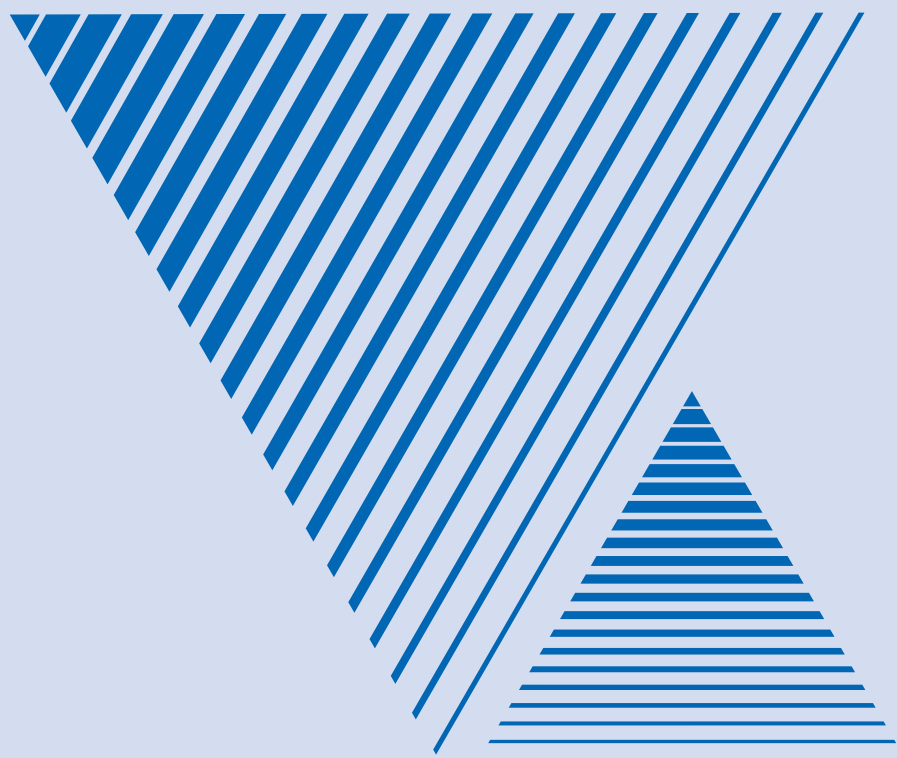


材研報告

No.79 2023



材料研究とAI

早稲田大学 各務記念材料技術研究所

所長 勝 藤 拓 郎

近年のAIの進化は目覚ましいものがあり、アルファ碁が世界No.1の囲碁棋士をこてんぱんにやっつけて「これは凄い時代になったな」と感心していると、DeepLが登場して、その辺の大学生よりは（というか大学教員よりも？）遥かに上手に英文和訳・和文英訳をこなすのを見て、「ああこれは閾値を超えたな」と目を回していたのもつかの間、今年からChatGPTというものが登場して、もはや仰け反る他はない、というのが現状です。

ChatGPTで何ができるかというのは、実際に試していただいた方が良く分かるかと思いません。例を挙げると、大学等におけるレポート課題でよくある、「〇〇について調べて書け」とかいう質問は、（もう少し複雑な課題でも）ChatGPTは苦もなく答えることができます。さらに、それがChatGPTが書いたものかどうかは（ChatGPT自身も）分からないので、今後大学等において、レポート課題を課して成績を付けるということは不可能になりそうな勢いです。

このようなAIは、研究・開発にどのような影響を与えるでしょうか？ ChatGPTの登場も含めて何となく分かってきたことは、「人間が経験則をもとに判断してきたことは、AIの方がより正確に判断できる」ということかと思えます。例えば新しい材料を作製しようとする場合、どのようなプロセスで、どのような温度で、どのような雰囲気下で作製するかを決める際には、過去の類似の材料での経験を参考に考えるわけですが、まさにこのような作業はAIの得意とするところではないかと考えます。あるいは、そもそも「この材料が本当にできるのか？」という点を見極めて研究の大きな道筋をたてるのも、多くの場合過去の経験に基づくわけで、これもAIの方が上手にできるかもしれません。そうすると、「我々の得意とするところ」と考えていたものが、実はそれほどのもでもなかった（簡単にAIに置き換えられる）ことが分かり、材料研究者としてのプライドが崩れ去ることになるのかもしれません。

研究におけるAIの影響ということで、さらに怖い将来を考えてみます。AIによっていろいろな条件のもとでの様々な現象のシミュレーションが簡単にできるようになると、AIを使っていろいろな（一見華々しい）「成果」を簡単に出すことが可能になると考えられます。そのような雰囲気の中で、実際の物質を扱い、苦勞して実験をしてデータをとるという、これまで当然と考えられてきた研究スタイルがどれほど若い人たちにアピールするかを考えると、暗然とするものがあります。AIがメガバイト、ギガバイト、といった量の「成果」を軽々と出力していく横で、データを1個ずつ測定していくような実験をやりたがる人がいる

でしょうか？「それは研究者のやることではない」となる日が、あっという間に来るのかもしれない。

あるいは別の観点から考えると、実験結果そのものも AI によって出力される日が来るかもしれない。「○○という物質で△△という測定を行うとどうなりますか？」という質問に対して、AI がそれに答えてグラフを描く、となった場合、現状ではそれは「捏造」なのですが、「AI の予想」と思ってしまうと、全く無意味とは言えないかもしれません。近い将来、「AI の予想」と「実際の実験結果」が論文の図として並列しているのが当たり前になる日が来るかもしれません。

いろいろ考えてみてもわからないので、「ChatGPT を用いた材料研究は今後どのようなになっていくと考えますか？」と ChatGPT に聞いてみました。その答を全部書くと著作権の問題があるので、一部だけ引用すると、「材料の組成や構造に関するデータを ChatGPT に与えることで、材料の物性や応答を予測することができます。また、ChatGPT を用いて、材料の合成や加工方法に関する情報を収集し、材料の品質を向上させることもできます。これらの手法は、実験による材料研究に比べて時間とコストがかからず、また実験による誤差を排除できるという利点があります。」だそうです、何やら自信満々のようです。

以上の 1 ページ半の文章も、本当に材研所長の勝藤が書いたのか、それとも ChatGPT が書いたものかは、勝藤にしか分からない、ということをご了解ください。それにしても、恐ろしい時代になったものです。

目 次

研究題目一覧	1
各研究室の研究成果紹介	9
業績リスト	45
1. 受賞	46
2. 著書・論文	47
3. 講演・発表	55
共同利用・共同研究拠点	73
「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」事業報告	74
「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」成果報告	86
事業報告	109

2022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	4
4. 民間企業との共同研究	6

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) TEPreg 複合材料の衝撃力特性と破壊シミュレーション
- 7) 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パ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) ナノ粒子の太陽電池応用
- 7) 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設計と計と利用

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) ヤヌスナノシートの作製とその応用
- 3) 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
- 4) 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) 鋼板の塑性変形特性・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) 乾式法による希土類磁石含有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) 鋳物のベアリ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) 溶融金属と型の間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) 複合自由度に由来する新規磁気伝導物質の探索と新規物性
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) 三次元ナノ空間構造体による接合界面の応力場制御と異種接合技術への展開
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

<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) 直流パルス及び高周波電子風力制御による金属疲労き裂治癒

研究代表者 細井 厚志

4) 液体電解質中の分極による縦波を利用した新原理の海洋通信

研究代表者 川原田 洋

<新学術領域研究(公募研究)>

1) 軌道自由度による超構造を用いた量子液晶状態の探索

研究代表者 勝藤 拓郎

文部科学省

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

グリーンイノベーション基金事業(次世代蓄電池・次世代モーターの開発プロジェクト/蓄電池のリサイクル関連技術開発)

クローズドループ・リサイクルによる車載LiB再資源化

研究代表者 山口 勉功

NEDO官民による若手研究者発掘支援事業

ナノ界面性状制御による異種材料の強固接合及び容易分離

研究代表者 細井 厚志

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
「スーパーステーパー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 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

エネルギー・金属鉱物資源機構 (JOGMEC)

尾鉱中のコバルト回収等に関する研究
研究代表者 山口 勉功

エネルギー・金属鉱物資源機構 (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 無熱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) ダイヤモンド量子センサーに関する研究
研究代表者 川原田 洋
- 19) スーパーワイドバンドギャップデバイス調査研究
研究代表者 川原田 洋
- 20) 大型ダイヤモンド基板上的高周波パワーデバイスの試作と評価
研究代表者 川原田 洋
- 21) き裂治癒技術の素形材および金型材料への適用検討
研究代表者 細井 厚志
- 22) CFRP の疲労特性評価 A
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 の疲労特性評価 B
研究代表者 細井 厚志
- 25) モータ材料リサイクルの実用化技術開発
研究代表者 山口 勉功

- 26) 金属－スラグ間の微量元素分配挙動に関する研究
研究代表者 山口 勉功
- 27) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 四元系スラグの基礎的性状
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) 層状六ニオブ酸塩を用いた機能性材料の作製
研究代表者 菅原 義之
- 32) ルチル型 TiO_2 粒子のナノ分散法に関する基礎研究
研究代表者 菅原 義之

2022年度各研究室の研究成果紹介

勝藤 拓郎 研究員	10
川田 宏之 研究員	12
川原田 洋 研究員	14
小林 正和 研究員	16
小山 泰正 研究員	18
下嶋 敦 研究員	20
菅原 義之 研究員	22
鈴木 進補 研究員	24
多辺 由佳 研究員	27
平田 秋彦 研究員	30
細井 厚志 研究員	32
柳谷 隆彦 研究員	34
山口 勉功 研究員	36
山本 知之 研究員	38
吉田 誠 研究員	40

材研研究奨励生

沖村 泰彦	42
折笠 勇	43
小林 由央	44

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。2022年度に得られた成果の中から、3つを紹介する。

2. Ti, Vモノキシドの単結晶作製と物性

NaCl構造をとるモノキシドは酸化物としては最も単純な構造である。遷移金属モノキシドの多くはモット絶縁体であるが、周期表の左側にあるTiやVの酸化物では金属に近い状態となる。これらのモノキシドでは TiO_x , VO_x のようにカチオンとアニオンの比 x が1からずれることが可能であり、その物性は x に依存することが知られている。しかし TiO_x , VO_x は分解溶解であるためバルク単結晶はこれまでに作られたことがなく、多結晶と薄膜の報告があるのみであった。

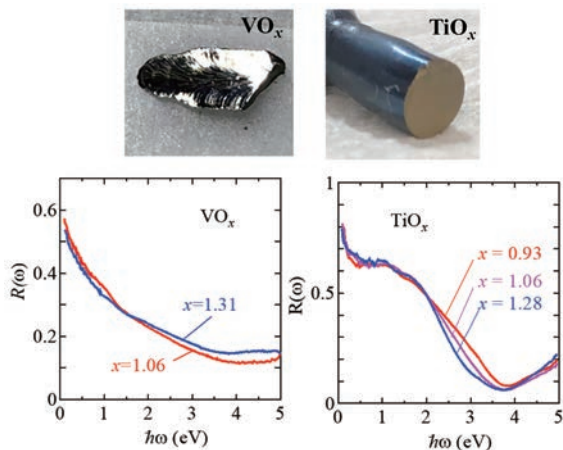


図1 (上) VO_x , TiO_x の単結晶 (下) VO_x , TiO_x の光学反射率スペクトル

我々は原料に K_2CO_3 を混合してフローティングゾーン法を行うことにより、 TiO_x , VO_x の良質で巨大な単結晶を得ることに成功した。混合した K_2CO_3 は熔融中にすべて蒸発して結晶中には残らないが、フラックスの働きをして本来は分解溶解である物質が均一に析出することに寄与すると考えられる。この方法を用いて、 TiO_x は $0.9 \leq x \leq 1.2$, VO_x は $1.0 \leq x \leq 1.3$ の範囲で単結晶を作製した。作製した単結晶試料のキャラクタリゼーションと基礎的な物性を測定

した結果、不定比 x と格子定数の関係、電気抵抗率と磁化率の振る舞いは、単結晶と多結晶でほぼ同様であることが分かった。これらの単結晶試料を用いて光学反射率を測定し、光学伝導度スペクトルを求めた結果、 TiO_x , VO_x とともに、ドルーデスペクトル、モット励起スペクトル、ギャップ内励起スペクトルの3成分に分解できることが明らかになった。さらにいずれの場合も、 x が増加するにつれて絶縁体的なスペクトルに近づく傾向があることが分かった。これらの結果は、 TiO_x , VO_x においてクーロン相互作用が重要な役割を果たしているものの、カチオンの欠損が物性に重要な役割を果たしている「乱れたモット絶縁体」になっていることを意味している。

3. TTB構造Nb酸化物単結晶の熱電特性

$\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ は tetragonal tungsten bronze (TTB) 構造という結晶構造をとる。Nb 1個あたり0.2個の $4d$ 電子が存在し、 c 軸方向が ab 面内よりも1桁程度電気抵抗の低い1次元的な金属伝導を示す。しかし、Baを同じ2価のSrで置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ は $x=2$ 付近で金属から絶縁体に転移する。さらにBaを2価のEuで置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ においても $x=2$ 付近で金属-絶縁体転移が起こること、金属絶縁体転移近傍でNbの伝導電子と Eu^{2+} ($s=7/2$) の局在スピン間の結合により電気抵抗が1/5000に低下するような巨大な負の磁気抵抗効果を示すことをこれまでに見出してきた。

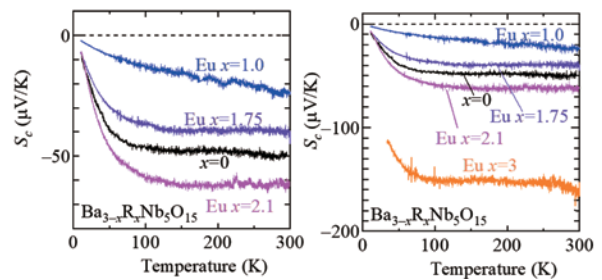


図2 $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ のゼーベック係数の温度依存性。右図は左図の縦軸を広い範囲に拡大したもの

これらの物質の熱電材料としての可能性を探るためにゼーベック係数を測定した。ゼーベック係数は常に負であり、母物質においては室温で絶対値が $50 \mu\text{K}/\text{W}$ 程度であり、100 K ぐらいまではほぼ一定でその後0に近づく振る舞いを示す。また c 軸方向と ab 面方向のゼーベック係数の異方性は、電気抵抗率の異方性 ($\rho_{ab}/\rho_c \sim 10$) と比較すると非常に小さい。一方、Euをドーピングすると、いったんゼーベック係数の絶対値が減少するが、さらに x を増やすと増加し、 $x=2$ 付近で母物質の値を超えて、 $x=3$ ($\text{Eu}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) では $150 \mu\text{K}/\text{W}$ まで増大することが分かった。 S^2/ρ (S はゼーベック係数、 ρ は電気抵抗率) で表される電力因子は、

母物質が最大であり、ドーピングによって (S の減少あるいは ρ の増加により) 減少することが明らかになった。

4. 広時間域ポンププローブ分光測定 of YMnO_3 への適用

ポンププローブ分光測定は、1つ目のパルス光 (ポンプ光) を物質に照射して電子を励起し、その後2つ目のパルス光 (プローブ光) を物質に照射してその応答を見ることにより、ポンプ光による物質の励起とその後の電子状態の時間変化をプローブ光によって追っていくことができる実験手法である。パルス光として100フェムト秒 ($=10^{-13}$ s) 以下のパルス幅の光を用いることにより、パルス光照射後の電子励起の変化を追うことができる一方、1ナノ秒 ($=10^{-9}$ s) より長い時間スケールの変化は物質中の熱伝導によるものであり、サーモフレクタンズとして知られている。このように時間領域ごとに特有の現象によるプローブ光の応答の時間変化が測定・議論されてきたが、単一の物質において、電子状態の変化から熱伝導まで一貫して測定・議論した例はこれまでになかった。

