 1700 \text{ K}$ であった。プラズマ照射後の試料を大気中酸化または加熱処理し、表面酸化割合 20%, 35%, 60%, 100% の試料を作製した。これら試料について、光照射下でのメチレンブルー (MB) 溶液 ($10 \mu\text{mol/l}$, 2.0 ml) 分解実験による光触媒活性評価を行った。更に、触媒劣化の原因を解明するために、MB 分解反応前後における試料表面の組成比・酸化状態・構造の変化を XPS 測定および SEM 観察により調べた。

Fig.1 に、Xe ランプにカットフィルターを用いて 1.55 eV 以下のエネルギーの光を照射した時の MB 分解実験の結果を示す。全ての試料が光照射に反応し、分解反応を促進することが分かった。ここで、表面酸化 100% の試料が活性を示したことから、少なくとも WO_3 は活性サイトの一つと言える。一方、W(0) の割合が多い表面酸化 20% の試料や WO_3 の割合が多い表面酸化 100% の試料に比べて、表面酸化割合が増加するほど反応速度が大きくなり、表面酸

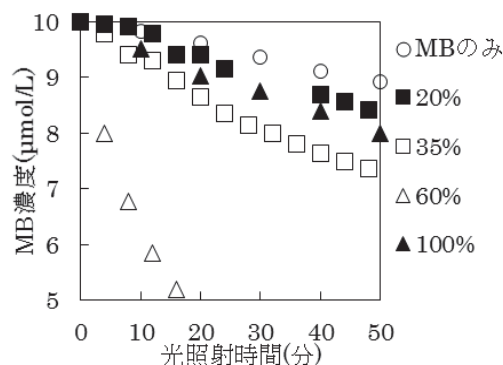
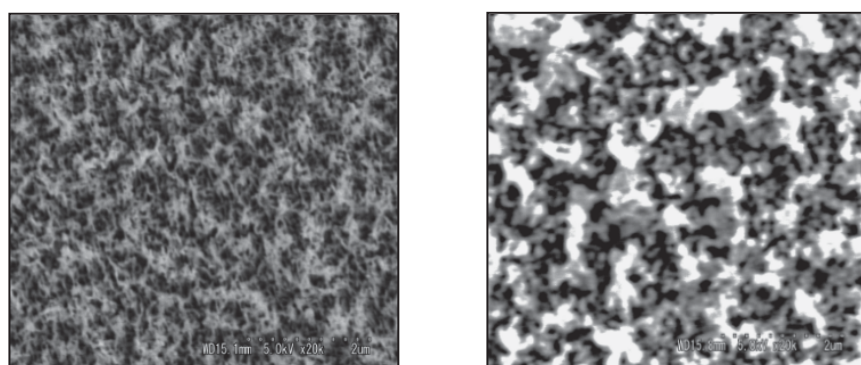


Fig.1 表面酸化割合の異なる各試料の MB 分解活性

化 60%の試料が最も反応速度が大きかった。このことから、W(O)-WO₃界面がもう一つの活性サイトであり、WO₃に比べて高活性であると考えた。

また、WO₃のバンドギャップ 2.5eV よりエネルギーの低い光を照射したにもかかわらず反応が進行したことから、これらの試料は、他の半導体光触媒のようにバンド間の電子励起によって反応が進行しているとは考え難い。He⁺プラズマ照射によってタングステンに樹枝状ナノ構造が形成すると黒色化し、紫外～近赤外光を吸収することから、ナノ構造化した W(O)サイトが光を吸収し、生じた励起電子が WO₃の伝導帯に注入されて MB 分解反応が進行した可能性が挙げられる。この励起電子の移動は W(O)-WO₃界面では効率的に起こるため、MB 分解反応が速やかに起こると推測した。



MB 反応前

MB 反応後

Fig. 2 表面酸化 60%試料における MB 反応前後の SEM 像

しかし、表面酸化 60%の試料は 2 度目の反応を行うと、1 度目の実験に比べて反応速度は著しく低下した。Fig.2 に、MB 分解反応前後における表面酸化 60%試料の SEM 像を示す。MB 分解後の試料表面では樹枝状構造の肥大化または他の物質の吸着が生じていると考えられる。この試料の XPS 測定からは、反応後に W(O)サイトの酸化と炭素の増加が検出された。これらの結果から、MB が W(O)-WO₃界面に化学吸着して次の反応を阻害したり、W(O)サイトが酸化されたことで W(O)-WO₃界面の面積が減少することが推察される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・ Y. Tomita, S. Kajita, E. Yasunaga, T. Yoshida, N. Ohno, H. Tanaka, Fabrication of a nanostructured TiO₂ photocatalyst using He plasma-irradiated tungsten and ethylene gas decomposition, Jpn. J. Appl. Phys., 58 (2019) S44401.

<国際・国内会議>

・ T. Yoshida, K. Komori, M. Yamamoto, C. Tsukada, S. Ogawa, S. Kajita, N. Ohno and S. Yagi, Study on nanostructured tungsten photocatalysts fabricated by helium plasma irradiation, International Conference on Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nov. 1-3, 2019.

<産業財産権>

なし

非接触プラズマ生成過程における中性原子温度の空間変化 Spatial variation of neutral atom temperature in detached plasma generation process

荒巻光利・日本大学・生産工学部・教授
 金森裕也・日本大学大学院・生産工学研究科・M2
 佐々木祐輔・日本大学大学院・生産工学研究科・M1
 松田悠・日本大学大学院・生産工学研究科・M1
 田中宏彦・名古屋大学大学院工学研究科・助教
 大野哲靖・名古屋大学大学院工学研究科・教授
 梶田信・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

非接触プラズマ生成によるダイバータ板への熱輸送制御は、核融合発電の最重要課題の一つである。非接触プラズマは、電離進行プラズマ中の電子およびイオンが拡散しながら中性原子・分子と相互作用することで冷却され、再結合断面積が増加することで生成される。従って、非接触プラズマの生成メカニズムを理解し制御するには、電子・イオン・中性原子の温度の空間変化を明らかにすることが不可欠となる。本研究では、ダイバータプラズマ模擬実験装置 NAGDIS-II (名古屋大学) を用いた非接触プラズマ生成過程の理解を目指し、プラズマ生成部から非接触プラズマ生成部にかけての中性原子温度の空間変化をドップラー分光法によって明らかにすることを目的としている。

2. 研究内容と成果

NAGDIS-II では、放電部で生成されたプラズマがプラズマテスト部を拡散しながら中性原子との相互作用により冷却されることで、電離進行プラズマから再結合プラズマへと遷移している。これまでの共同研究により、分布帰還型 (DFB) レーザーを用いた波長可変ダイオードレーザー吸収分光 (TDLAS) 測定系を開発し、プラズマ中の準安定ヘリウム原子の温度と密度の測定法を確立している。また、プラズマテスト部の複数箇所ですべて同時計測するための測定系を整備した。今年度は、図 1 に示したプラズマテスト部の上流および下流において、TDLAS による準安定ヘリウム原子の温度・密度測定に加えて、レーザートムソン散乱 (LTS) による電子温度・密度測定を行った。

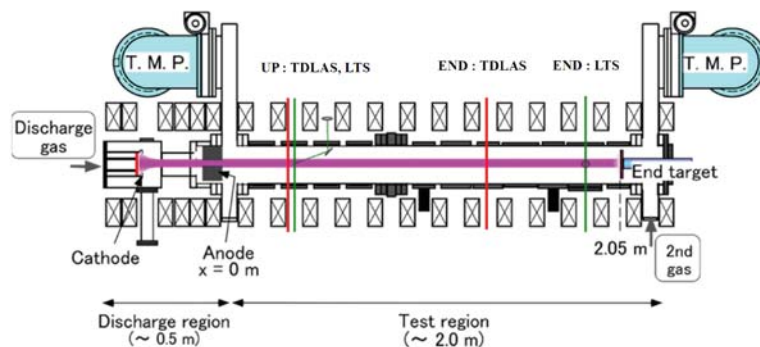


図 1 実験装置.

図 2 にプラズマテスト部の下流で観測された準安定ヘリウム原子の温度・密度および電子密度・温度のガス圧依存性を示す。図 2(a)より、ガス圧力が 7mTorr 近傍より高圧力側で準安定ヘリウム原子の温度が急激に低下するとともに、密度が上昇している様子が確認された。電子については、7mTorr 近傍で温度、密度ともに大きく低下している。このことから、ガス圧が 7mTorr 近傍以上では、電子温度の低下に伴って再結合断面積が増加し、再結合プラズマ状態となっており、電子とイオンの再結合過程により準安定ヘリウム原子が生成されていると考えられる。再結合プラズマ中にプローブを挿入しイオン飽和電流の測定と TDLAS による準安定ヘリウム原子測定を同時に行い、イオン飽和電流の増加タイミングと減少タイミングにおける準安定ヘリウム原子のドップラースペクトルを観測した(図 3)。詳細な検討は今後の課題だが、イオン飽和電流の変化に伴って準安定ヘリウム原子の温度が変化していることが観測された。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 松田 悠, 金森裕也, 鷹野大輝, 田中宏彦, 梶田 信, 大野哲靖, 荒巻光利, 条件付き平均法を用いた吸収分光法による再結合プラズマ中の揺動計測, プラズマ・核融合学会 第 36 回年会, 中部大学(春日井キャンパス), 2019 年 11 月 29 日-12 月 2 日.
- ・ 松田悠, 金森裕也, 鷹野大輝, 田中宏彦, 梶田信, 大野哲靖, 荒巻光利, 「ラングミュアプローブ法とレーザー吸収分光法を用いたプラズマ揺動測定」, プラズマ科学のフロンティア 2019 研究会, 核融合科学研究所, 2019 年 8 月 7-9 日.
- ・ 佐々木佑輔, 金森裕也, 鷹野大輝, 梶田信, 田中宏彦, 大野哲靖, 荒巻光利, 「吸収分光を用いた非接触プラズマ中準安定原子の径方向および軸方向分布測定」, プラズマ科学のフロンティア 2019 研究会, 核融合科学研究所, 2019 年 8 月 7-9 日.

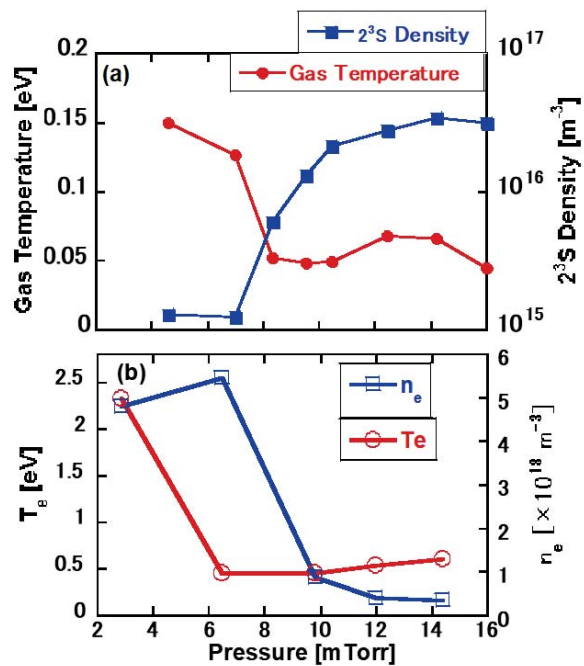


図 2 (a) 準安定 He 原子温度・密度 (b) 電子密度・温度 のガス圧依存性。

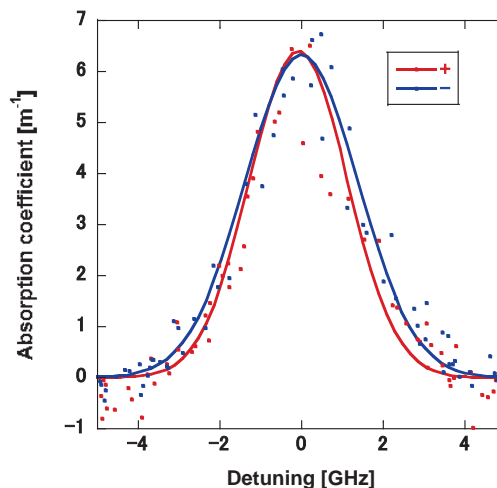


図 3 プラズマ中の揺動に伴う吸収スペクトルの変化。

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

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

保井晃・公益財団法人高輝度光科学研究センター・

分光・イメージング推進室・研究員

池永英司・名古屋大学・未来材料・システム研究所

附属 高度計測技術実践センター・准教授

1. 研究目的

スピントロニクス材料は、高密度記録媒体や低消費電力、かつ、高速、大容量な次世代メモリ等への応用が期待されており、次世代 IT 機器の基盤となる材料である。このスピントロニクス材料を用いた次世代デバイスは、革新的な省エネルギー化の可能性を秘めている。例えば、現在使用されている論理集積回路中のメモリは、データを保持するために常時電気供給が必要であるが、スピントロニクス材料を用いた次世代メモリでは、電子スピンにデータを保持させるため、待機電力を必要としない。したがって、スピントロニクス材料を用いたメモリに置き換われれば、革新的な省エネルギーにつながる。

そのスピントロニクス材料には多様な磁性多層膜が用いられており、その磁気特性を支配するのは、磁性層近傍の磁気モーメントである。しかし、現状その理解は十分でない。これは、埋もれた電子・磁気状態を解析できる実験手法が確立されていないことが主要因である。これを解決する手法の 1 つが、HAXPES が持つ特徴である高いバルク敏感性 [1] を生かした MCD-HAXPES (HAXPES スペクトルの磁気円二色性) 計測である。その特徴は磁性多層膜研究において広く用いられている軟 X 線吸収 MCD 計測に比べ、検出深さが 1 桁大きい約 20 nm であることである。つまり、MCD-HAXPES を用いると酸化保護層等に埋もれた界面の磁性を調べることが可能であり [2]、実デバイス構成に近い材料を解析できる。さらに、化学シフトや価数状態の検出に敏感であり、化学結合状態と磁性を互いに関連付けた解析が可能であるという特徴も有する。

しかし、現状、MCD-HAXPES 計測の適用は、全磁化が小さく、試料付近から発生する漏洩磁場が小さい薄膜試料に限定されている。一方、漏洩磁場が大きいと光電子がローレンツ偏向を受け、計測自体が困難となる。これに対し、我々は HAXPES の高い光電子運動エネルギーが利用し、さらに試料周辺の漏洩磁場を極力低減することでこの困難を克服できると考え、外部磁場下での HAXPES 計測技術の開発を行っている。昨年までに、ネオジム磁石を用いた 0.1 T 固定磁場下での計測に成功した。しかし、スピントロニクス材料の解析ではヒステリシス条件下での計測が必須であり、可変磁場下での計測技術の確立が必要であった。

2. 研究内容と成果

今年度は、小型電磁石を用いた磁場可変でありながら、漏洩磁場の影響を極力抑える機構開発を行った。その機構の概念図を図1に示す。試料着磁に電磁石を用いると漏洩磁場が発生しやすい。そこで、試料着磁用電磁石で発生した漏洩磁場が光電子に与える影響をキャンセルする補正電磁石を有する機構を考えた。また、SPring-8のHAXPES計測で使用している汎用試料ホルダに搭載可能な、電磁石や試料、磁気回路を有する超小型機構とすることで、試料入れ替えを容易にすることを図った。現在、本助成金で購入した電磁場・荷電粒子運動解析ソフトウェアを用いて、上記磁場印加システム設計を続けている。その一方で、ネオジム磁石を用いた固定磁場下の計測では、光電子アナライザの補正電場を利用することで、0.2 T 下での計測に成功した。また、この磁場印加システムを用いた共鳴 HAXPES 計測を試行した(成果公表1)。この共鳴 HAXPES 計測は、従来固定入射エネルギーに限定されてきた HAXPES に対し、元素吸収端近傍でエネルギーを掃引しながら HAXPES 計測を行うことで、元素選択性や軌道選択性をより強化した HAXPES 解析を実現するものである。この共鳴 HAXPES の MCD 計測を行うことで、通常の MCD-HAXPES よりも詳細な磁気モーメント解析が可能になるため、上記開発と並行し開発を行っている。

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

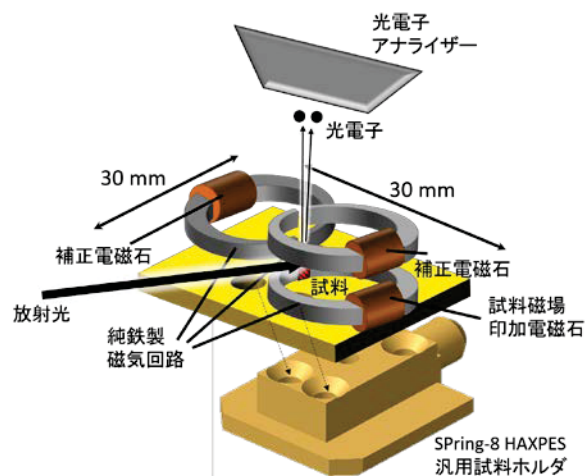


図1: 補正電磁石付き磁場強度可変磁気回路試料ホルダーの概念図

参考文献

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

3. 研究成果の公表状況

<国際・国内会議>

1. A. Yasui, N. Kawamura, E. Ikenaga, M. Mizumaki, S. Tsutsui, and K. Mimura, "Advances of resonant HAXPES in BL09XU of SPring-8 and its applications", 8th International Conference on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, Paris, France, June 2-7 (2019).
2. A. Yasui and E. Ikenaga, "Development of Measurement Technique for Magnetization Distribution at Buried Interface in Spintronics Materials using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019, Nagoya, November 3-4 (2019).

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

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

豊田智史・東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授
横山和司・兵庫県立大学産学連携・研究推進機構・

放射光ナノテクセンター・センター長

池永英司・名古屋大学未来材料・システム研究所・

附属高度計測技術実践センター・准教授

1. 研究目的

申請者はこれまでに軟 X 線を用いた角度分解光電子分光(ARPES)データを線形最小自乗(LLS)法および最大エントロピー法(MEM)によって解析することにより、金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)デバイス薄膜材料界面の深さ方向分布解析を実現してきた[1-3]。本手法を硬 X 線光電子分光(HAXPES)へ技術展開できれば、比較的厚い薄膜に埋もれた多層積層材料界面でも深さ方向分布解析が可能になる。しかしながら、HAXPES では放射光を試料への斜入射によって強度を稼いでいるケースが多く、通常の試料ステージ回転による ARPES 測定ではデータの質(S/N 比)を著しく悪化させてしまう。LLS 法では ARPES データは高品質でなくてはならない。また、MEM ではベイズ統計に基づく事前情報を加味した解析であり、ノイズの影響には幾分強いものの、モデル選択の仕方に人為性が含まれる。そこで、本研究では、HAXPES を用いた ARPES 実験におけるハードウェア的制約を

スパースモデリング法[4]、統計学的手法などの高度情報処理を駆使することによって解決し、有限個かつ強くノイズに埋もれた ARPES データから正しく深さ方向分布を読み解くソフトウェア技術の開発に挑戦する。HAX-ARPES データに加え、軟 X 線~硬 X 線の光エネルギー依存データによる解析も合わせて検討し、ナノ粒子系などの不均一材料の深さ方向分析への応用展開も図る。

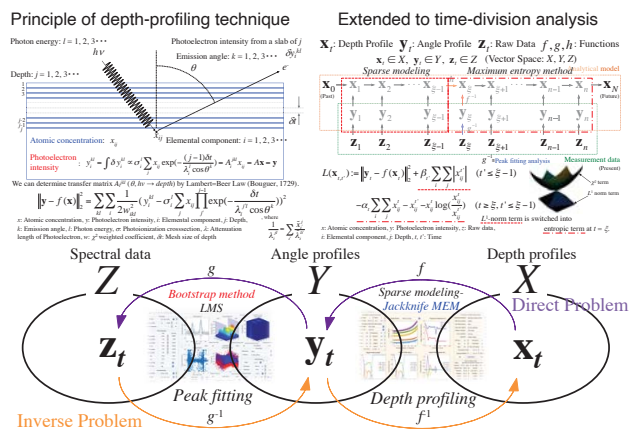


図 1. 深さ方向分布の時系列解析手法の概念図

[1] S. Toyoda *et al.*, Surf. Interface Anal. **40**, 1619 (2008). [2] K. Horiba, Y. Nakamura, N. Nagamura, ST *et al.*, Rev. Sci. Instrum **82**, 113701(2011). [3] S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **120**, 085306 (2016). [4] 豊田他、デバイス界面テクノロジー研究会(2019)。

2. 研究内容と成果

ARPES データを用いた深さ方向分布の時系列解析手法の概念図を図 1 に示す。左上に示すように、広く知られた Lambert-Beer 法に立脚し、マトリクスに依存する光電子の非弾性平均自由行程を基準物質から求めた深さ方向分布の調和平均として記述した。これにより、光電子強度 y は深さ方向分布 x の非線形方程式として記述される。時系列解析への拡張については右上のように示され、スパースモデリングによりモデル化した事前情報を元に MEM 解析によって界面動態可視化を可能とした。下には ARPES スペクトルの生データ z をピークフィッティング解析 GUI により y へ、深さ方向分布解析 GUI により x へと変換するスキームも合わせて示している。今年度は、ピークフィッティング解析においてモンテカルロ法の一つであり重複を許した再標本化法であるブートストラップ法を用いた。加えて、スパースモデリングから MEM 解析の事前情報を求める際に重複を許さない再標本化法であるジャックナイフ法を適用し、これらを既存の解析ソフトウェアへの実装に取り組んだ。特に注意すべき問題点として、時間パラメータ t に応じて MEM における実験(最小自乗: χ^2)項とモデル(エントロピー: S)項のバランスを決めるラグランジュ未定乗数の最適値(α)を逐次決定していく必要性が生じ、これについては、データと事前情報が同時に起こった時の尤度関数を最適値の回りで Gaussian 近似展開から得られる理論式に基づいて決定し、その対応策を講じた。図 2 は本解析手法を多層積層薄膜材料界面である Carbon(5nm)/AlO_x(5nm)/TiO_x(10nm)/SiO_x/Si 基板をモデル試料とし、酸素雰囲気制御下 HAX-ARPES の実験データに適用した結果である。ARPES データをブートストラップ法により 10 回分再標本化した後に、スパースモデリングした結果を 10 回分ジャックナイフ平均化することで、ノイズ起因の揺らぎが抑えられ、積層界面が環境変化に応じて動くような描像が観測された。

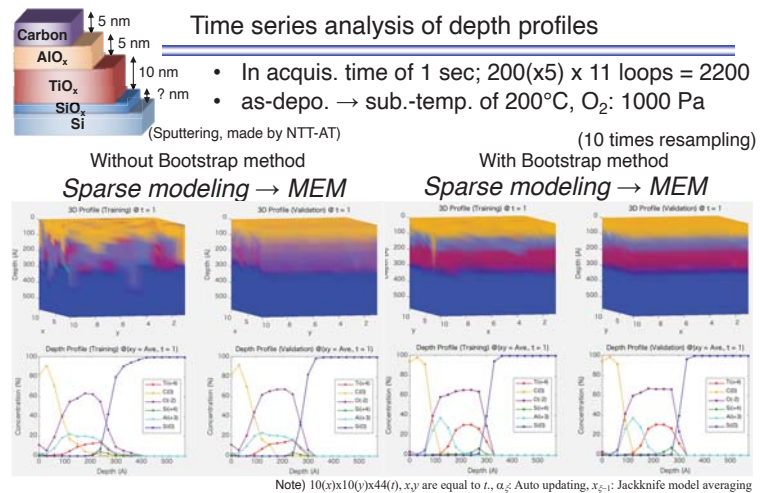


図 2. 多層積層薄膜材料界面の深さ方向分布時系列解析

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- Satoshi Toyoda, Kazushi Yokoyama *et al.*, Time-series analysis of depth profiles in multi-layered stack-film interfaces studied by near-ambient pressure hard x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy, ICMaSS2019, Nagoya University, 2019/11/3.
- 豊田智史, 横山和司他, NAP-HARPES によるゲート積層薄膜界面深さ方向プロファイルの動態計測法の開発, 電子デバイス界面テクノロジー研究会, 東レリサーチセンター, 2020年2月1日.

宇宙線を用いた火山の CT 撮像 CT imaging of volcanoes by using cosmic-ray

宮本 成悟・東京大学・地震研究所・助教
森島 邦博・未来材料システム研究科・特任助教

1. 研究目的

静岡県伊東市に位置する大室山（スコリア丘・単成火山）の CT 撮像の実証観測を行う計画を立てている。山を囲むように原子核乾板検出器を山麓に十数点設置し、医療における X 線 CT 撮像の様にあらゆる方位から山体を貫通し減衰したミュオンフラックスを観測することで、火山山体内部の密度構造を三次元的に明らかにする。

2. 研究内容と成果

I) 2018 年春に回収した 3 箇所の原子核乾板観測器(各々の有効面積 0.01 平米)の解析を更に進めた。マグマ発泡によって噴火排出物内部に形成された空間と、排出物同士が近接するときに見える空隙など全てを含めた平均バルク密度をそれぞれの方向ごとに求めた。

II) 2018 年冬に設置した 8 箇所の乾板観測器(各々の有効面積 0.02 平米)を 2019 年春に回収し、現像を行った。その後高速自動飛跡読み取り装置 HTS により画像データをデジタル化してミュオンの飛跡を再構成した。

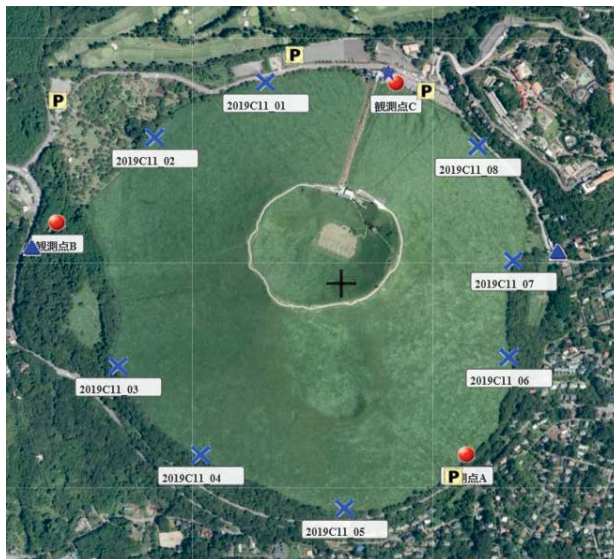


図 1：大室山周辺地図と、ミュオン観測器の位置関係。2018 年春、2019 年春に回収されたものはそれぞれ赤い丸、青い X マークで示されている。

III) 2019 年秋に有効面積を 3 倍に増やした乾板観測器(各々の有効面積 0.07 平米)を 8 箇所新たに設置した。2020 年 4 月に回収予定である。

I) について

図 1 の赤い丸で示される地点に設置した原子核乾板観測器について、Forward/Backward 比を求めることでミュオンの減衰率を観測し、各々平均密度を求めた。その際、圧密効果で深さ方向に密度の変化が現れるかどうか検証した。結果を図 2 に示す。いずれの方向でも深さによる密度の変化は検出されなかった。一方で南東・北北東の平均密度と、西側の平均密度で

想定される誤差以上の密度差が得られた。現在この密度差は何に起因するか検証中である。具体的には主に次の 2 通りの可能性を検証している：A) 見ている立体的な領域が 3

方向ごとに異なるため、溶岩流が西側に流れ出した事象による密度増加をとらえた可能性、B)宇宙線の東西効果の影響が高エネルギーミュオンにも影響している可能性。ただし運動エネルギー1GeVを超えるミュオンが地磁気によって曲げられるときの曲率半径は50km以上になる。

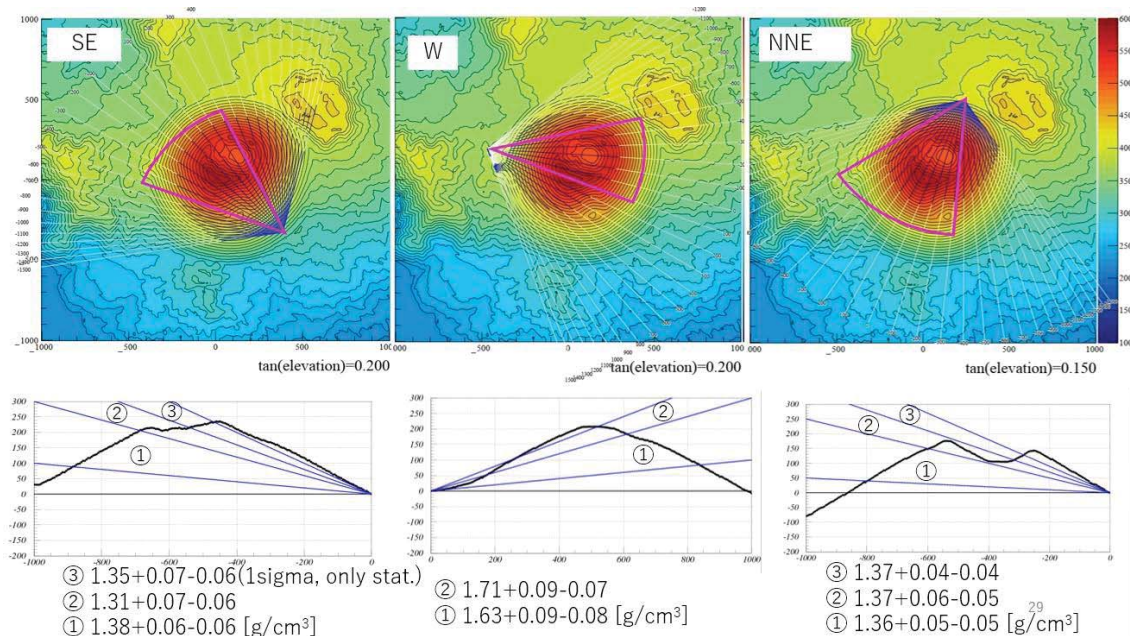


図2：2018年に回収された3方向からの観測結果。上段の図は左から南東，西，北北東に設置した位置と方向を示し，中段は中心方向に沿った地形断面とミュオンの経路が示されている。下段は中段に示された立体角における平均密度値とミュオン統計数による誤差が示されている。

II) について，回収された8箇所の乾板を名古屋大学にて現像した。その後，高速自動飛跡読み取り装置HTSにより乾板に記録されたミュオンの飛跡の画像をデジタルデータ化し，ミュオンの飛跡を再構成した。一枚の乾板でミュオンを検出している効率は90%以上，また角度精度は角度に依存しない方向で3 milliradian程度であり，研究目的を達成するために問題のないクオリティを確保できていることを確認した。

III) について，設置した8箇所の観測器は現在ミュオンの飛跡を蓄積している最中であり，2020年4月に回収した後，II)と同じ流れで解析を行ってゆく予定である。

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞・・・2件

・**宮本成悟**，長原翔伍，森島邦博，中野敏行，小山真人，鈴木雄介，全方位ミュオグラフィによる火山観測：～大室山(静岡県伊東市)における実証計画～，日本火山学会2019年秋季大会，神戸大学，2019年9月25日

・**S. Miyamoto**, S. Nagahara, K. Morishima, T. Nakano, M. Koyama, Y. Suzuki, “Omnidirectional muography for volcanoes : the plan for first experimental proof in Omuroyama, Shizuoka, Japan”, ICMaSS2019, Nagoya(Japan), 2th Nov., 2019.

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

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

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

レーザー駆動イオン加速実験では、高強度レーザーとターゲット物質との相互作用により白色のエネルギースペクトルを有するイオンが加速され、現在では、100 MeV に迫るプロトンの加速が確認されている。しかしながら、イオンと同時に X 線や電子線といったイオン計測においてノイズとなる成分が同時発生するため、特に数十 MeV を超えるイオンの計測には困難な課題が残されている。昨年度、我々のチームでは、レーザー駆動イオン加速実験に原子核乾板を導入し、統計学的に決定した低感度現像条件によって X 線や電子線によるノイズを低減させ、世界で初めてレーザー加速プロトンの計測に成功した。本研究成果は、下記原著論文として発表しており、レーザー加速イオン計測で最も信頼性の高い検出器として用いられている固体飛跡検出器 CR-39 と相補的に用いることで、より信頼性の高い計測が可能であることを示した。

一方で、将来的に発生すると期待される 100 MeV を超えるレーザー加速プロトンについては、計測手法が確立されていない。最も感度の高い CR-39 でも 27 MeV を超えるプロトンに対して感度を示さないため、100 MeV 級のプロトン計測を行うためには十分な厚みの減速材が必要となり、計測体系が大型化してしまう。本研究では、100 MeV を超えるプロトンに対しても十分な感度を示す原子核乾板を用い、原子核乾板と散乱体を

交互に積層した Emulsion Cloud Chamber (ECC)内での、プロトンのクーロン多重散乱量からエネルギーを推定する手法を開発している。

今年度は、プロトンのクーロン多重散乱量に関する基礎的なデータを取得することを目的とし、量子科学技術研究開発機構放射線医学総合研究所の HIMAC において、ECC に 100, 160, 230 MeV のプロトンを照射した。照射後の原子核乾板は、名古屋大学にて現像処理を行い、自動飛跡読み取り装置 Hyper Track Selector を用いて、ECC 各層の原子核乾板に記録されたプロトンの飛跡を読み取り、解析を行った。詳細な解析を継続中であるが、散乱角はエネルギーごとに異なっていることが分かり、低エネルギー粒子ほど散乱角は大きく、高エネルギー粒子ほど散乱角が小さいことが明らかとなった。この結果は Lynch らによって求められた散乱角の経験式に従っている。

次に、散乱量から入射エネルギーを推定するアルゴリズムの開発に着手した。モンテカルロ粒子輸送コードである PHITS を用いて、ECC の体系を再現し、様々なエネルギーのプロトンを入射させた場合のシミュレーションを行った。本研究では、得られた散乱角を Lynch らの式に代入し、入射エネルギーを直接求めるだけでなく、機械学習によって入射エネルギーを客観的に推定する手法を開発したいと考えている。今年度は、サポートベクトルマシンとニューラルネットワークを導入し、PHITS によるシミュレーションについて入射エネルギーの推定を行ったところ、正答率は約 60%となることが判明した。今後、正答率の向上を目指すとともに、開発したアルゴリズムを、実際にプロトンを照射した ECC に適用する。また、得られた結果から改善点を見出し、散乱角による入射エネルギー推定手法を確立させる。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Takafumi Asai, Masato Kanasaki, Satoshi Jinno, Nobuko Kitagawa, Nobumichi Shutoh, Satoshi Kodaira, Tomoya Yamauchi, Keiji Oda, Kunihiro Morishima, Yuji Fukuda, Application of nuclear emulsions for the identification of multi-MeV protons in laser ion acceleration experiments, High Energy Density Phys., 32, 44-50 (2019).

<国際・国内会議>

- T. Asai, M. Kanasaki, S. Jinno, N. Kitagawa, N. Shutoh, S. Kodaira, T. Yamauchi, K. Oda, K. Morishima and Y. Fukuda, Application of Nuclear Emulsions for the Identification of Laser-accelerated Multi-MeV Protons, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS 2019), Nagoya, 1-3, Nov. 2019.
- 浅井孝文, 金崎真聡, 神野智史, 北川暢子, 首藤信通, 小平 聡, 山内知也, 小田啓二, 森島邦博, 福田祐仁, 原子核乾板による 100 MeV 級レーザー加速プロトン計測, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2020 年 9 月 18~21 日.

<産業財産権>

- なし

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

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

1. 研究目的

本研究の目的は、巨大な構造物の内部を非破壊で可視化する技術「宇宙線ミュオンイメージング」を用いた古代メソアメリカ文明のピラミッド型建造物や地下トンネルの内部構造探査技術の開発である。具体的な対象となるのは、建造物内部の墓室や地下トンネルなどであり、従来、発掘調査が主要な実践方法論として採用されてきた。このような方法により得られたデータは考古学研究に置いて貴重な情報を提供してきた一方で、文化財である遺跡の破壊を伴うだけではなく多くの費用と時間が必要とされる欠点も兼ね備えている。

宇宙線ミュオンイメージングは、これまでに、エジプトのクフ王のピラミッド内部探査などに用いられて未知の巨大空間を発見するなどの実績（研究所担当職員の森島）がある。一方で、宇宙線ミュオンイメージングは宇宙線の性質により宇宙線検出器よりも下の領域については可視化出来ない事が問題点である。本研究では、ボーリング孔などを人工的に作りその狭い空間内に検出器を設置してその上部を可視化の対象とすることで、従来は可視化が困難であった領域（地下や遺跡の中心部など）への適用を可能とする技術の開発とその考古学遺跡調査への適用を目指す（図1）。

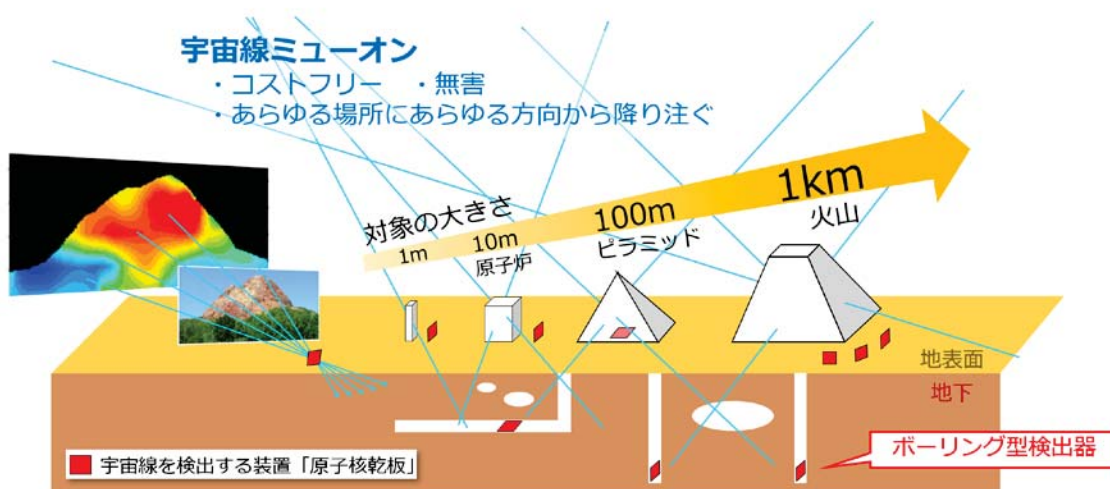


図1. 宇宙線ミュオンイメージングとボーリング型検出器の概念図

2. 研究内容と成果

本研究では、原子核乾板と呼ぶ写真フィルム型の宇宙線検出器を用いた宇宙線ミュオンイメージングの技術開発を行った。

宇宙線とは、超新星爆発などの宇宙の高エネルギー現象起因の放射線であり、地表面にはミュオンという素粒子が常に降り注いでいる。原子核乾板を用いる事でミュオンの軌跡を1ミクロン以下の高い精度で立体的に記録する事が出来る。原子核乾板の検出原理は、銀塩写真フィルムにおける光の感光原理と同じであるために、その検出には電源を必要としない。さらに、その大きさも自由に製作する事が出来る。加えて記録素子である銀塩の大きさ(200nm)により決定される高い空間分解能により1mm以下の厚さで数ミリラジアン(1km先を数mの精度で決定)の方向決定精度が得られる。これらの特徴を生かす事で、ボーリング孔のような狭い空間で機能する検出器を実現できる。ボーリング孔内に設置した原子核乾板は、一定期間の後に回収して現像する。この観測期間中に蓄積した宇宙線ミュオンの軌跡を専用の高速読み取り顕微鏡装置(Hyper Track Selector)により読み出すことで分析が可能となる。この観測期間中も電源を必要としないため、遺跡調査の現場での実用においては大きな利点となる。

今年度は、本技術において重要な基本性能の一つである原子核乾板の放射線耐性の評価を行った。ボーリングのような狭い空間に設置する場合には、その周囲を土壌等に囲まれるため、その土壌環境に由来する放射線の影響を大きく受ける。問題となる放射線の主な成分はガンマ線と呼ぶ高いエネルギーの光であるが、そのガンマ線が原子核乾板中で電子を散乱する事でその電子が原子核乾板中に記録されるためにミュオン観測における主要なノイズとなる。このノイズの量により観測期間の上限が決定される。本研究では、 $0.08\mu\text{Sv/h}$ と $0.18\mu\text{Sv/h}$ の異なる環境に原子核乾板に置いてノイズとなるガンマ線を記録する事でその耐性の評価を行った(図2)。その結果、主にガンマ線の積算量で $100\mu\text{Sv}$ が限界($0.1\mu\text{Sv/h}$ の環境で約40日)であるという暫定結果を得た。実際には、土壌の成分により線種が異なるために、実際の観測環境での評価が必要がある。今後は、このような観点に加えて実際の観測体系を含めた検討を進める。

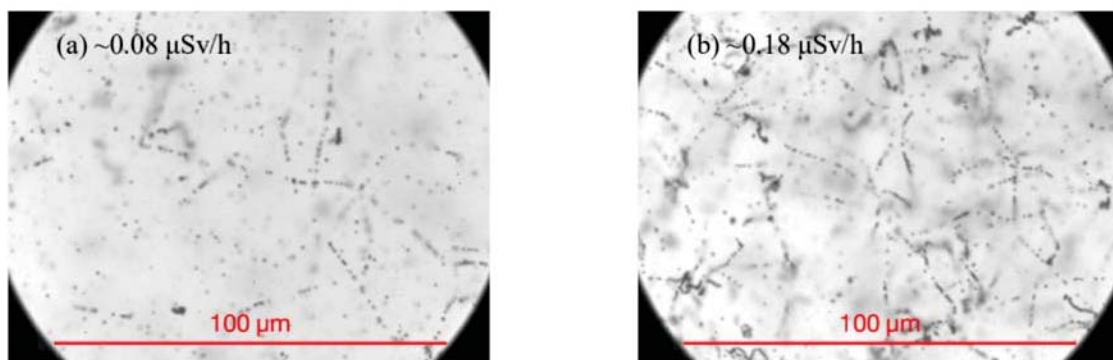


図2. $0.08\mu\text{Sv/h}$ (a) と $0.18\mu\text{Sv/h}$ (b) の環境に置いた原子核乾板の顕微鏡画像

【研究成果の公表状況】

なし

冬期間における小型水車の管理システムの構築 Development of a novel monitoring system for a micro-hydraulic turbine in winter period

池田敏彦・信州大学・工学部・特任教授

岡山朋子・大正大学・人間学部・教授

佐藤栄一・新潟工科大学・工学部・教授

内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

研究代表者の居住地であり、日本でも有数な豪雪地帯である長野県北部の信濃町柏原地区の開水路に 2 台のトレイルカメラ (夜間でも撮影可能) を設置して、30 分間隔で積雪状況の撮影を行った。降雪による雪庇の成長を図 1 に例示する。図 (b) は図 (a) の 4 日後の写真であり、開水路はほぼ雪で覆われている。図 2 は気温上昇による融雪の進行を例示した写真である。開水路上のアーチ形雪庇 (図 (a)) が、6 時間後には融解崩落して、開水路が現れている。2016 年度から継続して 4 年間にわたって積雪状況の観測を行った。降雪量、気温と水温、風況などの気象条件により、開水路上の雪庇の成



図 (a) 開水路上の雪庇



図 (b) 図 (a) から 4 日後

図 1 降雪による雪庇の成長



図 (a) 開水路上の雪庇



図 (b) 図 (a) から6時間後

図2 気温上昇による融雪の進行

長、融解挙動、融雪による増水など様々に変化することがわかった。よって、本開水路は積雪下における小型水車の稼働状況を遠隔から監視できるシステムを構築するための適地である。

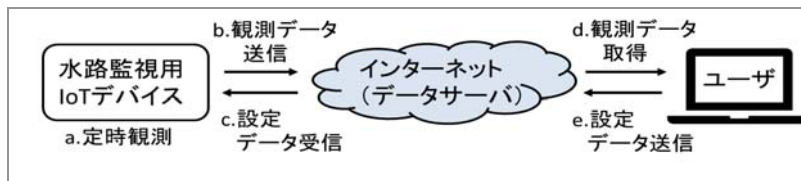


図3 観測データの取得及びデバイスの設定

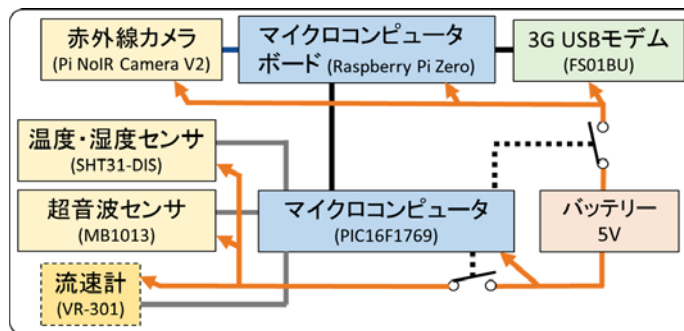


図4 水路監視用 IoT デバイスのハードウェア構成

次に、IoT デバイスを利用した遠隔監視システムの構築を行った。遠隔監視システムの概要を図 3、4 に示す。図 3 は観測データの取得およびデバイス設定、図 4 は水路監視用 IoT デバイスのハードウェア構成である。水路監視用 IoT デバイスにおいて赤外線カメラで撮影した映像、温度・湿度データ及び超音波センサによる水位観測データは、マイクロコンピュータの制御によりインターネット上のデータサーバに蓄積される。ユーザ（データ閲覧者）は、このデータサーバにアクセスすることにより、観測データを取得することができる。また、センサの感度や測定間隔等の調整を行う際にもこのデータサーバを経由して設定データの送受信を行う。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし

