

材研報告

No.78 2022



共同利用・共同研究拠点活動について

早稲田大学 各務記念材料技術研究所

所長 勝 藤 拓 郎

昨年のこのページでも触れましたが、材研は2018年度より文部科学省から共同利用・共同研究拠点（以下共共拠点）の認定を受けて、「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」としての活動を行っています。この文科省の共共拠点における共同研究は、通常の「共同研究」とは少し異なっています。(1) まず、国内外を問わず大学や研究機関の研究者であれば、誰でも材研との共同研究に申請できます。(2) 申請された研究テーマは、学外者を半数以上含む委員によって審査され採択されます。(3) 採択された場合、研究者は旅費等の補助が受けられます。一方、研究成果は論文等で公開しなければなりません。

このスキームでは、よくある「研究者どうしの合意に基づく共同研究」とは異なり、早稲田の研究者が勝手に共同研究の相手を選ぶことができません。もちろん、あらかじめ共同研究申請者（早稲田外）と早稲田の研究者との間で打ち合わせをしてから申請されるのが通常ですが、共同研究を採択する人も早稲田の立場に立つわけではありません。一方、「企業と大学との間の共同研究」とも異なり、共同研究者（早稲田外）はお金を払うのではなくむしろ受け取る立場となりますが、共同研究成果を専有することはできず公開することになります。

こうしたスキームは、馴染みがない人がみると「何のために？」と感じられることが多いようです。私なりにこのスキームを作った文科省の思惑を代弁すると以下ようになります。現在、日本の公的研究費の伸びは頭打ちの状態にありますが、実験装置の高騰等により、研究にかかるお金はうなぎ上りです。こうした中で研究を効率的に行うためには、高価な実験装置等はできるだけ皆で融通しあって使うのがよいと考えられます。ただ、そうした研究における融通を「持っている人」の裁量に任せると、特定の人・グループばかりに便宜を図ったりしかねないので、できるだけ公正に配分されるようにする必要があります。そして、このような融通によって得られた成果は、特定のグループの利益となるために使われるのではなく、学術的成果としてどんな人でも共有できるようにすべきです。このような考えから、共共拠点における上記の(1)(2)(3)のような「共同研究」のやり方が導かれると思います。実はこうしたスキームは、加速器を使うような大型実験施設（例えばSPring-8）では数十年前から行われてきたものであり、これをより小さな研究施設に落とし込んだのが共共拠点のスキームであるとも言えます。

実際、日本のいろいろな大学や研究所を回っていると、「国立大学は教員が余っていて、研究所は装置が余っていて、私立大学は学生が余っている」と感じる事が多く、「これが均

されれば日本の研究力は高まるのに」と思うことはしばしばです。早稲田は私立ですが、材研の装置は（余っているとは言わないものの）他の大学の人から見ればよだれがでるような（「これさえあれば自分の研究は一気に進展するのに」と思わせるような）ものが多数あり、これを早稲田以外の研究者に使ってもらって日本の材料研究の研究力を上げる、というのは十分に意味があることだと思います。実際に、材研の装置を使って成果が出ました、という声を聞くと、苦勞して共共拠点の活動をやってきた甲斐があったと思います。

この共共拠点活動は、現在は文科省から補助金を頂いて推進していますが、ずっと補助金が頂ける保障はなく、かといって補助金が切れた途端に共共拠点の看板を下ろすわけにはいきません。いずれ「自前で共共拠点活動を行う」ということになった場合、お金を持ち出してまで共共拠点活動を行う大学としてのメリットは何か？という問題が当然生じます。現在多くの大学において、研究を「大学のためにお金を稼ぐ手段」として位置付ける傾向があるようですが（個人的にはいかがなものかと思いますが）、「補助金の切れた共共拠点活動」はこれに真っ向から相対するものとなってしまいます。

こうしたことは、「そもそも材研は何のためにあるのか」という根本的な問いかけと関連すると思います。「日本あるいは世界の材料研究のハブとなる」というのが、材研が共共拠点に申請した際に掲げた目標ですし、早稲田で閉じずに材料研究全体に目を向けて推進することこそが材研の目指すところだと思います。ただ、対内的に（早稲田の中で）自分がそれを主張したとすると、「早稲田のためにお金を稼いでくださいよ」とでも言いたげな苦い顔をする人が多いだろうな、とあってしまいます。「材研が日本の材料研究を後押しすることにより、早稲田の評判が上がっていずれ早稲田のメリットにもなるのだ」と対内的に言い切れるかどうか、まだまだ材研所長としての修行が足りていないと感じるところです。

目 次

研究題目一覧	1
各研究室の研究成果紹介	11
業績リスト	51
1. 受賞	52
2. 著書・論文	53
3. 講演・発表	61
共同利用・共同研究拠点	
「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」事業報告	77
成果報告	89
事業報告	117

2021年度研究題目一覧

1. 共同研究	2
2. 各個研究	2
3. 学外研究費による研究	5
4. 民間企業との共同研究	7

1. 共同研究

- 1) 電荷・スピン・軌道自由度を用いた電子材料の開発

代表者 勝藤 拓郎：協力者 小山 泰正

- 2) 強相関電子系酸化物での構造相転移と物性

代表者 小山 泰正：協力者 勝藤 拓郎

- 3) カーボンナノチューブの基礎物性

代表者 川原田 洋：協力者 川田 宏之

2. 各個研究

勝藤 拓郎 研究員

- 1) 磁場下で誘電率が変化する物質の開発・研究
- 2) 巨大磁気抵抗を示す物質の開発・研究
- 3) 磁場下で結晶構造が変化する物質の開発・研究
- 4) 磁場下で光学応答が変化する物質の開発・研究
- 5) パルス電場印加による物性変化の光学イメージングによる研究
- 6) ラマン散乱を用いたエキゾチック状態の研究
- 7) 時間分解分光を用いた2相共存状態のダイナミクスの研究

川田 宏之 研究員

- 1) 太径炭素繊維複合材料の圧縮特性
- 2) 新コンセプト複合材料の衝撃特性と破壊シミュレーション
- 3) CNT無燃糸を用いた複合材料の開発と機械的特性
- 4) CNT無燃糸複合系の電気特性評価
- 5) CNTをCF表面に付与した複合材料の力学特性評価
- 6) 短繊維強化熱可塑性樹脂の界面特性評価法に関する研究
- 7) TEPreg 複合材料の衝撃力特性と破壊シミュレーション
- 8) SiC/SiC 複合材料の成形と強度特性

川原田 洋 研究員

- 1) ダイヤモンド窒素空孔センサの電子スピン制御による局所NMR
- 2) ダイヤモンド2次元正孔ガス層を利用した超低損失パワーデバイスの開発
- 3) AlN/ダイヤモンドヘテロ界面の形成による高耐圧p-n接合
- 4) 電気化学電極を利用した新しい海中通信

小林 正和 研究員

- 1) 低次元系構造の作製と素子応用に関する研究
- 2) テラヘルツ光応用に関する研究
- 3) ワイドギャップ半導体による発光素子開発に関する研究
- 4) 近接昇華法によるカルコバイライト材料の開発
- 5) ナノ微粒子の粉碎作製に関する研究
- 6) 半導体ナノ粒子の表面コーティング・官能基添加に関する研究
- 7) ナノ粒子蛍光体の開発
- 8) ナノ粒子の太陽電池応用
- 9) 新規太陽電池用材料の開発

小山 泰正 研究員

- 1) 強誘電性固体における相転移と階層性
- 2) 固体物質でのナノ・メソスケール構造と非平衡状態
- 3) 合金における配位多面体構造と自己相似性

下嶋 敦 研究員

- 1) 有機シラン化合物を用いた光応答性ナノ材料の作製と評価
- 2) 自己修復機能を有する無機ナノ構造材料の設計
- 3) ビルドアップ法による規則性ナノ空間材料の作製
- 4) 中空シリカ系ナノ粒子の作製と応用
- 5) 層状ケイ酸塩の層空間の設計と利用

菅原 義之 研究員

- 1) 無機ナノシート及び無機ナノ粒子を利用したポリマーベース有機-無機ハイブリッド材料の作製とその機能探索
- 2) 無機ナノシート及び無機ナノ粒子を利用した有機-無機ハイブリッド材料の作製とその機能探索
- 3) ヤススナノシートの作製とその応用
- 4) 有機-無機ハイブリッドからの無機多孔質材料の作製とその応用
- 5) マイクロ流路を利用した無機ナノ材料の表面修飾

鈴木 進補 研究員

- 1) 銅板の塑性変形特性・応力緩和特性に関する研究
- 2) 金属極細線・極細管の伸線加工技術の開発
- 3) Ni基超合金スクラップのリサイクル技術開発と高温特性評価
- 4) ポーラス金属の製法開発, 特性評価と応用開発
- 5) 金属用 3D積層造形に関する研究
- 6) 液体の熱拡散現象・拡散現象の解明

多辺 由佳 研究員

- 1) コレステリック液晶を使ったマイクロマシーン作製
- 2) 物質透過を制御する単分子膜ポリマー
- 3) 電荷移動二成分混合液晶の誘電特性
- 4) 音波で可視化する液晶薄膜の粘弾性
- 5) カイラル液晶薄膜の気体透過による非平衡ダイナミクス

平田 秋彦 研究員

- 1) 電子回折を用いた非晶質材料の局所構造解析
- 2) メカニカルアロイングによる非平衡材料作製
- 3) 非晶質相変化記録材料の局所構造と物性
- 4) 計算ホモロジーを用いた非晶質材料の構造抽出

細井 厚志 研究員

- 1) 金属材料の疲労損傷治癒技術の開発
- 2) 繊維強化複合材料の超長疲労特性評価と寿命評価技術の構築
- 3) 金属表面のナノ空間構造体の創製と異種材料接合技術の開発

柳谷 隆彦 研究員

- 1) 窒化物圧電薄膜の探索とBAWフィルタ応用
- 2) 分極反転強誘電体エピタキシャル薄膜を用いたスイッチナブルフィルタ応用
- 3) 極性反転酸化物圧電薄膜の超音波トランスデューサ応用
- 4) 分極反転構造の圧電トランス薄膜音響共振子の電波発電デバイス応用
- 5) 横波超音波の固有振動数変動による液体中の質量計測センサ応用

山口 勉功 研究員

- 1) 冶金関連物質の状態図と熱力学諸量の測定と集積
- 2) スラッグへの有価金属の損失低減
- 3) 自動車用排気ガス浄化触媒からの白金族金属の回収
- 4) 高温フラックスによるEVモーターからのレアアースの回収

山本 知之 研究員

- 1) 高輝度・長寿命希土類フリー蛍光体の創製と評価
- 2) 長寿命有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池用材料の創製と評価
- 3) マテリアルズインフォマティクスを用いた新構造材料の評価

吉田 誠 研究員

- 1) 鋳型の反力を考慮したFEMによる鋳物の変形予測と構成式の構築
- 2) 鋳物のベーニング欠陥抑制技術の開発
- 3) アルミニウム合金鋳物の凝固割れ発生メカニズムの解明と予測
- 4) 粒子法による流動凝固解析と実験的バリデーション
- 5) 溶融金属の型内フィリング挙動におよぼす排圧の影響の解明と流動凝固予測
- 6) 溶融金属と型との間の熱伝達係数測定および計算技術開発
- 7) アルミニウム合金鋳物の残留応力および変形予測

3. 学外研究費による研究

日本学術振興会科学研究費補助金

<基盤研究B>

- 1) 強相関電子系における軌道/電荷揺らぎと新奇物性
研究代表者 勝藤 拓郎
- 2) GHz帯横波斜入射の複素反射率測定による抗原抗体反応の高感度粘弾性計測
研究代表者 柳谷 隆彦
- 3) 金属表面のナノ空間構造体の創製と異種材料直接接着技術への展開
研究代表者 細井 厚志
- 4) シリカ系自己修復機能材料の設計と展開
研究代表者 下嶋 敦
- 5) 忌避物質のマテリアルフロー分析と資源循環高効率化の余地の定量
研究分担者 山口 勉功

<基盤研究C>

- 1) 液体金属中における拡散係数予測式の構築
研究代表者 鈴木 進補
- 2) 高効率アップコンバージョン型酸化物質蛍光体の創製とその発光機構の解明
研究代表者 山本 知之

<挑戦的研究(萌芽)>

- 1) 分極反転圧電薄膜を用いた基地局向けの耐電力小型音響共振子フィルタの実現
研究代表者 柳谷 隆彦
- 2) 規則性メソ孔を有するシロキサン系エラストマーの創製
研究代表者 下嶋 敦
- 3) 電子風力場制御による金属疲労損傷治癒技術の開発と金属原子再配列・再結合機構の解明
研究代表者 細井 厚志
- 4) ヤスシートで安定したエマルジョンの新奇な液-液界面の反応場としての可能性
研究代表者 菅原 義之

文部科学省

- 1) 次世代パワーエレクトロニクスに関するデバイス設計と生産技術
研究代表者 吉田 誠
- 2) 省エネルギー社会の実現に資する次世代半導体研究開発
パワーデバイス構造の評価, パワーデバイスの信頼性評価
研究代表者 川原田 洋

NEDOプロジェクト

- 有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発
有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発 (2)
ケイ素-酸素結合形成技術
研究代表者 下嶋 敦

NEDO 先進・革新蓄電池材料評価技術開発 (第2期)

- 全固体LIBリサイクルの基礎技術確立
研究担当者 山口 勉功

国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST)

- 1) 戦略的創造研究推進事業 総括実施型研究 (ERATO)
研究領域
「山内物質空間テクニクス」
研究題目
「無機ナノ物質の次元制御に関する合成と物性評価の研究」
研究担当者 菅原 義之
- 2) 戦略的創造研究推進事業 (CREST)
研究領域
「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」
提案課題
「スーパースティープトランジスタによるレクテナと圧電トランスの融合によるRFエネルギーハーベスティング技術の実用化」
研究代表者 柳谷 隆彦
- 3) 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 (ALCA) 特別重点技術領域「次世代蓄電池」
菅原 義之
- 4) JST A-STEPトライアウト
高純度コロイダルシリカナノシートの作製とポリマーナノコンポジットへの応用
研究代表者 下嶋 敦
- 5) JST SIP
ワイドバンドギャップパワーモジュールの冷却器に関する低音接合技術開発
研究代表者 吉田 誠

JSPS国際共同研究事業 ドイツとの国際共同研究プログラム

天然層状ケイ酸塩のトポタクティック変換による多孔質ケイ酸塩の合成

研究代表者 下嶋 敦

JOGMEC現場ニーズ等に対する技術支援事業

臭素系プラスチック廃棄物の鉛揮発除去プロセスにおける有効利用技術

研究代表者 山口 勉功

4. 民間企業との共同研究

1) 固液共存領域の合金の力学物性値の取得に関する研究

研究代表者 吉田 誠

2) 合金の凝固収縮挙動に関する研究

研究代表者 吉田 誠

3) 超大型FC/FCD鋳物の残留応力, 変形の予測制御に関する研究

研究代表者 吉田 誠

4) アルミニウム合金製シリンダヘッドの残留応力予測に関する研究

研究代表者 吉田 誠

5) 鋳鋼品の欠陥発生予測と欠陥発生低減に関する研究

研究代表者 吉田 誠

6) CFRPのギガサイクル疲労特性

研究代表者 川田 宏之

7) 熱可塑性複合材料の疲労特性と寿命予測

研究代表者 川田 宏之

8) 炭素繊維強化熱可塑性樹脂の衝撃特性と数値シミュレーション

研究代表者 川田 宏之

9) CNT繊維強化プラスチック基複合材料の創成と高強度化

研究代表者 川田 宏之

10) SiC/SiC 複合繊維の創製と評価

研究代表者 川田 宏之

11) 現場重合型フェノキシ樹脂を母材とする複合材の面外衝撃特性評価

研究代表者 川田 宏之

12) 太径炭素繊維複合材料の圧縮特性

研究代表者 川田 宏之

13) CNT無撚糸の高強度化に関する研究

研究代表者 川田 宏之

- 14) 高強度熱延鋼板のせん断面の遅れ破壊挙動解析
研究代表者 鈴木 進補
- 15) 極細線・薄肉パイプ材の機械的性質等の評価
研究代表者 鈴木 進補
- 16) 鉄鋼材料における応力緩和現象の究明
研究代表者 鈴木 進補
- 17) 圧電薄膜堆積方法および電子デバイス応用
研究代表者 柳谷 隆彦
- 18) ダイヤモンドデバイスの研究
研究代表者 川原田 洋
- 19) ダイヤモンドパワー半導体材料の研究Ⅲ
研究代表者 川原田 洋
- 20) アモルファス相変化記録材料Ge-Sb-Teにおける局所原子配列の特徴抽出
研究代表者 平田 秋彦
- 21) 3Dナノ界面を有する異種材接合技術の開発
研究代表者 細井 厚志
- 22) CFRTPと金属の異種接着及び成形技術に関する研究
研究代表者 細井 厚志
- 23) 厚肉CFRP積層板に関する曲げ疲労特性評価
研究代表者 細井 厚志
- 24) CFRP積層板の長期信頼性評価の研究
研究代表者 細井 厚志
- 25) 繰返し負荷下におけるCFRTP積層板のトランスバースクラック発生メカニズムの解明の研究
研究代表者 細井 厚志
- 26) モータ材料リサイクルの技術検証
研究代表者 山口 勉功
- 27) 貴金属回収乾式プロセスにおける、貴金属及び不純物のメタルスラグ間分配挙動に関する研究
研究代表者 山口 勉功
- 28) シロキサンの加水分解に基づく水応答性ポリマーの開発
研究代表者 下嶋 敦
- 29) 新規多孔質材料の微細構造解析
研究代表者 下嶋 敦

- 30) 有機摩擦調整剤を表面に修飾した金属酸化物ナノ粒子の合成
研究代表者 菅原 義之
- 31) 有機無機ハイブリッド材料の開発
研究代表者 菅原 義之
- 32) レアメタル元素ブロック材料の創製
研究代表者 菅原 義之
- 33) 無機酸化物の機能化およびその分析に関する研究
研究代表者 菅原 義之

2021年度各研究室の研究成果紹介

勝藤 拓郎 研究員	12
川田 宏之 研究員	14
川原田 洋 研究員	16
小林 正和 研究員	18
小山 泰正 研究員	20
下嶋 敦 研究員	22
菅原 義之 研究員	24
鈴木 進補 研究員	27
多辺 由佳 研究員	30
平田 秋彦 研究員	33
細井 厚志 研究員	35
柳谷 隆彦 研究員	37
山口 勉功 研究員	39
山本 知之 研究員	41
吉田 誠 研究員	44

材研RA

澤田 万尋	46
西山 活	47

材研研究奨励生

沖村 泰彦	48
丸山 雄司	49

勝藤拓郎研究室

1. はじめに

我々のグループは、遷移金属酸化物を中心とした「強相関材料」と呼ばれる物質群を研究対象としている。この物質群は、遷移金属の d 電子間のクーロン相互作用が強く金属と絶縁体の境に位置すること、さらに d 電子のスピンや軌道の自由度が結合することにより、外場、例えば磁場や光に対する特異な応答がしばしば観測される。このような現象は様々なデバイス、特に1つの素子に複数の機能を持つようなマルチファンクショナルなデバイスの創成に有用である。

材研においては、こうした強相関材料に関して、光学的手法を始めとする様々な手法を用いて研究を行っている。2021年度に得られた成果の中から、3つを紹介する。

2. TTB構造Nb酸化物における巨大磁気抵抗

$Ba_3Nb_5O_{15}$ は tetragonal tungsten bronze (TTB) 構造という結晶構造をとり、 NbO_6 八面体が c 軸方向にはまっすぐに繋がり、 ab 面内ではジグザグにつながっている (図1左)。Nbの平均価数は4.8価であり、Nb 1個あたり0.2個の $4d$ 電子が存在する。この物質は金属的伝導を示し、 c 軸方向が ab 面内よりも1桁程度電気抵抗の低い1次元的な伝導を示すことが知られている。一方、Baを同じ2価のSrで置換した $Ba_{3-x}Sr_xNb_5O_{15}$ は $x=2$ 付近で金属から絶縁体に転移することが知られている。これは、酸素が五角形に取り囲んだサイトにSrが入ると、結晶構造に乱れを生じるためであると考えられている。

我々はSrの代わりにEuで置換した $Ba_{3-x}Eu_xNb_5O_{15}$ の単結晶をフローティングゾーン法によって作製し、その物性を調べた。その結果、Euは2価となり $S=7/2$ のスピンを持つこと、Srの場合と同様に $x=2.2$ 付近で金属から絶縁体に転移すること、さらにEuの局在スピンとNbの $4d$ 軌道の伝導電子と結合に由来する負の磁気抵抗を示すことを見出した。この負の磁気抵抗は x を増やして金属絶縁体転移に近づくにつれて大きくなり、最大で $\rho(0)/\rho(H) \sim 10^3$ に達する巨大な負の磁気抵抗を示す (図1右)。こうした金属絶縁体転移近傍における巨大な負の磁気抵抗は、Eu置換に伴う乱れとEuスピンの揺らぎによる散乱によって臨界的に局在化した電子が、磁場によってEuスピンの揺らぎが抑制されることによって普遍的になることに由来すると考えられる。

$Ba_3Nb_5O_{15}$ はBaをEu以外の希土類で置換することも可能であり、この時希土類は3価となる。巨大磁気抵抗以外にも、Nbの $4d$ 電子と希土類の $4f$ モーメントの結合に由来する新奇な物性が期待される系である。

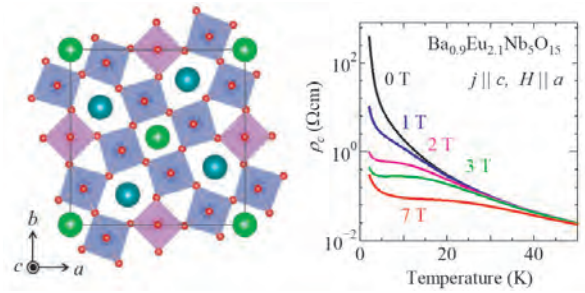


図1 左: tetragonal tungsten bronze (TTB) 構造の結晶構造 右: $Ba_{3-x}Eu_xNb_5O_{15}$ 単結晶の磁気抵抗効果

3. Ti_3O_5 の光誘起相転移における選択則

Ti_3O_5 は室温から温度を上げていくにつれて、 β 相 \rightarrow λ 相 \rightarrow α 相と2度の構造相転移を起こし、ナノ結晶にパルスレーザーを照射すると β 相から λ 相への永続的な光誘起相転移が起こることが知られている。我々は、 Ti_3O_5 単結晶のパルスレーザーを用いたポンププローブ分光測定を行った。その結果、 ac 面に a 軸偏光のパルスレーザーを入射した場合は、 β 相から λ 相への相転移は起こらず、 β 相内に留まっていることが明らかになった (図2右)。こうした結果は、 Ti_3O_5 が β 相から λ 相へ相転移をする際、 c 軸の格子定数が5%程度という大きな変化を示すこと、レーザー光の径が1mm程度であるため、レーザーを照射した面内方向に格子定数の変化が大きい c 軸があると、1mmの5%の変化、すなわち数10mm程度の変位を起こす必要があり、結果として 10^{-12} s 程度の時間スケールでは格子定数の変化は起こり得ず、相転移が抑制されるためであると考えられる。

一方、 ab 面にパルスレーザーを照射すると c 軸方向のサイズは光の侵入長の100nm程度に留まり、5%の変化を起こすことは容易であるため、光誘起相転移が起こる可能性がある。図2左に示すように、 ab 面に a 軸偏光のパルス光を照射すると光誘起によるスペクトル変化は β 相から λ 相へのスペクトル変化と一致し、光誘起相転移が起こっていることが明らかになった。これらの結果は光誘起相転移における自明でない選択則としては初めて見出されたものであり、相転移に伴うマクロな歪とレーザーによる照射部分のサイズという光誘起相転移特有の要素との関係によって生じる。またナノ結晶ではこうしたマクロな歪は起こりえないことが、 Ti_3O_5 ナノ結晶において永続的な光誘起相転移が起こることと関連していると考えられる。

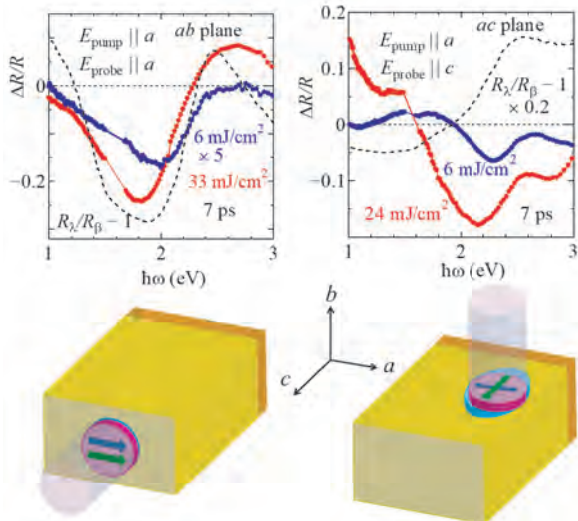


図2 上: Ti_3O_5 の光誘起スペクトル変化 (赤線と青線) と通常の相転移に伴う反射率変化 (黒点線) の比較。下: 上の2つの光誘起スペクトル測定それぞれの光の入射方向, 偏光方向と相転移に伴う歪の模式図

4. $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ 系の軌道秩序相転移における核生成-核成長プロセス

核生成-核成長プロセスにおいては, 相体積がある変態時間で急激に変化し, さらにその変態時間が特徴的な温度依存性 (横軸を変態時間, 縦軸を温度にとるとCの形となる) を示す。気液相転移や固液相転移などでしばしば観測される一方, 固体中の相転移において核生成-核成長プロセスに従うものはほとんど知られていなかったが, 我々は以前にVの三量体形成 (3つのVの距離が近づく構造相転移) を伴うVの軌道秩序を示す $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ において, その相転移が核生成-核成長プロセスに従うことを見出した。

今回, $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ と同じくV三量体形成を伴うVの軌道秩

序を示す $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ 系の相転移ダイナミクスを調べた結果, $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ と同様に核生成-核成長プロセスに従うことを見出した (図3)。一方, $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ の相体積の時間依存性は3次元のAvramiの式に従うのに対して, $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ 系の時間依存性は $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ のそれと比べて緩やかであること, それが変態時間に分布があるとして解釈できることが明らかになった。このことは, 構造相転移に伴う twin 構造の有る無しに関係すると考えられる。すなわち $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ の構造相転移は直方晶 ($Cmce$) から直方晶 ($Pbca$) への変化であって twin が形成されないのに対して, $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ 系の構造相転移は三方晶 ($R\bar{3}m$) から三斜晶 ($P\bar{1}$) であり twin が形成される, という違いがある。twin が形成されることによって結晶の歪テンソル場に空間的な不均一が生じるため, これが弾性エネルギーを通じて変態時間に影響を与え, 結果として変態時間に分布が生じると考えられる。一般的に, 核生成-核成長プロセスにおいては2相間の界面エネルギーが重要な役割を果たすが, 固体中の核生成-核成長プロセスにおいては, 特に twin が形成される状況下ではバルクの弾性エネルギーも無視できない効果を持つことが明らかになった。

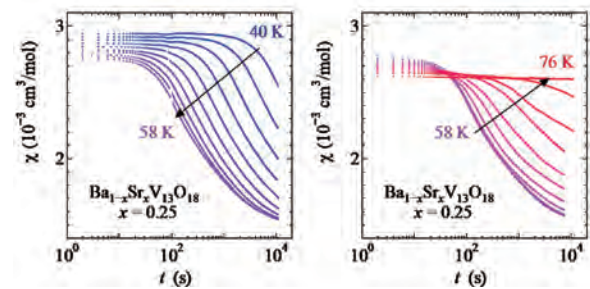


図3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ $x=0.25$ の様々な温度における磁化率の時間依存性

1) 乾式紡糸CNT糸の高強度化に向けた高密度化処理方法の検討

CNT (カーボンナノチューブ) は低密度かつ高強度な先進材料であり、様々な機械材料への応用が期待されている。CNTは紡績することでCNT糸を作製でき、マクロスケールでの利用が可能である。しかし、PAA処理後においても十分な強度は得られておらず、さらなる高強度化手法の検討が必要である。PAA処理では処理時の溶液温度等のパラメータは未検討であり、これらを改善することで更なる高強度化が見込まれる。

さて、CNT糸の強度が低い要因の一つとして、CNT糸内部のCNT間相互作用が不十分であることが挙げられる。CNT間相互作用の強化方法として、1) 有機溶媒に浸漬・乾燥させて高密度化する方法、2) プレスにより高密度化する方法、3) CNT間を架橋する樹脂とCNTを複合化しCNT間に架橋構造を形成する方法などがある。本研究室ではポリアクリル酸/ジメチルスルホキシド (PAA/DMSO) 溶液にCNT糸を浸漬させることでCNT間に水素結合を付与し、CNT糸の強度を約2.3 GPaに向上させることに成功している。しかし、PAA処理後の強度でも十分とは言えず、更なる高強度化手法の検討が必要である。特に、これまで行って来たPAA処理時の溶液温度等のパラメータは限定的であって、検討の余地はある。したがって、これらを改善することで更なる高強度化が十分に期待できる。

本研究では、PAA処理時の溶液温度を変更してPAA処理後の機械的特性を評価し、最適な処理温度を検討した。さらに、各温度における溶液の表面張力や濡れ性を評価することで溶液処理後の機械的特性に変化が生じる理由について考察した。

その結果、溶液の濡れ性は温度上昇に伴い向上するが、表面張力は低下する傾向が確認され、それぞれPAA含有率と繊維径への相関が見られた。これより、(図1)。CNT間相互作用と破断荷重に相関が見られ、過度なPAA含有率の増加はCNT間距離が大きくなりすぎるために破断荷重が低下する傾向が得られた。

また、分子動力学シミュレーション(図2)を行うことによってCNT/PAの界面強度を求めることを行った。ここで得られた界面強度とCNT破断荷重の関係を調査した結果、両者には良い相関関係があることが分かった(図3)。

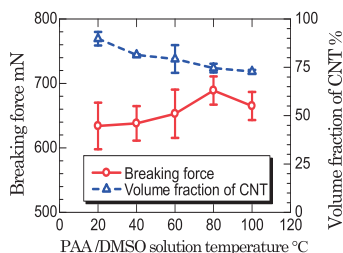


図1 PAA処理時の溶液温度と破断荷重と体積含有率

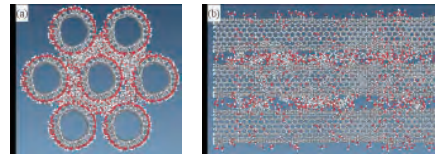


図2 シミュレーション (MD) に使用したCNT/PAAモデル

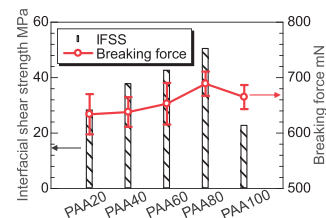


図3 PAA処理時の溶液温度と界面せん断強度と破断荷重

2) エラストマー分散強化CFRTPの落錘衝撃解析手法の確立と衝撃吸収メカニズムの解明

近年、CO₂削減の明確な方向性の提唱に伴って、EV化を実現するため自動車の車体軽量化が求められている。それ故、構成要素に優れた比強度・比剛性を有する炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CFRTP) の適用が期待されている。中でも、車体構造に適用するにあたってCFRTPの衝撃特性が重要であり、母材樹脂の靱性向上を目的としてゴム粒子を樹脂中に分散させる手法の研究が多く行われている。しかし、従来の手法では衝撃特性が向上する一方で静的特性が低下してしまうことが大きな課題になっている。そこで近年開発されたエラストマー (EL) 分散強化CFRTPは母材樹脂に分散させる熱可塑性EL粒子の配向を制御することで、静的特性を維持しつつも衝撃特性の向上を実現したが、詳しい衝撃吸収メカニズムについては解明されていない。

本研究ではEL添加が及ぼす衝撃吸収性への影響を明らかにした。さらに、汎用陽解法有限要素法であるLS-Dynaを用いた離散積層モデルによる落錘衝撃破壊解析を行い、CFRTPの各種機械的性質が衝撃吸収メカニズムに及ぼす影響を調査した。

その結果、面外方向の落錘式衝撃試験によりEL分散による衝撃吸収性能の向上および破壊形態の変化が確認された(図4, 5)。Pinho破壊則を用いたCDM, CZM, DPMを適用したダイレクトモデルによる解析の結果(図6), EL未添加材料の実現象に近い荷重-変位線図および破壊形態を得ることができた(図7)。特に、DPMの導入により要素削除を回避し、エネルギーロスをも最小限に抑えることによる有意性が確認された。加えて、実験と解析で生じている現象の分析により、衝撃吸収機構発現のメカニズムは「積層板自体の変形・破壊」および「層間剥離後の積層間の接触摩擦」の割合に依存することが示唆された。一方で、初期段階の傾きの乖離やPmaxの過小評価に至っており、今後さらなるモデルの改良が望まれる。

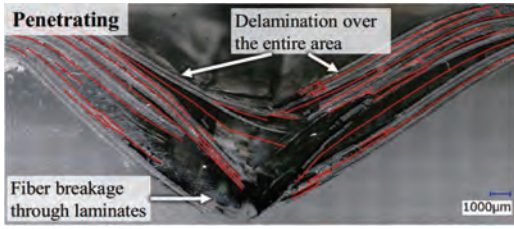


図4 CFRTPの衝撃破壊断面写真

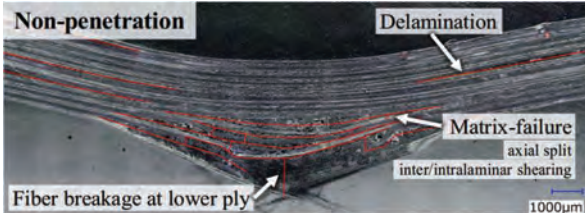


図5 エラストマー分散強化CFRTPの衝撃破壊断面写真

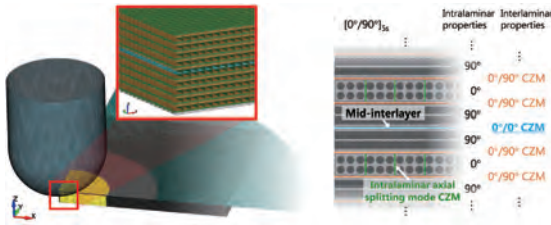


図6 LS-Dynaを用いたシミュレーションモデルとエラストマー分散強化CFRTPの積層構成

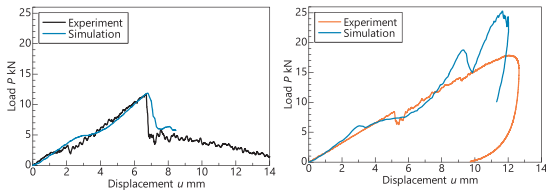


図7 LS-Dynaを用いたシミュレーション結果 (左: EL無し, 右: EL有り)

3) 太径炭素繊維強化一方向CFRP積層板の静的圧縮強度特性

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は一般的に金属材料と比較して比強度に優れるが、繊維方向への非常に高い引張強度に対し、圧縮強度は一方向材ではその50~70%程度と低い値を示す。また、これまでに高強度炭素繊維の開発が進められてきた中で、CFRPの引張強度は上昇してきたが、依然として圧縮強度は改善されていない。このことは圧縮や曲げ荷重が負荷される部材では、低い圧縮強度が設計の基準となってしまうため、積極的な応用が進んでいないのが現状である。そのため、圧縮強度の改善によりCFRPの適用の拡大や薄肉化によるコスト削減が期待される。

圧縮強度が引張強度に対し低い要因として、構成基材の負荷モードに対する破損メカニズムの差異によると説明されている。即ち、引張破壊は繊維の破断が主体的であるため炭素繊維の引張強度に大きく依存する。一方で圧縮における破壊は内部の0°層中の繊維の微小な座屈および複合

材全体のせん断変形が主体的であり、繊維の強度などではなく母材樹脂の特性が重要とされる。

本研究では新たに開発された一般的なものと比較して径の大きな(太径)炭素繊維、一般的な(汎用)炭素繊維によりそれぞれ強化された2種のCFRP積層板を用い(図8)、母材樹脂など繊維以外については極力同一条件の下で試験を行い静的圧縮強度および関連する機械的性質に及ぼす炭素繊維径の影響を実験的に評価した。径の大きな炭素繊維を使用した積層板については走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて破壊形態を確認し、それぞれの積層板を再現したモデルを用いて有限要素解析を行い繊維径が一方向材の静的圧縮強度に及ぼす影響の主要因を調査した。

その結果、炭素繊維の太径化によって、一方向CFRP積層板では炭素繊維引張強度の低下に伴い静的引張強度が低下することが確認された。一方で、太径CFの曲げ剛性の増加により、静的圧縮強度は著しく改善されることを確認した(図9)。FEMによる数値シミュレーションにより、圧縮強度が増加した要因を考察した。要約すると、圧縮負荷による繊維の曲げ変形時に母材樹脂の変形が拘束されることにより、樹脂の降伏が遅れて発生するため、図9に示すように太径CFの圧縮強度が向上した。

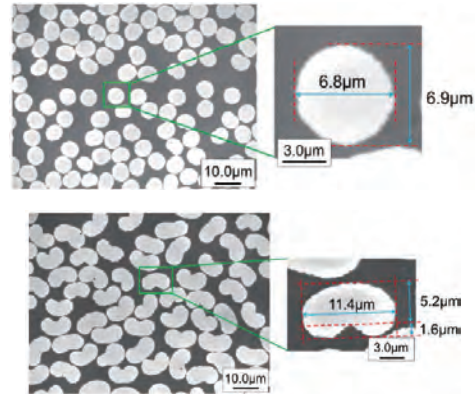


図8 汎用CFRP (TR50S) と太径CFRPの断面写真

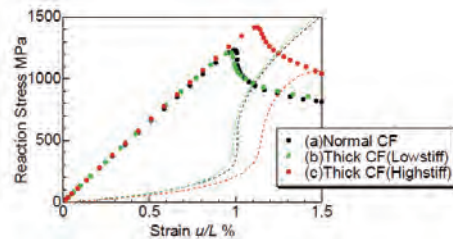
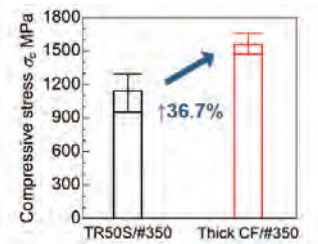


図9 通常CFRP (TR50S) と太径CFRPの圧縮強度 (実験とシミュレーション結果)

川原田洋研究室

高温溶液 (80°C) での酸素終端ダイヤモンド電解質溶液ゲート FET と ステンレス容器を用いた pH センシング

pH sensing at elevated temperature utilizing diamond solution gate FET and stainless-steel vessel

Hiroshi KAWARADA

1. 全固体ガラスレス pH センサのニーズ

食品検査では、全固体ガラスレス pH センサが求められる。現在、pH センサとして最も用いられているガラス電極式 pH センサは、安定して pH 感応性の理論値であるネルンスト応答 (59.2 mV/pH) を示し、pH 測定が必要な様々な検査で使用されている。しかし、食品検査においては、ガラス電極のガラスが破損しサンプル中にガラスが混入してしまう危険性のため、また、ガラス電極の構造上、内部液が毎時間 0.1~1 mL 漏洩することからガラス電極の使用は原則不可能である。

我々は、これまで過酷環境用途としてダイヤモンド電解質溶液ゲート FET (Diamond Solution Gate FET: SGFET) の研究を実施してきた (図 1)^{1,2}。ダイヤモンドは、表面修飾の容易さ、高い生体適合性、物理的・化学的安定性からバイオセンサ応用に適している。しかし、これまでダイヤモンド SGFET を含む半導体型 pH センサ³は、ゲート電極にガラス電極を使用するため、食品検査での応用には限度があった。そこで、我々はゲート電極にステンレス容器を用いて (Vessel Gate)、pH センシングを行ってきた。ステンレス容器には高い感応性⁴があり、その感応性を活かすには pH に不感応な半導体型 pH センサと組み合わせることが最適で、我々は室温ではネルンスト応答に近い感応性を得ることに成功した⁵。本課題では、ステンレス容器とダイヤモンド SGFET を組み合わせた全固体ガラスレス pH センサを用いて高温での pH センシングを目指す。

2. 酸素終端ダイヤモンド SGFET 静特性の温度依存性

図 1 のダイヤモンド SGFET を作製したのち、酸素雰囲気中でプラズマ処理をすることで酸素終端ダイヤモンド SGFET を作製した。酸素終端は溶液中で最も安定な終端であるため、今回の高温実験では酸素終端ダイヤモンド

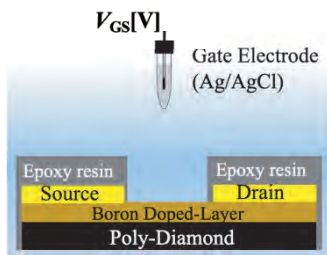


図 1. ダイヤモンド電解質溶液ゲート FET の構造

SGFET を用いた。酸素終端ダイヤモンド SGFET は図 2 (d) に示すように、95°C という過酷な環境でも動作することがわかった。

また、図 2 (a)~(d) に示すように温度の上昇に伴い、緑円で囲んだ領域で相互コンダクタンスの上昇と青円で囲んだゲートリーク電流の増加という 2 つの現象が見られた。半導体型 pH センサの一種であるシリコン ISFET では 60°C ほどで測定が難しくなり⁶、AlGaIn/GaN HEMT では温度の上昇に伴って電流値が減少する⁷ため、これらの従来の半導体デバイスとは異なる動作を示した。この結果が得られた原因について、ダイヤモンド SGFET と接合型 FET の動作機構の共通点から考察した。その結果、ボロンドープ層中の深いアクセプタとしてボロン ($E_a = 0.37\text{eV}$) が高温において活性化した可能性が考えられる。

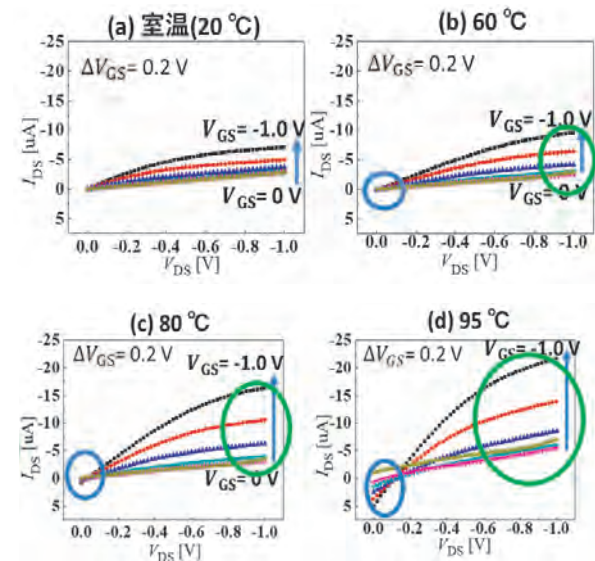


図 2. 酸素終端ダイヤモンド SGFET の I_{DS} - V_{DS} 特性の温度依存性 (with Vessel gate)

3. 高温での酸素終端ダイヤモンド SGFET の pH 感応性

次に、酸素終端ダイヤモンド SGFET 自体の高温での pH 感応性を調べるために、ガラス電極を用いて I_{DS} - V_{GS} 特性を測定し、そこから pH 感応性を算出した。その結果を、図 3 に示す。酸素終端ダイヤモンド SGFET は高温で 4.27 mV/pH という低感応性を示した。前述のように、Vessel gate と組み合わせる半導体 pH センサは pH 低感応なデバイスが好ましい。この酸素終端ダイヤモンド SGFET

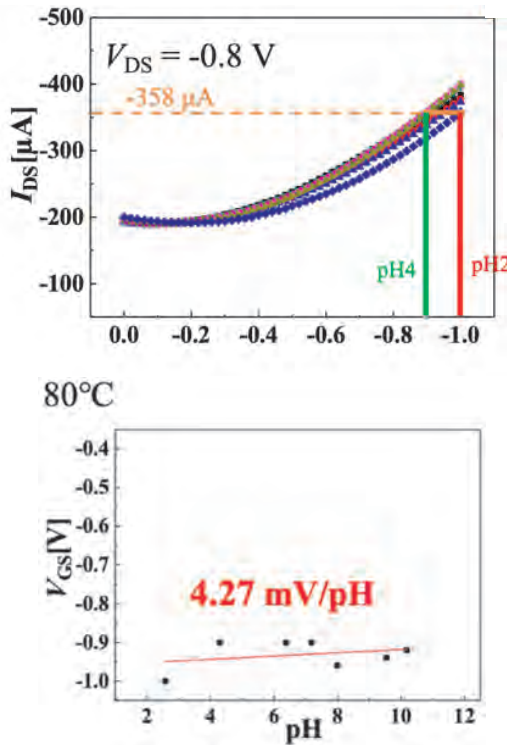


図3. 80°Cでの酸素終端ダイヤモンドSGFET自体のpH感応性 (with Ag/AgCl)。

はpHに低感応であったことから、vessel gateと組み合わせるのに最適なFETである¹。

4. 酸素終端ダイヤモンドSGFETとVessel gateを組み合わせた系での高温でのpH感応性

次に、酸素終端ダイヤモンドSGFETとvessel gateを組み合わせた全固体ガラスレスpHセンサを用い、先ほどと同様の手順でpH感応性の測定を行った。その結果を図4に示す。

この全固体ガラスレスpHセンサは高温溶液 (80°C) において、-54.6 mV/pHというpH高感応性を示した。このことから、食品検査における調理・加工プロセスでの応用可能となり、pH高感応なpHセンサの開発に成功した。今後はpHだけでなく他のイオンなどもマルチでセンシングできるように取り組んでいく。

5. 参考文献

- (1) H. Kawarada, Y. Araki, T. Sakai, T. Ogawa, H. Umezawa, Electrolyte-Solution-Gate FETs Using Diamond Surface for Biocompatible Ion Sensors, *Phys. Status Solidi A*, **185**(1), 75~83 (2001).
- (2) H. Kawarada and A. R. Ruslinda, Diamond electrolyte solution gate FETs for DNA and protein sensors using

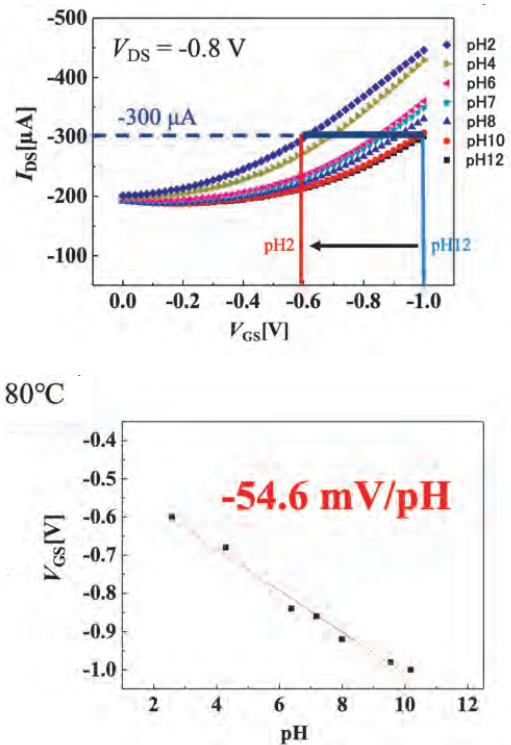


図4. 80°Cでの酸素終端ダイヤモンドSGFETとVessel gateを組み合わせた全固体ガラスレスpHセンサのpH感応性。

- DNA/RNA aptamers, *Phys. Status Solidi A*, **208**(9), 2005~2016 (2011).
- (3) P. Bergveld, Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements, *IEEE. Trans. Biomed. Eng.*, **BME-17**, 70-71 (1970).
- (4) K. Nomura, Y. Ujihara, Response of Oxide Films on Stainless Steel as a pH Sensor, *Anal. Chem.*, **60**, 2564-2567 (1988).
- (5) Y. H. Chang, Y. Iyama, S. Kawaguchi, T. Takarada, H. Sato, R. Nomoto, K. Tadenuma, S. Falina, M. Syamsul, S. Yukihiro, J. Suehiro, H. Kawarada, All-solid-state pH Sensing System Utilizing Diamond Solution Gate Field-Effect Transistors and Stainless-Steel Vessel Gate, *Sens. Actuators B Chem.* (submitted).
- (6) J. C. Chou, Y. Shin, J. L. Chiang, Simulation of Ta₂O₅-gate ISFET temperature characteristics, *Sens. Actuators B Chem.*, **71**, 73-76 (2000).
- (7) K. Niigata, K. Narano, Y. Maeda, J. P. Ao, Temperature dependence of sensing characteristics of a pH sensor fabricated on AlGaN/GaN heterostructure, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 11RD01 (2014).