我々は、六方晶 YMnO_3 という物質において、 $1 \times 10^{-13} \sim 5 \times 10^{-9}$ s という広い時間範囲と $h\omega = 1 \sim 3$ eV という広いエネルギー範囲でポンププローブ反射率分光測定を行った。その結果、(1) 1 ps より早く起こりすぐに消失する1.7 eV 付近の Mn の $d-d$ 遷移のピークのピーク幅の増加 (2) 数 ps 程度で起こる $d-d$ 遷移のピークの低エネルギー側へのシフト (3) 数10 ps 程度の周期を持つ反射率の振動 (4) 1 ns 以上で観測される反射率変化の減少、がそれぞれ観測された。(1) については、Mn の $d-d$ 遷移と Mn-O 間の電荷移動励起の結合によって起こる電子状態の変化、(2) については、格子の温度上昇に伴う $d-d$ 遷移の変化、(3) については、

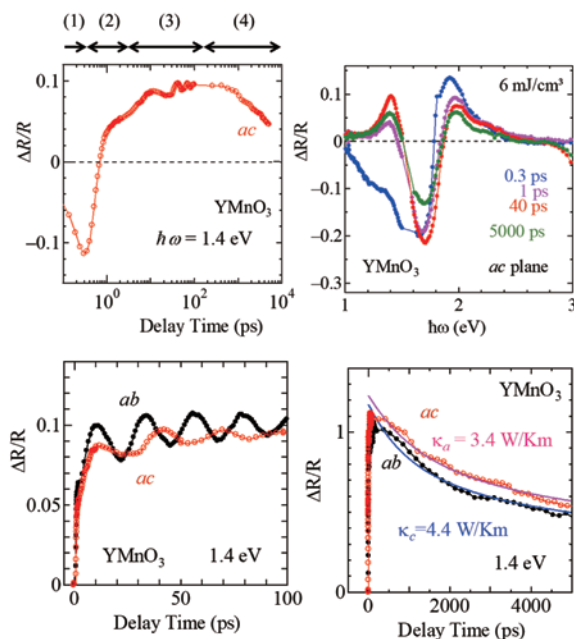


図3 YMnO_3 における様々な時間スケールにおけるポンププローブ分光測定の結果

は、光の侵入長 (< 100 nm) 程度の部分の温度の急激な上昇に伴う弾性波の進行に由来する光の干渉、(4) については、格子の温度上昇の熱伝導による減少に、それぞれ対応することを見出した。これらの結果は、パルス光照射に伴う光誘起効果を、電子的なものから熱的なものまで一貫して測定・議論した初めての例である。さらにこの手法を用いることにより、固体の音速と熱伝導度をその異方性を含めて比較的簡便に測定できることを明らかにした。

1) 浮遊触媒法によって作製したCNT系の機械的特性評価及び強度発現機構の調査

カーボンナノチューブ (Carbon nanotubes: CNT) は優れた機械的特性を有する先進材料であり、宇宙エレベーターのケーブルや水素貯蔵タンクなどへの適用が期待されており、次世代の複合材料の強化繊維として注目されている。CNT系の紡績手法の中でも炉内に浮遊させた触媒粒子を核として連続的に紡績を行う浮遊触媒法 (図1) は高純度かつ薄層なCNT単体が合成可能であり、工業的な利用拡大に向けて更なる高強度化が求められている。

そこで、本研究では浮遊触媒法によって紡績されたCNT系に関して各種基礎物性値の調査を行うことで、CNT系の強度に影響を与える因子についての検討を行った。また、浮遊触媒CNT系の強度向上を目的とした後処理として混酸処理による官能基付与及びポリアクリル酸 (Polyacrylic Acid: PAA)/ジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液処理によるCNT間相互作用力の向上を行った。更に、TEMによる破断部観察によって浮遊触媒CNT系の破断形態に関する詳細な調査を行い、強度発現機構に関して検討した。

浮遊触媒CNTの単体をFE-TEMで観察した結果、本研究で用いた浮遊触媒CNTは1層または2層であり、従来本研究室で行っていた基板触媒CNTに対して薄層かつ細径であることが確かめられた (図2)。また、浮遊触媒CNT系の結晶性及び官能基量を調査した結果、G/D比が20.4、カルボキシ基量が8.22% (図3) であり、本研究で用いた浮遊触媒CNT系は基板触媒CNT系に対して高純度であるが、官能基量が少ないことが確認された。さらに、混酸処理とPAA/DMSO処理を複合的に浮遊触媒CNT系に行うことで最大引張強度1520MPaを取得し、未処理のCNT系に対して強度を15.9%向上させることに成功した。そして、TEMによる破断部観察 (図4) により、浮遊触媒CNT系は複数のCNT単体により構成されるCNTバンドルを最小単位として破断しており、このことに起因してCNT単体の優れた機械的特性をCNT系としての強度に発現できていないことが示唆された。

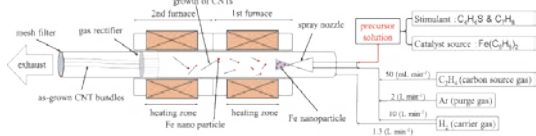


図1. 浮遊触媒法によるCNT合成の概略図

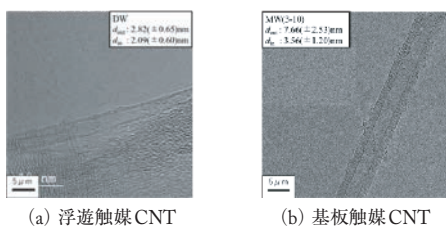


図2. FE-TEMによるCNT単体の観察画像

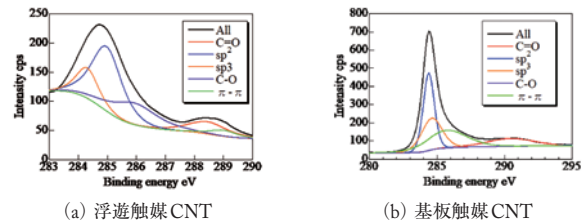


図3. XPSによる官能基評価

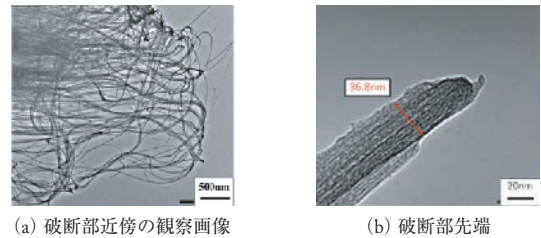


図4. TEMによる浮遊触媒CNT系の破断部観察画像

2) 現場重合型フェノキシ樹脂を母材とするCFRTP積層板の衝撃応答特性と破壊シミュレーション

炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics: CFRTP) は金属材料と比較して比強度・比剛性に優れており、また炭素繊維強化熱硬化性プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Thermosets: CFRTS) と比較しリサイクル性及び耐衝撃性に優れていることが知られている。さらに樹脂が初期段階で低粘度モノマー状態であり、強化繊維に含浸させた後に重合が進み直鎖状のポリマーとなる現場重合型熱可塑性樹脂及びその連続繊維強化複合材料の研究が進められている。しかしその強度発現機構や各物性値が衝撃特性に及ぼす影響は十分に解明されていないのが現状である。そこで本研究では、落錘衝撃応答解析における物性パラメータを能動的に変化させて数値解析を実行し、その変化を調査することでCFRTP積層板の衝撃吸収発現の因子を調査した。供試体には、母材樹脂に現場重合型フェノキシ樹脂を用いたプリプレグNS-TEPreg[®]から作製したCFRTP積層板を用い、数値解析には、構造解析ソフトLS-Dynaを用いた。解析モデルは解析コスト削減のため1/4モデルを用いた (図5)。

本数値解析では、積層体の弾性率や層間破壊靱性値に着目してパラメータフィッティングを行い、落錘衝撃試験結果と比較することでCFRTP積層板の衝撃吸収発現の因子を調査した。落錘衝撃応答解析における弾性率のパラメータフィッティングより、TEPregの弾性率は速度依存性を持つことが示唆され、現在静的物性値を代入している弾性率に関して、動的物性値を代入することで初期剛性の改善が見込まれると考えられた (図6)。また層間破壊靱性値のパラメータフィッティングから、層間破壊靱性値を小さくしても、シミュレーション結果に大きな差異が見られず (図7)、TEPregは衝撃荷重に耐えうる十分に高い層間

破壊靱性値を有していることが確認できた。このことからTEPregは面外衝撃に対して、層間剥離面積を小規模に抑えることができ、結果的に塑性変形によるエネルギー吸収量が大きいのだと考えられた。

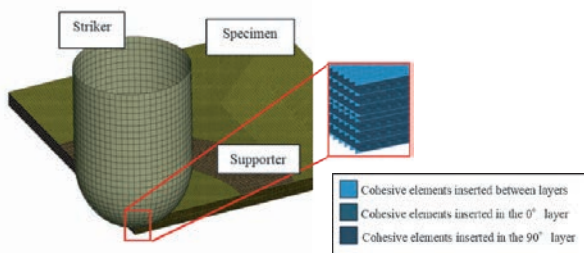


図5. 数値解析モデル

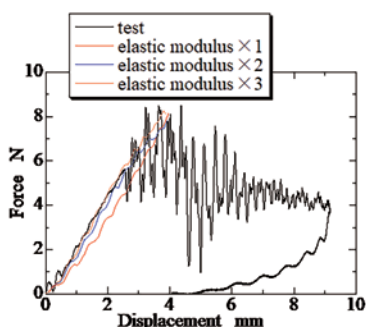


図6. 弾性率のパラメータフィッティング結果

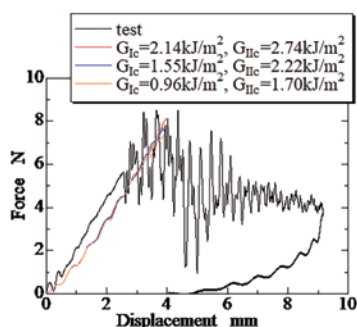


図7. 層間破壊靱性値のパラメータフィッティング結果

3) 昇降温サイクル処理を付与した膜沸騰法によって作製されたSiC/SiC複合材料の機械的特性の評価

セラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composite; CMC) の一種であるSiC/SiC複合材料は、従来のニッケル基超合金と比較して軽量かつ耐熱性・耐酸化性で優位であるため、航空機の低燃費化や軽量化の観点でエンジンの構造部材への適応が推進されている。様々な作製方法が検討されたが、SiC/SiC複合材料を構成するマトリックスの緻密形成に要する時間や製造における高コストが実用化への障壁となっている。

そこで、SiC/SiC複合材料の新たな作製方法として期待されているのが膜沸騰 (Film Boiling; FB) 法である (図8)。FB法では、SiC繊維を三次元織にしたプリフォームを処理液に含浸させて加熱する。この時、固相と液相の界面に温度勾配が生じることで沸騰膜が形成され、この膜が

熱分解することでマトリックスが析出する。このFB法では他の作製手法と比較してマトリックスの形成時間及び原料使用量が低減される一方、マトリックスの緻密化や体積収縮によるクラックが発生する課題も現状残っている。

本研究では、マトリックスの形成時間の短縮を目的としてFB法に昇降温サイクル処理に加え、加圧を付与して作製したSiC/SiC複合材料の評価を行った。引張試験及び曲げ試験による機械的特性の取得に加え、形成されたマトリックス構造の観察から両者の関係を調査した。3種類の供試体について単軸引張試験を実施した結果 (図9)、常圧下で2回FBサイクル処理を行った供試体 (1400B) で最高強度を示した。加圧条件で作製した供試体では、FBサイクル処理の回数が1回のもの (1400A) と2回のもの (1400C) で引張強度は向上したものの破断ひずみはほとんど変化がなかった。また、各供試体の繊維/マトリックス界面のマトリックス構造を観察した結果 (図10)、常圧下の供試体で層構造マトリックスが観察されたが、加圧下では均一なマトリックスが形成されていた。破断面においては、層構造マトリックスを有する供試体で効果的な引き抜けが生じていたことから、繊維/マトリックス界面における層構造マトリックスの形成が機械的特性の向上に寄与することが示唆された。

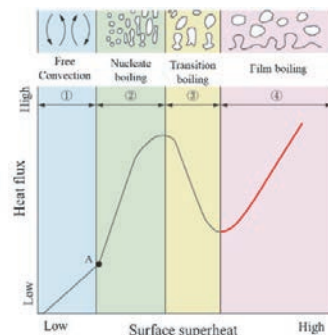


図8. 膜沸騰現象の原理

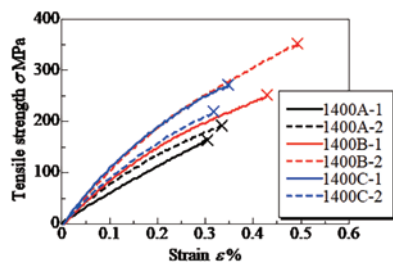
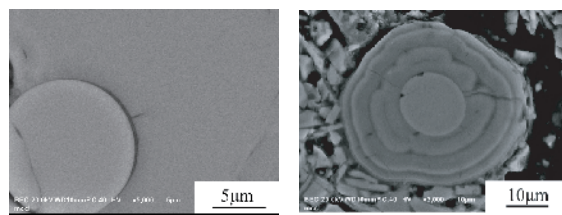


図9. 単軸引張試験から得られた応力-ひずみ線図



加圧有・FB処理1回 加圧なし・FB処理2回
図10. 繊維/マトリックス界面のマトリックス構造

透過型電子顕微鏡による空孔形成を用いた高濃度NVアンサンブルの作製

Highly concentrated NV ensembles produced by vacancy formation using transmission electron microscopy

Hiroshi KAWARADA

1. 研究目的

ダイヤモンド中の窒素 (Nitrogen) と隣接する原子空孔 (Vacancy) がなす欠陥であるNVセンターは量子センシングや量子通信の候補としても注目を集めている。NVセンターは、そのスピン状態に応じて発光強度が変化するために状態を光学的に読み出すことが出来るほか、数GHzのマイクロ波を用いてスピン状態の操作が行うことができ、加えて光学的な初期化も可能である。

NVセンターが高濃度で存在する試料をNVアンサンブルと呼ぶ。量子センシングにおいて、NVアンサンブルを用いた磁気センサは、NVセンターの数Nに対して磁気感度が \sqrt{N} に比例する¹。センシング以外にも高濃度のNVアンサンブルは、量子物理学および凝縮系物理学の実験に用いられることも期待される。NVアンサンブルの場合は、イオントラップとは異なり、常温常圧で駆動できる。

高濃度なNVアンサンブルを作製するために最も用いられる方法は、シングルエンド加速器を用いた電子照射である。窒素を多く含む試料に対して、数MeVに加速された電子ビームをダイヤモンド中の炭素原子に衝突することで原子空孔を生成させ、アニール処理によりNVセンターを形成する²。このプロセスによりNVセンターはおおむね1~10 ppm ($10^{17}\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 程度作製される。しかし、高濃度なNVアンサンブル作製には電子照射時間を増やす必要があり、このプロセスで作製された世界最高濃度のNVアンサンブル (45 ppm) においては電子照射時間が285時間も必要になっていることから³、今後さらなる高濃度なNVアンサンブルを作製することが難しいと予想されるため、更なる高濃度なNVアンサンブル実現には新たなアプローチが求められる。

そこで、本研究では、そこで、本研究では透過型電子顕微鏡 (TEM) から照射される電子ビームを用いて高濃度NVアンサンブルを作製した。TEMでは、電子ビーム径を絞ることが出来るため、試料全域への電子照射は出来ないものの、単位時間当たりの電子照射量を増やすことが出来るため、結果的にシングルエンド加速器の照射量を上回る電子照射が可能になる。