<国際・国内会議>

2020年5月開催予定の第5回ピコ水力発電研究会において発表予定

<産業財産権>なし

ピコ水力発電システム導入テキスト開発

Development of textbook for a pico-hydroelectric system introduction

岡山朋子・大正大学・人間学部・教授
池田敏彦・信州大学・工学部・特任教授
佐藤栄一・新潟工科大学・工学部・教授
内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究の背景と目的

国連持続可能な開発目標 (SDGs) が目指す持続可能な地域づくりを実現するためには、地域のエネルギーの利活用が目標のひとつとなっている (目標 7)。特に、環境に良い安全なエネルギーという意味で、再生可能エネルギーの利活用が求められている。一方、日本における再生可能エネルギー利活用については、FIT 法に基づいて発電事業者が利益を得ることのみが推進され、地域において自らのエネルギーとして使用する、いわゆる地産地消エネルギー利活用はどの地域であってもほとんど進んでいない。

そこで本研究は、山形県長井市をモデル地域と位置づけ、長井市のエネルギーとして未利用の極小規模 (出力 1 kW 未満の) ピコ水力に着目し、ピコ水力発電システムの導入を試みる。なお、この一連の導入事業は、関係者との調整や各種手続き、水力ポテンシャル調査、水車の設計と製作、土木工事、設置と運用、各工程における課題と解決方法等について、実験結果や専門家意見に基づいてまとめ、それをもってピコ水力発電導入の為のテキスト開発とすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

開発するテキストには、1 章に事業を始めるにあたって必要な手続きなど、さらに 2 章に実装するべき河川 (水路) の水力ポテンシャル調査実施方法の記載を想定している。そこで本年度は、2 章の水力ポテンシャル調査を実施し、結果や方法の検証を行った。

具体的には、市内 2 箇所の水車設置場所を選定し、それぞれの場所で平成 30 年 10 月 1 日より毎日、長井市の支援と地元の協力者を得て、流量・流速・挙動監視カメラによる水況を記録している。令和元年 9 月 31 日に 1 年分の水況データが得られた。



図 1 吉田製作所前水路



図 2 長井交通前水路



図 3 ナガイ棒



図 4 監視カメラ

この結果より、アナログな流速計測器である「ナガイ棒」の精度を評価するとともに、水力ポテンシャル調査の実施方法をまとめた。

この極小規模の河川において、1年間にわたって連続してポテンシャル調査が実施された事例はない。また、流速系・水深計と同時に、アナログな計測方法である「ナガイ棒」での計測を実施した事例もない。結果は貴重なものであるが、集計して分析したところ、ナガイ棒について以下のことがわかった。

- ・水位の測定精度は高くない

目測で読み取るため、波などや不安定な流れにおいては誤差が大きい

水路床への立て方（場所や、床の環境、垂直なのか斜めか等、目盛りの読み取り誤差

- ・流速 1m/s 以下の流れに対しては、秒速の測定精度は低い

波による水位の盛り上がりと流速による盛り上がりの差が極めて少ないため、読み取りにくいことに加えて誤差が極めて大きくなるため

以上より、ナガイ棒には改良の余地が多くあることがわかった。しかしながら、人力で実施しなければならない一方、非常に安く誰にでも計測できるナガイ棒は、例えば途上国での中山間地などのポテンシャル調査に適していると言える。また、日本においては、中学生や高校生の科学教育ツールとしての利活用も期待できる。

今後は、この一連のポテンシャル調査方法をまとめるとともに、ナガイ棒の改良に取り組みたい。また、他の調査とも合わせて、事業実行可能性調査 (FS) につなげていき、最終的にピコ水力発電システムの導入に向けたテキストを完成させていきたい。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし

<国際・国内会議>

2020年2月21日長井市ピコ・マイクロ水力発電シンポジウムにて発表

2020年5月開催予定の第5回ピコ水力発電研究会において発表予定

<産業財産権>なし

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
 森 賢太郎・信州大学・大学院機械システム工学分野・M1
 渡辺 あかり・信州大学・大学院機械システム工学分野・M1
 高牟礼 光太郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
 内山 知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

世界中で用いられている油圧や水圧など液圧を利用した駆動システムの省エネルギー、高効率化に関する．液圧システムでアクチュエータの速度，方向，力を制御するスプール弁はシステム特性を左右する極めて重要な要素である．スプール弁内部では原理上キャビテーションが発生しやすく，振動，騒音，壊食がしばしば問題となる．キャビテーションには圧力，溶存酸素濃度，スプール開口部面積などが影響するとされているが，開口部形状の影響に関する知見はない．そこで，本研究では，長方形開口部の形状がキャビテーション，騒音に与える影響の解明を目的とする．

2. 研究内容と成果

当該年度はキャビテーション発生形態とオリフィス絞り比との関係評価に注力した．使用した水圧回路および測定部を図 1 に示す．アクリルブロック製の測定部の上流圧，下流圧，水温，流量が制御可能であり，測定部におけるキャビテーション噴流を直接観察できる．測定部からの騒音は精密騒音計で測定した．ポンプユニットなどの騒音の影響を排除するために，測定部および騒音計のマイクロフォンは防音箱の内部に納めた．

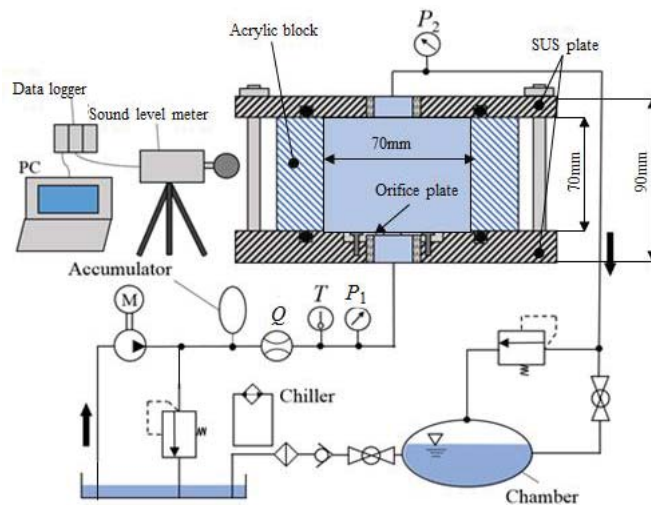


図 1 水圧回路

図2に使用した矩形噴出口を有するオリフィス板の寸法等を示す。噴出口面積は 1.69mm^2 一定とし、縦横比は $AR=1.00, 6.76, 52.0$ の三条件とした。また、オリフィスの絞り比の影響を新たに評価するために、オリフィス板上流側の円形パイプ内部に絞りを設けた。圧力差は $\Delta P=4.00\text{MPa}$ 、下流圧は $P_2=0.02\sim 1.20\text{MPa}$ 、溶存酸素濃度は $5.7\sim 7.0\text{ppm}$ 、水温は $21\sim 22^\circ\text{C}$ である。

図3に圧力-流量特性の測定結果をもとに算出した流量係数の分布を示す。白抜きのプロットはオリフィスプレート上流側のパイプ内径を固定した場合の結果であり、塗りつぶしのプロットは上流パイプ内部に絞りを設けることで絞り比を小さくした結果である。縦横比が小さい条件ほど流量係数が小さい。流量係数は $AR=52.0$ で最大となり、このときの騒音が最小（2019年度成果）である。縦横比が大きい場合ほど噴流の三次元化が抑制されることで縮流が緩和され、キャビテーション閉塞が抑制されるためだと考える。下流圧に対する流量係数の変化勾配は縦横比で異なり、縦横比ごとに現象が異なる可能性が示唆される。絞り比の減少により流量係数が増大する。これも噴出口での縮流の抑制による。下流圧に対する流量係数の勾配は絞り比に依存しないことがわかった。

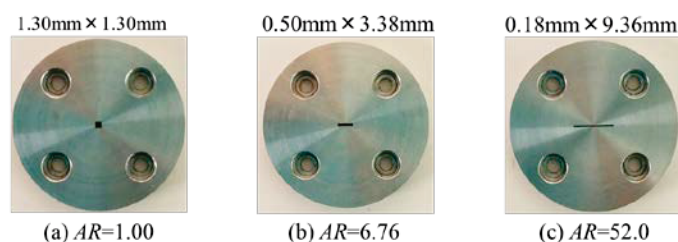


図2 オリフィスプレート

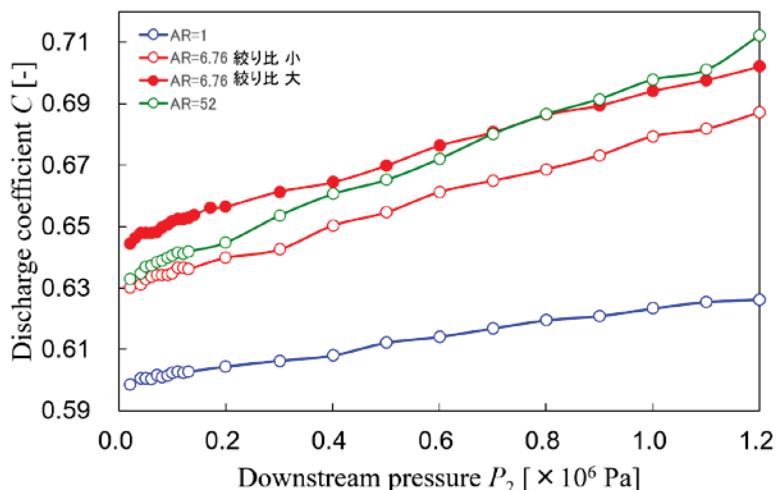


図3 下流圧に対する流量係数の変化

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

・ A. Watanabe, F. Yoshida, S. Iio, T. Uchiyama, K. Takamure, Noise Characteristics of Cavitating Jet through a Rectangular Orifice with Various Aspect Ratio. ICMaSS 2019, Nagoya University, 2019年11月1日～3日.

オンデマンド型相乗り交通システムの動的需要管理と運行最適化手法に関する研究

Study on the dynamic demands management and operation optimization method for customized bus system

劉鏞・大連理工大学・交通運輸学院・教授

陈志举・大連理工大学・交通運輸学院・大学院生（博士）

王江波・名古屋大学・工学研究科・大学院生（博士）

山本俊行・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

In order to promote the service level of customized bus system (CB) and kinds of demand responsive shared transit system (DRSTS), as well as to optimize its operation system, the better understanding on the CB demands and their spatial-temporal evolution is required. Further he operation optimization models should be developed in order to achieve the complex decision-making on bus routing, timetabling and bus deployment.

2. 研究内容と成果

- A better understanding of passenger loyalty toward the CB service will help provide better operation. The urgent and outstanding issue is how to incorporate the unobserved heterogeneity in loyalty—in other words, how to reflect the effects of the frailty to terminate subscription. This study fills the research gap through an empirical study in Dalian, China. Three different survival models are developed to investigate the mechanism of subscription behaviors, among which the shared frailty model considering the unobserved heterogeneity is demonstrated to be the most appropriate. The results indicate that the historical purchase characteristics are the most important to CB user loyalty modeling and forecasting. Males are more sensitive than females to the number of intermediate stations because of the potentially increased uncertainty in waiting time related to the intermediate stations. The heterogenous frailties resulting from the heterogeneity of the perceptible service quality in terms of convenience and efficiency in subscribing/returning tickets and information availability in the progress of the CB system significantly contribute to user loyalty deviations.

- This paper proposes CB demand models to investigate dynamic adjustment, spatial interdependence, and spillover effects using spatial dynamic panel data techniques and a balanced panel dataset over two years. A wide range of variables for factors in terms of 1) quality of service, 2) demographic characteristics, and 3) land use and accessibility, were mined from the operational data and additional geospatial big data sources and fused to explore their direct and spillover effects on CB demand. The key findings of this study provide important

theoretical foundations for potential marketing orientations of the CB service.

- In effect, the customized bus network design (CBND) problem is indeed a complex optimization problem mainly involving request combination (i.e., combining individual requests with similar spatial and temporal characteristics into an aggregate request), request selection (i.e., the choice of requests to be served), route planning, timetable design (i.e., estimating the arrival time at each node), vehicle deployment (i.e., determining the number and type of buses to serve each route), etc. This is what motivated our work to develop a tangible optimization model for the CBND problem with known requests of commuters. Formally, given a fleet of heterogeneous buses, we seek to formulate an integrated model consisting of routing, timetabling, and vehicle deployment, so as to generate a set of demand-oriented bus services to cater for the commuters' requests. Given the travel demand and a mixed fleet of vehicles, a mixed integer linear programming (MILP) model is put forward for the complex decision-making on bus routing, timetabling and bus deployment, with the objective of generating a set of profitable bus services to cater for diverse commuting-trip requests. Due to the NP-hardness of the customized bus network design problem, a branch-and-price method is implemented to exactly solve the model. In addition, a column generation based heuristic algorithm is proposed to seek (near) optimal solutions for large-scale instances. The effectiveness of both the exact and heuristic methods is validated in the numerical experiments.

【研究成果の公表状況】

- Wang, J., Yamamoto, T., Liu, K. Spatial interdependence and spillover effects in customized bus demand: Empirical evidence using spatial dynamic panel models, Submitted to Transport Policy, under the second round review. 2020.
- Wang, J., Yamamoto, T., Liu, K. Key determinants of passenger loyalty to customized bus: An investigation on hazard of users' subscription termination, Trans. Res. Part C: Emerging Technologies. In press. 2020.
- Wang, J., Yamamoto, T., Liu, K. Role of customized bus services in the transportation system: insight from user perspectives. J. of Adv. Transp. Article ID 6171532, 2019.

< 国際・国内会議 >

- Wang J., Yamamoto T., Liu K. Insight on propensity to persistently subscribe customized bus service based on long-term continuous observations, ICMC 2019, Kobe, Japan, 2019, Aug.18-22.

< 産業財産権 >

- 出願状況、取得状況 None

電力用絶縁材料の劣化に関する基礎的研究

Study on Evaluation of Deterioration of Electrical Insulating Material

研究代表者 鈴置保雄・愛知工業大学・工学部 電気学科・教授

研究分担者 古森郁尊・鳥羽商船高等専門学校 電子機械工学科・教授

研究分担者 栗本宗明・名古屋大学・未来材料・システム研究所
寄附研究部門准教授

研究所担当教員 加藤丈佳・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

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、これら電力機器に使用されるポリプロピレンフィルムや架橋ポリエチレンシートの劣化を評価し、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

ポリプロピレン(PP)フィルムを用いた電力コンデンサの長期性能に対する基礎的検討としてボイド中で発生する部分放電(PD)と貫通孔(絶縁破壊に相当)の形成の関係について検討を行うため、愛工大独自の人工貫通孔を形成した PP フィルムを用いた電極系を構築し、名古屋大学の PD 計測システムを用いて PD 特性を観測し、従来試料との比較を行った。今年度は装置の用途拡大に対応した一部の部品変更に伴い、精度や過去のデータとの整合性の確認を行った後、絶縁破壊の兆候が表れる可能性がある PD パルス数を放電電荷量でバンド帯に分け、その経時変化を評価した。

人工貫通孔を形成した試料の 1 サイクルあたりの PD パルス数を観測した結果の例を図 1 に示す。同図は、PD パルス数を 200 pC 幅の放電電荷量でバンド帯に分けたものである。従来の試料の急変動前との類似点は時間経過とともに PD パルス数が単調減少していくことである。異なっている点は大きな電荷帯の放電が少ない、極性差(負>正)が発生することである。従来の試料の急変動開始後との類似点は極性差(負>正)の発生、大きな電荷帯の放電が少ないことである。異なっている点は PD パルス数が単調減少し、大きな急変動が起きないことである。

以上のように人工貫通孔を持つ試料では、従来の試料の変動開始後との類似点も見られるが、対応しない現象もあり、PP フィルムの劣化の状況の差異、ボイド中のガスの違いなどが寄与している可能性が考えられる。また、今回人工貫通孔を形成した試料で

発生した 1 サイクルあたりの PD パルス数の極性差はすべて負>正であったため、球電極側に配置している人工貫通孔を形成した PP フィルムを平板電極側に配置することによって、極性差と電極配置、電界分布との関係について、今後実験的に確認する必要があると考えられる。

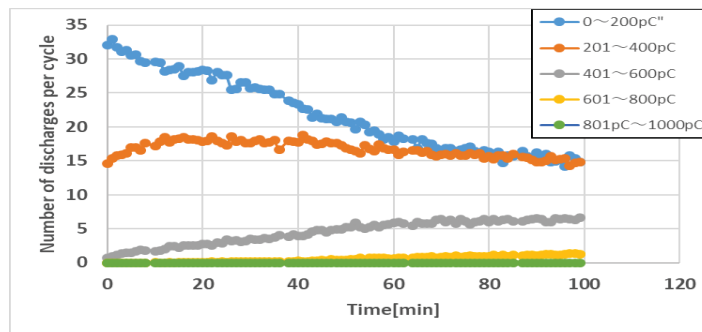


図 1. Number of PD pulses per cycle
(positive 0~1000pC, With artificial through-hole)

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Y. Takemoto, K. Tatsumi, T. Kato, M. Kurimoto, F. Komori, Y. Suzuoki, Y. Sasatani, Y. Sano, S. Hamada, S. Ogura : “A Basic Study for Partial Discharge Characteristic of Oil-immersed Polypropylene Film Capacitor” , International Conference on Materials and Systems For Sustainability (ICMaSS) 2019, Nagoya University, Japan, November 1-3 (2019), A7-P-17 (1203)
- 松田尚輝, 鈴置保雄, 竹元雄大, 巽健太郎, 栗本宗明, 加藤丈佳, 古森郁尊, 佐野侑也, 浜田信吉, 小倉慎太郎, 笹谷幸生 : 「人工貫通孔を形成した電力コンデンサ用 PP フィルムにおける PD 特性」, 第 50 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, 名古屋大学, 9 月 17~19 日 (2019), MVP1-1
- 竹元雄大, 栗本宗明, 巽健太郎, 加藤丈佳, 古森郁尊, 鈴置保雄, 笹谷幸生, 佐野侑也, 浜田信吉, 小倉慎太郎 : 「密閉ギャップ電極系を用いたポリプロピレンフィルム間油ギャップ内の部分放電発光分布」, 第 50 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, 名古屋大学, 9 月 17~19 日 (2019), MVP1-5
- 石黒武志, 下田祐太, 鈴置保雄, 矢田偉士, 古森郁尊, 栗本宗明, 加藤丈佳 : 「画像処理による追加的な電圧印加前後における経年劣化 CV ケーブル 中のボウタイトリーの変化の評価」, 第 50 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, 名古屋大学, 9 月 17~19 日 (2019), MVP3-5
- 竹元雄大, 巽健太郎, 加藤丈佳, 栗本宗明, 古森郁尊, 鈴置保雄, 笹谷幸生, 佐野侑也, 浜田 信吉, 小倉慎太郎 : 「分解ガス吸収量の飽和状態を模擬したポリプロピレンフィルム間オイルギャップにおける部分放電特性」, 令和元年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 岩手大学, 9 月 3~4 日 (2019), 3-B-a2-2
- 竹元雄大, 巽健太郎, 加藤丈佳, 栗本宗明, 古森郁尊, 鈴置保雄, 佐野侑也, 浜田信吉, 小倉慎太郎, 笹谷幸生 : 「ポリプロピレンフィルム間オイルギャップ電極系における部分放電発生特性」, 令和元年度電気学会静止器研究会, 電気学会会議室 (東京), 12 月 20 日 (2019), SA-19-094

電気自動車の非接触型充電システム

Non-contact Charging System for Electric Vehicles

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

1. 研究目的

エネルギー資源の枯渇や二酸化炭素排出量の削減、脱原発の動きから、再生可能エネルギーを活用した電源が注目を集めている。特に住宅用の太陽光発電器(PV)は国内で広く導入されているが、固定価格買取制度(FIT)の買取期間終了や、PV による発電電力価格が電力会社の発電コストを下回るグリッド・パリティを達成する見込みがあることから、住宅内におけるエネルギーの自給自足に関心が高まっている。しかし、一般的な住宅内の電力システムでは PV によって発電された電力は一度 AC 電力に変換され、再び DC 電力に変換された後、そのほとんどが家電や電気自動車(EV)等の直流電力機器で消費されるため利用効率が低減されている。

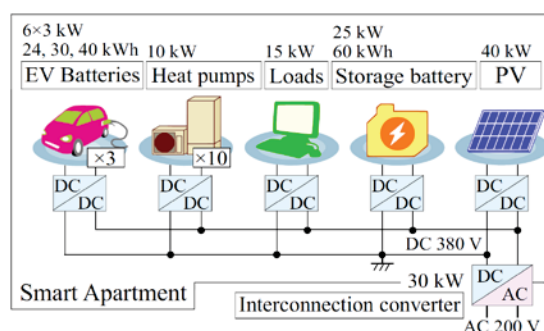


図1 直流給電アパートのシステム構成

表1 自立運転時の制御手法

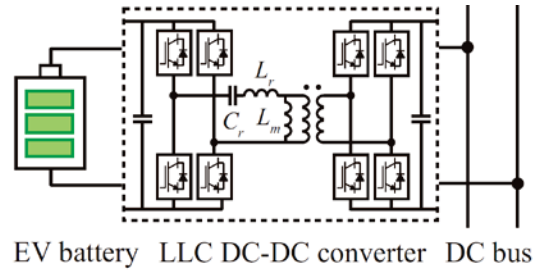
直流母線電圧	制御機器	詳細
$V_{sa} = 390 \text{ V}$	—	母線電圧上限値
$V_{sa} \geq 388 \text{ V}$	太陽光発電機	発電電力抑制制御
$V_{sa} \geq 382 \text{ V}$	ヒートポンプ	ターンオン制御
$V_{sa} > 380 \text{ V}$	EV蓄電池	充電制御
$V_{sa} = 380 \text{ V}$	—	母線電圧基準値
$V_{sa} < 380 \text{ V}$	EV蓄電池	電力供給制御
$V_{sa} \leq 378 \text{ V}$	ヒートポンプ	ターンオフ制御
$V_{sa} = 370 \text{ V}$	—	母線電圧下限値

そこで本研究では、380Vの直流給電線を有するスマートアパートを提案し、電力変換効率の改善とアパートの自立運転について検討する。提案するシステム構成とエネルギーマネージメント手法により電力損失低減と緊急時の自立運転を達成し、PV 発電電力の利用効率および電力供給の信頼性を改善する。提案手法の有効性は MATLAB/Simscap Electrical によって検証される。

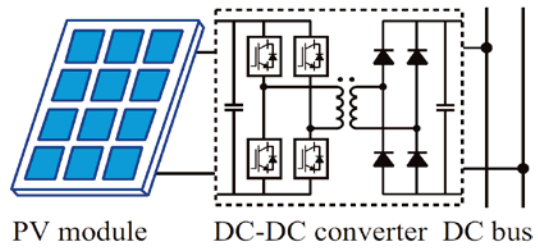
2. 研究内容と成果

《研究概要》 検討するスマートアパートのシステム構成を図1に示す。スマートアパートは太陽光発電器、連系コンバータ、ヒートポンプ、電気自動車、負荷、定置型蓄電池を有し、戸数は10として想定される。また、変換損失低減のため380Vの直流給電線を有する。通常運転時においてスマートアパートは連系コンバータにより200Vの交流

配電系統に接続されるため、連系コンバータが直流給電電圧維持を行う。一方、配電系統の故障等によりスマートアパートが自立運転を行う際は連系コンバータを使用できないため、EV 蓄電池やヒートポンプを制御することで直流給電電圧の維持を行う。これらの可制御機器は表 1 に示す制御手法に従い運転される。自立運転の EV 蓄電池には Droop 制御が適用されるが、供給電力過多の場合は太陽光発電器にも疑似的な Droop 制御が適用される。上記の制御手法を適用する EV 充電システムおよび太陽光発電システムのシミュレーションモデルを図 2, 3 に示す。



EV battery LLC DC-DC converter DC bus
図 2 EV 充電システム



PV module DC-DC converter DC bus
図 3 太陽光発電システム

《シミュレーション結果》 シミュレーションでは系統接続モードと自立運転モードにおけるシステムの運転について検証した。図 4 に示す直流給電電圧は系統接続モードにおいて 380V を維持するが、自立運転モードでは Droop 制御に切り替わるため電圧が変動する。図 5 に示す PV 出力電力から自立運転時に疑似 Droop 制御に切り替わり直流給電電圧が維持されることが確認できる。図 6 は EV の充電電力であり、系統接続時には 3kW 一定で充電を行い、自立運転モードでは Droop 制御を行うことが確認できる。以上のシミュレーション結果より電気自動車を有するスマートアパートの電力損失低減と系統接続モードおよび自立運転モードにおける安定運転を確認した。

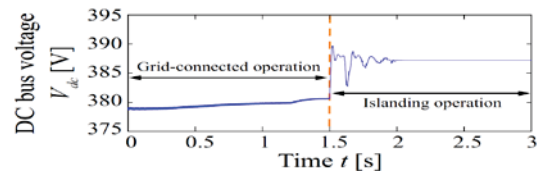


図 4 直流給電電圧

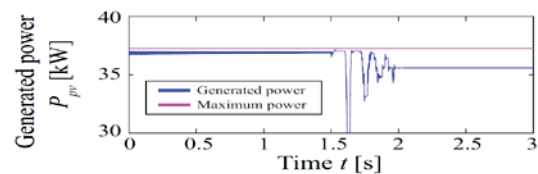


図 5 太陽光発電電力

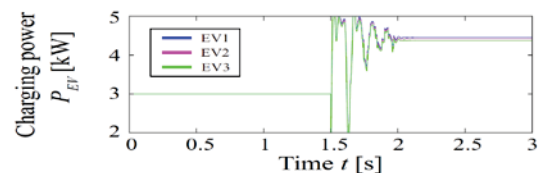


図 6 EV 充電電力

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

又吉 秀仁, 千住 智信, 加藤 丈佳, 「電気自動車を有するスマートアパートのエネルギー管理手法」, 令和元年電気学会電力・エネルギー部門大会論文集, P69, 123-124, Sep. 3-6, 2019.

Hidehito Matayoshi, Tomonobu Senjyu and Takeyoshi Kato "An Energy Management Scheme for a DC Smart Apartment with Electric Vehicles", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019, A7-P-3 (1097), Nagoya University, Nagoya, Japan, November 1-3, 2019.8, 2018.

＜産業財産権＞

出願予定はない。

多孔質セラミックを用いた低タールバイオマスガス化 プロセスの開発

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

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

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

本年度は研究の第一段階として、アップドラフトおよびダウンドラフト固定床を交互に稼働しうる小型ガス化装置を新たに設計・試作し、当該装置のガス化特性について評価した。

ガス化装置はガス化を行う反応塔とガス中のタールを吸着・熱分解を行う改質塔の二つの固定床ガス化炉によって構成される (Fig. 1)。試料である木質ペレットを各塔 2 kg 充填し、反応塔下部よりガス化剤である空気を 5 L/min 流入する。反応塔では燃焼、熱分解によって生成されたガス

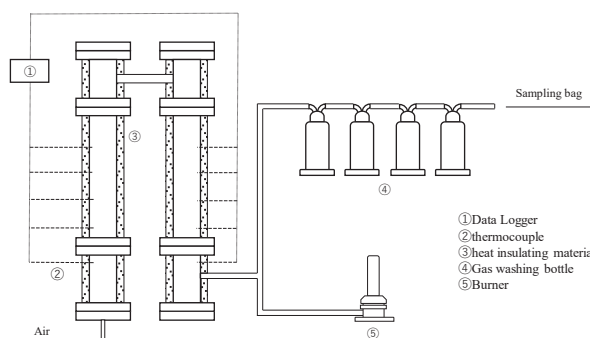


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

はタール（液分）を多量に含み改質塔のバイオマスを通過する。その際、バイオマスのみならず多孔質材料を混合することでタール分は吸着され、さらに高温域に到達した際に熱分解されることで、タールフリーのガス化ガスを生成することが可能となる。反応塔の反応が十分に発達したのを確認したら加熱及び空気供給方向を改質塔に切り替える。生成ガスはサンプリングバッグにて収集し、余剰ガスは燃焼処理をする。サンプリングの際、4本のインピンジャーとガスフィルターにてタールをキャッチし、ガスの組成分析はガスクロマトグラフ (GC-8A 及び GC-2014, 島津製作所) にて行う。

一塔のみを用いてアップドラフト条件で実験を行った結果、多量のタールが反応炉外に排出される状況が確認された。一方、一塔目で得られた生成ガスを二塔目の未加熱バイオマス層に通過させると、大半のタールはバイオマスへ吸着し、炉外への排出は抑制されることが実験結果から明らかとなった。

Fig. 2 に反応塔の温度の時間変化を、Fig. 3 に各採取時におけるガス組成変化をそれぞれ示す。なお、ガス採取は Fig. 2 の破線で示した時間に実施している。酸化層となる層高 50 mm では温度が 500 °C 近傍で定常状態となった。定常状態に到達後、約 250 °C となる層高 300 mm 近傍でガス化が支配的であると考えられる。運転切り替え後のサンプル 4 の成分は N₂ が 49.0 %、H₂ が 8.3 %、CO が 15.3 %、CH₄ が 5.3 % であった。供給した空気内の O₂ がすべて酸化反応に使用されたと仮定すると、1 min あたり 1.13 g の木質ペレットが酸化反応し、単位時

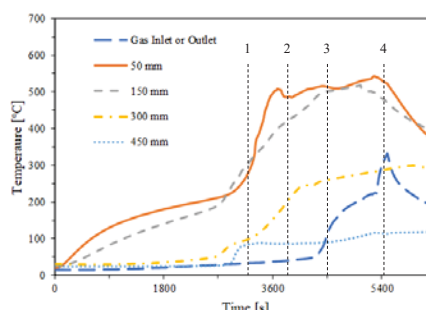


Fig. 2 Temperature properties in the riser

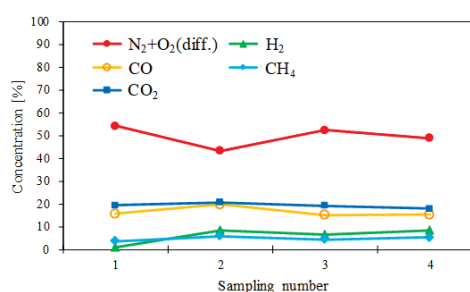


Fig. 3 Produced gas compositions

間あたりに燃焼によって発生する発熱量は 331.27 J/s (低位発熱量基準) と試算される。一方、生成ガス発熱量についてはガス化ガス中の O₂濃度を 0 として計算すると、生成ガスが有する発熱量は 642.97 J/s となり、外部加熱量 (200 W) を考慮しても燃焼熱量以上の発熱量を得ていることが分かった。当該装置では相当量の放熱損失を考慮する必要があり、その点を鑑みても現状では熱的な定常状態には到達しておらず、装置断熱性能の向上も含め今後さらに改善する予定である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 特になし

<国際・国内会議>

- ・ Yuya SAKURAI, Yuji SAKAI, Jun KOBAYASHI, Effect of AAEMs on Pyrolysis and Gasification of Different Species of Wood, ICMaSS 2019, Nagoya Univ., Japan, Nov. 1-3 2019.
- ・ Jun KOBAYASHI, Hiroyuki KATSUMATA, Hideki Murakami, Naoki KUBO, Hajime IIDA and Ichiro NARUSE, Characteristics of exhaust heat recovery by catalytic reforming using mixture of fuel and exhaust gases, ICMaSS 2019, Nagoya Univ., Japan, Nov. 1-3 2019.

<産業財産権>

- ・ 特になし

有機エアロゾル計測のための DC パルスグロー放電プラズマ を利用した直接質量分析法の構築

Direct analysis in dc pulse glow discharge mass spectrometry
for atmospheric particulate organic aerosols

布目 陽子・広島大学・大学院統合生命科学研究科・助教
成瀬 一郎・名古屋大学・システム創成部門・教授

1. 研究目的

近年、健康に有害な影響を及ぼすとして PM2.5 などの大気浮遊粒子状物質（エアロゾル）が注目されている。大気中には人為起源や自然起源の揮発性有機化合物（VOC）や半揮発性有機化合物（SVOC）が存在しており、これらは光化学反応による酸化によって二次生成有機エアロゾル（SOA）へと変化することが知られている。そのため、SOA の生成前駆体の一つである VOC をリアルタイムに計測することは大気中のエアロゾルの削減対策に有効である。本研究では、申請者らが考案した同軸型ホローアノード・ホローメッシュカソードから構成されるイオン源（ソフトプラズマイオン源：SPI 源）を質量分析計（MS）と組み合わせた SPI-MS を用い、VOC の直接計測技術の構築を行う。本年度は、本システムの精度評価のため、定量分析法における検出限界、定量下限等について評価し、さらに重水素化溶媒を用いてイオン化反応を検討する。

2. 研究内容と成果

VOC の中でもアルカン類は、石油に由来する燃料の利用による蒸発／燃焼プロセスにより発生し、SOA の原因となっている。本研究では、基礎的知見を得るため、*n*-アルカン（*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン）を測定対象化合物とした。測定条件は圧力 3.0 kPa、電流 35 mA、試料割合 1.6%、周波数 3.0 kHz、デューティー比 50% とし、放電ガス（キャリアガス）には室内大気を用いた。

*****非公開箇所*****

n-アルカン類をイオン化すると、 $[M+O-3H]^+$ ($[M+13]^+$) というユニークなイオンが検出される。本イオン化反応を検討するため、*n*-ヘプタンの重水素化溶媒（*n*-ヘプタン- d_{16} ）を用いてマススペクトル測定を行ったところ、 m/z 126 の位置に $[M+10]^+$ に相当する分子イオンピークがベースピークとして検出されたことから、このイオンは、 $[M+O-3D]^+$ と考えられた。 $[M+O-3H]^+$ 生成におけるイオン化反応は、分子 M から酸素分子イオンによるヒドリド引き抜き反応によりカルボカチオン ($[M-H]^+$) が生成され、さらに脱水素反応を受けて共鳴安定化したアリルカチオン ($[M-3H]^+$) を生成し、最後にオゾンにより酸化されることにより、プロトン化したケトン体 ($[M+O-3H]^+$) が生成すると提案した。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Yoko Nunome, Kenji Kodama, Yasuaki Ueki, Ryo Yoshiie, Ichiro Naruse, and Kazuaki Wagatsuma: Direct analysis of saturated hydrocarbons using glow discharge plasma ionization source for mass spectrometry, *Talanta*, 204: 310–319, 2019.

<国際・国内会議>

- Yoko Nunome, Kenji Kodama, Yasuaki Ueki, Ryo Yoshiie, Kazuaki Wagatsuma, and Ichiro Naruse: "Glow discharge plasma mass spectrometry for direct analysis of saturated hydrocarbons", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS 2019): Nagoya: Nov. 2, 2019.
- 布目陽子、児玉憲治、植木保昭、義家亮、成瀬一郎、我妻和明、パルスグロー放電プラズマを用いたアルカンの直接質量分析、第79回分析化学討論会、北九州国際会議場&AIM、2019年5月18～19日

<産業財産権>

- なし

ガス切替式 CLP 装置を用いた CO₂ からの CO 製造 CO production from CO₂ with a gas switching type CLP equipment

小林 信介・岐阜大学・大学院工学研究科・准教授

成瀬 一郎・名古屋大学 未来材料システム研究所 システム創生部門・教授

1. 研究目的

CO₂ 排出による地球温暖化の問題から、CO₂ を原料として化学原料として利用可能な CO を製造するプロセスが注目されており、現在高効率で CO 変換可能な様々な触媒が開発されつつある。その一方で CO 変換を実現するための装置・プロセスの開発はほとんど進んでいない。報告者は昨年まで高効率で水素製造可能なケミカルルーピングプロセスを実現するため、ガス切替式の Redox 一体型水素製造装置の開発を行っており、当該装置により高効率で水素を連続的に製造可能であることを確認している。これまでは Redox 一体型反応装置を用いてメタンにより固体酸素担体を還元させ、還元した酸素担体により水蒸気を還元することにより水素製造を行っていたが、逆ケミカルルーピングプロセスを構築することにより CO₂ の CO 還元が可能となる。

そこで本年度は、これまで酸素担体として用いてきたカルシウムフェライトを逆ケミカルルーピング反応に適用し、逆ケミカルルーピング反応におけるカルシウムフェライトの酸化・還元挙動および反応速度を明らかにした。

2. 研究内容と成果

当該研究では、酸素担体としてカルシウムフェライトを用い、カルシウムフェライトの H₂ および CO₂ に対する反応性を評価するため熱重量分析装置(TG)を用いた。カルシウムフェライト試料は粉末状の Fe₂O₃ と CaO をそれぞれ 80、20 wt% を混合させた後、空気流通下 1473 K で 4 時間煅焼させることで作製している。得られたカルシウムフェライトは 20-53 μm に分級し、反応実験に用いた。反応実験では酸素担体に対して H₂ あるいは CO₂ を交互に流通させ、反応温度および反応ガス濃度がカルシウムフェライトの酸化・還元挙動に与える影響について評価を行った。反応温度は 873-1223 K とし、N₂ と CO₂ の流量を調整することにより CO₂ 濃度を 10、20、33、50、67% に変化させた。また、Redox サイクルを繰り返すことでカルシウムフェライトの耐久性についても評価を行っている。試験後には SEM による表面観察および XRD を用いた構造解析も実施した。当該報告書においては酸化・還元反応における反応温度がカルシウムフェライトの反応挙動および反応速度に与える影響について報告する。

Fig.1 (A)、(B)に H₂ 濃度 67% の時の 1073-1223 K および 873-1023 K における還元時重量変化率 W を示す。重量変化率 W は、カルシウムフェライト重量を初期重量で除すことにより算出を行っている。H₂ によるカルシウムフェライトの還元反応では反応温度に関わらず重量変化率 W はおおよそ 0.78 に収束しており、カルシウムフェライト中の Fe の約 90% が還元されていることが明らかになった。その一方で反応速度 (時間に対する重量変化率) は反応温度により大きく異なっており、温度が高くなるとともに反応速度が速くなる傾向が見られたが、反応ガスの拡散律速により 1023 K 以上においては反応速度の差が見られなくなった。

Fig.2 (A)、(B)に CO₂ 濃度 67% の時の 1073-1223 K および 873-1023 K における還元時重量変化率 W を示す。1073-1223 K における重量変化率の傾向には大きな違いが見られず、いずれの反応温度においても約 20 分で 0.98 となっていた。そのため CO₂ による還元では Fe₃O₄ まで酸化され、また反応速度の違いがないことが分か

った。その一方で 873-1023 K では 1073-1223 K 見られた反応挙動とは全く異なった挙動が観測されており、また反応温度により反応速度も大きく異なっていた。1023 K では急激な重量増大が見られ、その後減少し、最終的には高温条件と同様に Fe_3O_4 の状態になった。一方 973 K 以下の反応

においては反応時間とともに重量変化率が增大し、酸化時重量変化率 W は 1.0 を大幅に超えている。この反応は還元担体に含まれる CaO が CO_2 と反応することで CaO 炭酸化反応が進行したためであると考えられる。 CaO が CO_2 と反応する場合においては CaCO_3 が担体表面に形成されるため Fe と CO_2 の反応を阻害するもの

と考えられる。923 K 以下においては重量変化率が 1 を超えてはいないが、これは反応速度が遅いためであり、反応時間の増大とともに酸素担体重量は CO_2 との反応により増大するものと考えられる。このように CO_2 の濃度が高い場合には、反応温度が低くなるとカルシウムフェライト中の CaO が CO_2 と反応することから、反応温度を高温にする必要があることが明らかになった。

上述したように CO_2 濃度が高い場合には 1023 K 以下で CaCO_3 の生成反応が見られるが、 CO_2 濃度を低くすることで低温反応条件下でも CaCO_3 の生成が抑制されることも当該実験により明らかとなっている。また、 CaO の炭酸化が進行しない温度域において繰り返し redox 反応を行っても反応率や反応速度において劣化は認められなかった。XRD 解析によりカルシウムフェライトの結晶構造および表面微細構造に変化が確認されたものの、繰り返し redox 反応における反応性には全く変化がなかったため、反応温度および反応ガス濃度を制御することにより逆ケミカルルーピングプロセスにおいてもカルシウムフェライトが利用可能であることが示唆された。

【研究成果の公表状況】

- Kenji Kamiya, Nobusuke Kobayashi, Ryota Yoshimi, Akira Suami and Yoshinori Itaya, CO_2 CO Conversion with Oxygen Carrier using Fixed Bed Flow Reactor System, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (IcMass 2019), Nagoya, Japan, 2019 Nov. 1-3.
- Kenji KAMIYA, Nobusuke KOBAYASHI, Yoshinori ITAYA, Akira SUAMI, Study on CO Conversion from CO_2 with Oxygen Carrier, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCChE 2019), Sapporo, Japan, 2019, Sep. 23-27.

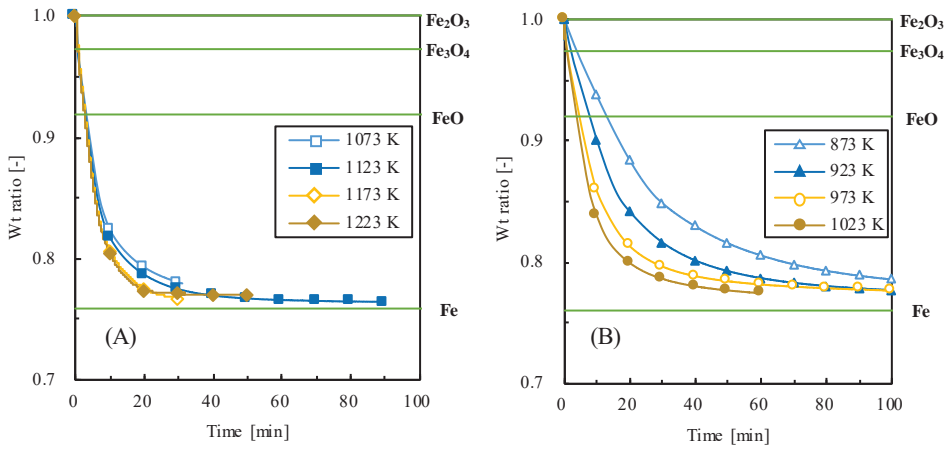


Fig.1 Weight change ratio at reduction condition (A)1073-1223 K, (B)873-1223 K

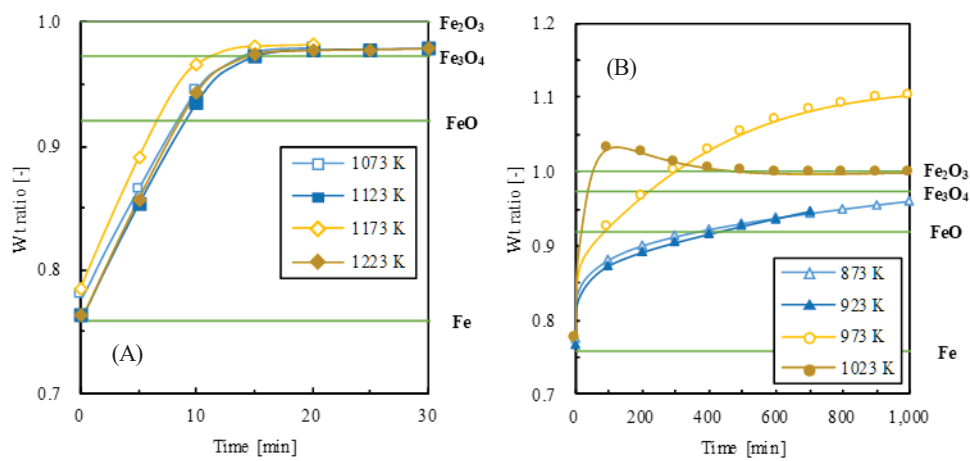


Fig.2 Weight change ratio at oxidization condition (A)1073-1223 K, (B)873-1223 K

エネルギー効率の向上を目的とした中小規模水力発電の

ポテンシャル評価手法の構築

Development of Evaluation Method for Improving Energy Efficiency of Semi-Scale Hydro-Power Generation

岡澤 宏・東京農業大学・地域環境科学部・教授

山崎由理・東京農業大学・地域環境科学部・助教

関山絢子・東京農業大学・地域環境科学部・准教授

藤井 実・国立環境研究所・社会環境システム研究センター・主任研究員

林 希一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

近年の自然災害の激増を背景に、再生可能エネルギーや分散型電源の普及・促進はこれまで以上に重要な政策課題となってきた。このとき、小水力発電は環境負荷が小さくかつ分散型電源との親和性が高いと評価されている。水力発電のうち、ダムなどの貯留タイプは中～大規模な発電が期待できるのに対して、発電施設の設置可能な場所が限定されており、コストも大きい。一方、河川や水路に発電設備を直接設置する流れ込み方式では、発電量は小さいものの、設備の導入が比較的容易であり、中山間地域のような複雑な地形条件でも発電が可能である。このとき、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は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。スペインの Basque Center for Climate Change (BC3) が主導する ARIES プロジェクト (ARTificial Intelligence for Ecosystem Services Project) では、WebGIS 型セマンティックモデルの k.LAB の開発を進めており、AI を利用した生態系サービス評価のモデルを提案している。k.LAB Explorer を利用することで、GIS などの専門知識がなくても、ウェブブラウザ上で全世界の生態系サービスを評価できるモデルである。また、一般的な GIS のように生態系サービス以外の評価モデルを組み込むことも検討されている。そこで本研究では、流れ込み方式かつ低落差の発電施設を想定して、簡易的かつ地球規模での適用が可能な小水力発電ポテンシャルの推定手法を開発し、k.LAB への導入を試みた。

2. 研究内容と成果

本研究ではケーススタディとして矢作川水系を対象とした。矢作川水系は、長野県、岐阜県、愛知県を流下し、幹線流路延長 117 km、流域面積 1,830 km² を有する一級河川

である。国土地理院が発行している国土数値情報など、一般に入手可能なデジタルデータをコモンデータとし、小水力発電を設置する際に考慮すべき社会条件として、自然保護区および災害危険エリア等について検討した。まず、水系内の流量推定にはk.LABにすでに組み込まれているカーブナンバー法による流量計算モデルを適用し、年間積算値を算出した。小水力発電の発電量は式(1)で算出した。

$$P_e = 9.8 \times Q \times H_e \times \eta \quad (1)$$

ここで、 P_e は発電電力(kW)、 Q は流量(m^3/s)、 H_e は有効落差(m)、 η は発電効率である。このうち、有効落差は現地の地形に合わせて調整が可能である。また、流量の計算にはk.LABの他にTOPMODELの開発を進め、両者の流量データを比較することでk.LABによる流量推定の妥当性を検証した。

つぎに、土砂災害危険地域・自然保護地域・野生動物保護地域・国立公園などに指定されている地域と重なる河川上の地点を除外した。また、土地利用データの市街地面積から住居個数を推定し電力需要量を算出した。最後に、電力供給量に対する供給量から小水力発電の導入ポテンシャルが高い地域を選出した。

k.LABにおいて、小水力発電ポテンシャルの評価モデルを導入し、日本国内の地理情報を用いた推定に成功した。今後は、道路からの距離や保護地域などのバッファの設定など、より現実的なポテンシャル評価方法を検討するとともに、グローバルデータを適用したモデルの改善が課題である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Yuri YAMAZAKI, Kiichiro HAYASHI, Hiromu OKAZAWA, Nobuko KAWAGUCHI, Ferdinando Villa, 2019, GIS-based analysis for the energy potential and social feasibility of small-scale run-of-river hydropower in Yahagi River, Japan, International Journal of Environmental and Rural Development, 10(2), (Online journal, Published in press).
- Emmanuel Okiria, Hiromu Okazawa, Yuri Yamazaki, Yukimitsu Kobayashi, Shinji Suzuki, 2019, Identifying the Minimum Number of Observed Rainfall Events Required for Optimal TOPMODEL in Mid-sized Equatorial Catchments, International Journal of Environmental and Rural Development, 10(2), (Online journal, Published in press).