小林正和研究室

我々の研究室では

- ・格子不整合基板上への高品質 ZnTe ヘテロエピタキシー技術の開発、導波路型デバイスに関する研究
- ・ナノ微粒子の作製に関する研究
- ・新規太陽電池用材料の開発

を行っている。

今年度に行った研究のうちナノ微粒子の作製と太陽電池応用技術に関する内容について以下に述べる。

比較的簡便で大量生産が可能なボールミル法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ナノ粒子を作製し、溶媒中に展開することでナノ粒子インクを作製している。その塗布膜を成膜後、Se 化アニールプロセスを導入することで Cu_2ZnSn (S, Se)₄ (CZTSSe) 太陽電池光吸収層を作製している。過去の研究では、太陽電池に最適なバンドギャップといわれている 1.4eV の太陽電池の作製に成功している。また、アルカリ金属化合物の NaF を添加することで結晶性の大幅な改善に成功した。しかし太陽電池性能に関しては、十分な短絡電流値を得ることが出来なかった。CZTSSe 光吸収層へ Na を添加した際、膜に形成される多種の副生成物により CZTSSe 太陽電池の電気的特性が制限されていることが原因であろうと考えた。Se 化アニールプロセス中に光吸収層内部へ Na の拡散が起り、余剰 Na が膜表面に染み出す。その後、Na が膜表面を覆ってしまうことで CZTSSe の表面温度が下がり、熱分解反応が促進し Cu_x (S, Se), Zn (S, Se) などの副生成物が形成されているのではないかと考えた。そこで、結晶性を向上させつつ、副生成物を抑えた Na 添加条件の最適化を図り、CZTSSe 光吸収層の高品質化を図ることで太陽電池特性の改善を目指した。

真空蒸着法は様な堆積物の形成が容易であり、膜に凹凸が生じづらい。さらにひび割れの原因を低減することも可能である。そのため、本実験における Na 添加は NaF 真空蒸着法を採用した。副生成物が膜に生じる要因として、Na が Se 化アニール中に結晶性を向上させるに十分な量が拡散する際に、残った Na が熱分解反応を促進することが原因だと考えた。そこで、NaF の量を固定し、光吸収層の膜厚を変化させることで結晶性の向上と副生成物の抑制ができる膜厚を検討した。

また、NaF を CZTSSe 端部に蒸着すると、膜厚増大にもなって、Na の拡散が不十分になる可能性がある。さらに、裏面電極や n 型層に直接接触する部分に NaF を蒸着することによって拡散後に界面付近に残り、直列抵抗を増大してしまう可能性が考えたため CZTSSe 光吸収層の中間部に NaF を配置することとした。

NaF を光吸収層に中間部に導入し、CZTSSe 光吸収層の膜厚を 0.5 μm から 10 μm まで増大させる実験を行うため、



図1 NaF を光吸収層の中間部に導入したサンプルの概略図

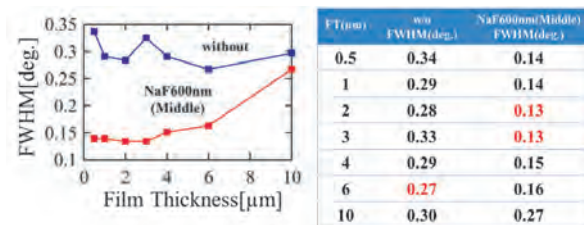


図2 CZTSSe112回折ピーク FWHM の塗布膜厚依存性

結晶性の向上が膜厚によるものか、Na の添加によるものかを区別する必要があった。そこで、NaF を CZTSSe 光吸収層の中間部に導入していないサンプルの作製も行い、X線回折の半値幅 (FWHM) の比較を行った (図 2)。CZTSSe112 の回折ピークの FWHM と膜厚について検討を行ったところ、NaF を導入していないサンプルは、FWHM が 0.27° ~ 0.34° の間で推移しているが、膜厚増大に伴う結晶性向上の傾向は確認できなかった。ナノ粒子塗布法では、MBE などの成膜方法とは違い、結晶配列させながらの緻密な膜の作製が難しいため、膜厚が変化しても結晶性はあまり変化しないと考えられる。他方、NaF を導入したサンプルは、膜厚 0.5 μm から 3 μm にかけて FWHM が約 0.13° で推移しているが、膜厚 4 μm 、6 μm では 0.15°、0.16° となり僅かではあるが FWHM が大きくなっている。また、膜厚 10 μm では 0.27° となり、0.1° 以上他の膜厚のサンプルより FWHM が大きくなっているため、結晶性が徐々に悪化している。これらの結果から、膜厚 10 μm のサンプルは Na が十分に拡散できず、膜全体で結晶粒成長に至らなかったのではないかと考えた。

図 3 に Se 化アニールプロセス中に起こる CZTSSe 光吸収層への作用の概略図を示す。まず、Se 化アニールプロセス中に CZTS 塗布膜の界面から Na 拡散が起こる。その際に Na が CZTS 粒子同士の間 (粒界) 付近に偏析し、CZTS 粒子の融点を局所的に下げることで Se 化アニールプロセス中の温度 (600°C) で CZTS 粒子を溶解する。その結果、隣接する CZTS 粒子同士を結合させ、粒成長を引き起こすと考えている。図 4 に膜厚 10 μm の CZTSSe 光吸収

層に生じる作用として考えている作用を示す。膜厚10 μm のサンプルで粒成長が起らなかった原因としては、Naの拡散は起っているが、NaがCZTS粒子の融点を下げるようなフラックス剤として機能するに十分な量が無く、膜全体で結晶粒成長が起きなかったのではないかと考えた。具体的には、Na拡散はCZTSSe光吸収層中間部の界面付近で生じたため、Se化アニールプロセス中に界面付近のCZTS粒子同士で結合し、粒成長したCZTSSe粒子になった。しかし、膜端部にNaが到達する前にNaの拡散が終息したことで膜端部のCZTSSe粒子の粒成長が起きなかったと考えている。そのため、XRD θ -2 θ 測定で分解能で到達することができる膜厚の大部分が結晶粒成長していないCZTSSe粒子であったためFWHMが大きくなったのではないかと考えている。

次に副生成物の形成について検討した。まず、図5に各種サンプルの広域XRDの測定結果を示す。膜厚0.5 μm の試料からは44 $^\circ$ 、61 $^\circ$ 付近に顕著な回折ピークが現れているが、膜厚4 μm 以上の試料では消失していた。44 $^\circ$ 付近の回折ピークは、Cu₂Seに起因したものと考えられるが、61 $^\circ$ 付近の回折ピークは未だ同定できていない。次に、0.5 μm 、1 μm の試料では29 $^\circ$ 付近、膜厚2 μm 、3 μm の試料では31 $^\circ$ 付近に微小な回折ピークが確認できる。31 $^\circ$ 付近のSnSによるものだと考えられるが、29 $^\circ$ 付近の回折ピークについては同定に至っていない。これらの結果より、過剰なNaが存在していた場合はCZTSの熱分解反応によって副生成物が生じたと考えている。また、副生成物と推測できる回折ピークは膜厚が4 μm 以上のサンプルからは観察されなかった。広域XRDの結果から、NaF堆積膜厚を600nmとしてCZTSSe光吸収層の中間部に導入した場合、CZTSSe膜厚が3 μm 以下のサンプルでは副生成物が形成

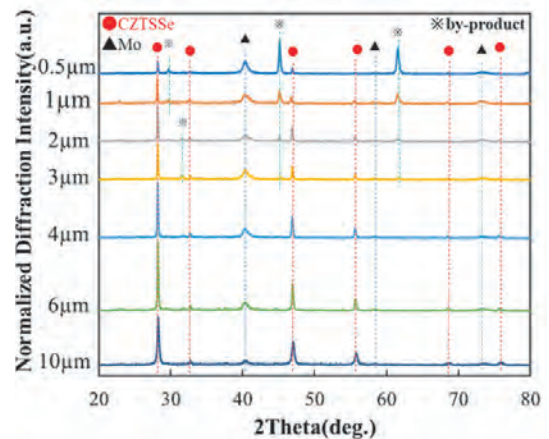


図5 NaFを中間部に導入したCZTSSe層の広域XRD測定結果

されることが分かった。

CZTSSe太陽電池の性能向上のため、Na添加と副生成物の抑制について検討した。結果として、XRD, XRF, SEMの測定、観察結果からCZTSSe光吸収層の膜厚6 μm に対し、NaF600nm堆積させることで副生成物の形成を抑制し、結晶性を向上させることできるとの結論に至った。この光吸収層によるCZTSSe太陽電池を作製したところ、短絡電流値が大きく向上した。しかし、外部量子効率(EQE)の測定から長波長帯(CZTSSe側)での吸収損失が大きいことが分かった。一般に化合物系薄膜太陽電池は光吸収層の膜厚が1~2 μm であるが、本実験で作製したサンプルは膜厚6 μm と厚い。このことにより素子内の直列抵抗値が増え、電流損失が大きくなってしまい変換効率が十分に得られなかったと考えられる。

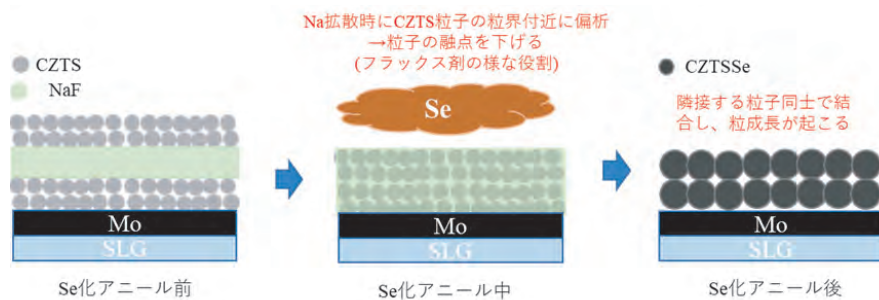


図3 Se化アニールプロセス中にNa拡散がCZTSSeおこる様子

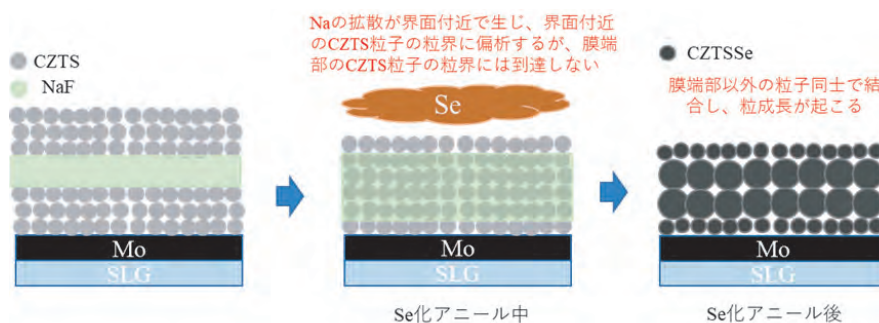


図4 膜厚が厚すぎた場合のCZTSSe光吸収層へのNa拡散

小山泰正研究室

三次元準結晶の結晶学的特徴と密度波モデル

1. はじめに

我々の研究室では、固体に存在する幾何学的対称性の破れた状態に興味を持ち、構造の階層性、非平衡状態、さらには多体効果という視点から、その特徴を明らかにしている。本年度は、並進対称性と点対称性の両者が破れた状態の中で、合金に見出されている準結晶状態、特に正20面体対称性を有する三次元準結晶状態を取り上げて研究を行った。具体的には、六つの密度波を仮定した単純なモデルを用い、三次元準結晶状態が示す結晶学的特徴の理解を試みた。

上述したように、三次元準結晶状態では、結晶の示す並進および点対称性の両者について、その破れが生じている[1,2]。このような破れを持つ三次元準結晶状態では、これまでにP型とF型と呼ばれる二種類の準結晶状態が報告されており、その興味深い特徴として、これら準結晶状態には黄金数 τ に関係する自己相似性、すなわちスケーリング則が存在する。具体的には、P型での τ^3 -スケーリング、F型での τ -スケーリングの二種類が見出されている。また、点対称性の破れに関しては、三次元結晶学では許されない5回軸が存在することで、その結果として、三次元準結晶状態は正20面体対称性を示すことになる。さらに、これらの特徴に加え、三次元準結晶状態の原子配列中には、20面体対称性を有する複数殻から成る巨大原子クラスターの存在も報告されている。実際、*Bergman*クラスター、*Mackay*クラスター、および*Tsai*クラスターと呼ばれる巨大原子クラスターを、その例として挙げることができる。

従来の研究から、三次元準結晶状態での原子配列は、6次元超立方結晶を3次元空間へ射影することによって得ることができる。この時、準結晶を特徴づける黄金数 τ の出現は射影に関係する。このような背景の中、本研究では、P型三次元準結晶状態の特徴を理解するため、単純なモデルを提案する。具体的には、三次元逆空間において6個の基本逆格子ベクトルを仮定し、これを波数ベクトルとする密度波を考える。実際、この密度波を用いてP型準結晶状態が示す結晶学的特徴の再現を試みる。

2. 密度波モデル

2.1 P型三次元準結晶状態の基本逆格子ベクトル

本研究では、密度波モデルを用いて三次元準結晶状態の結晶学的特徴を検討する。まず今回のモデルでは、図1(a)に示すよう、中心が逆空間の原点と一致するよう正20面体を置く。そして、原点から正20面体の頂点へ向かう6つのベクトル(赤矢印)、これを基本逆格子ベクトル \mathbf{g}_i ($i=1\sim 6$)と仮定する。この時、逆格子空間の原点である正20面体の中心は、正20面体対称性を有しており、12配位サイトと呼ばれる。次に、図1(b)に示す対応に基づき、基

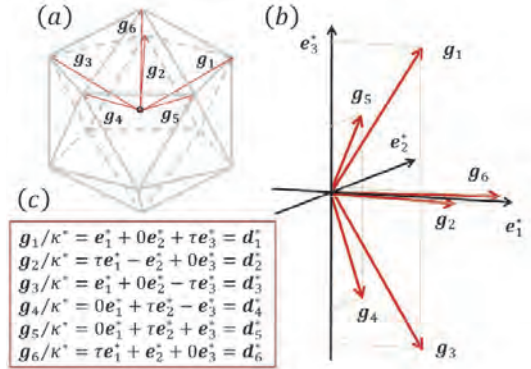


図1 基本逆格子ベクトル \mathbf{g}_i と三次元逆空間での基底ベクトル \mathbf{e}_i

本逆格子ベクトルを三次元逆空間での基底ベクトル(\mathbf{e}_1^* , \mathbf{e}_2^* , \mathbf{e}_3^*)を用いて表す。得られた式が図1(c)で、 τ は黄金数、 κ^* は定数、また $\mathbf{g}_i/\kappa^* = \mathbf{d}_i^*$ とした。本研究では、まず新たに定義した \mathbf{d}_i^* を用いて、6つの基本逆格子ベクトルに対するスケーリング則を検討した。具体的には、図2に示すスケール変換式と $\tau^2 = \tau + 1$ の黄金数が満たす関係式からベクトル \mathbf{D}_i^* を求めた。その結果、すべての \mathbf{D}_i^* に対して $\mathbf{D}_i^* = \tau^3 \mathbf{d}_i^*$ が成立することを確認した。このことから、仮定した基本逆格子ベクトルはP型三次元準結晶状態に対するものであることが明らかとなった。

$\mathbf{D}_1^* = 2\mathbf{d}_1^* + \mathbf{d}_2^* - \mathbf{d}_3^* - \mathbf{d}_4^* + \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*$
$\mathbf{D}_2^* = \mathbf{d}_1^* + 2\mathbf{d}_2^* + \mathbf{d}_3^* - \mathbf{d}_4^* - \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*$
$\mathbf{D}_3^* = -\mathbf{d}_1^* + \mathbf{d}_2^* + 2\mathbf{d}_3^* + \mathbf{d}_4^* - \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*$
$\mathbf{D}_4^* = -\mathbf{d}_1^* - \mathbf{d}_2^* + \mathbf{d}_3^* + 2\mathbf{d}_4^* + \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*$
$\mathbf{D}_5^* = \mathbf{d}_1^* - \mathbf{d}_2^* - \mathbf{d}_3^* + \mathbf{d}_4^* + 2\mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*$
$\mathbf{D}_6^* = \mathbf{d}_1^* + \mathbf{d}_2^* + \mathbf{d}_3^* + \mathbf{d}_4^* + \mathbf{d}_5^* + 2\mathbf{d}_6^*$

図2 P型準結晶でのスケール変換式

2.2 P型三次元準結晶状態の電子回折図形

6つの基本逆格子ベクトルを用いて、P型準結晶状態の電子回折図形を計算した。本研究では、以下に示す式を用いて得たベクトル \mathbf{G} の先端に小さな丸を置き、この丸を準逆格子点として逆空間での分布を求めた。ここで、総和については一項のみの場合が1次、二項の和が2次、三項の和を3次、……とした。回折強度に関しては、次数の大きな反射ほど回折強度が小さいとし、さらに強度の強弱は丸の大きさによって表現した。すなわち、反射次数が高いほど回折強度は減少し、その結果として、計算によって得た回折図形において小さな丸として表示されることになる。

$$\mathbf{G} = \sum_{j=1}^6 h_j \mathbf{g}_j \quad (-l \leq \text{integer } h_j \leq l)$$

図3には、6つの基本逆格子ベクトルを用いて計算した、P型三次元準結晶状態の電子回折図形を示している。電子線の入射方向は、2回軸、5回軸、および3回軸に平行な方向、計算に用いた l 値は $l=16$ である。また挿入図

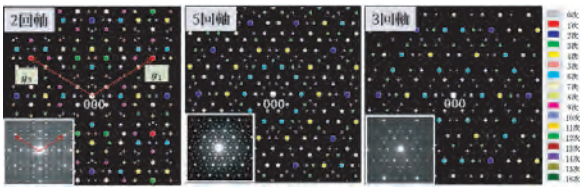


図3 計算によって得られたP型三次元準結晶の電子回折図形（挿入図は実験によって得られた回折図形）

は、実験によって得られた、 $Zn_{80}Mg_5Sc_{15}$ 合金におけるP型準結晶状態の電子回折図形である[3]。まず両者の比較から、計算によって得た図形は、逆空間での反射の位置だけでなく、丸の大小で表した回折強度についても、その特徴を十分に再現していることが理解される。ここで興味深い点は、大きな赤丸で示した一次の反射 g_1 は、2回軸入射の回折図形にのみ存在し、また原点000近傍の反射ではないことが分かる。実際、見積もった一次反射の位置は $4\pi \sin\theta/\lambda \sim 2.6\text{\AA}^{-1}$ であった。次に、計算で得た回折図形がP型準結晶状態の τ^3 スケールリングを満たすかどうかについて検討した。図4は、(a) 2回軸の計算図形、(b) (a)の図形にそれを τ^3 倍した拡大図形を重ねたものである。ここで、図形(a)は $l=12$ の場合について計算を行っている。このため、高次の反射、例えば小矢印で示す $g_i/2$ 付近の対をなす二つの反射は再現されていない。まず、(a)上の中抜きの丸で囲った二つの反射に注目する。この時、右側にある赤色の反射は図3での g_1 、すなわち一次反射であり、原点と一次反射を結ぶ方向が5回軸の方向である。次に(b)では、(a)での左側の山吹色反射が τ^3 倍することにより赤色反射と重なっていることが分かる。このことは、(a)での山吹色反射の位置が $\tau^{-3}g_1$ であることを示している。(c)には、この状況を表した5回軸に沿って配列する反射の様子を示している。また、この図形は $l=16$ に対するもので、このため $g_i/2$ 付近の対をなす二つの反射(矢印)も出現している。結局、 $\tau^{-3}g_1 \rightarrow g'_1$ と置くことで、 $g_1 \rightarrow \tau^3 g'_1$ となり、P型三次元準結晶の τ^3 -スケールリングを得ることができる。

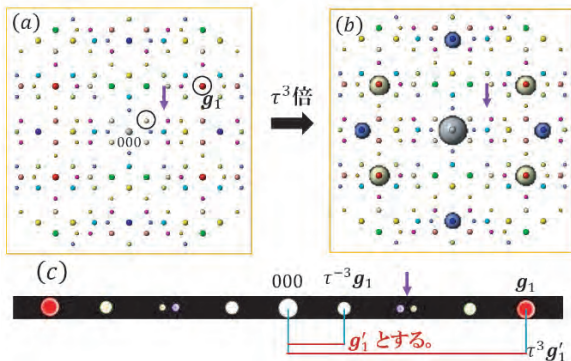


図4 P型三次元準結晶の τ^3 -スケールリング

2.3 P型三次元準結晶状態の原子密度分布

P型準結晶状態の原子密度分布は、基本逆格子ベクトル g_j を波数ベクトルとする平面波、すなわち密度波の重ね合わせとして得ることができる。図5には、密度波 $\rho_j(\mathbf{r})$ および原子密度分布 $\theta(\mathbf{r})$ の計算式を示している。ここで、平面波で表した密度波の複素振幅 ρ_{0j} に関して、実数部を A_j 、位相を ϕ_j とし、 Re は大括弧内の実数部を表している。図6は $A_j=1$ 、 $\phi_j=0$ の場合に得られた原子密度分布 $\theta(\mathbf{r})$ の2回軸に垂直な断面である。また振幅と位相の値から、原子密度分布の最大値は6、原点は大矢印で示した輝点であり、実空間での12配位サイトに当たる。そこで密度6に近い12配位サイトと見做せる実空間での位置を検討した所、細矢印で示す輝点の位置であることが分かった。また12配位サイトの連結に関しては、従来指摘されている2回軸、3回軸、および5回軸連結が確認される。これら連結の中で5回軸連結はサイト間の距離が短く、このため中抜きの黄丸で囲ったサイトは削除した。ここで、明らかに12配位サイトは20面体対称性を持つ実空間での位置である。よって、P型三次元準結晶状態の原子配列は、この12配位サイトに複数殻から成る原子クラスターを置くことにより得ることができる。F型三次元準結晶状態を含め、これらの詳細は次の機会に解説する。

$$\begin{aligned} \text{密度波 } \rho_j(\mathbf{r}) \\ \rho_j(\mathbf{r}) = \rho_{0j} e^{i\mathbf{g}_j \cdot \mathbf{r}} = |\rho_{0j}| e^{i(\mathbf{g}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j)} = A_j e^{i(\mathbf{g}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j)} \\ \text{原子密度分布 } \theta(\mathbf{r}) \\ \theta(\mathbf{r}) = \text{Re} \left[\sum_{j=1}^6 \rho_j(\mathbf{r}) \right] = \sum_{j=1}^6 A_j \cos(\mathbf{g}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j) \end{aligned}$$

図5 P型三次元準結晶での密度波と原子密度分布

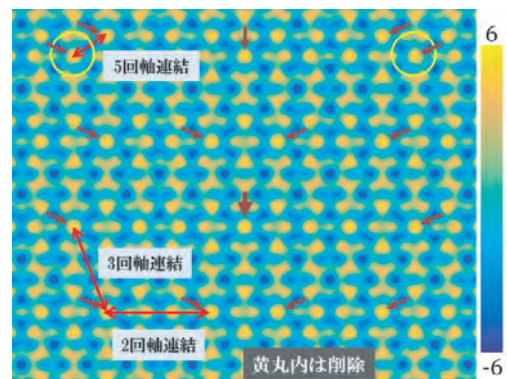


図6 P型三次元準結晶における原子密度分布の2回軸に垂直な断面と12配位サイト(矢印)

参考文献

- [1] D. Shechtman *et al.*, Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984).
- [2] W. Steurer, Crystallography of Quasicrystals (Springer-Verlag, 2009).
- [3] Y. Kaneko *et al.*, Philos. Mag. Lett. 81, 777 (2001).

自己修復性有機シロキサン薄膜の設計^[1]

損傷を自己修復する機能を有する材料は、日用品から建築、医療、航空など幅広い分野での応用が期待されている。高分子材料の主鎖や架橋部位に可逆結合を導入することで、原理的には分子レベルでの修復が繰り返し可能となる。しかしながら、実際の修復には主鎖の高い運動性が必要であり、またクラックなどのマクロな損傷の修復には破断面の接触も必要となるため、この手法の適用は主にゴムやゲルなど柔軟な材料に限定されていた。

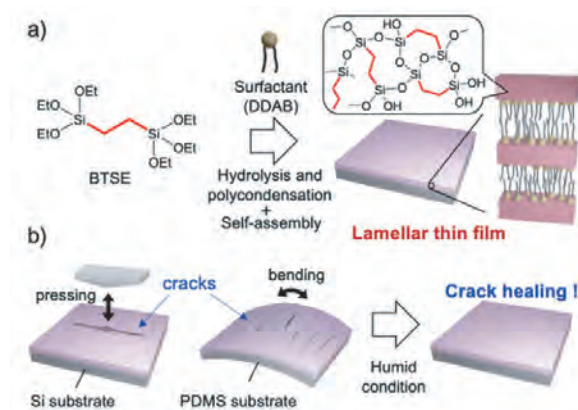
無機高分子であるポリシロキサンを構成するSi-O-Si結合は、高い熱的・化学的安定性を有するばかりでなく、可逆性も有する。柔軟なシリコンゴムを用いた自己修復材料の報告が多いなかで、最近我々は、ナノレベルのシリカ層と界面活性剤二分子層からなるラメラ構造の薄膜がクラックの自己修復性を有することを報告した。空気中の水分によってラメラ構造が膨潤することでクラックが閉塞する。しかしながら、修復可能なクラックが幅の狭いものに限定されており、さらに修復には相対湿度90%以上の条件が必要であった。

本研究では、有機架橋型アルコキシシランと界面活性剤を用いて有機シロキサン系ラメラ薄膜を作製し、従来のシリカ系薄膜では修復することができなかった様々な種類のクラックがより低湿度の条件下でも修復することを見いだした (Scheme 1)。さらに、長い架橋有機基を有する有機シランで層間を架橋することによって、自己修復能力を保持しながら、膜の硬度と基板への接着性の向上を達成した。

二つのアルコキシシリル基がエチレン基で架橋された 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE) を界面活性剤 didodecyldimethylammonium bromide (DDAB) とエタノール中で混合し、酸性条件下で加水分解させた。得られた混合溶液をシリコン基板上にスピコートすることでラメラ構造の薄膜を作製した。作製した薄膜の修復能や機械的特性 (硬度や密着性) を調査した。また、エチレン基以外の架橋有機基を導入した薄膜も同様に作製し、修復能や機械的特性の違いを調査した。

斜入射小角X線散乱 (GI-SAXS) パターンより、作製した薄膜は部分的に基板表面に平行に配向したラメラ構造を有することが確認された。ヌーブ圧子によって付与されたクラックに室温下で水蒸気処理 (90% RH) を行ったところ、クラックが迅速に修復することが光学顕微鏡により確認できた (Fig. 1 a, b)。さらに、修復した箇所表面および断面を走査透過電子顕微鏡 (STEM) で観察したところ、薄膜部分が完全に修復している様子が確認された (Fig. 1. c, d)。この薄膜は、シリカよりも柔軟な有機シロキサン層からなり、かつ高い膨潤性を有するため、水蒸気処理などを必要とせず、比較的低い相対湿度 (60% RH) でもクラックの修復が可能であった。

BTSEの代わりにフェニレン基やエチレン基で架橋されたアルコキシシランを用いた際にも同様に自己修復性ラメラ薄膜が得られた。さらに、界面活性剤二分子層の厚み (約2.4 nm) を越える長さの有機架橋型アルコキシシランをBTSEに加えて添加することで、薄膜のナノインデンテーション硬度が0.47 GPa から最大2.5 GPaに増加することがわかった。さらにテープ剥離試験により、薄膜の基板への密着性向上も明らかとなった。薄膜中で積層したシロキサン層間が有機基によって架橋された効果と考えられた。これらの成果より、損傷を自己修復可能な新しい保護コーティングの開発が期待される。



Scheme 1 (a) BTSEとDDABを用いたラメラ薄膜の作製と (b) 高湿雰囲気下での様々なクラックの修復イメージ

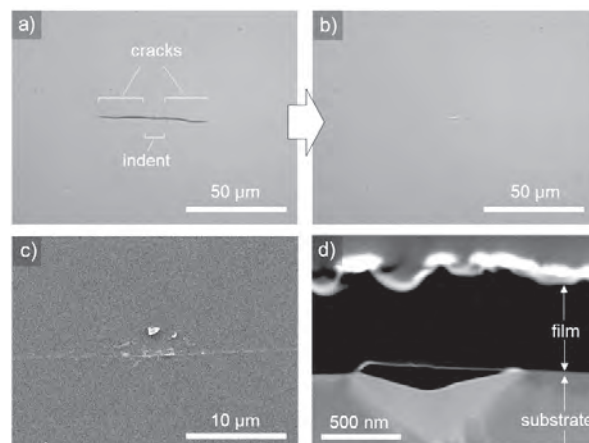


Figure 1 (a, b) BTSE-DDAB複合膜の水蒸気吹きかけ (25°C 90%RH) 前後の光学顕微鏡像; (c, d) クラックのSEM像及び断面HAADF-STEM像。The scheme and the figure were reprinted with permission from *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, 3, 8, 4118-4126. Copyright © 2021 American Chemical Society

[1] S. Kodama, Y. Miyamoto, S. Itoh, T. Miyata, H. Wada, K. Kuroda, and A. Shimojima, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, 3, 4118-4126.

アニオン性かご型ゲルモキサンをビルディングブロックとしたナノ多孔体の細孔特性制御^[2]

かご型シロキサンをはじめとする二重四員環 (double 4-membered ring; D4R) 構造の無機分子は、多孔体などの無機ナノ構造体を構築するビルディングブロックとして有用である。D4R構造のかご型シロキサン (Si-O-Si) やゲルモキサン (Ge-O-Ge) の内部空間には、フッ化物アニオンが包接されることが知られている。その骨格外に存在するカウンターカチオンを様々なカチオンと交換することができれば、導入するカチオン種によって無機ナノ構造体の細孔特性などを制御する手法となることが期待される。

最近我々は、フッ化物イオンを包接したかご型ゲルモキサンの頂点Ge-OH基の有機シリル化に成功した。これにより、かご型ゲルモキサンの有機溶媒への溶解性が向上し、またビニル基などの有機官能基を導入することで様々な反応が可能となった。その結果、かご型ゲルモキサンのビルディングブロックとしての汎用性が大きく向上した。

本研究では、かご型ゲルモキサンをビルディングブロックとして用いた多孔体合成において、カウンターカチオンの種類が細孔特性に与える影響について調査した。まず、テトラエチルアンモニウム (TEA) をカウンターカチオンとし、頂点にSiMe₂Vi基を有するかご型ゲルモキサン (TEA-GeD4R) を既報に基づいて合成した。TEA-GeD4Rをテトラブチルアンモニウム (TBA) プロミド

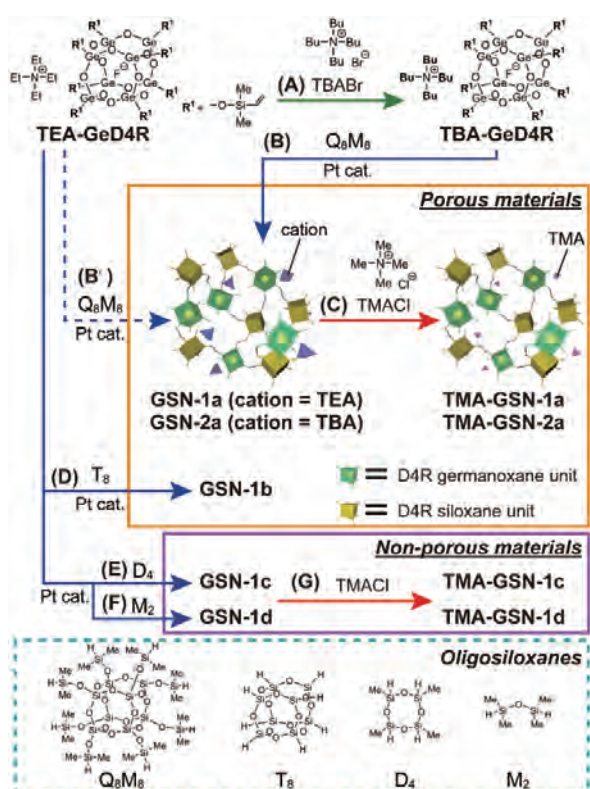


Figure 2 本研究のスキーム. Reproduced from Ref. [2] with permission from the Royal Society of Chemistry.

のトルエン溶液と混合したところ、TBAをカウンターカチオンとしたSiMe₂Vi基を有するかご型ゲルモキサン (TBA-GeD4R) が生成したことを溶液NMRおよびESI質量分析より確認した (Figure 2 A)。

TEA-GeD4R, TBA-GeD4Rをそれぞれ用い、SiMe₂H基を有するかご型シロキサン (Q₈M₈) とのヒドロシリル化反応によって架橋した (Figure 2 B, B')。²⁹Si MAS NMRおよび窒素吸脱着測定 (Figure 3 a, b) より、分子構造が崩壊することなく反応が進行し、多孔体 (GSN-1a, -2a) が得られたことを確認した。さらにこれらの多孔体をテトラメチルアンモニウム (TMA) クロリドのエタノール溶液中で攪拌したところ、¹³C MAS NMRより、カウンターカチオンがTMAに交換されたことを確認した (Figure 2 C)。窒素吸脱着測定より、小さなカチオンに交換することで比表面積および細孔容積が向上したことを確認した (Figure 3)。

Q₈M₈とは分子構造が異なる3つのオリゴシロキサン (T₈, D₄, M₂) を用いたTEA-GeD4Rのヒドロシリル化反応も行った (Figure 2 D-F)。剛直な骨格を有するT₈を用いることで多孔体 (GSN-1c) が生成したのに対し、D₄、またはM₂を用いた場合、無孔質の不溶性固体 (GSN-1c, -1d) が得られた。GSN-1c, -1dは、無孔質であるものの、TMAクロリドのエタノール溶液中で攪拌することで、TMAへのカチオン交換が進行することが分かった (Figure 2 G)。

かご型ゲルモキサンからなる多孔質材料のカウンターカチオンの交換は、細孔特性の制御に有効であることが示された。カウンターカチオンの種類や架橋の手法を変更することで、多様な細孔構造の構築や電荷の調節が可能になると期待される。

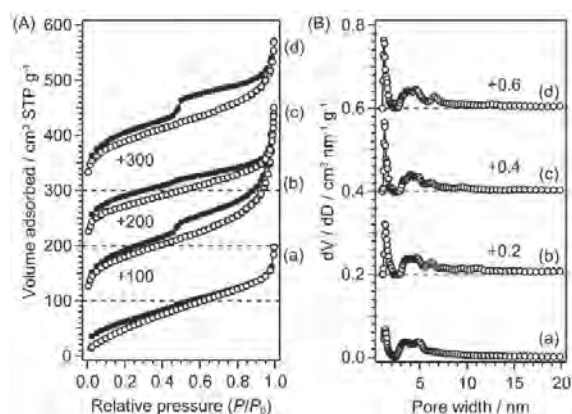


Figure 3 (a) GSN-1a, (b) GSN-2a, (c) TMA-GSN-1a, (d) TMA-GSN-2aの窒素吸脱着等温線 (○吸着, ●脱着) と (B) 細孔径分布. Reproduced from Ref. [2] with permission from the Royal Society of Chemistry.

[2] T. Hayashi, N. Sato, H. Wada, A. Shimojima, and K. Kuroda, *Dalton Trans.*, 2021, 50, 8497-8505.

菅原義之研究室

1. はじめに

無機層状物質は、nmレベルの厚みを有する層が一方に積層した構造を持つ物質群であり、その一部の化合物では層間に分子やイオンを取り込んで層間化合物を形成するインターカレーション反応が進行することが知られている。[1] 一方、無機層状物質を剥離することにより、極めて異方性が高いナノ材料であるナノシートが得られる。単原子の厚みを持つグラフェンなどのナノシートでは構成する原子の全てが表面に存在しており、より厚いナノシートでも高い割合の原子・イオンが表面に存在する。

無機層状化合物のインターカレーション化学は、機能的有機化合物やイオンを層間に固定化する技術として広く検討が行われてきた。[2] これに対して、層表面へのグラフト反応は、層間へのゲスト分子のインターカレーションと層表面との反応により、官能基を層間に強い結合で固定化する手法として発展してきた。[3] 菅原研究室では有機ホスホン酸 (RP(O)(OH)₂) やリン酸エステルなどのPOH基を有するリンの化合物をカップリング剤として使用する検討を進めてきた。シランカップリング剤は水の量を制御しないと多層構造を形成してしまうのに対し、これらのリンの化合物では、カップリング剤同士の縮合が比較的温和な条件では起こりにくく、単層での表面修飾が比較的容易である点で優れている。グラフト反応を行った後に剥離をすることができれば、強い結合で有機基が固定化されたナノシートを作製することができ、マトリクスや水を含む各種溶媒中で安定に分散させることができる。

六ニオブ酸カリウム (K₄Nb₆O₁₇ · 3H₂O) は層状構造を持ち、積層している [K₄Nb₆O₁₇]⁴⁻ 層の層間にカリウムイオンが存在している。層間のカリウムイオンが水和している層間Ⅰと水分子が存在しない層間Ⅱが交互に存在するユニークな構造を有しており、層間のカリウムイオンの交換反応において、層間Ⅰと層間Ⅱの反応性が異なっている。[3] これを利用し、層間Ⅰにだけ大きな有機陽イオンを導入することで、グラフト反応を層間Ⅰだけで進行させることができる。一方、小さな有機陽イオンを両方の層間に導入した層間化合物を中間体として用いれば、グラフト反応は層間Ⅰと層間Ⅱで進行する。

そこで本報告では、六ニオブ酸カリウムの構造の特徴を活用した、水分散性ヤヌスナノシートの作製とその界面活性性と刺激応答性二層ナノシートの作製とその単層ナノシートへの変換について述べる。

2. 水分散性ヤヌスナノシートの作製とその界面活性 [4]

ヤヌス材料は、ローマ神話に出てくる、2つの顔をもつ“ヤヌス神”に由来しており、2つの異なる性質の領域が1つの粒子などに存在している材料である。様々な形態のヤヌス材料がこれまで合成されてきたが、中でもヤヌスナノ

シートは非常に高い異方性を持っていることから特に注目されてきた。ヤヌスナノシートの作製には多くの方法が報告されているが、菅原研究室では六ニオブ酸カリウムを利用して、ヤヌスナノシートの作製に成功している。[5,6]

ヤヌスナノシートは二次元の界面活性剤とみなすことができるため、これまでもエマルションの安定化等に関する報告は行われてきた。[7-9] 六ニオブ酸カリウムから合成した上記のヤヌスナノシートは水中に分散させることができないため、本研究では表面修飾剤をフェニルホスホン酸とリン酸に変更することで、水分散性ヤヌスナノシートを作製した。また、その界面活性剤としての挙動を表面張力測定と水-トルエン系で形成させたoil in water (o/w) エマルションの経時変化の観察により行った。

上述の研究の合成手法を応用し、層間のカリウムイオンとジオクタデシルジメチルアンモニウムイオンとのイオン交換を経て層間Ⅰにフェニルホスホン酸 (C₆H₅P(O)(OH)₂) を選択的にグラフトし、ドデシルアンモニウムイオンとのイオン交換を経て層間Ⅱにリン酸 (H₃PO₄) をグラフトさせた。得られた生成物を水中で超音波照射により剥離させて、ヤヌスナノシート懸濁液を作製した。

気-液界面での挙動を調査するため、Wilhelmy法を用いて表面張力を測定したところ、表面張力は時間とともに徐々に減少し、20000秒後には59.5 mN m⁻¹となった。従って、作製したヤヌスナノシートは界面活性を示すことが明らかとなった。一般の界面活性剤では表面張力の減少は数秒で完了することから、長時間が必要なことは本系の特徴であり、これはヤヌスナノシートの質量が界面活性剤分子に比べて非常に大きいため、ヤヌスナノシートが界面に移動するための時間が必要であるためと考えられる。

次に、液-液界面での挙動を調査するため、ヤヌスナノシート分散液 (10 mL) にトルエン (0.2 mL) を加え、攪拌することでエマルションを作製した。エマルションは攪拌を停止しても二層に分離することはなかったため、エマルションの経時変化を光学顕微鏡で観察した。なお、フェニルホスホン酸で両面修飾したナノシートの分散液とリン酸で両面修飾したナノシートの分散液では安定なエマルションは得られなかった。従って、界面活性にはヤヌス構造を有することが必要であることがわかった。

光学顕微鏡観察では、2つの液滴が1つになる合一現象が観察された。合一した液滴は徐々に球形に近づいたが、3600秒経過しても球形とはならなかった。一般の界面活性剤では、合一後すぐに球形になることから、ゆっくりした変形過程を経ることが、ヤヌスナノシートを用いたエマルションの合一過程の特徴と考えることができる。一方、小さな液滴が消失し、近くの大な液滴の半径が増大するオストワルド熟成も観察された。オストワルド熟成の速度を見積もったところ、一般の界面活性剤を用いたエマルシ

ンに比べて大きいことがわかった。これはトルエンの水への溶出がヤスナノシートの系では促進されているためと考えることができる。これらの結果は、一般の界面活性剤よりはるかに大きいヤスナノシートが形成する液-液界面は均一ではなく、一部は二層構造をとることや水とトルエンが直接接触している領域が存在することを示唆しており、こうした構造が変形の遅さや早いオストワルド熟成の理由と考えられる。

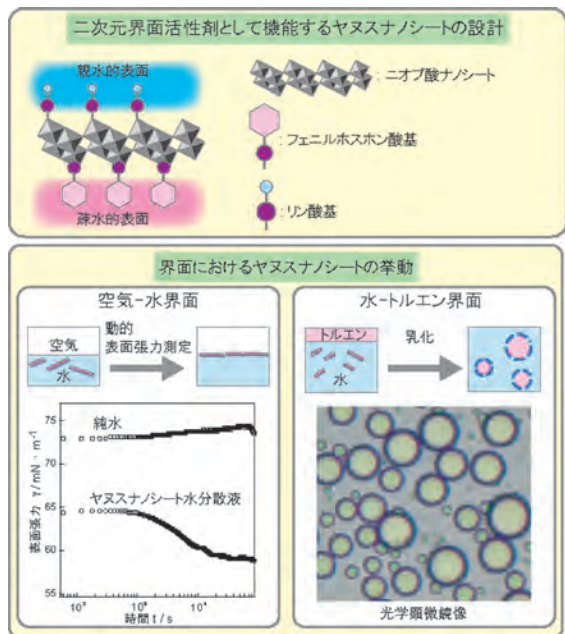


図1 ヤスナノシートの界面活性挙動

3. 刺激応答性二層ナノシートの作製とその単層ナノシートへの変換 [10]

ナノシートは一般に単層であり、複数の層からなるナノシートを選択的に合成することは難しい。菅原研究室では、六ニオブ酸カリウムを用い、層間Iで選択的にグラフト反応を行うと、層間IIは層間が狭く剥離しないため、層間Iの選択的剥離により二層構造ナノシートが作製できることを明らかにしてきた。[11] 二層構造ナノシートは、ナノシートの有する特徴に加えて、層状物質が持つ層間に対応する、拡大可能なナノ空間が二層の間に存在しており、ユニークなナノ材料である。

高分子材料の中には、温度、光、pH等の変化により構造が変化するものが知られており、刺激応答性材料として知られている。[12] pHに応答する高分子ゲルは、ゲル内に薬物を取り込んでおくことにより、pH変化(刺激)に応答して薬物を放出させることができるため、ドラッグデリバリーシステム(DDS)に応用されている。[13] 単層ナノシートであるグラフェンを用いたDDS材料も提案されているが、検討すべき課題が残されている。[14] 薬物をインターカレーションさせた層状物質に関する検討も行われているが、粒子サイズが大きいことなどが課題である。[16]

そこで本研究では、ドラッグデリバリーシステムへの応用が可能な新しいナノ材料として、二層構造ナノシートの

二層の間に酸により分解される架橋点を有する刺激応答性高分子ネットワークを固定化した。これを弱酸性のpH=4の水中に分散させることにより架橋点を開裂させて、二層構造ナノシートを単層構造ナノシートへ変換した。

まず層間Iに原子移動ラジカル重合の開始基をグラフト反応により固定し、これを基点としてN-イソプロピルアクリルアミドと酸により分解されるアセタール結合を有する架橋剤を共重合し、ポリマーネットワークを層間Iに形成させた。重合の進行は、重合前後の生成物の赤外吸光分光分析と熱重量分析で確認した。これをpH=4の水に分散したところ、ナノシートの分散液が得られ、原子間力顕微鏡観察により厚みが 8.6 ± 1.3 nmであることがわかった。固体を分離して得られた上澄み液の核磁気共鳴分光分析と紫外可視吸光分光分析の結果から、ポリマーネットワークの架橋点の分解が進行したことがわかった。層間IIでは剥離は進行しないことから、層間Iのポリマーネットワークの架橋点の分解が進行して、二層構造を有するナノシートが得られたと考えられる。

次に、層間Iにポリマーネットワークを形成させた後、層間IIのカリウムイオンをテトラブチルアンモニウムイオンでイオン交換し、超音波処理により層間IIで剥離させて、二層構造ナノシートを作製した。原子間力顕微鏡観察結果から、このナノシートの厚みは 10.8 ± 1.6 nmであった。前述の二層構造ナノシートより厚み大きいのは、表面にはテトラブチルアンモニウムイオンが存在するためと考えられる。次にこれをpH=4の水に分散したところ、原子間力顕微鏡観察から、厚みが 6.1 ± 0.9 nmに減少したことがわかった。これらの結果から、pHに応答して単層構造に変換可能な二層構造ナノシートが得られたと結論できる。

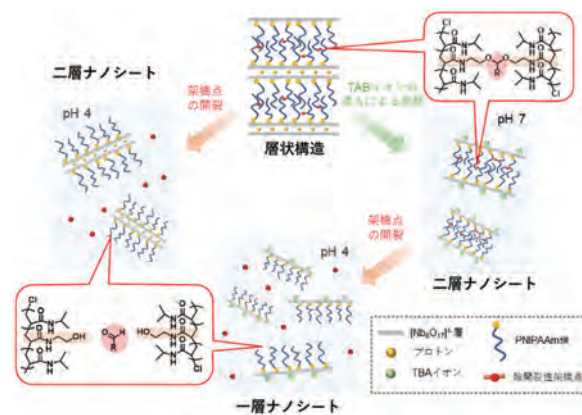


図2 二層構造ナノシートの作製と単層構造ナノシートへの変換

参考文献

[1] E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Record*, **3**, 88 (2003).
 [2] V. Nicolosi *et al.*, *Science*, **340**, 1226419 (2013).
 [3] T. Nakato *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **110**, 223 (2008).
 [4] R. Suzuki *et al.*, *Dalton Trans.*, **51**, 3625 (2022).

- [5] R. Suzuki *et al.*, *Chem. Commun.*, **54**, 5756 (2018).
- [6] R. Suzuki *et al.*, in *Functional Materials* [On line], ed. E. R. Sahu, Intech Open, London, Ch. 3 (2019).
- [7] D. Xue *et al.*, *RSC Adv.*, **7**, 25450 (2017).
- [8] D. Luo *et al.*, *Chem. Commun.*, **55**, 1318 (2019).
- [9] S. Zhao *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, **4**, 910 (2020).
- [10] T. Kamibe *et al.*, *Dalton Trans.*, **51**, 6264 (2022).
- [11] N. Kimura *et al.*, *Langmuir*, **30**, 1169 (2014).
- [12] S-K. Ahn *et al.*, *Soft Matter*, **4**, 1151 (2008).
- [13] M. Stuart *et al.*, *Nature Mater.*, **9**, 101 (2010).
- [14] W. Chen *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1603864 (2017).
- [15] J. Leu *et al.*, *Acta Biomater.*, **9**, 9243 (2013).
- [16] B. Li *et al.*, *Appl. Clay Sci.*, **27**, 199 (2004).

鈴木進補研究室

1. はじめに

2021年度、本研究室では以下の研究を行った。

1) 液体の物性測定・凝固挙動(微小重力の利用), 2) 金属用3Dプリンターにおける溶融凝固メカニズム解明と凝固組織制御, 3) Ni基超合金のリサイクル技術, 高温特性評価, 合金開発, 4) 凝固法・半凝固法によるポーラス金属の製法開発, 機械的特性の評価, 5) 引抜き加工による高強度極細鋼線・極細管材の開発, 6) 高張力鋼板の成形性改善, 7) 金属材料における応力緩和特性の解明と塑性加工への適用, 8) 小型中性子源RANSによる金属材料組織測定。以下に研究成果の一例を紹介する。

2. 原子量の影響の補正による液体Sn中における不純物拡散係数の予測精度向上

液体金属の拡散係数は金属の結晶成長や凝固を考える上で重要な物性値である。希薄溶液中の溶媒元素 s における溶質元素 i の拡散を不純物拡散という。所属するグループは、不純物拡散係数 D_{is} が溶媒の自己拡散係数 D_s^* を比例定数として原子直径比と熱力学的因子の積 $(\sigma_i/\sigma_s) \Phi_{is}$ に比例する予測式を報告した。 $(\sigma_i/\sigma_s) \Phi_{is}$ が1付近や1より小さいとき、予測式は文献値を $\pm 10\%$ 以内で再現するが、理論式によると、原子量 M も D_{is} の影響因子である。そのため、予測式に M の影響を補正することで D_{is} の予測精度は向上すると考えられる。そこで、予測式に M の影響を補正することを目的として、 σ_i が同程度で M_i が大きく異なるAuとAlの不純物拡散係数を測定した。

シアーセル法により液体Sn中におけるAuとAlの不純物拡散実験を行った。実験試料には純SnとSn-3 at.%Au, Sn-2 at.%Alを用い、SnAu合金を下部に、SnAl合金を上部に配置して安定密度配置とした。シアーセル装置を入れたチャンバーを真空引きし、純Snと合金試料を分離した状態で573 Kで加熱・溶解した。5400 s均質化した後、中間セルを挿入し、4組の試料を同時に拡散させた。Auの実験の場合、拡散開始から28800 s後、Alの場合、21600 s後に各キャピラリーを20個のセル試料に分離し、冷却・凝固させた。各試料は混酸で溶解し、ICP-OESで濃度分析した。

取得した濃度分布に拡散を表す式をフィッティングし、各キャピラリーの D_{is} を取得した。 D_{AuSn} 、 D_{AlSn} の平均値はそれぞれ 2.71×10^{-9} 、 $3.70 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、相対標準偏差は0.53%、3.83%であった。予測式による D_{AuSn} 、 D_{AlSn} の予測精度はそれぞれ+38%、-17%であった。予測式に M の影響を仮定した式を文献値と本実験値へフィッティングした結果、原子量比 M_i/M_s の0.143乗をかけることで予測式を補正した。 M の影響を補正した予測式による D_{AuSn} 、 D_{AlSn} の予測精度はそれぞれ+30%、+3%であり、従来の予測式と比較してそれぞれ8%、14%向上した。

3. 液体金属の蛍光X線分析のバックグラウンド低減による高精度化

液体金属の拡散試料に対する蛍光X線分析を通じて液体状態の拡散係数を取得するその場測定法が近年注目されている。測定に際して顕著なバックグラウンドが検出スペクトル上に発生することにより、解析対象のX線ピークのS/N比低下や他のピークとの重複などの問題が生じる。そこで本研究ではX線管先端への金属薄膜の設置によりX線管の連続X線を吸収してスペクトル上のバックグラウンドを低減し、より高精度な拡散係数測定値の取得が可能かを明らかにすることとした。

一辺1.5 mmフィレット径0.3 mmの角柱状グラファイト製キャピラリー内に高さ3 mmの $\text{Sn}_{90}\text{Bi}_{10}$ を下部に、高さ60 mmの純Snを上部に設置した。薄膜の材質はBi L線ピークのエネルギー値よりやや低い吸収端を持つCuとし、25.4 μm 厚とした。キャピラリー内の試料を573 Kまで加熱・温度保持し、その間にキャピラリー底面から10 mmの位置にX線を照射し、積算時間60 sにて蛍光X線を連続的に検出した。各時刻の検出スペクトルからBi L α 線強度とL β 線強度を算出し、特定の時間上限 t_D までの強度の時間分布に強度変化の予測式をフィッティングし、拡散時間 t_D に応じた見かけの拡散係数を算出した。

Bi L線ピーク近傍のバックグラウンドの低減によりBi L α 線とL β 線のピーク形状を明瞭化し、2つのピーク強度算出を可能にした。Bi L α 線強度とL β 線強度の両方から算出した見かけの拡散係数の変動傾向はピークに依らず同様の傾向を示した。各ピークから算出した測定値は互いのフィッティングの誤差範囲内で一致し、かつ薄膜を設置せず取得した測定値より微小重力下の測定値に近い値が得られた。これによりバックグラウンドの低減を通じて、蛍光X線分析による液体金属の拡散係数測定値の精度を向上したことを明らかにした。

4. CaOるつぼ溶解によるNi基超合金の耐酸化性向上メカニズム

Ni基超合金に不純物として含まれている硫黄(S)は耐酸化性を大幅に低下する。合金をCaOるつぼ溶解することで、S含有量に差異がなくとも耐酸化性が向上することを明らかにした。しかし、実用合金は元素の種類が多く、メカニズムが未解明であった。本研究では、系を簡易化させてNi-9.8wt.%Al合金を用いてCaOるつぼ溶解による耐酸化性向上のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

Ni-9.8wt.%Al合金を用い、 Al_2O_3 るつぼとCaOるつぼを用いて溶解し、1600 $^\circ\text{C}$ 15 min、 6×10^{-2} Pa以下の圧力下で溶解し、200 mm/hの速度で引き下げながら铸造を行った。熱処理は1300 $^\circ\text{C}$ 5 h溶体化したのちに870 $^\circ\text{C}$ 20 h時

効処理を施した。熱処理後にICP-OESにてNiとAlを、GD-MSにてSとCaの組成分析を行った。大気雰囲気では1100℃昇温保持1hと冷却1hを1サイクルとした繰り返し酸化試験を200サイクルまで行った。また、大気雰囲気では1100℃1hの酸化試験を行い、FIB-SEMによるマイクロサンプリング法を用いて両試料から酸化被膜と母材界面部分のSTEM試料を作製し、酸化膜近傍の断面STEM像及びEDS元素マップを取得した。SEM観察によりCaOをつぼ溶解材中に数 μm の介在物を複数個、確認したため、この介在物を含んだSTEM試料も作製し、介在物の組織構造を同定した。

Ni-Al合金を用いてCaOをつぼ溶解が合金の耐酸化性を向上させるメカニズムについて次のことを明らかにした。溶湯中のAlがCaOをつぼのCaOを還元し、Caが溶湯中に溶出する。Caは不純物Sとデンドライト間の最終凝固部にて反応し、CaSが晶出する。CaSは母材と比べ非整合な結晶となり、亜結晶粒界付近にて晶出する。これによりSが母材側に固定され、酸化被膜と母材界面に偏析することを抑えることで酸化被膜の剥離性が抑えられることが明らかとなった。

5. Ni基単結晶超合金の高温特性に不純物元素Pbが与える影響

Ni基超合金中にはPbやSbなどの低融点不純物元素が原料を通じて、あるいは加工工程、リサイクル過程で混入することがある。こうした元素は、Ni基多結晶超合金において、結晶粒界に偏析することでクリープ特性を低下させることが報告されている。また、より機械的性質に優れたNi基単結晶超合金の使用も拡大しているため、単結晶超合金に対する低融点不純物元素の影響を調べることも重要になる。先行研究において、Ni基単結晶超合金中にSbが1.1 ppm含まれている場合、クリープ特性は低下しないが、耐酸化性は低下すると報告されている。しかしながら、PbがNi基単結晶超合金のクリープ特性や耐酸化性といった高温特性に与える影響は不明である。そこで、本研究では、不純物元素のPbがNi基単結晶超合金の高温特性に与える影響の解明を目的とした。

Pb無添加のNi基単結晶超合金とPbを0.9, 31 ppm含んだ合金を鑄造し、所定の熱処理を施した。これらの合金に対して、1100℃で1h加熱し1h空冷するサイクルを300回行う繰り返し酸化試験を行った。また、1100℃で1, 30, 100h保持する等温酸化試験を行った。さらに、異なる5つの条件下でのクリープ試験を行った。各種試験前後には、酸化膜や合金組織の観察・分析を行った。

繰り返し酸化試験では、Pb含有量が多くなると酸化膜の剥離が促進した。等温酸化試験の結果からは、Pbが酸化速度には影響を与えないことが確認された。また、酸化膜の構成はPbに依らななかったが、Pbを31 ppm含んだ試料ではPb無添加の試料よりも酸化膜/母材界面により多くのボイドが存在した。従って、Pbを含んだ試料では酸化膜

の母材に対する密着性が低下したため、耐酸化性が低下したと考えられる。一方のクリープ試験においては、Pbはクリープ破断寿命の変化を引き起こさなかった。以上のことから、PbはNi基単結晶超合金の耐酸化性を低下させるが、30 ppm程度含まれる場合でもクリープ特性には影響を与えないと結論付けられる。

6. 一方向凝固を用いたヘテロ凝固核による等軸化効果及びその作用のメカニズム

TiC系の微細化効果についてAl-Ti-Cを添加した純Alの凝固組織の微細化が報告され、Al-Tiの添加による結晶粒の微細化と等軸晶の実現が確認された。しかし、単純なTiCの微細化効果が不明であり、伊達らはTi6Al4VにおいてはTiCが微細化に寄与し、温度勾配 G /凝固速度 V を減少させると微細等軸化の影響も明らかにしたが、純Alのはどの程度の G/V であれば等軸粒が出現するのかが明らかになっていない。本研究では、TiCの効果を明らかにするために純AlにTiC 1.3 mass%を添加し、一方向凝固実験を行った。低温度勾配・高凝固速度にて一方向凝固にした場合における凝固組織を観察・検討し、過冷度と核生成の頻度の観点からTiC作用の原因を明らかにした。

Al粉末+TiC粉末(1.3 mass%)の2種類の混合粉末をA1070ケースに充填し、カーボン坩堝に入れ、ブリッジマン法を用いて一方向凝固実験を行い、マイクロ組織の微細化・等軸化および結晶の縦横比であるアスペクト比を計算した。結果としては1.3 mass%のTiCを添加し、凝固速度 V を $0.083 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ から $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ に上げ、温度勾配 G を $8.5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ から $6.9 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ に下げると、 V の変化に伴って結晶粒のアスペクト比が2.69から1.32に(G の変化に伴って5.17から1.66に)変化し、柱状から等軸に変化した。一方、TiCの添加により、純Alの凝固マップにおける等軸領域は広くなり、 $31.3 \text{ K}\cdot\text{s}\cdot\text{mm}^{-2}$ に達した。それはヘテロ凝固核TiCにより核生成障壁は減少したためだと明らかにした。

7. 方向性気孔を有するポーラス金属における強度の角度依存性

方向性気孔を有するポーラス金属は、気孔長手方向と平行な方向で焼結金属や発泡金属に比べて高い比強度を持つ。一方で、気孔長手方向と垂直な方向では比強度が低下する。衝撃吸収材を設計するためには、気孔と荷重方向のなす角(以下、圧縮角)が強度に及ぼす影響を明らかにする必要がある。そこで、方向性気孔を有するポーラス金属を気孔と金属からなる一方向強化材とみなすことで、強度予測理論の一つであるTsai-Hill則の適用を試みる。本研究では傾斜した方向性気孔を有するポーラス金属における圧縮強度の圧縮角依存性を明らかにすることを目的とし、圧縮試験およびねじり試験を行った。

試料にはA6061合金を用い、530℃で24h保持の焼鈍処理を行った。その後ドリル加工により、直径3mmの気孔

を4.8 mm間隔で六角状に配置した一辺25 mmの立方体試験片を作製した。圧縮角を ψ とし、 $\psi = 0, 30, 45, 60$ および 90° の5種類の試験片に対しJIS H 7902に準拠しひずみ速度 $0.1 / \text{min}$ の圧縮試験を行った。また、ねじり試験に関してAbaqus/Standard 2018を用いて有限要素法によりシミュレーションを行った。

圧縮試験から得られた圧縮応力-ひずみ線図より0.2%耐力を算出し降伏強度とした。任意の圧縮角における降伏強度は、ミーゼスの降伏条件を異方性体に拡張したTsai-Hill則において、破壊強度を降伏強度に置き換えた式で高精度に予測可能であると示唆された。ここで、予測に必要なせん断降伏強度はせん断応力-ひずみ線図の初期直線部をオフセットして求まる。そのオフセット量は、フックの法則とミーゼスのせん断ひずみエネルギー説より得られる、圧縮ひずみとせん断ひずみの関係式から求まることを見出した。