2. 研究成果

2.1 TEMでの電子照射による世界最高濃度のNVアンサンブルの作製

高温高压 (HPHT) 法によって合成された窒素リッチな単結晶ダイヤモンド試料 ($[N] = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) に対してTEMで電子照射を行った。ダイヤモンド中の炭素原子をはじき出すために必要な電子の閾値エネルギーは、面方位によって異なるものの、本研究で用いた (111) ダイヤモンドでは220 keVであるので⁴、加速電圧300 keVのTEM (材料技術研究所所有) を用いた。共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡 (CFM) によるPLマッピング像をFig. 1に示す。電子照射した領域ではNVセンター由来の発光が確認できた。

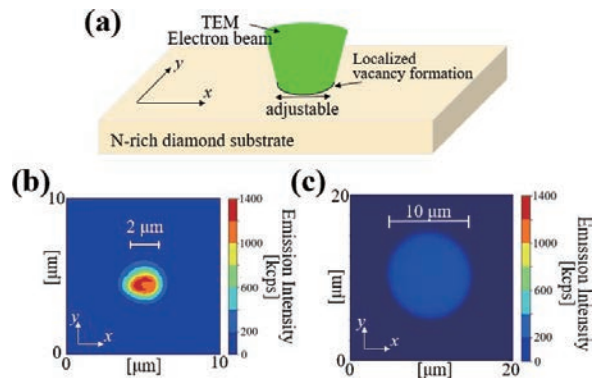


Fig. 1 TEMの電子照射。(a) 基板への電子照射概要図。(b) 直径2 μmの電子照射領域。(c) 直径10 μmの電子照射領域。

NVアンサンブルの発光強度を単一NVセンターの発光強度と比較することによって、そのNVアンサンブルのNV濃度を算出した (Fig. 2)。さらに、高濃度なNVアンサンブルにおいては、NVセンター同士の相互作用から濃度を見積もることが出来るが、報告は少ない³。本研究ではNVセンター同士の相互作用を観察に成功したため、発光強度からのNV濃度の算出と比較を行った。これをTable 1に示す。HPHTダイヤモンド ($[N] = 3 \times 10^{19} \text{ [cm}^{-3}]$) に電子照射することで、世界最高濃度のNVアンサンブル ($[NV] = 1.1 \times 10^{19} \text{ [cm}^{-3}]$) を達成した。

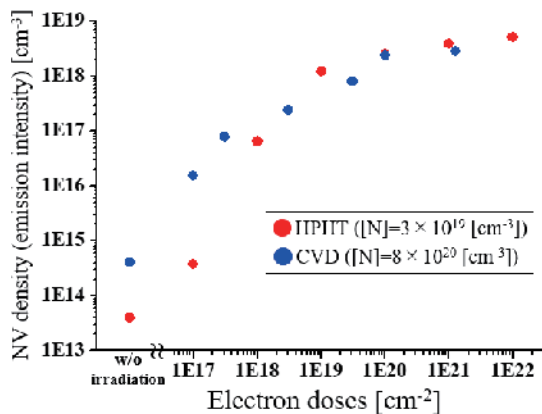


Fig. 2 発光強度から推定したNV濃度と照射量のグラフ。赤のプロットはHPHTダイヤモンド試料、青のプロットはCVDダイヤモンド試料を表す。

Table 1 NVアンサンブルの発光強度から算出したNV濃度と、NVセンター同士の相互作用から見積もったNV濃度の比較

Sample	Electron doses [cm ⁻²]	NV ensemble concentration [cm ⁻³]	
		NV-NV interaction	emission intensity
HPHT [N] = 3 × 10 ¹⁸ [cm ⁻³]	1 × 10 ²²	1.1 × 10 ¹⁹	5 × 10 ¹⁸
	1 × 10 ²¹	6.5 × 10 ¹⁸	4 × 10 ¹⁸
	1 × 10 ²⁰	1.7 × 10 ¹⁸	2 × 10 ¹⁸
CVD [N] = 8 × 10 ¹⁸ [cm ⁻³]	1 × 10 ²¹	8.5 × 10 ¹⁸	3 × 10 ¹⁸
	1 × 10 ²⁰	2.3 × 10 ¹⁸	2 × 10 ¹⁸

2. 2 世界最高濃度の窒素ドーパCVDダイヤモンドの作製

研究室所有のCVD装置を用いて、窒素濃度[N] = 8 × 10²⁰ [cm⁻³]を含む世界最高の窒素ドーパCVDダイヤモンドを作製した。CVD法によるダイヤモンドの結晶成長では、酸素を添加することで品質が向上する。酸素と炭素の比率を1:1に保つことで高品質な薄膜が得られるほか⁵、炭素の割合が5%程度になると結晶の品質が向上することも報告されている⁶。N₂, CO₂, CH₄, H₂ガスを用いて、酸素と炭素の比率を1:1に保ちながら、炭素の割合は4~5%になる条件でCVD合成を行い、高濃度に窒素を含みながらも結晶性の良いダイヤモンドを作製した。さらに、この試料に対してTEMで電子照射を行うことで、高濃度NVアンサンブルを作製した。

NV密度は発光強度とNV間の相互作用を利用した。ダ

イヤモンド中のNVセンターは結晶の配向によって4グループ存在する。これらを別々に操作したときにコヒーレンス時間がどのように変化するかによって、NVセンター同士の相互作用を見積もることが出来る。NVセンター同士が近接して存在する場合、すなわちNVセンターの濃度が大きいときには、NVセンター同士の相互作用強度が大きくなる。コヒーレンス時間はHahn-Echo測定およびDouble-Double-Electron-Resonance (DEER)測定によって算出した。その結果、HPHTダイヤモンド([N] = 3 × 10¹⁹ [cm⁻³])に電子照射することで、密度[NV] = 1.1 × 10¹⁹ [cm⁻³]を達成した。さらにCVDダイヤモンド([N] = 8 × 10²⁰ [cm⁻³])に対する電子照射でも密度([NV] = 8.5 × 10¹⁸ [cm⁻³])の作製に成功した。これらの値は、世界最高濃度のNVアンサンブルが形成されたことを示している。すなわち、磁気感度向上にとって極めて重要な結果である。

参考文献

- [1] Acosta VM, Bauch E, Ledbetter MP, Santori C, Fu K, Barclay PE et al. Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications. *Physical Review B* 2009; 80: 115202.
- [2] Wolf T, Neumann P, Nakamura K, Sumiya H, Ohshima T, Isoya J et al. Subpicotesla diamond magnetometry. *Physical Review X* 2015; 5: 041001.
- [3] Kucsko G, Choi S, Choi J, Maurer PC, Zhou H, Landig R et al. Critical thermalization of a disordered dipolar spin system in diamond. *Phys Rev Lett* 2018; 121: 023601.
- [4] Koike J, Parkin DM, Mitchell TE. Displacement threshold energy for type IIa diamond. *Appl Phys Lett* 1992; 60: 1450-2.
- [5] Bachmann PK, Leers D, Lydtin H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. *Diamond and related materials* 1991; 1: 1-12.
- [6] Ito K, Ito T, Hosoya I. Diamond Synthesis by the Microwave Plasma CVD Method Using a Mixture of Carbon Monoxide and Hydrogen Gas (I). *Chem Lett* 1988; 17: 589-92.

小林正和研究室

我々の研究室では

- ・ Te系カルコパイライト新規太陽電池用材料の開発
- ・ 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，導波路型デバイスの応用に関する研究
- ・ ナノ微粒子の作製に関する研究

を行っている。

今年度に行った研究のうちTe系カルコパイライト薄膜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。

現在普及しているシリコン型太陽電池に用いられているシリコンは間接遷移型半導体であり，薄膜化しにくいという難点がある。新しい材料であるTe系カルコパイライトで直接遷移型半導体であるAgGaTe₂ (AGT, AGT112とも言う)を太陽電池のp型半導体に用いて，高効率な太陽電池の作製を目指している。本年度はGT (11)を用いた近接昇華法を行い，GaやTeの供給量を変化させることでAGT層のストイキオメトリを変化させ太陽電池効率の比較を行い，高効率な太陽電池を作製できる条件を検討した。

ストイキオメトリを変化させるために近接昇華法における高温保持時間を変化させGa/Te供給量の制御を試みた。近接昇華法の温度プログラムによって以下の図のようにソースと原料の温度が制御されており，高温保持時間においてはソース基板間の温度差を70℃になるようにプログラムで制御するようにしている。

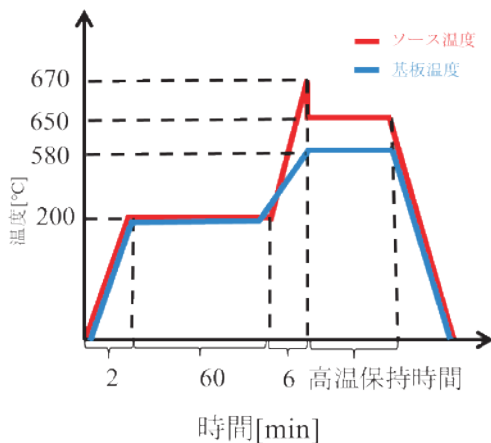


図1 近接昇華法の温度プログラムによるソース・基板の温度制御

高温保持時間（保持時間）が18 min以上では電極層であるMoにおいてMo-Te系の副生成物形成を抑制することが難しく，太陽電池特性には適さない。そこで保持時間を2 min, 6 min, 10 min, 14 minの4通り変化させてサンプルを作製した。4つのサンプルのスパッタリング法によるMoとATの堆積条件は統一してあり，その条件を以下に示す。

表1 Mo, AT層のスパッタリング条件 (RF電力は100Wで固定)

堆積層	Ar圧力 [Pa]	堆積時間 [min]
Mo First layer	10	16
Mo Second layer	3	4
AT	3	2

作製したAGT層のXRD測定結果を示す。

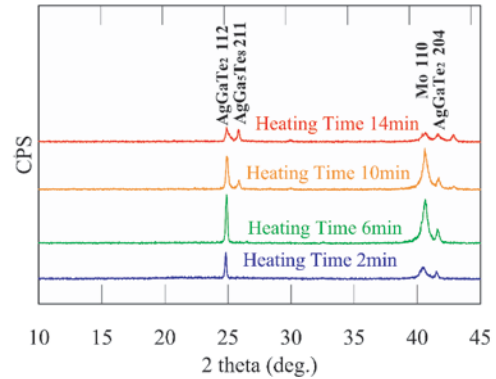


図2 保持時間を変化させたサンプルのXRD測定結果

AGT112のストイキオメトリの変化を調べるため，24.9°付近の回折角を測定した。

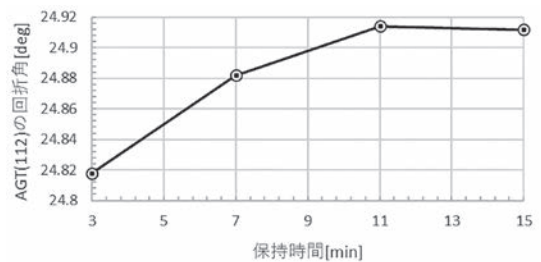


図3 保持時間とAGTの回折角の関係

図3から保持時間が長いほどAgGaTe₂のピークである24.9 [deg]の回折角が高角度側にシフトする傾向が確認できた。また，保持時間が2 minと6 minのサンプルでは25.8 [deg]付近のAgGa₅Te₈ (AGT158)のピークが消失しているが保持時間が10 minと14 minのサンプルからはそのピークが確認できる。AGT158はAGT112に比べてGa, Te過剰な組成比をもっている結晶である。また，以下にXRF測定の結果も示す。

表2 保持時間と各元素の積分強度

Heating Time [min]	Ag	Ga	Te	Mo	SiO ₂
2	5500	87000	2200	360000	81000
6	5700	150000	3200	440000	9000
10	5200	200000	4000	450000	5000
14	5200	250000	5100	330000	5700

表2から保持時間を延ばすとGaとTeの積分強度が大きくなることが明らかである。保持時間を延ばすことでGaやTeの供給量が増え、AGT層のストイキオメトリがGa-richになったと分かる。

作製した4種類のAGT層の上にZISとAZOをスパッタリング法で堆積させ、太陽電池化した。

作製した太陽電池の構造を図4に示す。

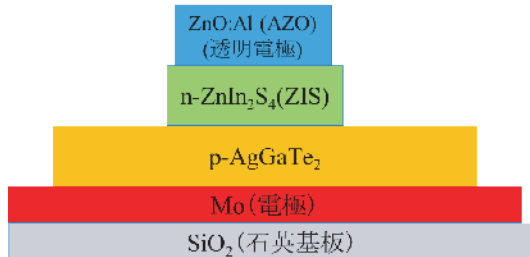


図4 太陽電池構造の概略図

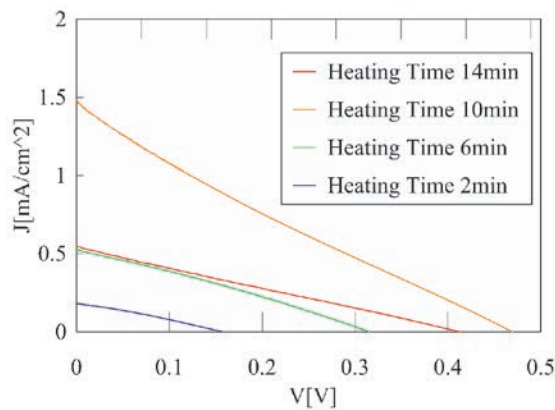


図5 保持時間を変化させた4つのサンプルのI-V特性

電流電圧測定の結果から得られた4つの太陽電池の短絡電流 (J_{sc} [mA/cm^2]) と開放電圧 (V_{oc} [V]) と曲線因子 (Fill Factor, FF) から変換効率 [%] を算出した。

表3 保持時間を変化させたサンプルの太陽電池特性の違い

Heating Time [min]	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	Fill Factor	変換効率 [%]
2	0.18	0.15	0.29	7.8×10^{-3}
6	0.52	0.31	0.29	4.6×10^{-2}
10	1.4	0.46	0.22	0.15
14	0.54	0.41	0.25	5.4×10^{-2}

保持時間が10 minのサンプルの変換効率が最も高かった。また、保持時間が2 min, 6 min, 10 minのサンプルの間に保持時間を延ばすと短絡電流と開放電圧が向上するという傾向が確認された。保持時間が2 minのサンプルは保持時間が6 minのサンプルに比べてAGT112の生成量がおおよそ半分であるとXRDの結果から分かる。そのため開放電圧も保持時間が6 minのサンプルの半分以下になったと考えられる。保持時間が2 minと6 minのサンプルはともにAGT158のピークがないため、電気的特性は似ており直列抵抗もほぼ同じ値を示したと考えられる。これにより短絡電流も保持時間が6 minのサンプルの半分以下になったと考えられる。次に保持時間が6 minと10 minのサンプルを比較する。保持時間が10 minのサンプルは保持時間が6 minのサンプルに比べてAGT112のピークは低いがAGT158のピークがわずかにある。カルコパイライト構造をもつAGTでは電気的特性は欠陥によって決まると言われている。保持時間が6 minのサンプルはAGT158のようなストイキオメトリがAGT112から外れた不純物が存在していないことから、物性は保持時間が10 minのサンプルに比べて真性半導体に近いと考えられる。したがって保持時間が10 minのサンプルのほうがp型半導体としての特性に優れていたと考えられる。なお、保持時間が14 minのサンプルはAGT112の生成量が4つのサンプルのなかで最も少なく、これはGa/Teの供給量が過剰となってしまったことが原因と考えられる。したがって保持時間が10 minのサンプルのようなAGT112のストイキオメトリからわずかにGaの多い元素構成比のAGT層が太陽電池のp型層に適していると考えられる。