<国際・国内会議>

- Emmanuel Okiria, Hiromu Okazawa, Yuri Yamazaki, Yukimitsu Kobayashi, Shinji Suzuki, Evaluating the transformation of rainfall using TOPMODEL in Mid-sized Equatorial Catchment, ICMaSS, November 1-3, 2019 Nagoya University, Nagoya, Japan.
- Yuri Yamazaki, Kunming Li, Hiromu Okazawa, Accuracy verification of UAV-SfM survey of terrace paddy fields, ICMaSS, November 1-3, 2019 Nagoya University, Nagoya, Japan.

<産業財産権>

- 出願状況、取得状況 なし

森林バイオマスエネルギー利用計画支援のための情報技術を応用し

たマルチスケール持続可能資源賦存量評価

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

町村 尚・大阪大学・大学院工学研究科・准教授

松井孝典・大阪大学・大学院工学研究科・助教

大場 真・国立環境研究所・社会環境システム研究センター・室長

林 希一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

前年度の進捗を踏まえ、本年度は林分スケールでのバイオマス資源評価手法の改良をおこなった。岐阜県高山市のヒノキ人工林、同県中津川市のスギ人工林を対象に選択し、過去に観測された UAV-SfM による林分の 3D 点群データを用い、パイプモデル理論を応用したバイオマス推定を試みた。

UAV 観測から個体のバイオマスを推定する方法として、パイプモデル理論 (Shinozaki et al., 1964) およびその高木への適用モデルである静力学モデル (Oohata and Shinozaki, 1979) を解析的に適用し、個体の CHM (canopy height model) から幹材積および地上部バイオマスを推定するモデルを改良した。本モデルは UAV 観測の欠点である樹幹部の測定を必要とせず、樹冠要素の立体分布と樹高のみから、個体バイオマスを推定できる。本手法は(1) 地上部を樹冠と枝下に分割して各重量を定義、(2) CHM から地上部重量を定式化、(3) 材積への変換と樹種固有定数のパラメータ統合、のステップから成る。さらに、(4) 樹冠/枝下比の補正と (5) 樹冠密度効果の補正後、最終的に次式を得た。

$$V = b'A \frac{H}{(AN')^{0.5}} \left[(N' - 0.5)z_{N'} - \sum_{i=1}^{N'-1} z_i + \{exp(1) - 1\}N'(H - z_{N'}) \right]$$

ここで、 V は幹材積、 H は樹高、 A は CHM セルの単位面積、 $i = 1 \sim N'$ は樹頂から下向きの CHM セル番号、 z_i は i 番目の CHM セルの樹頂からの距離、 $z_{N'}$ は補正樹冠長である。 b' はパラメータで、樹幹の体積密度、バイオマス拡大係数、単位面積葉重量などにより変化する樹種固有パラメータである。

本モデルを適用した結果、樹種により個体の幹材積を RMSE 0.19~0.21 m³ の精度で推定できた。本モデルは経験的パラメータが 1 個でありながら、3 パラメータを要する既存モデル (伊藤ら, 2011) と同等の推定精度を示した。今後、多くのサイトと樹種で、性能を検証する。

広域スケールのバイオマス推定について、林分スケールの対象サイトを含む領域における合成開口レーダー (ALOS2/PALSAR2) データを入手し、地上データとの比較を試行した。複数偏波における後方散乱係数の林分内平均値と森林簿記載の林分材積との比較を行ったが、有意な相関は無かった。林分スケールにおける UAV-SfM から取得した点群データからバイオマスの 3D 空間密度分布を復元できるため、これを元にマイクロ波の伝達シミュレーションによって合成開口レーダーによる後方散乱係数の疑似画像を作成可能である。今後の課題として、林分構造に対する後方散乱係数疑似画像の応答を分析することにより、合成開口レーダーによる広域バイオマス分布の推定可能性およびそのモデルを検討することである。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Fujimoto, A., Haga, C., Matsui, T., Machimura, T., Hayashi, K., Sugita, S., Takagi, H., An End to End Process Development for UAV-SfM Based Forest Monitoring: Individual Tree Detection, Species Classification and Carbon Dynamics Simulation. *Forests*, **10**, 680, doi:10.3390/f10080680 (2019-08).

<国際・国内会議>

- 高木洋明, 林希一郎, 杉田暁, 町村尚, UAV-SfM 技術を活用した森林の炭素固定量推計に関する研究, 環境アセスメント学会 2019 年度第 18 回大会, 大阪市 (2019-09).
- Machimura, T., Fujimoto, A., Hayashi, K., Sugita, S., Takagi, H., Matsui, T., Estimating Stem Volume of Coniferous Tree Species from a UAV-SfM Derived Canopy Model: An Application of the Pipe Model Theory, ICMaSS2019, Nagoya, Japan (2019-11).
- Takagi, H., Hayashi, K., Machimura, T., Sugita, S., Estimation of Carbon Stock for Coniferous and Broad-Leaved Forests by Comparing UAV and LIDAR methods, ICMaSS2019, Nagoya, Japan (2019-11).
- 町村尚, 藤本彩菜, 林希一郎, 杉田暁, 高木洋明, 松井孝典, パイプモデル理論を応用した UAV-SfM による立木材積推定法, 日本農業気象学会近畿支部講演論文集, **11**, 17 (2019-11).

<産業財産権>

該当なし

電気化学的微生物による新規メタルバイオテクノロジー技術に関する基盤的研究

Application of microbial extracellular electron transfer on metal-biotechnology

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

1. 研究目的

産業の発達や電気製品廃棄物などにより環境に放出される重金属排水は、環境への汚染影響が懸念される一方で、特に資源の乏しい日本においては希少金属類を含む有用金属回収への利用が望まれている。しかし、排水中には多様な金属類が混在しているため、有害元素を固定化などにより無害化するとともに、有用元素のみを選択的に回収する省エネルギー技術の開発が必要である。そこで本研究では、鉱物化による毒性元素の固定化と結晶化による有用メタルの回収を行う省エネルギー技術として、電気化学的微生物に着目した新規メタルバイオテクノロジーシステムの構築を目的とする。名古屋大学未来材料・システム研究所の片山新太教授の開発した、天然の細胞外電子伝達物質である腐植物質を介した電気化学的微生物培養法を活用し、代表者が確立してきた猛毒性ヒ素の低毒化やレアメタルのナノ結晶化に關与する微生物複合系を利用し、固体ミネラルを利用する新規微生物群の培養を試みるとともに、ゲノミクス手法を活用して細胞外電子伝達機構の解明を目指す。

2. 研究内容と成果

本研究では、実際の汚染環境で行われているであろう固体ミネラル（鉱物）を利用する新規微生物群を同定し、天然の細胞外電子伝達物質である腐植物質（ヒューミン）を介した電気合成微生物による有毒元素の固定化と有用元素の回収を可能とする省エネルギーシステムの構築を目指している。これまでに、片山新太研究室において精製された還元型ヒューミンを用いて試験した結果、重金属汚染環境から集積培養された微生物複合系による金属還元反応に対して還元型ヒューミンの活性を確認している。また、重金属汚染土壌を用いて腐植物質フミン酸の構造類似物質を指標物質とした培養を実施し、細胞外電子伝達系を介した有害元素代謝微生物複合系を同定した。

有害金属として、特に環境中に広く分布しており汚染が懸念されている猛毒元素のヒ素(As)と、レアメタルとして半導体や難燃剤など広い用途に使われ産業価値の高いアンチモン(Sb)に着目した。ヒ素やアンチモンの微生物代謝機構として、好氣的環境では主

にヒ素酸化酵素(Aio)を有する細菌群により亜ヒ酸からヒ酸が生成されるとともに、嫌気的環境ではヒ素還元酵素(Arr)を有する細菌群によりヒ酸の亜ヒ酸への還元が起こると考えられてきた。また近年、嫌気的に亜ヒ酸を酸化する酵素(Arx、Aio)の存在も明らかになるとともに、アンチモンの酸化還元を代謝する細菌群も同定されて来ており、ヒ素およびアンチモンの毒性や環境挙動に影響を及ぼす微生物機構の多様性が明らかにされつつある。一般的に、3価のヒ素やアンチモンは5価よりも生体毒性が高く、水環境に溶出し易い性質を示すことから、微生物による酸化還元反応の環境挙動への寄与を明らかにすることは低毒化における重要な課題である。そこで本研究では、固体腐植物質存在下の嫌気的環境における有害金属挙動を明らかにするとともに、電気化学培養系を用いて金属酸化還元反応に関与する微生物機構を調べた。

昨年度までの研究で、重金属汚染環境から集積培養に成功した有害元素代謝微生物系では、固体腐植物質や構造類似物質である溶解性の電子メディエーターであるAQDS(anthraquinone-2,6-disulfonate)を利用し、鉄鉱物からの有害元素溶出や沈殿・吸着による固定化に影響することが示された。また、これら微生物群は細胞外電子伝達系を介した金属代謝を行なっていることが示唆されたため、電気化学培養による金属酸化還元能を調べた。その結果、現時点ではカソード側では有害元素還元活性が検出できておらず、さらに電子メディエーターや培養条件の検討が必要である。金属汚染土壌を接種源としたアノード反応では、高濃度の有害元素存在下で電気化学微生物の活性による電流生成が確認されており、これら細胞外電子伝達反応に関与している微生物群集を同定するとともに、分離培養株の取得を進めている。これら電気化学微生物による金属の固定化は、有害金属除去および有用希少金属回収技術として有効であり、省エネルギーな環境技術としての発展が期待できる。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Hamamura, N., Yamashita, Y., Kataoka, T., Mitsunobu, S., Diversity of microbial arsenic and antimony transformation pathways associated with antimony mine tailing, Goldschmidt2019, Barcelona, Spain, 2019年8月19-23日.
- 濱村奈津子, ヒ素の環境挙動に影響を及ぼす微生物代謝機構の多様性, 資源・素材学会2019, 京都大学, 2019年9月24-26日
- 大久保公貴, 山下葉里子, 濱村奈津子, 微生物有害元素代謝の多様性: 嫌気的アンチモン酸化細菌群の代謝機構と系統分布, 日本微生物生態学会第33回大会, 山梨大学, 2019年10月10-13日.
- Hamamura, N., Okubo, T., Mitsunobu, S., Microbial Biotransformation of Toxic Metalloids and Its Bioremediation Potentials, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019, 名古屋大学, 2019年11月1~3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。

生物電気化学的な窒素固定促進技術開発

Technical development for the bioelectrochemical promotion of nitrogen fixation.

栗田貴宣・国土技術政策総合研究所・下水道研究部・研究官

宮田康史・名古屋市工業研究所・プロジェクト推進室

片山新太・名古屋大学未来材料・システム研究所・システム創生部門・教授

笠井拓哉・名古屋大学未来材料・システム研究所・システム創生部門・助教

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

本研究では、環境中から窒素固定菌を集積培養し、電子伝達物質として報告されている土壌画分の一つである腐植物質ヒューミンを介して電気化学的に窒素固定能を促進させることで、生物学的なアンモニア生成技術開発を目指している。本年度は、水田土壌から集積した窒素固定菌培養物を用いて、異なる起源のヒューミンについて窒素固定活性の効果を試験した。集積に使用した Ashby 培地を改良し、微量元素を含む培地を用いた際の活性について測定を行った。また、ヒューミンを電気化学的に酸化または還元し、ヒューミンがどのように働いて窒素固定活性を増加させているかの確認を行った。窒素固定菌培養物内に含まれる窒素固定遺伝子についてどの微生物がどの窒素固定遺伝子を有しているかを把握するためにメタゲノム解析を行った。

水田土壌からの集積培養には窒素固定菌の培養に用いられる Ashby 培地を使用し、同じ土壌から抽出したヒューミンを添加して継代培養を行っていた。この培養物を用いて異なる起源のヒューミン添加系を作成し窒素固定活性の促進効果を確認した結果、試験に用いたヒューミン 5 種全てにおいて促進効果が確認された。その際、促進効果の程度はヒューミンによって異なっていた。

窒素固定菌の培養に用いられる Ashby 培地には多くの微生物が必要とする微量元素が含まれておらず、増殖にも制限がかかっていると考えられることから、SL-10 solution と vitamin solution を添加した Ashby 培地を使用したところ、ヒューミンの有無によらず

窒素固定活性は増加し、ヒューミン存在下の方が高い活性を示した。このことから、微量元素の不足が窒素固定活性を抑制していたことが明らかとなり、さらにヒューミンは微量元素の供給源ではなく活性を促進していることが確認された。

ヒューミンが本当に電子供給によって窒素固定活性を促進しているかについて確認をするために、ヒューミンを電気化学的に酸化または還元してカーボンフリー培養系へ添加することで活性促進の有無を調べた。その結果、還元処理をしたヒューミン添加系では窒素固定活性を確認できたが、酸化処理をしたものまたは未処理のヒューミン添加系では窒素固定活性は確認されなかった。このことから、ヒューミンを介して電子が窒素固定菌へと供給されていることが確認された。また、炭素源を含む培養系では炭素源を酸化してヒューミンを還元するヒューミン還元菌の存在が示唆された。

窒素固定菌培養物内に含まれる窒素固定遺伝子についてのどの微生物がどの窒素固定遺伝子を有しているかを把握するためにメタゲノム解析を行った。その結果、窒素固定遺伝子の一つである *nifH* を数種類検出できたが、塩基配列解読に用いたシーケンサーによる塩基配列長が短く、不完全なゲノム構築であったことから、窒素固定菌の特定までには至らなかった。

今後の課題は窒素固定菌の特定とその微生物の特性を把握することがまずは重要であることから、シーケンサー機種を変えてより長い塩基配列を取得し、取得済みのゲノムデータと合わせて再度解析することで完全なゲノム構築を試みることにする。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Awata T, Mitsushita J, Kasai T, Matsuura N, Katayama A. Nitrogen fixing activity promoted by humin. International Conference of Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019), Nagoya, Japan. 1st~3rd, Nov., 2019.
- Dey S, Kasai T, Mitsushita J, Awata T, Katayama A. Acceleration of biological nitrogen fixation using humin as external electron mediator. International Conference of Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019), Nagoya, Japan. 1st~3rd, Nov., 2019.
- Awata T, Mitsushita J, Kasai T, Matsuura N, Katayama A. Promotion of nitrogen fixing activity of anaerobic consortium using humin. 8th IWA Microbial Ecology and Water Engineering Specialist Conference (MEWE2019), Hiroshima, Japan. 17th~20th, Nov., 2019.

効率的な塩素化エチレン分解を可能にする *Dehalococcoides mccartyi* NIT01 株の細胞内分子機構の解明

Molecular mechanism of chloroethene degradation by *Dehalococcoides mccartyi* NIT01

吉田奈央子・名古屋工業大学・社会工学専攻・准教授

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

塩素化エチレン類(CE)を無害なエチレン(ETH)まで還元的に脱塩素化できる *Dehalococcoides* 属細菌(Dhc)は、バイオオーグメンテーションに用いられる代表的な微生物である。一方で、酸素に触れると失活する絶対嫌気性微生物であるため、単独で大量培養することが難しく、純粋培養物を用いた地下水浄化は行われていない。本研究では当研究室で分離した *D. mccartyi* NIT01 株を用いて 7.2 L スケールでの培養し、反応速度式を用いて計算値と実験値を比較し、分解と菌体の動態予測を試みた。さらに、得られた細胞ペレットから脱塩素化酵素の抽出・精製を試みた。

2. 研究内容と成果

2.1 ビア樽を用いた NIT01 株の大量培養

NIT01 株は、11.6 L 容積のビア樽を用いて培養した。無機塩培地に炭素源として酢酸、電子受容体としてトリクロロエチレン(TCE)を添加した。その後 NIT01 株の培養物 1.2L を接種し、28°C 嫌気条件で静置培養した。11 回培養を試みたところ、添加した TCE が ETH まで脱塩素化された成功回数は 5 回であった。脱塩素化が、添加量を大幅に超過した TCE が検出されたことから、ビア樽内部に配置されたステンレス管内に前培養物から持ち越された TCE が残存し培養を阻害したと考えられる。

2.2 NIT01 培養時の CE・菌体の動態予測

NIT01 株の休止菌体を用いて、異なる CE 濃度における脱塩素化速度を測定した。この結果を最小二乗法によって自己阻害を考慮したミカエリス・メンテン式にフィッティングし、反応速度定数を決定した。増殖収率 Y は、CE 脱塩素化により遊離した Cl⁻濃度変化あたりの細胞密度変化を線形近似した際の傾きにより算出した。決定したパラメータを用いて、CE 分解ならびに細胞増殖の予測計算を行い、計算値と実験値を比較検証した。

異なる CE 濃度における脱塩素化速度をフィッティングした結果、反応速度定数は収束した。ビア樽培養における増

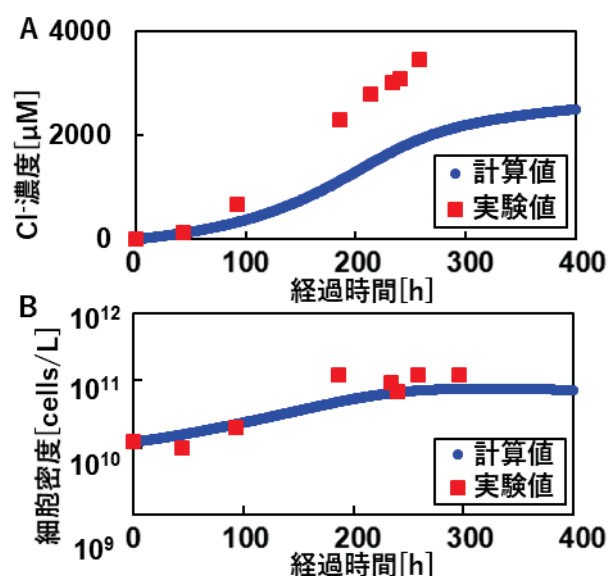


図1 シミュレーション結果
(A: Cl⁻濃度, B: 細胞密度)

殖収率: $Y = 4 \times 10^7$ cells/ μmol は一般的な Dhc の増殖収率: 10^7 - 10^8 cells/ μmol と比較しておおむね一致していることから、正しい値が得られたと考えられる。反応速度定数ならびに増殖収率を用いて、脱塩素化シミュレーションを行ったところ、図 1 に示す結果を得た。細胞密度は計算値と実験値は概ね一致しており、反応速度式を用いてシミュレーション可能であることが示唆された。一方で塩化物イオン濃度は一致せず、現在原因を検討中である。

2.3 NIT01 株からの脱塩素化酵素の抽出・精製

ビア樽培養から回収した 0.78g の回収ペレットについて超音波破碎し細胞残渣の除去後に超遠心分離 (200,000 \times g, 4 $^{\circ}$ C, 1 時間) したものを膜画分として 1%DDM 溶液に溶解 (振とう機で 30 分間) した。これを超遠心分離 (200,000 \times g, 4 $^{\circ}$ C, 1 時間) し、得られた上清を膜画分抽出液とした。この膜画分抽出液をアミコンウルトラ (遠心 14,000 \times g, 4 $^{\circ}$ C, 10 分間) を用いて濃縮した後、アニオン交換樹脂カラム (MonoQ) を用い液体クロマトグラフィー分離しフラクションコレクターで分取精製した。各分取試料について脱塩素化活性を測定した結果、複数のフラクションで塩素化エチレンの脱塩素化活性が観察された。これらの試料について SDS-PAGE を行ったところ、活性が観察された 4 つのフラクションで Rdh の分子量 (46-55kD) のバンドが見られた (図 2)。これより、本方法で分離濃縮可能であることが示されたが、複数のバンドがまだ観察されるため、さらに精製を進める。

本実験で複数の離れたフラクションから脱塩素化活性が観察されたことは、NIT01 株では複数の RdhA が塩素化エチレンの脱塩素化を担うことを示唆するものである。これは我々が以前に発表した NIT01 株において 4 種の RdhA (dhA6, 8, 12, 16) が転写誘導される結果を支持するものであり、今後 SDS-PAGE バンドの MS 分析により RdhA を同定することを試みる。

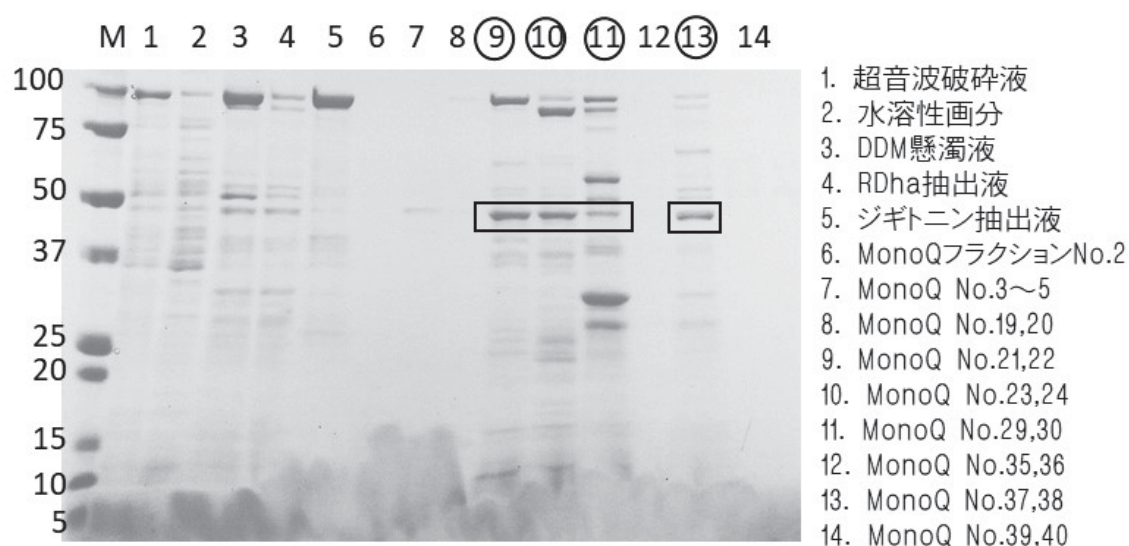


図 2 D. mccartyi NIT01 株の RdhA 抽出物の SDS-PAGE 像

ダクト内空気流れにおける水噴霧質の拡散と蒸発に関する研究

Study on Diffusion and Evaporation 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
 佐藤 雄太・名古屋工業大学・工学研究科・博士前期課程 1 年
 池田 遥一・名古屋工業大学・工学部 学部 1 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

分散型小型電源の中で、環境負荷の少ないマイクロガスタービンが期待されている。しかしながら、マイクロガスタービンの総出力の 30~50%は圧縮機の圧縮仕事として使われており、発電効率の低さが問題となっている。本研究では、マイクロガスタービンの効率を改善するために、遠心圧縮機に水噴霧冷却法を適用し有用性を調べている。本研究の目的は本冷却システムの多数の空気機械に対する有用性を検証できるプログラムの構築である。

2. 研究内容と成果

本研究はマイクロガスタービン(以下 MGT)の発電効率改善のために、水噴霧冷却法を用いた解析プログラムの構築を目的としている。本年度は MGT の入口冷却における、ダクト内水噴霧質流れの挙動をプログラムの構築に適用するために、水噴霧質の流速分布を実験的に調査した。

図 1 に本実験で使用するダクトの概略を示す。ここで、水噴霧質導入位置の断面中央を原点に、流れ方向を z 、鉛直方向を y 、幅方向を x 軸とする。矩形ダクトからなる水噴霧質導入部の底面には、超音波振動子が設置してある。ポンプによりダクト下部に水を循環させ、堰により水面位置が超音波振動子のダイヤフラム面から常に 30mm になるように水位を一定に保っている。本実験では水噴霧質の流速の測定には PIV を用いた。表 1 に実験条件を示す。流速の測定はダクト内流路方向および流路方向に垂直な断面の計測を行った。

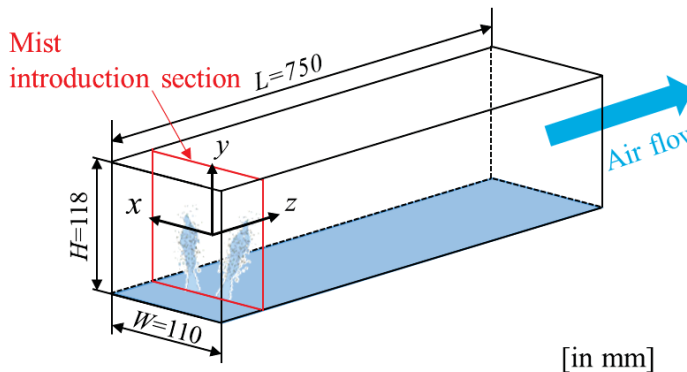


図 1 水噴霧質導入部

表 1 実験条件

風速	0.96[m/s]
フレームレート	500[fps]
フレームの大きさ	640×480[pixel]
解像度	約 0.3[mm/pixel]
検査領域	32×32[pixel]
探査領域	64×64[pixel]
撮影時間	約 10[s]

図 2 に流れ方向のダクト中央($2x/W=0$)における水噴霧質の流速分布を示す。ここで、流れ方向、鉛直方向はダクト内高さ H で、幅方向はダクト内幅 W で、速度については条件風速(0.96[m/s])で無次元化している。同図は $z/H=0.661, 1.51, 2.36, 3.20, 4.05$ を中心として ± 0.8 の範囲を定めた結果を重ね合わせて

いるため、継ぎ目が存在する。また、ダクト上部は水噴霧質の濃度が低く、観測はできていない。実験結果より、水噴霧質の流速は水噴霧質導入部では低速であり、 $z/H=0.661\sim 1.51$ にかけて加速が収束していることが分かる。また $2y/H=0$ において流速が大きくなっていることが分かる。

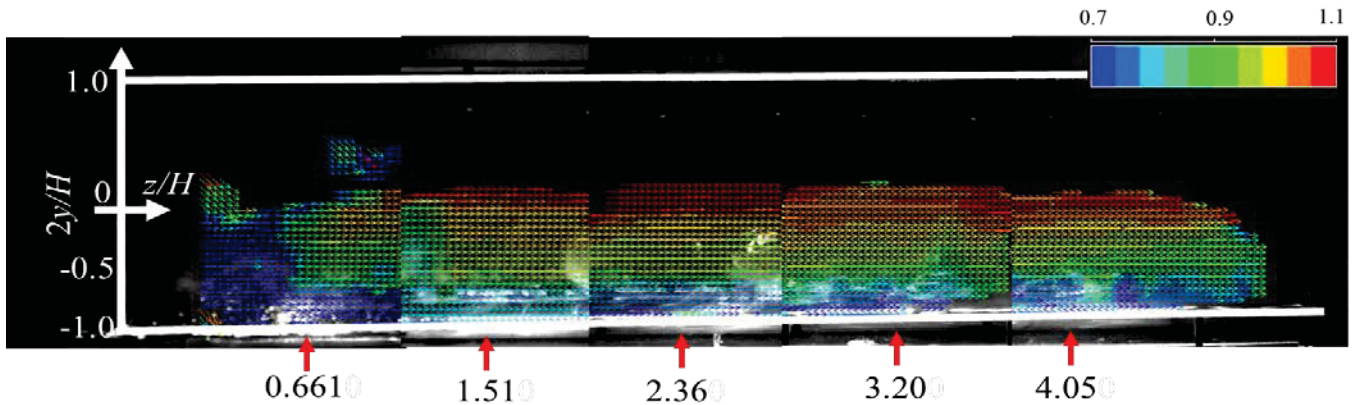


図2 ダクト中央($2x/W=0$)における水噴霧質の速度分布

図3に $z/H=4.05$ におけるダクト内流れ方向に垂直な断面の速度分布を示す。ここでも速度は、主流方向平均風速により無次元化してある。同図に表す測定領域は、 $2y/H=-1.0\sim 0$ である。ダクト内の同位置 ($2x/W=0.5$)における実験と解析について、入口空気に対する絶対湿度増加量を図4に、空気温度低下量を図5に示す。図3において、特に断面サイド部分において、上方の水噴霧質が下方へ沈降していく流れが観測された。図4、図5から特にダクト下部において解析よりも実験の方が絶対質量が増加しており、かつ空気温度が低下していることが分かる。これは図3から見て取れる水噴霧質の沈降が解析プログラムに反映されていないためと考えることができる。

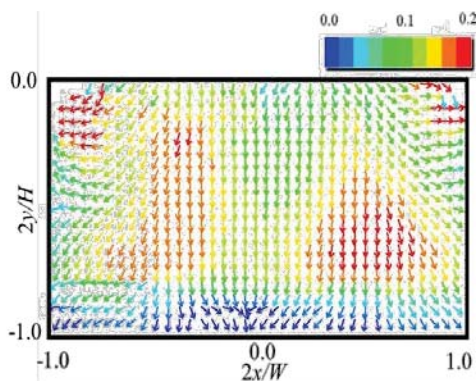


図3 断面内速度分布

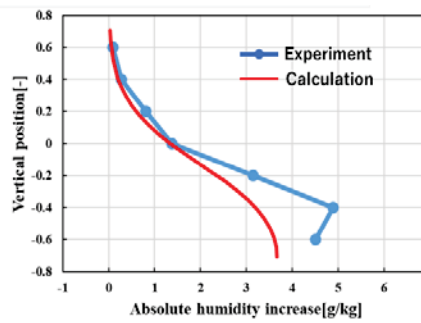


図4 絶対湿度変化量

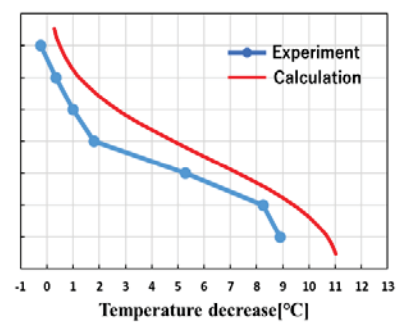


図5 空気温度変化量

以上の結果から、水噴霧質の挙動につき、解析モデルと実現象との間に差異が見られることが分かった。次年度は実験で得られた結果をプログラムに反映し、より精度の高い解析を行う予定である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 該当なし

<国際・国内会議> 以下の1件

- Y. Sato, Y. Hasegawa, Y. Kojima, T. Ushijima, K. Nishiyama, Study on Diffusion and Evaporation of Micro Mist Introduced in Duct Air Flow, ICMaSS2019, Nagoya Univ., 2019. 11. 1~11. 3.

<産業財産権> 該当なし

超低消費電力無線通信システムに向けた受信アンテナ

Receive antennas for super low power consumption wireless systems

齋藤将人・琉球大学・工学部・准教授

村山大介・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 2 年

David Lagu Bernard Alimo・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・システム創成部門・准教授

1. 研究目的

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

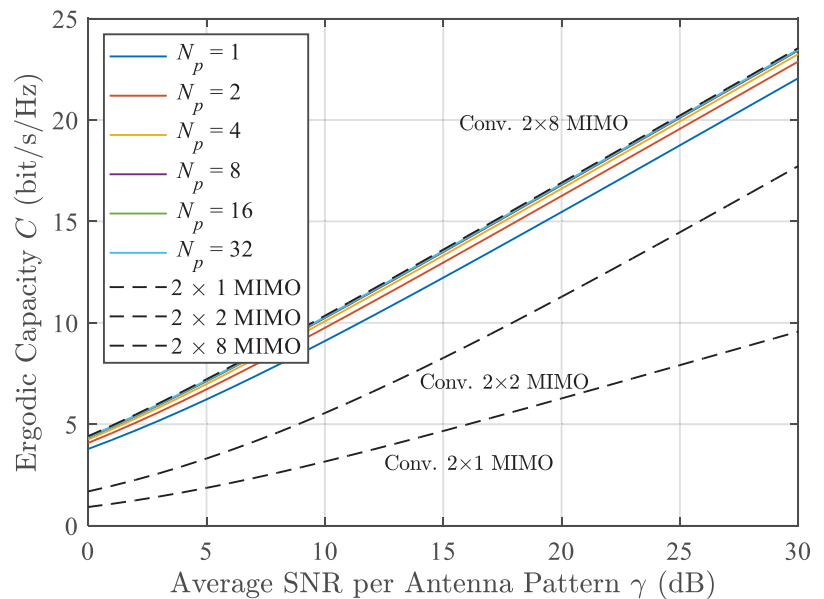
2. 研究内容と成果

アンテナパターンを周期的に変化させ、なおかつ、1 周期時間上で互いに直交する時間波形の重畳により構成するアンテナパターン多重技術を提案した。提案技術を用いた場合における受信信号の定式化を行い、加えて、通信容量の式を導出した。計算機シミュレーションにより、Multiple-Input Multiple-Output (MIMO) システムの受信機に提案技術を用い、マルチパスフェージング環境における通信容量を求めた。数値例により、到来パス数が増加すると通信容量が増加するパスダイバーシチ利得が得られることを明らかにした。また、アンテナパターンの多重数を増加することによっても通信容量が改善することを明らかにした。これは、従来の受信アンテナを増加することにより得られるダイバーシチ利得に相当する。加えて、アンテナに到来する受信電力が充分大きい場合、アンテナパターン数を M 個用意すると、通常互いに独立した受信アンテナを M 個設置した場合と同様の通信容量が得られることが分かった。

提案技術において、各アンテナパターンを経験した受信信号は、アンテナ出力時点で重畳されているため、アンテナと受信機を接続するケーブル（伝送線路）を 1 本で済ませることができる。このことから、従来の MIMO 受信機に対して、ケーブル数を $1/M$ 倍に削減することが可能となる。また、アンテナケーブルの設置面積や校正コストも同様に削減可能である。

アンテナパターン多重技術による、受信エネルギー削減効果について、通信容量の観点から評価した。次ページの図は、提案技術を用いた MIMO 受信におけるアンテナパターン当たりの平均 SNR に対する通信容量を表す。アンテナパターンの数は 8 としている。また、比較のため、従来の MIMO システムにおいて、送信アンテナ数を 2、受信アンテナ数を 1, 2, 8 と変えた 2×1 MISO, 2×2 MIMO, 2×8 MIMO の通信容量を示した。Np は到来パス

数を表す。前述の通り、パス数の増加により、通信容量が増加し、通常の 2×8 MIMO で得られる値に漸近することが分かる。一方、所定の通信容量を得るために必要な受信 SNR (受信エネルギーに相当) を従来の 2×2 MIMO と比較すると、所要通信容量が 5 bit/s/Hz および 10 bit/s/Hz の時、 7 dB の、所要通信容量が 15 bit/s/Hz の時、 8 dB の受信エネルギー削減効果が得られることが分かる。ここで、 2×2 MIMO は、アンテナに係るハードウェアコストの面でほぼ同等である。このように、アンテナパターン多重技術により、ハードウェアコスト(主として、アンテナ設置面積・体積とケーブル数)をほとんど増加させることなく、アンテナパターン数に応じて通信容量を増加させられるという結果が得られた。



具体的なアンテナパターン生成方法として、3素子 Electronically Steerable Passive Array Radiator (ESPAR)アンテナを用いた検討を行った。3素子 ESPAR アンテナにはリアクタンスを変化させられる寄生素子が2素子ある。これらのリアクタンスを、アンテナパターンが時間に対して正弦波となるよう変化させ、なおかつ、正弦波の周波数を f および $2f$ とするようにデザインした。また、受信機において、アンダーサンプリングすることにより、意図的にエイリアシングを発生させた。これらの技術により、3素子アンテナから、7種類の異なるアンテナパターンが生成できることを示した。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Masato Saito, Antenna Pattern Multiplexing for Enhancing Path Diversity, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.89098, 2019年9月.

<国際・国内会議>

- Masato Saito, Capacity Analysis of Antenna Pattern Multiplexing based MIMO Receiver for Phase Distributions of Antenna Pattern Coefficients, The first International workshop on Control, Communication, and Multimedia 2019 (IWCCM2019), Yangon Technological University, 2019年12月7日~8日.
- 齋藤将人, スマート無線に向けたアンテナパターン多重技術, 電子情報通信学会スマート無線研究会, 石垣市民会館, 2019年12月5日~6日.
- Masato Saito, Proposal of Antenna Pattern Multiplexing to Reduce Required Received Signal Power, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019), Nagoya University, 2019年11月1日~3日.
- 齋藤将人, エイリアシングを用いた3素子 ESPAR アンテナの多出力化, 電子情報通信学会 2019年ソサイエティ大会, 大阪大学, 2019年9月10日~13日.

ソフトウェア無線を用いた流星バースト通信の 高効率化に関する研究

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

和田忠浩・静岡大学・学術院工学領域・教授

岡田啓・名古屋大学・システム創成部門・准教授

1. 研究目的

流星が地球の大気圏に突入する際、大気との摩擦により電離気体柱(流星バースト)が発生する。流星バースト通信(MBC)とは、この流星バーストによる低 VHF 帯電波の反射現象を利用した見通し外通信であり、最大 2000km 離れた通信局間で、大規模なインフラを必要とせずデータ伝送を実現できる。そのため MBC は大量のデータ伝送を必要としない、環境観測や気象観測システムなどに応用されている。現在、MBC の赤道地域での利用を目指し、インドネシアで実験を開始している。近年のソフトウェア無線機やデバイス技術の発展に伴い、MBC の通信効率が大きく改善できると期待される。本研究では、インドネシアでの流星バースト通信実験を継続するとともに、流星バースト通信システムの性能改善のため、ソフトウェア無線の適用に関して検討する。

2. 研究内容と成果

2. 1 MBC 実験システムのソフトウェア無線機による実装の検証

ソフトウェア無線機は、専用のハードウェアを利用することでソフトウェアの変更のみによって、送受信機の仕様を容易に変更できる、柔軟性の高い無線デバイスで、今後のインドネシアでの MBC 実験で使用すること検討している。そのシステムのために決定した仕様を表 1 に示す。開発中のシステムは送信機と受信機の両方であるが、そのうち図 1 と図 2 に開発中の受信機のシステムブロック線図を示す。この

表 1：送受信機の仕様

搬送波周波数	48.375MHz
伝送速度	4000bps
送信電力	100W
変調方式	DEPSK

開発では、ソフトウェア無線機の開発ツールとして GnuRadio を使い、搬送波帯域信号へのフロントエンドとして HackRFOne デバイスを利用する。図 1 は搬送波信号の等価低域系信号への変換ブロック

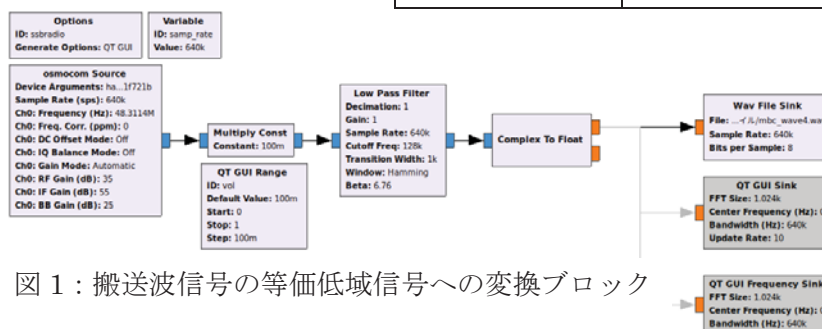


図 1：搬送波信号の等価低域信号への変換ブロック

図 2 は DEPSK 変調信号を復調するための差動符号化復調ブロックであり、図 3 は送信機からの信号を、受信ブロックにおいて受信した結果を示す。プリアンブル信号の受信結果から、作成した受信機ブロックが正しく動作していることを確認した。

2. 2 LDPC 符号の流星バースト通信路への適用に関する研究

MBC の通信の信頼性向上のため、誤り訂正符号の適用が必須である。本検討では、高い誤り訂正能力を持ち、ソフトウェア無線機への実装に適しているとされる LDPC 符号の流星バースト通信への適用について検討した。この際、流星バースト通信路の時変性が LDPC 復号に与える影響について検討する必要がある。

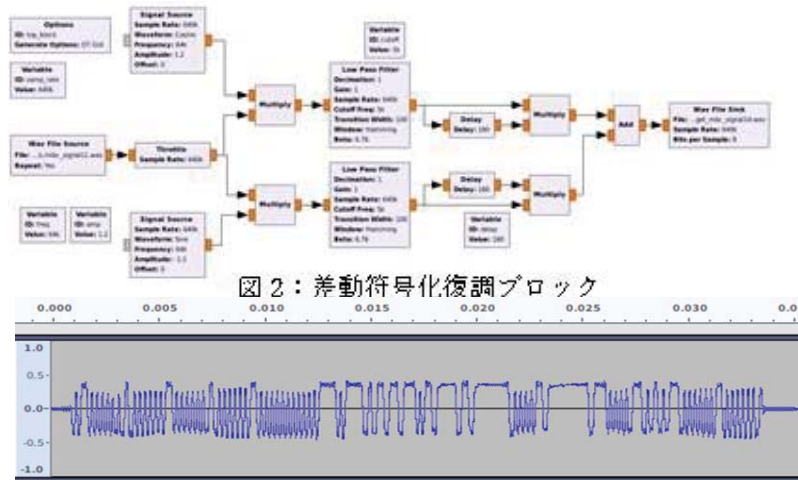


図 2：差動符号化復調ブロック

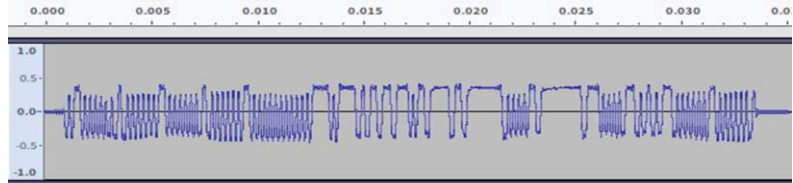


図 3：受信信号の例

図 4 は、受信電力の推定結果を示したもので、灰色線で示した受信値から、移動平均法を用いて真値（黒線）を推定した。本図から、移動平均法により良好な電力推定が可能であることが示された。図 5 は、受信電力推定誤差が BER に与える影響を示したもので、推定値が真値より大きい場合に BER の劣化がみられ、そのため実装の際、受信電力を過大に見積もるアルゴリズムは避ける必要があることが見いだされた。

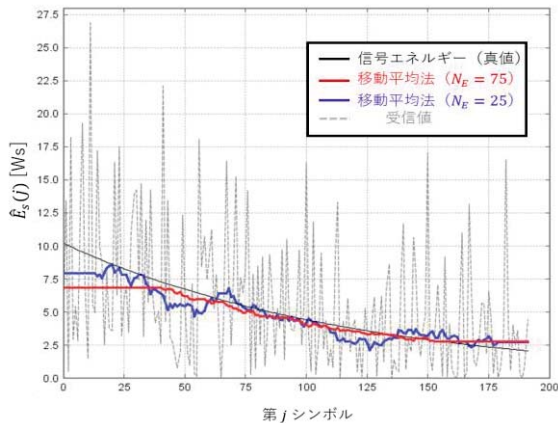


図 4：受信電力推定の結果

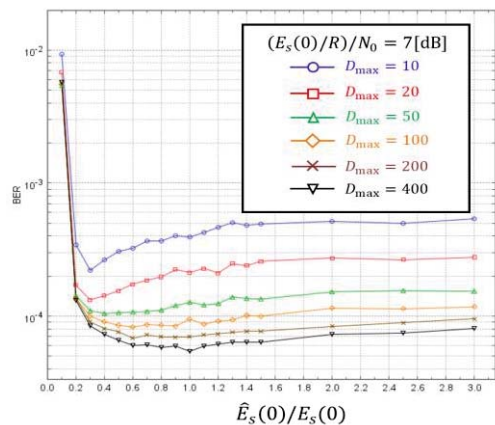


図 5：信号推定誤差に対する BER

【研究成果の公表状況】

< 国際・国内会議 >

・和田忠浩, 和田口寛記, 椋本介士, I Wayan Mustika, Linawati, 岡田啓, ”低緯度地域における流星バースト通信実験に関する一報告,” 電子情報通信学会ワイドバンドシステム研究会 WBS2019. 5, 名城大学, 2019 年 5 月