8. 高張力鋼板の遅れ破壊挙動解析

超高張力鋼板のせん断ではせん断端面の大ひずみや引張残留応力が発生しており、環境中の水素が侵入することで亀裂が発生する遅れ破壊の懸念がある。せん断端面や遅れ破壊特性を変化させる要素の一つに球状セメンタイト (θ)の析出がある。 θ による延性破壊挙動や水素補足サイトの変化は多く検討されているが、球状 θ 自体が遅れ破壊の発生へ及ぼす影響の詳細な検討はされていない。そこで本研究では球状 θ 析出が遅れ破壊の発生に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

供試材として球状 θ のみの析出の有無を付けつつほぼ等しい強度と母相とした焼戻しマルテンサイト (M_s) 鋼板を使用した。鋼板を圧延し、EBSDより球状 θ 周囲のひずみを測定した。圧延後の鋼板に定荷重の負荷と水素を充填し破断時間を測定した。昇温脱離分析により温度に対する水素放出速度を取得した。破面をSEMで観察した。

球状 θ の析出は96 h以内で破壊が発生する電流密度を大きく低下させた。球状 θ 周囲ではより大きな局所方位差が生じていた。水素放出曲線より球状 θ は加工による水素放出ピークを増加させていた。破面では表面に球状 θ と直線的な筋が多数見られた。以上より球状 θ の析出は遅れ破壊

の発生を容易にさせると明らかにした。これは、以下の作用によると考えられる。球状 θ は焼戻し M_s に局所変形をもたらす。球状 θ や局所変形は、加工後に生じる θ - M_s 非整合面を拡大する。局所変形や非整合面は水素環境でボイド生成を容易にする。球状 θ 周囲のボイドが起点となり焼戻し M_s 上に脆性的に連結する。

9. 金属極細管の空引きにおける表面あれ

空引きは細径管の製造に適している一方、内面の表面粗さ増加が課題である。薄肉化に伴い肉厚方向に含まれる結晶粒数は減少し、内面の凹凸は結晶方位に依存した結晶粒の変形に対応することが予想される。しかし、空引きにおいて結晶方位と高さ変化の関係は明らかになっていない。そこで本研究では、FCC構造の結晶粒が肉厚方向に約1個となる単純な管材について、実験とシミュレーションにより空引き後の内面の凹凸と結晶方位を取得し、シュミット因子を評価することで、結晶方位と内面方向の高さ変化の関係を明らかにすることを目的とした。

プラグ引きにより外径1.50 mm、肉厚0.045 mmに加工した後、焼鈍処理により肉厚方向の結晶粒数が約1個となったSUS304管を素管として用いた。ダイス径1.37 mm、ダイス半角 4° 、伸管速度比を1.14に設定し、速度比率型ドロベンチを用いて素管に空引き加工を施した。伸管材の内面における平均面からの高さ分布をレーザー顕微鏡より、結晶方位をEBSDより測定した。また、実験条件を模したシミュレーションを行った。ランダムな結晶方位中に特定の方位をもつ結晶粒を中心に円柱状に埋め込んだ。中心に与える結晶方位は内面方向への方位がIPF上でばらつくよう合計100通りについて検討した。

実験とシミュレーションにおいて周囲に対し沈み込む結晶粒のND方向はそれぞれ $\langle 011 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ に近い傾向があった。シミュレーションについて、各要素にはたらく応力を用いて最大シュミット因子を算出した。最大シュミット因子が周囲の結晶粒に対して大きい結晶粒が周囲に対し沈み込む傾向であった。したがって、結晶方位のみの影響を考慮した場合、ND方向が $\langle 001 \rangle$ 周辺の結晶粒は変形抵抗が小さく沈み込みやすいと考えられる。

多辺由佳研究室

電荷移動型混合液晶の新規物性

1. 研究背景

二種類のネマチック液晶を適切な割合で混合すると、ネマチック相より高い秩序を持つ液晶相が現れることがあり、誘起スメクチック相と呼ばれている。混合するネマチック化合物の片方が電子受容性、もう片方が電子供与性の場合に得られることから、二つの分子間の電荷移動による引力相互作用が高秩序相安定化の要因とされる。一般に、ドナーとアクセプターになる有機分子同士を混合すると、電荷移動錯体が形成されることが多いが、液晶化合物の場合は錯体（結晶）にはならない。その理由は、液晶分子が剛直な板状のコア部の片端もしくは両端にフレキシブルな炭化水素鎖が伸びた構造を持つことによる。電荷移動は、分子軸垂直方向にコア部を配列させることによりのみ寄与し、炭化水素鎖の自由な動きは保持されるためと考えられる。ネマチック分子を2種組み合わせることで多様な高秩序相が得られるのは魅力だが、その物性に踏み込んだ研究はこれまでほとんど行われてこなかった。

スメクチック相は、棒状の液晶分子が長軸に沿って層状に積み重なった構造を持ち、層面内における分子の配列によって二次元液体から結晶に近い相まで多種に分類される。ネマチック相が表示パネルとして広く用いられるのに比べると、スメクチック相の産業応用例は多くなかった。しかし近年、光学フィルムや機能性薄膜としてだけでなく半導体としての有用性も明らかになり、改めて注目されている液晶相である。スメクチック液晶、特に高秩序相を研究しようとしたときにネックになるのは、広い温度域で高秩序相をとる化合物が市販品に少ないことである。そこで我々は、安価なネマチック化合物2種を混合して得られる誘起スメクチック相を対象に、高秩序相の物性を調べようと考えた。誘起スメクチック相は単に単体化合物のスメクチック液晶の代替になるだけでなく、組み合わせや混合比で物性を制御できる、という利点も持つ。2021年度は、誘起スメクチック相の中でも結晶に近い2つの相について、分子配置、電荷移動量、局所的な分子の動きを測定し、これらの相関を調べた。得られた結果は、目的の高秩序相を得るためには分子の組み合わせをどう選択すればよいか、に指針を与えるものである。

2. 実験手法

用いた化合物は、4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB, 株式会社LCC) と n-(4-etoxybenzylidene)-4-butylaniline (EBBA, 東京化成工業株式会社) である。どちらも液晶分子の中では分子長が短く、単体ではネマチック相のみを示す。5CBは電子受容性、EBBAは電子供与性であることから、混合によりEBBAから5CBへと電子移動が起きると予想され

る。両者を様々な比率で混合し、偏光顕微鏡 (POM) 観察、X線回折 (XRD)、示差熱測定 (DSC) によってまずは相を同定した。

5CBとEBBA間の電荷移動量は、赤外吸収 (IR) スペクトル測定により見積もった。5CBのシアノ基の伸縮振動に相当する赤外線吸収ピークの波数は、電荷移動が起きると低い側にシフトするので、混合比の異なる試料についてシフト量を測定することで、電荷移動量の相対値が得られる。また高秩序相における分子の運動性を調べるため、誘電緩和測定を行った。

3. 実験結果

POM, XRD, DSCの結果から求めた相図を図1に示す。横軸に示した ϕ は、混合試料におけるEBBAのモル比である。5CBにEBBAを混ぜると、 $\phi=0.3\sim 0.9$ の範囲で高秩序相のスメクチックE (SmE) 相とスメクチックB (SmB) 相が広い温度・濃度域で出現した。SmE相とSmB相はどちらも直方体形状の分子が長軸に沿って層状に積み重なった構造を持ち、層面内で分子が矢筈状に配列したものがE相、ヘキサゴナル格子状に配列したものがB相である (図2参照)。相図が上凸の境界線を持つのは、電荷移動型混合液晶の特徴である。

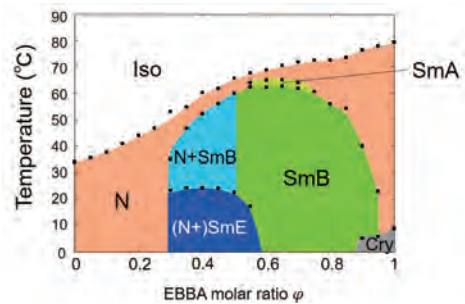


図1：5CBとEBBAの相図

混合によって出現したSmE相とSmB相の格子定数をXRD測定により求めた。結果を図2に示す。層間隔は $\sim 20\text{\AA}$ で、EBBAの分子長にほぼ等しい。この層間隔はSmB, SmE両相において、混合比にも温度にも依存せずほぼ一定であった。一方、層面内の分子配置は、EBBAモル比が $\phi=0.4$ を超えるとherringbone (SmE) からhexagonal (SmB) に切り替わる (図2右)。SmE相の格子定数は短軸が 5.2\AA 、長軸が 8.3\AA で、SmB相の格子定数は 5.0\AA であった。これらの面内の格子定数も、同じ相である限り、温度・混合比に依存しなかった。

図1の相図では、EBBAのモル比 $\phi\sim 0.6$ 付近のとき高秩序相をとる温度域が最も広い。すなわちこの混合比で高秩序相が最安定になることが示唆される。これを確かめるた

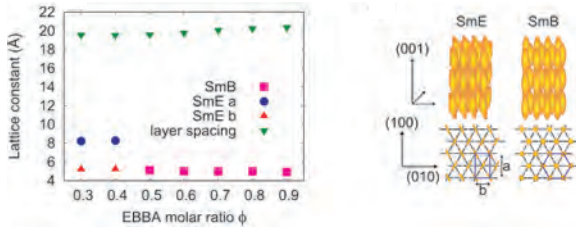
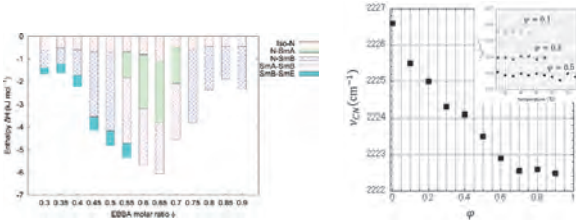


図2：(左) 室温での5CB-EBBA混合液晶の格子定数。
(右) SmE相とSmB相の分子配置の模式図



(左) 図3：転移エンタルピーの混合比依存性。
(右) 図4：IR吸収波数の混合比依存性。インセットは各試料の吸収波数の温度依存性

め、DSCの結果を解析し、等方相から高秩序への転移エンタルピーを求めた。結果を図3に示す。転移エンタルピーの絶対値が最大となるのは $\phi \sim 0.65$ のときで、相図とほぼ一致した。 $\Delta H \sim -6$ kJ/molで、この値は、単体の化合物の等方相-SmB相転移の転移エンタルピーと同程度であった。

次に、高秩序相の発現要因である5CBとEBBAの電荷移動量を見積もるため、5CBのシアノ基の伸縮振動に対応するIR吸収を調べた。結果を図4に示す。EBBAのモル比が $0 \leq \phi \leq 0.6$ の範囲では、ピーク波数はEBBAの増加によって単調に減少し、 $\phi = 0.7$ を超えると一定値となった。波数シフトの大きさは5CB分子当たりの平均電荷移動量と単調な関係にある。すなわち、 $0 \leq \phi \leq 0.6$ の範囲ではEBBAの増加とともに1分子当たりの電荷移動量は単調増加し、 $\phi = 0.7$ 以上では一定値に飽和することが明らかになった。

高秩序相の静的構造がわかったところで、秩序相における分子の運動を調べるため、誘電緩和測定を行った。液晶の誘電率は、双極子配向分極による。5CBの双極子は分子長軸方向にあるため、垂直配向セルに電場を印加したときの誘電率測定により、分子の短軸周りのフリップフロップ運動の緩和時間がわかる。 $\phi = 0.5$ (5CB: EBBA = 1:1) の試料の複素誘電率の虚部を図5 (a) に示す。15°C~60°Cの範囲で5°C刻みに測定したところ、SmE相をとる15°C

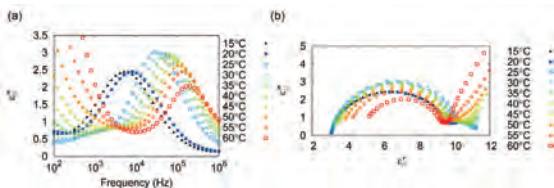


図5：(a) 5CB-EBBA混合液晶（モル比1:1）の誘電率の虚部。(b) 複素誘電率の実部を横軸、虚部を縦軸にとったCole-Cole plot。

と20°Cでは $6 \sim 7 \times 10^3$ Hzに吸収ピークが現れた。25°CでSmB相に転移すると同時にピーク周波数は 10^4 Hzへとジャンプし、さらなる温度上昇に対して~60°Cまで連続的に増加した後、ネマチック相転移時に吸収ピークは消失した。測定した複素誘電率の実部と虚部をプロットすると図5 (b) となり、以下のCole-Coleの式で記述できることが分かった。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (1)$$

混合比を変えた試料で同様の誘電緩和測定を行い、分子の短軸周り回転の緩和時間を求めた結果を図6に示す。いずれの試料でも緩和時間 τ は温度の逆数に比例し、アレニウスの式に沿う：

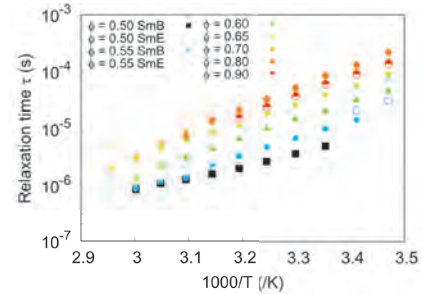


図6：5CB-EBBA高秩序相における分子短軸周り回転緩和時間の温度依存性。

$$\tau = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

図6を(2)式でフィッティングすると、グラフの傾きから、分子が回転するときのポテンシャル障壁(活性化エネルギー E_a)が得られる。異なるモル比で混合した試料のSmB相について E_a を求めた結果を図7に示す。 E_a は、EBBAモル比が $0.4 < \phi < 0.7$ の範囲で ϕ に対して単調増加し、 $\phi = 0.7$ 以上で一定となった。図1、図3から最も秩序相が安定化するの $\phi \sim 0.65$ であることがわかっていたが、これに対応して分子回転の緩和時間も $\phi \sim 0.65$ で最大になる、という単純な予想には反する結果となった。

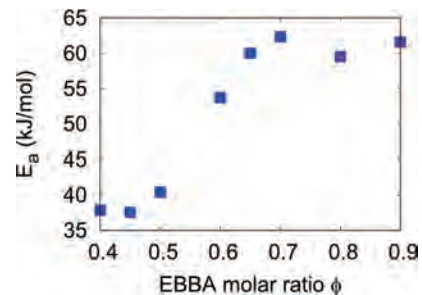


図7：SmB相における分子短軸周りの回転に対するポテンシャル障壁のEBBA濃度依存性。

4. 考察と今後の展望

相図と相転移エンタルピーの結果は、5CBとEBBAを混合するとモル比1:2で最も安定な秩序相が形成されることを示している。これを1分子当たりの電荷移動量と照らし合わせると、5CB分子が受容可能な最大電荷量とEBBA

分子が供与可能な最大電荷移動量の比が $\sim 2:1$ であることが示唆される。一方、秩序相の格子定数は、両者の混合比にほとんど依存しない。秩序相が形成されれば、層面内で分子は常に最密充填状態となり、EBBAの分子長に一致した層間隔をとる。分子間の電荷移動量に変化しても面内の格子定数が変化しない理由は、コア部間の引力が十分大きく、分子間距離は排除体積によって制約されるためと考えられる。また面法線方向の分子の配置には電荷移動は寄与しない。5CBとEBBAの炭化水素鎖はいずれも短いため、折りたたまれずにほぼ直鎖状になっており、結果としてより分子長が長いEBBAで層間隔が決まる。一方、秩序相における分子短軸周り回転を阻害するポテンシャル障壁は、秩序相の安定性と分子の自由体積で決まる。秩序相が最も安定なのは5CB:EBBA=1:2の混合時だが、前述の通り

格子定数は混合比によらない。EBBAは5CBより分子長が大きいので、同じ格子に配置すると、5CBの割合が多いほど単位体積あたりの分子密度が低くなり、逆だと分子密度は高くなる。分子の回転障壁は自由体積が小さいほど高く、大きいほど低くなることから、秩序相の安定性と自由体積の両者の寄与により、図7の結果になったと考えられる。

電荷移動型混合液晶では、高秩序相の発現する温度範囲、安定性、分子の運動性を、様々な分子の組み合わせで自在に変えることができ、単体の液晶にはない誘起スメクチック相の利点と言える。今後、目的に応じて分子の組み合わせを最適化し、誘起スメクチック相の応用展開を目指したい。

平田秋彦研究室

計算ホモロジーによるNi-Nb金属ガラスの構造抽出

[緒言]

非平衡材料科学研究室では、アモルファス材料に代表される非平衡材料の主に原子配列に着目し、実験およびシミュレーションによる特徴抽出と包括的理解を目指している。今年度は代表的な金属ガラスとして知られるNi-Nb合金の局所構造に関して主に計算ホモロジーを利用した解析を行った。以下、得られた成果について報告する。

シリカガラスに代表されるガラス状態は1960年頃に金属においても作製可能であることがDuwezらにより示された。その後、多くの合金系において金属ガラスが得られており、Zr-CuやNi-Nbに代表される金属-金属系およびPd-SiやFe-Bに代表される金属-メタロイド系の2種類に大きく分類されている。金属-メタロイド系においては、比較的小さいサイズのメタロイド原子を中心に、金属原子がその第1近接サイトを占めているような強い化学的短距離秩序が見られることが多い。幾何学的には9~11原子から成るプリズム型構造などがよく見られる。一方、金属-金属系では、幾何学的には20面体や配位多面体(12~17原子から成る)が形成されることがこれまで示されているが、金属-メタロイド系に見られるような強い化学的短距離秩序は報告されていない。

今回着目する代表的な金属-金属系金属ガラスであるNi-Nb合金は、広い組成範囲(Ni-30~50.at.%Nb)においてガラスが作製可能であることから注目されてきている。特に共晶組成($Ni_{50.5}Nb_{40.5}$)に近い組成である $Ni_{62}Nb_{38}$ がガラス形成に最適な組成であると報告されてからは、この組成における原子配列と物性の関係について数多くの研究がされるようになった。計算機を使用した構造モデル計算より、Ni-Nb系の主な短距離秩序構造として、Niを中心とした20面体およびNbを中心とした配位数14~16の配位多面体が提案されている。上述したように本系においても強い化学的短距離秩序は報告されていないが、これは配位数という平均的な情報に基づくものであることに注意したい。そこで本研究では、NiおよびNb各々の元素の配列に着目し、配位数解析だけでは見えてこない化学的な幾何学秩序に関して計算ホモロジーを使って捉えることを目的とする。

[計算手法]

本研究では、分子動力学法により作製したNi-Nb金属ガラスの構造モデルに対し、我々が手掛けてきた計算ホモロジーによるガラス構造解析手法を適用した。ガラス構造に対する計算ホモロジー解析については、2011年頃から数学者とともに検討を行ってきており[1,2]、これまで金属ガラスや酸化物ガラスに対して成果が得られている。計算ホモロジーでは、連結成分や穴などの位相幾何学的特徴が、

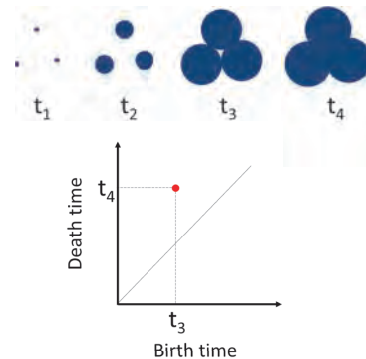


図1. フィルトレーション(原子半径の増大)と対応するパーシステンス・ダイアグラム(PD)の例。PDの横軸がbirth time, 縦軸がdeath timeを示している。

ホモロジー群のような位相不変量を計算することで定量化される。具体的には、分子動力学法で得られた原子配列の座標データを中心として、フィルトレーションと呼ばれる操作で領域を増大させ(原子を膨らませる)、穴が形成されるタイミングをbirth time、消滅するタイミングをdeath timeとして、パーシステンス・ダイアグラム(PD)上にプロットされる。これがパーシステント・ホモロジーと呼ばれる解析手法である。図1にフィルトレーションとPDの簡単な例を示す。与えられた点(t_1)を中心に球(この図では円)の半径を増大させ、それらに囲まれて形成される穴の生成と消滅を調べている。ここで、 t_3 で穴が生成、 t_4 で穴が消滅しており、PD上の(t_3, t_4)にこの穴に対応した点がプロットされる。一般にn次の穴についてPDを描くことができるが、ここではリングやトンネルのような形状に相当する1次の穴(PD1)とキャビティーに相当する2次の穴(PD2)に着目した。

[結果および考察]

本研究では回折実験をよく再現する多体相関を考慮した原子間ポテンシャル[3]を使用して計算を行うことにより、 $Ni_{50}Nb_{50}$ 、 $Ni_{62}Nb_{38}$ 、 $Ni_{70}Nb_{30}$ 、および $Ni_{80}Nb_{20}$ の4つの異なる組成比に対する金属ガラス構造モデルを得た。これらのモデルについて、通常、金属ガラスの構造解析で利用されるポロノイ多面体解析を行った。ポロノイ多面体解析とは中心原子から周辺原子を結ぶ線に対して垂直2等分面を作成し、各周辺原子に対して作られた面が形成する多面体の表面に作られる3, 4, 5, 6...角形の個数をポロノイ指数 $n_3, n_4, n_5, n_6, \dots$ として示すものである。図2にNi原子を中心として作られる多面体の特徴を各組成に対して列挙している。Niを中心としては $\langle 0\ 0\ 12\ 0 \rangle$ で示されるような20面体やそれに類似した多面体($\langle 0\ 1\ 10\ 2 \rangle$ や $\langle 0\ 2\ 8\ 2 \rangle$)が多く形成される。また、Nbを中心としては $\langle 0\ 1$

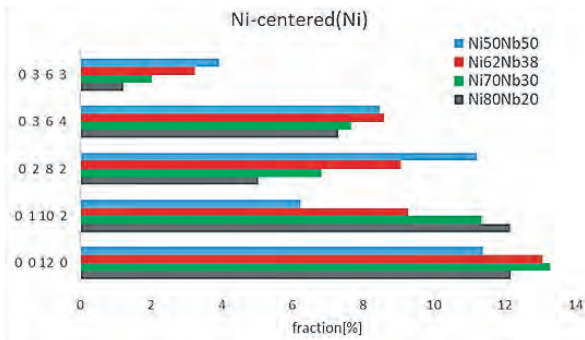


図2. 各組成の金属ガラス構造中のNi原子に対してポロノイ多面体解析を行った結果。縦軸の4つの番号はポロノイ指数である。

10 4>で示されるような配位数15程度の多面体が多く見られた。さらに、多面体同士の位置関係を我々が開発した隣接ポロノイ多面体解析で調べたところ、Ni中心の<0 0 12 0>多面体の周辺構造では、どの組成においても第1近接に<0 0 12 0>および<0 1 10 4>が存在する確率が第2および第3近接よりも高くなることがわかった。そのため構造全体として相互に入れ込まれた多面体の結合様式が最も多く存在することが明らかとなった。

次に本題であるパーシステント・ホモロジー解析を行った結果について示す。分子動力学法で得られた構造モデルからNbを除去し、Niのみの原子配列に対して1次および2次のPDを計算した。図3に各組成についての1次のPD (PD1)を示す。それぞれ特徴的な強度分布を示しており、特に対角線に沿った場所で強い強度が見られる。また、対角線から離れた場所にも縦方向に伸びる強い強度分布 ($1.35 < \text{Birth} < 2.0$, $4.0 < \text{Death} < 5.1$ の範囲)が見られており、ガラス形成能の高いNi₆₂Nb₃₈組成では特に強くシャープな強度となっている。このような対角線から離れた場所に出現するプロットは比較的大きいスケールの穴の存在を意味しており、これらが実際のどのような構造に起因するかを調べるのが次のステップである。

Ni₆₂Nb₃₈組成のPD1において最もピーク強度の強い場所

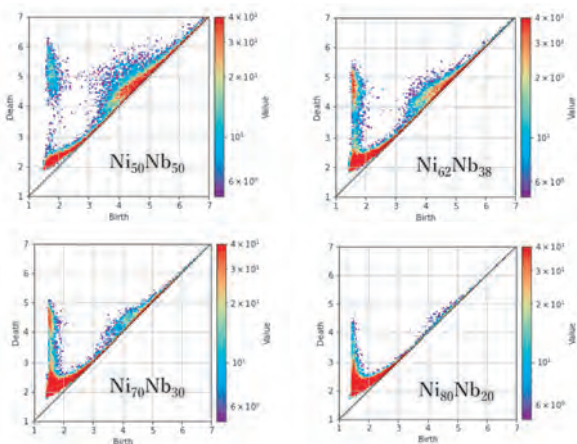


図3. 4つの異なる組成の構造モデルからNbを除去して得られたNiのみの原子配列に対して1次のPD (PD1)を計算した結果。横軸および縦軸はそれぞれbirth timeおよびdeath timeである。

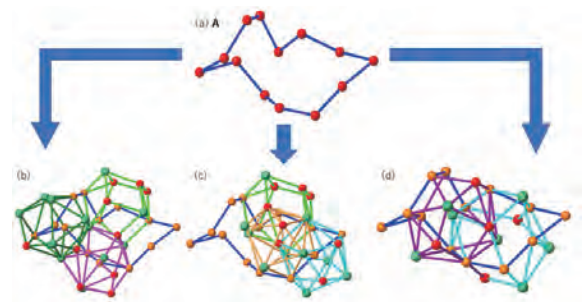


図4. ガラス形成能の高いNi₆₂Nb₃₈組成のPD1上の(1.6, 4.7)位置のプロットを生む(a) Niリング構造, (b), (c) リング構造周辺のNiを中心とした20面体構造, および (d) Nbを中心とした配位多面体構造(14~15配位)を描写したものの。

である(1.6, 4.7)のプロットを生むリング構造A, およびリングAの周辺に作られる構造を図4に示す。リング構造AはNi原子13個から成る比較的大きいサイズのリングであり、これらのNiを中心として主に20面体構造が形成されていることが明らかとなった(図4 (b) および (c))。また、このリングの中央部には2つのNb原子が存在し、それぞれ14~15の配位数である配位多面体を形成していることもわかった。これらの結果はポロノイ多面体解析と良く一致する。このようにPD1より抽出されたNi₆₂Nb₃₈に多く見られるリング構造は、中央にNbを中心とした配位多面体、その周辺にNiを中心とした20面体がお互いに入れ込んで出来た巨大な中距離秩序構造と関係していることが示唆され、このような単位が多く存在すること、ガラス形成の容易さに関係があることが期待される。

また、ここでは示していないが、Niで作られたPD2では、 $4.0 < \text{Birth} < 7.0$, $6.2 < \text{Death} < 6.8$ の範囲で変化が見られ、特にNi₆₂Nb₃₈では(5.4, 6.5)および(6.5, 6.5)の両方の場所で強いピークが見られた。特に前者に対応する構造はNiが作る短距離なケージ構造であり、PD1同様、この組成でNi原子が特徴的な幾何学配置を持つことが示唆される。このような情報は従来の配位数解析では得られないものであり、これまで議論されてきた化学的短距離秩序に対して幾何学的な観点を導入する必要があることを示している。

このようにパーシステント・ホモロジーを利用して金属ガラス構造を解析した結果、通常使われるポロノイ多面体解析などでは得られない短距離および中距離秩序構造の秩序を抽出することが可能である。このような特徴的構造の形成過程やガラス形成能との関係を今後調べる予定である。

[参考文献]

- [1] Y. Hiraoka, T. Nakamura, A. Hirata, E. G. Escobar, K. Matsue, and Y. Nishiura, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 113, 7035 (2016).
- [2] A. Hirata, T. Wada, I. Obayashi, and Y. Hiraoka, Commun. Mater. 98, 1 (2020).
- [3] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, Philos. Mag. A. 50, 45 (1984).

超音波振動を受けるCFRPクロスプライ積層板の応力解析及びトランスバースクラック発生における下限界評価

1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRPs) は比強度, 比剛性に優れており, 近年では航空機のジェットエンジンのファンブレードや風力発電ブレードなどの回転部材への利用が期待されている。これらの構造部材では耐用年数を迎えるまでに繰り返し数 10^8 回を超える超高サイクル疲労負荷を受ける。しかし, 超高サイクル域の疲労特性を評価するにあたって従来の油圧式疲労試験では莫大な時間を要する。

近年, 主に金属材料に対して行われてきた超音波疲労試験によりCFRPの疲労特性を評価する試みが行われている。超音波疲労試験では試験片の共振現象を利用し, 20kHzという高い周波数の下で応力を与えることが可能である。試験片が縦振動一次モードで共振するため従来の試験とは異なり応力が分布する。本研究では超音波振動を受けるクラックを有するCFRPクロスプライ材の応力解析を行った。併せて, トランスバースクラック形成に伴うエネルギー解放率を算出し, S-N線図におけるトランスバースクラック発生応力の下限界評価を行った。

2. 応力解析

本研究では炭素繊維及びエポキシ樹脂から構成されるクロスプライ積層板 $[0/90_6]_s$ の 90° 層にトランスバースクラックが発生した際の変分法による応力解析を行った。縦振動一次モードで共振している際の積層板の応力は式(1)として表される。

$$\sigma(x) = -EA_0 k \sin(kx) \quad (1)$$

E は弾性率, A_0 は超音波振動によって与えられる端面振幅, $k = \pi/L$, L は試験片長である。続いてクラックを有する積層板の応力解析を行う。図1に示すモデルに対して計算を行う。

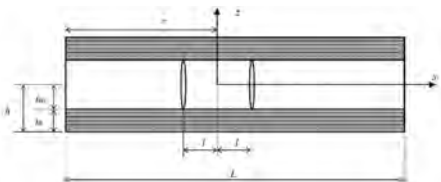


Fig. 1 Model of cracked cross-ply laminates.

t_{90} , t_0 はそれぞれ 90° 層, 0° 層の厚さ半分, b は積層板の厚さ半分, l はクラック中央からクラックまでの距離を示す。クラックの発生による応力の変化を摂動関数 $\phi(x)$ で表す。摂動関数 $\phi(x)$ を最小コンプリメンタリエネルギーの原理により計算することで応力分布を算出する。一般的に変分法においては汎関数を停留化する関数を求める。そ

のための条件としてオイラー・ラグランジュ方程式を解くことで摂動関数 $\phi(x)$ は式(2)として表される。

$$\phi(\xi) = \left(\sigma_{xx}^{90} \sin(kx) - \frac{\Delta\alpha T}{C_1} \right) \psi + \frac{\Delta\alpha T}{C_1} \quad (2)$$

ξ は x/t_{90} , $\Delta\alpha$ は $\alpha_T - \alpha_A$, α_T は幅方向の線膨張係数, α_A は長さ方向の線膨張係数, ρ は $(x-r)/t_{90}$, α , β は材料定数である。試験片長を $L = 100$ mm, 端面振幅を $A_0 = 50$ μ m, $x = 20, 50, 60, 85$ mmの位置にクラックを導入した際の応力分布の算出を行った。 90° 層応力を図2に示す。

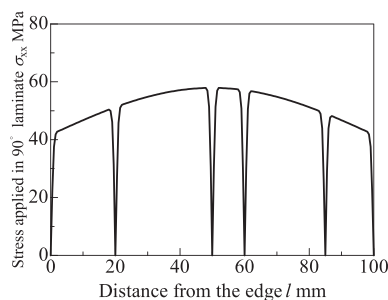


Fig. 2 Stress distribution of 90° laminates.

3. トランスバースクラック発生応力の下限界評価

エネルギー解放率は単位き裂面積当たりの系全体のポテンシャルエネルギーの減少量として表される。既存の2つのクラックの中央に新たなクラックが発生することを仮定するとエネルギー解放率は式(3)として表される。

$$G_m = \left(\frac{E_T}{E_0} \sigma_0 - \frac{\Delta\alpha T}{C_1} \right)^2 t_1 C_3 [2\chi(\rho/2) - \chi(\rho)] \quad (3)$$

σ_0 は初期応力である。過去本研究室で取得された超高サイクル域までのS-N線図から取得した, き裂密度増加率とエネルギー解放率範囲の関係を図3に示す。

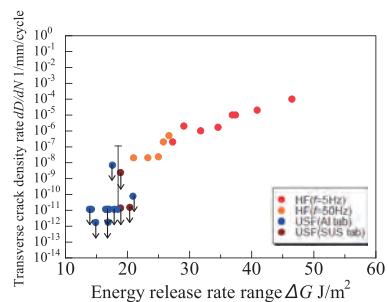


Fig. 3 Relationship between crack density growth rate and energy release rate range.

図3から, 約 17.5 J/m^2 に閾値が存在することが確認された。このエネルギー解放率範囲を応力値に変換すると44 MPaであることが確認された。つまり, 44 MPa以下においてはトランスバースクラックが発生しないことが数値的に予測できた。

熱残留応力を有する異種材接合部材におけるJ積分による層間破壊靱性評価法の確立

1. 緒言

近年、車両重量の軽量化による燃費向上が求められている。そこで、比強度、比剛性、リサイクル性に優れ、プレス成型可能な炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics: CFRTPs) を適材適所に用いた材料のマルチマテリアル化が進められている。金属とCFRTPの接合方法において、従来の接着剤接着や機械的締結は重量増加や品質管理の問題があり、新たな接合技術が求められている。これまでに、アルミニウム合金表面にナノ構造を作製し、シランカップリング処理による化学結合によって直接接合する方法を提案した。

繊維強化複合材料の層間破壊靱性評価方法として Double Cantilever Beam (DCB) 試験がASTMやJIS規格に規定されており広く用いられているが、その評価手法は線形破壊力学に基づいており、材料の塑性変形が生じるほどの強固な直接接合試験片に対しては効果的ではない。材料の弾塑性破壊を仮定した破壊靱性評価方法としてJ積分が挙げられるが、異種材料接合部材の実験の評価方法は確立されていない他、積分経路依存性があるため一般的には熱残留応力を考慮することができない。そこで、本研究では材料の弾塑性特性および熱残留応力を考慮できる理論モデルの構築と実験的評価方法の提案を目的とした。

2. 理論

J積分はき裂成長に伴うポテンシャルエネルギーの変化量であり、2次元モデルの場合式(4)で定義される。図4のようなDCB試験片をモデルとすると、境界条件から荷重Pが寄与する機械的J積分、 J_{mech} の値は、荷重Pと、荷重点のたわみ角 θ によってのみ決定される。一方で、熱残留応力による熱的エネルギー J_{ther} は接合部のみ影響を受ける。Nairnによって提案された熱残留応力を有する異種材接合試験片のエネルギー解放率導出式を参考に式(5)のように導出した。機械的および熱的エネルギーは互いに独立している。重ね合わせの原理よりこれらの合計が、熱残留応力を有する異種材接合試験片の塑性変形を考慮した層間破壊靱性である。

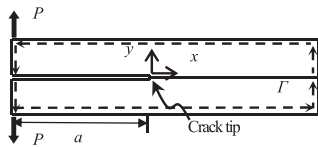


Fig. 4 Geometry of DCB specimen.

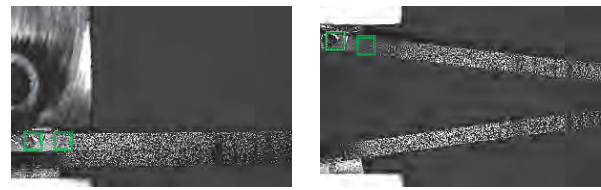
$$J = \int_{\Gamma} \left[W dy - \sigma_{ij} n_j \frac{\partial u_i}{\partial x} dS \right] \quad (4)$$

$$J = J_{mech} + J_{ther} = \frac{P(\theta_1 + \theta_2)}{B} + \frac{6hE_1^2 E_2^2 \Delta \alpha^2 \Delta T^2}{(E_1 + E_2)(E_1^2 + E_2^2 + 14E_1 E_2)} \quad (5)$$

3. 実験および破壊靱性評価

本研究では熱残留応力を有する異種材接合試験片を作製するために、アルミニウム合金A5052とMXD6を母材樹脂とするCFRTPを使用してシランカップリング処理による熱溶着を行った。接合条件は300℃、800kPaとし、試験片寸法はA5052およびCFRTPともに140mm×25mm×2mmである。また、ポリイミドフィルムによって試験片端から31mmまで予き裂を導入した。

破壊靱性試験はJIS K 7083を参考に試験速度0.5 mm/minで実施し、荷重および開口変位を取得した。荷重点のたわみ角は、図5に示すようにCCDカメラによる撮影と画像処理によって緑のマーカで示した2点間の座標取得および傾きから計算した。



(a) before the test (b) maximum opening

Fig. 5 Deflection angle measurement with a CCD camera.

4. 実験結果および考察

DCB試験から得られた荷重変位線図を基に式(2)から得られたJ積分の結果を図6に示す。J積分値は負荷荷重とともに増加する。これは、熱残留応力によるモード混合率がDCB試験によって変化することや塑性変形によって破壊過程領域が広がることでき裂進展により大きなエネルギーが必要となると考えられる。また、き裂進展開始時の臨界J積分値、 $J_{C,mech}$ に熱的エネルギーを考慮した全エネルギーを算出し、解析結果および線形破壊力学を仮定したエネルギー解放率Gとの比較を行った。実験結果から、機械的エネルギーのみを比較した場合、DCB試験は破壊靱性を過大評価していることが分かる。一方でJ積分によって得られた実験結果と解析結果は概ね良く一致していることが分かる。

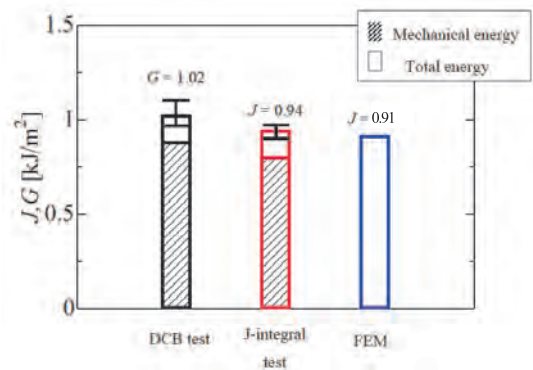


Fig. 6 Results of fracture toughness test.

柳谷隆彦研究室

c軸ジグザグ配向分極反転ScAlN薄膜共振子の耐電力性評価

1. 研究成果紹介

近年、スマートフォンのRFフィルタにはBAWデバイスが使用されている。一方で5Gでは、4Gに比べて電波の周波数が高く、より多くの基地局が必要とされ、そのため、基地局の小型化が求められている。そこで、現状の大型の誘電体共振器から、小型端末に使われるBAWデバイスへの置き換えが検討されている。しかしながら、スマートフォンでは耐電力性が1Wあれば十分なのに対して、基地局向けでは、数十W以上の耐電力性が要求される。そこで本研究では、BAWデバイスの耐電圧性の向上を目的として、分極反転ScAlN多層薄膜SMRの作製および耐電力性の評価系の構築を行った。

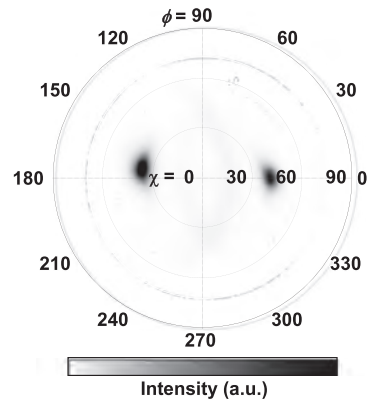


図1 音響ブラッグ反射層上分極反転ScAlN多層薄膜の極点図

2. c軸ジグザグ配向分極反転ScAlN薄膜の作製と評価

2.1 c軸ジグザグ分極反転ScAlN薄膜の成長

斜入射スパッタ法により、c軸ジグザグ分極反転ScAlN薄膜を音響ブラッグ反射層上に堆積させた。ターゲット-基板距離や基板の配置は、c軸傾斜角度が高い k'_{33} を持ちつつ k'_{33} が抑制される40-50°を目標に条件を最適化した。1回の成膜ごとに基板を面内方向に180°回転させることで、ジグザグ配向の分極反転ScAlN薄膜を成長させた。上部電極は、Al薄膜をメタルマスクを用いて、抵抗加熱蒸着により複数のサイズの電極をパターンニングした。

2.2 c軸ジグザグ分極反転ScAlN薄膜の評価

各層の傾斜角度と結晶配向性の評価のため、極点図上の $\phi = 0^\circ$ と $\phi = 180^\circ$ の2点を χ 方向に走査した。奇数層の傾斜角(χ 角)は -44° 、偶数層の傾斜角は 42° となった。また結晶配向性を表す χ スキャン半値幅は奇数層が 8.9° 、偶数層が 6.6° となった。

図1に作製したブラッグ反射層上のc軸ジグザグ分極反転ScAlN多層薄膜の(0002)面極点図を示す。奇数層のピークが $\phi = 0^\circ$ の方向に、偶数層のピークが $\phi = 180^\circ$ の方向にそれぞれ確認された。ピークの違いが異なる理由として、偶数層の方が奇数層よりも表面に近いので、X線を検出しやすかったことが考えられる。

3. 耐電力試験系

図2のような耐電力試験系を用いて、耐電力性の評価を行った。RF信号による印加電力を変化させる。試験系はHashimotoらのグループが発表したものを参考にしたもので、1ポート共振子の耐電力性を評価する試験系である。またネットワークアナライザやRF信号発生器、RFスイッチ等は、LabVIEW (National Instruments) を用いて制御した。なお本発表の耐電力試験では共振子を加熱せずに、全て室温で行っている。

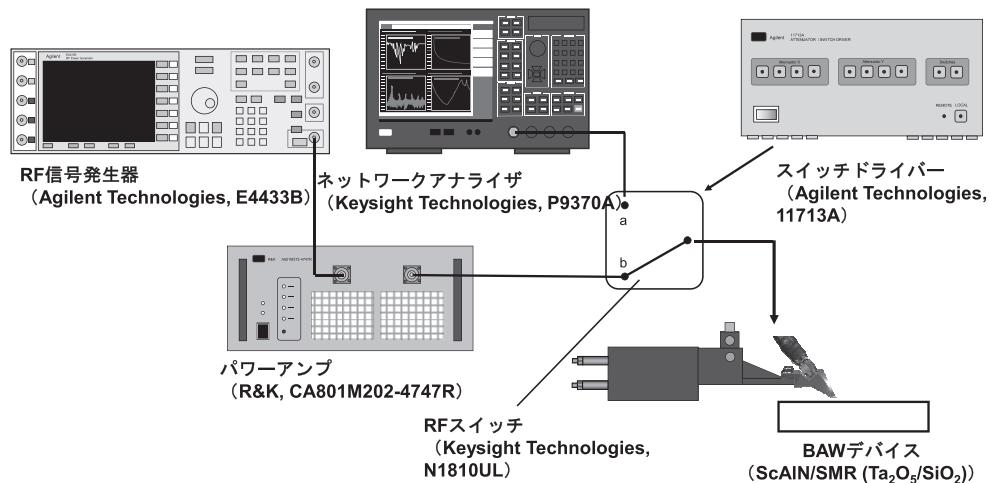


図2 耐電力試験系(1ポート)の構造図

3. 1 印加電力を変化

- ① RF 信号発生器 (Agilent Technologies, E4433B) から発生した RF 信号をパワーアンプ (R&K, CA801M202-4747R) で増幅し、共振子に 1 分間電力を印加し続ける。RF 信号の周波数は、共振子の共振周波数付近で最も電力が共振子に入る S_{11} が最小値の周波数とした。
- ② RF スイッチ (Keysight Technologies, N1810UL) で、RF 信号発生器につながれていた共振子をネットワークアナライザ (Keysight Technologies, P9370A) につなぎ替え、共振子の S_{11} 特性を測定する。
- ③ 電力を +0.5 dBm し、①に戻る。

以上の①②③を繰り返す。なお共振子の共振周波数が変化したときは、その都度印加する RF 信号の周波数もその共振周波数の変化に追従させた。

3. 2 耐電力試験の結果

図 3 が Al/単層 ScAlN/Al/SMR の耐電力試験の結果、図 4 が Al/多層 ScAlN/Al/SMR の耐電力試験の結果である。印加した RF 信号の周波数は常に共振周波数に追従し、印加電力は -1.5 dBm から 0.5 dBm ずつ上げていき 36.5 dBm になるまで続けた。

単層と多層、両方に共通して見られる変化としては、印加電力を上げるにつれて共振周波数が低周波側へシフトしていることである。単層は 28.5 dBm の電力を印加した後、多層は 31 dBm を印加した後に共振周波数が低周波側に大きくシフトしはじめた。

一方単層と多層で異なる変化としては、 S_{11} のピークの大きさが変化するかどうか、という点である。単層では周波数が低周波側へ大きくシフトしはじめるのと同時に S_{11} のピークが減少しはじめたが、多層では共振周波数が低周波側へ大きくシフトしはじめた後も、 S_{11} のピークが減少する様子は確認されなかった。

4. まとめ

RF マグネトロンスパッタ法により、音響ブラッグ反射

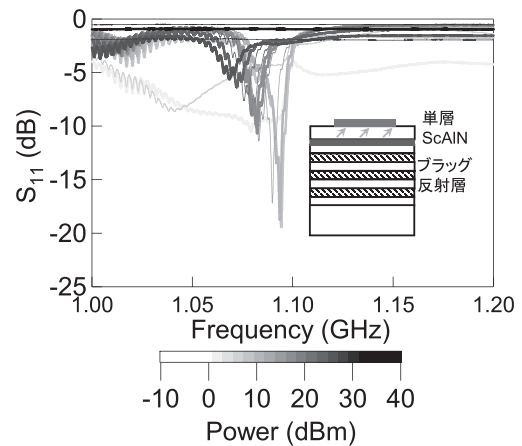


図 3 単層に電力をかけた時の S_{11} の変化

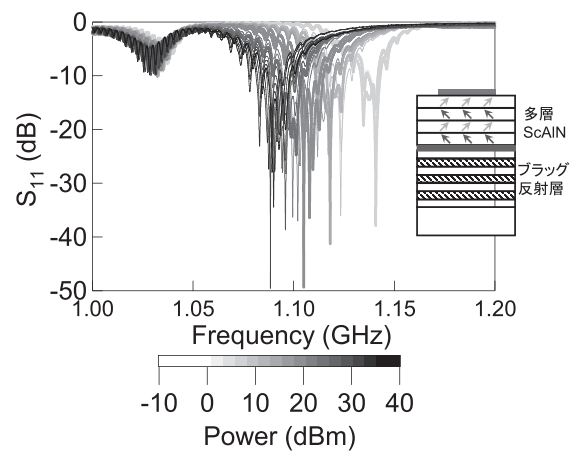


図 4 多層に電力をかけた時の S_{11} の変化

層上に分極反転 ScAlN 多層薄膜を作製した。また 1 ポート共振子の耐電力性を評価する耐電力試験系を構築し、作製した分極反転 ScAlN 薄膜の単層と多層の比較を行った。その結果、単層よりも多層の方が周波数シフトが始まる印加電力が大きいこと、単層は周波数シフトとともに S_{11} のピークが減少しはじめたが、多層では減少しないことを確認できた。

山口勉功研究室

自動車系レアメタルのリサイクル

1. はじめに

2021年度、本研究室では自動車系レアメタルのリサイクルを推進する目的で、1) EVモータからのレアアースの回収技術開発、2) 自動車排ガス浄化触媒からの白金族金属の回収、3) リチウムイオン電池からのCoとNiの回収とMnの分離、に関する基礎研究を試みている。次にその研究成果の一例を紹介する。

2. EVモータからのレアアースの回収技術開発

現在の電動車用モータ磁石のリサイクルは、製造工程内で発生する不良品モータはほぼ100%リサイクルされているが、市中からの使用済みモータからのレアアースのリサイクルは、回収と輸送のシステムが確立できていない、回収と分別のコストが高く、レアアース市況とのバランスから採算がとれないなどの理由により、実現されていない。カーボンニュートラルへ向けた取り組みとして電動車の普及が望まれる中で、電動車用モータで使用されるレアアース需要も増加することが予想され、大量に処理が可能な電動車用モータ磁石からのレアアースリサイクルの技術の開発が不可欠となっている。

電動車のモータはハウジング、ロータ（回転子）、ステータ（固定子）から構成される。ロータは強い磁力を有するため、ロータからのネオジム磁石の回収には熱消磁が欠かせない。また、現状では磁石の回収にロータの煩雑な分解工程が必要となっている。本研究室では日産自動車との共同研究により、各務記念材料技術研究所が有する100 kg溶解炉を用いた熱消磁とロータの解体が不要で、大量処理が可能なロータからのレアアース回収技術を開発した。

開発した電動車用モータからのレアアースのリサイクルのプロセスを図1に示す。この方法は電動車用モータを、ロータ、ステータとハウジングに分解し、回収されたロータを熱消磁や分解すること無く、磁石中の希土類元素を $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いて熔融酸化物（スラグ）として回収する方法である。

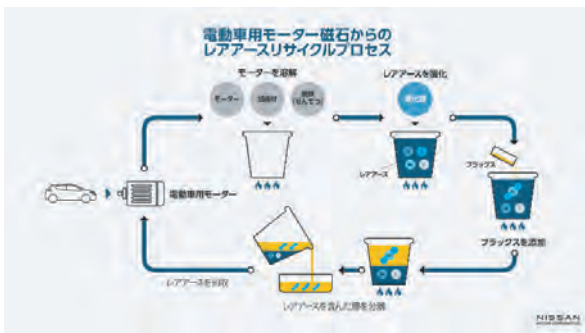


図1 電動車用モータ磁石からのレアアースリサイクル (提供 日産自動車)

ネオジム磁石を含有するロータを加炭材とともに1400℃程度で熔融する。その後、酸化鉄を加え、磁石中のレアアースを選択的に酸化物にする。レアアース酸化物は融点が高いため、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを添加し、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-RE}_x\text{O}_y$ 系 (RE: Nd, Pr, Dy, Tb) の熔融スラグとする。ロータとネオジム磁石の主成分である鉄は熔融Fe-C系合金として、スラグとFe-C系合金を密度差で分離する。熔融分離した $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-RE}_x\text{O}_y$ 系スラグを炉内から熔融状態で回収し、冷却後の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-RE}_x\text{O}_y$ 系スラグを湿式処理することにより、高純度のレアアースの複合酸化物として回収する。

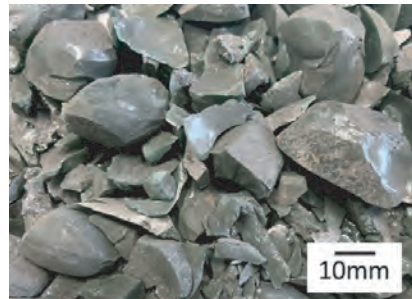


図2 ロータから回収された $\text{B}_4\text{O}_7\text{-RE}_x\text{O}_y$ 系スラグ

図2にはロータより回収された冷却後の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-RE}_x\text{O}_y$ 系スラグを示す。スラグより分離されたFe-C系合金中のレアアースは0.1mass%以下であり、レアアースはFe-C系合金に残存せずに、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-RE}_x\text{O}_y$ 系スラグに移行していた。また、図3には湿式処理により回収された複合レアアース酸化物を示す。ネオジム、プラセオジム、ジスプロシウム、テルビウムなどのレアアース酸化物の合計の濃度は99.3mass%程度である。また、熔融処理と湿式処理を通じたロータからのレアアースの理論的回収率は、97~98%程度になる。

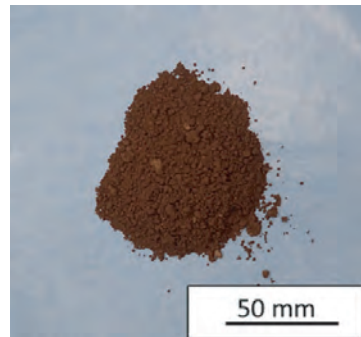


図3 ロータから回収された $\text{B}_4\text{O}_7\text{-RE}_x\text{O}_y$ 系スラグ

3. 自動車排ガス浄化触媒からの白金族金属の回収

白金族金属 (Platinum Group Metals: PGM) の生産量の約50%が自動車の排気ガス浄化触媒として利用されている。PGMは貴金属であるとともに、資源量の少なさとそ

の偏在性からリサイクルの重要性が高まっている。自動車用排ガス浄化触媒はアルミナを主成分とするコーゼライト製の構造体に白金、ロジウム、パラジウムを担持したものである。乾式法により自動車用排ガス浄化触媒中のPGMを回収する方法の一つとして、コーゼライト構造体を高温、還元性雰囲気中でCaO、SiO₂等のフラックスとPGMのコレクターメタルとして金属銅、炭素飽和鉄、金属鉛、金属ニッケル、金属銀を溶解し、Al₂O₃-CaO-SiO₂系スラグと熔融金属に分離し、PGMを熔融金属に濃縮した後、PGMを含有する金属を酸化熔錬または酸浸出してPGMを回収する方法がある。

本研究室では熔融金属のPGMに対するコレクターとしての能力を明らかにすることを目的として、炭素飽和下において鉄-銅、鉄-鉛、鉄-銀、ニッケル-銀が高温で二液相分離することを利用し、二液相分離する金属間のロジウム、パラジウム、白金、金の分配挙動を調べた。

図4に鉛直方向に切断したFe-Cu-C、Fe-Pb-C、Fe-Ag-C、Ni-Ag-C系合金試料の写真を示す。化学分析の結果より、各試料の上部にFe-CまたはNi-Cを主成分とする相が、下部にCu、PbまたはAgを主成分とする相が生成し、密度差により鉛直方向に分離していることが分かる。

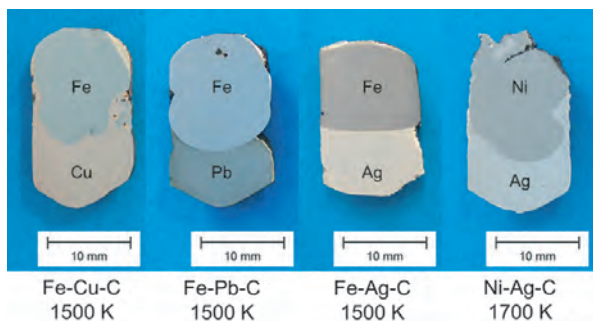


図4 炭素飽和における各種二液相分離の様子¹⁾

Fe-Cu-C、Fe-Pb-C、Fe-Ag-C、Ni-Ag-C系合金の二液相間のロジウム、パラジウム、白金、金の分配比に基づき、1500 Kにおける各コレクターメタルの回収能Aを、炭素飽和鉄を基準として算出して図5に示した。図に示されるようにRhの回収能はFe-C、Ni-C、Pb、Cu、Agの順で大きく、Pdは溶Cuに、Ptは溶Cu、Fe-CとNi-C融体に、Auは溶融Cu、Pb、Agに濃縮されやすいことが分かる。