小山泰正研究室

密度波モデルによる三次元準結晶の理解

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きた。そこで本年度は、昨年度に引き続き、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した結果について報告する。具体的には、まずF型三次元準結晶状態での逆空間の特徴を説明した後、複数殻から成る巨大原子クラスターを含む、三次元準結晶での原子配列について得られた結果を述べる。特にその際、密度波モデルから得た原子密度分布と実際に実験で報告されている原子位置との比較を行った。ここでは、まずF型三次元準結晶状態が示す τ -スケーリングの導出から始めることにする。

2. 密度波モデルによる三次元準結晶の検討

2.1 F型三次元準結晶状態の電子回折図形

F型準結晶状態の出現は、昨年度述べたP型準結晶状態から自然な形で導くことができる。まず、これまでの高次元結晶学に基づく理解として、P型準結晶状態は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、6次元超立方結晶のブラベー格子は単純格子 (primitive lattice) で、P型準結晶状態と呼ばれる。ここで、3次元結晶学において知られているように、単純格子は二つの面心副格子 (face-centered sublattice) から構成されている。このため、二元合金を想定した場合、無秩序状態のブラベー格子はP型、一方、二つの副格子を異なる原子が占有した場合、ブラベー格子は副格子のF型となり、その結果としてF型準結晶状態では規則化を示す新たな反射が出現する。これら新たな反射を生む逆格子ベクトルについては、副格子が面心格子であることから、我々が提案している六つの基本逆格子ベクトルを用いて、図1に示すベクトル \mathbf{g}_{Fi} として与えられる。具体的には、係数を1あるいは-1とする、6個の基本逆格子ベクトルの和の1/2となる。そこで、 $\tau^2 = \tau + 1$ の関係を用いて、ベクトル \mathbf{g}_{Fi} を計算した所、すべてのベクトルが \mathbf{d}_i^* の τ 倍となることが分かった。このため、F型準結晶状態の回折図形を再現するには、P型準結晶状態の基本逆格子ベクトル \mathbf{g}_i に加え、ベクトル \mathbf{g}_{Fi} を考慮する必要がある。また、実験で

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_{F1}/\kappa^* &= (\mathbf{d}_1^* + \mathbf{d}_2^* - \mathbf{d}_3^* - \mathbf{d}_4^* + \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*)/2 = \tau \mathbf{d}_1^* \\ \mathbf{g}_{F2}/\kappa^* &= (\mathbf{d}_1^* + \mathbf{d}_2^* + \mathbf{d}_3^* - \mathbf{d}_4^* - \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*)/2 = \tau \mathbf{d}_2^* \\ \mathbf{g}_{F3}/\kappa^* &= (-\mathbf{d}_1^* + \mathbf{d}_2^* + \mathbf{d}_3^* + \mathbf{d}_4^* - \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*)/2 = \tau \mathbf{d}_3^* \\ \mathbf{g}_{F4}/\kappa^* &= (-\mathbf{d}_1^* - \mathbf{d}_2^* + \mathbf{d}_3^* + \mathbf{d}_4^* + \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*)/2 = \tau \mathbf{d}_4^* \\ \mathbf{g}_{F5}/\kappa^* &= (\mathbf{d}_1^* - \mathbf{d}_2^* - \mathbf{d}_3^* + \mathbf{d}_4^* + \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*)/2 = \tau \mathbf{d}_5^* \\ \mathbf{g}_{F6}/\kappa^* &= (\mathbf{d}_1^* + \mathbf{d}_2^* + \mathbf{d}_3^* + \mathbf{d}_4^* + \mathbf{d}_5^* + \mathbf{d}_6^*)/2 = \tau \mathbf{d}_6^* \end{aligned}$$

図1 F型三次元準結晶状態を特徴付ける準逆格子ベクトル

得た回折図形との比較では、原点近傍の反射に注目するため $\mathbf{g}_{Fi} = \tau \mathbf{g}_i$ ではなく、 $\mathbf{g}_{Fi} = \tau^{-1} \mathbf{g}_i$ を用いて計算を行った。結局、 $\tau^2 = \tau + 1$ を用いてベクトル \mathbf{g}_{Fi} を計算すると、 $\mathbf{g}_{Fi}/\kappa^* = \tau \mathbf{d}_i^*$ となり、従来F型三次元準結晶状態で報告されている τ -スケーリングを再現することができる。

図2 (a) には、 $\tau^{-1} \mathbf{g}_i$ の項を加えた、以下の式を用いて得たF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回軸に平行な方向、計算に用いた l 値は $l=8$ である。図2 (a) の計算で得た回折図形には、P型の反射に加え、F型を特徴づける新たな反射が出現している。すなわち、 $l=8$ という小さな l 値でもF型回折図形の特徴を充分再現できることが分かった。図2 (b) には、この様子を示した5回軸方向に並ぶ反射の様子を示している。ここで、上がF型準結晶状態、下がP型準結晶状態での反射の配列である。図から分かるように、F型準結晶状態では、P型の場合とは異なり、 $\tau^{-1} \mathbf{g}_i$ と $\tau^{-2} \mathbf{g}_i$ の位置に強度の強い反射が現れている。よって、強い強度の反射の配列は τ -スケーリングを示す。結局、P型と同様に、我々の密度波モデルを用いて、F型三次元準結晶状態からの電子回折図形も矛盾なく再現できることが分かった。このことから、三次元準結晶状態が示す自己相似性は、黄金数 τ に関係する、二つのスケーリング則と直接結びついていることが理解される。

$$\mathbf{G} = \sum_{n_i} \sum_{m_i} \sum_{j,j'=-1}^6 \{m_i \mathbf{g}_j + n_i (\tau^{-1} \mathbf{g}_{j'})\} \\ (-l \leq \text{integer } m_i, n_i \leq l)$$

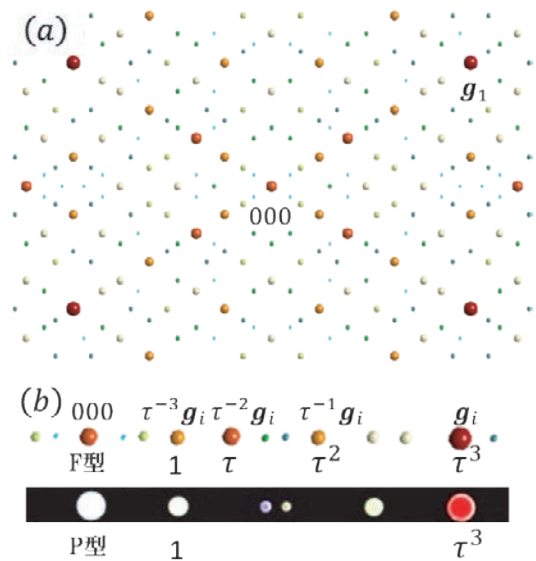


図2 (a) 計算によって得られたF型三次元準結晶状態から電子回折図形。(b) F型およびP型三次元準結晶状態における5回軸に沿った反射の配列。

2. 2 三次元準結晶状態に含まれる巨大原子クラスター

密度波モデルにおいて、三次元準結晶状態の原子位置は20面体対称性を持つ12配位サイトに巨大原子クラスターを配置することによって得ることができる。そこで、12配位サイト付近の原子密度分布に注目し、密度分布と原子クラスター内の原子位置を比較した。図3 (a) にはP型準結晶状態の原子密度分布の一部、および図3 (b) には (a) の四角で囲った、右上の領域を拡大した密度分布が示されている。これらは2回軸に垂直な断面での密度分布であり、分布を描く際の原点は太矢印で示す12配位サイトの輝点である。また、2回軸に垂直な断面に注目した理由は、原子クラスター内の各殻の原子がこの断面上に存在するからである。まず図 (a) から、例えば、四角で囲った二つの12配位サイト (矢印) 周りの密度分布は同一であることが分かる。図 (b) は、右上の12配位サイト周りを拡大したものであり、図中の密度分布は、2回軸に垂直な断面であることに対応して、2回対称性を持って出現している。ここで、より明るい輝点ほど原子の存在確率が高いと見做し、*Tsai* クラスターの場合に関して、原子位置と図 (b) での密度分布との対応を調べた。従来報告されている *Tsai* クラスターでの各殻については、第一殻が20面体対称性のない4面体、第二殻が12面体、第三殻は20面体、第四殻は20・12面体、および第五殻は菱形30面体である。また図 (b) には、20面体対称性を有する第二、三、四、および五殻の断面がそれぞれ黄色、赤、緑、青色の多角形で示されており、各殻での原子は多角形の頂点位置を占有している。さらに図中には、第一殻の4面体を形成する4個の原子の投影位置も描かれている。まず、図 (b) での明るい輝点と原子位置との対応から、第二、三、および四殻の原子位置は輝点によって矛盾なく再現されている。また、第一殻の4面体はクラスター中心の12配位サイトにおける密度分布を保証するものとして理解することができる。一方、第五殻の原子位置は最小密度分布の位置に対応しており、実験結果を再現できていない。そこで考慮すべき因子を検討した所、次の二つの因子、すなわち「(1) F型準結晶状態を特徴づけるフーリエ成分 $\mathbf{g}_{F_i} = \tau^{-1} \mathbf{g}_i$ の追加、(2) 隣接する原子クラスターとの重なり」を検討する必要性が示唆された。ま

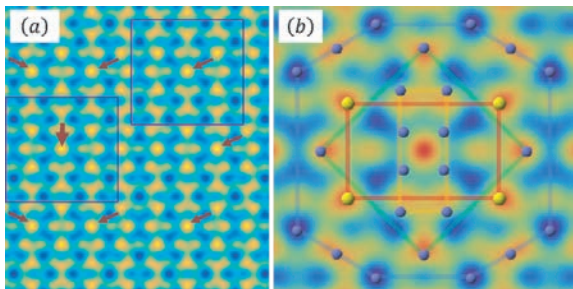


図3 P型三次元準結晶状態の原子密度分布と巨大原子クラスター

ず、前者の因子については、図 (a) の密度分布に τ 倍した分布を重ねた所、第五殻の一部の原子位置に密度分布を、さらにクラスター平均として、すべての原子位置に密度分布を付加することが分かった。一方、後者の因子に関しては、図3 (a) の四角で囲った二つのクラスター間に重なりは生じていない。しかし、例えば右上の原子クラスターと2回軸および3回軸に沿って連結するクラスターの間には重なりがあり、この場合、準結晶は原子位置に関して何らかの compromise を行っている可能性がある。

最後に、*Bergman* クラスターから成る三次元準結晶状態での原子位置について検討した。図4 には、(a) 位相0 ($A_j = 1$, $\phi_j = 0$) および (b) 位相 π ($A_j = 1$, $\phi_j = \pi$) の2つの場合について計算した、2回軸に垂直な断面における原子密度分布であり、逆空間の原点を中心とした原子クラスターについて計算を行ったものである。図中の小丸は *Bergman* クラスター内の原子、*Bergman* クラスターの殻に関しては、第一、第二、第三、第四、第五、および第六殻がそれぞれ20面体 (赤)、12面体 (青)、20面体 (緑)、切頂20面体 (黄)、12面体 (黒)、20面体 (紫) である。まず、(a) の位相0に対する原子密度分布と原子位置との比較から、*Bergman* クラスター内の原子は、第三殻を除き、密度分布の最小値付近に出現していることが分かる。そこで、(b) の位相 π の場合と比較した所、逆に、第三殻を除いた原子は高い密度分布の位置を占有している。さらに、F型準結晶状態を特徴づける $\mathbf{g}_{F_i} = \tau^{-1} \mathbf{g}_i$ のフーリエ成分を考慮することにより、第三殻の位置にも密度分布が出現し、その結果、*Bergman* クラスター内のすべて原子位置を再現できることが分かった。加えて、位相 π の興味深い特徴として、原子クラスター中心の密度分布は最小値の -6 で、クラスター中心に原子は存在しない。しかし、F型準結晶のフーリエ成分を含むことにより、中心以外に存在するクラスターではその中心に密度分布が生じ、このためF型準結晶状態において中心原子のあるクラスターの存在が期待される。

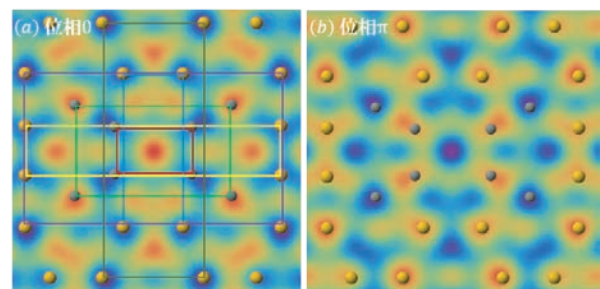


図4 位相0および π での原子密度分布

下嶋敦研究室

フッ化物イオンを包接したかご型ゲルモキサンをアニオン種としたイオン液体の作製^[1]

イオン液体は融点が100℃以下の塩であり、不揮発性やイオン伝導性といった分子性液体とは異なる性質を有するため、反応溶媒や電解質等としての利用が注目されている。なかでもかご型シロキサン(Si-O-Si)をはじめとする二重四員環(double 4-membered ring; D4R)構造の無機酸化物分子を導入したイオン液体は、高い熱的安定性や特異な機能性を発現することが期待される。これまで、かご型シロキサンの頂点にイミダゾリウム基や有機アンモニウム基を修飾することで無機-有機ハイブリッド型イオン液体の合成が達成されてきた。しかし、かご型分子の頂点にイオン対以外の様々な官能基を導入することは困難であった。

かご型分子の内部空間には、フッ化物イオンが安定に包接されることが知られている。この化合物をアニオン種として用いて、頂点に多様な官能基を修飾することができれば、無機-有機ハイブリッド型イオン液体の新たな設計指針となることが期待できる。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(Ge-O-Ge)に着目した。かご型ゲルモキサンは、頂点Ge-OH基に有機シリル基を導入することで、有機溶媒に可溶で、様々な有機反応が可能なビルディングブロックとして利用できることを見出した。

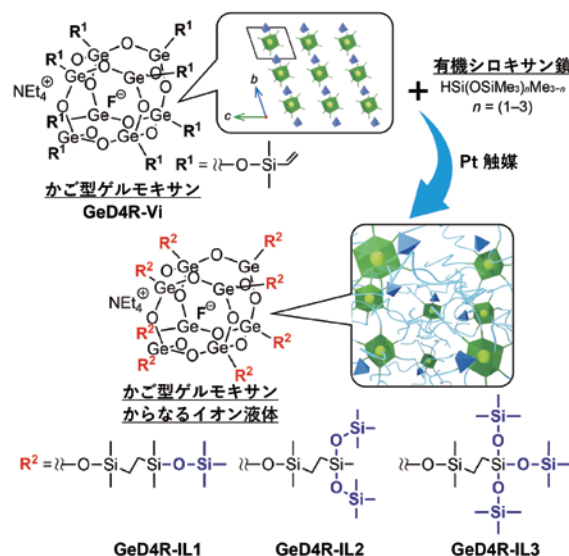
本研究では、フッ化物イオンを包接したかご型ゲルモキサンの頂点に運動性の高い有機シロキサン鎖を導入することで融点を低下させ、イオン液体に転換することを検討した(Scheme 1)。まず、既報に基づいてテトラエチルアンモニウム(TEA)をカウンターカチオンとしたSiMe₂Vi基を有するかご型ゲルマノキサン(GeD4R-Vi)を合成した。Pt触媒存在下でGeD4R-Viと1,1,1,3,3-ペンタメチルジシロキサン(H-M₂)、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン(H-DM₂)、またはトリシ(トリメチルシロキシ)シラン(H-TM₃)を反応させたところ、液体状の生成物が得られた(GeD4R-IL1, -IL2, and -IL3)^[1]。

GeD4R-Viは結晶性固体(Figure 1a)であるのに対し、H-M₂との反応により得られた生成物は無色粘性液体であった(Figure 1b)。生成物の¹H, ²⁹Si NMRスペクトルにおいて、GeD4R-IL1のシリル基に帰属可能なシグナルが観測された(Figure 1c)。また、¹⁹F NMRスペクトルにおいて、かご型ゲルモキサン骨格に包接されたフッ化物イオンに帰属可能なシグナルが観測された(Figure 1d)。ESI-MSスペクトルにおいてGeD4R-IL1からTEAカチオンが脱離したアニオンに帰属されるピークが観測された。以上の結果から、8頂点に有機シロキサン鎖が修飾されたことを確認した。

GeD4R-ViとH-DM₂またはH-TM₃との反応においても、NMRおよび質量分析より、フッ化物イオンを包接し

た構造を保持したまま、有機シロキサン鎖が修飾されたことを確認した。これらの生成物の接触角測定を行ったところ、親水的なガラス基板、疎水的なPTFE基板のいずれにも高い親和性を示すことが分かった。

今後は、かご型ゲルモキサンに導入する有機シロキサン鎖の鎖長やカウンターカチオンの有機種の選択することで、さらなる物性制御や機能性の付与が可能になることが期待できる。



Scheme 1 フッ化物イオンを包接したかご型ゲルモキサンと有機シロキサン鎖の反応によるイオン液体の合成^[1]

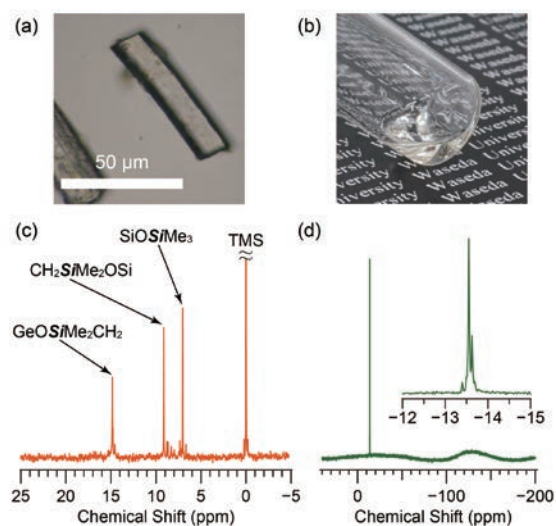


Figure 1 (a) GeD4R-Viの光学顕微鏡像、(b) GeD4R-IL1の外観、GeD4R-IL1の(c) ²⁹Siおよび(d) ¹⁹F NMRスペクトル^[1]The scheme and figure were reprinted with permission from Ref. 1. Copyright 2022 American Chemical Society.