・Tadahiro Wada, Hiroki Wadaguchi, Kaiji Mukumoto, I Wayan Mustika, Linawati, Hiraku Okada, ”An Experiment of Meteor Burst Communications in Equatorial Region,” International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS2019), A6-I-1, 名古屋大学, 2019 年 11 月

・佐藤寛文, 椋本介士, 和田忠浩, ”流星バースト通信への適用のための LDPC 符号に関する一考察” 2020 年電子情報通信学会総合大会, A-9-8, 広島大学, 2020 年 3 月

認識されたサービス水準を考慮した公共交通の利用促進政策

Public transport promotion policy considering perceived service quality

Sugiarto · Syiah Kuala University · Department of Civil Engineering · 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

公共交通システムの利用を促進することは、途上国においても先進国においても重要な課題である。途上国では、自動車やバイクなどの私的交通手段による深刻な交通渋滞が緩和することできるし、先進国では、自動運転技術の普及等によって私的交通手段の利便性が増加し、公共交通システムの利用者数が減少する可能性が高いからである。

本研究では、インドネシアのバンダアチェ市にて導入された、新たなバスシステムのサービスに対する市民の意識を分析する。これにより、日常的な公共交通利用経験が、そのサービスの評価に与える影響を把握し、公共交通利用者の拡大に向けた知見を得ることを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究で対象とする公共交通サービスは、インドネシア、バンダアチェ市にて、従来のバスサービスを一新して導入された“Trans Koetaradja Lines”の路線 1 である (図 1)。この新たなバスサービスは政府の主導で導入された。

本研究では、導入されたバスサービスに対する、利用者および非利用者の意識に関する調査データを用いる。この調査は、2018 年に実施されたアンケート調査であり、バス利用者から 100 サンプル、私的交通利用者から 100 サンプル収集された。調査項目は、導入された新たなバスサービスの、安全性や利便性、アクセスの良さ、時間的正確さや利用のしやすさ、定時性などであり (表 1)、それぞれの項目について、重要度およびパフォーマンスについて回答を求めている。回答には、とても不満足／とても不必要～とても満足／とても重要までを 4 段階で回答するように求めている。このデータを用いて、重要度-パフォーマンス分析 (IPA; Importance-performance analysis) を行う。

図 2 は、バス利用者に対する IPA 分析の結果である。適用した IPA 分析では、横軸に重要性指標、縦軸にパフォーマンス指標をとっている。また、図中の赤線はそれぞれの

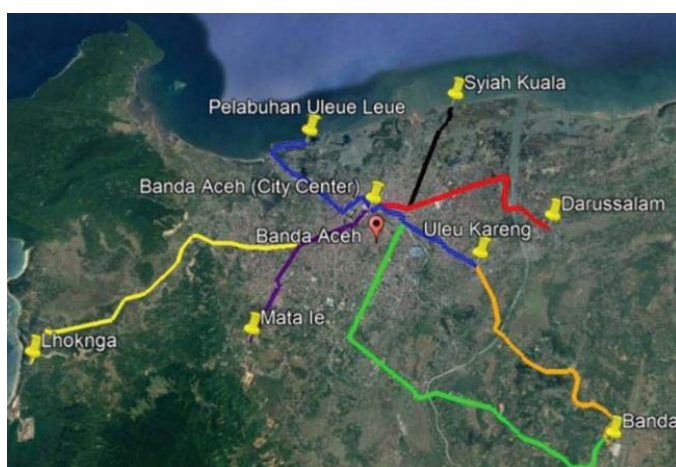


図 1 調査対象路線 (赤線)

指標の平均値である。この時、重要だと認識されているが、そのパフォーマンスが不十分だと認識されている項目は、赤線を軸とした場合の第4象限（図中右下）にプロットされる。

図より、バス停の機能（E8）、ルートや時刻表の利用しやすさ（E10）、スケジュールの正確さ（E11）、バス旅行時間の正確さ（E13）、バスの運行間隔の規則性（E14）において、改善が必要であることが分かる。また、ここには示していないが、非利用者の評価も非常に類似していた。ただし、非利用者では、バスの容量（E6）が第4象限にプロットされた。

この項目は、利用者

には高いパフォーマンスとして認識されていたことから、私的交通手段の利用者には、バス内の快適性を理解させることが、バス利用の促進につながると考えられる。

表1 調査項目

No.	Item	*Content of Element Question
Q1	Security1	Security from crime while in bus
Q2	Security2	Security from crime while in the bus stop
Q3	Safety	Feeling safe aspect of the bus
Q4	Convenience1	The convenience of bus cleanliness
Q5	Convenience2	Convenience while boarding the bus
Q6	Convenience3	Bus capacity comfortable
Q7	Convenience4	The convenience of bus facilities
Q8	Convenience5	The convenience of bus stop facilities
Q9	Accessibility	Ease to passengers to reach the bus stop
Q10	Punctuality1	Ease of obtaining route and timetable
Q11	Punctuality2	The accuracy of bus schedules
Q12	Equality	Facilities for disabilities and elderly
Q13	Regularity1	Travel time within the bus stops
Q14	Regularity2	The headway between consecutive bus
Q15	Tariff	Current tariff applied

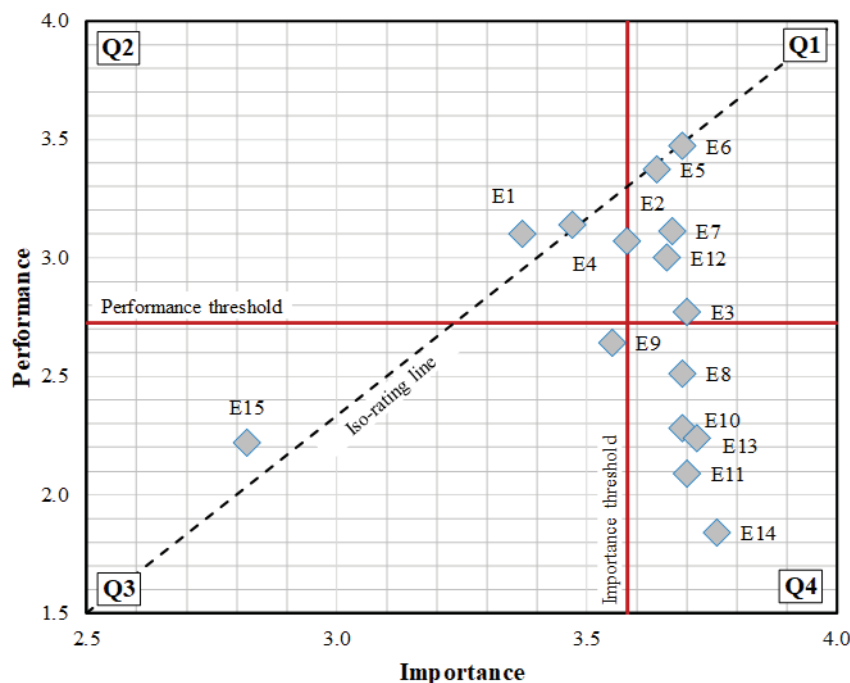


図2 IPAの結果（バス利用者）

【研究成果の公表状況】

<国際会議>

- Sugiarto, Fahlevi, H., Achmad, A., Anggraini, R., Fajri, L. and Miwa, T.: A preliminary analysis of the relative importance bus system perceived quality service (PSQ) attributes among public and private mode users, the 3rd Global Research on Sustainable Transport and Logistics, August 1-2, 2019, Jakarta, Indonesia

バイオガス利用 H₂ 製造反応器の開発および高性能化

Development and Performance Enhancement of H₂ Production Reactor Utilizing Biogas

西村 顕・三重大学大学院・工学研究科・准教授
 大畑 智嗣・三重大学・工学部・学部生
 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

本研究ではバイオガスに着目した。バイオガスは、生ごみ、家畜糞尿、下水汚泥等を原料として、嫌気性微生物が働くメタン発酵で生成する気体燃料である。バイオガスをエネルギー利用できれば廃棄物のエネルギーリサイクルとなり、またカーボンニュートラルであることから CO₂ 削減にもつながって、有望なエネルギー資源である。現在のバイオガスの利用方法としては、ガスエンジンやマイクロガスタービンによるコジェネが一般的である。しかしながら、バイオガスには CO₂ が 60% 含まれる（残りは CH₄）ことから、発熱量および発電性能の低下を招く。そこで本研究では、バイオガスからドライフォーミング ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) で H₂ 製造し、燃料電池発電するシステムを提案する。そして、バイオガス利用 H₂ 製造反応器の開発および高性能化を研究目的とする。

2. 研究内容と成果

上記研究目的を達成すべく、数値解析ソフトウェア CFD-ACE+ を用いてバイオガス利用 H₂ 製造反応器の計算モデルを作成して数値解析を行った。100W 級固体高分子形燃料電池への供給 H₂ 量の製造可能な反応器形状、運転条件を想定して数値解析を行い、反応器流れ方向に対する温度 T と CH₄, CO₂, H₂, CO の濃度分布を評価した。図 1 に計算モデルを示す。また、以下に得られた知見を示す。

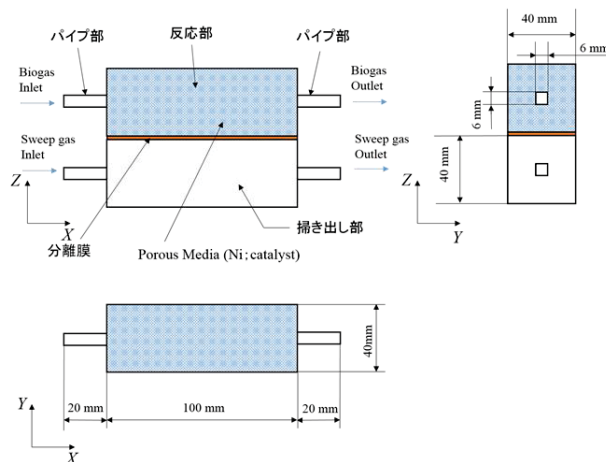


図 1 計算モデル

<放熱を考慮した場合の影響評価>

加熱面以外を等温条件、もしくは放熱条件とする解析を行ったが、流入ガス温度によらず目的の H₂ と副生成物である CO はどの評価位置においても生成されなかった。

<壁面からの加熱量の影響評価>

反応器の片側側面の加熱面からの加熱量を基準加熱量 33.3 kW/m² から 2 倍、4 倍、8 倍と変化させた結果、流入ガス温度によらず H₂ は加熱量 4 倍、8 倍の時のみ生成され、加熱量は 4 倍以上が好ましいことが明らかとなった。

<片側加熱・両側加熱の影響評価>

片側加熱から両側加熱に条件を変更して解析を行った。その結果、H₂、CO 共に加熱量が基準加熱量の 4 倍、8 倍の時のみ生成された。生成量については、同じ加熱量では流入ガス温度によらず差異は認められなかったが、反応器内温度の均一化が認められた。

また、数値解析と共に反応器を設計・製作し、実験で反応器性能を評価した。図 2 に実験装置概略図を示す。また、得られた知見を以下に記す。

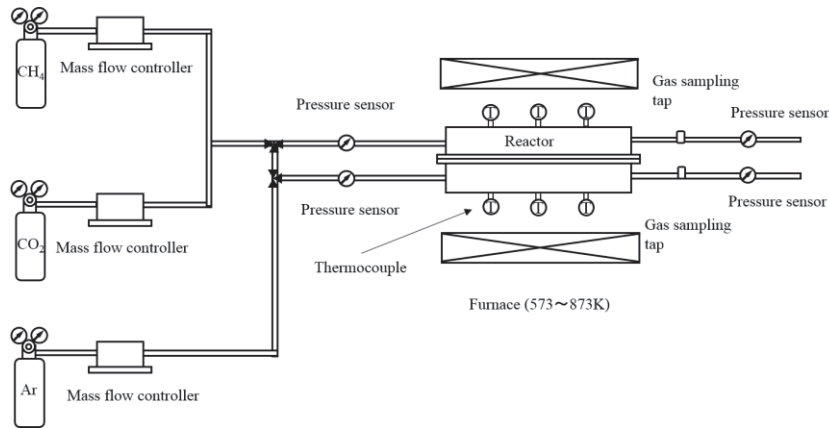


図 2 実験装置概略図

<ガス分離無し>

設定温度の異なる条件で比較すると、設定温度が高いほど H₂ 濃度が高くなることが確認できた。最高値は設定温度 600℃の時に得られ、166 ppmV であった。

<ガス分離有り>

反応器側と掃気槽側で流入ガス流量に差を与えて実験を行った結果、掃気ガスの Ar の流量を被反応ガスである CH₄ と CO₂ の合計流量で除した無次元流量比が 1 以外の結果において H₂ が分離膜を透過して反応器側から掃気槽側へ移動することが確認できた。また、ガス分離有りにすることで、合計 H₂ 生成量は 1.2~1.4 倍大きくなった。例えば、設定温度 600℃でガス分離無し条件においては H₂ 最高濃度が 166 ppmV であったのに対し、ガス分離有り条件では反応器側と掃気槽側の合計 H₂ 生成量が無次元流量比 0.5 で 234 ppmV と増加したことから、掃気槽側に H₂ が透過したことにより非平衡状態になり、その結果反応が促進されたと考えられる。さらなる高性能化が今後の課題である。

【研究成果の公表状況】 特になし。

IoT デバイス間の直接通信を実現する すまーとネットワーク技術の開発

Development of smart networks
to realize end-to-end communication among IoT devices

内藤克浩・愛知工業大学・情報科学部・准教授
小林 健太郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

1. 研究目的

本研究では、現在のインターネットにおいて通信疎通を阻害する要因である IP(Internet Protocol)の異バージョン間の通信、アドレス変換技術による通信遮断などに対応するスマートネットワーク技術を開発することにより、IoT (Internet of Things) デバイスが直接エンド間通信を実現可能なシステムの開発を目指す。

2. 研究内容と成果

図1に提案する通信システムのシステムモデルを示す。本システムはクラウドシステムとエンド端末機能により構成され、エンド端末間の直接通信を実現する。

2.1 システム管理クラウドの開発

目的とする通信システムでは、実際に通信を行うエンド端末のネットワーク状態などを管理するクラウドシステムが必要となる。本研究では、特に認証機能と通信制御機能をつかさどるクラウドサービスの開発を実施した。認証機能用のクラウドは、エンド端末が正当な端末であるのかを判断するため、エンド端末からの認証要求を検証する。また、検証結果として正当な端末であることを確認した場合、通信制御機能用のクラウドとエンド端末が通信を行うための通信用暗号鍵を生成し配布を行う。エンド端末と通信制御用クラウドは、この通信用暗号鍵を利用することにより、エンド端末のネットワーク状態を収集するとともに、通信要求に応じて、該当端末へのエンド間通信を行うための通信処理の指示を行う。本研究では、これらの機能を Linux OS 上に Ruby 言語を用いて実装を行ない、エンド端末からの処理を正しく処理可能であることを確認した。

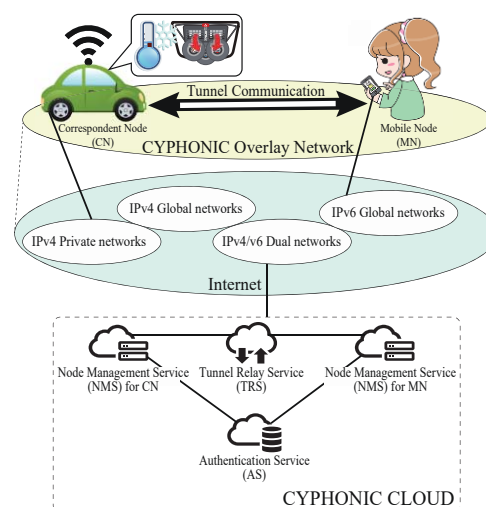


図1 システムモデル

2.2 Linux 向けエンド端末機能の開発

目的とする通信システムのエンド端末機能は大別して2種類の機能を持つ。一つ目はクラウドシステムと通信することにより、端末の認証を行うと共に、ネットワーク状態をクラウドシステムに通知し、必要に応じて目的端末とのエンド間通信を実現する通信制御を行うものである。二つ目はエンド間通信で転送されるIPデータグラムを安全に運ぶ処理を行うものである。本研究では、Linux向けのエンド端末機能をプロトタイプとしてRUBYを利用して開発を行った。開発したプロトタイプでは、クラウドシステムと同様の枠組みを利用してエンド端末とクラウドシステム間の通信制御を実現した。また、IPデータグラムの搬送処理としては、Linux OS上に仮想インターフェースを新たに実装することにより、仮想インターフェースを経由した暗号化通信を実現した。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Shuhei Isomura, Takahiro Nimura, Katsuhiko Naito, Design of end-to-end connection technology of microcomputer equipment using overlay network, The 12th International KES Conference on INTELLIGENT INTERACTIVE MULTIMEDIA: SYSTEMS AND SERVICES, Malta, 2019/6/17-19.
- Katsuhiko Naito, Kohei Tanaka, Naoki Yamamoto, Ryota Murate, Hiroto Mori, Ayumu Kurata, Kensuke Tanaka, Development of Management Cloud Software for Overlay Network, The 23rd World Multi-Conference on Systemics, Cybernetics and Informatics: WMSCI 2019, USA, 2019/7/6-9.
- Taiki Yoshikawa, Yuki Yamada, Shuhei Isomura, Kohei Tanaka, Katsuhiko Naito, Proposal of shared library supporting multi-platform for overlay network protocol, RISP International Workshop on Nonlinear Circuits, Communications and Signal Processing 2020, USA, 2020/2/28-2020/3/2.
- Yuki Yamada, Shuhei Isomura, Taiki Yoshikawa, Kohei Tanaka, Katsuhiko Naito, Proposal of mobile transparency protocol framework for smartphone, RISP International Workshop on Nonlinear Circuits, Communications and Signal Processing 2020, USA, 2020/2/28-2020/3/2.
- Shuhei Isomura, Yuki Yamada, Taiki Yoshikawa, Kohei Tanaka, Katsuhiko Naito, Proposal of management cloud software supporting multi-thread processing for overlay network protocol, RISP International Workshop on Nonlinear Circuits, Communications and Signal Processing 2020, USA, 2020/2/28-2020/3/2.

低撮影速度のカメラによる可視光通信のための 回転式 LED 送信機を用いた通信速度の向上

Improvement of Data Transmission Speed Using Rotatory LED Transmitter
for Visible Light Communication with Low Frame Rate Camera

(代表) 荒井 伸太郎・岡山理科大学・工学部 電気電子システム学科・講師
(分担・研究所担当教員) 小林 健太郎・名古屋大学 未来材料・システム研究所
システム創成部門・助教
(分担) 唐 正強・岡山理科大学大学院 工学研究科 電子工学専攻, 1年
沖野 海誠, 高木 雅史, 中山 晃典・岡山理科大学 工学部
電気電子システム学科, 学部 4年

1. 研究目的

本研究では, 送信機に LED, 受信機にカメラを利用した「カメラ型可視光通信」に注目する. カメラを受信機に用いた場合, 可視光通信の通信速度はカメラの撮影速度に依存して決まる. 撮影速度 60 fps の一般的な低撮影速度のカメラを用いた場合, LED1 個あたりの通信速度は 30 bps と非常に低速である. この問題を解決するため, 本研究では送信機自体が回転する「回転式 LED 送信機」を提案する. 送信機を撮影速度以上の速さで回転させることで, LED の時間方向の点滅を画像の空間方向(水平方向)で捉えられるようになり, 可視光通信の高速化を実現できる.

2. 研究内容と成果

試作した回転式 LED 送信機を図 1 に示す. 送信機は回転部, ロータリーエンコーダー, ブラシレスモーターで構成されている. 回転部には 9 個の LED が縦 1 列に並んでおり, モーターによって回転する. それと連動してロタリーエンコーダーが回転し, 1 度の回転毎にクロックが生成される. そのクロックに応じて, 回転 1 度毎に LED が点滅するように動作する. この時, カメラ(受信機)の撮影速度以上の速さで回転させると, 図 2 のように LED の高速点滅をバーコードのような明暗パターンとして捉えられる.

今年度は, 捉えられた LED 点滅画像からデータを復調するための受信アルゴリズムの開発を行った. 具体的には, 送信するデータの packets 構成の検討をし, その構成からデータ復調のためのアルゴリズムを考案した.

送信される packets は, ヘッダー部とデータ部に分かれており, ヘッダー部では受信機側で画像上の回転角度毎の LED 座標を取得するための点滅パターンを挿入する. 本研究では, 受信機側で確実に座標を取得するために, 回転角度 10 度毎に, 9 個の LED が全点灯するパターンを挿入した. その点灯位置は回転一周毎に 1 度ずつシフトさせており, 全部で 10 パターン挿入した. さらに, 受信機が送信機からデータを取得するた

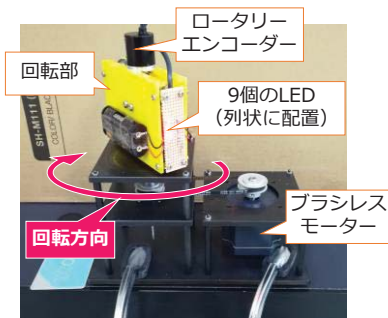


図1：回転式LED送信機の試作機



図2：撮影画像例
(回転速度 300 rpm, 撮影速度 5 fps)

めのデータ取得範囲を設定し、その範囲を知らせるためのガードパターンを挿入した。これは試作した送信機が地面と垂直な軸を中心に回転しており、受信機であるカメラは、送信機がカメラの前を通過した範囲しか撮影できないためである。本研究では回転角度60度をデータ範囲と設定し、ガードパターンとして、60度毎に9個のLEDが全点灯するパターンを挿入した。データ部はランダムデータをOn-Off-Keying変調させ、その変調データに応じたLED点滅パターンを挿入する。本研究ではデータ範囲を設定しているため、一周360度を6等分し、等分した各範囲(回転角度60度分)で同じ点滅パターンでLEDが光るように設定した。送信機はデータ部の回転数を20回転させ、1回転毎に異なるデータを送信する。受信機では、まずヘッダー部の点滅を撮影し、その撮影画像をラベリングして、回転角度毎のLED座標とガード範囲を取得する。そして、これらの座標と範囲を用いてデータ部の点滅の画素値を抜き出し、閾値判定によってデータを復調する。

上述した送信パケットと受信アルゴリズムを用いて実際に通信実験を行った。本研究では、送信機のモーター回転速度を300 rpm、カメラの撮影速度5 fpsと設定し、通信距離を1 mとした。また、受信機側でLED送信機の位置は既知として実験を行った。実験の結果、各角度におけるLED座標を正確に取得することに成功し、復調もエラーフリーを達成した。また、通信速度は2.7 kbpsを達成した。これは、従来手法の60倍の通信速度である。今後の課題として、通信距離の変化による性能の調査や、画像上からLED送信機の位置を検出するアルゴリズムの開発が挙げられる。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 荒井伸太郎, “送信機が回転!? -回転式 LED 送信機による高速可視光通信-”, イノベーション・ジャパン 2019, 東京ビッグサイト青梅展示棟, 2019年8月29, 30日.
- ・ S. Arai, “A Study on LED Transmitter of Image Sensor Communication for Improving Data Transmission Rate,” ICMaSS 2019, Nagoya, Nov. 1-3, 2019.
- ・ Z. Tang, A. Nakayama, S. Arai, H. Takata, T. Yendo, “A Study on Rotary LED Transmitter for Improving Data Transmission Rate of Image Sensor Communication,” 1st OWC², Nagoya, Dec. 17-18, 2019.

高安全性 LIB 負極向けのナノポーラス TiO₂-TiN 複合アノード酸化皮膜と LiTiPO₄ 固体電解質とのナノ積層化

Nano-laminated Fabrication of Nano-porous Anodic TiO₂-TiN Composite Films and LiTiPO₄ Solid Electrolyte toward High-Security LIB Anode Materials

呉 松竹・名古屋工業大学・物理工学科材料機能分野・教授
陳 雪雯・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・修士 1 年
興戸 正純・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授
彭 聡・名古屋大学・未来材料システム研究所・研究員

1. 研究目的

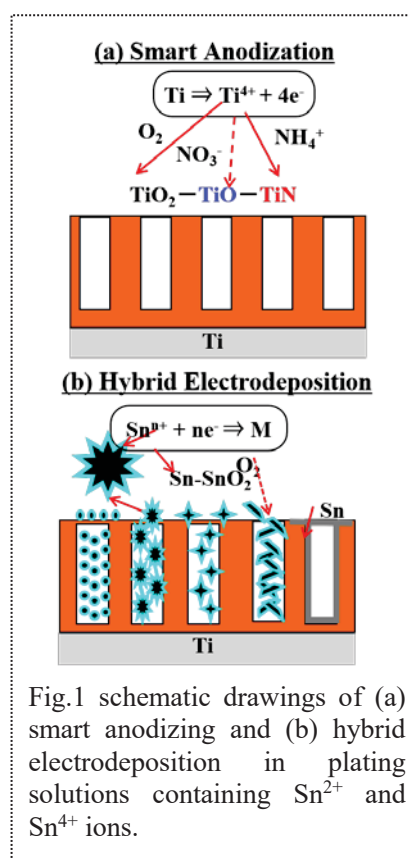
地球環境への配慮や化石燃料の枯渇問題を背景として、LIB の需要は、従来の小型電子機器である携帯電話やノートパソコンなどから、ハイブリッド車、電気自動車、定置型蓄電池などの大型電気エネルギー変換デバイスへと急速に拡大している。これらの大型動力源の LIB は、通常的小型電子機器より遥かに高いエネルギー密度と安全性が要求されている。本研究では、新規な高性能且つ低コスト LIB 電極材料の創製を目指し、Ti 箔上に高反応性と導電性を有するナノポーラス TiO₂-TiN 複合アノード酸化皮膜を形成し、また、ハイブリッド電気めっき法により大容量の Sn 系物質を TiO₂-TiN 複合アノード酸化皮膜の細孔内に導入することにより、安全性向上と大容量化の両立を果たす。さらに、水熱法またはゾル・ゲル法などのソフト化学法プロセスにより LiTiPO₄ 固体電解質層を TiO₂-TiN/Sn(O₂) 複合膜上に析出させ、高安全性の全固体 LIB 負極材料として電気化学特性を評価することを目的とする。

2. 研究内容と成果

2.1 アノード酸化による Ti 板へのナノポーラス TiO₂-TiN/Sn 系複合膜の作製および LIB 負極としての充放電特性評価 (担当: 名古屋工業大学)

Fig.1 に示すように、硝酸系電解液を用いたアノード酸化法により、Ti 箔上に細孔直径φ30-80 nm を持つナノポーラス TiO₂-TiO-TiN 複合皮膜を作製し、また、Sn²⁺ と Sn⁴⁺ イオンを含む酸性電解液中でハイブリッド電気めっき法により、その複合皮膜の細孔内および膜上に Sn 系物質を電析し、TiO₂-TiN/Sn-SnO₂ 複合膜を作製することができた。

CV 測定により Li イオンとの特有な反応ピーク、



Sn-Li 合金化反応(~0.6 V), SnO₂と Sn とのコンバージョン反応(1.2 V)、TiO₂の Li⁺の挿入・脱挿入反応(~1.7 V)が確認された。また、電気化学インピーダンス測定により、Sn系物質の導入により、Ti アノード酸化皮膜の導電性は約 4 倍改善されることがわかった。さらに、定電流充放電試験により、その Ti/Sn 系複合酸化膜は前述の Ti 系酸化膜より 8 ~10 倍の高い容量を示し、サイクルの安定性も改善できたことが確認された。

2.2 ゼル・ゲル法による TiO₂-TiN 膜への LiTiPO₄膜の作製 (担当：名古屋大学)

名古屋大学の担当者(彭博士)は、シート状の固体電解質膜(厚み約 1mm;作成方法と組成は不詳)が提供してくれた。しかし、名工大担当者(陳)は上述の Ti/Sn 系複合膜を作用極とし、Li 箔を対電極として半電池セルを組立てて定電流充放電試験を行った、電池が作動しなかった。その原因として、①シート状の固体電解質膜と Ti/Sn 系複合膜との接触抵抗が大きいため、シート状の固体電解質膜自体は抵抗が大きい(抵抗値不詳)ことが挙げられると考えています。

今後の共同研究について、固体電解質を分散された液体を利用して、前述の Ti/Sn 系複合膜の上にナノレベル厚みの固体電解質膜を成膜すれば、電池の作動および充放電試験に確実にできると考えています。

また、今年度には、主に名大所有の XPS 測定装置を利用させていただきました。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- “Direct Fabrication of TiO₂-TiN/Sn-SnO₂ Composite Films on Ti Foils by Smart Anodization and Hybrid Electrodeposition as High-Performance Anode Materials for Lithium-ion Battery”, Xuewen Chen, Song-Zhu Kure-Chu, Yota Sakuma, Masazumi Okido, Reona Miyazaki, Takehiko Hihara, Hitoshi Yashiro (J. Power Sources へ投稿準備中) .

<国際・国内会議>

- Yota Sakuma, **Song-Zhu Kure-Chu**, Takashi Matsubara, Takehiko Hihara, **Masazumi Okido**, Hitoshi Yashiro, “The Role of Anodic Titania Films in Fabricating TiO₂-TiN/Sn-SnO₂ Composite Films as Anode Materials for Lithium Ion Batteries,” The 3rd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2019), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan. June 2-5, 2019.
- **Song-Zhu S. Kure-Chu**, Takato Inoue, Xuewen Chen, Takehiko Hihara, Cong Peng, **Masazumi Okido**, and Hitoshi Yashiro, “Tailored Fabrication of TiO₂-TiN/Sn-SnO₂ Composite Films as High-Performance LIB Anode Materials”, ICMaSS 2019, Nagoya, Nov. 1-3, 2019.
- **Song-Zhu Kure-Chu**, Xuewen Chen, Yota Sakumaa, Takashi Matsubara, Takehiko Hihara, **Masazumi Okido**, Hitoshi Yashiro, “Direct Fabrication of TiO₂-TiN/Sn-SnO₂ Composite Films on Ti Sheets as High-safety and Ultra-high Power Density LIB Anodes”, The 26th Topical ISE Meeting in Tainan, Taiwan, March 29th -April 1st, 2020. (新型コロナウイルスの感染拡大)

により中止となった)。

- ・陳 雪雯、吳 松竹、井上 貴斗、日原岳彦、興戸 正純、「高性能 LIB 負極に向けたアノード酸化とハイブリッドめっき法による Ti 板への $\text{TiO}_2\text{-TiN/Sn-SnO}_2$ 複合膜の創製および特性評価」、表面技術協会第 140 回大会、2019 年 9 月 9-10 日、福岡工業大学。
- ・陳 雪雯、吳 松竹、井上 貴斗、日原岳彦、彭 聰、興戸 正純、「高安全性・大容量 LIB 負極向けの $\text{TiO}_2\text{-TiN/Sn-SnO}_2$ 複合膜の創製および電気化学特性評価」、令和元年度表面技術若手研究者・技術者研究交流発表会 (表面技術協会中部支部) 2019 年 11 月 1 日、名古屋大学。
- ・井上 貴斗、吳 松竹、日原 岳彦、興戸 正純、八代 仁、「ハイブリッドめっきを用いた Al 上への Li-V-Mn-Ni-O 複合膜の直接形成および LIB 正極としての 特性評価」、電気化学会第 60 回電池討論会、2019 年 11 月 13-15 日、国立京都国際会館。

<産業財産権>

- ・出願状況、取得状況：該当なし (国内優先権 30 条を利用して出願を申請したが、却下された)。

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

Characteristic analysis of oxide nanoblocks for development of energy devices

今井宏明・慶應義塾大学・理工学部・応用化学科・教授
高崎美宏・慶應義塾大学大学院・理工学研究科・特別研究員
長田実・名古屋大学・材料創製部門・教授

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

2019年度には、ナノブロック配列体の機能評価として、強誘電体である BaTiO_3 ナノブロックの規則配列体について SPM を用いた誘電特性評価を行い、バルク体よりも大きな比誘電率が示された。また、六角板状グアニン結晶の秩序配列によって特異な光学特性を発現しているサフィリナの発色部位の詳細な構造解析を行った。電子顕微鏡による観察および貴学の顕微ラマン分光装置を用いた測定によって、サフィリナのもつグアニン結晶集積体の構造を維持するハニカム状枠が存在し、その物質がキチン質であることが明らかとなった。

【 BaTiO_3 ナノブロック集積体の誘電特性評価】

基板上に得られた種々のナノブロック規則配列体の中で、強誘電体である BaTiO_3 ナノブロック配列体 (Fig. 1) に着目し評価を行った。ナノブロック単層集積体について、貴学の有する SPM を用いて誘電測定を行ったところ、熱処理条件を変更することによって、既報で得られていたバルクの比誘電率よりも高い結果が得られた (Fig. 2a)。さら

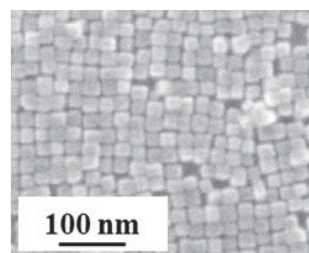


Fig. 1 基板上に作製した BaTiO_3 ナノブロック配列体。

に、分散液条件の検討を行うことで BaTiO₃ ナノブロックの 3 次元規則配列体作製を達成し、その誘電特性評価も行った。3 次元配列体も高い比誘電率を示し (Fig. 2b)、ナノブロック規則配列体の優位性が示唆された。強誘電性ナノブロック配列体の比誘電率測定に成功したものの、ナノスケールの比誘電測定は再現性が課題である。今後は、再現性の確認を行い、配列性や形状などが誘電特性に及ぼす影響の検討を行う予定である。

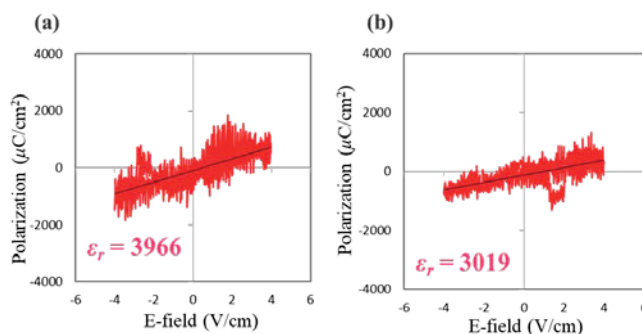


Fig. 2 単層(a)および3次元(b)に規則配列した BaTiO₃ ナノブロック集積体の誘電率測定結果。

【サフィリナにみられるグアニンナノ結晶規則配列体の構造解析】

申請者はこれまでに、様々な酸化物ナノ結晶の配列体の作製を行っている。自然界に目を向けると、海洋性プランクトンであるサフィリナ (Fig. 3a) にグアニン結晶の規則配列体が存在することが知られている。そのため、ナノ結晶の規則配列構造形成の手本として、サフィリナのグアニン結晶規則配列構造の詳細な調査を行った。

電子顕微鏡観察により、サフィリナの発色部位には、六角板状グアニン結晶の集積体の存在が確認された (Fig. 3b)。さらに、純水による処理をすると、ハニカム構造をくりぬいたような枠構造が観察され (Fig. 3c)、この枠構造は貴学の顕微ラマン分光装置によってキチンであることがわかった (Fig. 3d)。高度に配列された集積体が、枠構造によって維持されていることが示唆される。

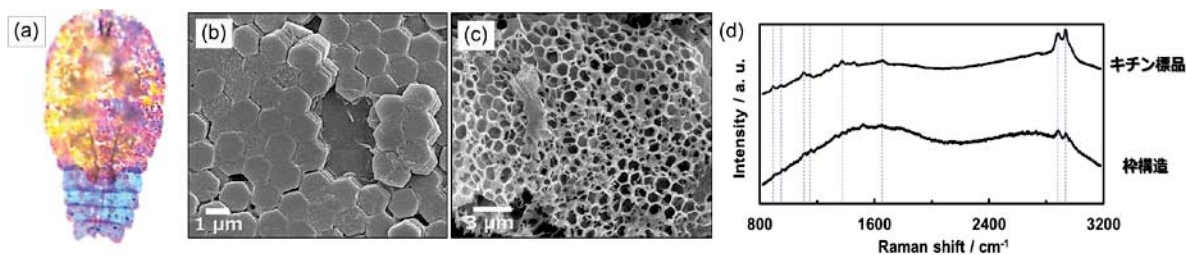


Fig. 3 サフィリナの光学顕微鏡像(a)および構造色発現部位に見られるグアニン結晶配列体(b)および枠構造(c)とそれらのラマンスペクトル(d)。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

“Guanine crystals regulated by chitin-based honeycomb frameworks for tunable structural colors of sapphirinid copepod, *Sapphirina nigromaculata*” T. Kimura, M. Takasaki, R. Hatai, Y. Nagai, K. Uematsu, Y. Oaki, M. Osada, H. Tsuda, T. Ishigure, T. Toyofuku, S. Shimode, H. Imai, *Sci. Rep.*, in press (2020).

六方晶マンガン酸化物における酸素吸蔵特性と局所構造

Oxygen-storage behavior and local structure in hexagonal manganites

森茂生・大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
塚崎裕文・大阪府立大学・大学院工学研究科・特認助教
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)

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

2. 研究内容と成果

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

[参考文献]

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

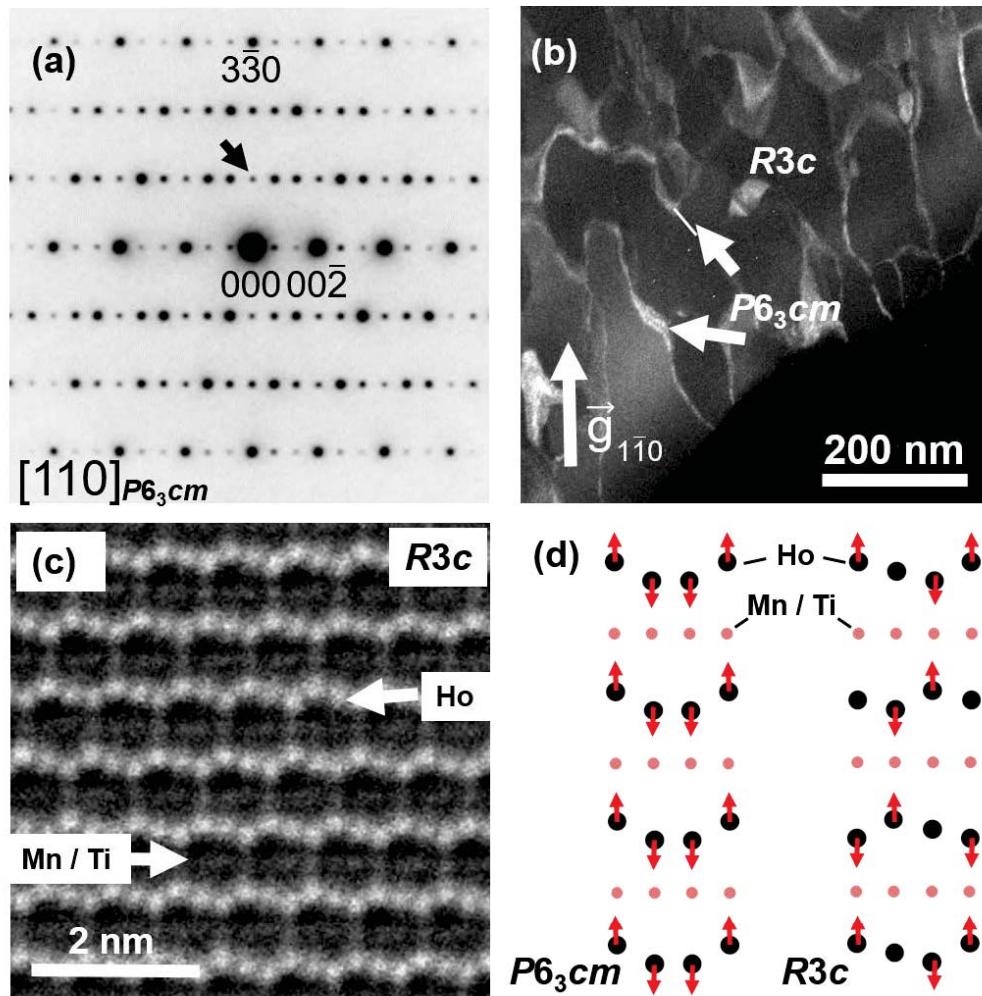


Figure 1 $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3$)試料の室温で得られた(a) 電子回折図形、(b) 暗視野像 (c) HAADF-STEM 像 (d) 菱面体構造 (空間群; $R3c$) の構造モデル

【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

・内橋研人・塚崎裕文・Fernando Cubillasm・石橋広記・久保田佳基、石井悠衣・森茂生、山崎順, $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の特異なドメイン構造, 日本セラミックス協会 2020 年年会、明治大学 (駿河台キャンパス)、2020 年 3 月 18 日~20 日

・内橋研人・塚崎裕文・Fernando Cubillasm・石橋広記・久保田佳基、石井悠衣・森茂生、山崎順, $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の特異なドメイン構造の TEM 観察、日本顕微鏡学会第 76 回 学術講演会、大阪国際交流センター、2020 年 5 月 25 日=27 日

<産業財産権>

・特になし

光造形セラミック熱交換器への高効率化ナノシートコート (アディティブ・マニファクチャリングによる実用部材造形)

Nanosheet Coating for Ceramic Heat Exchanger Fabricated by Stereolithography
(Fabrication of Practical Materials Components by Additive Manufacturing)

桐原聡秀・大阪大学・接合科学研究所・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

光造形法は、断面を積層して立体を構築するアディティブ・マニファクチャリングの一種である。金属やセラミックスのナノ微粒子を分散した光硬化性樹脂を、ガラス基板上へ薄く塗布し、表面へのレーザ描画もしくはマイクロパターン露光により、任意形状の硬化断面を形成しつつ、積層により複雑形状の構造体を精密作製できる。得られる複合材料の前駆体に脱脂および焼結処理を施せば、金属やセラミックス製の機能性構造体が得られる。今年度の研究では、誘電体や導電体の微細格子で構成される電磁波デバイスや、固体電解質の制御多孔構造を有するエネルギー貯蔵素子を作製した。

2. 研究内容と成果

光造形プロセスでは、はじめに意図する3次元構造をコンピュータグラフィックス技術により設計した。この立体構造にスライス処理と呼ばれる数値演算を施し、2次元断面の集合体へと変換した。得られた数値データを造形装置へ送り、レーザ描画に関する精密動作プログラムを設定した。

実際の3次元造形にあたり、材料として光硬化性樹脂を用いた。樹脂液面に紫外線レーザを照射したところ、微小な硬化領域が形成され、焦点を移動させると、軌跡に沿って線状の硬化物が形成された。これらを

次々に描画して任意形状の薄い硬化層を形成した。紫外線レーザの描画パターンは、前述したスライス演算において得られた、2次元断面データをもとに作成した。ステージ上に第1層を形成した後、ステージを一段下げ、第2層を形成すると同時に、第1層と接合した。このような積層工程を順次繰り返して、高分子材料で構成される3次元構造を得た。構造体の寸法精度は、紫外線レーザのビーム径や、高分子層の積層間隔により決定した。本研究で用いたレーザ描画方式の光造形装置では、波長 355nm の紫外線レーザを用いて、ビーム径を 50 μm に絞り 50 μm の積層間隔で造形した。

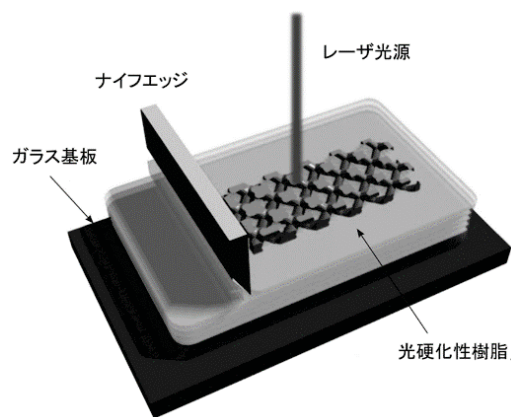


図1 レーザ描画方式の光造形プロセス概要

液体の光硬化性樹脂に対して、粉体粒子を体積割合で 50% 分散したところ、流動性が減少しペースト状の混合液が得られ、チクソ性と呼ばれる特殊なレオロジー特性が現れた。スラリーに外部から力をかけている間は流動性を示し、外力がなくなり静止させられた状態では、流動性が低下し固化した。チクソ性ペーストを用いた光造形法システムを Fig. 1 (b) に示す。微粒子を分散した樹脂ペーストを平板上に供給し、流動性のある状態で、ナイフエッジにより厚さ 100 μm で平滑に塗布した。紫外線レーザ描画により 2次元硬化層を形成し、積層工程を繰り返すことで 3次元構造を得た。これらに脱脂・焼結処理を施し、金属ならびにセラミックス製の構造体へ転換した。

イットリア安定化ジルコニアとニッケルから構成される燃料電池用電極は、高い電子・イオン伝導率と、高温作動環境下での化学・機械的安定性を兼ね備え、燃料極に広く採用されている。作製したセラミック製マイクロ格子を図 2 に示す。広い電極面積と良好な流体透過特性を示すよう設計し、不純物の混入がない緻密組織を有することから、燃料電池の電極として高出力化が期待できる。フォトニック結晶は、導電体または誘電体の周期的なパターンを有し、回折により電磁波の伝搬方向を制御できる。作製された、純銅製のダイヤモンド型フォトニック結晶を図 3 に示す。微細な金属格子が空間展開し、3次元的な周期構造が達成されている。電磁波の透過スペクトルを計測すると、周波数 0.38~0.49THz で透過率が急激に減衰し、回折効果が確認された。

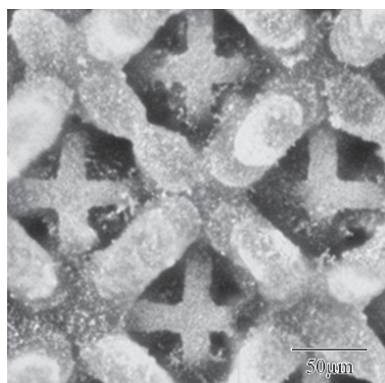


図 2 燃料電池用ジルコニア製マイクロ格子

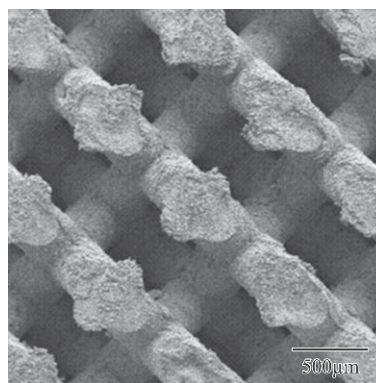


図 3 電磁波回折用純銅製マイクロ格子

【研究成果の公表状況】 <国際・国内会議>

1. Soshu Kirihara, Stereolithographic Additive Manufacturing of Ceramic Components with Functional Geometries, 1st Global Forum on Smart Additive Manufacturing, Design & Evaluation, 1-3 September 2019, Osaka.
2. Minoru Osada, Smart Additive Manufacturing Using 2D Materials, 1st Global Forum on Smart Additive Manufacturing, Design & Evaluation, 1-3 September 2019, Osaka.
3. 長田実, 無機ナノシートでつくる新しい傾斜機能材料, 第 29 回傾斜機能材料シンポジウム, 2019 年 11 月 26 日~27 日, 大阪.
4. 桐原聡秀, 清水那弥, 伊藤竜也, 植村泰拓, セラミック部材の直接 3D 造形と電磁場制御への応用, 第 29 回傾斜機能材料シンポジウム, 2019 年 11 月 26 日~27 日, 大阪.