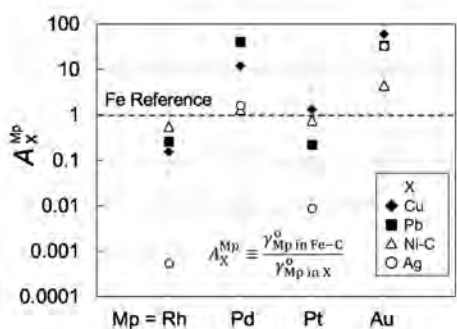


図5 ロジウム、パラジウム、白金、金に対する各種金属融体のコレクターメタル能¹⁾

4. リチウムイオン電池からのCoとNiの回収とMnの分離

リチウムイオン電池（以下、LIBという）は電動車やモバイル電子製品等の普及により急激に需要が拡大している。一方で廃棄物として発生するLIBやLIBの生産工程から発生する工程屑も増加している。廃LIBにはコバルト、ニッケル、銅、マンガン、リチウムなどの有価金属が含まれており、LIBのリサイクルプロセスの開発が望まれている。

本研究室では、還元雰囲気中で廃LIBを高温処理した場合に高価なコバルトとニッケルを優先的に溶銅中に回収し、安価なマンガンのスラグとして分離することが可能か、1450℃でマンガンを中心としたMnO-CaO-SiO₂系スラグと溶銅間を平衡させ、コバルト、ニッケル、マンガンの分配を測定し、マンガンをコバルト、ニッケルの分離に適したスラグ組成と酸素分圧の条件の決定を試みた。

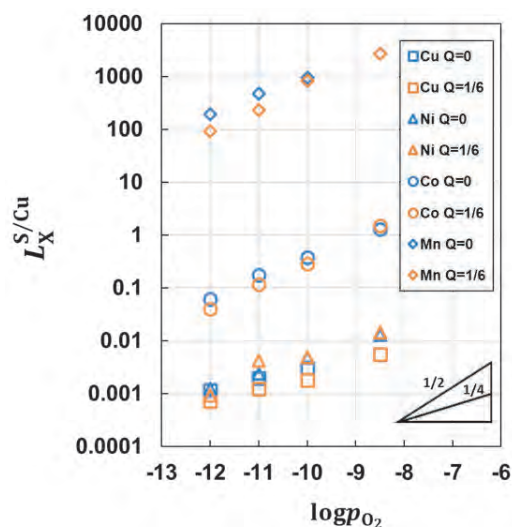


図6 MnO-CaO-SiO₂系スラグと溶銅間の各成分の分配比と酸素分圧の関係 (60 mass%MnO固定)²⁾

60 mass%MnOに固定したMnO-CaO-SiO₂系スラグと溶銅間のCo、Ni、Mn、Cuの分配比と酸素分圧の関係を図6に示す。分配比は $L = (\text{mass}\%X \text{ in slag}) / [\text{mass}\%X \text{ in Cu}]$ で求められる値である。また、図中のQは $Q = (\text{mass}\% \text{CaO}) / (\text{mass}\% \text{SiO}_2)$ で定義される塩基度を示す。Mnの分配比はいずれの酸素分圧でも $L > 100$ の値を示し、Mnはスラグへ濃縮されることが分かる。一方、コバルトとニッケルは $\log p_{\text{O}_2} = -12$ の低酸素分圧で $L < 1$ となり溶銅に濃縮されやすくなることが確認された。測定範囲においてコバルト、ニッケル、マンガンの分配に及ぼす塩基度Qの影響は小さい。これらの結果から、低酸素分圧ではマンガンをスラグ相に、コバルトとニッケルを溶銅相に分離できることが分かる。

参考文献

- 1) 村田敬, 山口勉功, 資源・素材学会資源・素材2022年度春季大会予稿集 (2022)
- 2) 岩淵高規, 山口勉功, 資源・素材学会資源・素材2021予稿集 (2021)

山本知之研究室

環境整合材料基盤技術共同研究拠点での共同研究として、1) 高輝度・長寿命希土類フリー蛍光体材料の創製と評価、2) マテリアルズインフォマティクスを用いたハイエントロピー合金の機械的特性の推定、3) 長寿命次世代太陽電池用吸光材料の創製と評価、という3つのテーマを中心に本年度の国際共同研究を推進した。以下、それぞれの概要について記す。

1) 高輝度・長寿命希土類フリー蛍光体材料の創製と評価

照明用光源として省エネルギーに貢献している白色LEDは、青色発光ダイオードと黄色蛍光体との組み合わせを基本としているが、その組み合わせのみでは色温度が高く、青白い光源となってしまう。白色LEDの色温度を下げ、更に演色性を高めるためには赤色蛍光体の併用が有効である。これまで、赤色蛍光体にはワイドギャップのホスト物質に希土類元素を微量添加したものが広く用いられてきており、高輝度な赤色蛍光体が開発されている。本研究では、価格及び供給の安定性を考慮して、希土類元素を用いない高輝度かつ高寿命な赤色蛍光体の創製と評価を目指している。本年度、タルトゥ大学、タジキスタン科学アカデミー及びタジク国立大学との国際共同研究として推進した共同研究の中から、高輝度な赤色蛍光体として実用化も進められている K_2SiF_6 にMnを添加した物質に着目し、KをRbやCsで置換した類似ホストにおけるMnの局所環境ならびに電子状態の評価を、第一原理計算を用いて行った結果[1-1]について以下に記す。計算には、平面波基底PAW法に基づくVASPコード[1-2]を用いた。 A_2SiF_6 ($A=K, Rb, Cs$)の結晶構造は、図1-1に示すような構造で、 Si^{4+} は6個の F^- イオンで囲まれた SiF_6 の正八面体の中心に位置しており、 Mn^{4+} イオンは Si^{4+} に置換してOh対称の位置に存在するものと考えられる。置換後の Mn^{4+} の局所環境について第一原理計算による評価を行ったところ、 Si^{4+} と Mn^{4+} のイオン半径の違いから、約7%程度結合距離が延びることが示唆され、EXAFSを用いた実験報告[1-3]を再現することを確認した。これらの物質につい

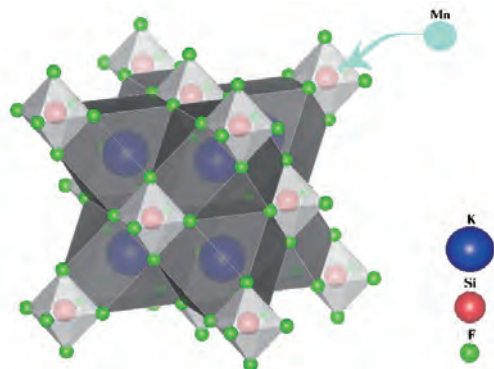


図1-1 K_2SiF_6 の結晶構造

て電子状態密度 (DOS) を計算した結果を図1-2に示す。Mnの3d軌道はOh対称場では、 t_{2g} と e_g 軌道に分裂し、それぞれ3重と2重に縮退した軌道となるが、それらの軌道が今回計算したDOSの中に明確に見てとることができる。この計算では、単一格子を1軸方向にだけ2倍に拡張した $2 \times 1 \times 1$ のスーパーセルを用いて、その中の1つのSiをMnで単純置換したモデルで計算しているため、Mnイオンは Mn^{4+} で存在していると考えられる。この状態密度図の横軸は、電子が占有されている上端のバンドを0とするように描画しているため、上向きスピン t_{2g} 軌道に3つの電子が占有されて、占有軌道の上端として0の位置に現れている。結晶場の影響を表すパラメータとして広く用いられる10 Dqは、電子が占有されている上向きスピンの t_{2g} と上向きスピンの e_g 軌道のエネルギー差で定義されており、その値がAサイトのイオン半径の違いによって線形的に変化することが確認でき、実験結果を良く再現した。(図1-3)

また、赤色発光は第一励起状態である 2E の状態から基底状態である 4A_2 への遷移で起こるものと考えられているが、一電子近似の範囲内で電子空孔による軌道緩和の影響を無視すれば、下向きスピン t_{2g} 軌道と上向きスピン t_{2g} の

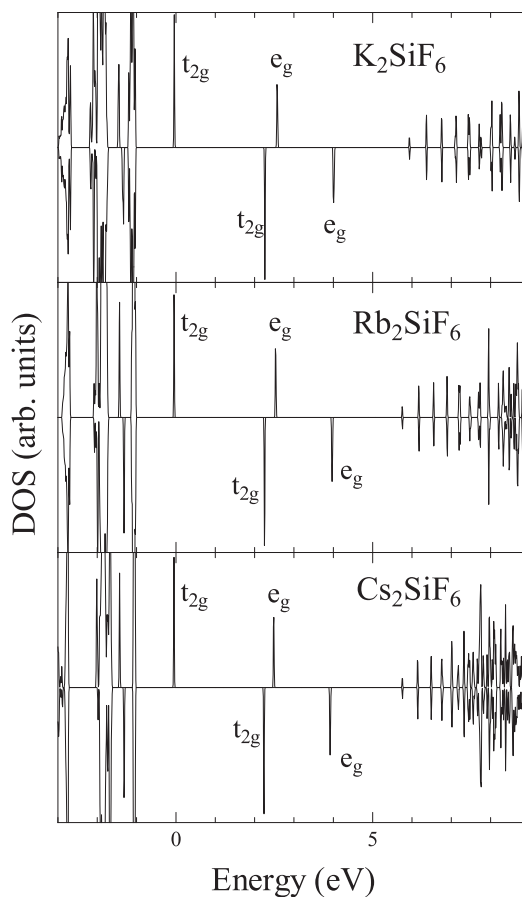


図1-2 Mnを添加した A_2SiF_6 の状態密度

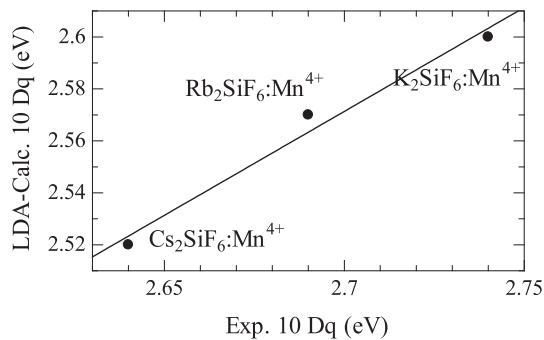


図 1-3 10Dqの実験値と計算値の比較

エネルギー差が発光エネルギーに相当する。このエネルギーについてもアルカリ金属イオンサイトのイオンの違いにより線形的に変化することが10 Dqと同様に見て取れ、実験結果の傾向を再現した。(図 1-4) ここまでの計算は、局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) を用いた一電子近似の計算によるものであり、Mn の 3d 電子間の強い相関については取り入れられていなかった。そこで、Hubbard モデルに従って、電子相関の補正項をハミルトニアンに加える LDA+U 法を適用し、補正項 U をパラメータとして 10 Dq と発光エネルギーを求めたところ、補正項 U を加えることで 10 Dq は定量的に再現することができたが、発光エネルギーについては、変化の傾向は再現できるものの定量的な再現は出来なかった。後者の不一致については、多電子効果を十分に取り入れていないことに起因しているものと考えられ、定量的な再現には更なる多電子効果を取り入れた計算が必要であることが示唆された。

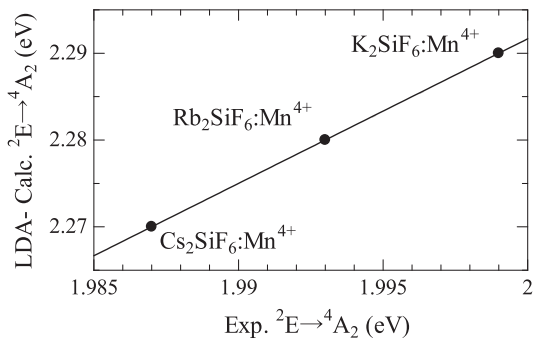


図 1-4 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 発光エネルギーの実験値と計算値の比較

2) マテリアルズインフォマティクスを用いたハイエントロピー合金の機械的特性の推定

近年、構造材料への応用を目指したハイエントロピー合金の研究が活発に進められている。その中で、多くの新構造材料が提案されているが、その名前の由来通り、ハイエントロピー合金は、5 種以上の元素が等比率に近い組成から成るものであり、その原子配列は極めて複雑なものとなっている。構造材料として重要な要素である機械的強度を議論するためには、原子レベルでの議論が必要不可欠であるが、ハイエントロピー合金においては原子配列が複雑すぎるため、第一原理計算や分子動力学計算といった原子レベルでの計算科学的アプローチが困難である。そのよう

な背景を基に、近年の発展が著しい、材料科学に情報科学的手法を適用したマテリアルズインフォマティクスをハイエントロピー合金の機械的強度の推定に用いることを目指して、本年度はベトナム国家大学ハノイ校との国際共同研究を進めた。ここでは、その共同研究の成果の一部であるハイエントロピー合金の生成相の推定に関する結果 [2-1] について以下に記す。生成相として、固溶体 (solid solution: SS)、金属間化合物 (inter metallic compound: IM)、非晶質 (amorphous: AM) の 3 つの相に分類し、組成によってどの相が現れやすいかについてサポートベクターマシンを用いた推定を行った。推定の説明変数として価電子密度、電気陰性度差、原子半径差、混合エントロピー、混合エンタルピーを用いた。サポートベクターマシンにおけるハイパーパラメータを最適化するためにベイズ最適化を用い、交差検証による評価において過去に報告のある線形回帰及びニューラルネットワークを用いた場合よりも精度の向上が確認できた。

3) 長寿命次世代太陽電池用吸光材料の創製と評価

2009年に宮坂らにより次世代太陽電池の吸光材料として図 3-1 に示すような無機骨格中に有機分子が配置したような構造を持つ有機無機ハイブリッドペロブスカイトの利用が発表され、それ以来、有機無機ハイブリッドペロブスカイトは多くの注目を集めているが、従来型の太陽電池と比べて長期耐久性が課題とされている。現在、商用化のレベルまで開発が進められているのは、MAPbI₃ (MA: メチルアンモニウム) を基にしたものであるが、MAPbI₃ は高温になると分解が進むことも長期利用において問題視されている。MA の代わりに FA (フォルムアミジン) を用いた FAPbI₃ は、高温での安定性が向上することが期待されているが、その一方で FAPbI₃ の室温における安定相はペロブスカイト構造を持たない δ 相であり、太陽電池の吸光材として適したペロブスカイト構造をもつ α または γ 相を室温で安定化させる必要がある。本研究では、FAPbI₃ において部分的に分子もしくは原子置換を行うことで、室温における安定性向上を目指した探索を行っている。一例として、FAPbI₃ の FA⁺ の一部 Cs⁺ で、また I⁻ の一部を

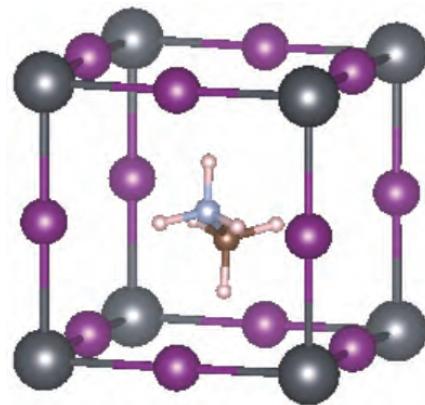


図 3-1 有機無機ハイブリッドペロブスカイト (MAPbI₃) の結晶構造

SCN⁻で置換した物質の評価結果[3-1]を示す。原料となるFAI, CsI, PbI₂, Pb(SCN)₂をγ-ブチロラクトン, ジメチルスルホキシドの混合液に溶解し, それを洗浄したガラス基板上に滴下し, スピンコーターを用いて拡散させたのち, ホットプレートで熱処理することによりFAPbI₃薄膜を成膜した。作製した薄膜については, X線回折, 紫外可視拡散反射スペクトルの測定を通して評価した。結果の一例としてFA⁺とI⁻をそれぞれCs⁺とSCN⁻で5%置換したFAPbI₃の成膜直後のX線回折測定結果を, ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) に収録されているδ-, α-FAPbI₃およびPbI₂の結晶構造から計算したパターンとの比較を図3-2に示す。成膜直後においては, FA⁺とI⁻をそれぞれ

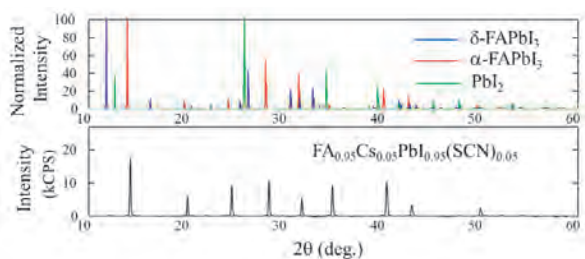


図3-2 X線回折図形の計算(上図)と実験(下図)の比較

Cs⁺とSCN⁻で5%置換したFAPbI₃は, 立方晶ペロブスカイト構造のα-FAPbI₃単相の構造であることがこの比較から確認できる。今後は, このような部分置換によって長期安定な高耐久吸光材料の創製をさらに進めて行く予定である。

References

- [1-1] M. Subhoni et al., Opt. Mater. 115 (2021) 110986.
- [1-2] G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [1-3] M. Novita et al., J. Lumin. 169 (2016) 594-600.
- [2-1] H. C. Nguyen et al., Proc. 13th of ACIHDS 2021 (2021) 155-167.
- [3-1] 清水啓伍, 2021年度早稲田大学卒論論文

謝 辞

本研究は, 早稲田大学材料技術研究所(環境整合材料基盤技術共同研究拠点)とベトナム国家大学ハノイ校(ベトナム), タルトゥ大学(エストニア), タジキスタン科学アカデミー, 国立タジク大学(タジキスタン)との共同研究として行われたものである。

吉田誠研究室

Si及びSrの共添加による車体用Al-Mg-Mn系高圧ダイカスト合金の凝固割れ感受性メカニズムの検討

1. 緒言

自動車のエンジンやパワートレイン系部品等にはADC12をはじめとしたAl-Si系合金が多く用いられてきた。しかし、Al-Si系合金は、熱処理のコストと熱処理後のひずみ矯正の問題が指摘されている。その点、Al-Mg系合金は熱処理が不要で、高延性であることから有力な候補材料となっている。しかし、Al-Mg系合金は従来のAl-Si系合金に比べて凝固割れ感受性が高いという課題がある。そのため、Al-Mg系合金における凝固割れ感受性に関する研究は現在までに多く報告されている^{1)~6)}。従来から、結晶粒微細化による凝固割れ感受性低減効果を狙う微量添加元素としてTi、B等が挙げられている。Ti、B添加による凝固割れ感受性低減効果はAl-Mg系合金においても報告されている^{1)~3)}。また、才川ら⁴⁾はAl-6%Mg-3%Si合金にSrを添加することで凝固割れ感受性が低減すると述べている。しかしながら、Al-Mg系合金においてSiを添加すると、その添加量に伴い延性が低下することが報告されている^{5)~6)}。破断伸びとして20%程度求められる自動車車体部品への適応を目標とした場合、才川らのSi量より低いSi添加量で凝固割れ感受性を低減させることが求められる。そこで昨年度以前の研究において耐力と延性についてほぼ目標値に到達しているAl-4.5%Mg-1.0%Mn合金を用いて、微量なSi、Sr、Ti、Bによる凝固割れ感受性へ及ぼす影響を系統的に調査した。その結果として、Al-Mg系合金において微量なSi、Sr、Ti、Bを添加することで凝固割れ感受性の低い合金の開発に成功した。さらに、微量添加元素であるSi、Sr、Ti、Bの最適な添加量を提案した。しかし、Si、Sr共添加による凝固割れ感受性低減効果の要因は未だ解明されていない。

そこで本研究では、Si、Sr共添加による凝固割れ感受性低減効果の要因を明らかにすることを研究目標とした。Si、Sr共添加による凝固割れ感受性低減効果の要因を明らかにするために、凝固割れ感受性を低減させた開発合金と、Srを添加していない開発合金において以下の二つの観点から調査した。

- I. 2種類の合金の半凝固状態の力学特性比較
- II. 2種類の合金の凝固組織、ポロシティ分布比較

2. 実験方法

- I. 2種類の合金の半凝固状態の力学特性比較

Sr添加による凝固割れ感受性低減効果の要因を明らかにするために、Al-4.5%Mg-1.0%Mn-0.2%Si-0.08%Ti-0.016%BをBASEとして、BASE、BASE+0.025Srの2条件(T-1、T-2)で半凝固引張試験を行った。半凝固引張試験の装置図を図1に示す。半凝固引張試験で半凝固状態の力学特性の取得を

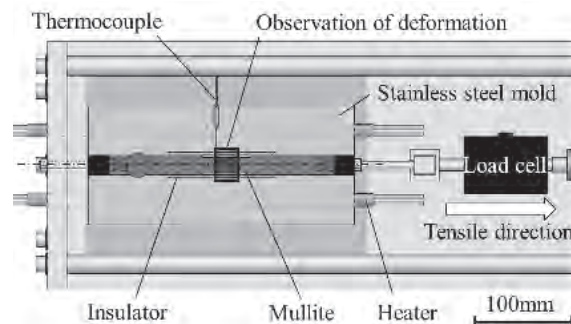


図1 半凝固引張試験装置概略図

した、ここで、溶湯内のガス量は1.0ml/100gに調製するために、アルゴンガスを用いて0.5L/minで4分間、脱ガスを行っている。

- II. 2種類の合金の凝固組織、ポロシティ分布比較

半凝固引張試験で取得した試験片を凝固割れ中心から15mmの位置で短手方向に切断し、その後、長手方向に切断した。得られた試験片を樹脂込めし、断面を研磨、琢磨し、組織の観察を行った。

3. 実験結果

- I. 2種類の合金の半凝固状態の力学特性比較

図2に半凝固引張試験で得られた荷重挙動のグラフ、図3に荷重速度のグラフを示す。ともに横軸は引張開始から

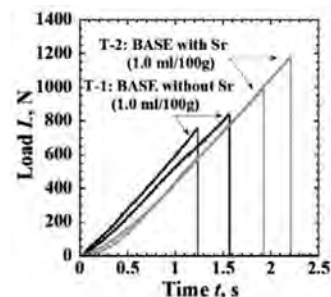


図2 荷重挙動 (1.0ml/100g)

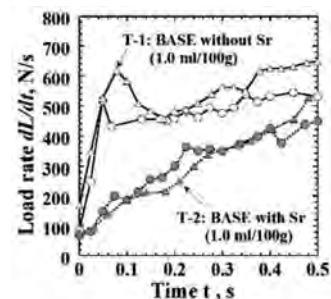


図3 荷重速度と引張時間の関係 (1.0ml/100g)

の時間を示している。Sr添加により、引張始めてから破断する間の荷重速度の時間に対する増加率が低下することが示唆された。

II. 2種類の合金の凝固組織、ポロシティ分布比較

続いて、図4に半凝固引張試験で取得した試験片断面のポロシティ数の測定結果を示す。Sr添加により、ポロシティが分散することが明らかとなった。以上の結果からSrはガスポロシティの形成に影響を及ぼす可能性があると考えられた。

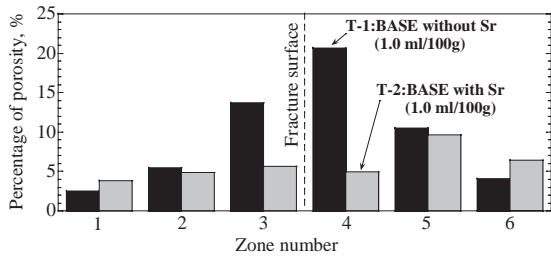


図4 ポロシティ数の測定結果 (1.0ml/100g)

4. 考察

実験結果から、Sr添加によるガスポロシティの分散が凝固割れ感受性に影響を及ぼす可能性が確認された。ここでガスポロシティの形成条件を表す式を式(1)に示す。

$$P_g + \Delta P_s \geq \frac{2\gamma}{r} + P_a + P_m \quad (1)$$

P_g : 溶湯するガスの蒸気圧, ΔP_s : 凝固収縮及び変形による圧力降下, γ : 溶湯の表面張力, r : 気孔の半径, P_a : 大気圧, P_m : 静水圧とし、従来報告をもとにを基に、Srが影響を及ぼすパラメータを検討した。Emadiら⁷⁾はSrが表面張力を低下させることでガスポロシティの早期形成を促すことを明らかにしている。本研究でも、Sr添加によりガスポロシティが発生する閾値が低下することで、ガスポロシティが各所で発生しやすくなり、分散が起きていると考えられる。ガスポロシティの分散が、引張開始直後の荷重・荷重速度増加率を抑制し、凝固割れ感受性を低減させていると考えた。本研究ではこれが凝固割れ感受性が低減するメカニズムと結論付けた。

5. 結 言

本研究では耐力と延性についてほぼ目標値に到達しているAl-4.5%Mg-1.0%Mn合金において、微量なSr, Ti, Bが凝固割れ感受性へ及ぼす影響を系統的に調査した。Sr添加による凝固割れ感受性低減効果の要因を明らかにするために、割れ性の低い開発合金と類似の割れやすいSrレス合金において半凝固引張試験における引張特性、拘束試験における歪分布・ポロシティ、固組織(二面角、粒径、晶出化合物)、凝固収縮に着目し調査を行った。実験結果として、Srを添加した合金はSrを添加していない合金に比べて引張荷重の立ち上がりが相対的に遅れること、引張始めてから破断する間の荷重速度の時間に対する増加率が低下することが分かった。さらに、半凝固引張試験の試験片を長手方向に切り出しポロシティ分布を観察すると、一定量の溶湯水素ガス量が存在する条件では、Sr添加によりポロシティが分散していることが確認された。以上の結果から、Srを添加するとガスポロシティの分布が広がることで、引張荷重の急激な立ち上がりを抑制し凝固割れ感受性を低減させていることが示唆された。今後は、凝固割れ感受性低減に寄与し、かつ、車体の要求スペックを満たす最適な水素ガス量の決定を行う必要がある。

参考文献

- 1) 福井利安: 軽金属, 18 (1968), 320-331.
- 2) S. Lin, C. Aliravci, and M. O. Pekguleryuz: Metallurgical and Materials Transactions, 38A (2007), 1056-1068.
- 3) R. Kimura, H. Hatayama, K. Shinozaki, I. Murashima, J. Asada and M. Yoshida: J. Mater. Process. Technol., 209 (2009), 210-219.
- 4) 才川清二, 青島剛士, 服部成孝, 池野進: 铸造工学, 87 (2015), 538-544.
- 5) S. Ji, D. Watson, Z. Fan, M. White: Materials Science & Engineering A, 556 (2012), 24.
- 6) H. sokawa, Iwasaki, Mabuchi, Tagata, K. Higashi: Acta mater., 47 (1999), 1859.
- 7) D. Emadi et al.; Metal. Trans. B, 24 (1993), 1055-1063.

方向性気孔を有するポーラス金属における気孔初期配置のセル壁破壊への寄与

1. 緒言

ポーラス金属は内部に多数の気孔を有するため、圧縮時に優れた衝撃吸収性を示すことが知られている¹⁾。そのため、自動車のクラッシュボックスなどへの適用が検討されている。しかしポーラス金属の多くは複雑な気孔構造を持つため、本研究は方向性気孔を有するポーラス金属を用いる。これは貫通気孔を有するため全セル壁の *in situ* 観察が可能であり、また変形が比較的単純化されモデル化にも適するという特徴がある。

衝撃吸収材料の圧縮過程においては圧縮応力が一定であることが望ましい。しかし方向性気孔においては圧縮応力急減が見られることがあり、破壊したセル壁近傍の気孔面積が大きい際に急減量も大きいことを既に明らかにした²⁾。

したがって本研究の目的は、方向性気孔を有するポーラス金属においてセル壁破壊の気孔初期配置依存性を幾何学的パラメータの寄与度によって明らかにすることである。尚、本稿は査読付き論文³⁾に掲載された成果の概略を示すものである。

2. 数値計算・解析手法

本研究では幾何学的パラメータとセル壁破壊の関係を統計的に明らかにするため、数値計算を用いたデータセットの作成を行った。有限要素法による圧縮変形挙動のシミュレーションはAbaqus/Explicit 2018 (Dassault Systèmes) を用いた。25 mm 四方の断面を基準とし、面内に直径 3 mm の気孔を 27 個ランダムに配置した。このとき気孔率は 29% である。11 種の気孔配置について圧縮ひずみ 30% まで圧縮変形を模擬し、どのセル壁において破壊が発生するかデータを取得した。また、そのうち 2 種についてはこれまでの研究²⁾ で実験的に圧縮試験を行った結果もデータセットに加えた。

11 種 13 試験片には 568 のセル壁が含まれ、個々のセル壁の幾何学的パラメータを定義し測定した。設定したパラメータは相対厚さ t/l 、角度 θ 、圧縮面からの距離 V 、左右端面からの距離 H 、上側セル壁の相対厚さと角度 t_u/l_u 、 θ_u 、下側セル壁の相対厚さと角度 t_l/l_l 、 θ_l 、の 8 つである。

これらに対して、R 3.6.3 (R Core Team) を用いた統計解析を行った。1 つはロジスティック回帰であり、各パラメータのオッズ比を求めた。もう 1 つはガウシアンカーネルサポートベクターマシンを用いた破壊発生セル壁の予測である。これによりセル壁の破壊が気孔初期配置にどの程度依存しているかを評価した。

3. 結果と考察

3. 1. 各幾何学的パラメータの寄与

ロジスティック回帰の結果から、入力した 8 のパラメータのうち 5 つのパラメータがオッズ比の 95% 信頼区間に 1 を含まず、破壊に対して有意に影響していると考えられる。その 5 つとは、相対厚さ t/l 、角度 θ 、左右端面から

の距離 H 、上側セル壁の角度 θ_u 、下側セル壁の角度 θ_l 、であった。オッズ比の値が 1 であるとは、その変数が変化しても破壊発生確率に影響しないということを示す。

ここでセル壁の相対厚さが大きな影響を持つことは材料力学的な観点から妥当に想定されるが、対象及び上下のセル壁の角度が影響するという点の特徴的である。本試験片内のセル壁同士の接続に着目し偏相関係数を算出すると、対象セル壁と上下セル壁の角度はトレードオフ関係にあることがわかった。3 つの角度に関するパラメータのオッズ比は 1 より大きいため、全体として角度を最大化するためには対象セル壁の角度が小さく、上下セル壁の角度が大きい状況が適している。すなわち、上下セル壁から加わるせん断的な変形により破壊が発生するという状況が支配的だと考えられる。また左右端面からの距離については、セル壁の拘束条件の強さが破壊に影響していると考えられる。これは試験片左右端部に位置するセル壁の場合、水平方向の拘束が弱く大変形に繋がりやすいためである。

3. 2. 破壊位置の気孔初期配置依存性

サポートベクターマシン (SVM) を用いた幾何学的パラメータからの破壊発生予測は、F1 値において約 0.7 という結果になった。この予測には、時系列の変化は一切考慮されておらず、初期状態から変形後を予測可能だろうかという検討である。予測精度が示す通り、セル壁における破壊発生有無というのは大部分が気孔初期配置に依存するものであるとわかる。依存度の推移を検討するため、圧縮ひずみ 20% 以下で発生した破壊に限っての予測も同様に SVM を用いて行った。しかしながら予測結果は同様に F1 値 0.7 程度となり、少なくとも圧縮ひずみ 20% と 30% においては気孔初期配置からの形状変化が既に影響を与えており、依存度に変化はみられないことがわかった。

4. 結言

方向性気孔を有するポーラス金属において、セル壁破壊の気孔初期配置依存性を幾何学的パラメータの寄与度によって明らかにすることを目的とし、以下を明らかにした。

－セル壁の破壊に対して有意に影響する幾何学的パラメータは相対厚さ、角度、左右端面からの距離、上側及び下側セル壁の角度の 5 つである。

－サポートベクターマシンを用いることで、気孔初期配置からセル壁の破壊を F1 値 0.7 の水準で予測可能である。

参考文献

1) L. P. Lefebvre et al.: Adv. Eng. Mater. **10** (2008) 775-87.
 2) M. Sawada et al.: Mater. Trans. **61** (2020) 1782-9.
 3) M. Sawada et al.: Mater. Today Commun. **27** (2021) 102319.

緒 言

線形流によって駆動される回転装置には、分子モーターから風車まで、さまざまなスケールのもがある。カイラル液晶における一例として、分子配向がらせん構造を有するコレステリック (Ch) 液晶に生じる Lehmann 効果が良く知られている [1]。1900年に Lehmann は、温度勾配を印加された Ch 液晶滴のテクスチャーが一方向に変化することを偏光顕微鏡観察によって発見した。このテクスチャーの変化は、滴を構成する液晶分子の重心位置移動を伴わない配向のみの回転 (純粋な「配向回転」) によるものと解釈されてきた。すなわち、温度勾配により液晶分子の重心位置移動を伴う「剛体回転」が駆動される可能性は検証されていなかった。Ch 液晶滴の Lehmann 効果はわずかな温度勾配で駆動できることから未利用熱を有効活用したマイクロモーターとしての応用も期待されているため、配向回転と剛体回転を区別し、これらを制御することは学術的意義にとどまらず、応用上も重要である。

これまでに複数のグループが、異方性流体中の流体力学的流れを測定する一般的な方法の一つである光褪色後蛍光回復法を用いて、等方 (Iso) 相中に分散した Ch 液晶滴内外の流動の検出を試みてきたが、明確な結果は得られてこなかった [2,3]。本研究では、流動場を可視化する別の方法である「粒子追跡法」[4]によって、温度勾配と平行ならせん軸を持つ滴の回転に伴う流動の検出を試みた。温度勾配とらせん軸が平行なとき、配向回転によってらせん構造が歪まないため、実験的 [2,3] にも理論的 [5,6] にも純粋な配向回転のみが駆動されると考えられてきたが、本研究では、この滴においても剛体回転が駆動されることを実験的に示した。さらに、剛体回転が駆動される理由が Ch-Iso 界面の配向規制と滴内の配向弾性にあることも明らかにした [7]。

実 験

シアノビフェニル系液晶の 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl と No. 270032 (LCC Ltd.) を 3 : 2 の重量比で混合し、ホストネマティック液晶とした。カイラルドーパントとして (S)-2-Octyl 4-[4-(Hexyloxy)benzoyloxy]benzoate を 1.7-2.8 wt% 添加し、Ch 液晶を調製した。流動を追跡するために、直径 1-2.5 μm のトレーサー粒子を加えて、poly(methyl methacrylate) をスピコートしたガラスで作製した 10 μm 厚の平行平板ガラスセルに封入した。自作の温度勾配印加装置を用いて、セル上部を加熱、セル下部を冷却し、Ch-Iso 共存相となるように温度を制御しながら温度勾配を印加した。

結果と考察

図 1 a に Iso 相に分散した Ch 液晶滴と滴表面に付着したトレーサー粒子の偏光顕微鏡観察像の連続写真を示す。滴の同心円状のテクスチャーから、ダイレクターのらせん軸は紙面 (ガラス基板) に垂直であることが分かる。上基板 (紙面手前) と下基板 (紙面奥) の温度はそれぞれ 56.0 $^{\circ}\text{C}$ 、

40.0 $^{\circ}\text{C}$ であり、らせん軸と平行な方向に 13.7 $\text{mK } \mu\text{m}^{-1}$ の温度勾配を印加した。滴の同心円状のテクスチャーは、温度勾配下において、滴中心から外側へ広がるように一定速度で一方向に変化した。これは Lehmann 効果によって液晶分子の回転運動が駆動されたためである。このとき、滴表面に付着した粒子も、滴中心軸周りを一定速度で一方向に公転した。滴のテクスチャーの時間変化から見積った滴の回転速度は $6.7 \times 10^{-1} \text{ rad s}^{-1}$ 、滴に付着した粒子の公転速度は $7.0 \times 10^{-1} \text{ rad s}^{-1}$ と一致したことから、テクスチャーの変化は滴の剛体回転によるものであることが明らかになった。さらに、図 1 b のように、2 つの滴を粒子で連結したダンベル状複合体の Lehmann 回転を駆動することにも成功した。複合体は温度勾配下において、その形状と配向構造を保ったまま一方向に回転した。この回転は明らかに、分子の重心位置移動を伴う剛体回転である。

Ch-Iso 界面における配向規制の強さを表すパラメーターである外挿長は、配向規制エネルギーと配向弾性の比で与えられる。外挿長を見積ると $\sim 1 \mu\text{m}$ となり、滴径 ($\leq 10 \mu\text{m}$) よりも十分小さいことから、界面での配向規制は強いとみなせる。一方、Lehmann 効果によるトルクと配向弾性の比で与えられる相関長は $\sim 10 \mu\text{m}$ と見積られる。相関長以下の距離では、配向弾性が支配的であり Lehmann トルクによって配向場がほとんど歪まないことを表す。本研究で観察した滴径は 10 μm 以下であったため、界面での強い配向規制と滴内の配向弾性により、滴内の配向場が固定されることで、剛体回転が駆動されたと考えられる。

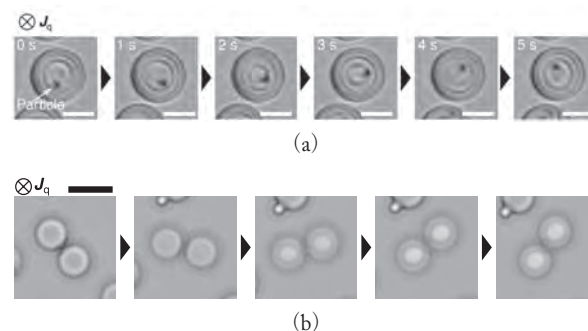


図 1 Iso 相中の (a) Ch 液晶滴と付着した粒子, (b) Ch 液晶滴と粒子のダンベル状複合体の偏光顕微鏡像. スケールバーは (a) 10 μm , (b) 20 μm を表す。スナップショットは (a) 1 秒毎, (b) 10 秒毎に撮影した。

参考文献

[1] O. Lehmann, *Ann. Phys.* **307**, 649 (1900).
 [2] J. Yoshioka et al., *Soft Matter* **10**, 5869 (2014).
 [3] G. Poy and P. Oswald, *Soft Matter* **12**, 2604 (2016).
 [4] K. Nishiyama et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 063601 (2019).
 [5] F. M. Leslie, *Proc. R. Soc. A* **307**, 359 (1968).
 [6] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
 [7] K. Nishiyama et al., *Soft Matter* **17**, 10818 (2021).

生砂型力学特性の静水圧依存性および圧密挙動を考慮したCam-Clay構成方程式の構築

1. 緒言

砂型鑄造において、鑄物に発生する変形や残留応力が問題となっている。これらの欠陥は、鑄物の熱収縮に対して砂型が及ぼす拘束力（以下、砂型反力とする）に起因して発生することが知られている。これらの欠陥の発生を冷却過程のFEM熱応力解析によって予測するため、実験や解析が世界的に行われている。片島ら¹⁾やSaadaら²⁾の研究において、生砂型の圧縮強度の静水圧依存性が示唆されている。地盤工学の分野で粘土などの粉粒体材料に用いられてきた構成式のうち、静水圧依存性を考慮可能なものの1つにCam-Clay構成式がある。本研究では、この構成式を生砂型のモデルとして構築し、FEM熱応力解析に適用した。砂型反力と鑄物収縮量の解析値について、Uenoら³⁾が測定した実測値と比較し、解析の精度を検証した。また、畑本ら⁴⁾による解析値と比較し、砂型の力学特性値の差が解析値に与える影響を調査した。

2. 実験・解析方法

構成式の構築に必要な特性値を、圧密試験と三軸圧縮試験によって求めた。図1に、試験に使用した装置の外観を示す。この装置は本研究において開発した、室温および高温で両試験を行うことが可能なものである。試験片は、ベントナイトを混合した天然ケイ砂に水を加えてCB値を38%とし、φ50×50mmに成型したものである。室温での両試験によって臨界状態直線の傾き M 、対数体積弾性率 κ 、対数体積塑性率 λ の値を求めた。Saadaらにより、圧密試験で得られる κ と λ の値が圧縮試験時に試験片に与える荷重の大きさに依存することが示唆されている。畑本らの試験では、鑄造時に砂型内に生じると推定される応力



図1 三軸圧縮・圧密試験装置外観

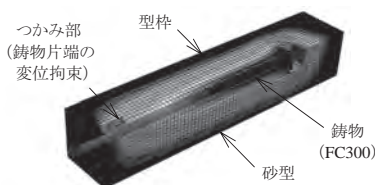


図2 FEM熱応力解析モデル

よりも高い応力が試験片に与えられた。これを改善するため、本研究では、鑄造実験において砂型内に発生する応力の大きさを考慮し、試験荷重を決定した。

熱応力解析に使用した砂型と鑄物のモデルを図2に示す。砂型の材料特性を除き、畑本らを使用したモデルと同一である。砂型には、構築したCam-Clay構成式を適用した。砂型反力と鑄物収縮量について、凝固完了時から解砕までの解析値と実測値を比較した。

3. 解析結果と考察

図3に熱応力解析によって得られた砂型反力を示す。1147℃付近の共晶凝固膨張部付近では、本研究の解析値は畑本らより実測値に近い値を示している。しかし、それより低い温度域では、本研究の砂型反力は畑本らのものより低く、実測値との乖離が大きい。本研究と畑本らの解析値に差が生じた原因として、砂型のモデルにおける初期降伏曲面の大きさ a_0 の値が影響していると考えられる。本研究のモデルは畑本らと比較して初期降伏曲面が非常に小さく、弾性域がほとんど存在しない。すなわち、本研究のモデルでは載荷開始直後から λ に従って硬化するのに対し、畑本らのモデルでは、応力とひずみの関係が κ によって決められる弾性域が存在する。降伏応力の差によって、本研究のモデルにおける砂型の強度が小さく計算されたと考えられる。実測値と解析値の乖離の原因は、解析に砂型の高温特性を反映させていないためと考えられる。高温の砂型は、水分の蒸発や粘結材の特性変化によって硬化すると考えられる。高温試験によって取得した砂型の特性値を入力することで、より実測値に近い解析値が得られる可能性がある。

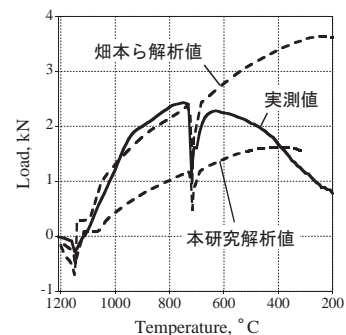


図3 砂型反力の実測値と本研究・畑本らの解析値

参考文献

- 1) 片島三朗, 松浦誠: 鑄造工学, 49 (1977) 665.
- 2) R. A. Saada *et al.*: Int. J. Plast., 12 (1996) 273.
- 3) S. Ueno *et al.*: Mater. Trans., 59 (2018) 957.
- 4) 畑本麻斗ら: 日本鑄造工学会172講演大会 (2018).

1. 緒 言

固体相と液体相の中間相である液晶相は分子の対称性を強く反映し、様々な振る舞いを示す。特にキラルな液晶相の一種であるコレステリック相は、アキラルな液晶相と比べて静的・動的双方において特異な性質を持つ。

静的な性質として、コレステリック相はバルクの平衡状態において自発的な配向ねじれを示す。このとき配向ねじれのピッチ（周期）は各物質の物性によって決定されるため、コレステリック相はその物質固有の長さスケールを持つことになる。これにより、コレステリック相は系のスケールの大小によって特有の非相似な配向構造を示すことが知られており、特にコンファイン系と呼ばれる小さな系におけるコレステリック相の配向構造は広く研究されてきた。

動的な性質として、コレステリック相は熱流や物質流などの外場を与えた非平衡状態において一方向の回転現象を示すことがある。その回転方向は物質のキラリティによって決定されること、回転速度は与えた外場の大きさに比例することなどから、回転は外場のエネルギーがコレステリック相のキラリティによって力学的な回転運動に変換されたものと考えられている。この現象は発見者の名前をとってレーマン効果と呼ばれる。

2. 背 景

コンファイン系におけるコレステリック相の配向構造について、従来はガラスなどの固体基板界面に挟まれた系において研究されてきた。固体基板界面は表面処理などによる制御が容易である一方で、不純物の付着などによる不均一性や経時変化性などが問題となる。そこで本研究では、コレステリック相と液体相の共存状態を利用し、自身の液体相（等方相）との界面を持つ「コレステリック-等方相二重層系（以下、二重層系）」を実現し、コレステリック相の配向状態の観察を行った。

また、コレステリック-等方相界面は配向に対する低摩擦性という特徴を持つため、固体基板界面の系では摩擦により起こりづらい動的現象の観察が可能となる。本研究では、温度勾配を印加した「二重層系」において、配向回転現象（レーマン効果）が観察されたことについても報告する。

3. 実験方法

実験はコレステリック相をとる液晶試料を封入した平行平板ガラスセルを自作の温度勾配印加装置に挟んで行った（図1）。高温側のガラス基板にはSiO₂を斜方蒸着し、低温側にはポリイミド系配向剤SE-4811（日産化学）を塗布すること

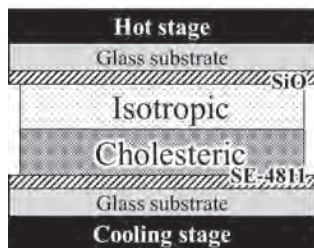


図1. 実験で用いた二重層系の模式図。

で、それぞれ等方相、コレステリック相に対する濡れ性が高くなるような界面処理を行った。これにより、セルの温度をコレステリック-等方共存相の範囲に設定すると自発的に二重層が形成される。また、温度を上下させることでコレステリック相の厚みを調整することができる。

また、観察はすべて透過型偏光顕微鏡で行った。

4. 結果・考察

まず二重層の配向構造について、コレステリック相の厚みに応じて二段階の転移が見られた（図2）。厚みが閾値より薄い場合は一様配向構造（顕微鏡像は暗視野）が、厚い場合は周期的配向構造（顕微鏡像は指紋状組織と呼ばれる特徴的な組織）が現れた。また、閾値付近では指紋状組織が渦巻状の円形ドメインとして分散的に出現した。ドメインの様子は単一渦巻状（normal）と二重渦巻状（defective）の二種類が主に観察された（図3）。

次に円形ドメインに一樣な温度勾配を印加したところ、一方向の回転運動を示すことが確認された（図3）。ドメインの回転速度は図に示すように温度勾配の大きさに対して正の依存性を示しており、この現象がコレステリック相におけるレーマン効果の一種であることが示唆された（図4）。

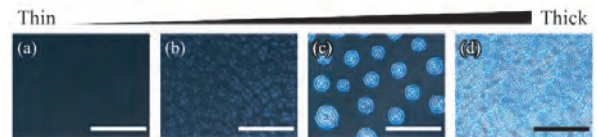


図2. 二重層におけるコレステリック相の厚みによる偏光顕微鏡像の変化。(a, b) 一様配向, (c) 円形ドメイン, (d) 指紋状組織。スケールバーは200 μmを示す。

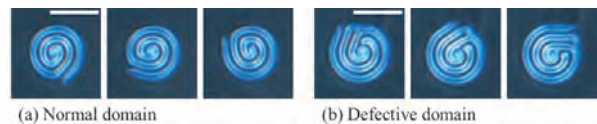


図3. (a) normalドメインと (b) defectiveドメインの偏光顕微鏡像とその一方向回転。各画像は30秒間隔で撮影されており、スケールバーは50 μmを示す。

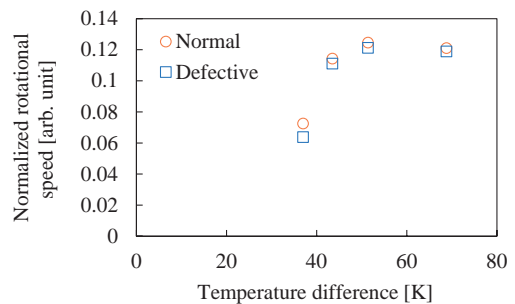


図4. ドメインの回転速度の温度勾配依存性。

【主な業績】丸山雄司, 高野俊輔, 西山活, 多辺由佳, 水平等方相界面を持つコレステリック液晶のドメイン形成とLehmann効果, 2021年日本液晶学会討論会

2021年度業績リスト

1. 受賞	52
2. 著書・論文	53

勝藤 拓郎 研究員	53
川田 宏之 研究員	53
川原田 洋 研究員	53
小山 泰正 研究員	54
下嶋 敦 研究員	54
菅原 義之 研究員	55
鈴木 進補 研究員	56
多辺 由佳 研究員	57
平田 秋彦 研究員	57
細井 厚志 研究員	58
柳谷 隆彦 研究員	58
山口 勉功 研究員	59
山本 知之 研究員	59
吉田 誠 研究員	59

(以上50音順)

1. 受賞

研究員 鈴木 進補

賞 名	授賞機関及び受賞理由
軽金属学会 関東支部 功労賞	軽金属学会 関東支部 功労賞 2022年3月4日

研究員 多辺 由佳

賞 名	授賞機関及び受賞理由
2021年度日本液晶学会業績賞	<p>受賞機関: 日本液晶学会, 受賞理由: 「空間対称性の破れが生み出す新規な液晶相と輸送現象に関する研究」</p> <p>多辺由佳氏は、液晶分子を空間的な対称性が破られた境界に拘束することで新奇な2次元液晶相を発見させ、その構造と機能の研究により世界の液晶科学をリードしてきた。特に、カイラル対称性が破れた分子を水面上に展開した2次元液晶相において、水蒸気分子の並進運動がカイラル液晶分子の回転運動を交差的に引き起こし、ダイレクターの協同的な回転として液晶分子の分子回転運動を誘起することを発見したことは世界の液晶研究に大きなインパクトを与えた。さらに、コレステリック液晶滴が温度勾配下で示す回転運動も精力的に研究しており、ミクロな分子運動とマクロな液晶状態の協同現象の研究では世界の第一人者である。さらに、氏の研究は、マイクロマシンへの応用や表面改質・物質分離等の機能が期待される単分子膜開発等、液晶の新用途を切り開く基盤研究としても価値の高いものである。以上の理由から、多辺氏の業績は日本液晶学会業績賞に値する。</p> <p>(日本液晶学会誌2021年7月号より抜粋)</p>

2. 著書・論文

研究員 勝藤 拓郎

T. Saiki, T. Yoshida, K. Akimoto, D. Indo, M. Arizono, T. Okuda, and T. Katsufuji Selection rule for the photoinduced phase transition dominated by anisotropy of strain in Ti_3O_5 Phys. Rev. B 105 (2022), 075134-1~11
K. Iwamoto, W. Sekino, S. Ito, Y. Katayama, K. Ueno, and T. Katsufuji Large Negative Magnetoresistance in $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ J. Phys. Soc. Jpn. 91 (2022), 033702-1~5
Y. Kondoh, R. Takei, T. Okuda, K. Ueno, Y. Katayama, T. Saiki, W. Sekino, T. Kajita, and T. Katsufuji Metal-insulator transition in $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Phys. Rev. B 104 (2021), 125128-1~8
T. Kajita, H. Kuwahara, S. Mori, and T. Katsufuji Superstructures arising from V trimers with orbital ordering in $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ Phys. Rev. Research 3 (2021), 033046-1~8
S. Nakamura and T. Katsufuji Examination of Charge Order in Mixed Valence Oxide LuFe_2O_4 by Mössbauer Quadrupole Effect J. Phys. Soc. Jpn. 90 (2021), 064702-1~5

研究員 川田 宏之

M. Kikuchi, K. Nakaso, A. Murata, A. Hosoi, H. Kawada Influence of covalently-bound graphene oxide on the mechanical properties of carbon fiber composite materials Diamond and Related Materials, 2021, 108730, (https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108730).
T. Watanabe, A. Itoh, T. Watanabe, T. Kizaki, M. Inaguma, A. Hosoi, H. Kawada Post-synthesis treatment improves the electrical properties of dry-spun carbon nanotube yarns Carbon, 2021, 185, 2021. 09. 022, (https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.022).
添田航平, 尾崎日向子, 久保田勇希, 宇田道正, 越坂亜希子, 細井厚志, 川田宏之 料の分子量と焼成温度が乾式紡糸 SiC 繊維の機械的特性に及ぼす影響 日本機械学会論文集, 2021, 87 (900), 21-00087 (http://doi.org/10.1299/transjsme.21-00087).
H. Ota, K. M. Jespersen, K. Saito, K. Wada, A. Hosoi, H. Kawada Effect of interfacial nanostructure on mode mixity in directly bonded carbon fiber reinforced thermoplastic laminates and aluminum alloy considering thermal residual stress Mechanical Engineering Journal, (Special Issue on Advanced Manufacturing Technology (LEM&P 2020)), 2021, 15, 4, JAMDSM0051 (https://doi.org/10.1299/jamdsm.2021jamdsm0051).
K. Saito, K. M. Jespersen, H. Ota, K. Wada, A. Hosoi, H. Kawada Fatigue delamination growth characterization of a directly bonded carbon-fiber-reinforced thermoplastic laminates and aluminum alloys with surface nanostructure using DCB test Journal of Composite Materials, 2021, 55 (22), 3131-3140 (https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/00219983211009282).
K. Harada, K. M. Jespersen, M. Shima, A. Hosoi, H. Kawada Experimental evaluation of mode I fracture toughness of dissimilar-material joints with thermal residual stresses Composites Science and Technology, (投稿中).