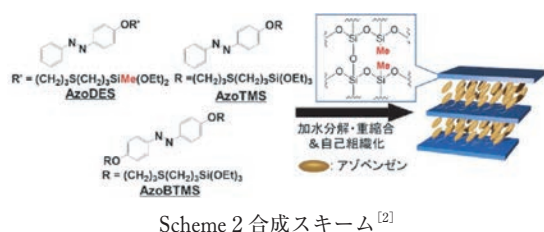
[1] T. Hayashi, N. Murase, N. Sato, K. Fujino, N. Sugimura, H. Wada, K. Kuroda, and A. Shimojima, *Organometallics*, 2022, 41, 1454-1463.

有機シロキサン系フォトメカニカル材料の設計^[2]

フォトメカニカル材料は光によって形状やサイズが可逆的に変化する材料であり、光スイッチやアクチュエータ等への応用が期待されている。アゾベンゼンは紫外光 (UV)/可視光 (Vis) の照射により可逆的なトランス-シス異性化を起こす分子であり、これまでアゾベンゼン化合物の分子結晶やアゾベンゼンを側鎖に有する高分子などでフォトメカニカル効果が報告されている。これら従来の材料の多くは有機材料であり、熱的・機械的安定性向上への期待から近年無機化合物との複合化が注目されている。

シロキサン (Si-O-Si) 化合物は、Si-C 結合によって有機化合物との複合化が容易であり、また構造を分子レベルからメソスケールまで制御できる点で、フォトメカニカル材料の作製に有用である。当研究室では、アゾベンゼン修飾トリアルコキシシランを加水分解・重縮合反応させることで自己組織化によりラメラ構造の有機シロキサンフィルムを作製し、その可逆的な光屈曲挙動を報告している。この材料において、シロキサン骨格の分子レベルの構造はマクロな物性や光応答性に影響する重要な因子であると考えられる。

本研究では、ラメラ構造の有機シロキサン系フォトメカニカル材料の光応答性向上を目的として、Scheme 2 に示すように、従来のアゾベンゼン修飾トリエトキシシラン (AzoTES, AzoBTES) に加え、アゾベンゼン修飾ジエトキシシラン (AzoDES) を導入することで、得られる材料のメソ構造やシロキサン骨格の架橋密度、さらに光屈曲挙動に及ぼす影響を調査した^[2]。



AzoTES, AzoBTES, AzoDESをTHF溶媒、酸性条件下で加水分解し、ドロップキャスト法によりガラス基板上に膜を作製した。この時、ペンダント型分子 (AzoTES, AzoDES) と架橋型分子 (AzoBTES) の比率は一定にし、ペンダント型分子に対するAzoDESの比率を0, 0.3, 0.5, 0.7, 1と変化させた。作製した膜はAzoDESの比率から、以下H (x) (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1) と表記する。

得られた膜H (x) のXRDパターン (Figure 2) から、2.6 nm程度の積層周期のラメラ構造の形成を確認した。しかしながら、AzoDESの導入量増加に伴いピーク強度が徐々に低下し、構造規則性が低下した。これは、加水分解されたAzoDESの自己組織化能がAzoTESに比べ低いためと推測される。

ラメラ構造の規則性が異なるH (0.3), H (0.5), さらに

H (0) について、UV/Vis 照射による光応答性の評価を行った。いずれのサンプルでもUV/Vis照射による可逆的なトランス-シス異性化挙動を示した。また、膜の片面からUVを照射することで、すべての膜で光源から離れる方向に屈曲し、Vis照射により元の形状に回復した (Figure 3)。UV照射前後での光屈曲角を比較したところ、H (0.3) が最も大きいことを確認した。

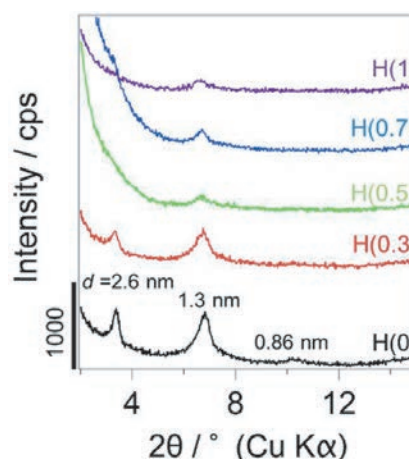


Figure 2 各サンプルのXRDパターン^[2]

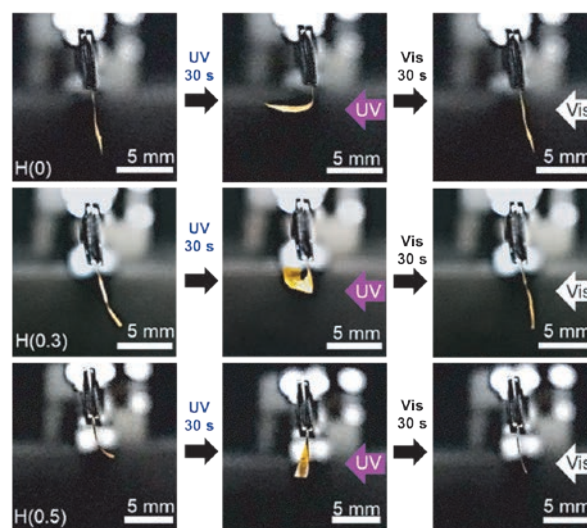


Figure 3 H (0) (上), H (0.3) (中央), H (0.5) (下) のUV/Vis光照射による屈曲挙動^[2]

H (0) とH (0.3) の固体²⁹Si MAS NMR測定を行った結果、H (0) に比べH (0.3) では膜全体のSi-O-Si 結合密度が低下していることを確認した。光屈曲は、光異性化したアゾベンゼンがラメラ層間で立体反発を引き起こし、膜表面が面内方向に膨張することに起因している。H (0.3) は比較的高いラメラ構造の規則性を保持しつつ、シロキサン架橋密度が低下したことで、最も高い光応答性を発現したと推測された。

[2] T. Harigaya, R. Kajiya, H. Wada, K. Kuroda, and A. Shimojima, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **2022**, *104*, 659-665.

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積み重なっ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] 無機層状物質の層間距離を増大させると剥離が進行し、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。[2] ナノシートの最大の特徴は単原子から数原子の厚みを持つことであり、高い割合の原子・イオンが表面に存在する。一方、厚み以外の大きさ（ラテラルサイズという）の制御は難しく、ラテラルサイズによる分別を行うことは、ナノシートの応用に向けた重要な課題である。

六ニオブ酸カリウム ($K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$) は層状構造を持ち、積層している $[K_4Nb_6O_{17}]^{4-}$ 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 においてのみカリウムイオンとアンモニウムイオンとのイオン交換を進行させることで、水中で層間 I だけで剥離を進行させることができる。多くのナノシートは単層構造を有するが、本手法で得られるナノシートは二層構造を有する。上記のようにナノシートは非常に大きな部分が表面である特徴を有するが、二層ナノシートはこの特徴に加えて、2枚のナノシートの間に空間を有している。また、2枚のナノシートが重なっているため、単層ナノシートより高い強度を示すことも期待できる。

ナノ材料のサイズによる分離は、様々な方法で行われてきた。中でも混ざり合わない2つの液体を用いた液-液二相系を用い、界面で表面修飾を行って水相から有機相へ移動させる“相間移動”を用いたナノ粒子 [4] やカーボンナノチューブ [5] のサイズ分離が報告されている。したがって、ナノシートに対してもこの手法は有効と考えられる。

そこで本報告では、六ニオブ酸カリウムから作製したニオブ酸二層ナノシートの水分散液を用いた、液-液二相系でのサイズ分離について述べる。[6]

2. ニオブ酸二層ナノシート水分散液からのナノシートの抽出

ニオブ酸二層ナノシート水分散液は、既報に基づき六ニオブ酸カリウムをプロピルアンモニウムクロリド水溶液中で攪拌し、層間 I のカリウムイオンだけを選択的にプロピルアンモニウムイオンで交換することで得た。[7] 得られたニオブ酸二層ナノシート水分散液と抽出剤であるテトラ-*n*-ドデシルアンモニウムブロミド ($[(CH_3)(CH_2)_{10}CH_2]_4NBr$; TDDABr) を溶解した2-ブタノンからなる液-液二相系

で抽出した。2液の界面を保つように1時間攪拌し、水相から2-ブタノン相への相間移動によるニオブ酸二層ナノシートの抽出を行った。TDDABrの添加量は、 $[CH_3(CH_2)_{10}CH_2]_4N^+$ イオン (TDDA⁺) とニオブ酸二層ナノシート ($[Nb_6O_{17}]^{4-}$) の比 (TDDA⁺/ $[Nb_6O_{17}]^{4-}$) が0.5, 0.6, 1.0となるように調整した。

(TDDA⁺/ $[Nb_6O_{17}]^{4-}$) = 0.5の時には相間移動は起こらなかったが、(TDDA⁺/ $[Nb_6O_{17}]^{4-}$) = 0.6, 1.0では相間移動が起こり、2-ブタノン相が白濁した。抽出前後のニオブ含有量から算出した相間移動率は、TDDA⁺/ $[Nb_6O_{17}]^{4-}$ = 0.6では41%なのに対して、TDDA⁺/ $[Nb_6O_{17}]^{4-}$ = 1.0では97%となった。

次に抽出前のニオブ酸二層ナノシートと2-ブタノンのニオブ酸二層ナノシートを原子間力顕微鏡を用いて分析した。この時ラテラルサイズは面積の平方根として算出した。抽出前のニオブ酸二層ナノシートでは、厚みは2.0-2.2 nm、ラテラルサイズは数百nmから数十 μ mと幅広い値を示した。TDDA⁺/ $[Nb_6O_{17}]^{4-}$ = 0.6では厚みは1.9-2.1 nmであり、ラテラルサイズは最大約2 μ mであった。これに対して、TDDA⁺/ $[Nb_6O_{17}]^{4-}$ = 1.0では厚みは2.0-2.3 nmであり、ラテラルサイズは数百nmから数 μ mであった。相間移動率の結果も考え合わせると、TDDA⁺イオンの相対量が少ないと、小さいニオブ酸二層ナノシートが選択的に抽出されるのに対して、TDDA⁺イオンの相対量が十分であれば、ほとんどのニオブ酸二層ナノシートが抽出されたと結論できる。

抽出後、水相の量が増加しており、2-ブタノンが水相に溶け込んでいることを示していた。そこで、水相にニオブ酸二層ナノシートの水分散液ではなく、ニオブ酸二層ナノシートを分散した2-ブタノンの飽和水溶液を用いたところ、相間移動は起こらなかったため、2-ブタノンが水相に溶け込むことが相間移動に必須であることがわかった。従って、2-ブタノンが水に溶け込む際に界面近傍の水相に2-ブタノンが比較的高濃度に存在する領域が存在し、純粋な水には非常に溶けにくいTDDABrがこの領域に溶解することで、プロピルアンモニウムイオンとTDDA⁺イオンのイオン交換がニオブ酸二層ナノシート表面で進行し、表面が疎水化することで相間移動が起こったと考えられる。2-ブタノンの飽和水溶液で相間移動が起きなかったことから、2-ブタノンが飽和すると、相間移動は進行しなくなると考えられる。

ニオブ酸二層ナノシートに超音波を照射し、ニオブ酸二層ナノシートのラテラルサイズを原子間力顕微鏡で調査したところ、約200-700 nmとなった。そこで、この分散液を用いて同様に抽出実験を行った。TDDA⁺/ $[Nb_6O_{17}]^{4-}$ = 0.5の条件では、前述の系と異なりニオブ酸二層ナノシートが抽出され、相間移動率は35%であった。また、TDDA⁺

$[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-} = 0.6$ の条件では、相間移動率は79%に増加した。

以上の結果は、 $\text{TDDA}^+ / [\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$ の比が小さい条件 ($\text{TDDA}^+ / [\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-} = 0.5, 0.6$) では、小さいラテラルサイズのニオブ酸二層ナノシートが選択的に抽出されたことを示している。その理由としては、比較的大きなニオブ酸二層ナノシートが相間移動に十分な疎水性を獲得するためには、2液の界面近傍へのアプローチの回数が不足していたことが考えられる。ニオブ酸二層ナノシートは水相内を攪拌により移動しているため、界面近傍へのアプローチの機会と滞在時間は限られている。従って、そのアプローチで十分な疎水性を獲得できない場合は、界面から離れて水相に移動し、十分な疎水性を有する場合は2-ブタノン相に移動すると考えられる。上記のように、相間移動は2-ブタノンが水相で飽和すると停止することから、比較的小さいニオブ酸二層ナノシートが選択的に抽出されたと考えられる。

表1 各種条件での相間移動率

$\text{TDDA}^+ / [\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$	相間移動率/%	
	分散液の超音波処理なし	分散液の超音波処理あり
0.5	0	35
0.6	41	79
1.0	97	

3. ニオブ酸二層ナノシートの分別

前節の結果を受け、ニオブ酸二層ナノシートをラテラルサイズに基づいて分別した。 $\text{TDDA}^+ / [\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-} = 0.6$ で抽出を行った後の水相を水で希釈し、 TDDABr を溶解させた2-ブタノン(1回目抽出と同じ TDDABr 濃度)との間で液-液二相系を構成し、攪拌により抽出を行った。同

様に希釈と抽出を繰り返した。相間移動率は、1回目は前述の通り41%であったが、2回目は17%、3回目は41%であり、合計99%のニオブ酸二層ナノシートが相間移動した。

得られた2-ブタノン相中のニオブ酸二層ナノシートのラテラルサイズを原子間力顕微鏡で評価した。ニオブ酸二層ナノシートの平均ラテラルサイズは、1回目は $0.68 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 、2回目は $2.8 \pm 1.9 \mu\text{m}$ 、3回目は $6.6 \pm 3.1 \mu\text{m}$ となった。

表2 液-液二相系によるニオブ酸二層ナノシートの分別結果

抽出操作	1回目	2回目	3回目
相間移動率/%	41	17	41
平均ラテラルサイズ/ μm	0.68 ± 0.5	2.8 ± 1.9	6.6 ± 3.1

4. まとめ

液-液二相系での相間移動を利用して、ニオブ酸二層ナノシートをラテラルサイズに基づいて分別することに成功した。本手法は、負電荷を有するナノシートに適用可能であると考えられることから、他のナノシートのラテラルサイズに基づく分別に応用できることが期待できる。

参考文献

- [1] Intercalation Chemistry, M. S. Whittingham and A. J. Jacobson (eds), Academic Press (1982).
- [2] V. Nicolosi *et al.*, *Science*, **340**, 1226419 (2013).
- [3] T. Nakato *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **110**, 223 (2008).
- [4] W. Cheng and E. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 24 (2004).
- [5] K. J. Ziegler *et al.*, *Nano Lett.*, **5**, 2355 (2005).
- [6] T. Kamibe *et al.*, *Langmuir*, **39**, 820 (2023).
- [7] N. Miyamoto *et al.*, *Chem. Commun.*, 2378 (2002).