異種ナノ接合による機能界面の創製

Development of functional interfaces by dissimilar nano-joining

阿部浩也・大阪大学・接合科学研究所・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

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の電極は一般に複合多孔質膜であり、電気化学反応場は電極触媒材料、電解質材料および気孔 (ガス拡散経路) の交わる接合界面、すなわち三相界面である。この三相界面の増大は電極性能の向上をもたらす。申請者らはこれまで、あらかじめ液相中で電極触媒材料と電解質材料をナノレベルで接合・複合化し、この複合ナノ粒子の積層多孔質化による三相界面の増大を試みた。その結果、YSZ ベースの SOFC において、従来技術と比べて少なくとも 5 倍上、電極反応抵抗が低下することを明らかにした。

本研究では、多種多様な電極構造および複合ナノ粒子を他の部材に応用するためのプロセス基盤技術として、トップダウン的なアセンブリ技術であるダイレクト・インク・ライティング法 (DIW) の開発を進めた。DIW とは、ゲル化させたコロイド分散系の連続的な押し出しを 3 次元的に操作することによって、フィラメント状のコロイドゲルが積層した構造体を直接描画する方法である。この技術において特に重要なコロイドのゲル化手法について検討した。

2. 研究内容と成果

・DIW 用ゲル化設計 (1)

コロイドゲルを使って 3D プリンティングを行う場合、コロイドゲルは自重によって変形しない程度の剛性を必要とする。両端支持梁モデルを用いた簡単な計算によると、コロイドゲルのせん断弾性率 G' が 2,000Pa 以上であれば、3 次元構造体の作製が可能となる。

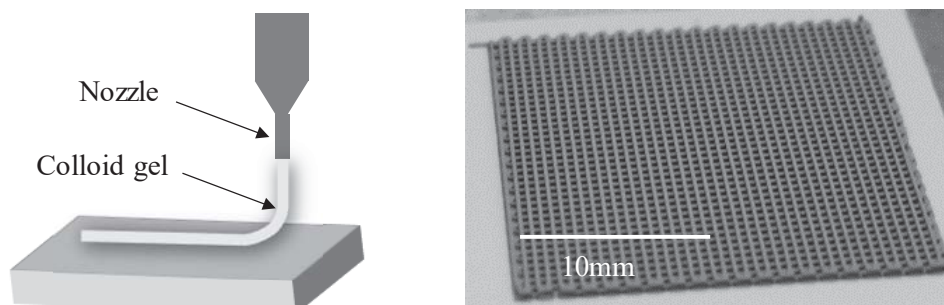


Fig.1 A 3D colloidal periodic structure of NiO/YSZ nanoparticles.

非イオン性トリブロックコポリマー(poloxamer 407、以下 p-407)を利用すると簡便に水系コロイドをゲル化できることが知られている。本研究ではコロイドのゲル化のために p-407 の適応性を検討した。その結果、無機ナノ粒子の分散に必要な界面活性剤を最適に添加した場合、 $G' > 2,000\text{Pa}$ を達成できた。一方、過剰に添加した場合、ナノ粒子に吸着していないフリーな界面活性剤が F127 と疎水性相互作用によって分子レベルで結合し、結果としてゲル化を阻害することが明らかになった。この結果に基づいて、代表的な SOFC アノード材料である NiO-YSZ 複合ナノ粒子の水系コロイドをゲル化し、DIW による 3 次元格子構造体を作製した。この構造体は従来技術より高気孔率化を達成できるとともにガス拡散に好適な連結気孔を提供することができる。

・ DIW 用ゲル化設計 (2)

マクロ分子集合体を用いて、無機ナノ粒子の集積パターンをトップダウン的に描く手法を開発した。マクロ分子集合体とは、ここでは有機分子が液相中で相分離して形成されたマクロスケールな構造体である。ソフトマテリアルであるために柔軟性を示し、外力によって容易に形状が変化する。このマクロ分子集合体を変形自在なテンプレートとして用いた。種々の方法により析出したマクロ分子集合体を無機ナノ粒子と複合化し、2次元/3次元パターンをトップダウン的に直接描画した。続いて、マクロ分子集合体のみを除去し、ナノ粒子から成る集積パターンを得ることに成功した。この方法により、CNT の配向パターンの形成も得ることができた。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ なし

<国際・国内会議>

- ・ Hiroya Abe, Shinya Yamanaka, Minoru Osada, Isotropic and anisotropic crystalline growth of magnetite nanostructures in polyol, International conference on materials and systems for sustainability 2019 (ICMaSS2019), Nagoya Japan, 2019 年 10 月 3 日—4 日.

<産業財産権>

- ・ なし

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

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

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

1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

単層原子膜を多重積層した多接合膜のフォノン伝達と電子伝導は、積層膜間接合の強さで決まる。従来、天然原子膜の原子膜間隔を広げるために、原子膜を一旦分離して溶液分散分子や自己組織化 2D 有機膜を原子膜間材として再度薄膜とすることで、革新的な熱電特性を有する膜を得ることを目指している。この接合で、フォノン伝達の抑制と電子伝導の最大化を目指して、画期的でフレキシブルな超高効率熱電特性膜の形成を狙う。

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

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

塗布で製膜できる有機無機ペロブスカイト 2 次元膜は、断面熱遮断効率が高いことで知られている。この有機無機ペロブスカイト膜をナノシート積層膜の層間材料として挿入することで、フォノンと電荷の伝達を高度に制御することを目指している。

TiO₂ 2 次元ナノシートと有機無機ペロブスカイト 2 次元膜の積層積層接合を作り、界面での電荷伝導のダイナミクス計測を実施した。電荷の微視的な振舞い観察のため、時間分解ポンププローブ分光を行った。

原子シート Ti_{1-δ}O₂ の主欠陥であり浅いアクセプターが光応答に最も敏感であることを解明することができた。さらに、電子拡散、電子注入、ホットホール移動プロセス等はキャリアダイナミクスでは、影響が小さ

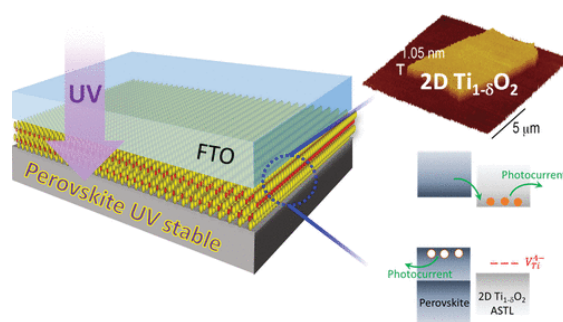


図 1. TiO₂ 2 次元ナノシートと有機無機ペロブスカイト 2 次元膜の界面での電荷伝導のダイナミクス計測。(共著発表論文 ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 24, 21473-21480 より.)

いことも判明した。

この接合界面での電荷移動ダイナミクス検出と、ミクロン厚に製膜した膜での熱伝導特性計測との組み合わせにて、電荷とフォノンの振舞を個々に最適化していくことが可能となるはずである。

【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

<原著論文>（11pt 明朝体, Times）

1. Origin of extended UV stability of 2D atomic layer titania-based perovskite solar cells unveiled by ultrafast spectroscopy
A. P. Thilakan, J.-X. Li, T.-P. Chen, S.-S. Li, C.-W. Chen, M.Osada, K.Tsukagoshi, T.Sasaki, A.Yabushita, K.-H. Wu, C.-W. Luo,
ACS Applied Materials & Interfaces 11 (24) 21473–21480 (2019).
2. Wafer-Scale and Deterministic Patterned Growth of Monolayer MoS₂ via Vapor-Liquid-Solid Method,
S. Li, Y.-C. Lin, X.-Y. Liu, Z. Hu, J. Wu, H. Nakajima, S. Liu, T. Okazaki, W. Chen, T. Minari, Y. Sakuma, K. Tsukagoshi, K. Suenaga, T. Taniguchi, M. Osada,
Nanoscale, 11, 16122-16129 (2019).
3. Tunable Chemical Coupling in Two-dimensional van der Waals-Electrostatic Heterostructures,
T.Taniguchi, S.Li, H.Takehira, Y.Kobayashi, T.Saito, Y.Miyata, S.Obata, K.Saiki,
T.Taniguchi, K.Tsukagoshi, Y.Ebina, T.Sasaki, M.Osada,
ACS Nano 13 (10) 11214-11223 (2019).

<国際・国内会議>（11pt 明朝体, Times）

- 1.Silicon-based Quantum Dot-Assisted Photon Management in Perovskite Solar Cells, (Invited)
Ying-Chiao Wang and Kazuhito Tsukagoshi
International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019)
Nagoya University, November 01-03, 2019.
- 2.Solution-processed organometallic quasi-2D nanosheet as hole buffer layer for organic light-emitting devices with extend lifetime
S.Liu, Y.-C.Wang, T.Yasuda, K.Nakazato, H.Maeda, N.Fukui, P.Long, H.Nishihara, K.Tsukagoshi,
A3 joint forum (日中韓フォーサイト事業)
Huangshan, Nanjing, China, November 22-25, 2019.
- 3.Resistance Switch as nanoscale element (Invited)
Kazuhito Tsukagoshi, Yukiya Umeta, Shushu Zheng, Yasuhisa Naitoh, Hiroshi Suga, Xing Xu,
A3 joint forum (日中韓フォーサイト事業)
Huangshan, Nanjing, China, November 22-25, 2019.

<産業財産権>

・なし

酸化白金ナノシートの AFM による表面状態観察

Observation of Platinum Oxide nanosheets using AFM

船津麻美・熊本大学大学院・先端科学研究部・助教

花村紗衣・熊本大学大学院自然科学研究部・修士 1 年

木村想・熊本大学理学部・学部 4 年

長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

燃料電池の電極触媒として、白金が多用されている。現在、広く利用されている白金粒子 (Pt/C) では、反応には、その表面のみが利用されており、普及させるためには、この電極触媒である Pt/C の量を減少させる必要があると言われている。我々は、高比表面積を持つ二次元構造に注目している。しかしながら、白金を直接的に二次元化することは非常に難しいため、新規に合成した層状化合物から得られる酸化白金ナノシートを利用し、これに手を加えることにより粒子よりも活性が高い白金材料を見出すことを目指している。併せて、他材料との複合化、白金性能代替品 (他元素ベース材料) なども検討を進めている。本年度は新規に合成した上記ナノシート及び白金以外での新しいナノシートの物性等の評価を実施した。更に、合成できたナノシートに関しては、今後の機能性の検討につなげるために、in-situ 観察やデバイス加工についての可能性も探ることを目的とした。

2. 研究内容と成果

現在まで報告されてきた単層の二次元物質では、貴金属と呼ばれる元素を中心金属とした層状化合物 (水酸化物、酸化物等) の報告例は非常に少ない。様々な貴金属系の元素を含む母結晶の調査し、層状化合物の合成およびその剥離を検討した。中でも、 A_xMO_3 (A: 貴金属) のような構造を持つ白金酸化物に注目した。この材料は、貴金属回収やリチウム電池、ナトリウム電池等の電極材料としては報告例があるが、ナノシート化させた例はない。層間の結合力を意識し、様々な剥離検討を行った結果、図 1(a) のような構造を持つナノシートを得ることに成功した。このナノシートの高分解能像が (d) であり、出発材料である層状化合物の (001) 面の単結晶を示すことが確認できた。加えて、本研究では、銅系のナノシートの合成にも成功した (図 2)。

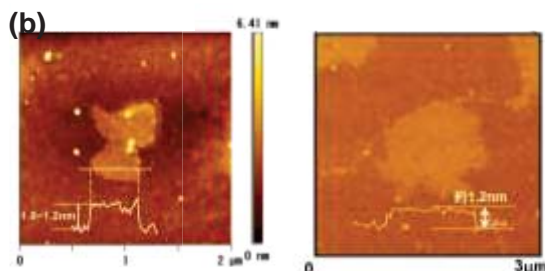
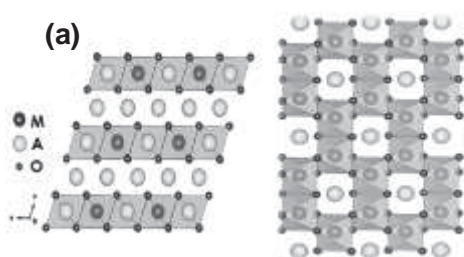


図1(a) 結晶モデル図,
(b) 剥離後白金酸化物ナノシートAFM像

図2 銅系ナノシート
AFM像

次に、単層化に成功したものについての評価を、長田研究室で観察手法や加工技術において、ご指導・ご協力を頂き in-situ AFM およびデバイス加工を実施し、その可能性を探った。

*****非公開箇所*****

*****非公開箇所*****

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・なし

<国際・国内会議>

- ・ Asami Funatsu, Sae Hanamura, International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS), 名古屋大学, 2019年11月1日～3日

<産業財産権>

- ・なし

ナノカーボンの電気化学的活性化による高性能レドックスキャパシタの創製

High-performance nanocarbon capacitors activated by electrochemical reactions

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

長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

グラフェン表面を酸素官能基等で修飾することにより、プロトン伝導、強磁性、電気化学レドックス活性など、純粋グラフェンでは得られない多様な機能性を示すことが我々の研究等を通し明らかになった。とくに、電気化学処理により作製した酸化グラフェンは他の還元法では見られない高濃度の CH 欠陥（あるいはエッジ炭素）がレドックスサイトとなり、巨大な電気化学二重層容量 $>1000\text{F/g}$ を示す可能性が示唆されている。ここでは様々なナノカーボン材料に対して電気化学処理を行い、高容量カーボンキャパシタの創製を目指す。

2. 研究内容と成果

電極上に堆積した酸化グラフェンに Na_2SO_4 溶液中で $-1.5\text{V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ を印加すると、高電子伝導度を示す酸化グラフェン還元体が得られ、続いて、 $2.5\text{V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ で酸化すると、再酸化体得られる。しかし、このような再酸化体は元の酸化グラフェンとは異なった構造を有するという実験結果が本研究のシーズとなっている。そこで、この現象が他のカーボン材料についても見られるかを確認するため、酸化グラフェンに加えて、ケッチェンブラック等、様々なカーボン材料について同様の電気化学処理を行った。結果として、酸化グラフェンと同様の実験結果が得られ、本手法・現象はカーボン材料について汎用的であることが確認された。さらに、電気化学特性を向上させるために、酸化グラフェン官能基に Co^{2+} 等の遷移金属イオンを吸着させレドックス種として活用することを検討した。ここではキャパシタ評価に加え、酸素還元触媒への応用についても検討した。具体的なサンプル作製手法を以下に示す。まず、カーボン電極上に酸化グラフェン懸濁液を滴下し、乾燥させた。続いて、この電極を遷移金属塩水溶液に 10 分間浸漬させた。酸化グラフェンの酸素官能基 (OH, OOH) サイトの H^+ に遷移金属カチオンが置換することで、ハイブリッド体得られる。ここでは遷移金属イオンとして Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Zr^{4+} を検討した。その結果、d0 電

子状態である Zr^{4+} を用いた場合、アルカリ性溶液、酸性溶液中において最も良好な酸素還元活性が得られた。現在のところプレリミナルな実験結果しか得られていないものの、 Zr^{4+} がナノカーボンの電気化学活性化に良好な効果を与えることは報告されておらず、新たな知見といえる。今後、 Zr^{4+} の吸着メカニズム、吸着状態、酸化グラフェンとの電気相互作用についてさらに検討を進める。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<原著論文>

・無し

<国際・国内会議> 該当無し

・無し

<産業財産権> 該当無し

・無し

省エネルギー型エンジンの排気浄化触媒の研究

Development of exhaust-treatment catalysts for the energy saving engines

研究代表者 羽田政明・名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター・教授

研究分担者 中村悠一郎・名古屋工業大学 生命・応用化学専攻・D3

研究所担当教員 服部将朋・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

研究所担当教員 小澤正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

省エネルギー型エンジンの代表的な燃焼機器として希薄燃焼式が広く利用されている。自動車をはじめ小型エンジンでは、排気中有害成分 NO_x を吸蔵し還元するタイプの触媒が利用されており、現状最も有力な手段である。しかし、高温域での浄化性能の低下が問題であり、触媒材料やその上での浄化反応制御が課題である。本研究ではこれまでにナノレベルでの触媒設計・触媒構築に基づいた触媒材料開発を検討しており、触媒開発手法として確立してきている。さらには、環境浄化触媒のみならず、様々な分野の触媒材料開発への展開を期待することができると考えている。従来の効果で希少な貴金属に加え新規な触媒成分、具体的にはイリジウム等の遷移金属類に着目して、これら活性成分と酸化物担体との相互作用を制御した触媒材料を作製し、高温域での NO_x 浄化性能の発現を目指す。電子顕微鏡観察やプローブ分子を用いた表面状態解析から、触媒性能との関連性を考察し、最適な触媒活性点構造に関する知見を創出する。

2. 研究内容と成果

排ガス浄化触媒は、一般に活性な貴金属種と酸化物担体から構成されるが、触媒成分の組み合わせにより性能は大きく異なる。これは貴金属と担体の相互作用によるものであり、この相互作用を最適化することにより触媒の高機能化の実現が期待できる。そこで本研究では、活性な触媒成分としてイリジウムに着目し、イリジウム触媒の機能を最大限発揮させるために酸化物担体との相互作用について詳細な検討を実施した。具体的には様々な酸化物にイリジウムを担持した触媒を調製し、それらの触媒活性を評価するとともに、*in situ* FT-IR などの分光法や TPR/TPO などのキャラクタリゼーション手法を用いた表面解析や反応解析を行った。

実験としては、中和沈殿法により Al₂O₃、CeO₂、ZrO₂、CeO₂-ZrO₂ を、またゾルゲル法により SiO₂ を調製した。得られた担体粉末に対して硝酸イリジウム溶液を含浸させ、

空气中、600°C で 5 時間熱処理を行い、触媒試料とした。XRD 測定により結晶相の同定を行い、また窒素吸着法による BET 比表面積測定を行った。水素昇温還元 (H₂-TPR) 測定により触媒の昇温還元挙動を、また H₂-TPR 後の試料について昇温酸化 (TPO) 測定から触媒の酸化挙動を評価した。触媒活性は固定床流通式反応装置を用い、NO/CO/C₃H₆/O₂/H₂O/He からなる混合ガスを流通させて評価した。反応中に生成する吸着種の挙動は *in situ* FT-IR により拡散反射セルを用いて観察した。

種々の担体に担持したイリジウム触媒の三元触媒活性は担体により大きく異なり、SiO₂ に担持した触媒が最も高活性を示したのに対し、CeO₂ に担持した触媒の活性が最も低くなった。H₂-TPR 測定より、イリジウムの還元が低温で起こりやすいほど、高い触媒活性を示す傾向が見られたが、明瞭な相関性は得られなかった。一方で、TPO 測定からは、イリジウムの金属状態での安定性が高い触媒活性を発現するためには重要であることが明らかとなった。さらに *in situ* FT-IR 測定において吸着 CO 種の挙動を観察したところ、反応中に Ir^{δ+} ⇌ Ir⁰ の redox が起こっていること、イリジウムが担体とあまり強く相互作用しないことが活性発現に繋がることが明らかとなった。

以上の結果より、活性金属種にとって適切な担体を選択することにより、金属-担体間の相互作用を制御することが可能であり、高活性・高機能な省資源型環境浄化触媒材料の開発に繋がる可能性が示唆された。触媒の活性点構造を最適化することによる活性向上により低温域で触媒機能が発現し、省エネルギー型環境浄化触媒への展開が期待できる。

【研究成果の公表状況】

特になし

ナノギャップ電極による環境触媒素反応の検出

Detection of environmental catalytic reaction based on nanogap electrodes

真島豊・東京工業大学・フロンティア材料研究所・教授

Phan Trong Tue・東京工業大学・フロンティア材料研究所・助教

小澤正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

ナノギャップ電極は、ナノスケール材料をギャップ間に導入することにより、単一ナノ材料における電気伝導を検討することができる。環境保全材料である排ガス浄化触媒としてナノ粒子が利用されているが、これらはイオン伝導性や酸化還元作用を有するため、ナノギャップ電極間に導入することにより、単一ナノ粒子におけるイオン伝導性や酸化還元作用の直接観察が期待される。これらの触媒機能を発現させるためには、サファイアなどの単結晶基板上にナノ粒子を担持することが好ましい。本研究では、電子線リソグラフィプロセスの最適化をはかり、単結晶基板上に白金ナノギャップ電極を作製し、触媒をシンタリングして、触媒反応とナノギャップ間に流れる電流、あるいは電位の関係を捉えることにより、環境触媒の素反応を電氣的に検出することを目的とした。

2. 研究内容と成果

2.1 サファイア基板上白金ナノギャップ電極の作製

白金ナノギャップ電極は、サファイア基板上に、電子線リソグラフィ(Electron Beam Lithography: EBL)でナノギャップ電極と2つのサイドゲート電極構造、フォトリソグラフィで電極パッドをそれぞれ80対作製した。典型的なサファイア基板上白金ナノギャップ電極のSEM像を図1に示す。ギャップ長は、15 nm、ソース／

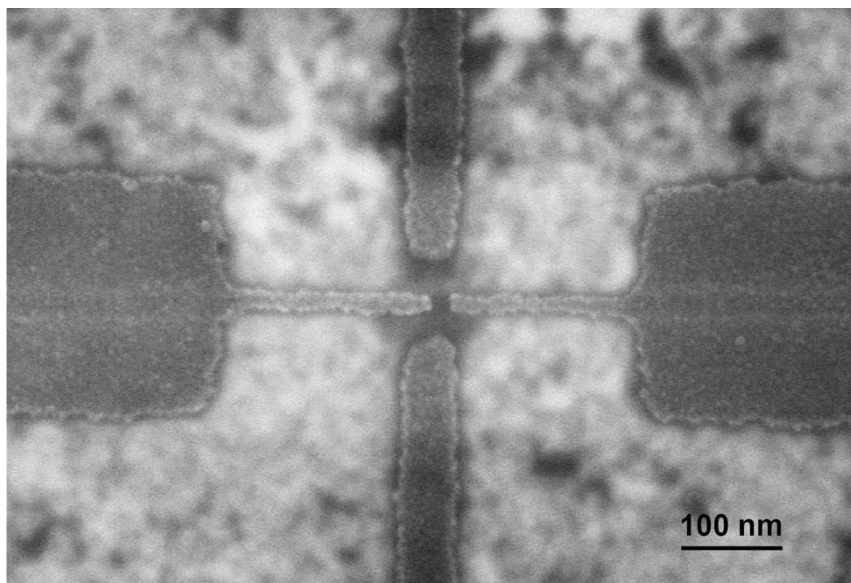


図1 サファイア基板上に作製した白金ナノギャップ電極

ドレイン電極の線幅は 20 nm である。この白金電極の熱安定性を検討したところ、773K でのアニールでは、Si/SiO₂ 基板上白金ナノギャップ電極と同様に、形状に変化は無かった。

2.2 白金ナノギャップ電極へのセリアナノ粒子の導入

研究所担当教員である小澤教授の研究室にて合成したセリアナノ粒子を、シリコン基板上に作製した白金ナノギャップ電極間に導入することを試みた。

今後はサファイアおよびシリコン基板上に作製した白金ナノギャップ電極間に、排ガス浄化触媒作用のあるセリアナノ粒子を導入した構造において、イオン伝導性、酸化還元作用に起因した電気伝導特性を観察し、触媒物質系の素反応の解明を進める計画である。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<国際・国内会議>

- ・ Yutaka Majima, Tsubasa Tosa, Phan Trong Tue, Masakuni Ozawa, “Oxygen Sensor based on Cerium Oxide Nanoparticle and Pt-Nanogap Electrodes”, The 4th International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-4), 中小企業活性化センター(仙台)、2019 年 10 月 3～4 日.
- ・ 真島豊、Phan Trong Tue、土佐翼、小澤正邦、“ナノギャップ電極による環境センサの研究開発”, 第 4 回六大学連携プロジェクト公開討論会、東京ガーデンパレス, 2020 年 3 月 4 日.

<産業財産権>

- ・ 真島豊、Phan Trong Tue、土佐翼、小澤正邦、特願 2019-154058、出願日：2019 年 8 月 26 日

層状化合物を用いた光エネルギー変換系の開発と構造解析 Development and Structural Analyses of Light Energy Conversion Systems using Layered Compounds

由井樹人 新潟大学工学部機能材料工学科 准教授
乗松航 工学研究科化学システム工学専攻 准教授
服部 将朋・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
小澤 正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

層状化合物は、その層間に様々な化学種を挿入可能であり、ナノレベルでの複合体を合成可能である。代表者等は、有機色素・金属錯体触媒・金属ナノ粒子といった様々な光機能性化学種と層状化合物とのナノ複合体に関する光機能について研究を行なっている。層状半導体であるチタニアナノシート(TNS)の薄膜中で金属ナノ粒子を合成すると、極めて長波長な近赤外(NIR)領域に応答を示す材料を見出している(図1)。層内では結晶性の銀ナノ粒子が生成していることを TEM や電子線回折から明らかにし、この銀ナノ粒子が光学応答に極めて重要な役割をしていると考えられた。また層状化合物の特性を利用した様々な複合体の合成および光エネルギー変換材料のプロトタイプなどの作成にも成功している。本研究は、このような層状化合物を基盤とした材料群の光エネルギー変換特性を明らかにすることを目的としている。代表的な研究成果を述べる。

2. 研究内容と成果

1. TNS/AgNP の触媒特性

層状半導体であるチタニアナノシート(TNS)の層間を銀イオンで置換したのち、銀イオンを還元すると、層間に結晶性の銀微粒子 (AgNP) が生成することを本共同研究で明らかにしている。得られた TNS/AgNP は、700 nm 付近の長波長領域に光学応答を示しており、これは溶液で作成された銀微粒子の一般的な吸収波長である約 400 nm とは大きく異なる。TEM による構造解析によると、銀ナノ粒子の形状や大きさに大きな分布があり、これらが特異的な

光学応答につながったと考えられた。また、TNS の光触媒特性を利用した光還元法では >2300 nm という極めて長波長の NIR 領域に光学応答を示すと同時に高い耐酸化特性を有する材料を得ることに成功している(図1)。太陽光には NIR 光が一定量含まれているが、低エネルギー性の光のため、光エネルギー変換反応に転用することは困難である。

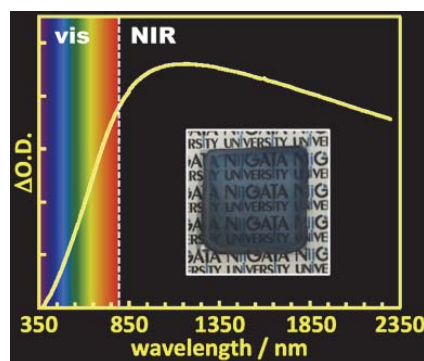


図 1. 強い近赤外応答性を示す、銀ナノ粒子/層状半導体複合薄膜の Extinction スペクトルと写真。

本材料のように NIR に応答し、光触媒反応が駆動できる材料創生ができれば、太陽光の有効活用が可能になる。NIR 応答性触媒の開発に先立って、本材料における比較的長波長の可視光応答光触媒特性を調査した。可視光応答光触媒反応のモデルとしてローダミン 6G(RhG)の分解反応に着目した。TNS/AgNP 膜を RhG 水溶液に浸漬させ、AgNP が応答する 590-740nm の可視光を照射したところ、3 時間の光照射で最大 15%もの RhG の分解が確認された。この結果は、比較的低エネルギーの可視光でも TNS/AgNP が光触媒として機能することを示唆しており、今後の NIR 応答触媒への展開が期待される。

2. 層状半導体を用いた可視光型水分解反応系

水の光分解は、光合成反応の基幹を担う反応であり、光エネルギー変換反応の中でも最もチャレンジングなテーマである。我々は層状半導体(HCa₂Nb₃O₁₀)と Ru ジイミン系色素を組み合わせた触媒反応系を作成した。本触媒系は、可視光照射により良好な水素発生触媒として機能することを明らかにした。さらに、酸素発生触媒である WO₃系と組み合わせた Z スキーム系を構築することで、水の完全光分解系の構築に成功した。この触媒系の触媒回転頻度は 1960 h⁻¹、量子収率 2.4%であり色素増感系としては、もっとも高い性能を示すことを明らかにした。

3 層状半導体を用いた分子積層系と光機能

Layer-by-Layer (LbL)法は、ナノレベルで分子を積層・配列させる技術である。この技術を持つことで、傾斜的なエネルギー配列を有する分子配列と光反応の効率化が期待される。しかし LbL 法による分子積層は、有機系ポリマー系に限定されてきた。我々は、層状複水酸化物(LDH)を用

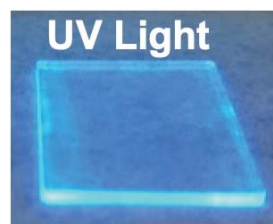


図2. DPA/LDH 複合膜の紫外光下における写真。

いることで、低分子系の有機化合物であっても LbL 法で分子の任意積層が可能であることを見出した。本研究では、LbL 法による種々の光機能性有機分子と LDH を用いた光機能性膜の作成に挑戦した。多くの実用材料はドライな膜状の形態をしており、膜系の材料創生は実用化・デバイス化にとって極めて重要である。代表例として、高い発光特性を有するジフェニルアントラセン(DPA)と LDH からなる膜の写真を図2に示す。UV 照射下で高い発光特性を有する膜を得ることに成功している。現在、DPA とエネルギー供与分子を共複合させた膜を作成し低エネルギー光を高エネルギー光へと変換するフォトン・アップコンバージョン系の構築に挑戦しており、膜の微細構造の解析などから系の最適化を行っている。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 宮川雅矢, 石田玉青, 藤村卓也, 由井樹人, 吉岡大輔、粘土科学 2019, 58, 26-37.
- ・ 由井樹人・斎藤翔太・池田隼人、化学工業、Vol. 71, 24-28 (2020).
- ・ Yui et al. *Nature Chem.* Submitted.

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- ・ T. Yui, ICMAS2019 (2019)など 8 件

金属ガラスの組織制御による水素吸蔵材料の研究

Study on hydrogen absorption of metallic glass-derived nanomaterials

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

1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

本研究では、金属ガラスから組織制御した環境浄化材料を作製することを目的として共同研究を行い、新たにこの材料での水素吸蔵性や環境浄化性を見出すことを目的とする。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

急冷メルトスピニング法により所望組成の金属ガラスを作製し、400~1000℃、空気中で、酸化、結晶化させた。XRD 測定により試料の結晶相の同定を行った。また、Pt等の追加の元素を含む ZrPdPt 系ほかの金属ガラスを出発材料としてそれらから誘導された複合材料を作製し、触媒基礎特性として主に水素吸収放出特性を調べた。さらに、触媒材料への応用の可能性について検討を行った。

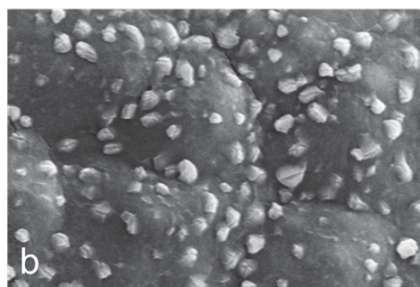
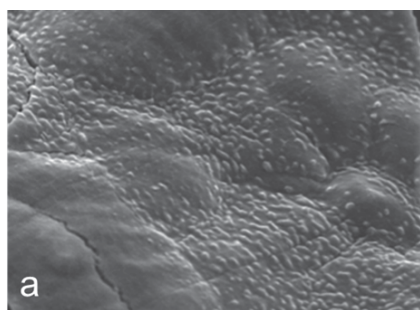


Fig.1. SEM images of Zr65Pd35 sample after heat treatment at 800 °C for 3 h in air.

XRD 測定の結果から、熱処理した試料の主な結晶相は PdO と ZrO₂ であった。また、SEM を用いて試料の形態及び組織の観察を行った。ところ、均一な析出物分布が観察された。EM-EDX 分析の結果からこれらの析出物は Pd もしくは Pd あるいは金属状態の粒子であることがわかった。また、母相は安定な ZrO₂ セラミックであり、簡単な処理法でナノ粒子を母相表面に固定したサーメット組織を形成することがわかった。

水素吸蔵特性を PCT 測定により評価し、パラジウム当たり水素溶解量が求めた。この材料の特徴として、やや吸蔵量の低下がみられたものの、低圧条件で水素溶解量の増大が見られた。さらに、今年度、水素よりさらに他の成分に展開して、すす(エンジン排ガスから排出される粒状炭素物質)の低温燃焼をねらってこれらの処理材上に、モデルすす粉を添加して燃焼活性を調べた。

詳しく検討するため、研究室内で作成した光学顕微鏡システムでその場観察を行い、すす燃焼過程を観察した。一定昇温下での燃焼温度測定の結果、燃焼のための開始温度はモデルセラミックス部分（アルミナ）と比べて大幅に低温化し、昇温後に完全に除去されてゆく様子を観察できた。また、SEM 観察も行ったところ、すす凝集粒表面から燃焼が始まる様子も観察した。活性な表面が形成された材料が創製されたと考えている。材料の作製や性能評価の結果については論文にまとめ投稿中である。

また、現在、水素吸蔵性を活かした有害ガス成分浄化活性についても調査中であり、予備的実験ではある程度の浄化性能が示唆されている。今後、さらに詳細に検討し、微細構造と性能の関係を調査する予定である。また、このようなサーメット組織は触媒材料の基本的な組み合わせであるので、精密な組織制御を行えば、水素吸蔵性にとどまらず、広く新たな触媒材料としての応用が期待できる。

【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

<原著論文>

- Masakuni Ozawa, Atsuhiko Masuda, Maki Nakamura, Masatomo Hattori, Hidemi Kato, Shin-ichi Yamamura, Soot-combustion catalyst of Pd/ZrO₂ composites prepared from Zr₆₅Pd₃₅ amorphous alloy by oxidation treatment, Japanese Journal of Applied Physics 投稿中

<国際・国内会議>（11pt 明朝体, Times）

- 服部将朋, 桂川直, 山浦真, 小澤正邦, Zr₂Pd 系金属ガラスから誘導された複合触媒の組織と三元触媒特性、第 125 回触媒討論会、2019 年 3 月 26 日～27 日.

<産業財産権>

- なし

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・准教授

Hong Phong DUONG・東北大学大学院・工学研究科・M2

奥野和哉・東北大学大学院・工学研究科・M2

小林亮・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

Z スキームと呼ばれる二段階励起型光触媒系では水素生成と酸素生成を二種類の光触媒が分担することで水分解が進行する。そのため、単独では水分解に不活性な光触媒でも水分解に利用することができる。Rh ドープ SrTiO₃ (SrTiO₃:Rh) は Fe^{3+/2+} や [Co(bpy)₃]^{3+/2+} などの酸化還元対を電子伝達剤に用いる Z スキーム系で水素生成光触媒として利用される可視光応答型の光触媒である。これまで、光電着した Ru (Ru(pd)) が最適な助触媒として利用されてきた。本研究では、更なる高活性化を目指して Ru(pd)に加えて、第二成分微粒子の含浸法による修飾 (M(imp)) を検討した (Table 1)。Ag, Pd を共担持した場合、活性は Ru(pd)のみを担持したときに比べて低下した。一方、Ru, Rh, Au を含浸法共担持すると、Ru(pd)のみを担持したときに比

Table 1 Activity for Z-scheme water splitting using SrTiO₃:Rh, BiVO₄, and Fe^{3+/2+} redox couple

cocatalysts	evolution rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
	H ₂	O ₂
none	0	0.2
Ru(pd)	84	42
Ru(imp)	43	20
Ru(pd)-Ru(imp)	166	82
Rh(imp)	28	13
Ru(pd)-Rh(imp)	134	67
Ru(pd)-Pd(imp)	28	14
Ru(pd)-Ag(imp)	15	7
Au(imp)	2	3
Ru(pd)-Au(imp)	116	58

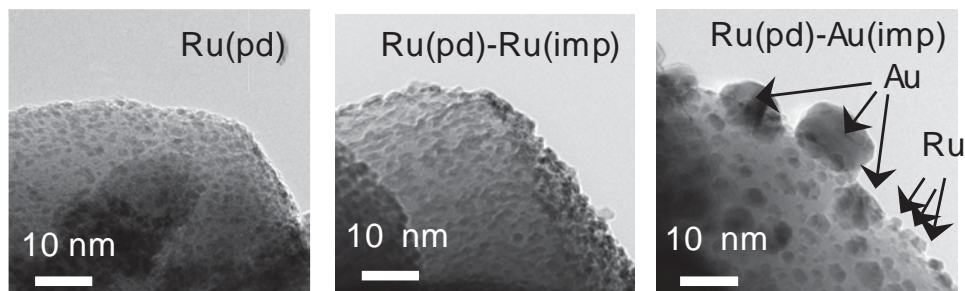


Fig. 1 TEM images of SrTiO₃:Rh modified with Ru(pd), Ru(pd)-Ru(imp), and Ru(pd)-Au(imp).

べて活性は1.5-2倍に向上した。M(imp)のみを担持した際の活性はRu(pd)に比べて低く、特にAu(imp)はほぼ不活性であった。このことからRu(pd)-M(imp)共担持による活性の向上は大変興味深い。Ru(pd)はM(imp)の後に担持したため、コア(M(imp))-シェル(Ru(pd))構造の微粒子が担持されていることが推測されたが、TEM観察の結果からRu(pd)-M(imp)ではコア-シェル構造を有していないことが明らかになった (Fig. 1)。

過渡吸収分光により光生成した正孔の減衰を調べたところ、Ru(pd)のみを担持した場合では助触媒未担持に比べて正孔の残存量はわずかに増加した程度であったが、Ru(imp)およびRu(pd)-Ru(imp)を担持した場合には正孔の残存量は顕著に増加した (Fig. 2)。正孔の残存量が増加したのは、SrTiO₃:Rhから担持した微粒子に光励起電子が効率良く移動したことで再結合が抑制されたことを示している。以上の結果から、Ru(pd)はプロトンの還元反応に対して高い活性を有しているものの、SrTiO₃:Rhからの電子引き抜き能がそれほど高くない。一方、Ru(imp)などM(imp)はプロトンの還元反応に対する活性は高くないもののSrTiO₃:Rhからの電子の引き抜き能が高い。Ru(pd)-M(imp)を共担持するとM(imp)が効率良くSrTiO₃:Rhから電子を引き抜き、Ru(pd)への電子移動を促進されることでSrTiO₃:Rhによる水素生成活性が促進されたものと推測された。

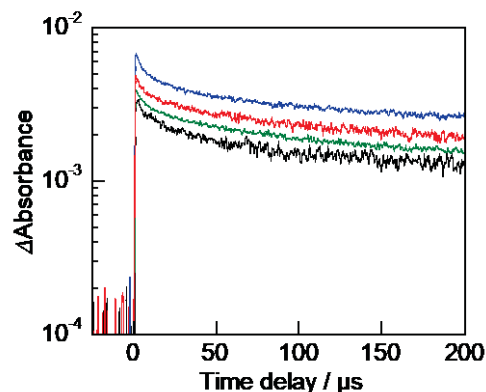


Fig. 2 Decay of photogenerated holes.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- H. P. Duong, M. Kobayashi, H. Kumagai, A. Iwase, A. Kudo, M. Kakihana, H. Kato, Improvement of activities of Z-scheme systems composed of SrTiO₃:Rh and BiVO₄ by deposition of two kinds of cocatalyst on SrTiO₃:Rh, 第124回触媒討論会, 長崎大学, 2019年9月18日~20日.
- H. P. Duong, T. Mashiyama, M. Kobayashi, A. Iwase, A. Kudo, M. Kakihana, H. Kato, Improvement of Activity of Rh-doped SrTiO₃ Photocatalyst Aiming at Enhancement of Efficiency of Z-scheme Water Splitting, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019), 名古屋大学, 2019年11月1日~3日.