研究員 川原田 洋

J. Tsunoda, N. Niikura, K. Ota, A. Morishita, A. Hiraiwa, and H. Kawarada "580 V Breakdown Voltage in Vertical Diamond Trench MOSFETs with a P- -drift Layer" IEEE Electron Device Letters, 43, 1, 88-91 (Jan. 2022), (DOI:10.1109/LED.2021.3131038)
R. Alhasani, T. Yabe, Y. Iyama, A. Mohammed, N. N. Quang, H. Kawarada "Effect of Surface Charge Model in the Characterization of Two-Dimensional Hydrogenated Nanocrystalline-Diamond Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET) with Device Simulation" IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC 2021), Accepted (Oct. 15, 2021)

R. Alhasani, T. Yabe, Y. Iyama, N. Oi, S. Imanishi, Q. N. Nguyen, H. Kawarada "An Enhanced Two-Dimensional Hole Gas (2DHG) C-H Diamond with Positive Surface Charge Model for Advanced Normally-Off MOSFET Devices" Scientific Reports, Accepted (Oct. 6, 2021)
A. Hiraiwa, K. Horikawa, H. Kawarada, M. Kado, and K. Danno "Postdeposition annealing effect on atomic-layer-deposited Al ₂ O ₃ gate insulator on (001) β -Ga ₂ O ₃ " Journal of Vacuum Science & Technology B 39, 062205-1/13 (Dec 2021, Published Online: Oct 15, 2021). (DOI:10.1116/6.0001360), Selected as "Editor's Pick".
K. Kudara, S. Imanishi, A. Hiraiwa, Y. Komatsuzaki, Y. Yamaguchi, Y. Kawamura, S. Shinjo, H. Kawarada "High Output Power Density of 2DHG Diamond MOSFETs with Thick ALD-Al ₂ O ₃ " IEEE Transactions on Electron Devices, 68, 8, 3942-3949, (Aug. 2021) (DOI:10.1109/TED.2021.3086457)
J. Tsunoda, M. Iwataki, K. Horikawa, S. Amano, K. Ota, A. Hiraiwa, and H. Kawarada "Low On-Resistance (2.5 m Ω cm ²) Vertical-Type Two-Dimensional Hole Gas Diamond MOSFETs with Trench Gate Structure" IEEE Trans. Electron Devices, 68, 7, 3490-3496, (July 2021) (DOI:10.1109/TED.2021.3083568)
A. Hiraiwa, K. Horikawa, and H. Kawarada "Space-charge-controlled field emission analysis of current conduction in amorphous and crystallized atomic-layer-deposited Al ₂ O ₃ on GaN" Journal of Applied Physics 129, 195303-1/12 (18 May, 2021). (DOI:10.1063/5.0047200)
A. Morishita, S. Amano, I. Tsuyuzaki, T. Kageura, Y. Takahashi, M. Tachiki, S. Ooi, M. Takano, S. Arisawa, Y. Takano, H. Kawarada "Crystal analysis of grain boundaries in boron-doped diamond superconducting quantum interference devices operating above liquid helium temperature" Carbon. 181, 379-388 (Aug. 30, 2021) (DOI:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.097)
T. Tatsuishi, K. Kanehisa, T. Kageura, T. Sonoda, Y. Hata, K. Kawakatsu, T. Tani, S. Onoda, A. Stacey, S. Kono, H. Kawarada "Highly Aligned 2D NV Ensemble Fabrication from Nitrogen Terminated (111) Surface" Carbon. 180, 127-134 (Aug. 15, 2021) (DOI:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.057)
R. Y. Umetsu, S. Semboshi, Y. Mitsui, H. Katsui, Y. Nozaki, I. Yuitoo, T. Takeuchi, M. Saito, H. Kawarada "Microstructure, Morphology and Magnetic Property of (001)-Textured MnAlGe Films on Si/SiO ₂ Substrate" Materials Transactions, 62, 5, 680-687 (May 1, 2021) (DOI:https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020309)
J. Tsunoda, M. Iwataki, N. Oi, A. Morishita, A. Hiraiwa, H. Kawarada "(111) Vertical-Type Two-Dimensional Hole Gas Diamond MOSFETs with Hexagonal Trench Structures" Carbon, 176, 349-357, (May 2021). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.014
T. Bi, Y. Chang, W. Fei, M. Iwataki, A. Morishita, Y. Fu, N. Niikura, H. Kawarada "C-Si Bonded Two-Dimensional Hole Gas Diamond MOSFET with Normally-off Operation and Wide Temperature Range Stability" Carbon, 175, 525-533. (April 30, 2021). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.012
川原田 洋 "Ru (0001) 基板上的ダイヤモンド(111) 粒子のヘテロエピタキシャル成長" ニューダイヤモンド, 142 (37-3), 38-40 (トビックス) (July 2021)

研究員 小山 泰正

M. Takeda, H. Yamazaki, Y. Sato, M. Tanimura, Y. Inoue, Y. Koyama, and F. Munakata Journal of the Ceramic Society of Japan 130, (2022) 21-28.
菅生三月, 秦野正治, 井上靖秀, 平田秋彦, 小山泰正 日本金属学会誌 85, (2021) 399-404.

研究員 下嶋 敦

T. Watanabe, E. Yamamoto, H. Wada, A. Shimojima, and K. Kuroda Preparation of Colloidal Monodisperse Hollow Organosiloxane-Based Nanoparticles with a Double Mesoporous Shell Bull. Chem. Soc. Jpn, 94 (2021), 1602-1608.
E. Yamamoto, L. Cheng, T. Watanabe, S. Mori, A. Shimojima, H. Wada, and K. Kuroda Formation of Closed Pores in Mesoporous Silica Nanoparticles by Hydrothermal Treatment Bull. Chem. Soc. Jpn, 94 (2021), 1625-1630.

<p>M. Yatomi, M. Koike, N. Rey, Y. Murakami, S. Saito, H. Wada, A. Shimojima, D. Portehault, S. Carenco, C. Sanchez, C. Carcel, M. Wong Chi Man, and K. Kuroda Interlayer Silylation of Layered Octosilicate with Organoalkoxysilanes: Effects of Tetrabutylammonium Fluoride as a Catalyst and the Functional Groups of Silanes <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i>, 2021 (2021), 1836-1845.</p>
<p>T. Hayashi, N. Sato, H. Wada, A. Shimojima and K. Kuroda Variation of counter quaternary ammonium cations of anionic cage germanoxanes as building blocks of nanoporous materials <i>Dalton Trans.</i>, 50 (2021), 8497-8505.</p>
<p>K. Muramatsu, Y. Kuroda, A. Shimojima, and K. Kuroda Hydrolysis of Methoxylated Nickel Hydroxide Leading to Single-Layer Ni(OH)₂ Nanosheets <i>Inorg. Chem.</i>, 60 (2021), 7094-7100.</p>
<p>T. Hikino, K. Fujino, N. Sato, H. Wada, K. Kuroda, and A. Shimojima One-step Synthesis of Nanoporous Titanosiloxane-based Materials with Isolated Ti Sites Using Cage Siloxane as a Building Block <i>Chem. Lett.</i>, 50 (2021), 1643-1647.</p>
<p>S. Kodama, Y. Miyamoto, S. Itoh, T. Miyata, H. Wada, K. Kuroda, and A. Shimojima Self-Healing Lamellar Silsesquioxane Thin Films <i>ACS Appl. Polym. Mater.</i>, 3 (2021), 4118-4126.</p>
<p>N. Sato, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, and K. Kuroda Hydrogen-bonding-induced Layered Assembly of Cage Siloxanes Modified with Diisopropylsilanol Groups <i>Chem. Lett.</i>, 50 (2021), 1770-1772.</p>
<p>宮本佳明, 下嶋 敦 自己修復性層状シロキサン薄膜の設計 <i>NEW GLASS</i>, 36 (2021), 13-15.</p>

研究員 菅原 義之

<p>R. Hassandoost, A. Kotb, Z. Movafagh, M. Esmat, R. Guégan, S. Endo, W. Jevasuwan, N. Fukata, Y. Sugahara, A. Khataee, Y. Yamauchi, Y. Ide and E. Doustkhah Nanoarchitecturing Bimetallic Manganese Cobaltite Spinels for Sonocatalytic Degradation of Oxytetracycline <i>Chem. Eng. J.</i>, 431 (2022), 133851</p>
<p>R. Suzuki, T. Nagai, E. Onitsuka, N. Idota, M. Kunitake, T. Nishimi and Y. Sugahara Preparation of Water-Dispersible Janus Nanosheets from K₄Nb₆O₁₇ · 3H₂O and Their Behaviour as a Two-Dimensional Surfactant on Air-Water and Water-Toluene Interfaces <i>Dalton Trans.</i>, 51 (2022), 3625-3635</p>
<p>M. Kim, J. F. S. Fernando, J. Wang, A. K. Nanjundan, J. Na, Md. S. A. Hossain, H. Nara, D. Martin, Y. Sugahara, D. Golberg and Y. Yamauchi Efficient Lithium-Ion Storage Using a Heterostructured Porous Carbon Framework and Its <i>in situ</i> Transmission Electron Microscopy Study <i>Chem. Commun.</i>, 58 (2022), 863-866</p>
<p>T. Ito, S. Endo, Y. Sugahara, R. Tamate and R. Guégan Preparation of Biocompatible Hydrogels Reinforced by Different Nanosheets <i>RSC Adv.</i>, 12 (2022), 753-761</p>
<p>Y. Kang, B. Jiang, V. Malgras, Y. Guo, O. Cretu, K. Kimoto, A. Ashok, Z. Wan, H. Li, Y. Sugahara, Y. Yamauchi and T. Asahi Heterostructuring Mesoporous 2D Iridium Nanosheets with Amorphous Nickel Boron Oxide Layers to Improve Electrolytic Water Splitting <i>Small Methods</i>, 5 (2021), 2100679</p>
<p>R. Sato, S. Machida, M. Sohmiya, Y. Sugahara and R. Guégan Intercalation of a Cationic Cyanine Dye Assisted by Anionic Surfactants within Mg-Al Layered Double Hydroxide <i>ACS Omega</i>, 6 (2021), 23837-23845</p>
<p>Y. Yin, J. Wang, T. Li, J. P. Hill, A. Rowan, Y. Sugahara and Y. Yamauchi Nanoarchitecturing Carbon Nanodot Arrays on Zeolitic Imidazolate Framework-Derived Cobalt-Nitrogen-Doped Carbon Nanoflakes toward Oxygen Reduction Electrocatalysts <i>ACS Nano</i>, 15 (2021), 13240-13248</p>

V. Malgras, Y. Matsushita, J. Henzie, Y. Sugahara and Y. Yamauchi Free-Standing Membranes from the Chemical Exfoliation of Mesoporous Amorphous Titania Thin Film Chem. Commun., 57 (2021), 7513-7516
J. Wang, V. Malgras, Y. Sugahara and Y. Yamauchi Electrochemical Energy Storage Performance of 2D Nanoarchitected Hybrid Materials Nat. Commun., 12 (2021), 3563
J. Wang, B. Ding, X. Lu, H. Nara, Y. Sugahara and Y. Yamauchi Single Atom-Based Nanoarchitected Electrodes for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries Adv. Mater. Interfaces, 8 (2021), 2002159
S. Machida, R. Guégan and Y. Sugahara A Novel Approach to Characterization of a Relatively Unstable Intercalation Compound under Ambient Conditions: Revisiting a Kaolinite-Acetone Intercalation Compound Dalton Trans., 50 (2021), 6290-6296
S. Machida, R. Guégan and Y. Sugahara A Kaolinite-Tetrabutylphosphonium Bromide Intercalation Compound as an Effective Intermediate for Intercalation of Bulky Organophosphonium Salts Appl. Clay Sci., 206 (2021), 106038
M. Tanimura, Y. Sugahara and R. Guégan Loss of a Membrane Phase under Soft Confinement Conditions Imposed by a Porous Silica Colloids Network Colloids Surf., A, 608 (2021), 125554

研究員 鈴木 進補

K. Tominaga, I. Orikasa, M. Tomaru, T. Osada, Y. Hashimoto, Y. Inatomi, S. Suzuki Diffusion coefficient analysis method using data statistical processing to reduce interference fringe noise effects AIChE Journal, 68 (2022), e17497.
M. Shiinoki, N. Yamada, A. Tanaka, S. Suzuki Prediction of Temperature Dependence of Impurity Diffusion Coefficients in Liquid Metal Based on a Hard-Sphere Model from Measurements Using Shear Cell Technique and Stable Density Layering Metallurgical and Materials Transactions B, 53 (2022), 29-40.
I. Orikasa, T. Osada, Y. Inatomi, I. Ueno, S. Suzuki Natural convection induced by unintended horizontal temperature distribution in a narrow-closed container heated from above International Journal of Heat and Mass Transfer, 183 (2022), 122018.
M. Shiinoki, Y. Nishimura, K. Noboribayashi, S. Suzuki Suppressing Natural Convection for Self-diffusion Measurement in Liquid Pb Using Shear Cell Technique by Stable Density Layering of Isotopic Concentration Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 52 (2021), 3846-3859.
N. Date, S. Yamamoto, Y. Watanabe, H. Sato, S. Nakano, N. Sato, S. Suzuki Effects of Solidification Conditions on Grain Refinement Capacity of TiC in Directionally Solidified Ti6Al4V Alloy Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 52 (2021), 3609-3627.
T. Horie, T. Kono, Y. Kishimoto, K. Kawagishi, S. Suzuki, H. Harada The Effect of CaO-MgO Mixture on Desulfurization of Molten Ni-Base Superalloy Metallurgical and Materials Transactions B, 52 (2021), 2687-2702.
M. Sawada, D. Ichikawa, M. Borovinšek, M. Vesenjak, S. Suzuki A statistical approach to evaluate the influence of geometric parameters on fracture of the cell walls in porous aluminum alloy Materials Today Communications, 27 (2021), 102319.
S. Suematsu, T. Kishimoto, H. Sakaguchi, K. Tashima, S. Kajino, S. Gondo, S. Suzuki Inner surface roughness evolution and slip deformation of micro metal tube during hollow sinking metal 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, (2021), 282-287.
I. Orikasa, T. Odajima, K. Tominaga, S. Suzuki Machine Learning of Phase Analysis-Unwrapping Procedure for Time Series of Interference Fringe Intensity International Journal of Microgravity Science and Application, 38 (2021), p. 380401 1-23.

R. Yamatake, M. Shiinoki, Y. Kobayashi, T. Masaki, S. Suzuki Spectral Processing and Intensity Ratio Measurement Using X-ray Fluorescence Analysis in Liquid Alloys International Journal of Microgravity Science and Application, 38 (2021), p. 380303-1-13.
Y. Kobayashi, M. Shiinoki, R. Yamatake, T. Masaki, S. Suzuki Required Diffusion Time for in-situ Measurement of Diffusion Coefficients in Liquid Alloys by X-ray Fluorescence Analysis International Journal of Microgravity Science and Application, 38 (2021), p. 380302-1-20.
鈴木進補 環境対応に向けた軽量・多機能ポラス金属の製造技術開発 ぶらすとす, 4 (2021), 674-678.

研究員 多辺 由佳

K. Nishiyama, S. Bono, Y. Tabe* “Steady rigid-body rotation of cholesteric droplets and their dumbbell-shaped aggregates driven by heat flux along the helical axes” Soft Matter 17 (2021) 10818-10828. (Back Coverに選出)
S. Takei, M. Fujioka, Y. Shimada, Y. Tabe*, T. Yamamoto “Induced smectic phases composed of 5CB and EBBA mixtures: structures and dielectric property” Molecular Crystals and Liquid Crystals, published online (2021).
多辺由佳 “2次元液晶にみられる非平衡ダイナミクス” 日本液晶学会誌 第26巻1号 (2022年) p4-14.

研究員 平田 秋彦

A. Hirata Local structure analysis of amorphous materials by angstrom-beam electron diffraction Microscopy 70, (2021) 171-177.
Z. Lu, F. Zhang, D. Wei, J. Han, Y. Xia, J. Jiang, M. Zhong, A. Hirata, K. Watanabe, A. Karma, J. Erlebacher, M. Chen Vapor phase dealloying kinetics of MnZn alloys Acta Mater. 212, (2021) 116916.
Y. Wen, A. Hashimoto, A. Hirata, and H. Abe Quantitative analysis of 3D structures in metal-oxide composites Microsc. Microanal. 28 (S1), (2021) 2974-2975.
H. Nakajima, H. Tsukasaki, J. Ding, T. Kimura, T. Nakano, A. Nasu, A. Hirata, A. Sakuda, A. Hayashi, S. Mori Crystallization behaviors in superionic conductor Na ₃ PS ₄ J. Power Sources 511, (2021) 230444.
S. Kohara, M. Shiga, Y. Onodera, H. Masai, A. Hirata, M. Murakami, T. Morishita, K. Kimura, K. Hayashi Relationship between diffraction peak, network topology, and amorphous-forming ability in silicon and silica Sci. Rep. 11, (2021) 1-11.
Y. Wen, H. Abe, A. Hirata, and A. Hashimoto Correlation between the Charge-Transport Properties and the 3D-Phase Connectivities in Patterned Pt/CeO ₂ Nanostructured Composites: Implications for Solid-Oxide Fuel Cells ACS Appl. Nano Mater. 4, (2021) 13602-13611.
H. Naganuma, M. Nishijima, H. Adachi, M. Uemoto, H. Shinya, S. Yasui, H. Morioka, A. Hirata, F. Godel, M. Martin, B. Dlubak, P. Seneor, and K. Amemiya Unveiling a Chemisorbed Crystallographically Heterogeneous Graphene/L1 ₀ -FePd Interface with a Robust and Perpendicular Orbital Moment ACS Nano 16, (2022) 4139-4151.
菅生三月, 秦野正治, 井上靖秀, 平田秋彦, 小山泰正 光輝焼鈍したAl添加18%Cr鋼に生成した酸化皮膜の特徴 日本金属学会誌 85, (2021) 399-404.

研究員 細井 厚志

M. Kikuchi, K. Nakaso, A. Murata, A. Hosoi, H. Kawada Influence of covalently-bound graphene oxide on the mechanical properties of carbon fiber composite materials Diamond and Related Materials, 121 (2022), 108730
T. Watanabe, A. Itoh, T. Watanabe, T. Kizaki, M. Inaguma, A. Hosoi, H. Kawada Post-synthesis treatment improves the electrical properties of dry-spun carbon nanotube yarns Carbon, 185 (2021), 314-323
添田航平, 尾寄日向子, 久保田勇希, 宇田道正, 越坂亜希子, 細井厚志, 川田宏之 原料の分子量と焼成温度が乾式紡糸 SiC 繊維の機械的特性に及ぼす影響 日本機械学会論文集, 87 (2021), p. 21-00087
H. Ota, K. M. Jespersen, K. Saito, K. Wada, A. Hosoi, H. Kawada Effect of interfacial nanostructure on mode mixity in directly bonded carbon fiber reinforced thermoplastic laminates and aluminum alloy considering thermal residual stress Mechanical Engineering Journal, 15 (2021), JAMDSM0051
K. Saito, K. M. Jespersen, H. Ota, K. Wada, A. Hosoi, H. Kawada Fatigue delamination growth characterization of a directly bonded carbon-fiber-reinforced thermoplastic laminates and aluminum alloys with surface nanostructure using DCB test Journal of Composite Materials, 55 (2021), 3131-3140
細井厚志 「ナノ界面接合技術による AI/樹脂, CFRP の接合メカニズムと強度評価」, 接着・接合の支配要因と最適化技術 S&T 出版, 2021年, 第 4 章, pp. 252-256

研究員 柳谷 隆彦

T. Tominaga, S. Takayanagi and T. Yanagitani “c-Axis-tilted ScAlN films grown on silicon substrates for surface acoustic wave devices” Jpn. J. Appl. Phys. (2022).
T. Tominaga, S. Takayanagi and T. Yanagitani “Negative-ion bombardment increases during low-pressure sputtering deposition and their effects on the crystallinities and piezoelectric properties of scandium aluminum nitride films” J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 55, pp. 105306 (2021).
【Editor’s Pick】 C. Masamune, and T. Yanagitani “Ion-beam-induced in-plane a-axis oriented (0001) AlN and ScAlN thin film BAW resonators” AIP Advances vol. 11 no. 12, pp. 125215 (2021).
S. Kinoshita and T. Yanagitani “Bulk acoustic wave transformer based on the combination of the high- ϵ epitaxial PbTiO ₃ and low- ϵ ScAlN thin films” Appl. Phys. Lett., vol. 118, pp. 212901 (2021).
Y. Shimizu, K. Kondo, and T. Yanagitani “Comparison of the kt ₂ Extraction Methods of Piezoelectric Films in Film/Substrate Structure and Self Standing Film Structure” Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-4, (2021).
N. Ishii, K. Kondo, and T. Yanagitani “A Method for Evaluating Acoustic Bragg Reflector by Ultrasonic Microscope” Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-4, (2021).
Y. Miho, and T. Yanagitani “Detection of Protein Binding by Shear Mode Ultrasonic Reflection Coefficients Using c-Axis Tilted ScAlN Film Above 100MHz” Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-4, (2021).
T. Tominaga, S. Takayanagi, and T. Yanagitani “c-Axis-Tilted ScAlN Film on Silicon Substrate for Surface Acoustic Wave Device” Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-4, (2021).
Y. Koike, J. Jia, M. Suzuki, and T. Yanagitani “Experimental and Theoretical Investigation of kt ₂ and Velocity in YbGaN Films by DFT” Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-3, (2021).

H. Kishi, S. Kobayashi, and T. Yanagitani
"GHz BAW Piezoelectric Transformers for Passive Voltage Amplification Using the Epitaxial ZnO Thin Films"
Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-4, (2021).

研究員 山口 勉功

関 豪介, 村田 敬, 山口勉功
1573 Kにおける FeO_x - SiO_2 系スラグの銀の溶解度と酸化銀の活量係数に及ぼす銅の影響
環境資源工学, 68 (2) (2021), 70-76

和田浩樹, 荒井誠也, 小川和宏, 山口勉功
高温における Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬2元系の相関係とネオジム磁石のリサイクルへの応用
日本金属学会誌, 85 (9) (2021), 359-365

T. Murata, K. Yamaguchi
Recovery of palladium and platinum particles suspended in the Al_2O_3 - CaO - SiO_2 slag using copper-based extractants at 1723 K
Materials Transactions, 62 (10) (2021), 1495-1501

山口勉功
平衡論に基づいた非鉄金属製錬の理解
金属, 91 (2021), 813-822

山口勉功
乾式プロセス
佐藤修彰・柴田浩幸・柴田悦郎 編, (内田老鶴圃, 東京, 2021), pp.11-19

山口勉功
次世代EV/HEVモータの高出力化と関連材料の開発
(技術情報協会, 東京, 2022), pp.364-368

研究員 山本 知之

M. Subhoni U. Zafari, C.-G. Ma, A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. Cohen, M. G. Brik, M. Piasecki, T. Yamamoto
Influence of Isostatic Pressure on the Elastic and Electronic Properties of $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$
Materials 15 (2022) 613.

M. Sagayama, M. Subhoni U. Zafari, A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. Cohen, M. G. Brik, T. Yamamoto
Theoretical and Experimental Investigations of Mn^{4+} Site Occupation in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$
ECS J. Solid State Sci. Tech. 10 (2021) 076004.

Y. Miyazawa, G. Kim, A. Ishii, M. Ikegami, T. Miyasaka, Y. Suzuki, T. Yamamoto, T. Ohshima, S. Kanaya, H. Toyota, K. Hirose
Evaluation of Damage Coefficient for Minority-Carrier Diffusion Length of Triple-Cation Perovskite Solar Cells under 1-MeV
Electron Irradiation for Space Applications
J. Phys. Chem. C 125 (2021) 13131-13137.

K. Tarui, T. Oomori, Y. Ito, and T. Yamamoto
Origin of room-temperature ferromagnetism in Co-doped CeO_2
Physica B 619 (2021) 413158.

D. D. Nematov, A. S. Burhonzoda, M. A. Khusenov, Kh. T. Kholmurodov, and T. Yamamoto
First principles analysis of crystal structure, electronic and optical properties of $\text{CsSn}_{1-x}\text{Br}_x$ perovskite for photoelectric applications
J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 15 (2021) 532-536.

H. C. Nguyen, M. Kubo, V. H. Le, and T. Yamamoto
Phase Prediction of Multi-principal Element Alloys Using Support Vector Machine and Bayesian Optimization
Proc. 13th Asian Conference on Intelligent Information and Database Systems (ACIIDS 2021) (2021) 155-167.

研究員 吉田 誠

M. K. Faiz, K. Uehara, T. Nakajima, T. Kanno, Y. Hiramoto, T. Miyashita, T. Okane and M. Yoshida
Effect of Sand Mold Constraint on Warpage Deformation of Lamellar Graphite Gray Cast Iron and Prediction by Elastoplastic-Creep Finite Element Analysis
Journal of Materials Engineering and Performance, 30 (2021), No. 6, 4669-4680.

<p>Y. Nagata, R. Onizawa, M. Someya, H. Kotaki, R. Takai, M. Ebata, T. Okane, M. K. Faiz and M. Yoshida Measurement of viscous properties on Al-5mass%Mg alloy in semi-solid state by tensile test with high-frequency induction heating Journal of Japan Institute of Light Metals, 71 (2021), No. 2, 112-120.</p>
<p>Y. Nagata, R. Takai, T. Okane, M. K. Faiz and M. Yoshida Influence of solid cohesion on viscous properties in Norton law for aluminum alloys during partial solidification Materials Science and Engineering A, 832 (2022), 1-11.</p>
<p>Y. Nagata, K. Kato, T. Shishido, K. Moizumi, H. Kambe, N. Oshiro, S. Kitaoka and M. Yoshida Influence of Both Amount of Hydrogen Gas Content and Addition of Sr, Ti, and B on Hot-Tearing of Non-Heat Treatment Al-4.5Mg-1.0Mn Based Die Casting Alloy J.JFS, 93 (2021), 400-403.</p>
<p>Y. Nagata, K. Kato, K. Hayashi, H. Kambe, N. Oshiro, S. Kitaoka and M. Yoshida Influence of Both Amount of Die Lubricant and Addition Amount of Ti, B, and Sr on Hot Tearing of an Automotive Body Parts Applied for Non-Heat Treatment Al-4.5Mg-1.0Mn Based Die Casting Alloy J.JFS, 93 (2021), 404-407.</p>
<p>Y. Nagata, S. Aida, R. Fujimoto, K. Hayashi, H. Kambe, N. Oshiro, S. Kitaoka and M. Yoshida Mechanical Properties of Strut Housing as a Large Automotive Body Parts Applied for Non-Heat Treatment Al-4.5Mg-1.0Mn Based Die Casting Alloy J.JFS, 93 (2021), 408-413.</p>

2021年度業績リスト

3. 講演・発表	62
勝藤 拓郎 研究員	62
川田 宏之 研究員	62
川原田 洋 研究員	64
小林 正和 研究員	66
下嶋 敦 研究員	67
菅原 義之 研究員	69
鈴木 進補 研究員	70
多辺 由佳 研究員	71
平田 秋彦 研究員	71
細井 厚志 研究員	72
柳谷 隆彦 研究員	73
山口 勉功 研究員	76
山本 知之 研究員	76

(以上50音順)

3. 講演・発表

研究員 勝藤 拓郎

遷移金属モノオキサイド単結晶の作製と物性 日本物理学会 2021年秋季大会, 2021.9.20, 一般
Ti ₃ O ₅ 単結晶における光誘起相転移の面方向と偏光依存性 日本物理学会 2021年秋季大会, 2021.9.20, 一般
放射光X線非弾性散乱を用いたFeV ₂ O ₄ の低温相におけるフォノン分散の観測 日本物理学会 2021年秋季大会, 2021.9.20, 一般
Ba _{3-x} Eu _x Nb ₅ O ₁₅ における巨大磁気抵抗 日本物理学会 2021年秋季大会, 2021.9.20, 一般
2次元磁性体La ₅ Mo ₄ O ₁₆ における面内磁場でのメタ磁性転移 日本物理学会 2021年秋季大会, 2021.9.21, 一般
Fe ₂ Mo ₃ O ₈ における局所的・動的ヤーン・テラー効果 日本物理学会 2021年秋季大会, 2021.9.23, 一般
三重縮退点を有するPtBi ₂ における輸送特性 日本物理学会 第77回年次大会, 2022.3.15, 一般
d-f結合系Ba _{3-x} R _x Nb ₅ O ₁₅ (R=希土類)の物性 日本物理学会 第77回年次大会, 2022.3.16, 一般
Ba _{1-x} Sr _x V ₁₃ O ₁₈ の相転移ダイナミクス 日本物理学会 第77回年次大会, 2022.3.16, 一般
BaV ₁₃ O ₁₈ の軌道整列へのNb置換効果 日本物理学会 第77回年次大会, 2022.3.16, 一般

研究員 川田 宏之

T. Watanabe, T. Watanabe, T. Kizaki, M. Inaguma, A. Hosoi, H. Kawada Electrical property enhancement of dry-spun carbon nanotube yarns by combination of post-synthesis treatment ASME 2021 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE), Paper No. IMECE 2021-76760, Online, 1-5/11/2021.
K. Harada, K. M. Jespersen, M. Shima, A. Hosoi, H. Kawada Evaluation of fracture toughness of thermally welded joints by removal of thermal residual stress 1st Virtual ESIS TC4 Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives, Paper No. 247, Virtual Conference, Online & On-demand, 28-29/9/2021.
T. Miyakoshi, T. Atsumi, K. Kosugi, A. Hosoi, T. Tsuda, Y. Shimamura, H. Kawada Evaluation of transverse crack initiation of cross-ply CFRP laminates by using ultrasonic fatigue testing the 8th International Conference on Very High Cycle Fatigue (VHCF 8), Paper No. 3B03, Hokkaido, Japan, 5-9/7/2021, (Online & On-demand).
A. Hosoi, K. Saito, H. Ota, K. M. Jespersen, H. Kawada Effect of interfacial nanostructure on fatigue delamination growth in dissimilar joining of CFRTP laminates and aluminum alloys the 8th International Conference on Fatigue of Composites (ICFC 8), 23-25/6/2021, on line.
M. Kikuchi, T. Komukai, M. Onizuka, H. Kawada, A. Hosi Mechanical properties of CNT/CF composite fabricated by new coating method The 6th Asian Symposium on Materials and Processing (ASMP 2022), 26/1/2022.
遠藤翔太, 生田悠悟, 渡辺 匠, 國友 晃, 細井厚志, 川田宏之 「乾式紡糸CNT糸の高強度化に向けた高密度化処理方法の検討」 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022年3月7-9日.
青木喬寛, 加賀紀彦, 片岡央尚, 平田雅俊, 半澤健太郎, 樽谷泰典, 細井厚志, 川田宏之 「エラストマー分散強化CFRTPの落錘衝撃解析手法の確立と衝撃吸収メカニズムの解明」 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), オンライン, 2022年3月7-9日.

池本 格, 橘 孝明, 杉浦直樹, 林 崇寛, 細井厚志, 川田宏之 「太径たん祖繊維強化一方向CFRP積層板の静的圧縮強度の評価」 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2021年3月7-9日.
松本陸央, 竹本 航, 染宮聖人, 平山紀夫, 細井厚志, 川田宏之 「繊維体積含有率の影響を考慮した繊維/樹脂界面せん断強度の定量的評価」 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022年3月7-9日.
渡辺 匠, 一葉和真, 小堀 啓, 志水利彰, 細井厚志, 川田宏之 「 π ブリッジングによる高導電性CNT無熱糸の作製および電気特性に及ぼす欠陥・界面構造の解析評価」 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022年3月7-9日.
添田航平, 内田若菜, 久保田勇希, 宇田道正, 青木卓哉, 細井厚志, 川田宏之 「膜沸騰法によって作製されたSiC/SiC複合材料における層構造マトリックス形成メカニズムの解明」 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 大阪, 2022年3月7-9日.
西 祐樹, 伊藤真治, 細井厚志, 関川貴洋 (三菱重工航空エンジン), 川田宏之 「超音波疲労試験による層間強化擬似等方CFRP積層板の超高サイクル疲労特性評価」 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 大阪, 2022年3月7-9日.
生田悠悟, 十河和嘉, 久司成輝, 遠藤翔太, 高橋和彦, 井上寛隆, 林 靖彦, 細井厚志, 川田宏之 「紡績性を有するCNTの薄層・細径化がCNT糸の機械的特性に及ぼす影響」 第29回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P 2021) 講演予稿集, pp. 231-235, (オンライン), 2021年11月18-19日.
奥野一聖, 大坪光季, 細井厚志, 櫻井貴哉, 山磨敏夫, 川田宏之 「厚肉CFRP積層板の3点曲げ静的・疲労強度特性及びその損傷進展挙動に及ぼす支点間距離/厚さ比の影響」 第29回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P 2021) 講演予稿集, pp. 276-280, (オンライン), 2021年11月18日-19日.
松永光広, 朴 敏泰, 細井厚志, 川田宏之 「熱酸化法によるCuOナノワイヤ生成に及ぼす基板表面の結晶粒径及び引張応力の影響」 日本機械学会 第29回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P 2021) 講演予稿集, pp. 578-582, オンライン, 2021年11月18-19日.
島 桃花, 齊藤 慧, 細井厚志, 川田宏之 「Post-stretch処理によるアルミニウム合金とCFRTPの異種接合体における熱残留応力低減及びその力学的特性評価」 65th FRP CON-EX 2021 (オンライン), 2021年11月15-16日.
松本陸央, 竹本 航, 細井厚志, 川田宏之 「複合材料における繊維/樹脂界面せん断強度測定に用いる供試体の成型」 65th FRP CON-EX 2021 (オンライン), 2021年11月15-16日.
板倉 豪, 江藤和也, 杉山哲也, 西野晶祐, 川田宏之 「現場重合型フェノキシ樹脂を母材とするCFRTP積層板の動的物性値を考慮した衝撃解析」 65th FRP CON-EX 2021 (オンライン), 2021年11月15-16日.
小菅祥太郎, 水野裕太, 三浦駿樹シヨーン, 細井厚志, 杉浦直樹, 林 崇寛, 川田宏之 「CF/PEEK積層板の疲労寿命特性に及ぼす繊維/樹脂界面特性の影響」 65th FRP CON-EX 2021 (オンライン), 2021年11月15-16日.
伊藤真治, 細井厚志, 川田宏之 「超音波振動を受けるクラックを有するクロスプライCFRP積層板の変分法による応力解析」 日本機械学会 2021年度M&M, オンライン, 2021年9月15-16日.
青木喬寛, 加賀紀彦, 片岡央尚, 平田雅俊, 半澤健太郎, 樽谷泰典, 細井厚志, 川田宏之 「エラストマー分散層を有するCFRTPの落錘衝撃破壊に関する有限要素解析」 日本機械学会 M&M 2021 材料力学カンファレンス, オンライン, 2021年9月16日.
島 桃花, 細井厚志, 川田宏之 「CFRTP積層板/アルミニウム合金異種接合体における純モードI層間破壊靱性評価及び界面ナノ構造の影響」 公益社団法人自動車技術会 2021春季大会学生ポスターセッション, 第2部9番, (オンライン), 2021年5月27-28日.
會澤 諒, 細井厚志, 川田宏之 「平織CFRTP/アルミニウムFMLのホットプレス成形性に及ぼす異種接合表面処理条件の影響」 公益社団法人自動車技術会 2021年春季大会学生ポスターセッション, (オンライン), 2021年5月27-28日.

<p>A. Reem, T. Yabe, Y. Iyama, M. A. Quang N. Nguyen, H. Kawarada “Effect of Surface Charge Model in the Characterization of Two-dimensional Hydrogenated Nanocrystalline-diamond Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET) with Device Simulation” 16th IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference NMDC 2021, Dec. 12-15, 2021 (Oral, Dec. 15, 2021)</p>
<p>K. Hayasaka, K. Kanehisa, T. Tatsuishi, Y. Saito, Y. Ueda, K. Ootani, T. Tanii, S. Onoda, J. Isoya, S. Enomoto, S. Kono, H. Kawarada “Fabrication of High-Density NV Ensemble Using Vacancies Created by Transmission Electron Microscope” 2021 Virtual MRS Fall Meeting & Exhibit, Virtual Conference, Dec. 6-8, 2021 (Oral, Dec. 6, 2021, Best Student Oral Presentation Award)</p>
<p>F. Asai, K. Kudara, M. Arai, Y. Suzuki, A. Hiraiwa, H. Kawarada “Lowest contact resistance for high drain current density > 1 A/mm at Diamond MOSFETs with heavily boron-doped source and drain” 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov 29-Dec 2, 2021. (Oral, Nov. 30, 2021)</p>
<p>Y. Nameki, T. Bi, W. Fei, J. Tsunoda, N. Niikura, A. Hiraiwa, H. Kawarada “C-Si Bonded 2DHG Diamond MOSFETs – Improvement of Interface Characteristics by Thin Gate Insulating Film” 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 29-Dec. 2, 2021. (Oral, Nov. 30, 2021)</p>
<p>H. Sato, T. Takarada, S. Kawaguchi, Y. H. Chang, H. Kawarada “Propagation Characteristics for Seawater Wireless Communication up to 25 m of Transmission Distance by Utilizing Diamond Solution Gate FET” 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 29-Dec. 2, 2021. (Oral, Nov. 30, 2021, Best Student Oral Presentation Award)</p>
<p>K. Ota, J. Tsunoda, N. Niikura, A. Morishita, A. Hiraiwa, H. Kawarada “High Voltage (-580 V) Vertical- Diamond MOSFET by 2DHG Channel and Implementing p--Drift Layer” 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 29-Dec. 2, 2021 (Oral, Nov. 30 2021)</p>
<p>H. Kawarada “Prospects for complementary high speed power inverters by wide bandgap semiconductors: Role of recent development of high frequency diamond power p-FETs” 日台半導体先端技術シンポジウム, Institute for Information Industry (Taiwan), Virtual Conference, Nov. 30, 2021 (Invited)</p>
<p>H. Kawarada “Complementary power inverters using wide bandgap semiconductors for noise-free motorized society” International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Virtual Conference, Nov. 5, 2021 (Invited)</p>
<p>X. Zhu, T. Bi, Y. Fu, Y. Chang, J. Liu, C. Li, H. Kawarada “C-Si interface on (111) diamond MOSFET with excellent normally-off operation” 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021), All-Virtual Conference, Sept. 6-9, 2021 (Oral, Sept. 8, 2021)</p>
<p>K. Hayasaka, K. Kanehisa, T. Tatsuishi, Y. Saito, Y. Ueda, K. Ootani, T. Tanii, S. Onoda, J. Isoya, S. Enomoto, S. Kono, H. Kawarada “Spin Characterization of High-Density NV Ensemble Using Vacancies Created by Transmission Electron Microscope” 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021), All-Virtual Conference, Sept. 6-9, 2021 (Oral, Sept. 7, 2021)</p>
<p>F. Asai, K. Kudara, M. Arai, Y. Suzuki, A. Hiraiwa, H. Kawarada “Lowest contact resistance for high current density > 1 A/mm at Diamond MOSFETs with heavily boron-doped source and drain” 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021), All-Virtual conference, Sept. 6-9, 2021 (Oral, Sept. 8, 2021)</p>
<p>K. Ota, J. Tsunoda, N. Niikura, A. Morishita, A. Hiraiwa, H. Kawarada “High Breakdown Voltage (-580 V) in (001) Vertical-Type 2DHG Diamond MOSFET by p--drift layer” 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021), All-Virtual Conference, Sept. 6-9, 2021 (Oral, Sept. 8, 2021)</p>
<p>H. Sato, T. Takarada, S. Kawaguchi, Y. H. Chang, H. Kawarada “Electric Signal Propagation up to a Transmission Distance 25 m in Seawater utilizing Diamond Solution Gate FET” 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021), All-Virtual Conference, Sept. 6-9, 2021 (Oral, Sept. 8, 2021)</p>
<p>H. Kawarada “Diamond FETs: from C-H termination to C-Si connection and 3D integration” 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (NDNC 2020/2021), Virtual Conference, June 7-9, 2021 (Invited, June 7, 2021)</p>

<p>A. Reem, T. Yabe, Quang N. Nguyen, A. Mohammed, H. Kawarada “2DHG Hydrogenated Diamond MOSFET Device Model Simulated Normally-off Operation using Fixed Positive Surface Charge Sheet and Nitrogen Doping” 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (NDNC 2020/2021), Virtual Conference, June 7-9, 2021 (Poster, June 7, 2021)</p>
<p>Y. H. Chang, Y. Iyama, S. Kawaguchi, H. Kawarada “Over 59 mV/pH sensitivity with fluorocarbon thin film via fluorine termination for pH sensing using boron-doped diamond solution-gate field-effect transistors” 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021, Virtual Conference, Jun. 7-9, 2021 (Poster, Jun. 8, 2021)</p>
<p>Y. Takahashi, A. Morishita, S. Amano, T. Kageura, Y. Takano, M. Tachiki, S. Ooi, S. Arisawa, H. Kawarada “Boron-doped Diamond SQUIDs with Miniaturized Josephson Junctions” 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (NDNC 2020/2021), Virtual Conference, June 7-9 2021 (Poster, June 8, 2021)</p>
<p>S. Kawaguchi, Y. Iyama, Y. H. Chang, K. Tadenuma, Y. Shintani, Y. Tao, K. Mori and H. Kawarada “Vessel Gated pH Measurement System Using Insensitive Diamond Solution Gate FET” 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (NDNC 2020/2021), Virtual Conference, June 7-9, 2021 (Oral, June 7, 2021)</p>
<p>K. Kanehisa, T. Tatsuishi, T. Sonoda, K. Kawakatsu, Y. Hata, T. Tani, S. Onoda, A. Stacey, J. Isoya, S. Kono, H. Kawarada “Fabrication of 2D NV Ensemble and its Spin Property Improvement” 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (NDNC 2020/2021), Virtual Conference, June 7-9, 2021 (Poster, June 8, 2021)</p>
<p>若林千幸, 高橋泰裕, 太田康介, 新倉直弥, 荒井雅一, 蔭浦泰資, 高野義彦, 立木 実, 大井修一, 有沢俊一, 川原田 洋 “超伝導ソースドレインを有する 2DHG ダイヤモンド MOSFET の低温動作” 第69回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022年 3月22日-26日 (口頭, 2022年 3月25日)</p>
<p>野本玲於奈, 川口柊斗, 佐藤弘隆, 寶田晃翠, 張 育豪, 川原田 洋 “ゲート接地型 ISFET およびステンレス容器とのダイヤモンド電解質溶液ゲート FET による室温および高温 (80℃) における pH センシング” 第69回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022年 3月22日-26日 (口頭, 2022年 3月24日)</p>
<p>上田真由, 早坂京祐, 金久京太郎, 高橋泰裕, 若林千幸, 蔭浦泰資, 川原田 洋 “超高濃度窒素ドーピング CVD ダイヤモンドの作製と物性評価” 第69回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022年 3月22日-26日 (口頭, 2022年 3月25日)</p>
<p>行木佑太, 畢 特, 角田 隼, 新倉直弥, 荒井雅一, 平岩 篤, 川原田 洋 “C-Si 結合 2DHG ダイヤモンド MOSFET; 低温 (10K) でのノーマリーオフ特性と広い温度安定性 (10-573K)” 第69回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022年 3月22日-26日 (口頭, 2022年 3月22日)</p>
<p>上田真由, 早坂京祐, 金久京太郎, 高橋泰裕, 若林千幸, 蔭浦泰資, 川原田 洋 “超高濃度窒素ドーピング CVD ダイヤモンド・ホモエピタキシャル成長と結晶伸長評価” 2021年度 第8回 ZAIKEN Festa, 早稲田大学各務記念材料技術研究所, オンライン開催, 2022年 3月2日 (口頭, 2022年 3月2日)</p>
<p>高橋 輝, 鈴木優紀子, 浅井風雅, 荒井雅一, 平岩 篤, 川原田 洋 “高出力化に向けたフィールドプレート構造を有するショットキーゲートダイヤモンド MESFETs の作製” 第8回 ZAIKEN Festa, 早稲田大学各務記念材料技術研究所, オンライン開催, 2022年 3月2日 (ポスター, 2022年 3月2日)</p>
<p>角田 隼, 新倉直弥, 太田康介, 平岩 篤, 川原田 洋 “縦型二次元正孔ガスダイヤモンドパワー MOSFET の高耐圧化かつ低オン抵抗化” 応用物理学会 先進パワー半導体分科会 第8回講演会, オンライン開催, 2021年12月9日-10日, (口頭, 2021年12月9日), 奨励賞受賞記念講演</p>
<p>川原田 洋 “液体電解質ゲート FET 型センサーの検出機構, 多点・広領域観測, 周波数応答, 情報伝達” 第50回薄膜・表面物理 基礎講座 (2021), オンライン開催, 応用物理学会 薄膜・表面物理分科会主催, 2021年11月24日, 招待講演</p>

<p>上田真由, 早坂京祐, 金久京太郎, 高橋泰裕, 若林千幸, 蔭浦泰資, 川原田 洋 “高濃度窒素ドーブCVDダイヤモンドの作製と結晶格子伸長の調査” 第35回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021年11月17日-19日 (口頭, 2021年11月19日)</p>
<p>若林千幸, 高橋泰裕, 蔭浦泰資, 高野義彦, 立木 実, 大井修一, 有沢俊一, 川原田 洋 “ダイヤモンドSQUID磁気センサの感度向上に向けたジョセフソン接合の微細化” 第35回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021年11月17日-19日 (口頭, 2021年11月19日)</p>
<p>高橋 輝, 久樂 顕, 浅井風雅, 荒井雅一, 平岩 篤, 川原田 洋 “高濃度ボロンドープ層を有するダイヤモンドMOSFETsの高周波ハイパワー化に向けた接触抵抗の低減” 第35回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021年11月17日-19日 (口頭, 2021年11月19日)</p>
<p>太田康介, F.Wenxi, W.Kongting, 森下 葵, W.Hongxing, K.Seongwoo, 小山浩司, 川原田 洋 “先端放電型MPCVD方によるRu (0001) 基板上のダイヤモンド (111) 粒子へのヘテロエピタキシャル成長” 第35回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021年11月17日-19日 (口頭, 2021年11月17日)</p>
<p>太田康介, 新倉直弥, 行木佑太, 角田 隼, 平岩 篤, 川原田 洋 “縦型2DHGダイヤモンドトレンチMOSFET:高濃度ボロンドープ層導入による大電流密度化” 第35回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021年11月17日-19日 (口頭, 2021年11月19日)</p>
<p>野本玲於奈, 川口柊斗, 佐藤弘隆, 寶田晃翠, 張 育豪, 川原田 洋 “ダイヤモンド電解質溶液ゲートfetとステンレス容器による高温(80℃)でのpHセンシング” 第35回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021年11月17日-19日 (口頭, 2021年11月18日)</p>
<p>張 潤銘, 太田康介, 平岩 篤, 川原田 洋 “ダイヤモンド-110方向を回転軸としたトレンチ側壁面方位の違いによるダイポールモーメント密度変化の理論計算” 第35回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021年11月17日-19日 (口頭, 2021年11月19日)</p>
<p>上田真由, 早坂京祐, 金久京太郎, 蔭浦泰資, 河合 空, 大谷和毅, 上田優樹, 齋藤悠太, 谷井孝至, 小野田 忍, 磯谷順一, 榎本心平, 河野省三, 川原田 洋 “高濃度窒素ドーブCVDダイヤモンドに作製したNVアンサンブルのスピン特性評価” 第82回応用物理学会 秋季学術講演会, オンライン開催, 2021年9月10日-13日 (口頭, 2021年9月12日)</p>
<p>高橋 輝, 久樂 顕, 浅井風雅, 荒井雅一, 平岩 篤, 川原田 洋 “高濃度ボロンドープダイヤモンドMOSFETsの大電流密度達成に向けた接触抵抗の低減” 第82回応用物理学会 秋季学術講演会, オンライン開催, 2021年9月10日-13日 (口頭, 2021年9月12日)</p>
<p>若林千幸, 高橋泰裕, 蔭浦泰資, 高野義彦, 立木 実, 大井修一, 有沢俊一, 川原田 洋 “ダイヤモンドSQUIDを構成するジョセフソン接合の微細化” 第82回応用物理学会 秋季学術講演会, オンライン開催, 2021年9月10日-13日 (口頭, 2021年9月12日)</p>
<p>野本玲於奈, 川口柊斗, 佐藤弘隆, 寶田晃翠, 張 育豪, 川原田 洋 “高温(80℃)でのダイヤモンド電解質溶液ゲートfetとステンレス容器でのpH sensitivity” 第82回応用物理学会 秋季学術講演会, オンライン開催, 2021年9月10日-13日 (口頭, 2021年9月12日)</p>
<p>太田康介, 新倉直弥, 行木佑太, 張 潤銘, 角田 隼, 平岩 篤, 川原田 洋 “高濃度ボロンドープ層導入による縦型2DHGダイヤモンドMOSFETの電流密度向上化” 第82回応用物理学会 秋季学術講演会, オンライン開催, 2021年9月10日-13日 (口頭, 2021年9月12日)</p>

研究員 小林 正和

<p>細井菜々乃, 小林昇太郎, 坪井海人, 安藤達也, 坂本悠哉, 杉本昂大, 小林正和 MBE法によるZnMgTe薄膜の分子線強度変化に対する表面平坦性評価 2-063, 令和3年電気学会 全国大会, 2021年3月9日(火)午前~11日(木)オンライン開催</p>
<p>安藤達也, 小林昇太郎, 杉本昂大, 坪井海人, 細井菜々乃, 坂本悠哉, 小林正和 サファイア_rS面ナノファセット基板上ZnTe成長核のS面選択的形成条件の探査 2-064, 令和3年電気学会 全国大会, 2021年3月9日(火)午前~11日(木)オンライン開催</p>
<p>坂本悠哉, 小林昇太郎, 細井菜々乃, 安藤達也, 杉本昂大, 坪井海人, 小林正和 成長初期工程のZn照射によるサファイア_rS面ナノファセット基板上の(110)配向ZnTe薄膜の双晶抑制 2-065, 令和3年電気学会 全国大会, 2021年3月9日(火)午前~11日(木)オンライン開催</p>
<p>辻 杏奈, 小林正和 AgGaTe₂薄膜作製におけるAg₂Te中間層の膜質がAgGaTe₂のストイキオメトリに与える影響 2-067, 令和3年電気学会 全国大会, 2021年3月9日(火)午前~11日(木)オンライン開催</p>

竹嶋祐香, 禰宜田聖国, 小林正和 ナノ粒子塗布法で作製したCZTSSe光吸収層へのNa添加および太陽電池構造の作製 2-069, 令和3年電気学会 全国大会, 2021年3月9日(火) 午前~11日(木) オンライン開催
小林昇太郎, 安藤達也, 坂本悠哉, 杉本昂大, 坪井海人, 細井菜々乃, 小林正和 サファイア r, S面ナノファセット基板上 ZnTe (110) 薄膜成長に向けたMEE成長層界面の制御 16a-Z24-4, 2021年第68回応用物理学会 春季学術講演会, 2021年3月16日~19日, オンライン開催
S. Kobayashi, M. Kobayashi Control of nucleation layers for (110) oriented ZnTe thin film growth on sapphire r, S-plane nano-facet substrates 63rd Electronic Materials Conference, KK01, June 23-25, 2021, on-line
林 昇太郎, 杉本昂大, 坪井海人, 小林正和 サファイア r, S面ナノファセット基板上 ZnTe (110) 薄膜成長に向けたMEE成長層界面の制御 (2) 10p-N321-3, 第82回応用物理学会 秋季学術講演会, 2021年9月10日~13日, オンライン開催
坪井海人, 小林昇太郎, 杉本昂大, 蘇 楠, 小林正和 MBE法によるストイキオメトリな SnTe (100) 薄膜の作製 10p-N321-2, 第82回応用物理学会 秋季学術講演会, 2021年9月10日~13日, オンライン開催
K. Tsuboi, S. Kobayashi, S. Nan, K. Sugimoto, M. Kobayashi MBE of stoichiometric Tin-Telluride thin films 21st International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 60, September 6-9, 2021, on-line
S. Kobayashi, K. Sugimoto, K. Tsuboi, M. Kobayashi Crystal Quality Improvement of ZnTe (110) Thin Film Prepared on Sapphire by Increasing the Nuclei Density on the Substrate Surface 21st International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 61, September 6-9, 2021, on-line

研究員 下嶋 敦

自己修復能を有する層状有機シリカ薄膜の設計 第10回JACI/GSCシンポジウム, 2021.6.29, 一般
ビルディングブロック法によるチタン含有多孔質シリカ触媒の合成 第10回JACI/GSCシンポジウム, 2021.6.29, 一般
Synthesis of microporous titanasiloxane materials using cage siloxane as building blocks 8th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA 2021), 2021.7.5, 一般
Variation of counter cations of cage germanoxanes encapsulating fluoride ions 8th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA 2021), 2021.7.5, 一般
ナノ構造制御に基づくシロキサン系自己修復材料の設計 第40回無機高分子シンポジウム, 2021.7.30, 招待
かご型シロキサンをビルディングブロックとした結晶性二次元構造体の作製 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム, 2021.9.3, 一般
フッ化物イオンを利用したシリコン系自己修復材料の設計 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム, 2021.9.3, 一般
Synthesis of microporous titanasiloxane materials using cage siloxane as building blocks 10th Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium, 2021.9.10, 一般
Design of Self-healing Siloxane-based Nanomaterials 10th Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium, 2021.9.10, 招待
ニオブアルコキシドと多孔質炭素を用いたニオブ酸リチウムナノ多孔体の作製 日本ゾルーゲル学会 第19回討論会, 2021.9.13, 一般
オリゴシロキサンの修飾によるかご型ゲルマノキサン系イオン液体の作製 日本ゾルーゲル学会 第19回討論会, 2021.9.13, 一般
かご型ゲルマノキサンのシロキサン架橋によるゲル作製とイオン交換 日本ゾルーゲル学会 第19回討論会, 2021.9.13, 一般
Si基板表面でのケイ酸種の溶解再析出によるシリカナノホールパターンの作製 日本ゾルーゲル学会 第19回討論会, 2021.9.14, 一般

種々の有機アルコキシシランによる層状ケイ酸塩のシリル化におけるF ⁻ 触媒と官能基の影響 第64回粘土科学討論会, 2021.9.14, 一般
層状遷移金属水酸化物の積層方向への成長条件 第64回粘土科学討論会, 2021.9.14, 一般
ビルディングブロック法によるチタノシロキサン多孔体の合成 第128回触媒討論会, 2021.9.16, 一般
自己修復性層状有機シロキサン薄膜における層間架橋効果 第11回CSJ化学フェスタ, 2021.10.21, 一般
界面活性剤ミセル集合体の最表面構造を転写したシリカナノホールパターンの作製 第11回CSJ化学フェスタ, 2021.10.21, 一般
多孔質炭素を鋳型とした規則細孔を有するニオブ酸リチウムナノ多孔体の合成 第11回CSJ化学フェスタ, 2021.10.21, 一般
かご型シロキサンをビルディングブロックとしたチタン含有多孔質シリカ触媒の合成 第11回CSJ化学フェスタ, 2021.10.21, 一般
ホランダイト型マンガン酸化物の形態に及ぼす酢酸の効果 第11回CSJ化学フェスタ, 2021.10.21, 一般
Design of Self-healing Siloxane-based Nanomaterials International Workshop on Materials Science, Osaka Prefecture University, 2021.10.30, 招待
Preparation of Ordered Nanoporous Indium Tin Oxides with Large Crystallites and Their Thermal and Electrical Conductivities International Symposium on Porous Materials 2021 (ISPM 2021), 2021.11.4, 一般
Preparation of Organosiloxane-based Nanoporous Materials Using Silica Nanospheres as Template International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMass2021), 2021.11.5, 招待
メソポーラスシリカを反応場として用いたポリシロキサン合成 第40回無機高分子討論会, 2021.11.18, 一般
多孔質酸化コバルトを鋳型としたメソポーラスゼオライトの合成 第37回ゼオライト研究発表会, 2021.12.3, 一般
Synthesis of nanoporous metal oxides with large crystallite size using silica colloidal crystals as a template PACIFICHEM 2021, 2021.12.18, 一般
Preparation of Ordered Organosiloxane-based Nanoporous Materials with Unique Structures and Properties PACIFICHEM 2021, 2021.12.18, 招待
Topotactic conversion of layered silicate magadiite into a novel crystalline silica through interlayer condensation using stepwise heat treatment PACIFICHEM 2021, 2021.12.21, 一般
Nanostructured silica-based materials with dynamic functions PACIFICHEM 2021, 2021.12.22, 招待
Inorganic Oxide and Hydroxide Nanosheets: Toolkits for Structurally and Functionally Designed Nanomaterials PACIFICHEM 2021, 2021.12.22, 一般
層状コバルト酸リチウムナノ多孔体の化学処理によるLi ⁺ の脱離 第60回セラミックス基礎科学討論会, 2022.1.9, 一般
Nanostructured silica-based materials with self-healing functions International Symposium on Chemical Design of Functional Coating and Interface, 2022.1.19, 招待
有機架橋型シランによる層間架橋を利用した自己修復性層状シロキサン薄膜の設計 2021年度 第8回ZAIKEN Festa, 2022.3.2, 一般
多孔質炭素を用いたニオブ酸リチウムナノ多孔体の作製 2021年度 第8回ZAIKEN Festa, 2022.3.2, 一般
二核Tiサイトを有するチタノシロキサン系化合物の形成 日本セラミックス協会 2022年年会, 2022.3.10, 一般