鈴木進補研究室

1. はじめに

2022年度、本研究室では、主に以下の研究を行った。

1) TiC添加Ti6Al4V中の旧 β 粒を微細化させる静電浮遊炉の加熱条件、2) 液模擬体を用いた発泡アルミニウム合金セル壁の安定化プロセス解明、3) 基材のひずみ速度依存性がポーラス金属セル壁変形挙動に与える影響、4) Soret係数測定における干渉縞自動解析手法の高精度化、5) CaOを用いた酸化膜/母材界面のSb偏析抑制によるNi基単結晶超合金の耐酸化性向上、6) X線透視を用いたPowder Bed Fusionにおける純チタン粉末のくぼみ形成観察。以下に研究成果の一例を紹介する。

2. TiC添加Ti6Al4V中の旧 β 粒を微細化させる静電浮遊炉の加熱条件

Ti6Al4Vの3Dプリンタ造形品作製時に組織が柱状晶となる問題の解決策として、ヘテロ凝固核TiCを添加し不均質核生成を促すことで β 粒を微細化させる手法が挙げられる。本手法の詳細なメカニズム解明に向けて、静電浮遊炉(ESL)にて実験が行われている。一方、浮遊帯溶融法実験においてTi6Al4V中に添加したTiCが長時間加熱によって溶解することが報告されている。ESL実験でも、加熱量がある閾値を超えるとTiCが溶解し、結晶粒が微細化しなくなると考えられるが、加熱量の評価方法を新たに確立する必要がある。そこで本研究では、TiC添加Ti6Al4V粉末をESLにて異なる加熱条件で溶融凝固させた後、試料断面の結晶粒分布の分析することにより、TiC溶解評価に有効な加熱指標の提案およびその加熱指標において結晶粒が微細化する閾値の解明を目的とした。

最大粒径20 μm 程度のTiC添加量が異なる3種類(0, 2, 5 vol.%)のTi6Al4V粉末を1273 Kまたは1373 KでSPS焼結した。焼結体を30 mg程度に切断した後、アーク炉にて球形に成形し、実験試料とした。高真空雰囲気下のESLで各浮遊試料を加熱し、真球状となり完全に溶融したことを目視と放射温度計で測定した温度履歴から判断した後も、10 s未満の異なる時間でそれぞれ加熱保持し、その後自然冷却した。冷却曲線において復熱後のプラトー域温度がTi6Al4Vの融点1923 Kになるよう補正した。7区間の移動平均を取り平滑化し、復熱前後の温度差から過冷度を算出した。冷却後の試料はX線CT取得後に研磨し、後方散乱電子回折分析(EBSD)にて断面の結晶方位分布を取得した。同素変態時の方位関係を基に室温で α 相となっている領域を β 相へ再構築する逆解析を行い、断面の結晶粒数を算出した。再構築した断面の結晶粒を通常の結晶粒と区別するため以下旧 β 粒と呼称する。

取得した過冷度と旧 β 粒数の関係から、過冷度が大小によって2グループに分類した。過冷度が60 K以下となるグループでは大きな過冷度に到達する前にTiCから核が発

生し復熱に転じており、一方過冷度が100 K以上となったグループでは核生成の起点がほとんどなく大きな過冷却となっておりTiCが溶解していると考えられる。また過冷度が60 K以下のグループからはX線CT測定により球中心付近の旧 β 粒界に空隙が見られたことから、試料表面から温度が下がりTiCを起点に結晶成長し、その最終凝固部が中心付近に集中することが明らかになった。装置の仕様上独立して制御できないパラメータを一元的に評価するため、試料温度 T と溶融時間 t から加熱量の積分値 T^2t を導入した。そして加熱量の積分値と旧 β 粒数の関係からTiC 5 vol.%添加時に $1.1 \times 10^8 \text{ K}^2\text{s}$ を境界として、 T^2t が小さく旧 β 粒が微細化した領域と、 T^2t が大きくと旧 β 粒が数個程度の2グループに分かれた。よってTiC 5 vol.%添加時にTiCを十分残存させ、旧 β 粒を微細化させるには少なくとも T^2t が $1.1 \times 10^8 \text{ K}^2\text{s}$ 以下になるような試料温度 T と溶融時間 t を選択する必要があると明らかになった。

3. 液模擬体を用いた発泡アルミニウム合金セル壁の安定化プロセス解明

発泡アルミニウム合金は軽量で高い衝撃吸収能力を持つ金属材料である。発泡中、増粘剤によりセル壁から溶湯が流出する排液を抑制することで、セル壁の破膜、粗大化を防止する。先行研究から、作製方法の一種であるセミソリッド発泡法を模擬した合金膜実験で溶湯から晶出する初晶 α がセル壁下部に凝集することで、排液を抑制するせき止め効果が見出された。しかし、排液挙動の時間変化およびセル壁の安定化プロセスは未解明である。本研究では、実際の発泡体セル壁と同様に上部から半溶融スラリーが流入し、初期形状を同一にするという再現性のある半溶融実験を考案した。さらに、考案した半溶融実験から初晶 α の凝集を観察することで、排液に伴うセル壁の変形挙動および、安定化プロセスを明らかにすることを目的とした。

Al-6.4mass%Si溶湯を30°に傾けた傾斜冷却板に流し、急冷铸造を行い、母合金を作製した。母合金から各辺20 mmの立方体と $\phi 8 \text{ mm}$ のピンを機械加工した。立方体に $\phi 6 \text{ mm}$ のボールエンドミルで水平、垂直方向に2ヵ所ずつ穴あけ加工を行い、同軸上に $\phi 8 \text{ mm}$ のざぐり加工した。さらに、ピンをざぐり穴に圧縮試験機で水平方向10.0 kN、垂直方向に11.5 kNで圧入することで模擬体を得た。模擬体を電気炉に設置し615 °Cで0-236 s保持、水冷した。試料はすべての気孔を両断するような中央断面で切断し、研磨した。その後、Weck's液でエッチングし、断面を光学顕微鏡で観察した。高さ方向0.5 mmごとにセル壁面積 S_{cl} と初晶面積 S_{pr} を測定し、初晶面積率 $S_{\text{pr}}/S_{\text{cl}}$ を算出した。

初めに、予備実験で溶湯の移動が確認された605 °Cに模擬体が達した時間を排液時間 $t_{\text{m}}=0 \text{ s}$ とし、実験条件の保持時間を補正した。次に、模擬体の各排液時間における断

面観察から、排液時間の進行で、セル壁中部での面積減少が緩やかになり、最終的に停止することを確認した。さらに、初晶 α がセル壁中部で凝集し、初晶面積率 S_p/S_0 が一次関数的に増加することも確認した。つまり、セル壁中部でのセル壁内の初晶 α の凝集によるせき止め効果が発生したことが示された。排液時間経過での模擬体の排液の変化は、以下のようにまとめられる。セル壁全体に均一に存在していた初晶 α が、排液によってセル壁の中部に凝集し、排液を抑制させるせき止め効果は発生させる。その後、排液が停止し、セル壁が安定になるという安定化プロセスを明らかにした。

4. 基材のひずみ速度依存性がポーラス金属セル壁の変形挙動に与える影響

衝撃吸収材として広く用いられているポーラス金属は高速圧縮時に基材のひずみ速度依存性により、圧縮応力-ひずみ曲線のプラトー応力が準静的圧縮より高いことが明らかにされている。しかし、高速圧縮において基材のひずみ速度依存性がセル壁の変形挙動に与える影響の研究が十分でなく、明らかにする必要がある。また、高速圧縮試験法として、落錘式高速圧縮試験法が広く利用されている。しかし、この方法は応力波の伝播や試験機の共振により、圧縮力測定時に大きな振動が発生する可能性がある。そのため、応力波伝播と試験機共振による振動を適切に修正する必要がある。以上より本研究は、落錘式高速圧縮試験において基材のひずみ速度依存性がポーラス金属のセル壁変形挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

試料にはA6061合金を採用し、530℃、24hの焼鈍処理を行った。その後、直径3mmの気孔を先行研究で用いた試験片と同様に配置し、一辺25mmの立方体ポーラス試験片をワイヤ放電加工により作製した。ISO 17340:2020に準拠し、初期ひずみ速度約300 s⁻¹の落錘式高速圧縮試験を行った。圧縮時には、ロードセルで圧縮力を測定し、圧縮ひずみはデジタル画像相関(DIC)法により求めた。また、有限要素法により試験片の高速圧縮を模擬した。必要な材料定数は先行研究の試験結果を参考にして設定した。さらに、試験機共振により生成した振動を識別するため、試験機のモード解析も行った。

高速圧縮試験で測定した圧縮試験力において、圧縮ひずみ $e=8\%$ 以下にて見られる初期振動とそれ以降の大きな振動が見られた。一方で、数値計算の結果では大きな振動を示さなかった。初期振動は応力波伝播に起因すると確認したうえで、移動平均法を用いて、この系統誤差を除去した。また、 $e=8\%$ 以降に見られた振動の周波数がモード解析から取得した試験機の2次振動モード周波数と近いことから、共振であると確認した。そこで、DIC法で試験片底部の加速度を測定し、それを治具の加速度と見なして慣性力を算出し、圧縮試験力を補正した。補正した高速と準静的圧縮試験力を比較すると、三つのセル壁の破壊による応力の急低下が $e=11.1\%$ から15.5%まで遅延した。そこで、

高速と準静的圧縮の数値計算結果により、それらのセル壁近傍での最大ひずみ速度、最大ミーゼス応力、最大相当塑性ひずみを破壊直前($e=10\%$)にて測定した。その結果、準静的条件と比較して高速圧縮時にひずみ速度と強度が著しく大きくなり、塑性ひずみが著しく小さくなったことが確認された。以上、基材のひずみ速度依存性によりセル壁が強化され、塑性ひずみが減少したため、セル壁の破壊が遅延したと考えられる。

5. Soret係数測定における干渉縞自動解析手法の高精度化

混合溶液中の温度勾配 ∇T による物質輸送現象Soret効果の輸送方向と大きさを表すSoret係数 S_T は定常状態での ∇T と濃度勾配 ∇C との比で表される。 S_T はレーザー干渉計で生じた干渉縞の温度・濃度変化 $\Delta T \cdot \Delta C$ を屈折率変化に伴う位相の時間変化(位相変化量 $\Delta\phi$)として解析し、その空間勾配から算出する。しかしSoret効果による ΔC は小さく、確からしい ∇C や S_T の取得が困難であった。そこで本研究では、Soret効果の定常時に ∇T 方向に試料を移動させた際の干渉縞時間変化から $\Delta\phi$ を解析することで自動的に広範囲濃度分布を算出する方法を考案した。しかし提案手法で得られる S_T の精度は不明である。したがって本研究では試料移動による S_T 自動解析手法で得られる S_T の解析精度を明らかにすることを目的とし、対流抑制可能な国際宇宙ステーションISSでの S_T 測定データを提案手法で解析した。

本研究ではISS「きぼう」で行われた S_T 測定で得られた干渉縞データの解析を行った。ガラス容器に充填したザロール-2.58 mol%ブタノールを試料とし、中心温度318 K、温度差6, 10, 20, 30 Kとした。二波長レーザー干渉計を用いて実験開始から約8h後に試料容器を ∇T 方向に速度 $v=0.6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ で7.1 mm移動させたときの干渉縞輝度変化 $I(t)$ を取得した。 $I(t)$ を位相解析手法で解析し、位相変化量の時間分布 $\Delta\phi(t)$ に変換した。さらに $\Delta\phi(t)$ を v と初期観測位置 x_0 を用いて位相変化量の空間分布 $\Delta\phi(x)$ に変換した。その後、温度勾配 ∇T から算出した温度勾配による位相変化量 $\Delta\phi^T(x)$ を差し引くことで、濃度による位相変化量 $\Delta\phi^C(x)=\Delta\phi(x)-\Delta\phi^T(x)$ を算出した。 $\Delta\phi^C(x)$ を濃度変化量分布 $\nabla C(x)$ に変換し、1画素で1つの ∇C を算出した。 ∇T と各画素で得られた ∇C から S_T を算出した。

視野移動中の干渉縞変化を提案手法で解析した結果、解析不能画素を除いた計118800画素で濃度変化量の空間分布 $\Delta C(x)$ が得られた。濃度の傾きは従来のその場観察視野のみから解析した結果に比べて明らかに明瞭であった。各画素で ∇C を取得することで、従来のその場観察解析と比べて ∇C および S_T の統計量が ∇T 方向の画素数倍に増加することが確認された。以上より、従来手法よりも高精度・高確度な S_T の算出が可能であることが明らかになった。複数温度差条件の結果より、確度として S_T の値は符号が負で 10^{-2} のオーダーであることを明らかにした。また、 S_T の標準誤差は $1.19 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり、その場観察視野のみから解析したときの標準誤差 $1.23 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ に比べて

約10倍の解析精度であることを明らかにした。

6. CaOを用いた酸化膜/母材界面のSb偏析抑制によるNi基単結晶超合金の耐酸化性向上

Ni基超合金の実質材料コスト低減を目指して、低純度素材のリサイクルについて研究を行っている。その際、低純度素材に含まれる不純物の制御が重要である。不純物SbはNi基単結晶超合金TMS-238の耐酸化性を著しく劣化させる。それは、酸化膜/母材界面にSbが偏析し、酸化膜の耐剥離性を低下させるためであると明らかにした。一方、CaOを溶かすことによりNi基単結晶超合金TMS-238の酸化膜/母材界面のSb偏析量が低下し、耐酸化性が向上することも明らかにした。そこで、CaOを溶かすことにより不純物Sb含有Ni基単結晶超合金TMS-238の耐酸化性の向上を試み、その効果の有無とメカニズムの解明を本研究の目的とした。

Ni基単結晶超合金TMS-238をCaOを溶かす中で溶解し、合金の質量に対し10 ppm相当のSbを添加した後、単結晶丸棒を製造した。製造後、1335 °C - 20 hの溶体化処理、1150 °C - 2 hの第一段時効処理、870 °C - 20 hの第二段時効処理を行った。熱処理後、SbとCaの濃度をグロー放電質量分析法 (GD-MS) により取得した。また、単結晶丸棒から作製した酸化試験片 (直径 9 mm, 高さ 5 mm) を用いて、1100 °C - 1 h 保持を 1 サイクルとする繰り返し酸化試験を行い、耐酸化性を評価した。集束イオンビーム装置 (FIB) を用いて繰り返し酸化試験を 1 サイクル行った試料から針状試料を作製し、3次元アトムプローブ (3DAP) を用いて酸化膜/母材界面のSb偏析量を測定した。また、FIBを用いて熱処理前のスターターから薄板状試料を作製し、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) - エネルギー分散型X線分析 (EDS) により介在物の組成と構造を分析した。