液相を用いた酸フッ化物の合成とその機能

Synthesis of oxyfluorides in liquid phase and their functions

朝倉裕介・東北大学・多元物質科学研究所・助教
 殷澍・東北大学・多元物質科学研究所・教授
 小林亮・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

酸フッ化物は、単純な酸化物とは異なるユニークな特性を有しており、近年蛍光体母結晶や電池用活物質などとして期待される材料である。従来、酸フッ化物は高温での固相合成や水熱合成法で得られてきた。固相反応による合成では真空封管処理が必要であることや、水熱合成法では危険なフッ酸存在下反応させなくてはならないなど、合成法が煩雑であった。このような煩雑な合成は応用可能性を低下させるものであり、今後材料としてより探索するためには安全かつ簡便に合成することが必要である。そこで、本研究では、水ではなく有機溶媒を反応場としたソルボサーマル反応に着目し、フッ酸を用いず酸フッ化物を合成することを目的とする。特に、アルカリ金属と Mo あるいは W が含まれる酸フッ化物に着目しソルボサーマル反応での合成を試みた。また、ソルボサーマル反応では酸フッ化物の形態を制御できる可能性もあるため、溶媒を変えることによる酸フッ化物の形態制御も試みた。

2. 研究内容と成果

(1) MoO₃ と NaF のソルボサーマル反応

水熱合成法により得られた MoO₃ を出発物質として、アセトニトリル中あるいはエタノール中で 24 時間ソルボサーマル処理により、NaF と反応させた。反応温度は、100, 150, 200 °C を選択し、温度による影響を調査した。反応後、水およびエタノールで洗浄、ろ過、乾燥することで試料を得た。

100 °C でソルボサーマル処理して得られた試料の XRD 測定では、出発物質である MoO₃ と同様のパターンを示しており、反応が起きていないことが示された。一方で、150 °C あるいは 200 °C で反応させた試料では、

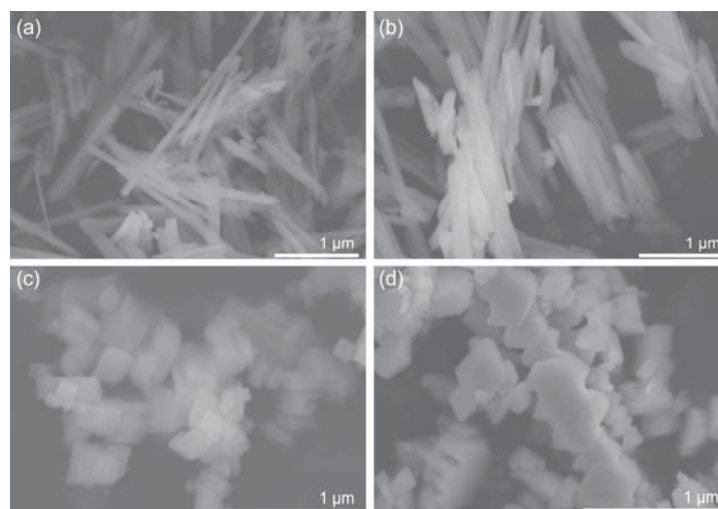


図1. ソルボサーマル反応により得られた試料のSEM像: 反応条件 (a) アセトニトリル中 150 °C, (b) アセトニトリル中 200 °C, (c) エタノール中 150 °C, (d) エタノール中 200 °C

NaMoO₃F が単相でできていることが示され、温度が高温となることで MoO₃ と NaF が反応することが分かった。NaF を導入せず、MoO₃ をソルボサーマル反応した際には、反応後の試料が MoO₃ のままであることを考えると、高温下で NaF が有機溶媒に溶解し、その NaF が MoO₃ と反応すると考えらる。XRD のピーク強度比は、溶媒によって異なっており、粒子の形態が異なることが示唆された。実際に、SEM 像で確認すると、用いる溶媒によって得られる試料の形態は大きく異なっていた (図 1)。アセトニトリル中で合成した NaMoO₃F では、マイクロスケールのロッド状の形態を有していた。一方で、エタノール中で合成された NaMoO₃F は数百メートルの多面体状粒子が連結したような形態であった。NaF の溶解度は、アセトニトリル中よりもエタノール中の方が高いことが知られており、より多く溶けた NaF がより MoO₃ を溶解させ、一次粒子が小さな状態で得られたと考えられる。

(2) WO₃ と NaF のソルボサーマル反応

MoO₃ と NaF の反応と同様に、水熱合成により得られた WO₃ と NaF を様々な溶媒中 200 °C で反応させた。MoO₃ を出発物質とした場合、溶媒によっては Mo が還元されてしまい、酸フッ化物が生成しないケースがあり、アセトニトリルおよびエタノール中でのみ酸フッ化物が得られた。一方で、WO₃ を出発物質とした場合、XRD 測定の結果から、様々な溶媒中で得られた試料において、Na と W を有する酸フッ化物 Na₅W₃O₉F₅ が生成したことが示された。特に、メタノール・エタノール・2-プロパノール中では単相で酸フッ化物が得られた。MoO₃ との違いは、W と Mo の有機溶媒による還元のされやすさによる違いであると考えられる。得られた試料の形態を SEM 測定により確認すると、1 μm 程度の 2-プロパノール中で合成した場合に多面体状の形態の粒子が得られ、メタノール中では数百 nm の不定形粒子、エタノール中では数百 nm の多面体状と不定形粒子の混合物として得られた。

以上の結果より、MoO₃ あるいは WO₃ と NaF を有機溶媒中で反応することにより、酸フッ化物を合成できることを見出した。本合成法では、有機溶媒の種類によって酸フッ化物粒子の形態を制御することが可能であり、酸フッ化物の形態制御手法を提案できるものとなった。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 赤平朋代, 朝倉裕介, 殷しゅう, Morphological control of Na₅W₃O₉F₅ under solvothermal condition, 2019 年度化学系学協会東北大会, 山形大学 小白川キャンパス, 2019 年 9 月 21 日~22 日.
- ・ Yusuke Asakura, Shu Yin, New synthetic route for MoN from NaMoO₃F obtained solvothermally, The 5th International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2019), Jeju, Korea, 2019 年 11 月 4 日~9 日.

光触媒におけるラジカル生成素過程の検討

Detailed study of radical formation step in photocatalysis

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

1. 研究目的

光触媒研究は人工光合成 (CO₂還元・水からの水素製造) の実現等を通して、現代社会が抱えているエネルギー・資源・環境問題を劇的に改善しうるポテンシャルを秘めている。本研究では、申請者と分担者が得意とするアプローチで同じ光触媒のキャラクター化を行い、それぞれの知見を統合して、着目している光触媒の光励起からプロダクトの生成までを追跡し、光エネルギーを効率よく目的生成物に導く基礎的な知見の融合とそれによる革新的光触媒の高効率化設計指針を示すことを目的とする。

2. 研究内容と成果

触媒学会酸化チタン参照触媒 (TiO₂-7 アナターゼ; 比表面積約: 270 m²g⁻¹, 一次粒子径: 8 nm) を用い、300°C 大気下にて予備焼成した後、100 Torr の水素雰囲気下、400~500°C で処理することによって酸素欠陥導入を試みた。酸化チタンにメタノールを 5 等量導入し、照射によって発生する水素量、結晶状態、光吸収特性を microGC, ESR, XRD, Diffuse reflectance (DR) UV-Vis 分光計にて測定した。

400, 500°C で水素雰囲気下焼成した試料の XRD スペクトルでは、アナターゼ型酸化チタンの結晶構造に由来する回折線が観測され、焼成温度の上昇と共に書く回折線ピークの先鋭化が確認された。

DR UV-Vis 測定においては、300°C 前焼成のものには紫外部にしか吸収が見られないのに対し、400~500°C 水素雰囲気下焼成したものは、400~600 nm にかけて可視吸収が観測された。500°C 試料にメタノールを添加したところ、一見、可視吸収の吸光度が増加したように見えたが、これはメタノール溶媒によって粒子間の静電反発が下がって粒子密度が密になったためと考えられる。酸化チタンの価電子帯は酸素の 2p 軌道で構成されているため、酸素欠陥が生成したことによって価電子帯よりエネルギーの高い欠陥準位が生成し、そこから伝導帯へ可視吸収ができるようになったと考えられる。

一方、500°C 水素雰囲気下焼成した試料の ESR 測定 (20 K) では、において粒子表面に生成した Ti³⁺g = 1.93 を中心とする非常にブロードな信号が観測され¹、その量は 8 μmol/g 程度であった。このシグナルは 400°C 水素雰囲気下焼成では見られなかったが、

DR UV-Vis ではどちらの焼成温度のものも殆ど同じ吸光度であるため、この程度の量の表面 Ti^{3+} 生成は可視光吸収に大きな影響を与えていないと思われる。 $g = 2.003$ 付近の鋭いピークは酸素欠陥に入った捕捉電子 ($\text{V}_0\bullet$) の信号であるが Ti^{3+} 量と比較するとその 1/1000 程度しかない。酸化チタンの酸素が水素と反応して水が生成すると、2 電子が酸化チタンに残って 2 つの Ti^{4+} を Ti^{3+} に還元しているとすると、 Ti^{3+} の生成量の半分が酸素欠陥の生成量に等しくなる。ESR 検出可能な $\text{V}_0\bullet$ の量は非常に少ないため、その殆どが 2 電子を失った $\text{V}_0\bullet\bullet$ の酸素欠陥で $4 \mu\text{mol/g}$ 程度と見積もられる。

500°C で水素還元した試料にメタノールを加えると、 Ti^{3+} 信号の 95% が消失した。しかし、DR UV-Vis スペクトルの可視吸収は残ったままであった。これらから、還元処理により生成した酸素欠陥はメタノールとは反応しないこと、Ti にトラップされていた電子は直接もしくは伝導帯を通過して表面に至り分子と相互作用できることがわかる。

メタノールを添加し紫外光 (365 nm) を照射をすると全ての酸化チタンから水素が生成した。これは光触媒が励起してできた正孔によりメタノールが酸化されて、生じたプロトンが電子によって還元されて水素が生成したことを示す。メタノールを添加した試料に 20 K で紫外光を照射して ESR 測定すると、Ti のルイス酸サイトに配位結合して酸化されてできた $\bullet\text{CH}_2\text{-O-Ti-}$ と格子内 Ti^{3+} の ESR 信号のみが観測され、他の信号は見られなかった。従って、照射によって欠陥サイトに生成したホールがメタノールを酸化し、生成したラジカル種がルイス酸サイト (Ti) に吸着し、励起した電子の一部は格子内 Ti にトラップされたと考えられる。

一方、可視光 (403 nm) を照射すると、 300°C 前焼成のみの試料からは全く水素が発生しなかったのに対して、 $400, 500^\circ\text{C}$ で水素還元した試料からは水素が発生した。これは、還元した試料が可視光を吸収し酸化・還元反応を引き起こしたことを示す。どちらの試料でも水素生成量が同程度であったことは吸光度がほぼ等しいことと矛盾しない。可視光吸収により格子欠陥 (Ti もしくは酸素欠陥) に捕捉された電子が伝導帯へ光励起して水素を発生し、これらの欠陥サイトにできた正孔がメタノールを酸化したものと考えられる。

本研究によって、還元焼成処理によって生成した可視光吸収サイトは光触媒反応に活性であり、高活性化に貢献する可能性が示されたので、今後の応用が期待される。

【研究成果の公表状況】

< 国際・国内会議 >

- ・ 熊谷 純, 佐橋寛之, 吉田朋子, 吉田寿雄, 極低温 ESR 法によるアナターゼ型酸化チタンの焼成による酸素欠陥と光触媒活性との関係, 第 124 触媒討論会 2019 年度大会, 長崎大学, 2019 年 9 月 19 日~21 日.
- ・ Jun Kumagi, Hiroyuki Sahashi, Tomoko Yoshida and Hiaso Yoshida, Detailed study of radical formation step in photocatalysis, ICMASS2019, Nagoya, Nov.1~3, 2019.

¹ Chiesa, M.; Paganini, M. C.; Livraghi, S.; Giamello, E., Charge trapping in TiO_2 polymorphs as seen by Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* **2013**, *15* (24), 9435-9447.

Rh ドープチタン酸ナノシートを用いた

光水素発生反応中の Rh の状態変化の極低温 ESR によるその場観察

In situ observation of chemical state of Rh in Rh-doped titanate nanosheet by ESR at extremely low temperature during photo-induced hydrogen evolution reaction

笹井 亮・島根大学・総合理工学研究科・准教授
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

Rh ドープチタン酸ナノシート光触媒は、紫外線照射下で水を原料とした水素発生用触媒として働くことが明らかになっている。この光触媒による水素発生反応には構造中の Ti サイトにドープされた Rh が活性サイトとして重要な役割をしていると考えられるが、その詳細な機序については明らかになっていない。

本研究では、拡散反射 UV-Vis スペクトル、極低温 ESR 装置を用いて、この光触媒材料が示す光誘起水素発生反応中の Rh, Ti および犠牲剤の状態変化を測定し、反応機序を明らかにすることを目的とした。また、光触媒性能評価の指標としてメチレンブルーの光酸化分解反応を行い、その反応速度並びに ESR による素反応の考察も行ったので報告する。

2. 研究内容と成果

固相重合法にて合成した $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Rh}_x\text{O}_7$ を 1 mol/dm^3 の HCl 水溶液に 3 日間浸漬して Na^+ と H^+ をイオン交換した後、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液に浸漬して Rh ドープチタン酸ナノシートを剥離し、そのコロイド溶液を得た。以降、TNS 中で Ti が Rh で $x\%$ 置換されている Titanium Nano Sheet を "TNS:Rh x " と表記する。

TNS:Rh x 粉末の拡散反射 UV-Vis スペクトルより、Rh 置換(x)が 0~4 へと増加するにつれて、バンドギャップが 3.96 eV から 3.36 eV まで低下することがわかった。これは、Rh 置換割合の上昇に伴って価電子帯のエネルギーが上昇したためと考えられる。

紫外線照射後に TNS:Rh0 と TNS:Rh3 の極低温(20 K)ESR スペクトルを比較すると、TNS:Rh0 では格子酸素のホール (O_L^-) と TNS 格子内の Ti^{3+} に帰属されるピークが観測されたが、TNS:Rh3 では O_L^- のピークは若干増加したものの、格子中 Ti^{3+} のピーク強度は 1/10 まで下がった。また、 Rh^{2+} や Rh^{4+} と同定される ESR ピークは明瞭には観測されなかった。これらの結果より、TNS の Rh 置換はホールのトラップサイトは減らしていないものの、伝導電子の捕捉サイトが Rh 置換によって大幅に減少したと考えられる。

Rh を 3% 固着させた TNS においては, TNS:Rh0 と同程度に O_L^- と格子内の Ti^{3+} に帰属されるピークが観測された. このことは, Rh が Ti の格子サイトに置換されていないと, 伝導帯の捕捉サイトを除去できないことを示している. 酸化チタンに Pt を固着させると, 酸化チタンの伝導電子は Pt 内の方が安定であるため, Pt に移動して還元反応に寄与し, 光触媒性能が向上する. 従って, Pt を固着した酸化チタンに光照射しても, Ti^{3+} の信号はわずかしか観測されない. このことを踏まえると, Rh には Pt と同じ役割ではなく, Ti の置換型サイトにドーピングされることによって TNS:Rh x の伝導帯の近くの捕捉サイトを大きく減少させ, その光還元性能を向上させているものと考えられる.

TNS:Rh x の光触媒性能評価を行うために, TNS:Rh x のコロイド溶液にメチレンブルーを加え, 紫外線(254 nm)を照射して TNS:Rh x によるメチレンブルーの光酸化分解反応を, UV-Vis 分光計でモニターした. メチレンブルーは TNS:Rh x 表面に吸着するとその λ_{max} が 663 nm から 567 nm と変化するが, この 567 nm の吸光度の変化を光酸化分解の程度として評価した. その結果, x が大きいほど分解速度は速く, TNS:Rh4 は TNS:Rh0 の約 5.5 倍の光分解反応速度を示した.

メチレンブルーを加えた TNS:Rh0 を 20 K で紫外線(254 nm)照射して ESR 測定したところ, 格子内 Ti^{3+} の信号が大きく観測されると共に有機ラジカルのシグナルが観測された. これは光照射された TNS:Rh0 に生成したホールがメチレンブルーを一電子酸化し, そのラジカルカチオンの信号が観測されたと考えられる. またメチレンブルーは電子源になるため, 伝導帯に励起された電子が TNS 格子内の Ti のトラップサイトに捕捉され, Ti^{3+} の信号がメチレンブルー無しの場合と比較して 2 倍以上大きく観測されたと考えられる. 一方, TNS:Rh4.8 においてはラジカルカチオンの信号強度が 3.7 倍も大きくなった一方で, 格子内 Ti^{3+} のそれは殆ど見えなくなった. この結果は, ホールによる一電子酸化が TNS:Rh0 より効率よく進行し, 生成した電子も捕捉されずに還元サイトで消費されているものと考えられる.

以上の結果を合わせて考えると, TNS:Rh x においては, Rh 置換によって伝導帯の捕捉サイトが減って還元サイトでの還元力が向上することにより, 酸化サイトにおけるホールの酸化反応も良く進行することとなり, 光触媒性能の向上に繋がったと考えられる.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Takuya Fujimura, Jun Kumagai, and Ryo Sasai, In situ observation of chemical state of Rh in Rh-doped titanate nanosheet by ESR at extremely low temperature during photo-induced hydrogen evolution reaction, ICMaSS2019, Nagoya, Nov.1~3, 2019.

省エネルギー型プロセスによる抗菌性金属材料の製造

Fabrication of antibacterial metallic materials with an energy-saving process

大津直史・北見工業大学・工学部・教授

平野満大・北見工業大学大学院・工学研究科・博士後期課程 2 年

山口花帆・北見工業大学大学院・工学研究科・博士前期課程 1 年

黒田健介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

外科手術に用いるピンセット、ハサミ、スパーテルなどの金属製器具や生体内に埋入して治療に用いる金属製インプラントを実際の治療に用いるとき、これらの器具は細菌感染を防ぐために必ず滅菌をおこなってから使用する。細菌は大気雰囲気下にも浮遊しているため、短時間であっても器具を室内に放置してしまつたらその都度再滅菌が必要である。ところで金属製器具の滅菌は高圧高温蒸気滅菌法や乾熱滅菌法などでおこなわれるが、いずれの滅菌法も高温雰囲気下での滅菌処理でありその都度に大きなエネルギー消費が伴う。医療材料自体に抗菌性を持たせることで滅らすことができれば、医療現場で繰り返される滅菌処理の回数を低減でき、医療行為の効率化につながるだけでなく、エネルギー消費の大幅な削減をもたらす。一般に材料への抗菌性付与は材料表面に抗菌物質を徐放できる被膜を形成することで実現できるが、スパッタ法や蒸着法などの大きなエネルギー消費を伴う手法で形成してしまうと、結局はエネルギー消費量の削減にはつながらない。そこで本研究では、エネルギー消費量が少ないウエットプロセスを用いて、金属材料表面に高機能な抗菌性被膜を形成することを試みた。

2. 研究内容と成果

0.1 ~1 M の硝酸アンモニウムを含むエチレングリコールおよびグリセリンを電解液とし、鏡面仕上げ Ti (15 mm×15 mm) を定電流 (50 mA·cm⁻²)、30 min の条件で陽極酸化処理した。その後、大気中 450°C で熱処理をおこない皮膜を作製した。形成した皮膜の表面形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。さらに蒸留水中超音波洗浄による皮膜破壊を観察することにより皮膜の耐久性を調べた。また、メチレンブルー (MB) 分解試験で光触媒性能を測定した。

図 1 は、硝酸塩/Gly 電解液および硝酸塩/EG 電解液で陽極酸化処理した Ti 材料の表面 SEM 像である。0.1 M 硝酸塩/Gly および 0.1 M 硝酸塩/EG の場合は比較的平坦な表面であったが、EG 表面のみでサブミクロン・サイズの浅い島のような形態を示した。1.0 M 硝酸塩/Gly 表面も平坦な表面を示したが、表面の一部には、0.1 M 電解液で調製したサンプルとは異なり、膨潤したような構造が含まれていた。

超音波洗浄処理すると、硝酸塩/EG 電解液で形成した皮膜は、その一部は崩壊したような形態に変化した。この変化は、超音波振動による皮膜内部の破壊が原因と考えられる。対照的に、このような破壊は Gly 溶媒を使用した陽極酸化表面ではほとんど観察されず、特に 0.1 M 硝酸塩/ Gly 電解液で調製したサンプル表面の画像は、処理前とほとんど変わらなかった。これは、硝酸塩電解液の溶媒としての Gly を使用することで、形成皮膜の強度が向上することを示唆する。さらに 1.0 M 硝酸塩/ Gly 電解質で調製した試料では、直径が数マイクロメートル程度の窪みが多数観察された。この窪みのサイズと形状は、超音波洗浄前に見られた膨張部分のサイズおよび形状に類似しており、空洞部分は膨張部分の破裂によって生成されたことがわかった。

陽極酸化 TiO₂ 層の MB 分解の反応速度は、紫外光および可視光照射下の両方で、硝酸塩濃度と溶媒タイプに関係なく正の値を示した (図 2)。紫外光照射下では、硝酸塩濃度が増加すると反応速度は単調に増加した。可視光照射下での MB 分解の速度も、硝酸塩濃度の増加とともに単調に増加しましたが、その増加量は 0.1 M 以上でプラトーになった。さらに、Gly および EG 溶媒を使用した等価硝酸塩濃度 (0.1 M) 電解液間の反応速度を比較すると、Gly 電解液で形成した層の速度は、EG 電解液に対して、紫外光で 1.4 倍、可視光で 3.0 倍であった。特に、紫外光照射下での陽極酸化層の反応速度は、0.01 M 硝酸塩/ Gly の場合を除き、市販 TiO₂ 層皮膜の反応速度よりも優れていた。したがって、非水性硝酸塩電解質の溶媒として Gly を使用すると、皮膜の硬度と光触媒性能の両方が向上することがわかった。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

11. R. Kuroda, K. Kuroda, M. Okido, K. Yamaguchi, N. Ohtsu, Antibacterial Properties of Ti Surface Using Metallic Ions Adsorption, ICMaSS 2019 (11/1~3, Nagoya, Japan)
2. N. Ohtsu, T. Kawakami, Y. Konaka, K. Kuroda, Fractional analytical procedure for adsorbed proteins onto a material surface, ICMaSS 2019 (11/1~3, Nagoya, Japan)

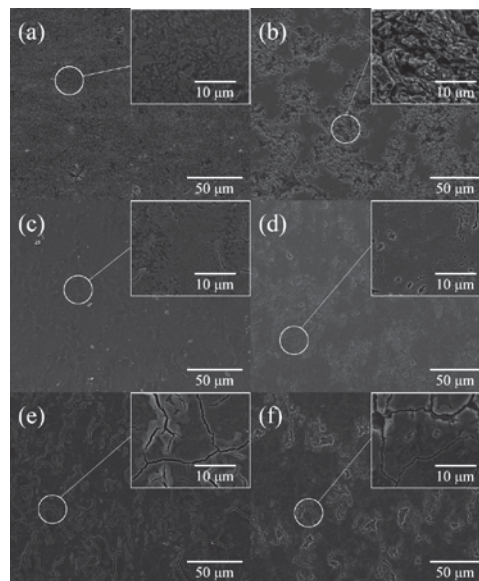


図 1 種々電解液で陽極酸化処理した表面 SEM 像：(a)処理直後及び(b)超音波洗浄後の 0.1M 硝酸塩/EG 電解液、(c)処理直後及び(d)超音波洗浄後の 0.1M 硝酸塩/Gly 電解液、(e)処理直後及び(f)超音波洗浄後の 1.0M 硝酸塩/Gly 電解液、

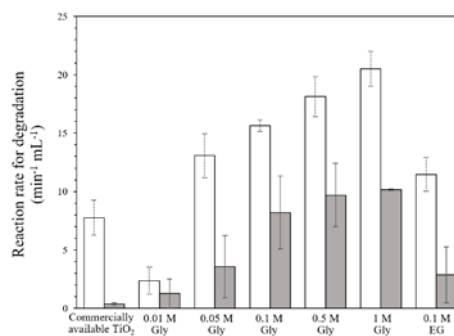


図 2 種々濃度の硝酸塩/Gly および硝酸 EG 電解液で陽極酸化処理したチタン表面の MB 分解速度。比較のため市販 TiO₂ 層の速度も示す。

海洋生物付着除去の省エネルギー化を志向したポリエチレンの表面改質に関する研究

Investigations on the surface modification of polyethylene directed to the energy-saving removal of sessile organisms

寺門修・函館工業高等専門学校・物質環境工学科・准教授

水野章敏，函館工業高等専門学校，一般系，准教授

黒田健介・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、汎用性ポリマーの親水化により、船舶や、漁網、浮きなどに大量に付着し、かつ除去の極めて困難な貝類の付着抑制を念頭に置いた基礎研究を実施する。とくに定置網などの浮子として多量に使われているポリエチレン (PE) に着目し、その親水化ならびに抗菌処理により、ムラサキイガイやフジツボなどの貝類の付着抑制因子を明らかにするとともに実地試験による実証評価を目的とする。

2. 研究内容と成果

スタンダードテストピース社の 30 mm × 40 mm PE 板 (高密度ポリエチレン HDPE) の表面を研磨後、蒸留水で 5 分間超音波洗浄を施した。各面に 5 s ずつ紫外線 (波長 172 nm) をあて簡単に洗浄した。これを、研磨まま PE とし、UV 照射・酸処理による親水化処理ならびに AgNO₃ 水溶液に浸漬させることで Ag⁺イオン吸着処理を行ったサンプルを海洋浸漬試験に供した。なお、処理後のサンプルの保存条件の影響についても調査した。表面処理後のサンプルは XPS, FT-IR, 水滴接触角 (WCA) 測定などでキャラクターゼーションを行った。

Fig. 1 に表面処理に伴う WCA の経時変化を示す。表面処理前の研磨まま PE の WCA が 90-100 deg.であったのに対し、硫酸中への浸漬と UV 照射により、35 deg.まで減少した。以上より、これらの処理によって PE の親水化が可能であることが明らかとなった。また、浸漬処理の前に

UV 前照射を行うことが効果的であることをもわかった。

その他に表面官能基の調査や、Ag⁺イオン吸脱着についての知見を得た。一例とし

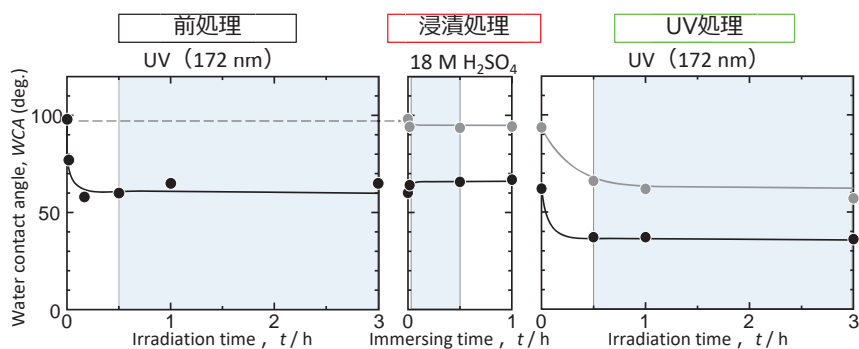


Fig. 1 Change in water contact angle during surface treatment.

て、XPS および FT-IR の測定より、カルボキシル基が PE 表面により導入されることがわかった。また、 Ag^+ イオンの吸着について、溶液の pH 依存性の調査をしたところ、アルカリ性溶液での処理が有効であることなども見出した。

海洋浸漬試験は北海道函館市の安浦漁港で行った。2018年5月12日から2019年6月20日まで

404日間、作製した5種のPE板試料を北海道函館市・安浦漁港の海中に浸漬した。これらを定期的に引き上げ、観察することで防汚性の調査を行った。観察の対象はイガイ、フジツボ、藻の付着の有無とした。Fig. 2に404日間浸漬した後のPE板の外観を示す。親水化処理した場合、イガイやバイオフィルムの形成が顕著であることがわかる。また、 Ag^+ イオンを表面に導入した場合、比較的きれいなままであり、抗菌性が付与されることによって1年以上の長期に渡る期間において付着が抑制できた。函館地区における漁業者によると、浮子への生物付着のために、半年ごとに手作業による付着物を除去が必要である。本技術によって、1年以上の効果が認められたことから、除去に伴う膨大なエネルギー削減ならびに低コスト化が可能となった。

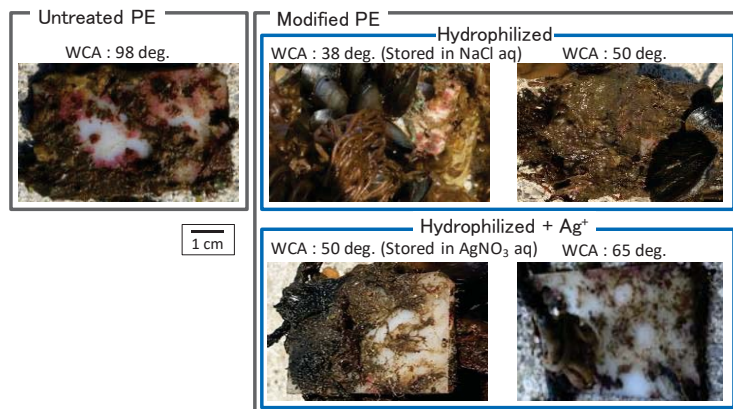


Fig. 2 Photos of PE samples after the immersion in the sea for 404 days.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- C. Nakazono, K. Kuroda, M. Okido, F. Tanaka, O. Terakado, Protein and Ion Adsorptivity, Control of Surface Modified Polymer Materials, *The 4th International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Research Development (iLIM-4)*, 仙台, 2019年10月3日～4日
- F. Tanaka, O. Terakado, C. Nakazono, K. Kuroda, M. Okido, Surface Modification to Polyethylene for the Antifouling Application in Seawater, *International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019*, 名古屋大学, 2019年11月1日～3日.
- C. Nakazono, K. Kuroda, M. Okido, F. Tanaka, O. Terakado, Surface Modification of Polymer Materials and Their Protein and Ion Adsorptivity, *International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019*, 名古屋大学, 2019年11月1日～3日.
- 中園智晴, 黒田健介, 興戸正純, 田中太, 寺門修, ポリマーの表面改質とタンパク質ならびにイオン吸着性評価, 第2回日本金属学会第7分野講演会, 神戸, 2019年12月8日.

高効率細胞培養技術の開発を目指したチタン合金の組織制御

High proliferation of cells on titanium alloys with controlled microstructure

岡野聡・愛媛大学大学院・理工学研究科・助教

小林 千悟・愛媛大学大学院・理工学研究科・教授

深田 基史・愛媛大学大学院・理工学研究科・修士 1 年

松田 岳・愛媛大学・工学部・学部 4 年

Andy Muhammad Anshar・愛媛大学大学院・理工学研究科・博士後期 3 年

黒田健介・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

超高齢社会を迎えた我が国の高齢者の疾病対策として、IPS 細胞を始めとする再生医療の発展が求められている。治療に対しては種々の細胞の培養が不可欠であり、安全で低コストな細胞の大量生産方法の確立が望まれている。

チタン合金は機械的特性や耐食性、生体適合性に優れており、その合金上での細胞培養挙動については表面状態（粗さ、濡れ性）が大きく影響することが知られていることから、酸処理や熱処理等で表面状態を制御する研究が多く報告されている。しかし一般に細胞培養にはポリマー樹脂容器が好んで使用され、金属やセラミックス製容器は使用されていない。申請者は最近、 $\alpha + \beta$ 組織を有する Ti-15Zr-4Nb-4Ta 合金では β 相上に骨芽細胞は優位に接着伸展することを見出している。この結果は、各相の組成あるいは α 及び β 相のいずれかが骨芽細胞の接着伸展に影響を及ぼしていることを示唆しているが、その詳細については明確になっていない。本研究では、Ti-6Al-4V ELI 合金に酸処理を施し、その材料上の骨芽細胞挙動を調査し、チタン合金の組織と骨芽細胞挙動の相関を解明することを目的とした。

2. 研究内容と成果

Ti-6Al-4V ELI 合金を $10 \times 10 \times 3 \text{mm}$ にカットし、鏡面研磨処理を施したものを供試材とした。供試材に対し、XRD、SEM 観察、EDS による組成分析を行った。得られた試料に対して、洗浄、滅菌処理を行った後、24well の底面に試料を設置し骨芽細胞を播種した。24h 培養後、細胞の接着斑をビンキュリンで染色し、蛍光顕微鏡を用いて接着箇所を観察した。その後金属試料をエッチングして組織を可視化し、先ほどの接着斑の観察結果と画像を合成することでどちらの組織に細胞が接着していたかを観察した。この結果を「事前腐食なし」と呼称することとする。また、事前に試料をエッチングしたものに対しても同様の実験を行った（「事前腐食あり」と呼称）。

図 1 に、本実験で用いた腐食前の Ti-6Al-4V 合金の SEM による反射電子像の観察結果を示す。XRD 及び EDS の結果から、黒く見える部分が α 相、白く見える部分が $\alpha + \beta$ 相であることが分かった。この SEM 像から α 相と β 相の面積分率を求めた結果、 α

相は 67%, β 相は 33%であった. また AFM の結果より, 腐食前の平均表面粗さ Ra は 2nm, 腐食後の Ra は 17nm であった. 細胞は数 100nm 以上の段差を認識することが知られていることから, この AFM の結果は腐食処理による表面粗さの変化は細胞の挙動には影響しないことを示している. 図 2 に, 「事前腐食あり」及び「事前腐食無し」の α 相と β 相の面積分率, 及び各組織における骨芽細胞の接着率を示す. 図中の波線は α 相と β 相の面積分率である 67%と 33%を示している. 腐食なしの場合, 骨芽細胞の接着率は, α 相・ β 相の面積率とほぼ等しくなった一方, 事前に腐食処理を施した「腐食あり」の場合, 細胞は α 相に優先的に接着していることが明らかとなった. 組成分析の結果, 腐食後の β 相から V が優先的に溶出していることが明らかとなっていることから, 腐食処理によって β 相上に形成された皮膜は不安定であり, 細胞培養中にも V イオンを放出すると考えられる. そして, 骨芽細胞は β 相上から放出される毒性を有する V イオンを避けるように伸展し, α 相に優位に接着したものと考えられる.

本研究により Ti-6Al-4V 合金上において, 腐食処理を施すことで骨芽細胞は α 相に優先的に接着することが明らかとなった. この結果は, 例えば合金に熱処理を加えることで α 相の面積分率を増加させることで, 高効率に細胞を培養する際の省エネルギー化を実現する技術へとつながる可能性を示唆している.

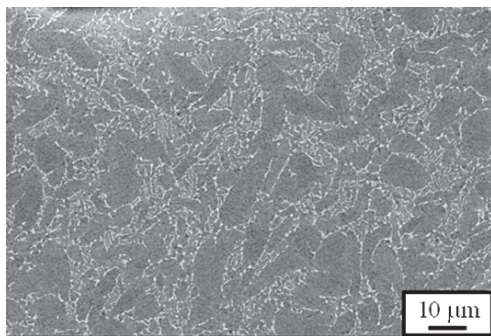


図 1 Ti-6Al-4V 合金の腐食前の反射電子像

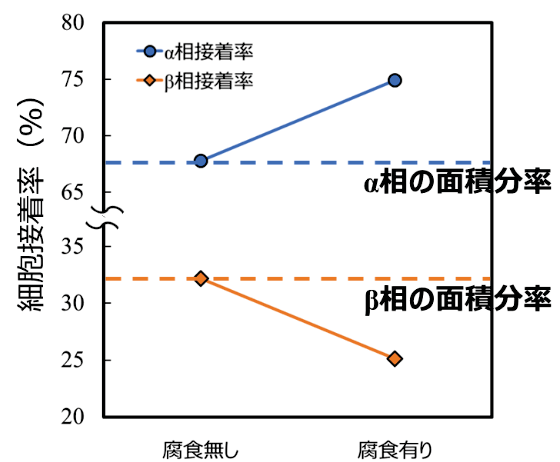


図 2 Ti-6Al-4V 合金上における腐食前後の各組織の面積分率及び細胞接着率

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ S.Okano, K. Nisogi, S. Kobayashi, K. Kuroda and T. Okamoto, “Effects of Titanium Surface Wettability on Osteoblast Behavior” ICMass2019, 名古屋大学, 2019年11月2日
- ・ 深田 基史, 岡野 聡, 小林 千悟, 岡本 威明, 黒田健介, Ti合金の金属組織が骨芽細胞挙動に与える影響, 日本金属学会 2020 春季大会 (第 166 回), 東京工業大学, 2020年3月17日~19日.

透明断熱シートの開発に向けた中空ナノ粒子の精密合成と集積

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

下嶋敦・早稲田大学・理工学術院・教授
山本瑛祐・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

1. 研究目的

本研究課題では透明断熱シートの開発に向けて中空シリカナノ粒子に着目し、熱伝導性の制御が期待される中空ナノ粒子の精密構造制御と規則集積を行なった。中空シリカナノ粒子は透明性を保持しつつも、内部空間とシェルによるフォノン散乱により様々な多孔質材料の中でも極めて高い断熱性能を示すことが知られている。これまでに様々な中空シリカナノ粒子の合成が報告されているが、規則配列する材料はごく僅かな報告に限られており、数十 nm の中空ナノ粒子を規則配列の精密合成は未だに挑戦的な課題である。そこで、本研究では熱伝導率の基礎的特性調査の基盤となる規則配列可能な中空ナノ粒子自体の合成を進めた。

2. 研究内容と成果

研究成果 1: 規則配列をする中空粒子の精密合成

単分散シリカナノ粒子の分散液に対して架橋型有機アルコキシシランを添加することで、単分散中空粒子に転換することを発見し、規則配列に成功 (業績: 国際会議)

空隙率や集積構造などの要素が熱伝導率に与える影響を明らかにするためには、配列の制御された中空ナノ粒子の獲得が必要不可欠である。我々はこれまでにメソポーラスシリカナノ粒子の分散液に対して有機架橋型アルコキシシランを添加することで、コロイド中空ナノ粒子がワンポット合成出来ることを報告してきた(Chem. Mater (2018))。これは有機シロキサンシェルが析出した後に、シリカナノ粒子自体が溶解・再析出することで、中空粒子が形成するというメカニズムで進行すると判明している。本研究課題では本手法をさらに発展させ、単分散のデンスシリカナノ粒子に対して有機架橋型アルコキシシランを添加することで、単分散中空ナノ粒子のワンポットで得られた。この中空ナノ粒子は粒径約 30 nm かつ内径

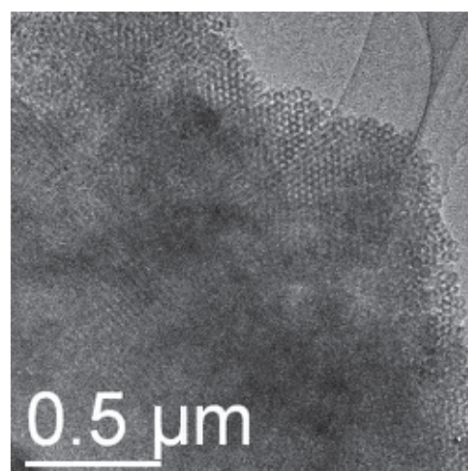


Fig. 1 単分散中空粒子規則配列体の TEM 像

15 nm の標準偏差 2nm 程度の単分散粒子であり、分散液を乾燥させることで Fig.1 に示すような規則配列体の作製にも成功した。この中空ナノ粒子のシェル部の多孔性は有機アルコキシシランの添加時の pH により変化することも分かり、中空ナノ粒子の粒径を変化させずに空隙率のみを制御することが可能だと考えられる。

研究成果 2：中空粒子へのダブルシェルの付与

得られた単分散中空ナノ粒子の分散液に対してさらに架橋型有機アルコキシシランを添加することで、ダブルシェルの形成に成功。(業績：国内会議)

得られた中空ナノ粒子を断熱材として利用する際には、ポリマーとの混合が不可欠であるが、一般的に中空ナノ粒子の内部にポリマーが貫入すると特性が低下することが知られている。そこで、中空外部表面のみを選択的に修飾し、中空内部へのポリマーの貫入を抑制する必要がある。本研究課題では研究成果 1 で合成に成功した単分散中空ナノ粒子に対して、さらに有機架橋型アルコキシシランを添加することで、中空内部と外部で異なる組成を有するダブルシェル型中空ナノ粒子を合成することに成功した。中空外部表面にのみポリマーと相互作用する官能基を導入することで、ポリマーの貫入を効果的に抑制できると予想される。

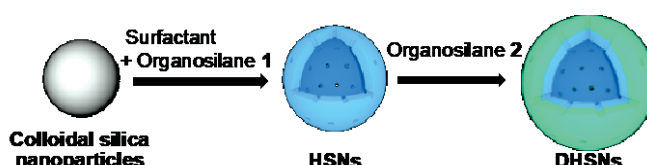


Fig. 2 単分散中空粒子へのダブルシェルの付与

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 該当なし

<国際・国内会議>

- ・ 渡辺天海, 山本瑛祐, 内田早紀, 下嶋敦, 和田宏明, 黒田一幸, Preparation of Colloidal Monodispersed Hollow Siloxane-based Nanoparticles with Controlled Shell Structures, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramics Societies, 沖縄コンベンションセンター, 2019年10月27日~11月1日 (国際会議)
- ・ 渡辺天海, 山本瑛祐, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, Preparation of Colloidal Monodispersed Hollow Nanoparticles with Double Organosiloxanebased Shells, 日本化学会第100春季年会2020, 東京理科大学野田キャンパス, 2020年3月22日~25日 (国内会議)

<産業財産権>

- ・ 該当なし

全固体電池におけるバンドアライメントと界面抵抗の調査

Investigation of relationship between band alignment and interface resistance in
all-solid-state battery

川口昂彦・ 岡大学・学術 工学 域・助教
原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
木久男・ 岡大学・ 子工学研究所・教授
脇 尚樹・ 岡大学・創 科学技術大学 ・教授
坂元尚紀・ 岡大学・学術 工学 域・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

化物固体 解 を用いた「 化物全固体 池」は安全かつ安定な次世代型 池としてその実用化が期待されている。実用化に堪え得る性能実現のためには様々な課 が残されているが、特に問 となっているのは、固体 解 と 極活物 の界 で生じる界 抵抗である。界 抵抗の原因として、各材料界 の均一性だけでなく、空 荷層の形成、相互拡散、 解 の 化分解反応など様々なメカニズムが提案されている。本研究では、特に正極 固体 解 界 の界 抵抗発生メカニズム解明に対して 子の観点を導入する。界 で こる反応では、 解 の 位窓と正極材料の Li の化学ポテンシャルの 係が 要であるが、それだけでなく界 の Li 授受の には 子が 与するため、 子の移動も考慮する必要があると考えられる。具体的には、正極 固体 解 極の三層構 の積層薄膜を作製し、その正極材料のみ、または 解 材料のみを変化させ、異なるバンドアライメントで生じる界 抵抗を比 検討する。その がかりとして昨年度は、RF マグネトロンスパッタ法を用いて、正極として LiMn_2O_4 (LMO) 薄膜、固体 解 として $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ (LLTO) 薄膜、 極として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 薄膜の作製に取り組み、いずれの物 についても薄膜作製に成功した。

本年度は、さらに材料 択性を広げるべく、 化物固体 解 の実用材料として有望視されているガーネット型ジルコン 塩 $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}, \text{Ta})_2\text{O}_{12}$ (LLZTO) の薄膜作製を試みた。しかし、これまで使用していたスパッタ装置が故 のために結晶化に必要な温度 (700°C) での薄膜作製ができなくなってしまった。そこで、 700°C を安定に利用できる別のスパッタ装置を入手し、成膜に取り組んだがその幾何学的 置により LLZTO のセラミックターゲットを用いる り、現実的な成膜レートが得られず、ごく薄い膜厚のために、得られた薄膜の評価も困グであった。これを打 すべき、成膜レート向上のために 属ターゲットを用いることを思い至った。ここで、La 属は大気中でただちに 化してしまうが、より い希土 元素である Sm であれば大気中でも 属として比 的安定である。すなわち、La を Sm に置換した LSmZTO であれば、 属ターゲットを用いた成膜が可能と言える。

一方で、LSmZTO はバルクにおいても合成の報告例が無い。そこで本年度は、バルク試料において LSmZTO の合成を試みた。

2. 研究内容と成果

$\text{Li}_{6.75}\text{RE}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LREZTO) ($\text{RE}=\text{La}$, Sm)を固相反応法により合成を試みた。 Li_2CO_3 、 RE_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 の粉末を出発原料として、Liのみ25% 剰、その他の元素は組成式に合うように秤量・湿式混合し、 Li_2CO_3 の融点付近である700°Cで5時間保持し、その後連続的に昇温し900°Cで10時間焼成した。得られた仮焼粉末を乾式で粉碎し、もう一度同じ温度シーケンスで焼成した。このようにして得られた試料をX線回折(XRD)で測定した結果をFigure 1に示す。 $\text{RE}=\text{La}$ の試料ではすべての回折ピークにガーネット構造由来の指数を同定できたため単相試料が得られていることが分かる。また、 $\text{RE}=\text{Sm}$ では不純物相($\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)由来のごく小さいピークも見られるものの、他のすべてのピークはガーネット構造由来の指数に同定できたため、ほぼ単相が得られていることが分かる。これらの試料のラマン分光測定結果をFigure 2に示す。LLaZTOとLSmZTOでスペクトル形状がよく似ていることが分かる。このことから、 $\text{RE}=\text{Sm}$ においても、イオン伝導性が向上するとされている立方晶が実現することが示唆された。今後はLSmZTOのリチウムイオン伝導率について調査するとともに、その薄膜作製を試みる予定である。

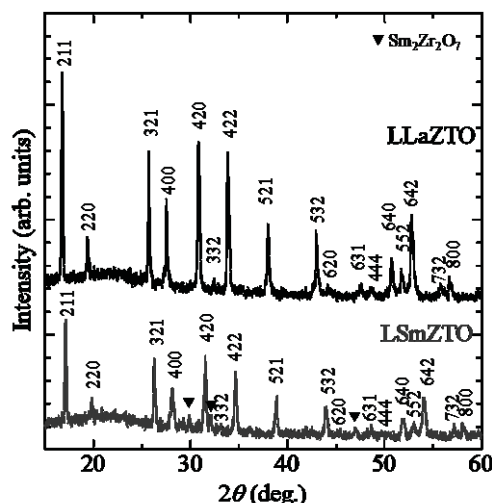


Fig. 1: XRD patterns of LLaZTO and LSmZTO powders.

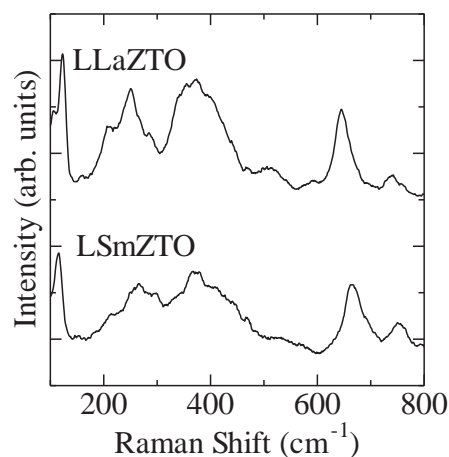


Fig. 2: Raman spectra of LLaZTO and LSmZTO powders.

【研究成果の公表状況】

国内会 11pt 明朝体, Times

・(口)“(La,Li)TiO₃ Epitaxial Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering”, T. Kawaguchi, M. Naka, K. Sugihara, N. Sakamoto, H. Suzuki and N. Wakiya, ICMASS2019, A8-II-2, 名古屋大学(東山キャンパス)(2019年11月)

・(口)“ガーネット型リチウムイオン固体電解質の希土元素置換効果”, 杉原研, 川口昂彦, 坂元尚紀, 木久男, 脇尚樹, 日本材料学会東海支部大会, 306, 岡大学(浜松キャンパス)(2020年3月)

SiC 基板上スパッタ AlN 膜の界面構造解明 Elucidation of sputter-deposited AlN/SiC interface structure

肖 世玉 三重大学大学院地域イノベーション学研究所 助教
三宅 秀人 三重大学大学院地域イノベーション学研究所 教授
原田 俊太 名古屋大学未来材料・システム研究所 講師
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

Ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) have attracted considerable attention for a variety of applications such as purification, sterilization, solid lighting, biochemistry, and so on. Recently the high-quality sputtered AlN films grown on sapphire and SiC by high temperature “face-to-face” annealing has been realized. The Si substrates are candidate templates for the heteroepitaxial growth of III-nitrides because of various advantages such as low cost, large area, high quality, and established processes. Accordingly, a SiC layer formed by carbonization on Si substrates can be used as a buffer layer for nitride growth; that is, a buffer layer can be obtained by this simple, inexpensive process. In order to realize further quality improvement of AlN grown on carbonize-Si substrates, it is necessary to conduct structural analysis of sputtering AlN/SiC interface. In this study, the structure and properties of sputtering AlN/carbonized Si interface would be elucidated.