モノクロロおよびジクロロシランを用いた層状オクトシリケート層表面へのSi-H基の固定化 日本化学会 第102春季年会, 2022. 3. 25, 一般
Synthesis of Sn-containing siloxane-based porous materials using cage siloxane as a building block 日本化学会 第102春季年会, 2022. 3. 25, 一般
Preparation of crystalline nanostructured materials by self-assembly of cage siloxanes modified with a long-chain alkyl group and silanol groups 日本化学会 第102春季年会, 2022. 3. 25, 一般

研究員 菅原 義之

Preparation of Magnetite Nanoparticles via Oxidative Polymerization of an Iron Compound 8th International Congress on Ceramics (ICC8), 2021. 4. 29, General
水分散性ヤスナノシートの作製とその界面活性 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム, 2021. 9. 3, 一般
液-液二相系を用いたチタニアナノ粒子の表面修飾におけるpH制御 第70回高分子討論会, 2021. 9. 6, 一般
無機高分子合成プロセスとしてのゾル-ゲル法: 原料物質の化学とその材料への変換プロセスを中心に 日本ゾル-ゲル学会 第19回討論会(入門セミナー), 2021. 9. 13, 招待
電気化学的水分解触媒としてのコバルト窒化物付加メソポーラスカーボン粒子の合成 日本セラミックス協会 第37回関東支部研究発表会, 2021. 9. 21, 一般
異なる性質のナノシートで強化された生体適合性ヒドロゲルの作製 高分子学会 第40回無機高分子研究討論会, 2021. 11. 19, 一般
Surface-modification of titania nanoparticles and their application to polymer-based optical hybrid material 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14), 2021. 12. 13, Invited
Preparation of Janus nanosheets via regioselective interlayer surface modification of potassium hexaniobate and subsequent exfoliation 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14), 2021. 12. 14, General
Expanding the Macromolecular Periodic Table: Polymers and Supramolecules Containing Non-Hydrocarbon Elements for Enhanced Functionality The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021), 2021. 12. 17, Invited
Silicon-Containing Polymers and Oligomers: Synthesis, Structural Control, Function, Hybridization, and Applications The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021), 2021. 12. 17, Invited
Preparation of double-layered nanosheets containing pH-degradable polymer networks on the interlayer and conversion into single-layered nanosheets in response to lowering pH The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021), 2021. 12. 21, General
Preparation of Janus nanosheets with one side modified with poly (methyl methacrylate) 日本セラミックス協会 第60回基礎科学討論会, 2022. 1. 8, 一般
Synthesis of magnetite nanoparticles using reverse micelle method in a microchannel 日本セラミックス協会 第60回基礎科学討論会, 2022. 1. 8, 一般
Synthesis of Li-BN intercalation compound by polymerization and high temperature treatment of NH_3BH_3 and Li amide 日本セラミックス協会 第60回基礎科学討論会, 2022. 1. 9, 一般
Preparation of element-blocks by surface modification of ZrO_2 and their conversion into an element-block polymer 日本セラミックス協会 第60回基礎科学討論会, 2022. 1. 9, 一般
Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Materials by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization from Inorganic Nanomaterials 46th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2022), 2022. 1. 26, Invited
LiNH_2 共存下における NH_3NH_3 のボールリング重合及び高温処理による Li-六方晶 BN 層間化合物の合成 日本セラミックス協会 2022年年会, 2022. 3. 12, 一般

研究員 鈴木 進補

<p>M. Sawada, S. Suzuki Formation of Macroscopic Deformation Band in Porous Metals with Unidirectional Pores TMS Annual Meeting 2022, 2022/3/3.</p>
<p>澤田万尋, 市川大起, Matej Borovinšek, Matej Vesenjok, 鈴木進補 ポーラスアルミニウム合金における幾何学的パラメータ制御によるセル壁破壊の抑制 2021年度 第8回 ZAIKEN Festa, 2021/3/2. 優秀賞</p>
<p>田畑千尋, 川岸京子, 埋橋 淳, 大久保忠勝, 横川忠晴, 原田広史, 鈴木進補 CaO 溶けつぼ溶解による Ni-Al 合金の耐酸化性向上メカニズム 2021年度 第8回 ZAIKEN Festa, 2021/3/2.</p>
<p>田畑千尋, 川岸京子, 埋橋 淳, 大久保忠勝, 横川忠晴, 原田広史, 鈴木進補 Ni 基単結晶超合金の CaO 溶けつぼ溶解による耐酸化性向上メカニズム 日本学術振興会 耐熱金属材料第123委員会 研究報告, 2021/11/8.</p>
<p>末松咲希, 坂口 颯, 岸本拓磨, 浜 孝之, 鈴木進補 結晶塑性有限要素法による極細ステンレス鋼管の空引きにおける内面の高さ変化の解析 日本機械学会 第29回機械材料・材料加工技術講演会, 2021/11/18.</p>
<p>丸山珠空, 佐藤直子, 瀬渡直樹, 鈴木進補 X線を用いた Powder Bed Fusion における純チタン粉末のくぼみ形成観察 日本機械学会 第29回機械材料・材料加工技術講演会, 2021/11/18.</p>
<p>市川大起, 澤田万尋, 鈴木進補 傾斜した方向性気孔を有するポーラス金属における降伏強度予測式の確立 軽金属学会 第141回秋期大会, 2021/11/14.</p>
<p>高松聖美, 荒井貴裕, 鈴木進補 セミソリッド法における発泡アルミニウム合金の安定化メカニズムとセル壁の構造 軽金属学会 第141回秋期大会, 2021/11/14.</p>
<p>譚 顕洋, 東野寿志, 伊達直希, 渡辺義見, 佐藤 尚, 鈴木進補 ヘテロ凝固核 TiC を添加した 99.8mass%Al 一方向凝固組織中微細化効果及び等軸化挙動 軽金属学会 第141回秋期大会, 2021/11/13. 優秀英語ポスター発表賞</p>
<p>登林兼丸, 椎木政人, 山中亜里紗, 鈴木進補 液体 Sn 中における Al および Au の不純物拡散係数測定 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会, 2021/10/15.</p>
<p>花田知優, 青木祐和, 馬淵勇司, 鈴木進補, 米田香苗, 山田素子, 佐藤 尚, 渡辺義見, 石川毅彦, 小山千尋, 織田裕久, 渡邊勇基, 島岡太郎 ガス浮遊と地上静電浮遊における TiC 添加 Ti6Al4V の凝固挙動 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33), 2021/10/13. 奨励賞</p>
<p>小林由央, 椎木政人, 加藤誠也, 正木匡彦, 鈴木進補 蛍光 X 線分析を用いた液体 Sn 中における Bi の不純物拡散係数測定 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33), 2021/10/13. 学生口頭発表 最優秀賞</p>
<p>馬淵勇司, 青木祐和, 花田知優, 鈴木進補, 米田香苗, 山田素子, 佐藤 尚, 渡辺義見, 石川毅彦, 小山千尋, 織田裕久, 渡邊勇基, 島岡太郎 静電浮遊炉実験における Ti6Al4V 中のヘテロ凝固核 TiC の溶解挙動 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33), 2021/10/13. 敢闘賞</p>
<p>山中亜里紗, 登林兼丸, 椎木政人, 鈴木進補 液体 Al 中における Sn の不純物拡散係数測定 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33), 2021/10/13. 奨励賞</p>
<p>青木祐和, 花田知優, 馬淵勇司, 鈴木進補, 米田香苗, 山田素子, 佐藤 尚, 渡辺義見, 小山千尋, 織田裕久, 石川毅彦, 渡邊勇基, 島岡太郎 静電浮遊させた Ti6Al4V のヘテロ凝固核 TiC による結晶粒微細化効果 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33), 2021/10/13. 優秀賞</p>
<p>椎木政人, 平田秋彦, 鈴木進補 分子動力学計算を用いた液体 Sn の拡散挙動解析 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33), 2021/10/15.</p>

堀江貴秀, 横川忠晴, 高田裕治, 川岸京子, 鈴木進補, 原田広史 不純物元素PbがNi基単結晶超合金の耐酸化性に与える影響 日本金属学会 2021年秋期(第169回)講演大会, 2021/9/15.
田畑千尋, 川岸京子, 埋橋 淳, 大久保忠勝, 横川忠晴, 原田広史, 鈴木進補 Ni-Al合金におけるCaOるつぼ溶解による耐酸化性向上メカニズムの解明 日本金属学会 2021年秋期(第169回)講演大会, 2021/9/15.
S. Suematsu, T. Kishimoto, H. Sakaguchi, K. Tashima, S. Kajino, S. Gondo, S. Suzuki Inner surface roughness evolution and slip deformation of micro metal tube during hollow sinking metal Proceedings 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials 感染症のため開催中止, プロシーディング発行のみ
K. Kawagishi, C. Tabata, T. Sugiyama, T. Yokokawa, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, Y. Takata, M. Yuyama, S. Suzuki, H. Harada Suppression of Sulfur Segregation at Scale/Substrate Interface for 6th Generation Single Crystal Ni-base Superalloy 14th International Symposium on Superalloys (Superalloys 2021), 2021/9/13.
Y. Kobayashi, M. Shiinoki, R. Yamatake, T. Masaki, S. Suzuki Required diffusion time for in-situ measurements of diffusion coefficients in liquid alloys with the long capillary techniques and X-ray fluorescence analysis 17th international Conference on Diffusion in Solids and Liquids: DSL2021, 2021/6/30.
M. Shiinoki, Y. Nishimura, K. Noboribayashi, S. Suzuki Measurement of Self-Diffusion Coefficient in Liquid Pb Using Shear Cell Technique with Stable Density Layering of Isotopes 17th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids: DSL2021, 2021/6/30.

研究員 多辺 由佳

多辺由佳 “二次元液晶にみられる非平衡ダイナミクス” 日本液晶学会討論会, オンライン, 2021年9月16日, 招待講演
西山 活, 多辺由佳 “らせん軸と平行な熱流下におけるコレステリック液晶滴の剛体回転” 日本液晶学会討論会, オンライン, 2021年9月15日
徳永陽奈, 多辺由佳 “水蒸気透過で駆動されるSmC*自己保持膜の非平衡ダイナミクス” 日本液晶学会討論会, オンライン, 2021年9月15日, 虹彩賞受賞
上野陽平, 多辺由佳 “音波が駆動するスメクチック薄膜の非平衡ダイナミクス” 日本液晶学会討論会, オンライン, 2021年9月15日, 若葉賞受賞
藤岡光希, 多辺由佳 “電荷移動相互作用により誘起される高秩序液晶相の安定性” 日本液晶学会討論会, オンライン, 2021年9月15日, 若葉賞受賞
丸山雄司, 多辺由佳 “水平等方相界面を持つコレステリック液晶のドメイン形成とLehmann効果” 日本液晶学会討論会, オンライン, 2021年9月15日

研究員 平田 秋彦

非晶質の隠れた秩序のオンゲストロームビーム電子回折法による観察 第82回応用物理学会 秋季学術講演会, 2021.9.11, 招待
オンゲストロームビーム電子回折による非晶質材料の局所構造解析 電気学会・電子材料研究会, 2021.11.18, 招待
オンゲストロームビーム電子回折による非晶質材料の局所構造解析 NIMS先端計測シンポジウム2021, 2022.3.11, 基調
電子回折と数値モデリングに基づくアモルファス構造解析 材料分野における情報計測クラスタ会議, 2022.3.8, 招待

リング形状に基づくネットワーク形成ガラスの構造秩序解析 第62回ガラスおよびフォトニクス材料に関する研究討論会, 2021.11.9, 一般
Quantitative relationship between 3D structure-ionic conductivity by topological analysis 第82回応用物理学会 秋季学術講演会, 2021.9.11, 一般
Quantitative analysis of 3D structures in metal-oxide composites Microscopy & Microanalysis 2021 Meeting, 2021.8.1, 一般
Topological analysis of metal/oxide composites in three dimensions 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会, 2021.6.14, 一般
分子動力学計算を用いた液体Snの拡散挙動解析 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会, 2021.10.13, 一般

研究員 細井 厚志

Mechanical properties of CNT/CF composite Fabricated by new coating method the 6th Asian Symposium on Materials and Processing 2022 (ASMP 2022), 2022.1.26, 一般
Electrical property enhancement of dry-spun carbon nanotube yarns by combination of post-synthesis treatment the ASME 2021 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE 2021), 2021.11.1-5, 一般
Evaluation of fracture toughness of thermally welded joints by removal of thermal residual stress 1st Virtual ESIS TC4 Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives, 2021.9.29-29, 一般
Evaluation of transverse crack initiation of cross-ply CFRP laminates by using ultrasonic fatigue testing the 8th International Conference on Very High Cycle Fatigue (VHCF8), 2021.7.5-9, 一般
Effect of interfacial nanostructure on fatigue delamination growth in dissimilar joining of CFRTP laminates and aluminum alloys the 8th International Conference on Fatigue of Composites, 2021.6.23-35, 一般
陽電子顕微鏡による自由体積測定及び分子動力学シミュレーションを用いた熱硬化性CFRP積層板の疲労限に関する評価 2021年度 第8回ZAIKENフェスタ, 2022.3.2, 一般
超音波振動を受けるCFRPクロスプライ積層板の応力解析およびトランスバースクラック発生における下限界評価 2021年度 第8回ZAIKENフェスタ, 2022.3.2, 一般
乾式紡糸CNT糸の高強度化に向けた高密度化処理方法の検討 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022.3.7-9, 一般
エラストマー分散強化CFRTPの落錘衝撃解析手法の確立と衝撃吸収メカニズムの解明 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022.3.7-9, 一般
太径炭素繊維強化一方向CFRP積層板の静的圧縮強度の評価 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022.3.7-9, 一般
繊維体積含有率の影響を考慮した繊維/樹脂界面せん断強度の定量的評価 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022.3.7-9, 一般
π ブリッジングによる高導電性CNT無燃糸の作製および電気特性に及ぼす欠陥・界面構造の解析評価 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022.3.7-9, 一般
膜沸騰法によって作製されたSiC/SiC複合材料における層構造マトリックス形成メカニズムの解明 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022.3.7-9, 一般
超音波疲労試験による層間強化擬似等方CFRP積層板の超高サイクル疲労特性評価 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13), 2022.3.7-9, 一般
紡績性を有するCNTの薄層・細径化がCNT糸の機械的特性に及ぼす影響 第29回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P 2021) 2021.11.18-19, 一般
熱酸化法によるCuOナノワイヤ生成に及ぼす基板表面の結晶粒径及び引張応力の影響 第29回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P 2021) 2021.11.18-19, 一般
厚肉CFRP積層板の3点曲げ静的・疲労強度特性及びその損傷進展挙動に及ぼす支点間距離/厚さ比の影響 第29回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P 2021) 2021.11.18-19, 一般

Post-stretch 処理によるアルミニウム合金とCFRTPの異種接合体における熱残留応力低減及びその力学的特性評価 65th FRP CON-EX 2021, 2021. 11. 15-16, 一般
CF/PEEK 積層板の疲労寿命特性に及ぼす繊維/樹脂界面特性の影響 65th FRP CON-EX 2021, 2021. 11. 15-16, 一般
超音波振動を受けるクラックを有するクロスプライ CFRP 積層板の変分法による応力解析 日本機械学会 2021年度M&M材料力学カンファレンス, 2021. 9. 15-16, 一般
CFRTP積層板/アルミニウム合金異種接合体における純モード I 層間破壊靱性評価及び界面ナノ構造の影響 公益社団法人自動車技術会 2021春季大会学生ポスターセッション, 2021. 5. 26-28, 一般
平織CFRTP/アルミニウムFMLのホットプレス成形性に及ぼす異種接合表面処理条件の影響 公益社団法人自動車技術会 2021春季大会学生ポスターセッション, 2021. 5. 26-28, 一般

研究員 柳谷 隆彦

T. Yanagitani “Electromechanical coupling hysteresis curve of piezoelectric film/substrate structure in the GHz range” Materials Research Meeting 2021 2021年12月13日 招待
柳谷隆彦 「窒化物強誘電体薄膜のBAWフィルタ応用とウエハ付きの圧電薄膜の kt_2 および音速評価法」 第38回強誘電体会議 2021年6月3日 招待
T. Yanagitani “Measurement of GHz kt_2 hysteresis curve in piezoelectric film/substrate structure without removing substrate” 8th PiezoMEMS Workshop 2021年5月31日 招待
Y. Shimizu, and T. Yanagitani “GHz BAW Piezoelectric Transformers with High Voltage Gain Using the Combination of High and Low Dielectric Constant Thin Films” 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
N. Bai, and T. Yanagitani “0.1 mm Thick ScAlN Film: Application to MHz Transducer and Precise Lattice Constant Measurement” 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
S. Kuninobu, N. Iwata, and T. Yanagitani “Effect of Epitaxial Stress in PbTiO ₃ Epitaxial Film Resonators on kt_2 Hysteresis Curve” 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
K. Kondo, and T. Yanagitani “Precise Extraction of kt_2 for Piezoelectric Film/Substrate Structure by Unembedding Parasitic Inductance” 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
Y. Shimizu, K. Kondo, and T. Yanagitani “Comparison of the kt_2 Extraction Methods of Piezoelectric Films in Film/Substrate Structure and SelfStanding Film Structure” 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
N. Iwata, and T. Yanagitani “Thick Epitaxial ScAlN Film/(111) Pt/(0001) Sapphire Ultrasonic Transducer in the 30 MHz” 2021 E International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
Y. Sato, and T. Yanagitani “Epitaxial PbTiO ₃ Ultrasonic Transducer for Fingerprint Imaging in the Giga-Hertz Range Using the Reflectometry of Back Side of Substrate” 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
N. Ishii, K. Kondo, and T. Yanagitani “A Method for Evaluating Acoustic Bragg Reflector by Ultrasonic Microscope” 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
Y. Miho, and T. Yanagitani “Detection of Protein Binding by Shear Mode Ultrasonic Reflection Coefficients Using c-Axis Tilted ScAlN Film Above 100MHz” 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)

T. Tominaga, S. Takayanagi, and T. Yanagitani "c-Axis-Tilted ScAlN Film on Silicon Substrate for Surface Acoustic Wave Device" 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
Y. Koike, J. Jia, M. Suzuki, and T. Yanagitani "Experimental and Theoretical Investigation of kt_2 and Velocity in YbGaN Films by DFT" 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
H. Kishi, S. Kobayashi, and T. Yanagitani "GHz BAW Piezoelectric Transformers for Passive Voltage Amplification Using the Epitaxial ZnO Thin Films" 2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS 2021)
工藤慎也, 柳谷隆彦 「LiNbO ₃ エピタキシャル薄膜の共振特性」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
岸 大貴, 柳谷隆彦 「c軸傾斜配向MgZnO薄膜の作製」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
茂木彩音, 中村華英, 山下美穂, 柳谷隆彦 「c軸傾斜配向ScAlN薄膜を用いた複素反射法による生体物質の相互作用の検出」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
國信聡太, 岩田直也, 柳谷隆彦 「PbTiO ₃ 薄膜共振子の基板除去前後における kt_2 ヒステリシスカーブの比較」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
小林 栞, 清水祐樹, 柳谷隆彦 「高Q基板を用いた圧電薄膜/基板構造からの圧電薄膜層のQ値抽出」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
小池由奈, 佐藤裕友, 松村理司, 柳谷隆彦 「PbTiO ₃ アレイトランスデューサの基板裏面での反射率測定によるGHz帯超音波イメージング」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
柴田真之, 柳谷隆彦 「c軸ジグザグ分極反転ScAlN薄膜を用いたBAW送受波型トランスバーサルフィルタ」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
渡海 智, 浴田航平, 柳谷隆彦 「音響ブラッグ反射器上へのエピ圧電層の形成」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
李 嵩, 岩田直也, 柳谷隆彦 「スパッタ法による透明ScAlN薄板の成長」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
鈴木基嗣, 石井直輝, 近藤圭太, 柳谷隆彦 「超音波顕微鏡による音響ブラッグ反射層の機械的通過損失の測定」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
白岩和剛, 佐藤裕友, 関 峻, 柳谷隆彦 「c軸傾斜反転ScAlN薄膜を用いたブラッグ反射器型圧電トランス」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
石井直輝, 岩田直也, 島野耀康, 柳谷隆彦 「外部電場によるScAlN薄膜の分極反転と圧電特性」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
賈 軍軍, 岩田直也, 柳谷隆彦 「III-V族窒化物圧電薄膜へのYb添加効果」 第69回応用物理学会 春季学術講演会
富永卓海, 高柳真司, 柳谷隆彦 「c軸ジグザグ配向ScAlN薄膜/Si基板構造におけるSAW伝搬特性」 第69回応用物理学会 春季学術講演会

<p>泉 航太, 柳谷隆彦 「分極反転 ScAlN 薄膜を用いた BAW 送受波型トランスバーサルフィルタ」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>柴田真之, 佐藤裕友, 柳谷隆彦 「耐電力性向上に向けた高次モード分極反転 ScAlN 薄膜の作製およびサブW耐電力性の評価」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>渡海 智, 柳谷隆彦 「エピ犠牲層を用いた音響ブラッグ反射器上へのエピ圧電層の形成」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>岩田直也, 柳谷隆彦 「スパッタによる透明 ScAlN 薄板の成長と10 MHz帯トランスデューサへの応用」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>佐藤裕友, 柳谷隆彦 「PbTiO₃ エピ薄膜の基板裏面反射率測定を用いた GHz 帯音響イメージングの高分解能化」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>白岩和剛, 佐藤裕友, 柳谷隆彦 「厚みすべりモード c 軸ジグザグ ScAlN 積層を用いたブラッグ反射器型圧電トランス」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>清水祐樹, 小林 栞, 柳谷隆彦 「高 Q 基板を用いた基板付き薄膜共振子からの圧電薄膜層の Q 値抽出」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>石井直輝, 岩田直也, 柳谷隆彦 「外部電場により分極反転処理した強誘電性 ScAlN 薄膜共振子」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>李 高, 柳谷隆彦 「(0001) YbAlN/(0001) Ti/(0001) Al₂O₃ エピタキシャル薄膜共振子」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>近藤圭太, 石井直輝, 柳谷隆彦 「GHz帯パルスエコー法による音響ブラッグ反射層単体の機械的通過特性の評価」 圧電材料・デバイスシンポジウム2022</p>
<p>泉 航太, 柳谷隆彦 「基板付き薄膜共振子の基板内損失を含まない新規 kt₂ 評価法と従来法の比較」 電子情報通信学会 超音波研究会</p>
<p>佐藤裕友, 柳谷隆彦 「PbTiO₃ エピ圧電薄膜を用いた基板裏面における GHz 超音波の指紋イメージング」 電子情報通信学会 超音波研究会</p>
<p>岩田直也, 柳谷隆彦 「ScAl スパッタターゲットから生じる負イオンが ScAlN 圧電薄膜の結晶配向性や電気機械結合係数に及ぼす影響」 電子情報通信学会 超音波研究会</p>
<p>関 峻, 柳谷隆彦 「5GHz帯に向けた自立構造 ScAlN エピタキシャル薄膜共振子」 第50回 EM シンポジウム</p>
<p>國信聡太, 岩田直也, 柳谷隆彦 「自立構造 PbTiO₃ 薄膜共振子における kt₂ ヒステリシスカーブの測定」 第50回 EM シンポジウム</p>
<p>白岩和剛, 柳谷隆彦 「ブラッグ反射器を用いた厚みすべりモード c 軸ジグザグ ScAlN 積層型圧電トランス」 第50回 EM シンポジウム</p>
<p>富永卓海, 高柳真司, 柳谷隆彦 「ジグザク配向 ScAlN 薄膜/Si 基板構造におけるレイリー波の伝搬特性解析」 第50回 EM シンポジウム</p>

佐藤裕友, 柳谷隆彦 「GHz帯PbTiO ₃ エピ薄膜を用いた基板裏面での反射率測定によるイメージング」 The 42th Symposium on Ultrasonic Electronics (USE 2021)
富永卓海, 高柳真司, 柳谷隆彦 「SAWデバイスへの応用に向けてSi基板上に成長させたc軸傾斜配向ScAlN薄膜」 The 42th Symposium on Ultrasonic Electronics (USE 2021)

研究員 山口 勉功

合金の熱測定 日本熱測定学会 熱測定オンライン講習会, 2021.8.26, 招待
1773 Kの炭素飽和下におけるTiC _x O _y を含むSiO ₂ -CaO-TiO _x 系状態図 資源・素材学会資源・素材 2021 (札幌), 2021.9.15
1573 KにおけるFeO _x -SiO ₂ 二元系の液相線に及ぼすCr ₂ O ₃ の影響 資源・素材学会資源・素材 2021 (札幌), 2021.9.15
1623 KにおけるMnO-CaO-SiO ₂ -MgO系スラグと溶銅間のCo, Niの分配 資源・素材学会資源・素材 2021 (札幌), 2021.9.15
Ni-Si-Sn三元系状態図の決定とNi-Sn系めっき残渣からの錫とニッケルの分離への応用 資源・素材学会資源・素材 2021 (札幌), 2021.9.15
1573 KにおけるFeO _x -SiO ₂ 系スラグの銀溶解度と銅溶解度に及ぼす銅の影響 資源・素材学会資源・素材 2021 (札幌), 2021.9.15
硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池の焙焼挙動 資源・素材学会資源・素材 2021 (札幌), 2021.9.15
平衡論に基づいた非鉄金属製錬の理解 東北大学 2021年度多元物質科学研究所 金属資源プロセス研究センターシンポジウム, 2021.10.19, 招待
金属および高温状態における問題 熱測定学会 第57回熱測定討論会チュートリアル, 2021.10.29
炭素飽和のFe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C系の二液相分離におけるRh, Pd, Pt, Auの分配挙動 資源・素材学会資源・素材 2022年度春季大会, 2022.3.9

研究員 山本 知之

緑川壱丸, 山本知之, 廣本祥子 純Mg表面に作製した炭酸アパタイト被膜のキャラクタリゼーション 日本金属学会 2021年秋期大会 2021年9月

共同利用・共同研究拠点

2021年度

「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」事業報告 78

2021年度

「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」成果報告 89

共同利用・共同研究拠点「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」事業報告

0. はじめに（文部科学省ホームページより抜粋 https://www.mext.go.jp/a_menu/kyoten/）

共同利用・共同研究拠点 Joint Usage / Research Center 概要

我が国の学術研究の発展には、個々の大学の枠を越えて大型の研究設備や大量の資料・データ等を全国の研究者が共同で利用したり、共同研究を行う「共同利用・共同研究」のシステムが大きく貢献してきました。共同利用・共同研究は、従来、国立大学の全国共同利用型の附置研究所等を中心に推進されてきましたが、我が国全体の学術研究の更なる発展のためには、国公私立大学を問わず大学の研究ポテンシャルを活用し、研究者が共同で研究を行う体制を整備することが重要です。

このため、文部科学省では、科学技術・学術審議会学術分科会研究環境基盤部会の報告を踏まえ、平成20年7月に、学校教育法施行規則を改正し、国公私立大学を通じたシステムとして、新たに文部科学大臣による共同利用・共同研究拠点の認定制度を設けました。

本制度の実施により、広範な研究分野にわたり、共同利用・共同研究拠点が形成されるなど、我が国の学術研究の基盤強化と新たな学術研究の展開が期待されます。

1. 事業の目的

各務記念材料技術研究所はこれまで

- ① 幅広い材料の基盤技術に関する先導的な学術的研究拠点としての役割
- ② 多数の先端的な分析装置や試料作製装置の保有と、多数のスタッフによる管理・共同利用の運営
- ③ 幅広い材料分野の研究者・技術者との情報・ノウハウの共有とネットワークの構築

という特徴を持った研究所として活動してきた。

このような蓄積を生かしつつ、新たに「環境整合材料分野」に特化した研究所として生まれ変わり、

- (a) 環境に優しい構造材料・機能性材料の基盤技術およびその材料物性の学理を確立し、革新的な環境整合材料の創製・社会実装を目指す。
- (b) 様々な材料分野の研究者に対して、環境整合材料の研究テーマの基に共同研究・共同利用を推進し、その中で材料技術研究所の設備・装置、およびそれらの操作のノウハウを提供することによって、我が国における材料創製と評価に関する基盤技術の発展に大きく寄与する。
- (c) 様々な材料分野の研究者に対して、環境整合材料の観点から学術的な交流の場を提供し、材料技術に関する異分野融合を積極的に推進する。

2. 拠点の全体計画

本研究拠点で実施される環境整合材料研究は、上記の「長寿命化」「リサイクル」「省エネルギー」の3つの方向性に基づいて行われる。具体的な研究テーマの例は、以下の通りである。

(1) 長寿命

- ・様々な材料の疲労・劣化機構をマイクロ・マクロな観点から解明し、材料の長寿命化を達成する
- ・様々なプロセス技術・合成技術を用いて、長寿命材料を創製・社会実装に展開する
- ・損傷治癒技術や自己修復機能により老化化した材料の長寿命化を図る

(2) リサイクル

- ・製品となった材料から希少元素のリサイクルを行う技術を開発する
- ・生分解材料などの「環境にやさしい」材料を開発する
- ・分離・吸着機能を有する材料を開発し、有害物質除去・リサイクルへ応用する

(3) 省エネルギー

- ・構造材料を軽量化・強靱化することによって省エネルギーに資する
- ・エナジーハーベスティングを目指した新規熱電・圧電素子を開発する
- ・超省電力の半導体デバイスを開発する
- ・新しい蓄電池の開発と評価を行い、再生可能エネルギーを用いる発電の平準化に資する

これら研究テーマが縦糸であるのに対して、横糸としての研究グループとして

- ① 「環境整合構造材料・プロセス」グループ
- ② 「環境整合機能性材料」グループ

③ 「環境整合材料物性」グループ

を設置し、それぞれの研究手法を用いて各テーマを研究する。さらに、環境整合材料全般についての解析、評価を行い、長寿命、リサイクル、省エネルギーそれぞれの評価度因子の確立を目指すためのグループとして

④ 「環境整合材料の設計・評価」グループをおく。

各グループの研究員が公募に基づく共同研究を受入れることによって、研究テーマを縦糸とした異分野間の融合（横糸）によるシナジー効果を積極的に推進する。これにより、環境に整合した構造材料と機能性材料の基盤技術、および材料物性科学の学理を確立し、革新的な環境整合材料の創製・社会実装を目指す。

3. 事業の運営

[共同利用・共同研究拠点運営委員会]

各務記念材料技術研究所所長のもとに材料技術研究所共同利用・共同研究拠点運営委員会（以下運営委員会と省略）を置く。運営委員会は本研究所に所属する学内委員5名、関連する研究コミュニティから学外委員5名により構成されるものとし以下の事項を審議する。なお委員構成の特徴として、学外委員には企業の研究者も含むものとする。運営委員会の役割は以下の通りである。

- (1) 共同利用・共同研究拠点の運営に関する事項
- (2) 共同利用・共同研究の企画、公募及び採択に関する基本方針
- (3) 共同利用・共同研究の成果公表に関する基本方針
- (4) 研究コミュニティとの情報収集・情報発信に関する事項
- (5) その他共同利用・共同研究拠点に関する重要事項

年2回開催

2021年度 第1回 2021年6月30日（水） 13：00～ Zoom利用によるオンライン会議
2021年度 第2回 2022年1月19日（水） 13：00～ Zoom利用によるオンライン会議

[共同利用・共同研究拠点実行委員会]

運営委員会のもと共同利用・共同研究課題の公募、採択、成果の評価・公開等を円滑に実行するため、共同利用・共同研究拠点実行委員会（以下「実行委員会」と省略）を設置する。実行委員会は本研究所に所属する学内委員4名、関連する研究コミュニティから学外委員4名により構成される。実行委員会は、運営委員会より材料技術研究所所長に答申された共同利用・共同研究拠点の運営方針に沿って以下の事項を審議する。

- (1) 共同研究における重点課題に関する事項
- (2) 共同利用・共同研究課題の公募に関する事項
- (3) 共同利用・共同研究課題の採択に関する事項
- (4) 共同利用・共同研究課題の成果評価、報告および公表に関する事項
- (5) その他共同利用・共同研究の実施に関する事項

年3回開催

2021年度 第1回 2021年6月29日（火） 15：00～ Zoom利用によるオンライン会議
2021年度 第2回 2022年1月27日（木） 10：00～ Zoom利用によるオンライン会議
2021年度 第3回 2022年3月22日（火） 15：00～ Zoom利用によるオンライン会議

その他、共同利用申請、共同研究特別枠申請等に対し電子決裁で対応した。

4. 事業の実績

(1) 実験装置のリモート化

A. 実験装置のリモート化

新型コロナウイルス感染症拡大の影響により研究者の移動が大きく制限され、本拠点への来所による実験・測定等の遂行が難しくなった。この状況に対応すべく、遠隔地にいる研究者とリアルタイムで観察像を共有できるシステムを整備した。

- ① 電界放出形走査透過電子顕微鏡 JEM-2100F
→画像共有システムおよび制御部アップグレードシステム（5,489,880円）
- ② 電子プローブ微小部分分析装置 EPMA JXA-8230
→制御処理用PCおよび遠隔観察用画面共有システム（3,342,900円）

- ③ 全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab
→結晶構造解析システム (1,485,000円)

B. リモート化の周知活動

- ④ 電界放出形走査透過電子顕微鏡 (JEM-2100F) 画面共有システム体験会

同日開催の第8回ZAIKEN Festa (オンラインによるポスターセッション) と同じZoomミーティング内に専用のルームを設けて実施。担当職員による概要説明の後、実際に体験会用のサンプルを用いて画面共有システムを通じた分析画像の見え方や、遠隔地にいる研究者と当研究所で電子顕微鏡を操作する職員との連携の取り方などについて参加者と双方向のやり取りを通じて、体験させた。

開催日時：3月2日(水) 9:30～13:00 ※全4回に分けて開催

開催方法：オンライン (Zoomミーティング使用)

参加人数：49名

(2) 大学間を超えた共同利用の仕組みの構築

材料科学研究において先端的分析装置・試験装置による評価、解析は不可欠であるが、それらの装置は近年高騰して購入が困難となっている。先端的な新材料を創製しても、分析・試験するための装置の不足がボトルネックとなって研究が停滞している例が多々見られる。こうした状況を打破するために本拠点では短期の共同利用を推進してきたが、この仕組みをより使いやすくするために、他大学の共同利用施設と提携し、各大学の研究者が自分の大学の施設と同じ感覚で装置を使えるよう、その仕組みづくりに着手している。

その一環として、東京都市大学 ナノ科学技術学際研究センターとの間で連携に向けての協議を進め、当センターの「機器分析利用サービス」のページに相互利用施設として材料技術研究所へのリンクを設置いただき、東京都市大学の研究者への共同利用の周知と申請数の増加を図った。

東京都市大学 機器分析利用サービス

<https://www.analysis.tcu.ac.jp/>

(3) 計算材料科学セミナーの実施

A. 計算材料科学連続セミナーの概要

時間とお金をかけた実験でなくても、計算によってある程度の精度で材料特性の予測が可能になりつつあること、また実験で得られるデータ量が膨大となり、シミュレーションを含めた数値解析が必須となっていること、などの理由により、材料科学研究における計算の重要性は近年ますます高まっている。

早稲田大学材料技術研究所がこれまで定期的に開催してきた学外者向けの材料科学のセミナー (オープンセミナー、教育プログラム) の実績と経験を生かし、文部科学省の共同利用・共同研究拠点として、オンラインによる計算材料科学連続セミナーを実施した。なお、第1シリーズは具体的な計算手法の講義・実習を提供するものである。

B. セミナーの詳細

① 電子材料第1シリーズ

第1回「密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算」

尾崎 泰助 (東京大学物性研究所)

7月13日(火) 15:30～17:00・7月14日(水) 14:00～17:15

参加人数：38名〔内訳〕学内6、学外27 (大学13、企業等11、研究機関3)、講師・スタッフ等5

第2回「物質科学としての密度汎関数法」

押山 淳 (名古屋大学 未来材料・システム研究所)

9月15日(水) 14:00～17:15・9月16日(木) 15:30～17:00

参加人数：30名〔内訳〕学内6、学外19 (大学9、企業等9、研究機関1)、講師・スタッフ等5

第3回「相関機能材料の電子論」

三宅 隆 (産業技術総合研究所)

9月28日（火） 14：00～17：15・9月29日（水） 15：30～17：00
 参加人数：26名〔内訳〕学内2，学外19（大学7，企業等10，研究機関2），講師・スタッフ等5

第4回「電子材料にひそむ多体電子系の計算科学」

山地 洋平（物質・材料研究機構）

10月18日（月） 13：00～18：00

参加人数：18名〔内訳〕学内3，学外11（大学5，企業等6），講師・スタッフ等4

② 構造材料第1シリーズ

第1回「第一原理計算」

山本 知之（早稲田大学 材料科学専攻）

11月24日（水） 13：00～18：00

参加人数：28名〔内訳〕学内17，学外9（大学3，企業等6），講師・スタッフ2

第2回「分子動力学計算」

平田 秋彦（早稲田大学 材料科学専攻）

12月1日（水） 13：00～18：00

参加人数：26名〔内訳〕学内13，学外11（大学2，企業等6，研究機関3），講師・スタッフ2

第3回「伝熱・凝固計算」

鈴木 進補（早稲田大学 材料科学専攻）

12月22日（水） 13：00～18：00

参加人数：25名〔内訳〕学内14，学外9（大学1，企業等7，研究機関1），講師・スタッフ2

第4回「有限要素法」

細井 厚志（早稲田大学 材料科学専攻）

1月12日（水） 13：00～18：00

参加人数：20名〔内訳〕学内10，学外8（企業等7，研究機関1），講師・スタッフ2

(4) 共同研究・共同利用のさらなる推進

A. 公募に基づく共同研究（長期）と共同利用（短期）の運営

○共同研究（長期）

令和3年1月14日（木）に拠点実行委員会，令和3年1月29日（金）に拠点運営委員会を開催し，令和3年度は年間20件程度の採択を目標に公募を行うこととした。

重点課題については令和2年度までの6課題から選ぶ方式から，環境整合材料の研究であることを前提に，より広いテーマに対応できる重点課題を設定するため，全体的見直しを含め運営委員会および実行委員会にて協議した結果，「長寿命化」「リサイクル」「省エネルギー」の3つの柱と，「プロセス」「構造」「物性」の3つの内容とを以下のような3×3のマトリックス表で示し，重点を置く分野いずれかを選択する方式を採用した。

	(Ⅰ) 長寿命化 Prolongation of service life	(Ⅱ) リサイクル Recycling	(Ⅲ) 省エネルギー Energy saving
(A) プロセス Processes	I - A	II - A	III - A
(B) 構造 Structures	I - B	II - B	III - B
(C) 物性 Properties	I - C	II - C	III - C

令和3年2月3日（水）に、ホームページを通じて公募を開始し、令和3年3月2日（火）に締切、17件の応募があった。拠点実行委員会にて審査・協議の結果17件を採択した。令和3年3月31日（水）に採択通知をメールにて送付。（研究期間は令和3年4月1日（木）～令和4年3月31日（木））

採択一覧

02101	「カーネル密度推定を用いた非晶質局所構造の動径分布解析手法の開発」 九州大学情報基盤研究開発センター附属汎オミクス計測・計算科学センター 助教 徳田 悟	Ⅲ - B
02102	「強制的秩序を有する物質での特異なドメイン構造と機能性」 ※ 大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野 教授 森 茂生	Ⅲ - B
02103	「多量体相関に着目した新たな光誘起相転移物質の探索」 ※ 鹿児島大学 大学院理工学研究科 准教授 奥田 哲治	Ⅲ - C
02104	「CFRPの炭素繊維と樹脂の界面はく離に着目した疲労損傷素過程の解明」 ※ 北海道大学大学院 工学研究院 機械宇宙工学部門 准教授 高橋 航圭	I - B
02105	「低環境負荷ナノカーボン材料の作製と評価」 名古屋大学 大学院工学研究科 准教授 乗松 航	Ⅲ - C
02106	「炭素繊維強化エポキシ積層板の疲労損傷発生その場観察技術の確立」 ※ 静岡大学 学術院工学領域 教授 島村 佳伸	I - B
02107	「透過電子顕微鏡を用いたナトリウム系硫化物電解質の局所構造の解明」 大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野 特認助教 中島 宏	Ⅲ - B
02108	「透過電子顕微鏡法による機能性ナノ構造材料の極微構造解析」 九州工業大学大学院 工学研究院 物質工学研究系 教授 石丸 学	Ⅲ - B
02109	「高分子アクチュエータ用材料の動的誘電挙動を評価する誘電スペクトロスコーピーの構築」 名古屋大学 未来材料・システム研究所 特任准教授 栗本 宗明	Ⅲ - C
02110	「環境整合的なフォノンクス材料の物性及び組織制御に関する研究」 東京都市大学 理工学部 エネルギー化学科 教授 宗像 文男	Ⅲ - C
02111	「トポロジカル熱電変換材料の探索」 ※ 東邦大学 理学部 物理学科 講師 鈴木 健士	Ⅲ - C
02112	「非鉛系圧電材料ビスマス系ペロブスカイト酸化物の合成および評価」 九州工業大学大学院 工学研究院 准教授 堀部 陽一	Ⅲ - C
02113	「ドライプロセス・カーボンナノチューブ紡績糸の高強度化技術の開発」 岡山大学大学院 自然科学研究科 教授 林 靖彦	Ⅲ - C
02114	「Informatics approach for the development of prolonged service life materials」 University of Engineering and Technology, Vietnam National University, Hanoi Associate Professor Nguyen Hai Chau	I - B
02115	「Study on the local structure around dilute dopants in optical materials」 University of Tartu, Estonia Professor Mikhail G. Brik	I - C Ⅲ - C
02116	「Design of the stable light absorption layer for inorganic perovskite solar cell」 Academy of Sciences, Republic of Tajikistan President (Professor) Farhod Rahimi	I - B I - C Ⅲ - B
02117	「Development of efficient sustainable phosphor materials with the aid of quantum chemical calculations」 Tajik National University, Republic of Tajikistan Professor Tagoimurod Kh. Solekhov	I - B I - C Ⅲ - B

以上17件（海外4件）。年間利用延べ人数は27名。

研究成果は以下のページにて公開。

<https://www.waseda.jp/fsci/zaiken/joint/list>

※ = 共同研究特別枠採択者

○共同研究特別枠の設定

令和3年度より「共同研究特別枠」を設け、これまでの共同研究のうちから論文等の成果で客観的に優れていると判断されたもの、および海外との共同研究のうち特に材料研究の発展に資すると判断されたものについては補助事業費から旅費を主とした助成金を支給することとした。

10月18日（月）～10月31日（日）の期間に国内研究者を対象に特別枠の募集（所定の申請書による受付）を行い、上記採択者のうち、課題番号02102, 02103, 02104, 02106, 02111の5グループから申請があった。11月2日（火）～11月15日（月）の期間で拠点実行委員会にて審査の結果、全5件を採択した。

○共同利用（短期）

昨年度に引き続き、令和3年4月1日（木）～令和4年3月31日（木）の期間、ホームページを通じて共同利用を随時募集した。年間を通じて5件の応募があり、事前にフィージビリティを確認、実行委員会（随時開催のメール審議）にて審査の結果、5件を採択した。

採択一覧

「鉄を含む遷移金属酸化物のメスbauer分光」 帝京大学 理工学部 総合基礎 准教授 中村 真一 (メスbauer分光装置)
「無機ナノチューブの合成と応用」 東京都立大学 理学部 物理学科 助教 蓬田 陽平 (電界放出形走査透過電子顕微鏡 (200kV) JEM-2100F, 光電子分光装置, X線回析装置)
「バイオマス懸濁水からの光触媒的水素生成反応を促進させる添加剤の開発」 秋田大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻 応用化学コース 助教 齊藤 寛治 (電界放出形極低加速走査電子顕微鏡 JSM-7800F, 電界放出形走査透過電子顕微鏡 (200kV) JEM-2100F)
「新規層状鉄酸化物のメスbauer分光」 名古屋工業大学 大学院工学研究科 准教授 浅香 透 (メスbauer分光装置)
「酸化チタンナノ構造薄膜におけるチタニアの結晶性と元素置換状態の把握」 大阪大学 産業科学研究所 エネルギー・環境材料研究分野 准教授 菅原 徹 (電界放出形走査透過電子顕微鏡 (200kV) JEM-2100F, 光電子分光装置, 集束イオンビーム加工装置)

年間利用延べ人数268名。

○共同利用・共同研究を活用して発表された論文数

区 分	令和3年度			
	論文数	うち国際学術誌に掲載された論文数		
		うち拠点外研究者	うち拠点外研究者	うち拠点外研究者
化 学	1 (0)	1	1 (0)	1
材 料 科 学	7 (1)	4	6 (1)	3
物 理 学	6 (4)	2	6 (4)	2
計 算 機 ・ 数 学	(0)		(0)	
工 学	(0)		(0)	
環 境 ・ 地 球 科 学	(0)		(0)	
臨 床 医 学	(0)		(0)	
基 礎 生 命 科 学	(0)		(0)	
人 文 社 会 系	(0)		(0)	
合 計	14 (5)	7	13 (5)	6

B. 共同研究（長期）と共同利用（短期）実施のための研究支援体制の構築

○新型コロナウイルス感染症拡大に対応した研究支援体制

各種装置のリモート化を進め、遠隔地からでもリアルタイムで観察像を共有できる環境を構築した。

なお、昨年度に引き続きZoom、Webカメラ等のビデオ通話設備を活用し、オンラインでの研究支援も可能とする環境（サンプル等は郵送にて事前に授受し、材研技術職員が装置オペレート）を構築し、利用者への利便性向上を図った。

○技術系職員による研究支援の強化

補助事業により専門的知識を有する技術系職員を1名増員し、共同利用および共同研究の支援を強化した。

○個々の装置利用マニュアルの充実

昨年度に引き続き、拠点内設備・装置の簡易マニュアルを整備し充実を図った。

C. 共同利用・共同研究の環境整備（施設、設備等の整備、人的体制の整備、学内予算の措置等）

○施設、設備等の整備

＜装置のリモート化＞

【補助対象】

- ・電界放出形走査透過電子顕微鏡JEM-2100F
→画像共有システムおよび制御部アップグレードシステム
- ・電子プローブ微小部分分析装置 EPMA JXA-8230
→制御処理用PCおよび遠隔観察用画面共有システム
- ・全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab
→結晶構造解析システム（データ解析用PCおよび画面共有システム）

＜設備等の整備（新規設置）＞

- ・複合ビーム加工観察装置（FIB-SEM）
（文科省 先端研究設備整備補助事業（研究施設・設備・機器のリモート化・スマート化）にて整備）
- ・走査電子顕微鏡（LVA-SEM）
- ・架台付きインゴットケース（鑄造実験用設備）
- ・XRD検出器データ測定システム
- ・リニアスケール（NCフライス盤用精密測定機）

＜設備等の整備（メンテナンス）＞

- ・CE自主検査
- ・液体窒素取り出し口フレキホース
- ・電界放射型オージェ電子分光装置（ステージTilt調整）
- ・NCバンドソーマシン（オーバーホール）
- ・ホール効果測定（クライオHeコンプレッサーガス充填）
- ・X線回折装置（防X線扉スイッチ交換）
- ・X線回折装置（循環冷却水水漏れ対応）
- ・電界放射型電子顕微鏡（TMPポンプ交換）
- ・電界放射型オージェ電子分光装置（電磁弁交換）
- ・イオンスライサー（装置内真空調整弁修理）
- ・小角X線散乱測定装置（線源ターゲットメンテナンス、光学系調整）
- ・電子プローブ微小部分分析装置（ターボ分子ポンプ交換）
- ・NCフライス盤（ファン交換）
- ・サイリスタ式高周波誘導炉20kg, 50kg, 100kg（制御系、油圧駆動系の動作確認・保全）

○人的体制の整備等

- ・共同利用・共同研究および成果の発信を円滑に展開するために、また拠点の事業運営を的確に推進するための拠点業務担当事務職員を学内予算にて1名雇用。
- ・RA2名を雇用し、共同利用装置の管理運営を行った。

○学内予算の措置等

- ・学内予算から本拠点の運営に対し事業運営費として約12,447千円を共同利用・共同研究の補助費、施設・設備の整備費、会議運営費、印刷製本費、講演会等の開催費に充当した。また、特別勘定運営費より事務職員1名、RA2名の雇用分年間7,600千円を人件費として負担した。

・走査電子顕微鏡（LVA-SEM） 5,390千円

汎用型の走査電子顕微鏡は既に材研において共同利用設備として公開されており、利用者が自ら使用できるSEMとして広く利用されていたが、装置老朽化が進みメーカーサポートも過ぎ、部品の代替も用意できない状況であった。そこで装置更新として学内予算に申請し、新たにEDS検出器を装備したSEMを導入し、良好な環境でサンプルの表面観察、元素分析が出来るようになった。

・架台付きインゴットケース（鑄造実験用設備） 429千円

材研での鑄造実験においては約50kg、100kgの大容量の金属材料を溶解している。架台付きインゴットケースは、鑄造時に余った溶解金属の処理に際し、溶融金属を注ぎ込むことで各種インゴットを作製できる。作製したインゴットは成分分析としてのサンプル作製や、次回鑄造時に再利用が見込まれ利便性が高い。従来のインゴットケースでは大量の残湯に対応できないことに加え、ケース固定が不十分であった場合の溶融金属の飛散問題があった。そこで学内予算に本設備を申請・採択を受け導入し、安全な鑄造実験環境を構築した。

・XRD検出器データ測定システム 907千円

本申請設備は材研のX線回折装置（Smart Lab）のデータサーバー PCの更新である。2次元検出器を搭載した材研のSmart Labは材研において共同利用設備として公開されており、講習を受けることで利用者が自ら使用できるXRDとして利用されている。共同利用、共同研究としても幅広い研究者に利用されている装置であり、高速かつ高感度の1D-mode測定をはじめに、広域逆格子マップ測定、2D応力測定に加え、高温、極低温環境下における測定等、様々な物性研究に活用されている。装置は年間を通し日中夜を問わず連続で運転されており、利用時間は1,000時間に到達する。しかし、近年は装置のデータサーバー PCの老朽化が進み、連続運転中に予期せぬエラーによるシャットダウンが頻発しており、研究に支障が出ていた。そこで、装置データサーバー PCの更新としてHyPix-3000サーバー型のXRD検出器データ測定システムを学内予算に申請・採択を受け導入した。本申請設備はこれまで以上に高速でデータを処理し、測定の更なる迅速化と、データ解析からのフィードバックにより、質の高いデータを取得することが可能となった。

・リニアスケール 440千円

NCフライス盤用の精密測定機として予算措置された。

(5) 成果報告・学術交流・アウトリーチ活動

A. ワークショップ・セミナー等

①（主催）分析機器講習会

分析機器室の研究支援の一環として、さらには分析機器の有効活用を図るため、装置メーカーによる分析機器講習会を開催。

日時：4月28日（水） 14：00～15：00 Zoomによるオンライン開催

参加人数：64名（17研究室）

※共同利用・共同研究拠点の活動を通じた外部機関からの参加：2機関

②（共催）産学連携セミナー

材料関係の教育・研究を活発化させ、将来の日本の材料・素材産業を担う人材育成を目指すと共に、材料・素材産業の発展に貢献することを目的として開催。

テーマ：「環境調和的なサステナブル社会を目指した材料技術」

日時：11月19日（金） 14：00～15：30 Zoomによるオンライン開催

演題・講演者：「グリーンイノベーションとサステナブル社会を実現しうる触媒材料と反応の現状と今後」

関根 泰（早稲田大学 理工学術院 先進理工学部 応用化学科）

「微生物による貴金属回収・高機能化」

鈴木 峻平（三菱マテリアル株式会社 中央研究所）

参加人数：73名（学内36名、学外他37名）

③ (主催) 材研オープンセミナー

社会貢献の一環として、毎年1回、材料技術に関わるホットなテーマを取り上げ、第一線の講師によるセミナーを広く学内外の人を対象に開催している。当研究所が主催し、多くの学会の協賛を得ている。

テーマ：「次世代スマートフォン向けの圧電材料および弾性波デバイスの進展」

日時：12月8日(水) 13:00～17:00 Zoomによるオンライン開催

演題・講演者：「移動体通信を支えるSAWデバイスとその要素技術」

中川 亮(村田製作所)

「バルク弾性波(BAW)フィルタ向けの窒化物圧電薄膜の開発」

高柳 真司(同志社大学)

「次世代情報通信端末向け高周波数弾性表面波(SAW)フィルタの開発」

鈴木 雅視(山梨大学)

「圧電MEMSのための高性能圧電薄膜の開発」

吉田 慎哉(東北大学)

「マイクロデバイスとしての原子周波数標準-光・圧電・集積回路-」

原 基揚(情報通信研究機構)

参加人数：111名(学生34名, 教職員(講師含む)19名, 一般58名)

④ (主催) 第8回ZAIKEN Festa(若手研究者によるポスターセッション)

幅広い材料分野の若手研究者が相互理解を深め、異分野交流の促進、研究情報発信の推進を図るための事業として開催。

日時：3月2日(水) 9:30～17:30 Zoomによるオンライン開催

参加人数：85名

発表者：34名(材研各研究室より29名, 学外共同研究機関より5名(鹿児島大学2名, 東京都市大学1名, 大阪府立大学1名, 秋田大学1名))

ポスター審査員：18名, 聴講者：26名, 事務局：7名

最優秀賞1名, 優秀賞2名, 奨励賞9名(秋田大学1名含む)

⑤ (出展) 早稲田オープン・イノベーション・フォーラム2022

効果的な産学連携体制の構築を進め、積極的なイノベーション創出を展開するため、研究成果の報告を行うことを目的として開催された。

出展ブース：環境整合材料基盤技術共同研究拠点

日時：3月8日(火)～3月15日(火) オンライン開催

登録者数：1,446名

来場者数：1,221名

出展ブース数：102ブース

⑥ (協賛・連携) ユニラブ2021

→新型コロナウイルスの影響により開催を見送った。

小中学生が科学・技術に対する興味や関心を高める機会を提供するとともに、広く社会に貢献することを目的として科学実験を実施する予定であった。

B. 報告書・配布物等

⑦ ZAIKEN TODAY No. 18(発行5月)

研究紹介「柔らかく丈夫な液晶性有機薄膜の開発」多辺 由佳 研究員

インタビュー「地球環境保全やSDGsの意識が高まる中、金属リサイクルプロセスで喫緊の課題に立ち向かう」山口 勉功 研究員

2020年度 第7回ZAIKEN Festa受賞者紹介

⑧ 材研報告No. 77(発行7月) ※令和3年度より電子化

研究題目一覧(共同研究, 各個研究, 学外研究費による研究)

各研究員の研究成果紹介（材研RA，材研研究奨励生含む）
研究業績（受賞，著者・論文，講演・発表）
共同利用・共同研究拠点（事業報告，成果報告）
事業報告（各共同利用設備の利用状況報告，各種講演会・セミナーの開催報告他）

- ⑨ ZAIKEN TODAY No.19（発行9月）
研究紹介「物質空間テクトニクスプロジェクト（JST-ERATO）」
山内 悠輔 客員上級研究員 朝日 透 兼任研究員 菅原 義之 研究員
インタビュー「光に関連する材料の基礎研究を通じて地球環境と次なるブレークスルーに貢献する」
山本 知之 研究員
2020年度 研究業績（学会等受賞実績）

C. その他

- ⑩ 4月～ 材研ホームページにて共同利用・共同研究の公募，研究活動，各種行事等のお知らせ・報告，研究設備に関する情報発信を継続。
<https://www.waseda.jp/fsci/zaiken/>
- ⑪ 4月～ Facebookを活用し，共同利用・共同研究の公募，研究活動，各種行事等のお知らせ・報告，研究設備に関する情報発信を継続。
<https://www.facebook.com/waseda.zaiken/>
- ⑫ 10月～ Facebookに加え，若手研究者等により広く情報を発信するため，Twitterを開始した。
こちらでも共同利用・共同研究の公募，研究活動，各種行事等のお知らせ・報告，研究設備に関する情報を発信。
https://twitter.com/waseda_ZAIKEN

(6) 山内ERATOとの協力関係推進

○材研セミナー（ERATOセミナー）

日本側は本学各務記念材料技術研究所を中心に展開されている，山内悠輔クイーンズランド大学教授兼早稲田大学客員上級研究員によるJST-ERATO「物質空間テクトニクス」と連携し，相乗効果によってお互いの事業を促進することを目的とした共同のオンラインセミナーを開催。

- ① 第1回「Nanoporous Crystals」
講師：寺崎 治（中国・上海科技大学）
日時：6月18日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：80名
- ② 第2回「Mechanochemical and Mechanocatalytic Reactions in Ball Mills - from Voodoo to Science」
講師：Ferdinand Schüth（ドイツ・Max-Planck石炭研究所）
日時：7月16日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：67名
- ③ 第3回「New Frontier of Low-temperature Catalysis by Surface Protonics」
講師：関根 泰（早稲田大学 先進理工学部）
日時：9月10日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：56名
- ④ 第4回「Advanced Polymer-Derived (Ultra)-High-Temperature Resistant Ceramic Nanocomposites for Energy Conversion and Storage」
講師：Ralf Riedel（ドイツ・Darmstadt工科大学 Institute of Materials Science）
日時：10月8日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：44名

- ⑤ 第5回「Chemistry for Nano, and Nano for Medicine & Energy」
講師：Taeghwan Hyeon（韓国・ソウル大学）
日時：11月12日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：55名

- ⑥ 第6回「Organic LEDs for Displays and General Lighting」
講師：城戸 淳二（山形大学 大学院有機材料システム研究科）
日時：12月10日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：47名

- ⑦ 第7回「New Insights and New Applications from Nanoporous Materials」
講師：Sarah H. Tolbert（米国・カルフォルニア大学ロサンゼルス校）
日時：1月14日（金） 16：00～17：00（日本時間）
参加人数：49名

- ⑧ 第8回「Mesoporous Silica Thin Film for Applications」
講師：Chung-Yuan Mou（台湾・國立臺灣大学）
日時：3月18日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：58名

以 上

徳田 悟

カーネル密度推定を用いた非晶質局所構造の動径分布解析手法の開発

研究目的

結晶材料のような周期構造を持たない非晶質材料の構造解析は、これまで材料全体からの回折強度を取得し、平均構造情報である構造因子からフーリエ変換で動径分布関数を得ることにより行われてきた。しかし近年、非晶質材料の局所領域から質の高い回折情報を得ることができるようになってきており、より直接的に個々の局所構造の特徴が明らかになってきた。非晶質中の主構造および欠陥構造のようなものを考えたとき、観察された局所構造がどちらに属するかの判断は全体の平均構造との比較によって行われるのが常である。その際に使用される手段が動径分布解析であるが、従来の解析方法は原子集団の分布が空間的に等方であることを仮定しており、非等方性が顕著に現れる局所構造に対しては、その適用が困難である。そこで、局所リバースモンテカルロ法によって、非晶質局所構造の電子回折像から原子配置を決定し、カーネル密度推定を用いることで局所構造の動径分布関数を算出する新たな方法を提案する。これにより、これまで明らかでなかった非晶質の欠陥など内部構造の詳細を理解することができ、全体構造との比較を通じ、非晶質材料の機械的性質などの理解に繋がることが期待される。

実験内容と研究成果

局所電子回折実験、局所リバースモンテカルロ計算およびカーネル密度推定法を組み合わせたこれまでに無い非晶質材料の局所構造解析手法を提案した。特に金属ガラスの20面体局所構造を題材として取り上げた。

具体的には次のような手順で研究を進めた。まず、従来の報告から20面体原子クラスターの形成が示唆されているZr-Pt金属ガラスについて局所電子回折パターンを取得した。次に、得られた特徴的な局所回折パターンを再現するような原子クラスター構造を作成するため、局所リバースモンテカルロ法を用いた。具体的には、原子クラスターの初期構造を準備し、種々の拘束条件のもとで、実験で得ら

れた回折パターンの強度に近づくように原子を移動させることにより最終構造を得た。最終構造の初期構造依存性や配位数による違いなど調べ、大域構造との比較を行った。

本研究では得られた局所構造を動径分布関数によって評価する手法を開発した。動径分布関数はある粒子から距離 r の位置に他の粒子が存在する度合いを表す。しかし、従来の解析方法は原子集団の分布が空間的に等方であることを仮定しており、非等方性が顕著に現れる局所構造に対してはその適用が困難であった。昨年度までの共同研究において、局所リバースモンテカルロ法とカーネル密度推定を組み合わせる方法を提案し、局所構造に対する動径分布関数を求めることに成功した。提案法により、金属ガラス局所構造と大域構造を同一の指標で比較することが初めて可能になり、局所構造の歪みが大域構造の形成に寄与する実験的証拠を得た。さらに今年度は、ベイズ推定に基づく再定式化を通じた局所リバースモンテカルロ法の拡張について議論を進め、非晶質局所構造のより精密な解析の実現を試みた。応募当初の予想通り、定式化の根本的な部分に関しては問題なく成功した。一方、この定式化の議論を通じ、非晶質局所構造のより精密な解析の実現には局所リバースモンテカルロ法に回折シミュレーションを組み合わせる必要があることが同時に明らかになった。これを受けて、回折シミュレーションをサブルーチンとして組み込む形で、局所リバースモンテカルロ法の計算プログラムを改良した。今後は同計算プログラムを用いて、非晶質局所構造のより精密な解析を進める予定である。以上の成果の一部を学術論文として投稿し、査読結果を受けて現在改訂中である。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

1. A. Hirata, S. Tokuda, C. Nakajima, "Disordered nature of short-range order in metallic glasses analysed by direct modelling techniques", submitted.