GD-MSの結果、合金中のSbおよびCaの濃度はそれぞれ9.5 ppmと5.5 ppmであった。このことから、CaOを溶かす中で溶解中、溶湯中のAlはCaOと反応し、CaOが還元され、Caが溶湯に入ったと考えられる。また、繰り返し酸化試験において、先行研究で作製されたAl₂O₃を溶かす材料は20サイクル以降に明らかな質量減少があった。一方、本研究のCaOを溶かす材料では質量減少が無く、従来法のAl₂O₃を溶かす材料より耐酸化性に優れる。なお、初期酸化量が同程度であったことから、この質量減少量の違いは酸化膜剥離の違いであると考えられる。3DAPでは、先行研究で作製されたAl₂O₃を溶かす材料はSbのピークが見られ、酸化膜/母材界面に偏析したと報告されていたが、CaOを溶かす材料では明確なSbのピークは見られず、酸化膜/母材界面のSb偏析量がAl₂O₃を溶かす場合よりも少ないことが明らかとなった。また、STEM-EDSより、Ca, Sb, Oなどを含む直径約200 nmの複合酸化物で構成される介在物がスターターで観察された。以上から、母材側でのSb介在物の生成がSbの母材側への固定と界面への拡散抑制に寄与したと考えられる。これにより、酸化膜の剥離が抑制されたため、耐酸化性が向上したと考えられる。

7. X線透視を用いたPowder Bed Fusionにおける純チタン粉末のくぼみ形成観察

金属積層造形の一つであるPowder Bed Fusion (PBF) では複雑形状を一体成形できるため、医療や航空の分野での応用が期待されている。PBFは、下の層にバルク材がない状態の粉末床にレーザーを照射する場合、設計形状を精度よく造形できないことが知られており、そのような部分では不安定な溶融挙動が確認されている。所属するグループでは、レーザー点照射時および線照射時の金属粉末の観察から、溶融挙動を観察し、くぼみ深さなどの測定を行った。今後、産業界での応用に向けて、不安定な溶融状態における挙動を観察し、エネルギーや物質の収支について考えることでより安定した挙動を示す条件を解明できる。そこで本研究では、レーザー照射直後におけるくぼみの形成に着目し、レーザー出力を変化させた際の挙動と、粉末の蒸発と反跳圧による飛散のどちらがくぼみ形成に支配的であるかを明らかにすることを目的とした。

アルミニウム合金 (A5052) 製の容器 (y方向粉末充填厚さ 3 mm) に純チタン粉末 TLOP-45 (株式会社大阪チタニウム製) を充填し、 3.0×10^{-2} Pa以下の真空雰囲気下でレーザーを15°傾斜させて1.0 s間点照射した。レーザー照射方向に対して垂直にX線を照射し、イメージインテンシファイアを通してCCDカメラを用いて500 fpsで画像を取得した。X線の管電圧は150 kV、管電流は200 μ Aとした。レーザーの出力は50 W, 70 W, 100 Wとした。取得したX線画像にImageJを用いて、画像処理を行い、粉末床にできたくぼみ輪郭を抽出した。

取得したX線透視画像から、レーザー照射直後のくぼみ形成、くぼみ中の液滴生成、液滴拡大、スパッタ飛散、液滴浮上、スパッタ吸込み、液滴とスパッタの一体化、形状の安定化が確認された。くぼみ体積は、X線透視画像の二値化後の画像から高さごとのくぼみの幅を測定し、それを直径とする円盤の体積を積分して求めた。レーザー出力50 WではX線透視画像の目視観察ではくぼみが観察できたが、くぼみが小さく、体積を測定できない範囲があった。レーザー出力のうち、レーザー吸収率0.3を乗じたエネルギーが投入され、室温 (298 K) から昇温し、融解、蒸発した際の粉末床における体積減少を算出して蒸発によるくぼみ体積の理論値とした。くぼみ体積測定値を蒸発理論値で除した値を、くぼみ体積の測定値と理論値の比とし、レーザー出力100 Wでは40~50を、70 Wでは20~30を示した。蒸発のみでくぼみが形成されていると仮定した場合よりも実際のくぼみの体積が大きくなったことが確認できた。すなわち、蒸発によって粉末そのものがなくなるだけでなく、蒸発時に発生する反跳圧によって粉末が飛散することでくぼみが形成されていることがわかった。また、時間に対するその増加量も、出力の増加に伴い増加する傾向が見られた。蒸発量以上の粉末が除去されてくぼみを形成していることが確認できた。

液体中に分散したコレステリック液晶滴の熱流駆動回転

1. 研究背景

カイラルネマチック（別名コレステリック）液晶に温度勾配を与えると、熱流に沿った軸まわりに液晶分子が集団一方向回転することが知られている。Lehmann効果と呼ばれるこの現象を利用すれば、熱流を直接の駆動源とするマイクロモーターが期待できるが、実現には大きな課題がある。というのも、これまでのところLehmann効果が見られるのは、液晶相が等方相と共存状態にあるときだけなのである。コレステリック液晶を温度センサーやモーターとして様々な環境で利用するには、自身の等方相以外の一般的な媒質中でも回転することが必須である。これまで複数の研究グループが、数ミクロン～数十ミクロン径のコレステリック液晶滴を水やグリセリンに分散させ、温度勾配を与えて滴の運動を調べてきた。その結果いずれのグループも「純粋な水やグリセリンなど液晶に対して非相溶性の液体中では、熱流を与えてもコレステリック液晶滴は回転しない」と報告している。さらに、液晶と媒質の双方に溶ける溶質を分散溶液に混ぜて温度勾配を与えると、純粋な媒質中では起きなかった回転が生じることが明らかとなった。これらの結果から、等方相と共存するコレステリック液晶が温度勾配下で示す分子回転は、熱流が直接駆動するものではなく、液晶相と等方相との間の分子移動、すなわち物質流が駆動している、という新説も提案されている。理論的には、コレステリック液晶における熱流とトルクの交差相関は、鏡面对称性の破れに基づく自然な結合である。Leslieによると、温度勾配 ∇T の下で配向ベクトル n が受けるトルク τ は、環境によらないシンプルな次式で与えられる。

$$\tau = \nu n \times (n \times (-\nabla T)) \quad (1)$$

ν はLehmann係数と呼ばれる結合定数で、カイラルな系でのみノンゼロとなる。水やグリセリン中に分散した液晶にトルクが生じない($\nu = 0$ になる)ことに根拠はなく、何らかの外的要因のために回転が妨げられている可能性がある。これを突き止めて取り除くことができれば、交差相関を利用した新規液晶デバイスの作製が現実的になる。本研究では、滴の回転を阻害する要因の一つとして摩擦抵抗に注目し、界面摩擦を低減させて、純粋なグリセリン中に分散させたコレステリック液晶滴の熱流駆動回転を試みた。

2. 実験手法

2-1. 試料調整

室温付近の広い温度域でネマチック液晶相をとるRDP-V0639 (DIC)に、(R)-2-Octyl 4-[4-(Hexyloxy)benzoyloxy]benzoate ((R)-dopant, 東京化成工業株式会社), および

その鏡像異性体の(S)-dopantをそれぞれ1 wt%混合して、コレステリック液晶を作製した。相系列はそれぞれ、Ch|74.8°C|Ch+Iso|76.7°C|Iso, Ch|74.6°C|Ch+Iso|76.4°C|Isoである。コレステリック液晶試料を体積比1:100で純粋なグリセリンに加えて攪拌し、これを100ミクロンのスペーサーを挟んで張り合わせた2枚のガラス基板間に封入してセルとした。ここで重要なのは、ガラス表面の親水性である。液晶滴が基板に吸着しないよう、ガラス基板を超音波とオゾンを使って、基板に対する水の接触角がゼロになるまで徹底洗浄した。また粒子追跡法を行う際は、溶液に2.5ミクロン径のレジンビーズをトレーサーとして少量加えた。

2-2. 実験装置

液晶の組織観察にはOlympus社の光学顕微鏡BX51, 温度制御にはInstec社のTS62-STC200, 三次元像の撮影にはNikon社のC2共焦点顕微鏡を用いた。

3. 実験結果と考察

3-1. コレステリック液晶滴の一方向回転

攪拌により、コレステリック液晶は数ミクロン～数十ミクロン径の滴となってグリセリン中に分散した(図1)。グリセリンとの密度差のため、液晶滴は上基板の近傍に局在している。滴のうち直径が数十ミクロン以上のものは、図1のようなRadial Spherical Structure (RSS)と呼ばれる特徴的な配向構造を示した。RSSは、コレステリックの捩じれと球表面の水平配向規制が競合して最安定となる構造で、液晶滴を親水性媒質に分散させたときによく現れる。このセルに対し、上部から下部に熱流が流れるように温度勾配を印可した(この向きを温度勾配の正方向とする)。図1に、 $\nabla T = +10.0 \text{ mK } \mu\text{m}^{-1}$ を与えたときのRSS滴の組織の時間変化を、(a) かけ始めからすぐの6分間、(b) 約

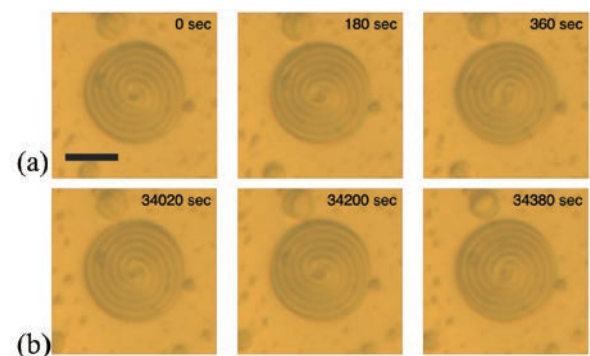


図1 [1]: 温度勾配(紙面表から裏に熱流が流れる方向)を与えたときのRSS滴の顕微鏡像。(a) 温度勾配を与え始めた直後の6分間;(b) 約10時間後の6分間。スケールバーは20 μm 。

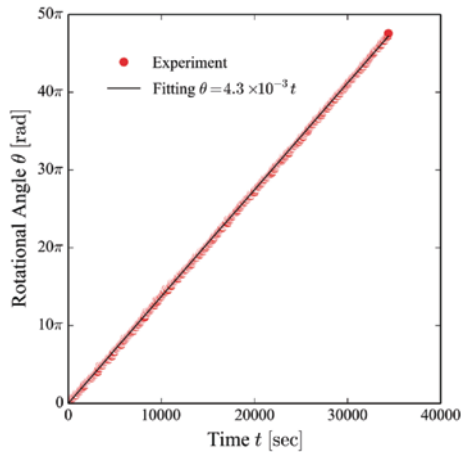


図 2 [1] : 図 1 の RSS 滴内組織の時間変化

10時間後の6分間、のそれぞれについて示す。どちらの時間帯でも、滴中央付近の暗線が反時計回りに回転していることがわかる。約10時間にわたってRSS滴内組織の時間変化を追跡し、特徴的な暗線の角度変化をまとめた結果を図2に示す。観測時間中、RSS滴の組織は常に一定角速度 $4.3 \times 10^{-3} \text{ rad s}^{-1}$ で回転し続けた。

3-2. 回転の温度勾配およびカイラリティ依存性

滴の組織回転が温度勾配によることを確認するため、温度勾配の大きさを段階的に変えて、対応するRSS滴内組織の時間変化を調べた。図3に温度勾配を $\nabla T = +20.0 \text{ mK } \mu\text{m}^{-1} \rightarrow +10.0 \text{ mK } \mu\text{m}^{-1} \rightarrow 0 \rightarrow +10.0 \text{ mK } \mu\text{m}^{-1}$ と変化させたときの、RSS滴内の暗線の角度を追跡した結果を示す。温度勾配を1/2倍にすると回転速度も1/2倍になること、勾配をゼロにすると回転は停止すること、再び温度勾配をかけると回転が元通りに復活すること、が確かめられた。

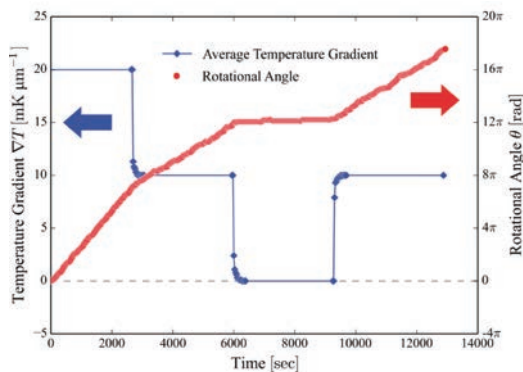


図 3 [1] : 温度勾配を変化させた時の RSS 滴内組織の角度変化

次に組織の回転方向の、カイラリティの符号および温度勾配の向き依存性を調べた。(R)-dopantを入れたサンプルと(S)-dopantを入れたサンプルに同じ温度勾配を与えると、回転速度の絶対値は同じのまま、回転方向が逆になった。また温度勾配の向きを反転させた場合も、回転方向が逆になった。これらの結果は(1)式と合致しており、観測された組織の回転が、熱-力交差相関(Lehmann効果)であることを証拠づける。

3-3. 滴の剛体回転

光学顕微鏡で液晶滴の組織回転が見られた場合、対応する分子の運動には2つの可能性がある。一つは、棒状の液晶分子が重心を動かさずに向きだけを回転させる配向回転、もう一つは各分子が相対的な方向を保ったまま滴全体として回転する剛体回転であり、両者は顕微鏡像からは区別できない。そこで我々は、試料にトレーサー粒子を混ぜ、回転中の滴に付着した粒子の動きを追跡した。結果を図4に示す。カイラリティや温度勾配の大きさ・向きによらず、滴に付着したトレーサー粒子は、組織と同じ角速度で滴中心まわりに回転した。組織の角速度と粒子の角速度は一致しており、滴が内部配向を固定して剛体回転することが確かめられた。

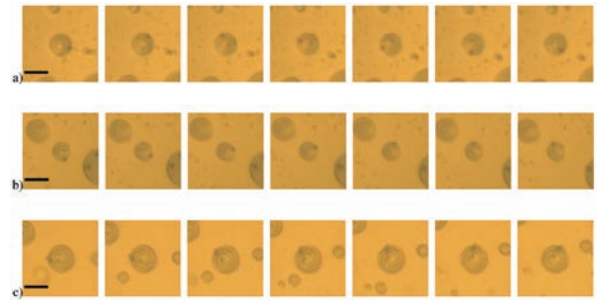


図 4 [1] : トレーサー粒子が付着した RSS 滴の反射顕微鏡像。90秒毎のスナップショット。スケールバーは $20 \mu\text{m}$ 。(a) (R)-dopant, $\nabla T = +20.0 \text{ mK } \mu\text{m}^{-1}$; (b) (R)-dopant, $\nabla T = +10.0 \text{ mK } \mu\text{m}^{-1}$; (c) (S)-dopant, $\nabla T = +20.0 \text{ mK } \mu\text{m}^{-1}$ 。

3-4. 界面摩擦の影響

実験中、1つの観察像内で、同じ大きさと配向構造を持つにもかかわらず、回転する滴としない滴が見られることがあった。両者の違いを調べるため、共焦点顕微鏡で三次元像を調べた結果を図5に示す。図5(a)は回転しない滴、(b)は回転する滴に対応する。回転しない滴は、上基板に