2. 研究内容と成果

(1) The strain in AlN/SiC during high temperature annealing

The a -axis lattice constant (a) of AlN layer on SiC was investigated by X-ray diffraction measurement and the transition of the a -axis lattice strain (ε_a) of AlN films at each stage of sample fabrication was calculated. The values of a and ε_a for AlN layer sputtered on SiC substrates at different process temperature were calculated by using Eqs. (1) and (2):

$$a_{AlN,epi}(T_g) = (a_{AlN,epi}(RT) \times a_{SiC,bulk}(T_g)) / (a_{SiC,bulk}(RT)) \quad (1)$$

$$\varepsilon_a(T_g) = (a_{AlN,epi}(T_g) - a_{AlN,bulk}(T_g)) / (a_{AlN,epi}(T_g)) \quad (2)$$

The results are summarized and compared with AlN layer sputtered and annealed on sapphire in as shown in Fig. 1. The illustrations of explanation are shown under graphs, respectively.

The strain state of AlN sputtered on SiC is different from that on sapphire substrate. It could be caused by the different interface of AlN and substrates.

(2) AlN film sputtered on 3C-SiC/Si

An AlN film with 175nm thick was sputtered on 3C-SiC/Si substrate (with CMP process) and annealed under 1300°C for 4.5 hours with N₂ atmosphere. The surface morphology and crystal quality of sputter-annealed AlN films on 3C-SiC/Si and sapphire were investigated by AFM and

XRD. The results indicated that it is possible to improve AlN film quality on 3C-SiC/Si by annealing.

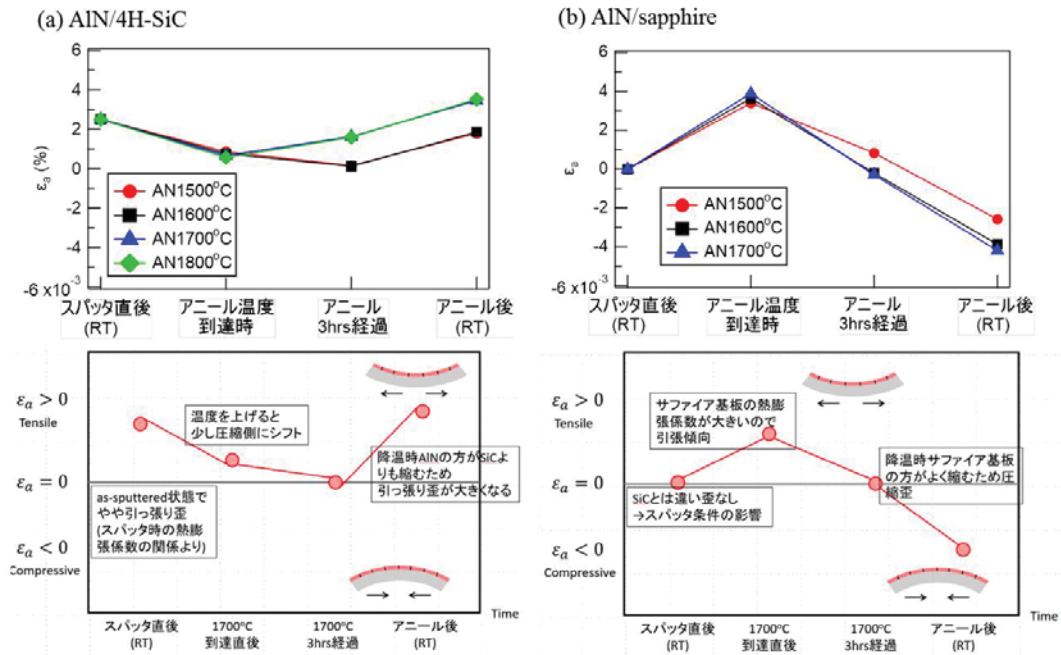


Fig.1 the transition of the a -axis lattice strain (ϵ_a) of AlN films on (a) 4H-SiC and (b) sapphire at each stage of sample fabrication. The illustrations are shown below the graph, respectively.

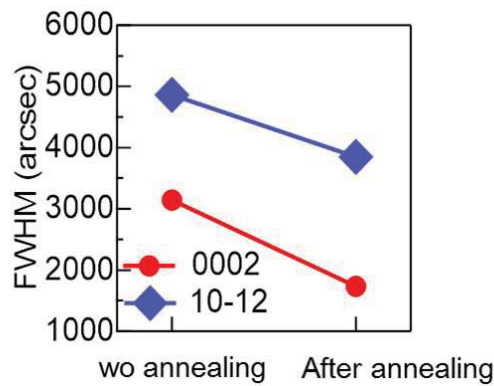


Fig. 2 The X-ray rocking curves (XRC) of AlN sputtered on 3C-SiC/Si before and after annealing at 1300°C.

【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

超高感度核スピン計測による GaN 結晶中の自発分極の直接観察
Direct Observation of Spontaneous Electric Polarization in GaN Crystals through
Ultra-High Sensitive Nuclear-Spin Measurements

研究代表者

佐々木 進・新潟大学・工学部・准教授

研究分担者

天野 浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
久志本真希・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
白石 賢二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
森 勇介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・寄附部門教授

研究所担当教員

天野 浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
久志本真希・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
白石 賢二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
森 勇介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・寄附部門教授

1. 研究目的

GaN をはじめとする窒化物半導体では、自発分極 (=イオン結合性が強いことに起因して、物質内部に生じる静電界) が存在すると考えられており、その傍証として複数の実験事実が報告されてきた。しかしながら、申請者の知る限り、このような自発分極を実験により直接観測したとの報告は無い。研究代表者は、物質に照射した非破壊の電波に対する核スピンからの微弱な応答を検出する装置をゼロから独自に構築し、市販装置の数 100 倍の超高感度化を実現している。核スピンは、対象とする物質の構成要素であるため、物質内部のミクロな電界を直接的に観測できる、内蔵された究極のプロブである。この事実に着目し、GaN 結晶の Ga 核スピンをプロブとして、GaN 結晶内部の自発分極を直接的に観測することを目的とする。今回はとくに、最新の精度をもった第一原理計算を援用し、実験で得られた Ga 原子核での電場「勾配」の値をどの程度再現するかを調べる。もし、実験とのよい一致をみた場合には、理論計算で得られた内部電場 (=自発分極) の方向が明らかとなる。

2. 研究内容と成果

最新の計算手法である WIEN2k と OpenMX とを用いて、第一原理計算により c 面 GaN 自立結晶の Ga 原子核位置での電場勾配を計算した。

***** 非公開箇所 その1 *****

この計算によって得られた Ga 原子核における電場勾配は, 4.8×10^{16} [V/m²]となり, 実験値 6.3×10^{16} [V/m²]と極めてよい一致を示している。

以上から, 理論と実験の両面から, c 面 GaN 自立結晶においては, 自発分極は確かに c 軸方向に生じており, Ga 原子から N 原子への向きであることが明らかとなった。

***** 非公開箇所 その2 *****

【研究成果の公表状況】

<国際会議>

Susumu Sasaki^{1,2}, Ryo Kusanagi¹, Kohei Suzuki¹, Yusuke Mori^{3,4}, Maki Kushimoto⁴, Hiroshi Amano⁴ and Kenji Shiraishi⁴, “Direct Observation of Spontaneous Polarization in Freestanding GaN Through Nuclear Magnetic Resonance”, SSDM2019, Nagoya University, 2019 年 9 月

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

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

石井聡・東京電機大学・理工学部・助教

鈴木慧・東京電機大学・理工学研究科・修士課程 1 年

濱田毅・放射線医学総合研究所・物理工学部 静電加速器運転室・室長
大野雄高・名古屋大学・未来エレクトロニクス集積研究センター・教授

1. 研究目的

医療現場などでは、依然として放射性医薬品の高い需要があり、使用済みの医療用放射性廃棄物は長い年月に渡る安全な保管・管理が必要とされている。こうした放射性廃棄物は蓄積の一途をたどる一方で、使用済みながらも放射線を出し続けるため、安定なエネルギー源としての有効活用が望まれる。これに対して、大面積化が可能な有機半導体と放射線耐性を有する CNT 薄膜を組み合わせることで、放射性廃棄物からの新たな発電デバイスの開発が期待される。本研究では、その足掛かりとして、PEN 基板の同一表面に透明性と放射線耐性を併せ持つカーボンナノチューブ (CNT) を用いた薄膜電極を作製し、X 線による発生電流を評価した。

2. 研究内容と成果

図 1 に実験で使用したデバイスの構造を示した。作製では、まず始めに、厚さ 125 μm の PEN 基板 (Teonex® Q65H, TEIJIN) の表面に大気圧プラズマによる親水化処理を施した。続いて、メタルマスクを用いて SWNT の IPA 分散溶液 (0.2 wt%) をスプレーコートし、CNT 薄膜電極をパターニングした。今回の実験では、使用した電極の間隔は 1 mm、幅は 10 mm とした (図 1)。

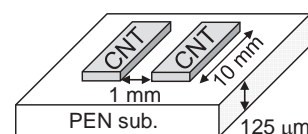


図 1 デバイスの構造。

デバイスへの X 線照射実験は、放射線医学総合研究所にて TITAN-320 を利用して実施した。作製したデバイスは、ステンレス製の真空チャンバー内に設置し、 1.0×10^2 Pa 程度の真空引きをした。続いて、アクリル製照射窓の外側から、実効エネルギー 82 keV の X 線をデバイス表面に照射した。線量率は、管電流に加えて、線源-デバイス表面間の距離を変化させることで 1.18~36.10 mGy/sec の範囲で制御した。電気特性は照射室の外側から遠隔操作でリアルタイム測定し、シャッ

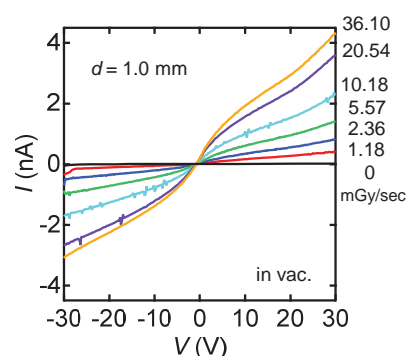


図 2 X 線照射中の $I-V$ 特性。

ターで X 線照射の開始と停止を行った。

前項の図 2 に、各線量率における X 線照射下の電流－電圧特性 (I - V 特性) を示した。X 線による発生電流が観測され、その振る舞いは印加電圧に対して非線形に増加した。印加電圧を +20 V 以上にすると、途中で電流増加の割合が大きくなった。一方、負電圧を印加した場合も非線形な電流増加が観測されたが、正電圧の場合とは異なり、途中で電流増加の割合が大きくなることはなかった。この原因については、現在調査中である。

次に、デバイスに 10 V の電圧を印加し状態で、X 線照射の開始と停止を繰り返しながら電流を測定した。その結果、図 3 に示したように、各線量率において電流応答を確認した。そこで、照射の開始直後と停止直前の平均電流を発生電流 ΔI と定義し、3 回の電流応答の平均を各線量率に対して図 4 にプロットした。図 4 では、 ΔI は 10.18 mGy/sec まで線形に増加し、20.54 mGy/sec 以上の高線量率で飽和する傾向を示した。線量率が 10.18 mGy/sec の X 線照射下では、電流経路を PEN 基板に制限したときの電気抵抗率は $1.57 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に高いのに対して、今回の実験では $1.25 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ と約 2 桁小さかった。さらに、窒素ガスを導入すると電流が増加したことから、観測された電流は PEN 基板を流れるものではなく、残留大気が電離し生成した電荷によるものと考えられる。この場合、低線量率では生成電荷が少なく全て電極に回収されると考えられる。また、高線量率では生成電荷が過多になり、電極で回収しきれなかったために飽和傾向を示したと推測される。

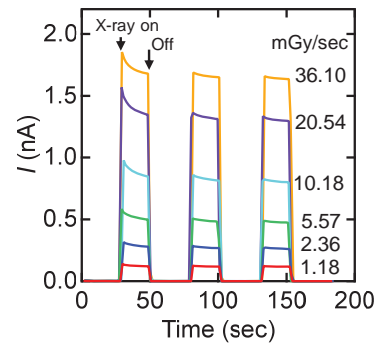


図 3 X 線照射に対する電流応答。

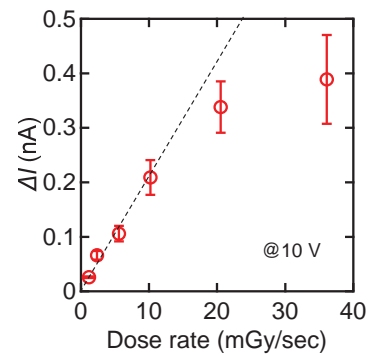


図 4 発生電流の線量率依存性。

本研究では、PEN 基板表面に CNT 薄膜電極を作製し、X 線照射による発生電流の応答を観測した。この電流は、残留気体の電離によるものであり、線量率に対して低線量率では線形に増加するが、高線量率では飽和する傾向を示した。今後の発電デバイスの開発において、PEN 基板以外の電離電流の寄与も考慮する必要がある。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 松田裕之, 鈴木慧, 石川剛弘, 小西輝昭, 濱野毅, 大野雄高, 平尾敏雄, 石井聡, 同一基板表面の CNT 薄膜電極を用いた X 線の電氣的検出, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学, 2019 年 3 月 12 日～15 日.
- ・ Hiroyuki Matsuda, Satoru Suzuki, Takahiro Ishikawa, Teruaki Konishi, Tsuyoshi Hamano, Yutaka Ohno, Toshio Hirao, Satoshi Ishii, Electrical detection of X-ray by coplanar CNT thin-film electrodes on PEN substrate, 第 58 回フラーレン・ナノチューブ・フラーレン総合シンポジウム, 東京大学, 2019 年 12 月 10 日～15 日.

低消費電力人工シナプス素子開発を目指した酸化物メモリスタ材料 の原子・電子構造解析

Atomic and electronic structure analysis of oxide based memristive materials for low
power consumption artificial synaptic devices

藤平 哲也・大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
酒井 朗・大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
林 侑介・大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
井阪 健・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

超低消費電力の非従来型記憶論理演算素子（メモリスタ型人工シナプス）への応用が期待される金属酸化物系の抵抗変化材料について、抵抗変化現象の原子レベル素過程を理解し、高機能メモリスタ素子の設計と開発を行うことを目的とする。抵抗変化の起源と考えられている電界誘起の局所酸化・還元による原子構造・電子状態変化を高分解能電子顕微鏡観察により解析し、材料・素子作製プロセス、電圧印加履歴、および電気特性との相関を明らかにする。対象として還元 TiO_2 単結晶を用いた 4 端子メモリスタ素子にフォーカスし、構造-物性相関の原子レベル知見に立脚した素子設計指針を得るとともに結晶中ドーパント（酸素空孔）分布の動的精密制御にもとづいた低消費電力・高機能メモリスタ素子を開発する。

2. 研究内容と成果

前年度に引き続き、還元 TiO_2 単結晶を基材として用いた平面型 4 端子素子の作製と電気特性評価、および高分解能電子顕微鏡観察による微細構造・電子状態の解析を行った。これまでの結晶構造および電子状態解析の結果から、ルチル型 TiO_2 の(001)面を用いた素子において、電圧印加により結晶構造変化を伴わない Ti 価電子状態の変化が誘起され、良好な繰り返し抵抗変化特性が得られることが明らかになっている。本研究では平面型素子の形成面としてルチル型 TiO_2 の(001)を選択し、4 端子デバイスの作製と電気特性・微細構造の評価を行い、抵抗変化機構を解析した。さらに、複数端子への様々な電圧印加パターンにもとづく多様なシナプス特性実現の可能性を模索した。

ルチル型 TiO_2 (001)単結晶基板に対し、真空度 10^{-6} Pa、 700°C 、6 時間の条件で熱還元処理を施し、結晶内に酸素空孔を生成した。その後、基板表面にスパッタリングにより Pt 電極を形成し、平面型 4 端子素子を作製した（図 1）。本素子において真空雰囲気中で電極 2 と 4 に 6 V の電圧（電極 1 と 3 は GND）を 50 秒間印加することにより、電極 1-3 間の抵抗値は減少し、光学顕微鏡観察より電極 1-3 間に着色領域（酸素空孔濃度が高い領域）が形成されるのが確認された（図 1(b)）。この着色領域の境界はブロードで

あり、電極 2, 4 への正負電圧の印加により多数回の抵抗変化を安定的に繰り返すことができる。本素子の電圧印加後に形成された着色領域、非着色領域、および電圧印加前 (As-reduced) の電極間各領域について、集束イオンビームによるマイクロサンプリング法を用いて TEM 観察用薄片化試料を作製した。収差補正電子顕微鏡 (JEM-ARM200, Cold-FEG) を用いた S/TEM 像観察および STEM-EELS 測定により、抵抗変化領域の結晶構造と Ti 原子価状態の解析を行った。図 1(c-g) に、デバイス各領域における TEM 像および EELS の測定結果を示す。いずれの領域においても TEM 像および電子回折図形から結晶構造の明確な変化は認められなかった。一方、EELS の Ti-L₃ 端エネルギー分裂幅の変化から、電圧印加前と比較して電圧印加後の着色領域では Ti の還元度が増大し、非着色領域では還元度が減少していることが明らかとなった。読取り端子間での還元領域の 2 次元的分布の変化が、抵抗変化の機構であると考えられる。本素子において端子 2, 4 をゲート電極とみなし、読取り端子間の酸素空孔集積強度を変化させるような電圧印加プロトコルを用いることにより、学習効率 (抵抗変化効率) を変調した多様なシナプス様応答 (ヘテロシナプス可塑性) を単一メモリスタ素子で得ることに成功した。さらに、電圧印加下での微細組織変化をその場 TEM 観察するための TiO₂ 微細メモリスタ素子の設計と試作を行い、予備的な観察を行った。

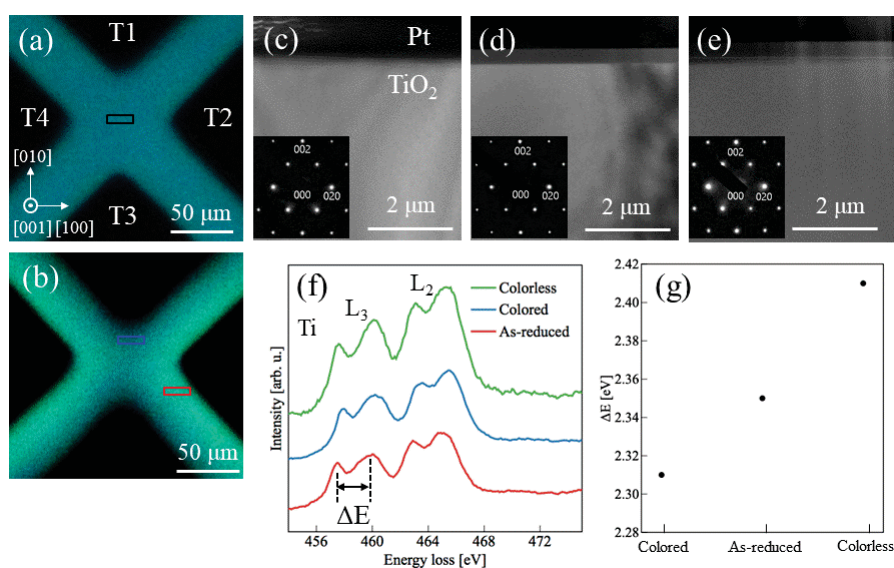


Fig. 1. (a, b) Optical micrographs of TiO₂ four terminal devices. (a) before and (b) after the voltage application. (c-e) TEM images and ED patterns of different regions in the device (c) As-reduced, (d) Colorless, and (e) Colored regions. (f, g) EELS analysis of resistive switching regions of the device.

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Z. Nagata, T. Shimizu, T. Isaka, T. Tohei*, N. Ikarashi, A. Sakai*, Gate Tuning of Synaptic Functions Based on Oxygen Vacancy Distribution Control in Four-Terminal TiO_{2-x} Memristive Devices, Scientific Reports, 9, 10013 (2019).

<国際会議>

- T. Isaka, T. Tohei, T. Shimizu, S. Takeuchi, N. Ikarashi and A. Sakai, Atomic and electronic structure analysis of resistive switching regions in rutile TiO_{2-x} based four-terminal memristive devices, ICMASS2019, Nagoya, Japan, November 1-3, 2019.

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

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

研究代表者：若林 整 東京工業大学 工学院 電気電子系 教授

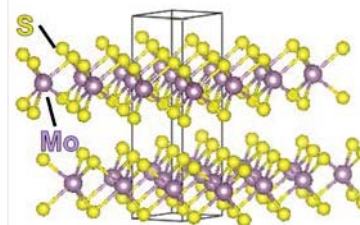
研究分担者：宗田 伊理也 東京工業大学工学院 電気電子系 助教

白倉 孝典 同 電気電子コース M1

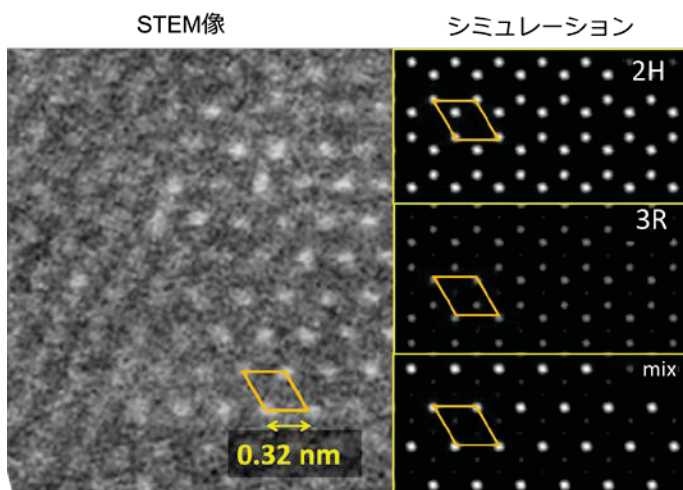
研究所担当教員：五十嵐信行 未来材料・システム研 教授

1. 研究目的

次世代の超低消費電力高性能トランジスタの実現に向けて、二硫化モリブデン (MoS_2) など原子層レベル遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)膜の二次元半導体材料の研究が進められている。 MoS_2 結晶は、Mo 原子層を 2 枚の S 原子層が挟む MoS_2 層が、で積層した結晶構造を有している。 MoS_2 層間に働く力は、ファンデルワールス力である。この材料を用いたトランジスタ特性の向上のためには、原子レベルでの膜構造制御とデバイス作製技術の確立が必要であり、TEM 等を用いた原子スケールでの材料物性・構造解析により、上記デバイス開発を加速することを目標とする。本年度は、 MoS_2 多結晶薄膜の構造解析（積層構造、結晶粒径測定、結晶欠陥等）の解析を行なった。本報告では、特に、スパッタリング成膜した MoS_2 薄膜の結晶粒の積層構造について報告する。バルクの MoS_2 においては、 MoS_2 原子層の積層のタイプによって 2H 型の MoS_2 と 3R 型の MoS_2 が存在することが知られている。



2. 研究内容と成果

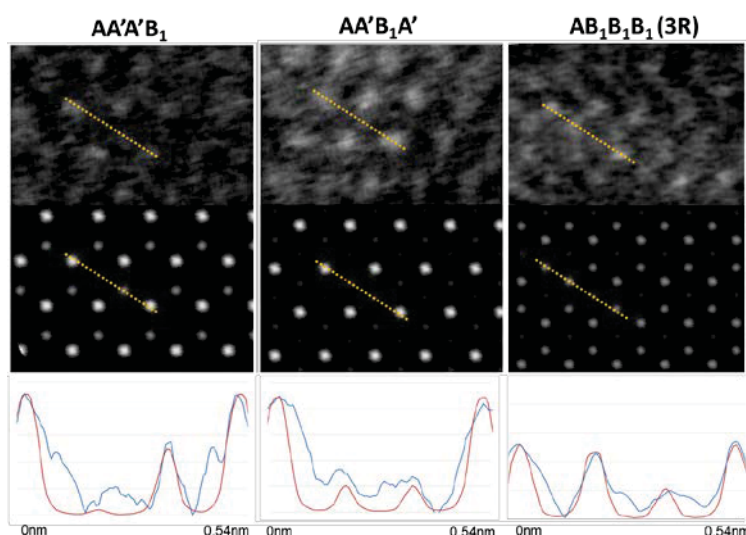


本実験では、スパッタリング成膜した 4 層 MoS_2 薄膜の平面観察を行い、シミュレーション像と比較することで積層構造の解析を行った。

図 1 スパッタ成膜した 4 層の MoS_2 原子層が堆積した薄膜結晶の平面 STEM 像と、2H 型と 3R 型の積層構造が混在した積層構造を持つモデル構造の STEM シミュレーション像を示

す。図中のオレンジ色のひし形は MoS₂ のユニットセルを示す 2H-MoS₂ と 3R-MoS₂ の HAADF-STEM シミュレーションでは本試料の STEM 像ではユニットセルの中に原子の輝点があるため、これらの構造をとらない。2H と 3R が混ざった構造を考えた場合、そのうちのいくつかの積層構造で STEM 像を再現する HAADF-STEM シミュレーションが存在した。このような構造をここで mix と呼ぶことにする。

より詳しい解析のため、観察された STEM 像にノイズ除去のためのガウシアンフィルタを適応し、STEM シミュレーションと強度分布の比較を行った。図 2 に典型的な 3 パターンの STEM 像とそれぞれに対応した STEM シミュレーション像、それぞれの強度分布の比較を示す。パターン 1~3 の STEM シミュレーション像はそれぞれ 2H と 3R を組み合わせた 4 層 MoS₂ で再現できる。図中のオレンジ色の点線に沿って強度分布を測定した。青色の線が観察された STEM 像の強度分布、赤色の線がシミュレーション像の強度分布を示す。どの強度分布もよい一致を見せた。しかし、保護膜の C や基板の SiO₂ のコントラストによりノイズが発生し、完全には一致していない。



強度分布の比較より、同じ薄膜に複数の積層構造が存在すること、つまり結晶粒ごとに異なった積層構造を持つことがわかった。これはスパッタリング成膜した MoS₂ 薄膜が 2H や 3R などの決まった積層構造をとるのではなく、一つ下の構造に対してランダムに積層されることと矛盾しない結果となる。

【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>

- ・ R. Otsuki et al., International Conference on Materials and Systems for Sustainability, Nagoya 2019 (Nagoya, Proc. A3-P-38)

<産業財産権>

なし

(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。

光励起誘電体ナノ構造の創る磁気増強場でのキラル核形成

Chiral Nucleation in Optical Magnetic Field Enhanced

by Mie Resonance of Dielectric Nanostructure

新家寛正・東北大学・金属材料研究所・助教

田川美穂・名古屋大学・未来材料・システム研究所附属未来エレクトロニクス
集積センター・准教授

1. 研究目的

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

そこで、本研究では、光照射により Mie 共振が励振された誘電体ナノ構造体上で、キラル核形成・結晶化を誘起することで、結晶キラリティ制御することを目的とし、第一段階として、誘電体としてシリコン(Si)を使用したキラルナノ構造体の作成を試みた。

2. 研究内容と成果

水晶基板上に真性水素化アモルファスシリコン(i-a-Si:H)薄膜(80 nm)プラズマ CVD 法により形成し、その後熱処理を施すことで結晶 Si 薄膜を形成した。電子線露光装置を用いて、一辺 480 nm の凹型構造を構成単位とした 96nm 間隔のナノ周期構造のレジスト膜(ZEP520A)を Si 薄膜上に形成した。レジスト膜上に Cr 薄膜(30 nm)を、電子線蒸着装置を用いて形成し、レジストを剥離することで Cr のハードマスクを形成した。その

後、基板を Deep-Reactive Ion Etching (Deep-RIE)のボッシュ法によりエッチングし、Cr ハードマスクを除去することで Si キラルナノ構造体を作成した(Fig. 1 A)。作成した Si ナノ構造体の表面形状を原子間力顕微鏡(AFM)により観察し、構造体の完成度を評価した。

Fig. 1 B と C に、現像後のレジスト膜の電子顕微鏡像と最終的に得られた Si ナノ構造体の AFM 像をそれぞれ示す。作成した Si ナノ構造体基板の写真(左)と AFM 像(右)を示す。得られた Si ナノ構造体はレジストの卍型構造を反映しており、Si キラルナノ構造体の作成に成功したことが分かる。今後、得られた Si ナノ構造体を用いて、水溶液からのキラル結晶化を誘起することにより得られるキラル結晶の鏡像異性過剰率を評価し、結晶キラリティ制御の可能性を調査する。

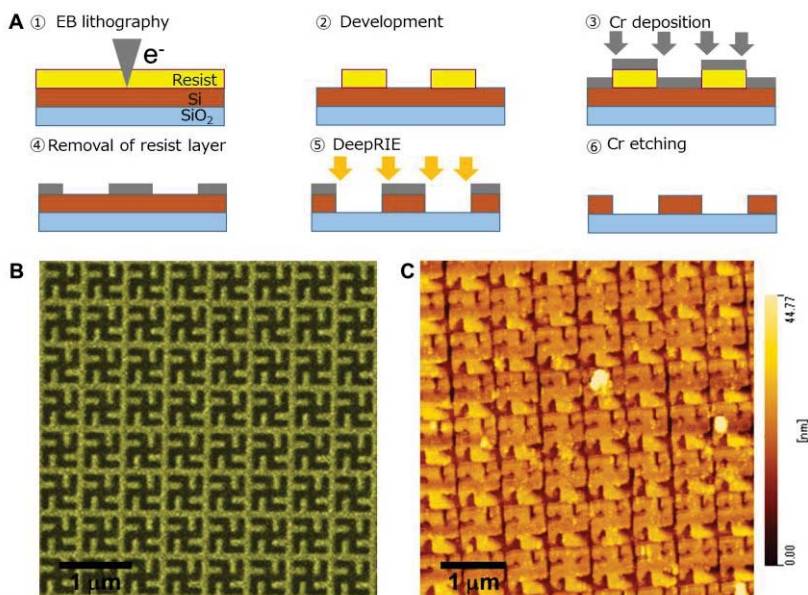


Fig. 1 A Fabrication process of Si periodic nanostructure. B Scanning electron microscopic image of resist layer after development. C Atomic force microscopic image of the resulting Si nanostructure.

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし。

<国際・国内会議>

該当なし。

<産業財産権>

・ 出願状況、取得状況

該当なし。

電荷秩序誘起強誘電体 RFe_2O_4 (R: 希土類元素) における局所構造 Local structure 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・准教授
長尾 全寛・名古屋大学 未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

強誘電体における誘電分極は、一般的には正負イオン変位の結果として出現する。しかしながら最近の研究から、 $LuFe_2O_4$ 等の二重層フェライト化合物において、電荷秩序配列に起因する電荷秩序誘起強誘電性が見出されている[1]。この電荷秩序誘起強誘電性はイオン変位の存在を必ずしも必要としないため、極小電場での超高速分極反転が可能であると考えられており、革新的省エネルギー実現への寄与が期待されることから精力的な研究が行われている。一方、二重層フェライト RFe_2O_4 の作製のためには、酸素分圧 $P(O_2)$ が $10^{-12} \sim 10^{-8}$ atm となるような、非常に精密な酸素分圧制御が必要となる。このような酸素分圧の精密制御のため、これまで H_2/CO_2 や CO/CO_2 等の混合ガスが用いられてきた。しかしながら毒性や爆発性の観点から、純 H_2 や純 CO は極めて注意深い取り扱いが必要となる。そこで本研究では、二重層フェライトの一種である YFe_2O_4 を取り上げ、高圧ガス保安法による特定設備を必要としない工業規格の $Ar-5\%H_2$ ガスおよび CO_2 ガスを用い、両者の混合比を最適化することにより本系における試料作製を試みた。また得られた試料について透過型電子顕微鏡(TEM) を用いた電子回折法による観察を行い、酸素欠陥に起因する局所構造について調べた。

2. 研究内容と成果

本研究における試料作製は、固相反応法により行った。原料粉として Y_2O_3 および Fe_2O_3 を用い、 $1000^\circ C$ 空气中で 2 度仮焼成した後、 $Ar-5\%H_2$ ガス/ CO_2 ガス混合比を系統的に変化させた混合ガス中にて、 $1200^\circ C$ 24~48 時間本焼成した。一連の試料より得られた、粉末 X 線回折曲線を図 1 に示す。 $Ar-5\%H_2$ ガス/ CO_2 ガス比 = 300/30 試料から得られた回折曲線は、 Y_2O_3 (▲印) および Fe (▼印) によるものとして矛盾なく指数付けすることが出来る。一方、混合比が 300/60、300/90、および 300/100 試料における回折曲線中の主要なピークは、目的相である YFe_2O_4 相によるものであり、微量の $YFeO_3$ ペロブスカイト相 (●印) を含むことが明らかとなった。この $YFeO_3$ 相の割合は CO_2 ガスの割合が大きくなるにつれて増加し、300/120 試料はほぼ $YFeO_3$ 単相であることが見いだされた。すなわち、酸素分圧の微量な増加に伴い、鉄イオンの価数がより大きい $YFeO_3$ 相の出現および安定化が明らかとなった。また $Ar-5\%H_2$ ガス/ CO_2 ガスの混合比が更に大きい場合には、ガーネット構造を有する $Y_3Fe_5O_{12}$ 相が安定となった。すなわち、 $Ar-5\%H_2$ ガス/ CO_2 ガスの混合比を 300/60 付近とすることにより、目的物質である

YFe₂O₄が得られると考えられる。

作製された試料において、TEM を用いた電子回折図形の観察を行った。得られた回折図形中には、菱面体構造による基本格子反射に加え、1/3 1/3 0 タイプ位置を通り c 軸に平行なジグザグ状散漫散乱が観察される。様々な方向から電子回折図形を撮影した結果、本系における散漫散乱は、ハニカム格子形状と水平方向のロッド形状により特徴付けられることが明らかとなった。これらの散漫散乱は、従来の我々の研究により見いだされている、微量な酸素欠損導入が存在する場合の電荷秩序構造に伴う散漫散乱と類似していることが見出された。すなわち、本研究において観察された c 軸方向に沿ったジグザグ状散漫散乱は、本試料における Fe-O 二重層内での酸素欠損に関係する電荷秩序構造に起因すると考えられる。すなわち、本研究において作製された試料は、更なる Ar-5%H₂ ガス/CO₂ ガス混合条件の最適化により電荷秩序構造が発現すると考えられ、電荷秩序誘起強誘電性の獲得が期待される。以上の結果から、従来の研究において RFe₂O₄ 作製に利用されている、注意深い取り扱いが必要とされる CO ガス/CO₂ ガスの混合ガスおよび H₂ ガス/CO₂ ガスの混合ガスの代替として、高压ガス保安法による特定設備を必要としない工業規格の Ar-5%H₂ ガス/CO₂ ガスの利用が可能であることが示唆された。すなわち、これらのガス混合比の調整による精密な酸素分圧制御により、電荷秩序誘起強誘電性を示す YFe₂O₄ 作製が可能であると考えられる。

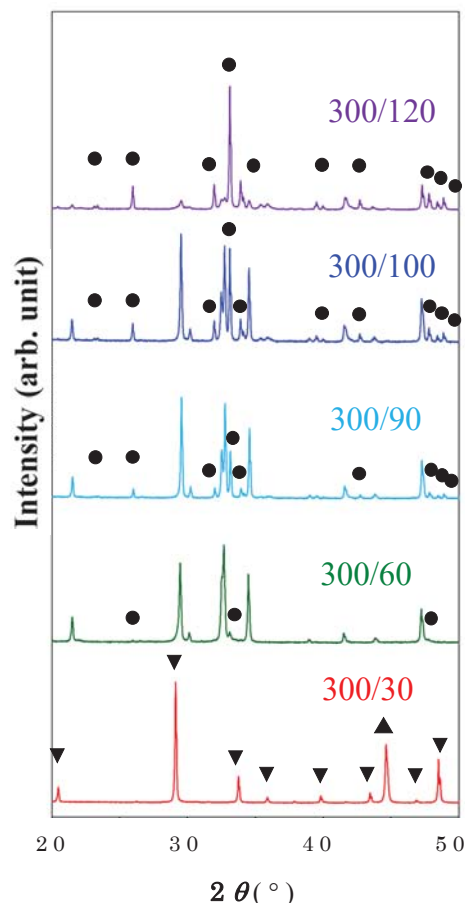


図1 異なる Ar-5%H₂ ガス/CO₂ ガス混合比を用いて焼成された試料から得られた粉末 X 線回折曲線

参考文献：

- [1] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, *Nature* **436**, 1136 (2005).
- [2] Y. Horibe, K. Yoshii, N. Ikeda, and S. Mori, *Phys. Rev.* **B80**, 092104 (2009).

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

(2020年6月の金属学会等九州支部合同講演会にて発表予定)

深紫外発光ダイオード構造における発光特性の評価

Optical characterization of deep-ultraviolet light-emitting diode structures

小島一信・東北大学・多元物質科学研究所・准教授
 秩父重英・東北大学・多元物質科学研究所・教授
 天野 浩・名古屋大学・未来研・センター長・教授
 本田善央・名古屋大学・未来研・准教授

1. 研究目的

深紫外線波長領域を中心として近年、半導体材料を用いた高効率固体光源の開発が精力的に行われている。280 nm～300 nm 帯における AlGaIn 発光ダイオード(LED)の外部量子効率(EQE)は、樹脂封止等がない構造にて最大 6%程度を達している。また、同構造を樹脂封止した場合、光取り出し効率が改善し、最大 10%近頃の EQE が報告されている。しかし、265 nm 帯の LED 構造においては、樹脂封止がない場合の EQE が最大で 3%程度に制限されており、さらなる改善が望まれている。そこで本研究では、発光ピーク波長が 285 nm および 265 nm 近傍の AlGaIn LED 構造の微視的な発光特性を評価した。

2. 研究内容と成果

評価に用いた試料は、サファイア基板上に形成された AlN 層と AlGaIn:Si 層に発光層として AlGaIn 量子井戸を有する。前年度までの我々の研究により、以下のことが明らかになっている：①AlN 表面には特有のマクロステップが、また、そのマクロステップを起点とする斜線コントラストが AlGaIn:Si 層に存在する。②AlN 表面のマクロステップを起点として、相対的に AlN モル分率の組成変動領域が AlGaIn:Si 層に生じていることが挙げられる。③これと連動するように、QW 層に一部傾斜部分が存在し、そこでは周囲の平坦な部(テラス部)と比較して井戸幅がやや広く AlN モル分率が低いことから、閉じ込めポテンシャルとしては低下した、いわゆるキャリアの局在構造が形成されている。特に 265 nm LED 構造では(a1)および(a2)のように表面の構造と発光強度が明らかな相関を持つ。

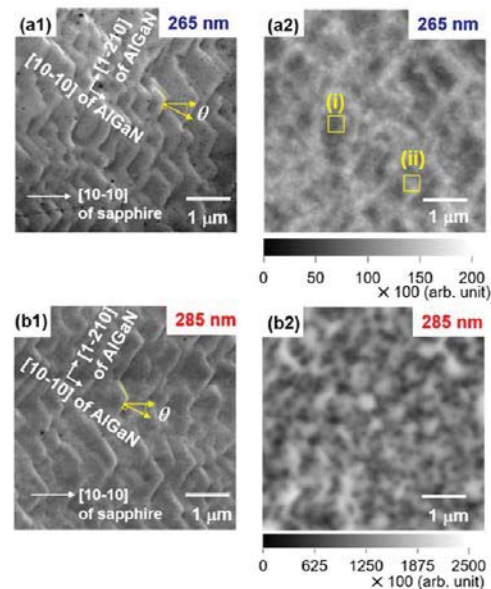
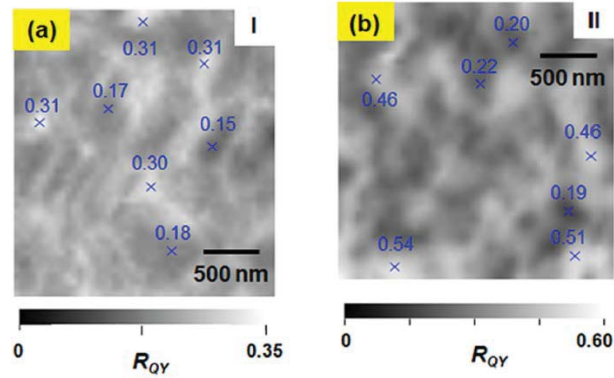


図 1 試料の顕微像：265 nm LED 構造表面の(a1) SEM 像、(a2) CL 像、285 nm LED 構造表面の(b1) SEM 像、(b2) CL 像。

本年度は、同様の実験を温度可変環境下において実施し同一の位置における CL 強度の温度変化を詳細に調べた。バンド端発光に対して消光比 R_q を、CL スペクトルのエネルギー積分値 I を使って「室温にて測定した I の、低温 (38 K) にて測定した I に対する比」



と定義して、 R_{QY} の位置依存性 (マッピング像) を取得し

た。図 2 から明らかなように、

面内の R_{QY} は不均一に分布していることが明らかとなり、キャリア局在が生じる空間の R_{QY} が比較的大きいことが定量的に示された。先述の組成変調領域が微小電流路として動作する可能性と合わせて考えると、本 LED 構造の発光効率が高いことの一理由として、より R_{QY} の大きな空間へ優先的に電流が注入されることが強く示唆されると結論付けられる。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Y. Nagasawa, K. Kojima, A. Hirano, M. Ipponmatsu, Y. Honda, H. Amano, I. Akasaki, and S. F. Chichibu, "Comparison of $Al_xGa_{1-x}N$ multiple quantum wells designed for 265 and 285 nm deep-ultraviolet LEDs grown on AlN templates having macrosteps", *Appl. Phys. Express* **12**, 064009 (2019).
- Y. Nagasawa, R. Sugie, K. Kojima, A. Hirano, M. Ipponmatsu, Y. Honda, H. Amano, I. Akasaki, and S. F. Chichibu, "Two-dimensional analysis of the nonuniform quantum yields of multiple quantum wells for AlGaIn-based deep-ultraviolet LEDs grown on AlN templates with dense macrosteps using cathodoluminescence spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **126**, 215703 (2019).

<国際・国内会議>

- 長澤陽祐, 小島一信, 平野光, 一本松正道, 本田善央, 天野浩, 赤崎勇, 秩父重英, "マクロステップを持つ c 面 AlN/サファイアテンプレート上に成長させた AlGaIn 量子井戸の構造解析 (2)", 2019 年 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 目黒区, 2019 年 3 月.