森 茂生

強磁的秩序を有する物質での特異なドメイン構造と機能性

研究目的

マンガン酸化物 $R\text{MnO}_3$ (R : 希土類元素および Y) は、希土類元素 (R) のイオン半径の小さい Y , Ho , Er , Tm , Yb , Lu では六方晶構造 (空間群: $P6_3/mmc$) を有し、強誘電性や反強磁性的秩序を示す。最近、六方晶マンガン酸化物の Mn^{3+} の一部を Ti^{4+} で置換した $Y(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ が、大気中において約 $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ で酸素を吸収、放出を行うという特異な現象が見出され、酸素吸蔵材料として期待されている。2020年度は、 $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x < 0.5$) 多結晶試料での Mn^{3+} サイトの一部を Ti^{4+} で置換することによる構造変化について透過型電子顕微鏡を用いて構造解析を行ってきた。2021年度は、 Mn^{3+} の一部を Ti^{4+} で置換した六方晶マンガン酸化物 $R(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ の酸素吸蔵特性を明らかにするために、 Ti^{4+} 置換量 (x) を系統的に変化させた $R(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ 多結晶試料 ($0.0 < x < 0.10$) を作製し、 $R(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ の平衡状態図 ($x - T$ 相図) を作製する。また、室温から 500°C の温度範囲での酸素吸収・放出に伴う酸素吸蔵量の熱重量分析装置を用いた測定や高温X線回折実験や透過型電子顕微鏡を用いた構造変化の高温その場観察や走査透過型電子顕微鏡観察による局所構造解析を行うことにより、 $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ の酸素吸蔵特性の発現メカニズムに関する知見を得るとともに、新規な三角錐両ピラミッド型構造を有する酸化物の機能性の探索とその発現メカニズムの解明を行うことを目的とする。

実験内容と研究成果

[実験内容]

2021年度は、 Mn^{3+} の一部を Ti^{4+} で置換した六方晶マンガン酸化物 $R(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ の酸素吸蔵特性を明らかにするために、 Ti^{4+} 置換量 (x) を系統的に変化させた $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ 多結晶試料 ($0.0 < x < 0.10$) を作製し、 $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ の構造変化を調べた。また、室温から 500°C の温度範囲での酸素吸収・放出に伴う酸素吸蔵量の熱重量分析装置を用いた測定、高温X線回折実験や透過型電子顕微鏡を用いた構造変化の高温その場観察を行った。また、走査透過型電子顕微鏡観察による原子分解高分解能観察を行った。

[研究成果]

$\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の各組成における電子回折図形を図1に示す。電子線の入射方向は $[110]$ である。図1より、 $x = 0$ の試料では六方晶単相となっていること

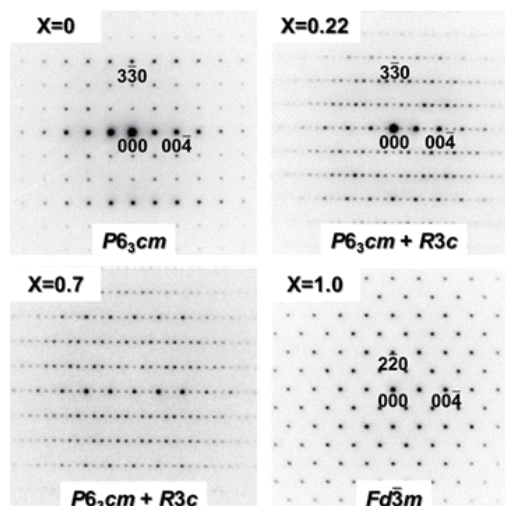


図1 $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ の電子回折図形

が分かった。次に、 $x = 0.22$ の試料では菱面体構造による基本格子反射及び六方晶構造による基本格子反射が同時に確認された。また、菱面体構造を有する結晶粒の電子回折を各組成で行うと、 $x = 0.7$ の組成においても同様の電子回折図形が観察された。このことから、 $0.22 \leq x \leq 0.7$ の組成において、菱面体構造と六方晶構造が2相共存状態となっていることが分かった。また、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ の組成においては立方晶単相となっていることが分かった。ここで、2相共存状態が確認された $0.22 \leq x \leq 0.7$ の組成において局所構造観察を行った。

六方晶構造の HAADF-STEM 像を図2に示す。HAADF-STEM 観察においては原子番号が大きい原子ほど明るいコ

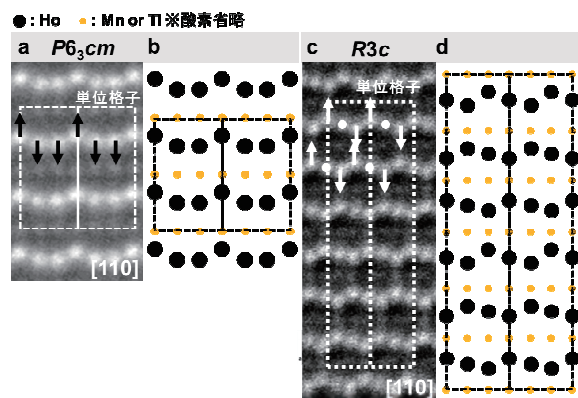


図2 HoMnO_3 の (a) HAADF-STEM 像と (b) 結晶構造モデル、 $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.22$) の (c) HAADF-STEM 像と (d) 結晶構造モデル

ントラストが得られるため、図2 aとc中の明るいコントラストはHoコラムに対応している。ここで、白点線で囲った領域に注目するとHo原子がup-dawn-dawn変位を繰り返していることが分かる。次に菱面体構造のHAADF-STEM像を図2 cに示す。図2 c中の白点線で囲った領域に注目するとHo原子がup-0-dawn変位を繰り返していることが分かる。以上より、図2 b及び図2 dで示す構造モデルが示唆された。六方晶構造はup-dawn-dawnのc軸方向に極性を持つ結晶構造を有するのに対し、菱面体構造はup-0-dawnの三倍周期構造を形成しc軸方向に極性を有しない構造であることがわかった。

研究成果の公表状況

(論文, 国際・国内会議, 学会発表, 特許等の知財)

- (1) 強誘電体 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ における帯電ドメイン壁と結晶学的欠陥構造の観察 (P-M_12)

中島宏, 久留島康輔, 森茂生

公益社団法人 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会
オンライン開催 (2021年6月14~16日)

- (2) 内橋研人, 鴨井智宏, 中島宏, 塚崎裕文, 石井悠衣,
石橋広記, 久保田佳樹, 森茂生, 山崎順

六方晶マンガン酸化物 $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ の特異なドメイン構造のTEM観察

第38回強誘電体会議 (FMA38) (2021年6月1日~4日, オンライン会議)

奥田 哲治

多量体相関に着目した新たな光誘起相転移物質の探索

研究目的

現在、急激に上昇する情報量を伝達・処理する技術として光技術が急速に発展している。例えば、光通信などの光を情報媒体とする技術は飛躍的に高い空間密度・時間密度での情報伝達・情報処理を実現できるポテンシャルを持っており、既に我々の生活を支える基盤技術になりつつある。それゆえ、現代においては、光技術の可能性と応用の幅を広げ深化させる基礎研究は極めて重要な意味合いを持つ。

このような背景のもと、近年、「光誘起相転移」現象が光技術に革新的展開をもたらすものと期待されている。古くから知られるフォトクロミズムとは異なり、光誘起相転移とは僅かな光の照射を種として物質の構造や電子状態が巨視的に変化する協力現象のことを言う。物質の輸送特性、磁性、強誘電特性などのマクロ物性が、光照射によりフェムト秒、ピコ秒の瞬時に変化する場合もあり、超高速スイッチングの動作原理としても期待されている。実際、様々な分子性結晶や酸化物材料において観測されてきた。最近、申請者は、新たな光誘起相転移物質として注目されている「擬ブルッカイト型酸化物 Ti_3O_5 」に着目し、輸送特性制御の観点から元素置換によりその相転移周辺の臨界現象を調べてきた。この物質のナノ結晶における常磁性 λ 相と非磁性二量体 β 相の間の光誘起相転移は、 1\AA を超える原子の移動を伴う新しい型の光誘起相転移として興味を持たれている。本課題では、勝藤拓郎教授との共同研究により、このような Ti_3O_5 や類縁の多量体物質に着目し、新たな光誘起相転移物質を創成することを目指す。

実験内容と研究成果

光誘起相転移とは僅かな光の照射を種として物質の構造や電子状態が巨視的に変化する協力現象のことを言う。物質の輸送特性、磁性、強誘電特性などのマクロ物性が、光照射によりフェムト秒、ピコ秒の瞬時に変化する場合もあり、超高速スイッチングの動作原理としても期待される。本現象は、Mn酸化物における反強磁性の電荷・軌道整列相と強磁性伝導相のように、光のエネルギー程度で十分に行き来できる程度のエネルギー差しかない複数の相状態が競合する場合にしばしば観測される。電荷・軌道整列を伴い多量体を形成する様々な多量体物質もその候補となり、実際、勝藤教授等による先駆的研究により、いくつかの多量体物質であらう光誘起相転移に関する報告がなされている。

本課題で着目する擬ブルッカイト型酸化物 Ti_3O_5 は、室温において Ti^{3+}/Ti^{4+} の一種の電荷整列状態が安定化し、二つの孤立 Ti^{3+} イオン ($spin=1/2$) がスピン一重項の二量体 (dimer) を形成し非磁性 β 相となることが知られている。昇温により一部のdimerが解け常磁性 λ 相に1次構造相転移により転移し、さらなる昇温でほぼ同構造の常磁性 α 相へ2次構造相転移により転移する。(例えば、M. Onoda, *J. Solid State Chem.* **136**, 67 (1998).) 近年、この Ti_3O_5 のナノ結晶において、強度または波長の異なる光を用いて λ 相と β 相の間を可逆的に相転移させることが報告された。(S. Ohkoshi, *et al.*, *Nat. Chem.* **2**, 539 (2010).) この光誘起相転移は、Mn酸化物で見られていたような電子相転移起源のものとは異なり、ナノ結晶化により増強された表面エネルギーの寄与が重要な役割を果たす 1\AA を超えるTi原子の移動を伴う新しい型の光誘起相転移として興味を持たれている。

一方、申請者は、本物質に関して、FZ法により元素置換した単結晶を育成し、熱電特性などの輸送特性の制御の観点から、相転移近傍の臨界現象を調べてきた。(R. Takahama, *et al.*, *Phys. Rev. Materials* **4**, 074401 (2020).) これまでに、Tiの一部を Al^{3+} イオンまたは Mg^{2+} イオンにより置換した単結晶において、室温で β 相、 λ 相、 α 相のすべての相が現れ、電気伝導性に優れる組成域において比較的優れた高温熱電特性が現れることや、 β - λ 相境界近傍において特異な磁性を示すことなどを見出してきた。

以上の先行研究を踏まえ、本課題では、勝藤教授との共同研究により、

- (1) Ti_3O_5 やAl置換した Ti_3O_5 の単結晶における光誘起相転移に関する研究を推し進め、二量体物質である Ti_3O_5 の光誘起相転移の全容を明らかにすること
 - (2) その周辺の類縁物質群を探索することで未知の光誘起相転移物質を見出すこと
- の2つを本課題の目標とした。

これらの目標に対して、本年度はコロナ禍のため、鹿児島大と早大の間を研究者が行き来して推進する共同研究を十分に実施できなかったが、鹿児島大・奥田研で試料を育成し、早大・勝藤研において光誘起相転移に関する実験を推進する分担制により推進した。以下に目標毎に成果を要約する。

- (1) 昨年度の先行研究においてAl置換した単結晶の光学伝導度スペクトルや、 Ti_3O_5 単結晶のpump-probe分光測定を実施し Ti_3O_5 の光誘起相転移に関する知見をあ

る程度得ていたが、今年度は、測定結果の信頼性を高めるために、再現性を確かめる実験を早大・勝藤研で実施した。これらの研究により、本物質の光誘起相転移は、光を照射する結晶面の方位に依存し、相転移の際にTiイオンの移動する距離が短くなるように光を入射した場合にのみに光誘起相転移が起こることが確かとなった。この研究成果を、学会（学会発表1）および論文（論文1）にて発表した。

- (2) 鹿児島大・奥田研において、 Ti_3O_5 の類縁物質であり、同様なdimer物質であるコランダム型 Ti_2O_3 において新たな光誘起相転移物質となる可能性を調べるため、イルメナイト型 $MgTiO_3$ との混晶の単結晶育成を実施した。全組成域では単結晶育成に成功していないが、dimer相関の強いコランダム側においてMgで部分置換された Ti_2O_3 の単結晶育成に成功しており、その基礎物性評価を実施した。（研究会発表1）

研究成果の公表状況

（論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財）

論文（2件）

1. “Selection rule for the photoinduced phase transition dominated by anisotropy of strain in Ti_3O_5 ,” T. Saiki, T. Yoshida, K. Akimoto, D. Indo, M. Arizono, T. Okuda, and

T. Katsufuji, *Physical Review B* **105**, 075134-1~11 (2022).

2. “Metal-insulator transition in $Ba_{3-x}Sr_xNb_5O_{15}$,” Y. Kondoh, R. Takei, T. Okuda, Y. Katayama, K. Ueno, T. Saiki, T. Kajita, and T. Katsufuji, *Phys. Rev. B* **104**, 125128-1~8 (2021).

学会発表（1件）

1. “ Ti_3O_5 単結晶における光誘起相転移の面方向と偏光依存性”，吉田大凌，斎木琢夫，秋元郁，犬童代悟，有菌実駿，奥田哲治，勝藤拓郎，日本物理学会 2021年秋季大会，Web開催，口頭発表

研究会発表（2件）

1. “イルメナイト型 $MgTiO_3$ -コランダム型 Ti_2O_3 混晶系の磁気・輸送特性”，高須和也，有菌実駿，犬童代悟，白崎巧，桑原英樹，勝藤拓郎，奥田哲治，2021年度第8回ZAIKENフェスタ，早稲田大学 各務記念材料技術研究所 (2022)，ポスター発表
2. “擬ブルッカイト型酸化物 $Mg_{1-x}Ti_{2+x}O_5$ の単結晶育成と物性評価”，吉永汰正，有菌実駿，犬童代悟，平岡大樹，白崎巧，桑原英樹，勝藤拓郎，奥田哲治，2021年度第8回ZAIKENフェスタ，早稲田大学 各務記念材料技術研究所 (2022)，ポスター発表

高橋 航圭

CFRPの炭素繊維と樹脂の界面はく離に着目した疲労損傷素過程の解明

研究目的

本研究では、CFRPの繰返し負荷で生じる炭素繊維と母材樹脂の界面はく離を放射光X線CTによって捉え、界面はく離進展からトランスバースクラックに至る損傷過程を明らかにすることを目的とする。まず、大型放射光施設SPring-8で疲労試験ができる試験機を開発し、疲労損傷のその場観察を実現する。さらに、川田教授、細井教授にご指導いただき、炭素繊維とエポキシ樹脂の界面強度を測定することで、繰返し負荷に伴う界面はく離の進展メカニズムを明らかにする。

実験内容と研究成果

本研究では、材料表面から内部へと進展する炭素繊維と母材樹脂の界面はく離を捉えることを目的として、炭素繊維を1本または複数本樹脂埋めした試験片を作製した。この試験片に対し、静的引張試験及び疲労試験を行うため、大型放射光施設SPring-8のビームライン上で利用できる疲労試験機を開発した。

開発した試験機の構造を図1に示す。直径78mm、質量2.6kg以下と小型軽量であり、SPring-8 BL20XU上に設置することが可能である。樹脂試験体、CFRP積層板の試験に必要な静的、動的負荷能力、動作周波数を達成している。軸心調整を行う機構を設けたことによって、実験精度が大幅に向上した。また、静電容量式変位センサを用いることで、試験片掴み具間の変位制御が可能である。荷重をロードセルから、試験片掴み具間距離を静電容量式変位

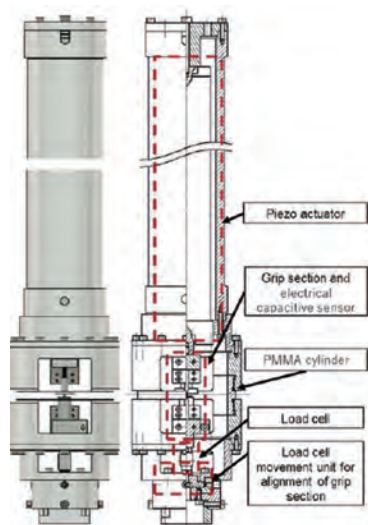


図1 開発した試験機の外観

センサからそれぞれ取得し、出力をアンプで増幅した後、フィードバック信号としてコントローラ体型のパワーアンプに入力している。コントローラはPCと接続されており、PCから入力した目標値を入力することで、荷重または変位による制御を行った制御信号をパワーアンプにより増幅し、ピエゾアクチュエータの動作電圧として出力することができる。

この試験機を用い、放射光X線ナノイメージングによるその場観察を行った。結果、図2に示す炭素繊維1本を配置した試験片で、繰返し負荷を与えながらのナノCT観察により、試験片表面から材料内部へと進展する界面はく離の検出に成功した。しかし、疲労試験の前にナノCT測定を行った場合と、ナノCTを行わずに疲労試験を行った場合とでは、炭素繊維と樹脂の界面はく離性状に異なる結果が現れた。ナノCT撮像を繰返し負荷後に限った場合には界面はく離はわずかであり、樹脂割れは見られなかったのに対し、ナノCT撮像を行ってから繰返し負荷を与えると大きな樹脂割れが生じ、ナノCT撮像による樹脂の劣化を示唆する結果となった(図3)。

これらの結果について、12/17(金)に北海道大学で研究会を開催し、静岡大学の島村佳伸教授、早稲田大学の細井厚志教授と情報交換を行った。X線が樹脂材料に与えるダ

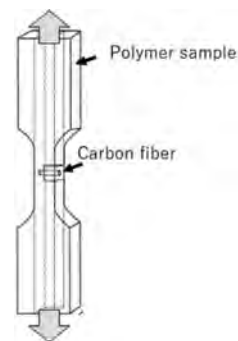


図2 炭素繊維を一本埋め込んだ樹脂サンプル

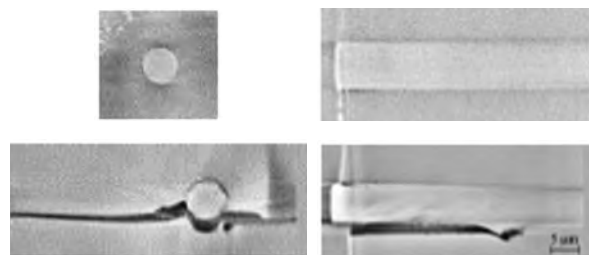


図3 繰返し負荷前のナノCT撮影結果(上)と繰返し負荷後のナノCT撮影結果(下)

メージについては未解明な点が多く、引き続き実験結果を共有しながら原因解明に取り組んでいくことになった。また、母材樹脂に用いているエポキシの主剤、硬化剤を各大学で共通にすることで、実験結果を共有しながら研究を進めていくことで合意した。

以上より、計画していた試験機の開発は達成できたが、炭素繊維と樹脂の界面はく離からトランスバースクラックに至る損傷過程の解明には至らなかった。また、出張の機会が限られていたため、早大で予定していた炭素繊維とエポキシ樹脂の界面強度測定実験は行うことができなかった。今後は、X線照射の影響を軽減する方法を検討しながら、界面強度とはく離進展量の関係を明らかにし、トランスバースクラックに至る微小な損傷進展挙動の解明に向けて研究を進める。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

国際会議

- Takuma Matsuo, Ryosuke Shoya, Kosuke Takahashi, Nao Fujimura, Takashi, Nakamura, IN SITU OBSERVATION OF INTERFACE DEBONDING BETWEEN, CARBON FIBER AND EPOXY MATRIX BY SYNCHROTRON X-RAY NANO-CT UNDER, TENSILE AND FATIGUE TESTING, the Eighth International Conference on Fatigue of Composites, (2021)

国内会議

- 松尾拓磨, 若林活馬, 高橋航圭, 藤村奈央, 中村孝, 放射光X線ナノイメージングを用いた炭素繊維とエポキシ樹脂の界面はく離進展観察, 第20回破壊力学シンポジウム講演論文集, BS107, (2021), pp.90-93.

乗松 航

低環境負荷ナノカーボン材料の作製と評価

研究目的

グラフェンやカーボンナノチューブに代表されるナノカーボン物質は、高キャリア移動度、高熱伝導度、高機械強度などの優れた特性から、エレクトロニクスなどへの応用が期待される。本研究では、我々がこれまでに確立してきたSiC熱分解法によるグラフェン成長技術に基づいて、次世代情報通信デバイス材料として付加価値が高く、省エネルギーへの貢献も期待できるような低環境負荷ナノカーボン材料開発を目標としている。具体的には第一に、グラフェン/基板界面における水素インターカレーションの微視的メカニズムの解明、第二に界面での超伝導炭化物形成による超伝導転移温度向上の機構解明を目指した研究を行った。

実験内容と研究成果

第一の目的である水素インターカレーションに関して、グラフェン/SiC界面に水素をインターカレートすると、界面フォノン散乱の抑制によって移動度の向上が報告されているが、インターカレーションの微視的メカニズムは明らかではなかった。インターカレーションの生じる600度での水素処理時間を秒単位で制御してその特徴を調べること、グラフェン/SiC界面への水素インターカレーションの微視的メカニズムについて調べた。具体的には、水素がどこから侵入し、どのように界面で広がるかについての知見を得ることを目指した。2020年度の結果からは、600度での加熱開始後300秒で変化が生じ始め、330秒にはインターカレーションが完了することがわかっていた。2021年度には、その過程をより詳細に調べ、インターカレーション機構のモデル化を目指した。今回行った600度での水素処理時間は、60、120、180、240、255、300、330、および2400秒であり、これらの処理を行った試料に対して原子間力顕微鏡 (AFM) 観察、ラマン分光測定、および高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 観察を行うことで、その特徴を明らかにした。各処理時間におけるラマンスペクトルを図1に示す。図から、矢印で示すように、600度で処理開始後約180秒後からDバンドと呼ばれるピーク強度が強くなり、このピークは255秒後に最大値を示した後に減少し、330秒以後にはその強度は最小値となって変化しなくなることがわかった。Dバンドは、水素インターカレーションが生じた領域と生じていない領域の境界に由来すると考えられる。これらの結果は、水素が180秒頃から界面に侵入しはじめ、300秒にかけてその後界面を拡散するこ

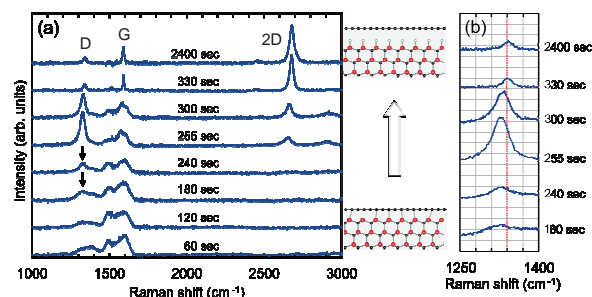


図1 (a) 600度で加熱した試料のラマンスペクトル。処理時間ごとのスペクトルを示している。(b) Dバンド付近の拡大図。

とで広がり、330秒後にはほぼインターカレーションが完了することを示唆している。AFM観察の結果からは、水素は表面の炭素原子層を透過して界面に侵入し、インターカレーションが生じた領域は島状に成長することもわかった。また、SiC表面に存在するステップの存在が、水素の拡散障壁になることも明らかになった。これらの成果は、現在論文として投稿中である。

第二の目的である超伝導炭化物形成による超伝導転移温度向上とその機構解明に関しては、SiC基板上に炭化タンタル (TaC) 薄膜を形成し、その熱分解によりグラフェンを成長することで、転移温度が薄膜の約8Kからグラフェン化後の13Kまで向上することが、2020年度にわかっていた。2021年度に、温度に関してより厳密な測定を行ったところ、TaC薄膜の超伝導転移温度は約7Kであり、グラフェン化後は約9Kであることがわかった。2021年度は、転移温度向上機構の解明を目指した実験を行った。その結果、転移温度向上には、グラフェン成長に伴う加熱による結晶性の変化が大きく影響していることがわかった。この結果についても、論文投稿準備中である。

また、当初の予定外であった成果として、SiC上グラフェンを転写することでミリメートルスケール魔法角ツイスト2層グラフェンの作製と、その超伝導の起源と言われるフラットバンドの直接観察に成功した内容について、本共同研究を謝辞として記載した論文発表およびプレスリリースを行った。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

論文：

- (1) "Observation of a flat band and bandgap in millimeter-scale twisted bilayer graphene" Keiju Sato, Naoki Hayashi,

Takahiro Ito, Noriyuki Masago, Makoto Takamura, Mitsuru Morimoto, Takuji Maekawa, Doyoon Lee, Kuan Qiao, Jeehwan Kim, Keisuke Nakagahara, Katsunori Wakabayashi, Hiroki Hibino, and Wataru Norimatsu, *Commun. Mater.*, 2, 117 (2021). (謝辞を記載)

国際会議発表：

- (1) “Microscopic Mechanism of Hydrogen Intercalation in Graphene/SiC (0001)” Ryotaro Sakakibara and Wataru Norimatsu, International Symposium on Novel materials and quantum Technologies (ISNTT 2021), online, 2021. 12. 16.

島村 佳伸

炭素繊維強化エポキシ積層板の疲労損傷発生のその場観察技術の確立

研究目的

研究代表者らは超音波疲労試験技術を応用した炭素繊維強化エポキシ積層板の加速疲労試験技術を用いて炭素繊維強化エポキシ積層板の超高サイクル疲労特性について検討を実施している。その結果、炭素繊維強化エポキシ積層板は積層によらず 10^9 回まで明確な疲労限度を示さず、疲労強度が低下し続けることを明らかにしてきている。超音波疲労試験は共振型疲労試験であるため、試験片の最大応力振幅部は振動の節となり試験中に移動しないという特徴がある。そこで本研究では、その超音波疲労試験の特徴を生かして、顕微サーモグラフィやマイクロ스코プを利用してその場観察技術の確立を目指す。

実験内容と研究成果

(実験内容)

本研究では、炭素繊維強化プラスチック積層板の直交性積層板を対象にその場温度分布測定を実施し、マイクロSCOプで観察できる疲労破損との関係の検討を検討した。

その場温度分布測定には、顕微サーモグラフィカメラ(サーマルビュー X MCR32-SA0350-1x, ヴェオールイメージング)にオプションの拡大レンズを装着したものを用いた。本カメラは解像度 $16\ \mu\text{m}$ 、最小撮影時間間隔が $17\ \text{ms}$ 、温度測定範囲 $15^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ である。

超音波疲労試験では試験片の発熱抑制のため、断続発振(数 $100\ \text{ms}$ の負荷の繰返しの後、試験片が十分冷却するまで発振を停止するサイクルを繰り返す方法)が用いられる。昨年度の検討により、断続発振における疲労負荷時間中のその場温度測定が可能なことは確認済みである。

そこで本年度は、炭素繊維強化プラスチック積層板の直交性積層板に超音波疲労試験機を用いてダンベル型試験片に疲労負荷を作用させ、疲労損傷後の試験片のその場温度分布測定結果とマイクロSCOプで観察できる疲労破損との関係を検討した。ダンベル型試験片のため、試験片に生じる疲労損傷として、 90° 層のマトリックス割れと、フィレット開始部からの 0° 層のマトリックス割れ(縦割れ)が想定される。

(研究成果)

顕微サーモグラフィカメラを用いて得られた疲労負荷中の試験片側面の温度分布と、マイクロSCOプにより撮影された試験片側面の観察結果を図に示す。上述の予想通り、試験片には疲労負荷により 90° 層のマトリックス割れと 0° 層のスプリットングが発生した。 90° 層のマトリックス割れ部には割れの領域に比較的小さな発熱が、 0° 層のスプリットングの開始部には比較的高い発熱が観察された。 90° 層のマトリックス割れ部の発熱は、本疲労試験が両振りであることを考えるとマトリックス割れの閉開口に伴うフレットングによる発熱が測定できていると考えられる。 0° 層のスプリットングの開始部は隣接する 90° 層との境界に大きなせん断の応力集中が作用することから、粘弾性由来の発熱が測定できたと考えられる。

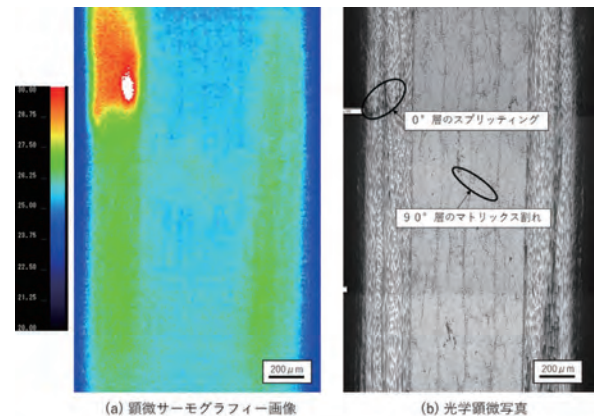


図 直交積層板のその場温度測定結果と光学観察画像との比較検討

研究成果の公表状況

(論文, 国際・国内会議, 学会発表, 特許等の知財) なし。

中島 宏

透過電子顕微鏡を用いたナトリウム系硫化物電解質の局所構造の解明

研究目的

高いイオン伝導度を示す Na_3PS_4 の局所構造を透過電子顕微鏡により解明にすることが本研究の目的である。 Na_3PS_4 は高いイオン伝導度($2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上)を示すことで注目されている。本物質の高いイオン伝導度のメカニズムとして、アモルファスと結晶の混相の可能性や局所構造の変化が重要であるという指摘があるが、実際に観測された結果はない。本研究では、 Na_3PS_4 を二体相関関数を用いて解析することにより局所構造の変化を明らかにする。さらに、透過電子顕微鏡の暗視野法、ナノビーム回折法によって、結晶とアモルファス構造の共存状態を定量的に評価することにより、本物質のイオン伝導度のメカニズムを解明する。

実験内容と研究成果

実験内容

近年、固体電解質として注目されているのがナトリウム系硫化物電解質 Na_3PS_4 である。メカノケミカル法で作製された Na_3PS_4 ガラスは、加熱することによりCubic相(空間群: I-43m)に転移し、さらに高温ではTetragonal相(P-42₁c)に転移する。270°Cに加熱されたCubic相の試料では、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上の高い伝導度が報告されている。最近の理論研究では、本物質のCubic相のイオン伝導度のメカニズムとしてNaサイトの欠損や低温相のアモルファス構造と結晶相の混晶の可能性、 PS_4 四面体の歪などが提案されているが、実際に観測された例はない。そこで本研究では、 Na_3PS_4 ガラスをその場加熱で昇温することにより、アモルファス構造からCubic相の変化を実空間で観察する。Cubic相において透過電子顕微鏡の暗視野法やナノビーム回折を用いて結晶相とアモルファス相の混晶状態を明らかにする。さらに、アモルファス相とCubic相、Tetragonal相で二体相関関数による局所構造の解析を行い、本物質の歪状態や PS_4 四面体配位の構造的変化を解明する。

観察は、透過型電子顕微鏡(TEM)(JEM-2100F, 日本電子株式会社)を用いて行った。 Na_3PS_4 ガラスは、加熱ホルダを用いてTEM内で加熱した。観察結果は、Cubic相およびTetragonal相に結晶化させるために240°Cおよび480°Cでアニールした試料と比較した。機械学習によりナノ結晶を識別することで、暗視野像の平均結晶サイズを評価した。

研究成果

その場加熱実験により以下のことが明らかになった。メカノケミカル法により合成されたCubic相 Na_3PS_4 電解質は、直径10~30nmのナノ結晶からなり、その結晶子サイズと結晶化度は加熱温度に比例して増加する。さらに、Cubic相の中に結晶子と非晶質ドメインが共存している。一方で、Tetragonal相は、単一ドメインを持つ結晶で構成されていた。Cubic相の Na_3PS_4 電解質では、結晶子サイズが小さく、アモルファスドメインが存在することが、イオン伝導度の向上に寄与している可能性が示唆された。本研究は、 Na_3PS_4 の微細構造を可視化し、高い伝導性を持つ固体電解質の構造の変化を明らかにした。

また、二体分布関数(PDF)解析により、 Na_3PS_4 の局所構造を明らかにした。アニール前の非晶質の試料では低強度のハローリングパターンを生じていた。逆に、240°Cと480°Cでアニールした試料はブラッグ反射を生じていた。これらの反射ピーク位置はCubic相(I3m)と正方晶(P21c)の構造に基づくシミュレーションと一致していた。各相のPDF解析において、アモルファス相では、2.0Å付近の第1ピークと第3ピークがそれぞれCubic相の PS_4 四面体におけるP-S結合長とS-S結合長に対応し、 PS_4 四面体の短距離秩序が存在していることが明らかになった。さらに、アモルファス相の2.85ÅのピークはNa-S結合に対応していた。また、3.8Å以上の距離にあるピークの減衰は、アモルファス相に長距離秩序がないことを示していた。一方で、240°Cと480°Cで熱処理した試料は、両方とも3.8Å, 5.5Å, 6.7Å付近に幅広いピークが観測される。さらに、240°Cと480°Cで熱処理した試料では、4Å以上に長距離秩序を示すピークが現れ、2つの試料のピーク位置は同じであった。したがって、Cubic相からTetragonal相への転移の間で局所構造は変化しないことがわかった。この結果は、先行研究のX線PDF研究とも一致する。なお、これまでのPDF解析の結果は、体積のあるバルクの試料に対して得られたものであるのに対して、今回の電子回折PDF実験では、直径1μm以下の領域からPDFデータを取得している。ナノスケールの領域からPDFデータを取得しても、Cubic相の局所構造がTetragonal相と類似していることを示すことができた。そのため、Cubic相とTetragonal相のイオン伝導度の違いは、局所構造(結晶構造)ではなく、粒径やアモルファス相の割合などの微細構造が関与していることが本研究から示唆された。

以上より、本研究では、超イオン伝導体 Na_3PS_4 の微細

構造と結晶化過程を観察した。Cubic相ではナノ結晶が存在し、Tetragonal相では大きな結晶粒に成長していることが明らかになった。この微細構造の変化が、Cubic相とTetragonal相のイオン伝導度の違いに起因していると考えられる。これらの成果は、Journal of Power Sourcesに論文発表を行った。

研究成果の公表状況

(論文, 国際・国内会議, 学会発表, 特許等の知財)

H. Nakajima, H. Tsukasaki, J. Ding, T. Kimura, T. Nakano, A. Nasu, A. Hirata, A. Sakuda, A. Hayashi, and S. Mori, "Crystallization behaviors in superionic conductor Na_3PS_4 ", Journal of Power Sources 511, 230444 (2021).

石丸 学

透過電子顕微鏡法による機能性ナノ構造材料の極微構造解析

研究目的

超伝導状態に磁場を印加すると、ある値以上の磁場で超伝導体内部に磁束が侵入し常伝導状態になる。第2種超伝導体の場合は、常伝導状態と超伝導状態が共存した混合状態をとる。この状態で電流を流すと、侵入磁束がローレンツ力により超伝導体内部を移動し、電流密度がある閾値(臨界電流密度)を超えると超伝導状態が破れ、常伝導状態になる。臨界電流密度を向上するため、侵入磁束の移動を妨げる「ピンニングセンター」の導入が精力的に行われている。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) 薄膜作製時にペロブスカイト型構造を有する BaMO_3 (BMO: $M=\text{Sn, Zr, Hf}$) を添加すると自己組織化によりBMOナノロッドが形成し、臨界電流密度を改善できることが報告されている。YBCOとBMOは格子定数が異なるため、両者の界面で歪みが発生し、超伝導特性に影響を与えることが指摘されている。ダブルペロブスカイト型構造は組成や規則度を変化させることにより格子定数を制御することが可能なため、新規ナノロッド人工ピンとして注目されている。本研究では、ダブルペロブスカイト型 $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6$ ナノロッドを導入したYBCO薄膜の構造を、透過電子顕微鏡法および走査型透過電子顕微鏡法により調べ、機能発現メカニズムを解明することを目的とする。

実験内容と研究成果

パルスレーザー堆積法により SrTiO_3 (STO) (001) 単結晶基板に $\text{Ba}_2(\text{Lu, Nb})\text{O}_6$ (BLNO) を添加した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) 薄膜を作製した。得られた試料を機械研磨およびイオンミリング法、あるいは集束イオンビーム法により断面試料に加工し、透過電子顕微鏡により観察した。試料の観察には九州工業大学工学部に設置している電界放射型電子顕微鏡JEOL JEM-3000Fおよび九州大学超顕微解析センターの球面収差補正電子位顕微鏡JEOL ARM-200CFを用いた。

図1(a)は、広い領域から得られた環状明視野像である。表面側から金蒸着膜、YBCO+BLNO薄膜、STO基板となっている。薄膜中には、基板から表面に向かって伸びたコントラストが見られ、ナノロッドが形成していることが確認された。図1(b)は、ナノロッドの成長が途中で終端している領域(図1(a)の左側の四角部)の拡大図である。ナノロッドの先端には横方向に伸びた黒い線が存在する。解析の結果、この線状コントラストは積層欠陥によるも

のであることが明らかとなった。図1(a)の右側の四角で囲った領域の拡大像(図1(c))では、積層欠陥によるナノロッドの終端や湾曲が見られるが、一部のナノロッドは影響を受けずに成長することが確認された。

図2(a)は、YBCO+BLNO薄膜の断面環状明視野像である。電子線はYBCOの[100]方向から入射している。薄膜中には異なる格子定数を有する結晶が重なった時に出来るモアレ縞が観察され、ナノロッドが導入されていることがわかる。これに加え、矢印で示した所に析出物が見られる。元素マッピング(図2(b-f))より、ナノロッドの領域ではBa, Lu, Nbの濃度が高くなっており、BLNOナノロッドが形成されていることが明らかとなった。一方、析出物の領域ではY濃度が高くなっており、 Y_2O_3 であることが示唆された。

本物質の超伝導特性を測定した結果、単純ペロブスカイ

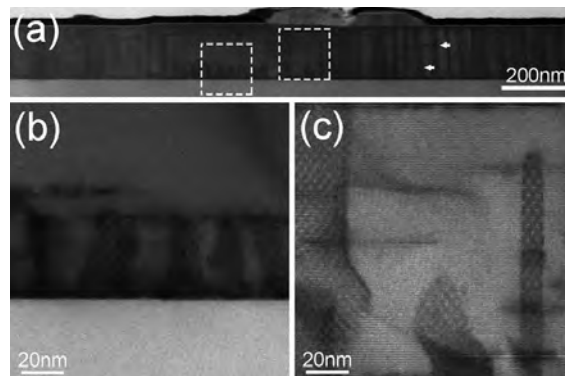


Fig 1. (a) STO基板上に成膜したYBCO+BLNO薄膜の断面環状明視野像。(a)の(b)右側および(c)左側の四角で囲んだ領域の拡大図[1]。

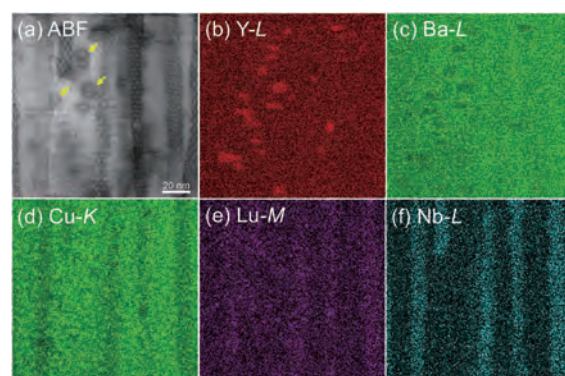


Fig 2. BLNO人工ピンを導入したYBCO薄膜の断面観察[1]。(a)高角度環状暗視野像、(b-f)元素マッピング。(b) Y, (c) Ba, (d) Cu, (e) Lu, (f) Nb。

ト構造の人工ピンよりも優れていることが確認された[1]。
[1] M. Gondo, M. Yoshida, Y. Yoshida, M. Ishimaru, T. Horide,
K. Matsumoto, R. Kita, J. Appl. Phys. 129, 195301 (2021).

研究成果の公表状況

(論文, 国際・国内会議, 学会発表, 特許等の知財)

- [1] Nanostructures and flux pinning properties in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films with double perovskite $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6$ nanorods, M. Gondo, M. Yoshida, Y. Yoshida, M. Ishimaru, T. Horide, K. Matsumoto, R. Kita, Journal of Applied Physics 129, 195301 (8 pages) (2021).
- [2] $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6$ および $\text{Ba}_2\text{YbNbO}_6$ 添加 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜の極微構造解析 (口頭), 権藤匡哉, 石丸学, 堀出朋哉, 松本要, 喜多隆介, 日本金属学会・日本鉄鋼協

- 会・軽金属学会 九州支部 令和3年度合同学術講演会, オンライン開催 (2021.6.11)
- [3] パルスレーザー堆積時のレーザー周波数とポスト酸素アニールの $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6$ 添加 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜構造に及ぼす影響 (口頭), 東賢人, 権藤匡哉, 石丸学, 堀出朋哉, 松本要, 喜多隆介, 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会 九州支部 令和3年度合同学術講演会, オンライン開催 (2021.6.11)
- [4] ダブルペロブスカイト型ナノロッドを導入した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜の極微構造解析 (口頭), 権藤匡哉, 石丸学, 堀出朋哉, 松本要, 喜多隆介, 応用物理学会第82回秋季学術講演会, オンライン開催 (2021.9.10-13)

栗本 宗明

高分子アクチュエータ用材料の動的誘電挙動を評価する誘電スペクトロスコピーの構築

研究目的

誘電エラストマー、導電性高分子などを用いた高分子アクチュエータの設計を合理的に行うためには、弾性変形、電圧周波数、温度などが連成した動的な電氣的挙動を評価することが不可欠である。

本研究では、高分子アクチュエータ用材料の変形中の複素誘電特性を解明するため、弾性変形、電圧周波数、温度を変えながら高分子アクチュエータ用材料の動的な誘電挙動を評価することを可能にする誘電スペクトロスコピー技術を構築する。申請者がこれまでに構築してきた、弾性変形させながら複素誘電率を測定する電極系を、各務記念材料技術研究所 大木研究室の高温・広帯域複素誘電率測定システムに適合するように改良し、複素誘電率における弾性変形特性、電圧周波数特性、温度特性を同時測定し、これらを総合的に解析する技術を構築する。高分子アクチュエータのさらなる省エネルギー化と長寿命化に貢献するための複素誘電率評価技術の開発を最終目標とする。

実験内容と研究成果

1. 実験内容

複素誘電率における弾性変形特性、電圧周波数特性、温度特性の同時測定に向けた予備実験として、エラストマーの低周波数域の誘電特性として、直流一定電圧印加時の充電電荷量の経時変化を電流積分電荷法 (Q(t) 法) で測定した。測定回路を図1に示す。測定試料には、厚さ0.5 mmのシリコンエラストマーシートを用いた。測定電極とし

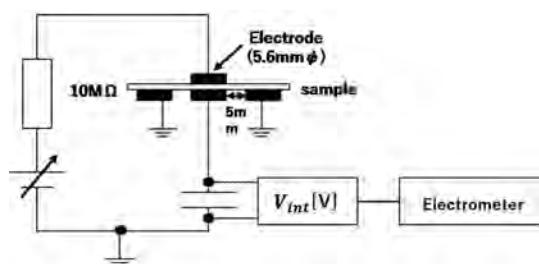


図1 電流積分電荷法 (Q(t) 法) 測定回路

て、上部電極には直径約5.6 mmの導電性ゴム電極を、下部電極にはアルミ電極を用い、電極間ギャップがシート厚に一致するように電極間ギャップを調整した。直流300 V一定電圧を2800秒間印加し、エラストマーに蓄積する電荷を測定した。

2. 研究成果

図1に、測定した充電電荷量の印加時間依存性を示す。電圧印加直後の電荷量を積分し、比誘電率を計算した結果、その値は約7.5であった。さらに、電圧印加後2700秒から2800秒の100秒間における電荷量の傾きから、漏れ電流の平均値を計算し、電気伝導率を求めた結果、その値は $10^{-13} \sim 10^{-14}$ [S/m]であった。

本予備実験結果も参考に、今後は、高分子の主鎖成分がアクリルエラストマーと異なるエラストマー (例えば、シリコンエラストマー) の伸長変形-温度-周波数特性について詳細に測定し、考察をまとめるとともに、主鎖成分の違い等の観点から誘電率低下のメカニズムについて論文発表を行う。

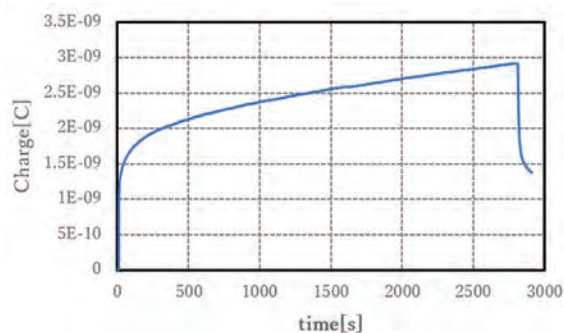


図2 Q(t) 法の測定結果 (V = 300 [V])

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

2022年7月3～7日開催のICD 2022の国際学会にて成果の一部を発表予定

宗像 文男

環境整合的なサーマルフォノニクス材料の創成に関する研究

研究目的

エンジン部材やタービンなどの摺動部材では排熱が重要で、特にターボチャージャや電気自動車及びドローン用のモーターなどの摺動部では、より高速回転が要求される事で軸受が無潤滑に近い状態になるために焼付きを回避する排熱技術がシステムのエネルギー変換効率の向上に重要となる。またインバータなどのエネルギー変換用電子デバイスにおいては、放熱特性が改善された半導体放熱基板が求められている一方で、高効率熱電変換素子ではフォノン伝導の抑制が材料機能として求められる。さらに、疫学的観点から焼却が可能なポリマーピエゾ素子を用いたバイオセンサー材料の開発では、コンポジット材料の誘電特性（フォノンモードが関連）制御がセンサの検出感度の向上という観点から注目される。本研究では、フォノンの伝播方向を制御するサーマルフォノニクス結晶（異方性フォノン伝播結晶）を熱流路として配置したサーマルフォノニクス複合材料組織を構築することで熱の整流作用を可能にする。

本年度はフォノニクスデバイスであるピエゾアクチュエータ及びセンサの高性能化を実現する「フラクタル凝集体」を用いたフォノニクス材料組織の構築を目指す。さらに、得られたフラクタル凝集体組織の計量的特徴把握を行い、フォノンの輸送特性で重要な伝播経路についての知見を得るために材料組織中の粒子ネットワーク等の高次構造を反映したマルチフラクタル次元を新しい計量形態学的指標として材料組織設計を試みる。

実験内容と研究成果

本研究の材料組織学上でのアプローチの特徴は、コンポジット材料の作製過程において、非平衡熱力学で用いられる「自己組織化」という観点から、固体粉末粒子の混合・攪拌過程を粒子の拡散散逸過程として捉えなおした事である。自己組織化（散逸構造発現）の条件には、活性因子と抑制因子が互いに反応し合う相互作用（反応拡散系）が必要である。材質、粒径、粒度分布などが異なる粒子を攪拌混合させると、粒子間に「凝集と分散」という反応拡散過程が進行し、自己組織化二次粒子群の形態が変化する事である。

本年度は、粒子群内部の添加粒子/母材界面の制御をより効果的に行うことを主眼に混練条件と分散剤の添加効果について研究を行う。特に、「マルチフラクタル解析」をポリマーピエゾコンポジット中のフィラー（添加されたセ

ラミックス誘電体）の分散状態について適用し、粒子界面効果を考慮した自己組織化二次粒子群材料組織モデルに基づいて粒子群ネットワークの構築を試みた。

その結果（下表論文1に関連）、右図に示すように分散剤（PEG）の粘度を変えて混練する事で、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）中のフィラー（チタン酸バリウム：BT）の凝集形態が変化し、分散剤の粘土を高くするに従って、BT/PVDF/BT界面を形成した凝集体から、BT/BT界面から成る弱く結合したBT集合体へ変化がみられた。このような凝集形態の変化が誘電特製に影響を及ぼしていることが確認され、誘電特性の向上にはBT/PVDF/BT界面の形成が重要である事が示された。又これらの粒子集合体のマルチフラクタル特性を解析したところ、粒子群の形態と分散性に分散剤の粘度が影響していることが確認された。又このようにして形成されされたBT粒子群の形成は、図2に示すようにFT-IR測定からPVDFにおける α 常誘電相から

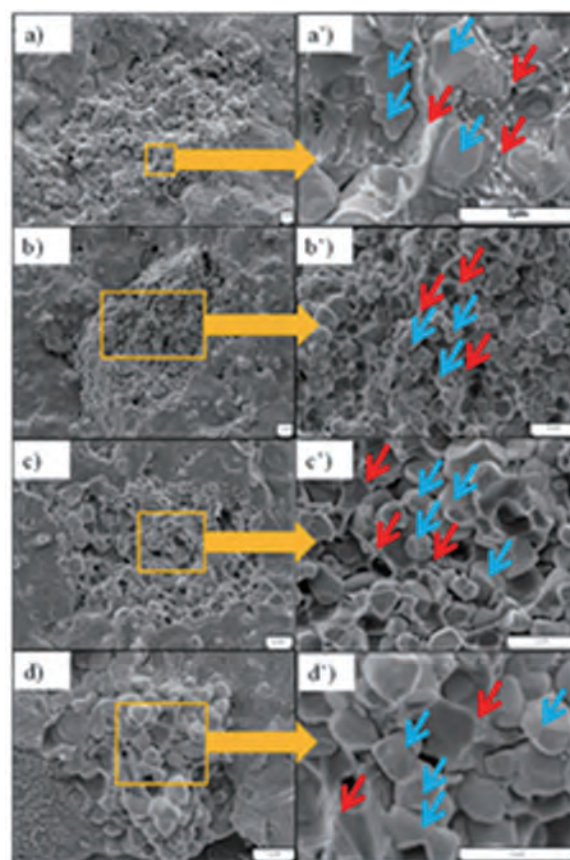


Fig. 1. Cross-sectional FE-SEM images and magnified images of BT/PVDF with and without PEG1000, PEG2000, and PEG20000. with 10 vol.% fraction of BT.