<産業財産権>

- なし

窒化物半導体の極性反転技術開発と極性反転ヘテロ界面の構造評価

Development of polarization inversion method for nitride semiconductors and structural characterization of polarization-inverted heterointerfaces

代表者	片山 竜二	大阪大学・工学研究科・教授
分担者	谷川 智之	大阪大学・工学研究科・准教授
	上向井正裕	大阪大学・工学研究科・助教
	森岡 佳紀	大阪大学・工学研究科・修士2年
	田辺 凌	大阪大学・工学研究科・修士1年
	横山 尚生	大阪大学・工学研究科・学部4年
担当者	本田 善央	名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授
	鄭 恵貞	名古屋大学・未来材料システム研究所・研究員

1. 研究目的

窒化物半導体はc軸方向に反転対称性が欠如し、巨大な自発分極・ピエゾ分極を有するため、結晶の表と裏(Ⅲ族極性とN極性、または±c面)を人為制御することで新たな機能を実現できる。本研究グループでは現在、表面活性化ウエハ接合およびエピタキシャル成長を用いた極性制御技術を開発しており、これにより波長変換素子や高効率量子光源の実証を目指している。その際、極性を人為的に反転させたヘテロ構造を作製するが、特に表面活性化ウエハ接合のプロセス条件は接合強度や収率、さらには上記デバイスの性能に強く影響を及ぼすと考えられることから、本研究ではGa₂Nの接合界面近傍の構造完全性に関する機器分析を実施し、そのプロセス条件の最適化を目的とした。またエピタキシャルなGa₂N極性反転構造の形成と波長変換素子の動作実証を試みた。

2. 研究内容と成果

2. 1 表面活性化ウエハ接合による極性制御の条件最適化 曲率とRMS粗さがそれぞれ+10 /km, 0.28 nmである平坦なバルクGa₂N基板を用い、Ar原子ビーム電流200 mA, Ar加速電圧1.0 kV, 加熱温度240°C, 印加圧力5.9 MPa, 圧力印加時間270 minとし、Ar照射時間を変化させ接合強度を比較した。Ar照射時間350 sのとき接合強度は最大になり、その値は13.5 MPaであった。Ar照射時間が350 s未満での接合強度の低下は、Ar照射による表面の活性化が不十分であったためと考えられる。また、Ar照射時間が350 sを超えたとき接合強度が次第に低下していく傾向が見られた。Arを長時間照射することによるGa₂N表面の結晶状態の変化を考察するため、as-grownなSi基板上Ga₂N薄膜とArを1200 s照射したSi基板上Ga₂N薄膜の表面を、貴研究所保有の走査型電子顕微鏡(S4300)に装備された電子線後方散乱回折(EBSD)装置ならびに本学保有の反射高速電子線回折(RHEED)装置を用いて観察した。EBSD観察の結果、Ar照射前後で変化は見られず、どちらも単結晶性を示す菊池パターンが得られた。一方RHEED観察

では Ar 照射前は明瞭なストリークパターンが見られるが、長時間 Ar 照射した試料ではスポット形状とハロー形状が混在したパターンが見られ、Ar 照射により GaN 最表面がアモルファス化することが分かった。EBSD ならびに RHEED 観察のプロープ深さから判断すると、このアモルファス層の厚さは数原子層から数十 nm 程度であり、ある一定の厚さ以上の中間層が形成されると接合強度が低下するものと考えられる。以上の結果を踏まえ、最適化条件でサファイア基板上 GaN 薄膜と Si 基板上 GaN 薄膜を接合したところ、これまで実現できなかった 22 mm 角の大面积試料の接合に成功した。

2.2 エピタキシャル成長による極性制御と素子応用 続いてエピタキシャル成長により形成した極性反転 GaN 薄膜を用いて、チャンネル導波路型波長変換デバイスを作製した。波長変換が生じるチャンネル導波路と光学結合のために装荷する回折格子結合器のパターンを SiO₂に転写後、これをマスクとして ICP-RIE により回折格子の溝深さまでエッチングし GaN に転写した。その後 Ni マスクにより回折格子部を保護し再度 ICP-RIE により GaN をサファイア基板までエッチングし、チャンネル導波路を形成した。波長 842 nm のモード同期パルスレーザ光を基本波として回折格子結合器に照射したところ、入射角 37° のときチャンネル導波路内に強く導波し、青紫色の第二高調波が発生した。高調波強度の基本波強度依存性を調べたところ、基本波強度の二乗に比例していることを確認し、極性反転構造を導入した GaN による波長変換素子の動作実証に成功した。

2.3 結論 本研究では二年にわたり窒化物半導体の極性反転技術開発と極性反転ヘテロ界面の構造評価を実施し、特に表面活性化ウエハ接合とエピタキシャル成長という二種類の極性反転手法を開発し、この構造を用いた波長変換素子の動作実証に成功した。今後は極性反転界面の構造特性評価のみならず電氣的・光学的な特性の評価を併せて実施することで、波長変換素子だけでなくより広範なデバイスへの応用が期待できる。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 田辺 凌, 横山 尚生, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二, 「表面活性化接合により作製した GaN 分極反転積層構造の接合強度評価」, 第 80 回 応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2019 年 9 月 18~21 日.
- ・ R. Tanabe, N. Yokoyama, M. Uemukai, T. Tanikawa and R. Katayama, “Bonding Strength of Polarity-Inverted GaN/GaN Structure Fabricated by Surface-Activated Bonding,” APWS2019, OIST, Japan, 2019 年 11 月 10~15 日.
- ・ 森岡 佳紀, 上向井 正裕, 上杉 謙次郎, 正直 花奈子, 三宅 秀人, 森川 隆哉, 藤原 康文, 谷川 智之, 片山 竜二, 「AlN 導波路第二高調波発生デバイスのための集光グレーティング結合器」, 第 80 回 応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2019 年 9 月 18~21 日.
- ・ Y. Morioka, M. Uemukai, T. Tanikawa, K. Uesugi, K. Shojiki, H. Miyake, T. Morikawa, Y. Fujiwara and R. Katayama, “Input Focusing Grating Coupler for AlN Deep UV Waveguide SHG Device,” SEMICONNANO2019, 神戸大学, 2019 年 9 月 24~27 日.

水溶性結晶スポンジ作製に向けた DNA 構造体設計に関する研究

DNA scaffold design for the development of water-soluble crystal sponges

陶山明・東京大学・総合文化研究科・教授

横森真麻・名古屋大学・未来材料システム研究所・研究機関研究員

田川美穂・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

金属有機構造体 (MOF) や多孔性配位高分子 (PCP) 等の細孔性結晶を用いて、その細孔に未知の化合物を規則的に配列させることで X 線構造解析を可能とする結晶スポンジ法は、天然物から合成化合物に至るまで 100 種類以上の構造決定に成功している画期的な方法である [Inokuma, Y. et al., *Nature* 495, 461-466, 2013.]. 結晶を分子の溶液に浸すことにより結晶内への分子の吸収と規則的配列を実現するシンプルな方法であるため、適用範囲が広い。しかしながら MOF・PCP による結晶スポンジは通常有機溶媒下で行われるため、水溶性の分子へ適用するのは難しい。また、細孔の大きさが数ナノメートル程度に制限されるため、ナノ粒子等のナノ材料の配列への応用にも向かない。本研究では、MOF・PCP と同様に構造設計の自由度が高く、親水性で生体分子との親和性を有する DNA を用いて、水溶性の結晶スポンジを開発することを目的とした。

2. 研究内容と成果

これまでに報告されている DNA を用いたナノ粒子の結晶化では、結晶の格子定数が用いるナノ粒子の粒径の二倍程度かそれよりも小さい場合は、比較的結晶化しやすいということがわかっていた。格子定数を広げるために DNA の鎖長を長くすると、結晶がアモルファスになるという報告もなされていた [Nykypanchuk, D. et al., *Nature* 451, 549-552, 2008]. 我々は、DNA の塩基配列や粒子間を結合する DNA の二重螺旋の割合と部位等を最適化し、粒子間距離が大きくても結晶として成長しやすい条件を調べた。

二種類の異なる一本鎖 DNA (DNAa, DNAb) を粒径 17nm の金ナノ粒子にそれぞれ修飾し、DNA 修飾ナノ粒子 (DNA-NPa, DNA-NPb) を作製した。DNAa の末端部分の塩基配列及び DNAb の末端部分の塩基配列と相補的な塩基配列を持つ架橋 DNA を混合し、0.2M の塩化ナトリウムを加えたリン酸緩衝溶液中で昇温、徐冷することで結晶化し、DNA-NP 結晶を作製した。作製した結晶は光学顕微鏡による観察で結晶形状を測定し、X 線小角散乱により構造解析を行った。

光学顕微鏡による結晶形状観察により、DNA-NP は粒状あるいはやや多面体形状で成長していることがわかった。これまでの研究により、アモルファスや多結晶状態で成長した場合は不定形の形状になりやすいことがわかっていたため、単結晶ができていることが示唆された (図 1b)。キャピラリー管に封入した DNA-NP 結晶溶液を X 線小角散

乱により測定し構造解析を行うと、DNA-NP 結晶は結晶性の良い bcc 構造であること、格子定数は 64nm と従来の DNA-NP 結晶では実現できなかった広い粒子間距離であることがわかった。これにより、DNA-NP 結晶にはナノサイズのゲスト分子や粒子を取り込むことができる空孔が多数存在することが示唆され、水溶性の結晶スポンジとして機能することが期待される。

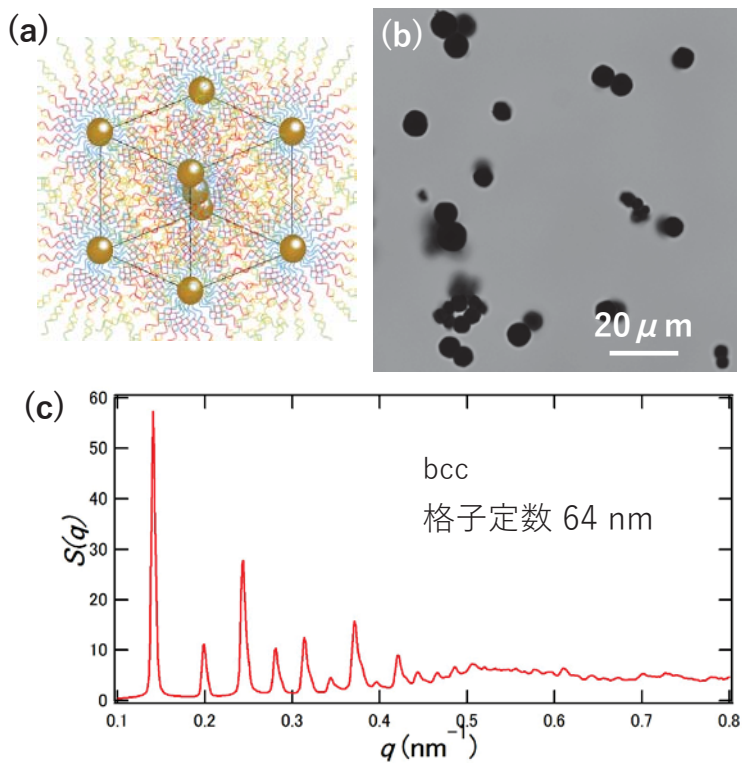


図 1. (a)DNA-NP結晶の体心立方構造 (b)光学顕微鏡像 (c)X線小角散乱による結晶構造解析

【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>

・ 出願番号：特願 2019-169737

発明者：田川美穂，横森真麻

発明名称：ナノ粒子結晶およびその製造方法

出願人：国立大学法人名古屋大学

出願日：2019年9月18日

HVPE 法による GaN バルク結晶及び GaN 薄膜作製

Growth of bulk or thin film GaN crystal by HVPE

岡田成仁・山口大学大学院・創成科学研究科・准教授

村上尚・東京農工大学・工学府・准教授

新宮章吾・山口大学大学院・創成科学研究科・M1

新田州吾・名古屋大学・未来材料システム研究所・特任准教授

天野浩・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

本田善央・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

出来真斗・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

1. 研究目的

GaN は優れた電気的特性を示すことから、大電力のデバイス応用が期待されている。特に絶縁破壊電圧が 3.3 MV/cm と大きく高耐压の電子デバイスの応用が可能とされている。これらのデバイスを実現するためには、残留キャリア濃度が 10^{15} cm^{-3} 以下かつ $10 \mu\text{m}$ 以上の膜厚の結晶が必要とされている。しかしながら、GaN の結晶成長技術は未熟であり、MOVPE 法に依れば 10^{16} cm^{-3} 台の C 不純物の混入が問題となっている。一般的に C 原子はキャリアのキラートとなるため、低不純物密度のエピ膜を作製することが困難である。また、成長速度も $2 \mu\text{m/h}$ 程度と遅く、工業的な応用において大きなボトルネックとなっている。この問題を解決すべく、本研究では HVPE 法を用いる。HVPE 法は原料に C を含まないため、低不純物密度の実現の可能性があり、また、成長速度も $100 \mu\text{m/h}$ をはるかに超える速度で成長が可能であることから、将来の電子デバイス作製用成長手法として期待されている。さらに、その高速成長を利用することで、バルク GaN の作製が可能となる。本研究では、HVPE のバルク及び薄膜成長における問題点を明らかにし、高品質結晶作製を目指す。

2. 研究内容と成果 2019 年度の研究として、原料に三塩化ガリウム(GaCl_3)を用いる Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy (THVPE)による N 極性方向の GaN 結晶成長に取り組んだ。前年度までに、 1250°C にて成長した GaN 結晶の残留酸素不純物が $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と比較的高濃度であり、さらなる高純度化が必要であることがわかった。また、研究目的に掲げられた残留炭素濃度に対する検討も未実施であったため、今年度は高温化による不純物濃度への影響を探った。本実験では、GaN 結晶成長部周囲からは酸素やシリコン不純物源となり得る石英製の部材を使用しないで結晶成長を行った。成長条件は、 GaCl_3 供給分圧: $2.0 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 、 NH_3 供給分圧: 0.15 atm 、成長時間は 3 時間とした。図 1 は成長した GaN 結晶を二次イオン質量分析(SIMS)装置にて不純物濃度を測定した結果である。結晶中の比較的平坦部を分析し、 $10 \mu\text{m}$ の深さまでの不純物濃度を測定した。図より 3

×10¹⁷ cm⁻³の残留酸素不純物量になっていることがわかる。その他のドナー源になり得るシリコンの残留量は10¹⁷ cm⁻³以下、炭素に関してはSIMS分析の検出限界以下(10¹⁶ cm⁻³以下)であり、低炭素濃度のGaN結晶が-C面上かつ高温にて成長可能であることが明らかとなった。通常、本研究で用いている-C面は酸素原子を取り込みやすい面であることが知られており、10¹⁷ cm⁻³台にまで低減できた例は数少なく、本手法によるGaN基板製造あるいは電子デバイスのチャンネル層形成に対して有効な手法であると言

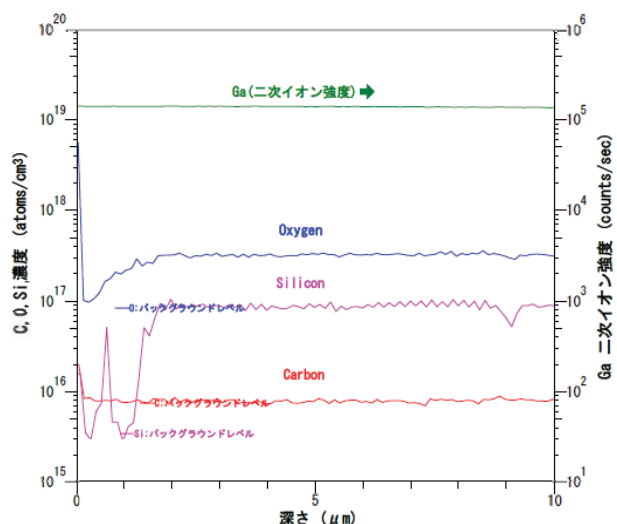


図1 1300°Cにて成長した-C面GaN結晶の深さ方向SIMSプロファイル

える。意図的にキャリア濃度を10¹⁸ cm⁻³台に制御して基板提供も可能であることが実証された。一般に成長温度を高温化すると固溶限界(不純物が結晶中に取り込まれる量の上限)は大きくなるはずであるから、不純物の取り込みが抑制された要因として、本成長温度における結晶表面構造が不純物取り込みに強く影響を受けていることが示唆される。理論計算との整合性を今後検証する必要があるが、表面に水素原子が吸着した再構成面(安定な面)での計算において、MOVPEやHVPE法のような水素キャリアを用いる場合やNH₃の分解で生じた水素が非常に多い系では、窒素原子に水素が終端した3N-H構造となっているが、THVPE法のようにキャリアガスに窒素を用い、NH₃分解による水素発生が少ない(と考えられる)系では終端構造が異なっている可能性がある。今後、第一原理計算による理論検討との相関を明らかにし本現象を検証していくことは学術的にも非常に興味深い。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

特になし。

<国際・国内会議>

- Hisashi Murakami, Naoya Kawamoto, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Recent progress of thick GaN and its related alloys via HVPE and THVPE, SPIE Photonics West 2020, サンフランシスコ, 2020年2月1~6日.
- 村上 尚、大関 大輔、河本 直哉、熊谷義直、額額明、THVPE法によるIII族窒化物半導体結晶成長の進展, 日本結晶成長学会ナノ構造エピタキシャル成長分科会シンポジウム, THVPE法によるIII族窒化物半導体結晶成長の進展, 大阪大学, 2019年10月30日~11月1日.

<産業財産権>

特になし。

SiC 結晶内の基底面転位運動制御

Motion control of basal plane dislocations in SiC crystals

加藤正史・名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
宇治原徹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・講師

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

試料は、バルク 4H-SiC <1-100>方向に 4 度オフさせた (0001) 面基板に膜厚 10 μm 、ドーピング濃度 10^{16} cm^{-3} の 4H-SiC エピ膜を成長させたウェハからカットした 2 つのピースである。一つのピースは未処理のまま、もう一つピースには不純物を意図的に導入した。それらのピース内の基底面転位の存在する位置に対して、紫外光(UV)を照射することで電子正孔対を導入し、基底面転位を運動させた。UV 照射前後において X 線トポグラフィ観察をすることにより基底面転位の運動を調査した。X 線トポグラフィの条件は、回折角 $2\theta : 100.9^\circ$ 、回折面 : (11-28)、X 線エネルギー : 8.25~8.29 keV、入射角 : 11.2° の反射条件である。この条件では主にエピ膜における転位のみを観察できる。反射 X 線は原子核乾板により撮影した。

図 1 に未処理の試料に対して、 100°C において波長 365 nm、強度 10 W/cm^2 の光を照射した前後の X 線トポグラフィ像を示す。中央付近に存在する基底面転位が時間とともに運動し、初期は直線の転位であったものが三角形の積層欠陥へと広がっていることが確認された。

一方で図 2 に示すように、不純物を導入した試料に対して同様の条件で 2 時間の UV を照射しても、基底面転位の形状は変化しなかった。したがって、不純物導入により基

底面転位の運動を抑制できたことがわかった。

非公開

図1 未処理の試料に対して UV を照射した前後の X 線トポグラフィ像
赤線で囲んだ部分に存在する暗線が直線から三角形へと形状が変化している。

非公開

図2 不純物を導入した試料に対して UV を照射した前後の X 線トポグラフィ像
赤線で囲んだ部分に存在する暗線の形状は変化していない。

現在この成果を基に、特許出願を準備中である。この成果は SiC 素子の作製コスト低減に繋がり、SiC 素子による省エネルギー技術の普及を加速すると考えられる。

【研究成果の公表状況】

<産業財産権>

特許申請準備中

ナノスケール周期構造を有する自然超格子酸化チタンの熱輸送特性 評価

Evaluation of thermal conductivity of natural superlattice titanium oxide

八木 貴志 産業技術総合研究所 主任研究員
原田 俊太 名古屋大学 未来材料・システム研究所 講師
小坂 直輝 名古屋大学 工学研究科修士学生

1. 研究目的

近年、熱伝導の高度な制御を目指し、フォノンニック結晶の研究が行われている。フォノンニック結晶とは、弾性率の周期的変調を含むナノ構造体のことであり、微細加工により作られたフォノンニック結晶では、100 nm 程度の周期構造により、1~100 GHz の低周波数帯のフォノンバンドを制御することができる。これまでにフォノンニック結晶により、4 K において熱伝導が低下することが報告されており、波動性を利用した熱伝導制御が実証されている[1]。室温において、フォノンニック結晶による熱伝導制御を実現するためには、より短い周期構造によって高周波数のフォノンの熱伝導を抑制し、フォノンニック結晶で制御できる低周波数のフォノンが熱伝導を担う材料が必要となる[2]。そこで我々は、周期的な面欠陥を含む Magneli 相酸化チタン($\text{TiO}_{2-\delta}$)に着目した。Magneli 相酸化チタンは、酸素欠損量によって面欠陥の周期を変化させることが可能であり、完全性の高い周期構造を有することが明らかとなっている[3,4]。本研究では酸化チタンへの周期的な面欠陥導入に伴う熱伝導率の温度変化について調べた。

2. 研究内容と成果

測定には、ベルヌーイ法により作製されたルチル型単結晶 TiO_2 と、それを真空中で 1300°C、24 時間の還元熱処理を行った結晶($\text{TiO}_{2-\delta}$)、FZ 法により作製した結晶($\text{Ti}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$)を用いた。面欠陥周期は、 $\text{TiO}_{2-\delta}$ が 2.7 nm、 $\text{Ti}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ が 0.951 nm と報告されている[3]。それぞれの結晶について時間分解サーモリフレクタンス法により熱伝導率を測定した。 $[100]_{\text{rutile}}$ については -150°C から 300°C までの温度依存性を測定した。

ベルヌーイ法により作製されたルチル型 TiO_2 単結晶と、真空中で 1573K, 24h の還元熱処理を行い 2.65~3.05 nm の周期で面欠陥が導入された酸化チタン結晶 ($\text{TiO}_{2-\delta}$: $\delta = 0.036 \sim 0.038$) の熱伝導率を、時間分解サーモリフレクタンス法により測定した。

$[100]_{\text{rutile}}$ における -150°C~300°C の熱伝導率の測定した結果、 TiO_2 は温度上昇に伴い熱伝導率が低下するのに対し、 $\text{TiO}_{2-\delta}$ 、 $\text{Ti}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ は温度依存性が小さく、300°C において TiO_2 に漸近することが明らかとなった。これは平均自由行程の短いフォノンが熱伝導に対し支配的となり、面欠陥の影響が表れていないためと考えられる。-100°C における面欠陥密度と熱伝導率の関係を見ると、熱伝導率は面欠陥密度に対して極小を示すことが明らかとなった。フォノンの粒子的な効果のみ考慮し、面欠陥密度の増加に伴い境界散乱も増加するモデルである、Debye-Callaway モデルと比較すると、熱伝導率の計算値は、面欠陥密度に対して単調に減少する。これらの結果から、面欠陥の周期配列

により、粒子的な描像とは異なる、波動的な効果が顕在化していることが示唆された。

参考文献

- [1] J. Maire *et al.*, *Sci. Adv.*, 3 (2017) e1700027.
- [2] M. Maldovan, *Phys. Rev. Lett.*, 110 (2013) 025902.
- [3] S. Harada. *et al.*, The 65th JSAP spring meeting (2018) 20a-C304-5.
- [4] S. Harada *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 108 (2010) 083703.
- [5] J. Callaway, *Phys. Rev.*, 113 (1956) 1046.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

“Thermal Conduction in Titanium Oxide with an Ordered Arrangement of Planar Faults in Nanoscale”,

Shunta Harada, Naoki Kosaka, Takashi Yagi, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui, Toru Ujihara
MRS Spring Meeting & Exhibit (2019), QN04.12.03.

“Thermal Conduction in Magneli Phase Titanium Oxides with an Ordered Arrangement of Planar Faults in Nanoscale”,

Shunta Harada, Naoki Kosaka, Takashi Yagi, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui, Toru Ujihara
ICMaSS2019 (2019), A3-II-7.

<産業財産権>

該当なし

光学と X 線トポグラフィ観察による SiC 結晶内部欠陥の比較評価

Comparative Characterization of Crystal Perfection

by Optical Interferometric and X-ray Topographic Methods

研究代表者: 塚本勝男・大阪大学・工学部・招へい教授

研究分担者: 小泉晴比古、宇治原徹、原田俊太、田川美穂・

名古屋大学・未来材料システム研究所

1. 研究目的

SiC 結晶の完全性の評価は表面の光学観察や AFM によって古くからなされている。それに対して、結晶の成長メカニズムや物性に関わる結晶の内部欠陥の観察は、シンクロtron 光を使った X 線トポグラフィで行われている。しかし、X 線観察は原理的に拡大像がとれないだけでなく、装置の使用頻度が多くなく、人体に有害などの欠点があり、もっと手軽な方法も必要とされる。できればリアルタイム処理が可能な観察方法も併用したい。そのため、新しい偏光位相シフト光学法にもとづく光学系を半導体結晶観察用に発展させて X 線トポグラフィとの結果と比較することで、結晶の不均質性の原因を結晶成長メカニズムの観点から理解し制御することを目的とする。

2. 研究内容と成果

六方晶系の SiC や GaN 結晶は c 面でのステップの積み重なりで成長する。そのステップは単分子から多層のステップで構成されている。3次元的なバルクの結晶の対称(GaN: 空間群 $P6_3mc$)は6回対称であるが、個々の単分子ステップの対称は三回対称であることに注意を払う必要がある。そのため、GaN や SiC 結晶の c 面上での成長ステップは3回回転対称の組み合わせの形態が現れる[1]、図1。この形態はインターレーシング(綾織模様)として知られており、図から分かるように、方向によって単分子ステップとして成長する方向(S)と2枚重なって成長する方向(D)に分かれる。そのため、その方向によってステップ

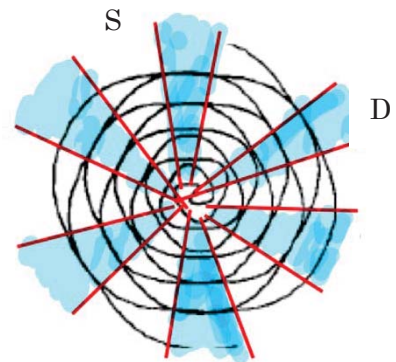


図 1 インターレーシング



図 2 GaN の成長丘



図 3 AFM によるインターレーシングしたステップ [2]

フロントの構造が異なり結晶の不均一性に影響を与える。昨年度に SiC 試料を利用して X-線トポグラフィと新しく開発した光学装置(光学主軸分布装置)の比較を行った。今年度は同様の方法をフラックスやアモナーナル法で成長した GaN 結晶に適用して、成長に起因する結晶の不均一性の原因を探ることにした。特に、酸素の析出と思

われるカソードルミネッセンス像、結晶表面の成長ステップダイナミクス、結晶内部の光学主軸分布との関係を主眼においた。

図2はマクロな光学観察による成長丘、図3にはその中心部を拡大したAFM像(同一結晶ではない)を示した。マクロな観察による成長ステップは、一見、結晶の空間群から期待できる6回対称を示しているようであるが、拡大すると60°回転した3回対称のステップが2枚重なっているのが分かる。これは図1で説明

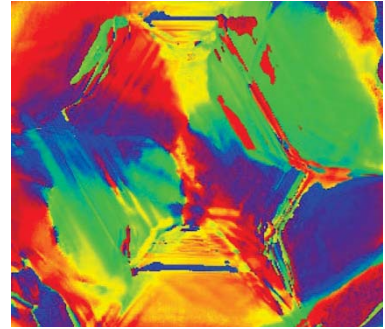


図4 結晶主軸方位分布

したインターレーシングである。図4には新たに観察した光学主軸分布像を示し、セクター構造ごとに結晶軸方位が異なっていることを示している。

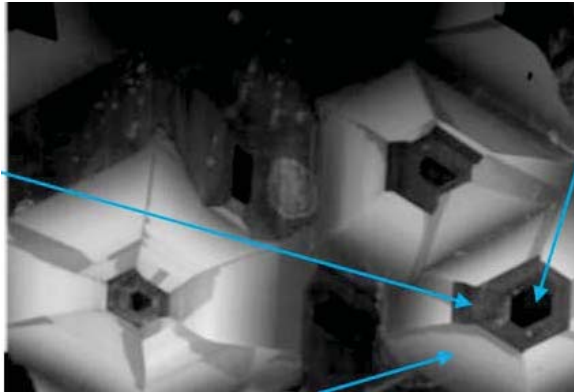


図5 酸素不純物分布 (阪大、今西らによる)

このステップの高さの違いに起因すると思われる結晶のセクター構造は興味深い。図5にはセクター状に現れる酸素、あるいはそれに付随した点欠陥の分布を示した。このパターンは図1に示したインターレーシングのS方向とD方向に起因するパターンに正確に対応することがわかった。

結論: 結晶の内部構造の不均一性が、c面での成長ステップの高さに起因するという新しい結果が得られた。これは成長ステップフロントの原子レベルでの“荒れ”の違いによって不純物や点欠陥の取り込みかたが違いためと考えられ、今後、ステップのダイナミクスの研究が必要である。更に、点欠陥の分布の原因がわかったので、この種のセクター構造を抑え込む方法も予見できる。

[1] Van der hoek, B., Vandereerden, J. P., & Tsukamoto, K. (1982). INTERPRETATION OF DOUBLE SPIRALS ON SILICON-CARBIDE. *Journal of Crystal Growth*, 58(3), 545-553. doi:10.1016/0022-0248(82)90142-7

[2] Akasaka, T., Kobayashi, Y., & Kasu, M. (2010). Supersaturation in nucleus and spiral growth of GaN in metal organic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 97(14), 141902. doi:10.1063/1.3497017

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Katsuo Tsukamoto^{1, 2}, Masayuki Imanishi¹, Yusuke Mori¹ and Haruhiko Koizumi³, Optical Anomaly of GaN and SiC Crystals As Observed by New Optical Main Axis Mapping, ICMASS2019, Nagoya, November 1-3, 2019.
- 塚本勝男, 今西正幸, 森勇介, 小泉晴比古, 光学主軸からみた GaN の光学異常, 第48回結晶成長国内会議, 2019年10月30日-11月1日, 阪大.
- Katsuo Tsukamoto, OPTICAL ANOMALY OF GAN AND SIC CRYSYALS AS OBSERVED BY NEW OPTICAL MAIN AXIS MAPPING, ICCG19, Keystone, Colorado, July 2019.

<産業財産権>

- 出願状況, 取得状況: なし

光化学エッチング法を用いた GaN-MOS 界面に関する研究

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

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

1. 研究目的

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

2. 研究内容と成果

本年度は、窒化物半導体 (GaN, AlGaIn など) の PEC エッチングを実施し、パワーデバイスへの応用に向けた基礎的検討を行った。さらに、ドライエッチングおよび PEC エッチングを施した AlGaIn/GaN ヘテロ構造上に MOS キャパシタを作成し、その電气的評価結果をもとに、PEC エッチング法の優位性を検証した。また、窒化物半導体 MOS デバイスの欠陥準位・界面準位の低密度化に向けたデバイスプロセスを検討した。

炭化ケイ素 (SiC) 基板上または GaN 基板上へ、有機金属気相成長法 (MOVPE) により GaN および AlGaIn 膜を結晶成長し、高電子移動度トランジスタの基本構造となる AlGaIn (初期膜厚: 25 nm)/GaN ヘテロ構造を作製した。これを標準試料とし、さらに表面 20 nm 程度を誘導結合型反応性イオンエッチング (ICP-RIE)、および PEC エッチングで加工した試料を用意した。絶縁膜として酸化アルミニウム (Al_2O_3) を厚さ 30 nm 堆積した後、蒸着法により上面に金属電極 (NiAu) を形成し、MOS キャパシタを作製した。

はじめに、GaN および AlGaIn 表面と溶液界面の電気化学反応特性を調査した。溶液界面では、半導体フェルミ準位と溶液の酸化還元電位の差からポテンシャル障壁が形

成される。n 型材料またはヘテロ構造試料に対しては、逆バイアス電圧の印加と UV 光照射によりエッチング反応（酸化反応）を進行させる。本研究では、電圧と光強度を変えることにより、エッチングレートを 0.5 ~ 20 nm/min の範囲で調整可能であることを示した。

AlGaIn/GaN 構造上に形成された MOS キャパシタの容量-電圧 (C-V) 特性は、典型的な二段階の立ち上がり特性を示し、AlGaIn/GaN ヘテロ界面に 2 次元電子ガス (2DEG) が形成されていることを確認した。エッチングをしない標準試料では、2DEG が形成される電圧 (V) が -10 V 程度であったのに対し、ICP-RIE および PEC エッチング後は、AlGaIn 層の薄層化により V = 0 V まで正側にシフトした。これは、AlGaIn/GaN リセスゲートトランジスタに見られる「しきい値電圧のシフト」に対応している。ICP-RIE で加工した試料の C-V 特性には大きなヒステリシスおよび周波数分散が見られ、高密度の界面準位が存在することを示唆する結果を得た。一方、PEC エッチングで加工した試料では、C-V 特性の劣化は見られず、絶縁膜堆積前の加工プロセスの違いにより特性が大きく異なることを明らかにした。また、絶縁膜堆積後に界面特性を改善させるプロセスとして、300-400°Cでのアニール処理が有効であることを明らかにした。

エッチング法の違いが MOS 界面特性に与える影響を理解するため、計算機シミュレーションを使った理論的解析を行った。計算では、MOS 界面に連続的に分布する界面準位を仮定し、Shockley-Read-Hall (SRH) 統計に基づいた界面準位からの電子放出過程を考慮した。作製した Al₂O₃/AlGaIn-MOS キャパシタ C-V 特性について実験値と理論計算を比較した結果、ICP-RIE 加工試料では、界面準位密度が 1 桁以上増大していることが示唆された。界面準位の生成要因として、界面での結晶不連続性からバンドの分離が不十分になること、プロセス時の加工損傷により発生した窒素空孔等が欠陥準位としてふるまうことなどが挙げられる。ICP-RIE 加工により、加工面の表面モホロジーの劣化や加工損傷の導入が界面準位密度を増大させ、MOS キャパシタの電気的特性に大きな影響を与えたものと考えられる。一方、PEC 加工試料では、標準試料と遜色ない特性が得られ、窒化物半導体加工法として PEC 法が有効であることが示された。

3. まとめと今後の展望

本年度は、GaN および AlGaIn の PEC エッチングレートの精密制御を達成し、AlGaIn/GaN ヘテロ構造へ適用した。北大グループおよび名大グループで実施した PEC エッチング実験の結果から、窒化物半導体電子デバイスの安定動作に向けて克服すべき課題を共有し、窒化物半導体/絶縁体界面に存在する準位密度の低減につながる知見を得た。今後は、高耐圧化に適したトレンチゲート構造の作製プロセスの開発と、トレンチ面に形成した MOS キャパシタの電気的特性を明らかにする計画である。

【研究成果の公表状況】

なし

多光子励起過程を用いた GaN 結晶の非破壊観察・解析技術

Nondestructive Characterization of GaN Crystals Based on Multiple-Excitation process

谷川智之・大阪大学・大学院工学研究科・准教授
 片山竜二・大阪大学・大学院工学研究科・教授
 小島一信・東北大学・多元物質科学研究所・准教授
 塚越真悠子・大阪大学・工学部・学部生
 出来真斗・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

1. 研究目的

GaN を用いた低炭素社会実現に向けて、低オン抵抗かつ高耐圧の GaN 縦型トランジスタや、分極の性質を活かした擬似位相整合型 GaN 波長変換素子の開発が進められている。これらのデバイスを実現するためには、デバイス内部の界面や欠陥などの性質をよく理解し、デバイス性能を脅かす欠陥を特定しながらデバイス作製を進める必要がある。本研究では、申請者がこれまでに構築した多光子励起フォトルミネッセンスを応用して、デバイス深部の PL 寿命や光電流特性を評価した。

2. 研究内容と成果

貫通転位が発光寿命に及ぼす影響を調べるために、多光子励起過程を利用した時間分解測定を行った。試料は HVPE 成長した *c* 面 GaN 基板を用いた。まず、バンド端近傍発光の三次元マップ測定を行い、転位の三次元位置を特定した。次に焦点位置を深さ 40 μm とし、暗点中心と暗点から十分に離れた無転位領域の PL 寿命を測定した。結果を図 1 に示す。発光強度が $1/e$ に減衰するまでの時間を寿命と定義すると、暗点中心では 2.0 ns で無転位領域では 4.8 ns だった。この違いは、貫通転位が非輻射再結合の性質を示すことに起因する。深部の測定ができることから、多光子励起フォトルミネッセンス法では表面再結合の影響を受けずに寿命の評価ができる見通しが得られた。

また、GaN pn 縦型ダイオードに p 型 GaN 側からレーザを集光照射し、空乏層を含む領域を多光子励起させ、発生する光電流を測定した。まず、逆バイアス電圧を印加しながら励起深さと光電流の関係を調べた。図 2(a) に光電流の励起深さ依存性を示す。空乏層と思われる領域で光電流が発生した。逆バイアス電圧の増加とともに空乏層が深さ方向に伸び、それにともない光電流が発生する領域が拡大する結果が得られた。次に、ゼロバイアス下で励起位置を三次元走査し、光電流の三次元マップ測定を行った。光電流信号の *yz* 像

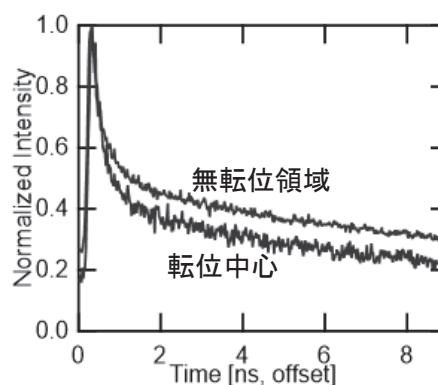


図 1 転位中心と転位から十分離れた領域の PL 時間減衰特性

を図 2(b)に示す。局所的に光電流が増加した領域と減少した領域がみられた。光電流が減少した領域は転位の位置に対応しており、光励起キャリアが転位に捕獲されることにより電流として取り出されなかったことに起因すると思われる。

以上の結果より、多光子励起フォトルミネッセンス法を応用することにより結晶内部の非輻射再結合寿命や空乏層の性質を評価できることが示された。

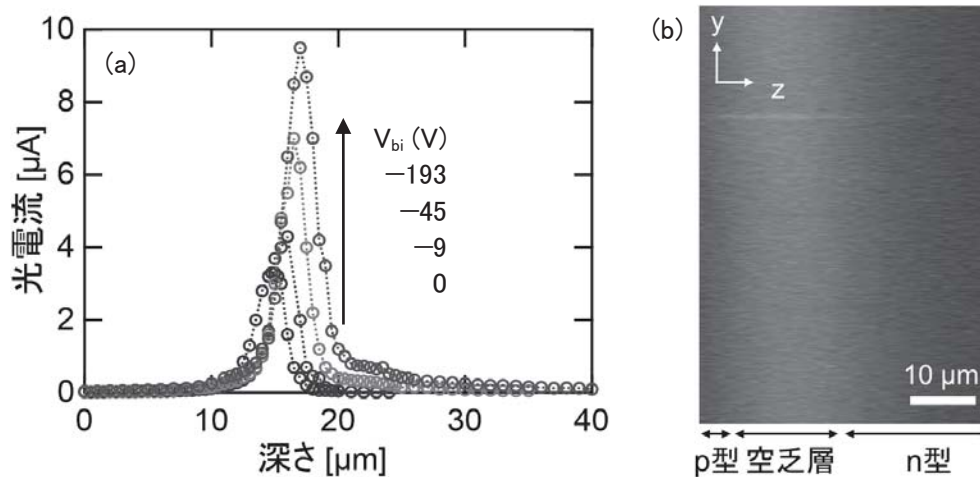


図 2 (a) 光電流の励起深さ依存性。(b) ゼロバイアス時の光電流の yz マップ。

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- 1) 塚越真悠子, 谷川智之, 上向井正裕, 片山竜二, 多光子励起フォトルミネッセンス法による HVPE-GaN 結晶中貫通転位の観察と分類, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12p-A307-5, 上智大学, 2020 年 3 月 12~15 日.
- 2) 川崎晟也, 安藤悠人, 田中敦之, 塚越真悠子, 谷川智之, 出来真斗, 久志本真希, 新田州吾, 本田善央, 天野浩, GaN 縦型 p-n ダイオードにおける 2 光子吸収光電流の測定, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 14a-B401-7, 上智大学, 2020 年 3 月 12~15 日.
- 3) 小島一信, 谷川智之, 粕谷拓生, 秩父重英, 田中敦之, 本田善央, 天野 浩, 上向井正裕, 片山竜二, 多光子励起による窒化ガリウム結晶の時間分解フォトルミネッセンス分光(2), 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-E310-4, 北海道大学, 2019 年 9 月 18~21 日.
- 4) 谷川智之, 小島一信, 粕谷拓生, 秩父重英, 田中敦之, 本田善央, 天野 浩, 上向井正裕, 片山竜二, 多光子励起による窒化ガリウム結晶の時間分解フォトルミネッセンス分光(1), 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-E310-3, 北海道大学, 2019 年 9 月 18~21 日.

フェムト秒レーザー照射による金属/GaN 界面制御に関する研究

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

富田卓朗 徳島大学 大学院社会産業理工学研究部 准教授

出来真斗 名古屋大学 未来材料システム研究所 助教

1. 研究目的

低消費エネルギーかつ高機能性社会を全世界に渡って実現するためには、ワイドギャップ半導体を用いた低損失デバイスの実現が必要である。しかし、GaN 等を用いたパワーデバイスは、プロセス技術・低コスト化等の課題を抱えている。本共同利用では、ワイドギャップ半導体が抱える課題をレーザープロセッシングによって解決することを第一の目的としている。直近に解決すべき課題として、GaN-MOSFET の p 型ボディ領域へのオーミック接触が挙げられる。接触抵抗の低減には、高濃度 p 型層を形成する必要があるが、Mg イオン注入技術が困難である GaN に対して形成するのは非常に難しい。そこで我々は、ワイドギャップ半導体等の透明材料が加工可能なフェムト秒レーザーを Ni/p 型 GaN 界面に照射することで、金属-半導体相互拡散層を形成し、接触抵抗を低減させる技術を提案する。

2. 研究内容と成果

本研究では、フェムト秒レーザー照射を用いた低抵抗オーミック電極作製に取り組んだ。フェムト秒レーザー光を p 型窒化ガリウムと金属電極の界面に照射し、改質を用いて Ni/Au 電極と p-GaN の界面へのオーミックコンタクト層の形成を狙った。この方法では、レーザー照射部のみが局所的に改質されることから、一般的なイオン注入と熱処理を組み合わせた方法よりも結晶に及ぶダメージ範囲が狭い点で優位性がある。フェムト秒レーザー照射を用いて作製した電極について、電流電圧測定や伝送長法 (Transfer Length Method: TLM)、電子顕微鏡像観察を行い、電氣的・結晶学的特性を評価した。さらに、低い接触抵抗率を目指し、フェムト秒レーザー照射とアニール処理を組み合わせた新手法にも取り組んだ。

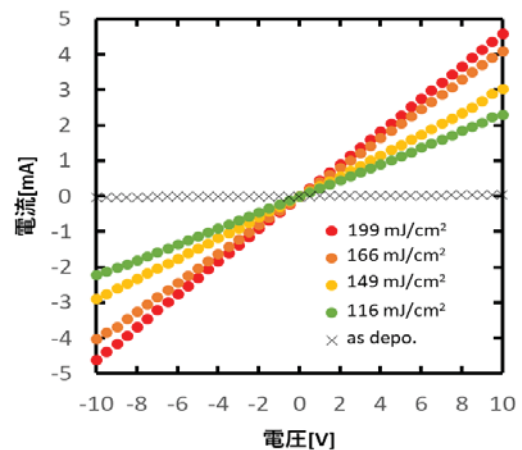


図 1 電流電圧測定の結果のフルエンス依存性

図 1 に、フェムト秒レーザー照射によって作製した電極の電流電圧測定結果を示す。この結果から、フェムト秒レーザー照射によって金属電極の低抵抗化とオーミック化が

確認され、電流電圧特性が照射フルエンスの上昇とともに改善されることが明らかとなった。作製した電極のコンタクト抵抗率は、TLM 測定結果から、 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダーであることが明らかになり、シート抵抗は $3300 \Omega/\square$ であった。ゼーベック効果を用いた多数キャリア判定では p 型伝導が確認されたが、van der Pauw 法を用いたホール測定では、キャリアの極性が n 型を示した。

透過電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分析観察像 (図 2) 及び制限視野回折パターンからは、フェムト秒レーザー照射部において、金属電極材料の金とニッケルの合金化が確認された。金-ニッケル系合金の状態図から、レーザー照射部が瞬間的に 800°C 以上に相当するエネルギー状態になり、クエンチされていることが推測された。

1 パルスあたりのエネルギー 130 nJ/pulse 、走査速度 $20 \mu\text{m/s}$ の照射条件で作製された電極の電流電圧特性を図 3 に示す。フェムト秒レーザー照射によってオーミック特性が得られ、その後の 500°C 大気中アニールにより、抵抗の低下が確認された。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Tatsuya Okada, Takuro Tomita, Hiroyuki Katayama, Yuki Fuchikami, Tomoyuki Ueki, Hiromu Hisazawa and Yasuhiro Tanaka: Local melting of Au/Ni thin films irradiated by femtosecond laser through GaN, Applied Physics. A, Materials Science & Processing, Vol.125, No.10, 690 (1-6), 2019

<国際・国内会議>

- Tatsuya Okada, Takuro Tomita, Yuki Fuchikami, Yusaku Mizuo, Hiromu Hisazawa and Yasuhiro Tanaka: Formation of Ohmic Contact at Ni/SiC Interface with the Assistance of Femtosecond-Laser-Induced Modifications, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019, A3-P-8-(1040), Nagoya, Nov. 2019.
- Takuro Tomita, Hiroki Kawakami and Yoshiki Naoi: Femtosecond laser irradiation aided low-temperature thermal anneal of Ni electrode on SiC, The 8th International Congress on Laser Advanced Materials Processing, We2-L8, Hiroshima, May 2019.

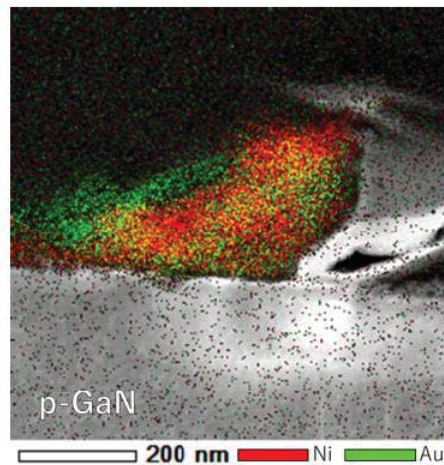


図 2 TEM-EDS によるマッピング

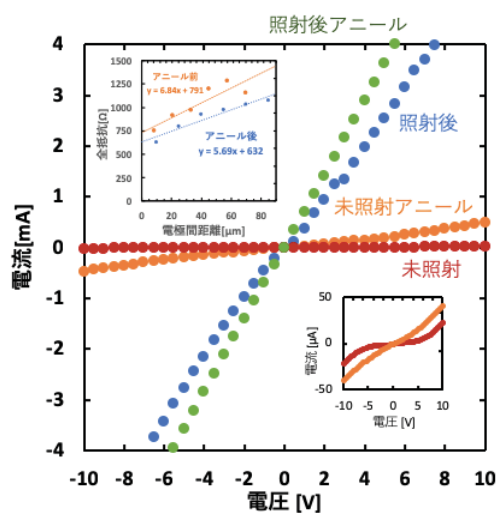


図 3 照射電極の電流電圧測定結果