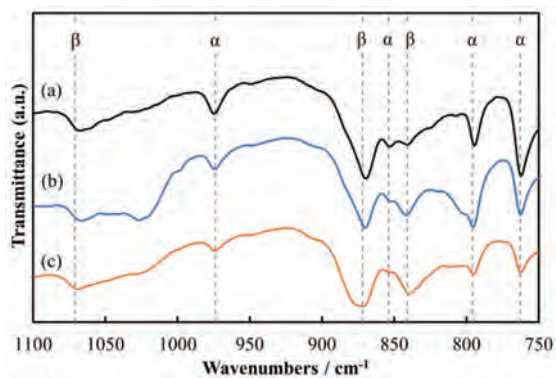


Fig. 2. Schematic drawing of different polarization models near BT particle

β圧電相への構造相転移の促進効果が示された。この相転移は、X線回折からも確認され、[粒子群の形成とそのネットワーク形成が材料特性の向上に有効である事](#)を示唆して

いた。

この様にフィラーの添加効果が材料物性に大きな影響を及ぼすことが示されたことから2022年度は、添加剤の役割を物性と結晶構造に注目して共同研究を行いたい。

研究成果の公表状況

(論文, 国際・国内会議, 学会発表, 特許等の知財)

論文

- 1) Mariko TAKEDA, Haruna YAMAZAKI, Yoshihiro SATO, Makoto TANIMURA, Yasuhide INOUE, Yasumasa KOYAMA and Fumio MUNAKATA, "Effect of dispersant viscosity for self-assembly process of barium titanate aggregates in material texture of polyvinylidene fluoride composites evaluation of multifractal dimension (D_q $q=0, 1, 2$) and dielectric properties", Journal of the Ceramic Society of Japan 130[1] (2022) 21-28.

鈴木 健士

トポロジカル熱電変換材料の探索

研究目的

結晶において実現する運動量空間における電子バンドの交差は、その交差点近傍が創発的な準粒子として振舞い、種々の特異的な物性を示す事が知られている。その中でも、高い効率の熱電変換特性は、省・創エネルギーの応用的観点から重要となるが、先行する理論的研究に対し、実験的な手法による研究や物質開発については僅かな進展しか得られていない。本研究では、特徴的な電子バンド交差を持つ物質の純良単結晶試料の育成と熱電変換特性量の測定までを一貫して行う実験的研究を展開し、当該物質群の熱電変換材料実現に向けた知見を得る事を目的とする。

実験内容と研究成果

本研究では、三方晶の対称性を持つ層状 γ -PtBi₂を対象物質として、実験的な手法による熱電変換特性の解明に取り組んでいる。 γ -PtBi₂はその結晶対称性により、2重縮退したバンドと非縮退のバンドが交差する点を運動量空間に持つ事が知られている。これまでに、線形分散するバンドの交差を持つディラック半金属やワイル半金属では、僅かな研究例しか未だ報告されていないものの、特に磁場下において高い熱起電力を示す事が明らかになりつつある。本研究で対象とする γ -PtBi₂においても同様に高い熱起電力を有する事が期待され、その熱電変換効率をバンド交差点の物理の観点から明らかにする研究を展開している。

これまでにPtBi₂単結晶試料の育成に成功しており、その磁化測定で得られた量子振動の解析から、バンド交差点の物理を最も顕著に観測するためには、系に電子をドーピングする必要がある事が明らかになっていた。これを踏まえ、本年度は化学置換により電子ドーピングを行った試料の育成を行った。その中で、Ptを電子数が1つ多いAuで置換する事により系に電子がドーピングされる事をねらった(Pt_{1-x}Au_x)Bi₂については大型単結晶試料の育成に成功し、磁場中における電気抵抗率の測定から、PtとAuの固溶によると考えられるキャリア移動度の低下が観測された。当初はドーピングされた電子の定量的評価まで行う事を想定していたが、その為には現有装置に含まれるノイズを低減する必要がある事が分かり、現在測定装置系の改良を行っている。

また、本年度中に行う事を計画していたPtBi₂の単結晶試料の熱電変換特性の測定については、測定に用いるクライオスタットの試料ホルダー部を新たに作製し、現在標準試料を用いた動作チェックにむけた準備を行っているところ

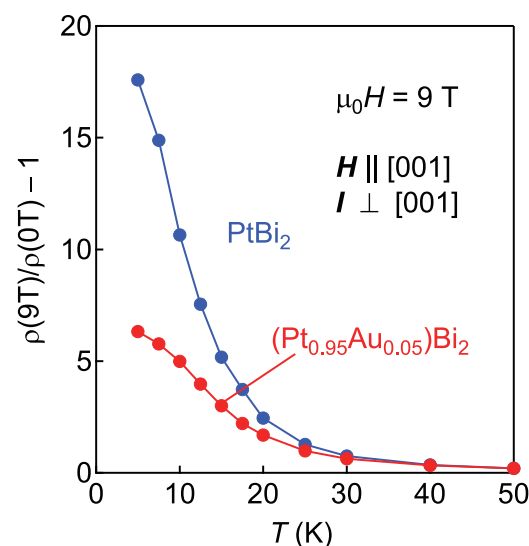
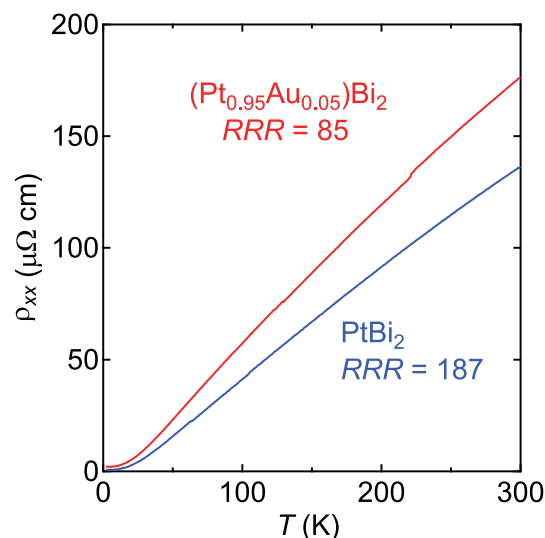


図. (Pt_{1-x}Au_x)Bi₂ の (上) 電気抵抗率温度依存性及び (下) 9 T の磁場中における磁気抵抗の温度依存性

ろであり、動作確認後直ちに育成したPtBi₂及びその化学置換系の測定を行う予定である。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

[学会発表]

1. 服部央弥, 福原迅士郎, 赤星大介, 勝藤拓郎, 鈴木健士 “三重縮退点を有するPtBi₂における輸送特性” 日本物理学会 第77回年次大会, 15pPSH-33, 2022年

堀部 陽一

非鉛系圧電材料ビスマス系ペロブスカイト酸化物の合成および評価

研究目的

本研究では、ビスマス系ペロブスカイト酸化物強誘電材料 BiFeO_3 およびペロブスカイト遷移金属酸化物 RMO_3 (R: 希土類または遷移金属元素・M: 遷移金属元素) の混晶系セラミックス材料を作製することにより、環境負荷が高く毒性の強い鉛を使用しない圧電材料の開発を目指すことを目的とする。ビスマス系強誘電体 BiFeO_3 およびサマリウム鉄ペロブスカイト酸化物 SmFeO_3 との混晶系薄膜材料において、鉛系圧電材料に匹敵する大きな圧電応答の存在が報告されている。一方、X線回折法および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた研究から、巨大圧電応答を示す組成域において強誘電菱面体-常誘電斜方晶モルフォトロピック相境界の存在と、強誘電菱面体相、常誘電斜方晶相、および反強誘電斜方晶相との複雑な3相共存状態が見出されている。すなわち薄膜試料における大きな圧電応答は、混晶系材料に由来する結晶構造の空間的揺らぎが起源であると考えられる。そこで本研究では、ビスマス系ペロブスカイト酸化物強誘電材料 BiFeO_3 を基として様々なペロブスカイト型遷移金属酸化物との混晶系材料の作製を行い、その局所的結晶構造およびナノ構造を明らかにすることにより、非鉛系高性能圧電セラミックス材料の開発を試みる。本研究の目的実現のため、大まかに分けて、(1) BiFeO_3 と同類の鉄系ペロブスカイト型酸化物 RFeO_3 (R: 希土類元素または遷移金属元素) との混晶系セラミックス材料における結晶学的・組織学的特徴の解明、(2) BiFeO_3 およびペロブスカイト遷移金属酸化物 BiMO_3 (M: 遷移金属元素) との混晶系セラミックス材料における結晶学的・組織学的特徴の解明、の2段階の達成目標を掲げて研究を進める。

実験内容と研究成果

本研究目的達成のため、本年度はまず BiFeO_3 およびペロブスカイト遷移金属酸化物 BiMO_3 (M: 遷移金属元素) との混晶系セラミックス材料における結晶学的・組織学的特徴について明らかにすることを目指して研究を行った。具体的には、Biサイトの一部に希土類元素Ndを置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ セラミックス試料を作製し、得られたセラミックス試料においてTEMを用いた電子回折法による局所結晶構造観察を行うことにより、本試料に現れる様々なタイプの超格子反射の温度依存性について調べた。

本研究では、固相反応法を用いて作製されたセラミックス試料を用いた。作製した試料の平均構造の評価は、Rigaku MiniFlex 600 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) を用いた粉末X線回折

法により行った。またTEM観察は、イオンミリング法を用いて薄片化された試料について、JEM-F200 TEM (加速電圧: 200 kV)・JEM-3010 TEM (加速電圧: 300 kV) および加熱2軸傾斜試料ホルダを用いて行った。回折斑点の指数付けは、立方晶単純ペロブスカイト構造を基に行った。

粉末X線回折測定の結果から、本試料の室温における超格子構造の存在が示唆された。実際に、室温において得られた $[130]^*$ 入射の電子回折図形 (図1 (a)) 中には、高対称構造である $Pbnm$ 構造による基本格子反射に加えて、 $1/4 \ 1/4 \ 0$ タイプ超格子反射 (矢印A)、 $0 \ 0 \ 1/4$ タイプ超格子反射 (矢印B)、および $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ タイプ超格子反射 (矢印C) の、3種類の異なる種類の超格子反射が観察される。従来の研究から、これらの超格子反射はジルコン酸鉛と類似した超格子構造を特徴付けるものであることが報告されている[2]。この状態から試料を加熱すると、電子回折図形中では、まず $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ タイプ超格子反射強度が急激に弱くなると共に、 $0 \ 0 \ 1/4$ タイプ超格子反射の散漫散乱化が観察された。更に試料を加熱すると、約896 Kにおける電子回折図形

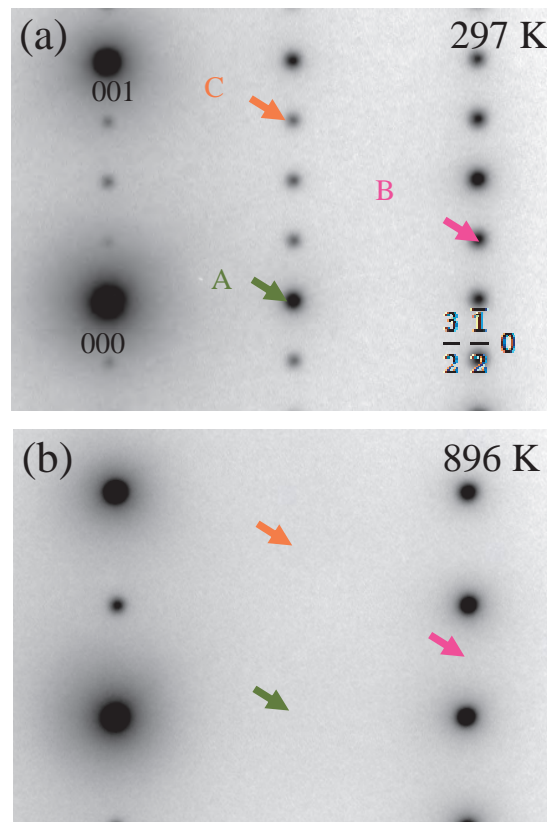


図1 $[130]^*$ 入射より得られた電子回折図形 (a) 297K, および (b) 896K

(図 1 (b)) では全てのタイプの 4 倍超格子反射の消滅が明らかとなった。これらの結果から、4 倍超構造に関係した複数の反強誘電的イオン変位モードは同じ温度で同時に凍結するのではなく、逐次的に凍結することが示唆された。

[参考文献]

- [1] S. Fujino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202904 (2008).
- [2] Y. Horibe, *et al.*, *Phys. Rev. B* **100**, 024105 (2006).

研究成果の公表状況

(論文, 国際・国内会議, 学会発表, 特許等の知財)

無し。

林 靖彦

ドライプロセス・カーボンナノチューブ紡績糸の高強度化技術の開発

研究目的

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT) は、炭素のみで構成される直径が数ナノメートルのチューブ材料であり、特に、非常に高い破断強度 (~100 GPa) と軽量性 (1.3 g/cm³), 柔軟性といった特徴から、現在急速に実用化が進んでいる炭素繊維を代替する、次世代の高強度繊維への応用が期待されている。CNT成長基板 (CNTアレー) から直接CNTを引っぱり、撚りをかけることで、CNTが軸方向に揃ったマクロスケールのCNT紡績糸が得られる。このCNT紡績糸は有限長さの無数のCNTから構成されており、この強度 (現状: ~1 GPa, 炭素繊維は6 GPa) をさらに引き上げるためには、CNT紡績糸の後処理開発とメカニズム解明が必要である。

実験内容と研究成果

【研究1】張力を伴う通電加熱によるCNT紡績糸の高強度化

本研究では、通電加熱時の通電加熱温度とCNT紡績糸の張力を変化させることで、グラフェンフレークの生成によりCNT間の界面相互作用を強固にし、さらなるCNT間の結合強化を図った。雰囲気 (Ar), 加熱温度 (2500,

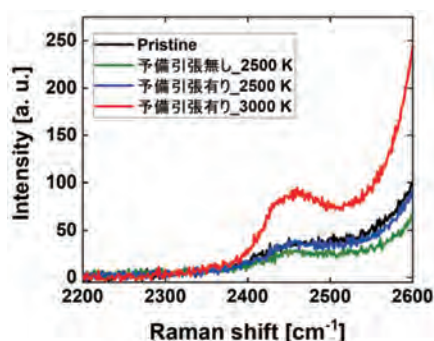


図1. G*バンド付近のラマンスペクトル。

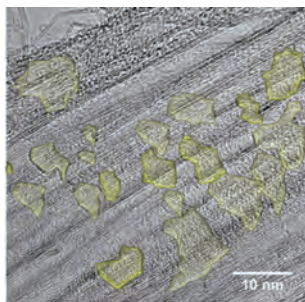


図2. 3000 K通電加熱紡績糸のTEM像。黄色部はグラフェンフレーク。

3000 K), 加熱時間 (1 sec/cm), 加熱時張力 (1, 10, 100 mN) で通電加熱処理を行った, 結果として加熱温度 (3000 K), 加熱時張力 (100 mN) において, 引張強度および弾性率がそれぞれ最大2.6および220 GPaを示した。紡績糸の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を比較することにより3000 Kでの通電加熱で紡績糸内への多量のフレーク状の物質が確認された。また, ラマンスペクトルの評価を行った結果, 加熱温度 (3000 K) においてグラフェン由来のピークであるG*バンド (2450 cm⁻¹付近) の向上から, TEMで観測されたフレーク状の物質がグラフェンであり, このグラフェンの生成が高強度化に寄与している可能性が示唆された。

【研究2】酸化グラフェン複合化によるCNTバンドルの界面強度向上

本研究では、通電加熱プロセスの前に、再結合する可能性がある欠陥を多く含む酸化グラフェン (GO) を導入し、加熱によりCNT間の結合 (クロスリンク) の生成を図った。GO溶液の超音波微細化処理時間 (0, 30, 60, 120 min), GO溶液希釈率 (1, 10, 100 倍), 溶液浸漬時間 (120 min) で浸漬処理し、雰囲気 (Ar), 加熱温度 (3000

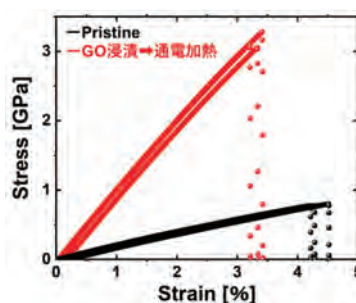


図3. GO浸漬処理前後の応力ひずみ曲線。

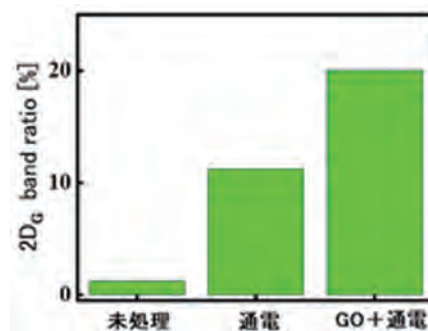


図4. 各処理に対する2D_Gバンド面積比。

K), 加熱時間 (1 sec/cm), 加熱時張力 (100 mN) で通電加熱処理を行った。結果として, 微細化処理時間 (120 min), 希釈率 (100倍) において, 引張強度および弾性率がそれぞれ最大3.29, および257 GPaを示した。また微細化処理時間ごとの走査型電子顕微鏡像, また原子間力顕微鏡像から, GOサイズを評価した結果, 120分の処理によっ

てCNT-CNTバンドル間への導入可能サイズである (10~20 nm) に微細化されていることを確認した。また通電加熱後紡績糸のラマンスペクトルの $2D_G$ バンド (2680 cm^{-1} 付近でCNT由来) に対する $2D_C$ バンド (2650 cm^{-1} 付近でグラフェン由来) の面積比の向上から, GO浸漬によるグラフェンフレークの導入が示唆された。

Nguyen Hai Chau

Informatics approach for the development of prolonged service life materials

Aim of the research project

Computational simulations such as quantum chemical and first-principles calculations play important roles in design of new materials. Classical strategies to design new materials are often trial-and-error and require a large number of experiments and simulations. Therefore, they are time consuming and costly. In recent years, machine learning techniques are combined with first-principles calculations to speed up and cut down cost of materials design process. In this project, we will continue our results in 2020's "Informatics approach for the development of efficient environmentally conscious materials" project to predict phases of high entropy alloys (HEAs). Prediction of the phases is an important step in materials design process since it helps narrowing down the search space of possible materials thus speed up the design process. Furthermore, properties of HEAs such as hardness and strength and with long service life can be predicted based on their phases. Consequently, we will enrich our HEA databases built in the 2020's project and try to develop new HEAs with demanding properties with the help of such machine learning techniques.

Contents and results of the research

In the "Informatics approach for the development of prolonged service life materials" project, we continued the research of prediction of high-entropy alloy's phase employing machine learning methods. To increase the accuracy of the phase prediction, we extended our ACIIDS 2021 paper[1] by seeking for additional physical quantities other than valence electron concentration (VEC), atomic size difference, mixing enthalpy, mixing entropy and electronegativity difference. The candidate quantities are average melting temperature, standard deviation of melting temperature, standard deviation of VEC, mean bulk modulus and standard deviation of bulk modulus [2]. Because not all of the elements have experimental bulk modulus (e.g. Sr), bulk modulus related properties are not considered. We conducted a factorial experiment[3] to compare effect of the remaining properties to the accuracy of phase prediction on two high-entropy datasets, namely HEA-118[4] and MPEA-401 [5]. Statistical analysis of experimental results shows that average melting temperature, standard deviation

of melting temperature help increasing prediction accuracy by average 3.34% on HEA-118 and 0.49% on MPEA-401 while standard deviation of VEC does not. We submitted the results to Vietnam Journal of Computer Science[6] as per invitation of ACIIDS 2021 conference committee to selected post-conference publication.

References

- [1] N. H. Chau, M. Kubo, L. V. Hai, T. Yamamoto, Phase Prediction of Multi-principal Element Alloys Using Support Vector Machine and Bayesian Optimization, the 13th Asian Conference on Intelligent Information and Database Systems 2021 (ACIIDS 2021), 7-10 Apr 2021 (online conference <https://aciids.pwr.edu.pl/2021/>).
- [2] S. Y. Lee, S. Byeon, H. S. Kim, H. Jin and S. Lee, Deep learning-based phase prediction of high-entropy alloys Optimization, generation, and explanation, *Materials and Design* 197 (2021) p. 109260.
- [3] J. Lawson, *Design and analysis of experiments with R*, Chapman and Hall/CRC Press, 2014.
- [4] N. Islam, W. Huang and H. Zhuang, Machine learning for phase selection in multi-principal element alloys, *Computational Materials Science*, vol. 150, pp. 230-235, 2018.
- [5] Huang, W., Martin, P., Zhuang, H. L.: Machine-learning phase prediction of high-entropy alloys. *Acta Materialia* 169, 225-236 (2019).
- [6] N. H. Chau, M. Kubo, L. V. Hai, T. Yamamoto, Support Vector Machine-based Phase Prediction of Multi-principal Element Alloys, submitted to Vietnam Journal of Computer Science (ISSN (print): 2196-8888 | ISSN (online): 2196-8896).

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

N. H. Chau, M. Kubo, L. V. Hai, T. Yamamoto, Support Vector Machine-based Phase Prediction of Multi-principal Element Alloys, submitted in 2022 to Vietnam Journal of Computer Science (ISSN (print): 2196-8888 | ISSN (online): 2196-8896).

Mikhail G. Brik

Study on the local structure around dilute dopants in optical materials

Aim of the research project

The advanced optical materials have gained great attentions to realize sustainable societies. To get efficient optical materials, a doping technique is often employed. To understand their efficiency of light emission and absorption mechanisms, it is essential to know the geometric and electronic structures. In particular, local structure around dopants is of paramount importance for enhancement of the phosphors' brightness. The main aim of the proposed research is to understand the mechanisms of the emission enhancement of the Mn^{4+} -doped phosphors and photon up-conversion in the rare-earth ions doped materials. These topics are now extremely actively studied by many research groups worldwide, which is explained by numerous practical applications of these materials for solid state lighting, photovoltaics, agriculture etc. Despite high research activity in this field, the mechanisms underlying these phenomena have not yet been understood with strong experimental and theoretical evidences. In the present joint research with Prof. Yamamoto, we would like to focus on the experimental and theoretical studies of the Mn^{4+} -doped (and co-doped with other cations) phosphor materials and rare-earth ions doped oxide powders, which will include the X-ray diffraction, UV-Vis, photoluminescence, ESR measurements and theoretical density functional theory (DFT)-based calculations to understand the local structure effects on the optical properties.

Contents and results of the research

1. Several series of Mn^{4+} and rare-earth ions doped (as well as co-doped with various cations) materials with varying stoichiometry, and different hexafluorides and rare-earth doped oxide perovskites were fabricated with conventional solid-state reaction method. Their structure was confirmed by the X-ray diffraction (XRD) experiments, and their excitation and photoluminescence spectra were recorded in the ultra-violet and visible spectral regions. Special attention was paid to the upconversion properties of the prepared samples.
2. The valence states of the impurity ions were probed by the X-ray absorption spectra and electron spin resonance (ESR) measurements. The experiments were conducted at SPring-8 and KEK-PF (X-ray) and Waseda University (ESR).
3. First-principles calculations of the structural, electronic, elastic properties of the Mn^{4+} -doped phosphor materials were performed and published in two papers and one book chapter. It was demonstrated that the Mn^{4+} ions form the localized energy levels in the band gap of the host materials. doping and to understand the electronic structure of the matrix materials. Calculations of the total energy (per supercell) of $CaAl_{12}O_{19}$ (where there are several crystallographic sites available for the Mn^{4+} ions) allowed to identify the preferable position of impurity.
4. After the position of the Mn^{4+} ions in $CaAl_{12}O_{19}$ was identified, the crystal field calculations for the Mn^{4+} ions were performed and the calculated energy levels were compared with the experimental excitation spectra.
5. Consistent calculations of the structural and electronic properties of $K_2SiF_6: Mn^{4+}$ at the ambient and elevated pressures allowed us to model the pressure effects on the positions of the Mn^{4+} states in the band gap, as well as on the variation of the host band gap value.
6. We continue working on preparation of the structural database for the garnet materials to develop a structural model linking together the ionic radii and electronegativities of the constituting ions and the lattice constants of the considered crystals.
7. Like in the previous year, no usual "on site" meetings and discussions were held; therefore, the electronic means were used for communications and data exchange between the project participants. Active cooperation with the research groups from the USA, Poland, China and Tajikistan was developed during this project implementation.
8. Comparing the initial plan of our activities with the summary of the obtained results, we can conclude that the expected objectives of the project were to a large extent achieved.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

Book chapter:

Mikhail G. Brik, Chong-Geng Ma, Tomoyuki Yamamoto, Michal Piasecki, and Anatoli I. Popov, "First-Principles Methods as a Powerful Tool for Fundamental and Applied Research in the Field of Optical Materials", in: Phosphor Handbook: Experimental Methods for Phosphor Evaluation

and Characterization, Eds. Ru-Shi Liu, Xiao-Jun Wang, 2022 Taylor & Francis Group, LLC, pp. 1-25.

Papers in international journals:

1. Musashi Sagayama, Umar Zafari, Mekhrdod Subhoni, Alok M. Srivastava, William W. Beers, William E. Cohen, Mikhail G. Brik, and Tomoyuki Yamamoto, "Theoretical and Experimental Investigations of Mn^{4+} Site Occupation in $CaAl_{12}O_{19}$ ", ECS Journal of Solid State Science and Technology 10 (2021) 076004.
2. Mekhrdod Subhoni, Umar Zafari, Chong-Geng Ma, Alok M. Srivastava, William W. Beers, William E. Cohen, Mikhail G. Brik, Michal Piasecki and Tomoyuki Yamamoto, "Influence of Isostatic Pressure on the Elastic and Electronic Properties of $K_2SiF_6: Mn^{4+}$ ", Materials 15 (2022) 613.

Farhod Rahimi

Design of the stable light absorption layer for inorganic perovskite solar cell

Aim of the research project

Lead-halide perovskites have attracted great attention these days due to their potential applications for the light absorption layers of the next generation solar cells and for light emitting devices. There are some stable polymorphs depending upon the temperature in the lead-halide perovskites, i.e., α -, δ - and γ -phases. Among them, α - and γ -phases with cubic and orthorhombic structured perovskites, respectively, have good optical properties for the above applications, while δ -phase with orthorhombic non-perovskite structure is not suitable for such purpose. Some of them crystallize in δ -phase at ambient condition, e.g., CsPbI₃, though such materials with α - or γ -phases are quite good for solar cells. Hence, a lot of attempts have been done to stabilize the α - and/or γ - phases at room temperature by anion and cation mixings. In the current study, influence of cation and anion mixings on the phase stability and on the electronic structures of the lead-halide perovskites are investigated by using the first-principles calculations within a density functional theory (DFT) level, which will be applied to the development of new stable and efficient light absorbing materials for the next generation solar cells.

Contents and results of the research

In this 2021 joint project with Prof. Yamamoto, ZAIKEN, Waseda University, the first principles calculations have been carried out by Tajik group and the fabrication of the inorganic lead halide perovskite and its experimental analysis were done by students in a research group of Prof. Yamamoto. For the former calculations, well established DFT package, VASP[1] was used to investigate phase stability, structure change and electronic structures of the cation and anion mixed inorganic lead halide perovskites, say APbX₃, where A = Cs, Rb, K, and X = I, Br, Cl. In addition to such anion and cation mixing of A and X, substitution effect of Pb by other elements, for instance, Bi³⁺, have also been studied both theoretically and experimentally. The first principles calculations were conducted for the super cells expanding the unit cells of the cubic and orthorhombic

perovskites, in which one of the cation and/or anion were replaced by another cation or anion, respectively, to investigate phase stability by total electronic energies.

Some of the calculated results suggest candidates for the stable phase at room temperature by cation/anion mixing or substitution of Pb. As one of the candidates in Pb-substitution type, a series of CsPb_{1-x}Bi_xI₃ was synthesized by a spin coating technique changing the concentration of Bi and synthesis conditions such as temperature and atmosphere at heat treatment. All the synthesized films were characterized by the X-ray diffraction and scanning electron microprobe. As suggested by the first principles calculations, stability of the perovskite phase is improved by Bi substitution at Pb site. From the current joint work, we will be able to contribute to the development of the stable light absorbing layer with inorganic perovskites in the next generation perovskite solar cells

[1] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

Publications

1. M. Subhoni, Z. Umar, T. Yamamoto, F. Rahimi. First principle calculations of the electronic structure of Mn doped AMO₃ (A = Ca, Sr; M = Sn, Zr, Ti, Hf). *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*, N^o. 1-2 (64), 2021, pp. 94-98. (in Russian)
2. Z. Umar, F. Shokir, F. Rahimi, M. Subhoni, T. Yamamoto. Electronic structure of SrZrO₃ and SrHfO₃ phosphors materials doped with Mn⁴⁺ ions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Tajikistan*, N^o. 1 (182), 2021, pp. 58-68. (in Russian)

Some more works are under preparation for the submission of joint papers to international journals

Presentations

Some of the results will be presented in the international conferences such as EMRS, Warsaw, Poland, and in FMS, Phu Quoc, Vietnam.

Tagoimurod Kh. Solekhov

Development of efficient rare-earth free phosphor oxides doped with Mn ions

Aim of the research project

The white light-emitting diode (w-LED) has been recognized as one of the energy efficient technologies. Most of the current phosphor materials for industrial use are synthesized using a doping technique, i.e., incorporation of a trace element as an emitting center in the matrix materials. Rare-earth doped nitrides, oxides and fluorides with large band-gaps have been applied for the red luminescence center in the w-LED. Rare-earth doped oxides show good properties such as high luminescence and high stability for long term use, etc., among these phosphors. However, due to the limitation of the rare-earth elements in the earth, rare-earth free phosphor materials have been strongly demanding, and therefore such materials have been extensively investigated these years. 3d transition elements are also good dopants for such purpose, in which Mn^{4+} ions are the candidates for the red-emitting phosphor in the coming generation as an emitting center in the matrix materials. Investigations of Mn^{4+} activated red-emitting phosphors in matrix materials have attracted great attention in the past decades. Mainly, this interest has initiated the possibility of their wide application in different branches of applied science and technology[1-3]. In the current research, we focus on the search of the efficient red-emitting phosphors by doping with Mn ions in oxides. For this purpose, we will perform cutting-edge first principles calculations and synthesize various kinds of materials with efficient red-emitting property without rare-earth ions by collaborating with professor Yamamoto.

- [1] Y. Zhydachevskii et al., *Methods Phys. Res., Sect. B*, 2005, 227, 545.
- [2] Yamin Li et al., *RSC Advances*, 2017, 7, 61, 38318-38334.
- [3] Y. X. Zhuang, Y. Katayama, J. Ueda and S. Tanabe, *Opt. Mater.*, 2014, 36, 1907-1912.

Contents and results of the research

The first principles calculations of several kinds of oxides doped with Mn^{4+} ions were carried out to investigate 1) geometric structure around doped Mn^{4+} ions and 2) electronic structure of these materials by members of Tajik National University. These target oxide materials were also synthesized with a solid-state reaction method and characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Photo luminescence (PL), diffuse reflectance spectra and

electron spin resonance (ESR) by students under supervision of Prof. Yamamoto, Waseda University. Among wide varieties of these calculations and experiments, we could summarize results on $CaAl_{12}O_{19}$ in this year as a joint paper in an international journal[4]. In this work, we focused upon the local environment of doped Mn^{4+} ions in $CaAl_{12}O_{19}$, which was successfully revealed by a combination of first principles calculations and the various analytical experiments such as XRD and ESR. In addition to this work, the influence of the co-dopings of additional divalent ions such as Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} on the luminescence intensity was studied this year. From the survey of these co-dopings, the enhancement of the luminescence by 200 to 300 % was found by such co-dopings. These results can be applied for the industrial use of the red phosphors without rare-earth elements.

Our study was extended to the studies of fluoride hosts beyond planned oxides. First principles calculations of a series of A_2XF_6 , where $A = K, Rb, Cs$; $X = Si, Ti, Ni, Ge, Se, Pd, Sn, Hf$, have been carried out. Some of the results were additionally published as joint papers in the international journals. These works on fluoride could provide us basic understandings of luminescence, which can be applied for the design of new efficient oxide phosphors without rare-earth elements.

- [4] M. Sagayama et al., *ECS J. Solid State Sci Tech.* 10, 076004, 2021
- [5] M. Subhoni et al., *Materials* 15, 613, 2022
- [6] M. Subhoni et al., *Opt. Matter.* 115, 110986, 2021

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

Publications

1. M. Sagayama, U. Zafari, M. Subhoni, W. W. Beers, W. E. Cohen, M. Brik, T. Yamamoto. Theoretical and Experimental Investigations of Mn^{4+} Site Occupation in $CaAl_{12}O_{19}$. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 10, 076004, 2021.
2. M. Subhoni, U. Zafari, Ch-G. Ma, A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. Cohen, M. G. Brik, M. Piasecki and T. Yamamoto. Influence of Isostatic Pressure on the Elastic and Electronic Properties of $K_2SiF_6: Mn^{4+}$. *Materials*, 15, 613, 2022.
3. M. Subhoni, U. Zafari, A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. Cohen, M. G. Brik and T. Yamamoto. First-principles investigations of geometrical and electronic structures of

Mn⁴⁺ doped A₂SiF₆ (A = K, Rb, Cs) red phosphors, *Opt. mater.* 115, 110986, 2021.

Presentations

1. M. Subhoni, U. Zafari, F. Rahimi, A. M. Srivastava, M. G. Brik and T. Yamamoto. Electronic and geometrical properties of Mn⁴⁺ doped A₂XY₆ (A = K, Rb, Cs; X = Si, Ti, Ni, Ge, Se, Pd, Sn, Hf; Y = F, Cl) phosphors. Symposium of Physicists of Tajikistan, 25-26 October, 2021, Dushanbe, Tajikistan.
2. Z. Umar, Sh. Azizova, I. Maksudjon, M. Subhoni, T. Yamamoto. Ab initio calculations of the electronic structure of Sr₄Al₁₄O₂₅ International Conference of Students, Postgraduates and young Scientists "Lomonosov-2021", April of 2021, Moscow, Russia.

事業報告

2021年度事業報告	118
------------------	-----

2021年度事業報告

1. 2021年度機械・加工運用委員会管理装置 使用実績

1) 機械・加工運用委員会管理装置（装置・機械 月別使用実績）

(時間)

部屋名	機器別名	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
加工・試験室	加工機械	158.0	131.5	192.5	92.5	113.0	159.5	164.0	103.5	121.5	88.0	128.0	43.0	1,495.0
	試験装置	2.0	8.0	6.5	11.0	9.0	19.0	14.0	3.0	13.0	10.0	1.0	0.0	96.5
共通実験棟	切削機械	23.0	23.0	29.5	31.5	21.5	29.0	36.0	51.0	29.5	28.0	23.0	5.0	330.0
	電気炉他	771.0	679.0	630.0	552.0	143.0	1,358.0	930.0	830.0	1,131.0	151.0	0.0	144.0	7,319.0
合計		954.0	841.5	858.5	687.0	286.5	1,565.5	1,144.0	987.5	1,295.0	277.0	152.0	192.0	9,240.5

2) 機械・加工運用委員会管理装置（所内・所外 月別使用実績）

(時間)

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
材研所内研究室	880.0	794.5	629.5	567.0	267.5	520.5	752.0	831.0	289.0	205.0	150.0	48.0	5,934.0
材研所外研究室	74.0	47.0	229.0	120.0	19.0	1,045.0	392.0	156.5	1,006.0	72.0	2.0	144.0	3,306.5
合計	954.0	841.5	858.5	687.0	286.5	1,565.5	1,144.0	987.5	1,295.0	277.0	152.0	192.0	9,240.5

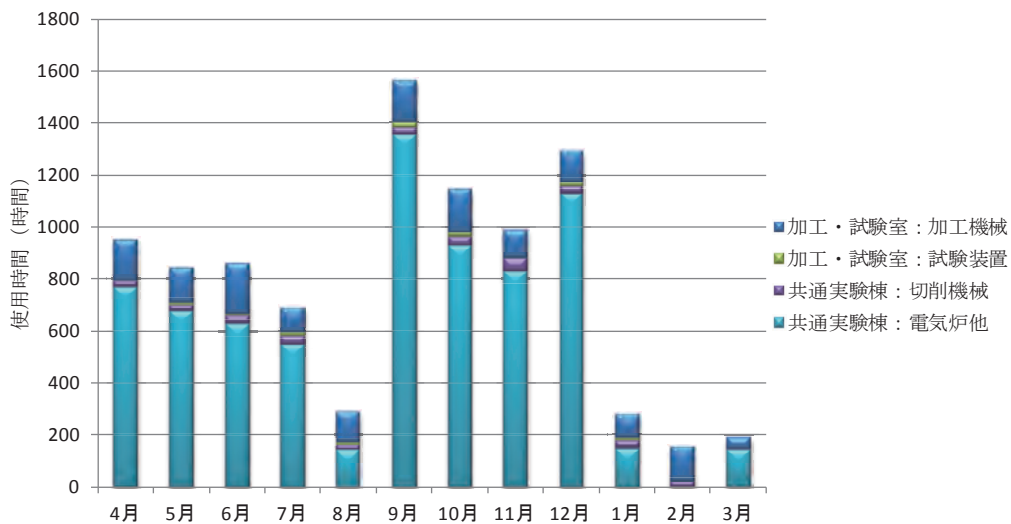
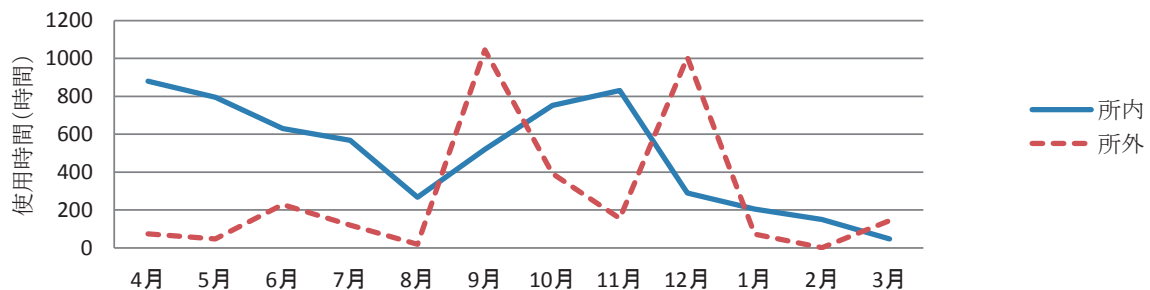


図1 月別装置使用状況



※所内13研究室，所外3研究室の利用がありました。

図2 所内・所外別装置使用状況

機械加工運用委員会管理運営装置一覧

加工・試験室

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
マシニングセンター（グラフィット仕様）	OKK株式会社	GR400
旋盤	テクノワシノ	LEO-80A
旋盤	テクノワシノ	LR-55A
フライス（タレット型・高精度）	牧野フライス製作所	KVJP-55
フライス（ベット型）	新潟鉄工所	2UMD
フライス（ひざ型・横型）	静岡鉄工所	SP-CH
フライス（ひざ型・NC付）	大隈豊和機械	FMR-30
ボール盤	芦品鉄工	AUD-550
ボール盤	遠州工業	ESD-350DX
ボール盤	富士電動工機	F.B.D-6
平面研削盤（高精度）	岡本工作機械製作所	PSG-63DX
帯鋸盤コンターマシン	ラクソー	L-400
コンピュータ計測制御式万能試験機	島津	AG-100KNC
デジタル計測制御式万能材料試験機	東京衡機	RU300DN-TK21
ピッカース硬さ計	松沢	DVK-2S
微小硬さ計	島津	HMV-2000
ロックウェル硬度計		
万能投影機	ニコン	V-12
マイクロスコープ	マイクロスクエア	DS-400CM-2M

共通実験棟

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
ファインカッター（2台）	HEIWA	HS-100
カッティングライNDER	FUTABA	RCK-18
両頭グラNDER	日立工機	KBT10, R12-S
シャーリング	相沢鉄工所	AST-612
NCバンドソー	DAITO	GAⅢ410
サイリスタ式高周波誘導炉（3台）	東芝	3000Hz-100/50/20kg
電気炉（真空ガス置換炉）	デンケン	KDF-V50M
電気炉（大気炉）（2台）	YAMATO	FP410
電気炉（高温用・雰囲気炉）（2台）	デンケン	KDF1700

2. 2021年度機器分析運用委員会業務報告 装置使用状況

表1 月別装置使用状況

(時間)

使用装置	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	昨年度
電子顕微鏡	359.5	233	372.5	431.0	205.0	440.5	574.5	681.5	780.0	381.0	309.0	252.0	5,019.0	3,359.5
試料作製装置	60.5	18	74.5	91.5	43	59	111.5	71	129	87.0	72.0	14.0	831.0	864.0
X線	79.0	164	211.0	193.5	186.5	226.0	253.5	203.5	299.5	78.0	166.0	57.5	2,118.0	1,687.0
その他有料	387.5	89	325.5	154.0	168.5	596.5	185.0	191.5	205.5	144.5	17.0	493.0	2,957.0	2,064.0
有料装置合計	886.5	503	983.5	870.0	603.0	1,322.0	1,124.5	1,147.5	1,414.0	690.5	564.0	816.5	10,925.0	7,974.5
無料装置合計	46.5	60	106.0	170.0	48.0	82.5	121.0	150.5	156.0	92.0	127.0	70.5	1,230.0	637.0
総 合 計	933.0	563.0	1,089.5	1,040.0	651.0	1,404.5	1,245.5	1,298.0	1,570.0	782.5	691.0	887.0	12,155.0	8,611.5

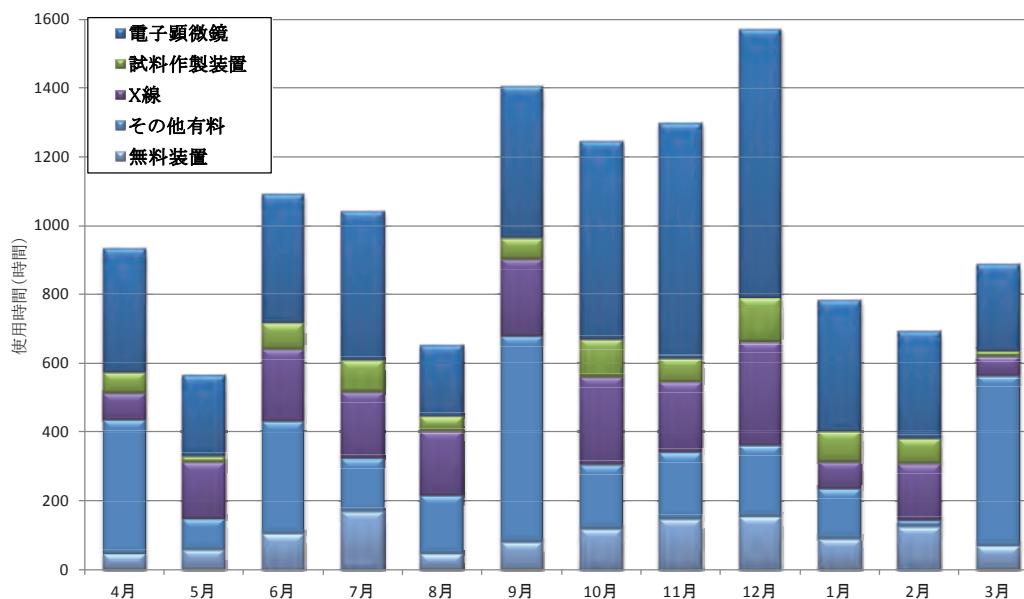


図1 月別装置使用状況

学内44研究室, 学外5箇所(大学4, 企業1)により利用
 学内による総利用時間は11,905.0時間 [有料装置10,675.0時間, 無料装置1,230.0時間]
 学外による総利用時間は 250.0時間 [有料装置 250.0時間, 無料装置 0.0時間]

機器分析運用委員会管理運営装置一覧

分析評価設備

装置名	メーカー	型番
電界放出形透過型電子顕微鏡	JEOL	JEM-2100F
エネルギー分散形X線分析装置(付属)	JEOL	JED-2300T
透過型電子顕微鏡(300keV)	JEOL	JEM-3010
透過型電子顕微鏡(200keV)	JEOL	JEM-2010
分析透過電子顕微鏡(120keV)	JEOL	JEM-1400Flash
透過型電子顕微鏡(100keV)	JEOL	JEM-1010
(熱)電界放出極低加速走査電子顕微鏡	JEOL	JSM-7800F Prime
(熱)電界放出走査電子顕微鏡	JEOL	JSM-6500F
エネルギー分散形X線分析装置(付属)	JEOL	JED-2300F
カソードルミネッセンス分析装置(付属)	Gatan	MONO CL3
(熱)電界放出走査電子顕微鏡	JEOL	JSM-7001F
エネルギー分散形X線分析装置(付属)	JEOL	JED-2300F
高分解能走査電子顕微鏡	HITACHI	S-5500
走査電子顕微鏡(EDS)	JEOL	JSM-6510LA
電子プローブ微小部分分析装置	JEOL	JXA-8230
電界放出型オージェ電子分光装置	JEOL	JAMP-9500F
後方散乱電子線回折装置	TSL	TSL-OIM4
光電子分光装置	JEOL	JPS-9010
顕微フーリエ変換赤外分光システム	PerkinElmer	Auto IMAGE
フーリエ変換赤外分光システム	PerkinElmer	Spectrum One
ユニバーサルATRユニット	PerkinElmer	
拡散反射ユニット	PerkinElmer	
高角度反射ユニット	HARIICK	REFRACTOR2TM
ゲルマニウムATRユニット	HARIICK	GATR2TM

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
紫外可視分光光度計	PerkinElmer	Lambda 650
拡散反射ユニット	PerkinElmer	積分球60mm
自動角度可変ユニバーサル反射ユニット	PerkinElmer	
動的光散乱式粒径分布測定装置	HORIBA	LB-550
表面粗さ計	Veeco	Dektak 6M
ナノスケールX線構造評価装置	Rigaku	NANO Viewer
全自動水平型多目的X線回折装置	Rigaku	SmartLab
ホール効果測定器	Nanometrics	HL5500
キャリア濃度測定器	Nanometrics	PN4300
デジタルマイクロスコープ	KEYENCE	VHX-900
光学顕微鏡 (カメラ付き)	Nikon	L150
倒立金属顕微鏡	Nikon	MA200
落射蛍光顕微鏡システム	Olympus	BX51
実体顕微鏡 (多数)	Nikon 他	
イメージングプレート読み取り装置	FUJIFILM	FDL-5000
蛍光X線分析装置	JEOL	JSX-1000S

試料加工設備

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
集束イオンビーム加工装置 (JIB4000)	JEOL	JIB-4000
複合ビーム加工観察装置 (EDS)	JEOL	JIB-4700
イオンミリング	HITACHI	E-300
イオンポリシング (クライオシステム搭載)	Gatan	PIPS Model 691
クライオイオンスライサ (クライオシステム搭載)	JEOL	IB-09060CIS
クロスセクションポリシャ	JEOL	CPIV IB-09020CP
平面イオンミリング	SANYUELECTRON	SVM-730
テスポール (電解研磨)	Struers	TenuPol-3
自動研磨機	BUEHLER	オートメット250
ハンディラップ (精密平面研磨機) (6台)	JEOL	HLA-2
ダイヤラップ (卓上半自動研磨機) (3台)	(株) マルター	ML-150P
ディスクグラインダー	Gatan	Model 623
ディンプルグラインダー	Gatan	Model 656
超音波ディスクカッター	Gatan	Model 601
ディスクパンチ	Gatan	Model 659
多機能ダイヤモンドワイヤーソー	メイワフォーシス	DWS 3500P
カッティング・マシーン		
精密カットグラインダー (2台)	BUEHLER	アイソメット
真空蒸着装置	VACUUM DEVICE	VE-2020
イオンコータ (Au)	Eiko	IB-5
イオンコーター (Pt)	JEOL	JEC-1600
イオンコーター (Pt)	VACUUM DEVICE	MSP-1S
カーボンコーター	VACUUM DEVICE	VC-100S
カーボンコーター	メイワフォーシス	CADE-E
QUICK CARBON COATER	SANYUELECTRON	SC-701CT
プラズマイオンボンパダ (親水処理装置)	VACUUM DEVICE	PIB-10
イオンクリーナー (2台)	JEOL	JIC-410
プラズマイオンクリーナー	JEOL	EC-52000IC
真空加熱脱泡装置	(株) 日伸理化	VM-303D
冷間埋込装置 (真空含浸装置)	BUEHLER	カスタN
熱間埋込装置 (加熱型油圧埋込気)	BUEHLER	シンプルメット2
サンドブラスト		

3. 大学院生・学部生に対する研究指導

研究員の指導により大学院学生・学部学生の学位論文・卒業論文の実験研究指導を行った。

大学院学生：合計 99名

学部学生：合計105名

4. 機関誌等の発行

下記の機関誌を発行した。

1) 「材研報告」(和文) 第77号

2) “ZAIKEN TODAY” No.18, No.19

5. オープンセミナー

社会貢献の一環として、毎年、今日の研究や生産の現場で強い関心が持たれ、かつ学問的にも興味深い材料技術に関わるテーマを取り上げ、第一線の講師陣を組織してセミナーを開催し、広く内外に公開している。

今年度は「次世代スマートフォン向けの圧電材料および弾性波デバイスの進展」をテーマに12月8日(水)、オンラインにて開催、111名の参加者を見た。

6. ZAIKEN Festa

材研及び共同利用・共同研究機関の若手研究者間の相互理解の深化、異分野交流の促進、さらには研究情報発信の推進を図るため、材研OB等の企業の方も参加可能なZAIKEN Festa(学生ポスターセッション)を3月2日(水)オンラインで開催した。

7. 教育プログラム(計算材料科学連続セミナー)

2021年度に文部科学省「特色ある共同研究拠点の整備の推進事業(環境整合材料基盤技術共同研究拠点)機能強化支援」の認定を受け、共同利用・共同研究拠点としてさらなる事業推進を図っているが、その事業の一環として、計算材料科学連続セミナーを開催している。これは、材研がこれまでに行ってきた学外者向けの材料科学のセミナー(オープンセミナー、教育プログラム)をさらに拡充し、一般の方を対象として開催するものであり、2021年7月～10月に「電子材料第1シリーズ」(全4回)を、2021年11月～2022年1月に「構造材料第1シリーズ」(全4回)を開催した。

8. ふいご祭

前身の鋳物研究所より続く伝統行事であり、その一年の教職員・学生の安全と研究推進の成果を感謝し、併せて来年の研究作業の安全衛生と商売繁盛(研究開発成果の増大)を祈る祭事として、11月26日(金)正午から共通実験棟にて実施した。

材 研 報 告

第 78 号

2022 年 7 月 22 日 発行

編集人 菅 原 義 之
鈴 木 進 補

発行人 勝 藤 拓 郎

発行所 早稲田大学
各務記念材料技術研究所

〒169-0051 東京都新宿区西早稲田 2-8-26
電 話 03-3203-4782

印刷所 株式会社 正文社



材研報告

早稲田大学

No.78 2022