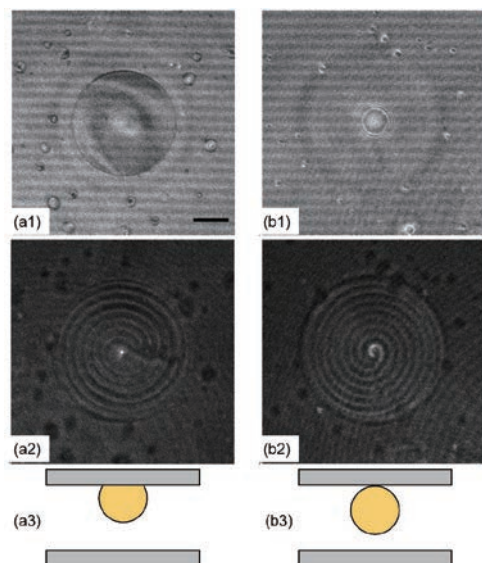


図 5 [1] : 液晶滴の共焦点顕微鏡像。(a) 基板に面吸着した滴、(b) 点接触した滴。

対して面接触しているのに対し、回転する滴は基板に点接触していた。ガラス基板の親水処理が完璧であれば、疎水性の液晶滴は基板からはじかれるはずだが、不完全な部分があると液晶滴はそこに吸着して面接触する。こうなると界面摩擦が大きくなり、温度勾配によるトルクが生じても滴は回転できなくなる。この状況こそが、先行研究で回転が観測されなかった要因と考えられる。

3-5. 結合定数 ν の見積もり

RSS滴内の配向ベクトルは、 $n = \cos\Omega e_\theta + \sin\Omega e_\phi$ と表される。これを(1)式に代入して滴全体で積分すると、温度勾配 ∇T の下で半径 R の滴が受ける総トルクは $\nu \frac{8\pi R^3}{9} \nabla T$ となる。一方、粘性率 η の液体中で孤立した半径 R の球が角速度 ω で回転すると、周囲の液体から $8\pi\eta R^3\omega$ の粘性トルクを受ける。図5(b)のように基板と点接触している場合、孤立状態より粘性抵抗は大きくなるので、以下の不等式が成り立つ。

$$\left| \nu \frac{8\pi R^3}{9} (\nabla T)_z \right| \geq 8\pi\eta R^3 |\omega|. \quad (2)$$

実験条件と結果から得られた値を(2)式に代入すると、 $|\nu| \geq 3 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となった。これは、自身の等方相と共存する液晶滴について報告された結合定数と同じオーダーである。すなわち、グリセリン中の液晶滴は、自身の等方相中に分散している時とほぼ同じ効率で熱流をトルクに変換している。Lehmann効果の普遍性と(1)式を支持する結果が得られた。

4. まとめと展望

非相溶性液体中に分散したコレステリック液晶滴の熱流駆動回転に、初めて成功した。熱流からトルクへの変換効率は、理論予測通り、分散溶媒に依存しないことが確かめられた。熱流下で液晶滴を定常回転させるためには、滴の接触物との摩擦を低減することが重要である。本研究で用いた基板親水処理の他にも、摩擦を小さくする手段は複数考えられる。今回の結果を発展させ、一般的な液体中で高効率動作する液晶温度センサー・モーターの実現につなげたい。

引用文献

[1] Journal of the Physical Society of Japan 92, 024601 (2023)

平田秋彦研究室

Al-Cu-Fe合金系における三次元準結晶相および ω 相の結晶学的相関

[緒言]

非平衡材料科学研究室では、アモルファスや準結晶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Al-Cu-Fe合金系における複雑金属間化合物である ω 相と三次元準結晶中に存在する巨大原子クラスターの関連について結晶学的な研究を行った。以下、得られた成果について報告する。

1984年にShechtmanらによりAl-Mn合金において結晶やアモルファスとは異なる第三の固体の状態として現在正二十面体準結晶として知られている三次元準結晶が発見された。三次元準結晶は、三次元結晶学では許されない5回対称性、黄金比 τ に関する準周期性、無限の階層性を持つ自己相似性によって特徴づけられる。さらに、従来研究より、準結晶には上述した三次元準結晶に加え、一つの方向にのみ結晶周期を持つ二次元準結晶が存在することも明らかになっている。二次元準結晶にはこれまでに正八角形、正十角形および正十二角形準結晶の存在が報告されている。三次元準結晶の原子配列については準結晶および局所的に準結晶に類似する原子配列をもつ近似結晶に関する研究から、基本的に正二十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が示されている。これまでに報告されている巨大原子クラスターは、Bergman型、Mackay型およびTsai型の大きく3種類に分類される。本報告で取り上げるMackay型クラスターの場合、近似結晶相 α -AlCuRuの構造解析から、第一殻が二十面体あるいは菱形十二面体、第二殻が二十・十二面体、第三殻が二十面体、第四殻が菱形二十・十二面体、第五殻は二十面体であることが明らかにされている(図1)。しかし、このような巨大原子クラスターの形成過程やその物理的起源については現在でも不明な点が多く残されている。

本報告では、Mackay型の三次元準結晶の存在が報告されているAl-Cu-Fe合金系に注目し研究を行った。準結晶相および金属間化合物相の結晶学的相関を明らかにし、得られた実験結果をもとにMackay型クラスターに関する形成過程について検討した。Al-Cu-Fe合金の平衡状態図から、Mackay型クラスターを有する二十面体準結晶はAl-25at.%Cu12.5at.%Fe組成付近に存在し、それに加え、二十面体準結晶相の近傍には β 、 λ および ω 相と呼ばれる3つの金属間化合物が存在することがわかる。本研究では、二十面体準結晶相と比較的近い組成にあるが、Mackay型クラスターを構造単位としてあらわに含まない ω 相に着目し、Mackay型クラスターの形成段階に関する考察を行った。

[実験方法]

本研究では、 ω 相と二十面体準結晶相の2相共存状態を得るために、相境界付近のAl-22at.%Cu-11at.%Fe組成の試料を高周波溶解炉にて作製し、溶体化処理を行った。作製した試料の評価については、相の同定を粉末X線回折法で、金属組織の観察を走査型電子顕微鏡で、試料の各領域の組成決定はエネルギー分散型X線分光(EDS)法により行った。作製した試料の結晶学的特徴は、過型電子顕微鏡を用いて電子回折図形および対応する明・暗視野像を撮影することにより明らかにした。

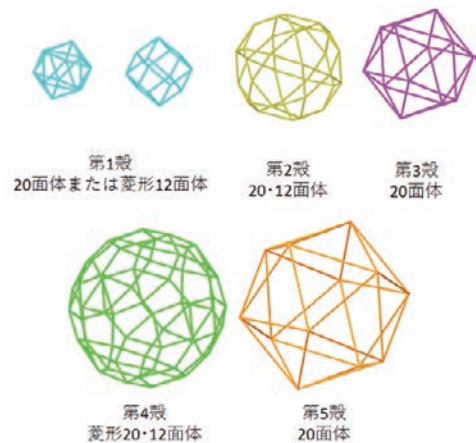


図1. Mackay型原子クラスターの殻構造。

[結果および考察]

まずX線回折およびEDS分析を行ったところ、溶体化処理後の試料において正二十面体準結晶相および金属間化合物 ω 相の二相共存が示唆された。この二相共存状態の結晶学的特徴およびそれらの相関関係を調べるために溶体化処理後の試料に関して透過型電子顕微鏡を用いた観察を行った。

作製した試料中には2つの異なる電子回折図形を示す領域およびその界面が観察された。これらをそれぞれA領域、B領域とする。図2にA領域およびB領域から得られ

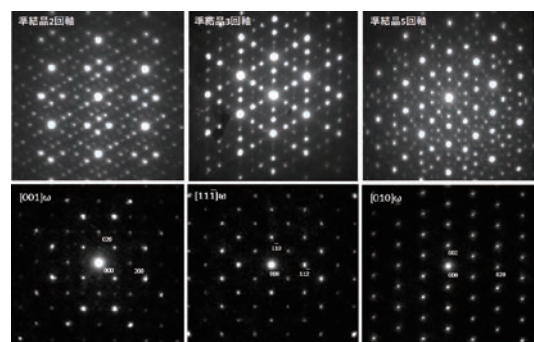


図2. 三次元準結晶相(上段)および ω 相(下段)の複数の入射方向から得られた電子回折図形。

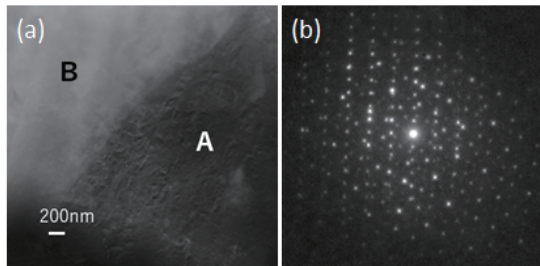


図3. 3次元準結晶相および ω 相の相境界付近から得られた(a)明視野像および(b)電子回折図形。明視野像中のAが3次元準結晶相、Bが ω 相に対応する。

た複数の電子回折図形を示す。解析の結果、A領域は三次元準結晶相であること、またB領域は空間群P4/mncの ω 構造であることが明らかとなった。また、図3には正二十面体準結晶と ω 構造の相境界を含む領域から得られた明視野像および電子回折図形を示す。明視野像中には異なるコントラスト領域が観察され、中心付近に直線状の相境界の存在が確認できる。また、電子回折図形は2種類の回折パターンが重なっているため、少し複雑に見えるが、解析の結果、正二十面体準結晶の5回軸と ω 構造の[110] ω 軸がほぼ一致していることが明らかとなった。このことから今後、正二十面体準結晶の5回軸// [110] ω の方角関係をもとにして解析を行うこととする。

ω 相はMackay型原子クラスターをあらわに含むような、いわゆる近似結晶ではないことが知られている。そのため、Mackay型原子クラスターになるべく類似した殻構造を探索するところから解析を始めた。図4の左側には ω 相の結晶としての単位胞を示している。これを繋げて拡張した構造を作り、様々な点を中心とした殻構造を作成したところ、赤矢印で示すC底心位置を中心とした殻構造がMackay型クラスターに比較的近いことが明らかとなった。

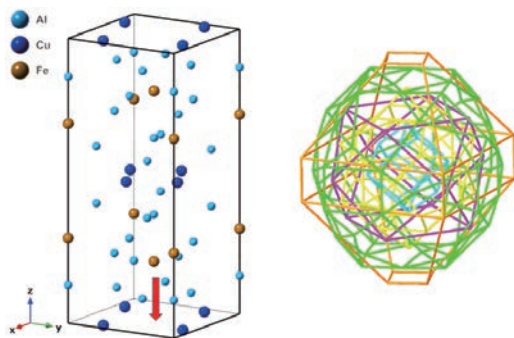


図4. ω 相の単位構造(左)とC底心位置を中心として得られた殻構造(右)。

このように得られた ω 相中の殻構造と三次元準結晶中のMackay型クラスターは特に第2殻および第1殻において類似性が見られた。図5には両殻構造における第2殻の原子配列を示しており、赤線で示される部分が特に類似している配列である。どちらの構造も五角形のすべての辺に三

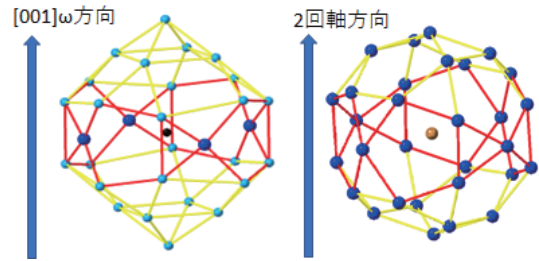


図5. ω 相の殻構造から得られた第2殻(左)と三次元準結晶中のMackay型クラスターの第2殻(右)の比較。類似した5角形および3角形配列の連結が見られる。

角形が接している構造となっている。Mackay型クラスターの第2殻に存在する五角形は一辺が約2.8Åの正五角形であり正二十面体準結晶の5回軸と垂直である。 ω 相各構造中に存在する五角形は2種類あり、1つ目の五角形は、辺の長さはMackay型クラスターの五角形にほとんど等しいが、原子が同一平面上にないという特徴がある。2つ目の五角形は2辺の長さは等しくないが、原子が同一平面上にあることが特徴である。ここで ω 相第2殻の2種類の五角形構造から、Mackay型クラスター第2殻の五角形構造の形成に必要な原子変位を計算した。その結果、2種類の五角形形成に必要な原子変位の平均値はそれぞれ0.961Å、1.49Åとなり、非常に小さいことから、 ω 相の殻構造から、三次元準結晶のMackay型クラスターが小さい原子変位により形成可能であることが示唆された。

さらに、第1殻についても検討を行ったところ、特に近似結晶のMackay型クラスターにおいては第1殻構造が菱形十二面体であることが知られているが(図1参照)、この構造が ω 構造の殻構造の第1殻と一致していた。さらに、三次元準結晶に対し、メカニカルリングを用いて機械的エネルギーによる構造変化を誘起させたところ、bcc構造が規則化した β 構造(B2)が得られ、この構造もまた菱形十二面体を単位としていることが明らかとなった。このことから、本合金系で形成される金属間化合物相において、菱形十二面体が共通した第1殻構造として保存されており(図6)、三次元準結晶に組成が近づくにつれ、菱形十二面体を中心として第2殻以降の殻構造が形成されると推察される。このように規則化したbccのような極めて単純な結晶構造と三次元準結晶のような複雑構造の関係が、 ω 相構造の解析を通じて理解することができた。

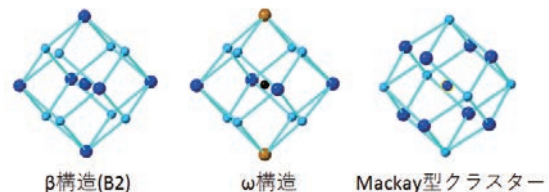


図6. β 相、 ω 相、およびMackay型クラスターの第1殻構造。いずれも菱形十二面体で共通である。

細井厚志研究室

パルス電流印加による純銅の固執すべり帯成長の抑制とその評価

1. 緒言

機械や構造物には寿命が存在する。老朽化した部分を交換するのではなく、根本的に疲労損傷を修復することでインフラの長寿命化、安全性の向上を低コストで行う技術が現在求められている。電流印加によって疲労き裂の発生が遅延することや疲労寿命が延長されることが明らかになっているが、それらの詳細なメカニズムは解明されていない。疲労荷重を負荷すると、金属内部に固執すべり帯 (Persistent Slip Band: PSB) という転位集合組織が形成される。き裂はPSBが材料表面に形成する凹凸 (Persistent Slip Mark; PSM) を起点として発生する。そこで本研究ではPSBによって表面に形成される突き出しとPSB内部の空孔欠陥に対する高密度パルス電流印加の影響を評価した。

2. 実験方法

試験には純銅C1020を用いた。疲労試験を行い、電流印加を2000サイクルごとに行った。疲労試験は変位制御、変位比 $R = -1$ 、振幅0.05 mm、周波数3Hzとした。電流密度は60 A/mm²、印加時間は5 msとした。原子間力顕微鏡を用いて電流印加前後の突き出しの高さを観察することで、突き出しの成長を追跡した。

3. 実験結果および考察

電流印加を行わなかった試験片と行った試験片それぞれから、2000サイクル時の高さが同程度のPSMを1本ずつ選定した。突き出しの成長速度を比較した結果を図1に示す。突き出しの成長速度は、電流印加なしの場合は $db/dN = 0.085$ [nm/cycle]、電流印加ありの場合は $db/dN = 0.072$ [nm/cycle]となった。電流印加を行うことで、突き出しの成長は抑制されることが示された。

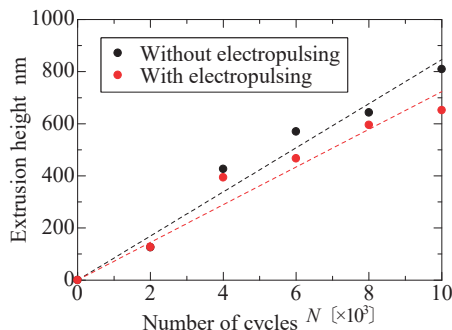


Fig. 1 Growth of extrusion height by fatigue loading.

Polákのモデルを適用し、電流印加が突き出しの成長に与える影響を評価した。疲労試験を行うと、PSB内のチャンネル構造で空孔が生成され、PSB内の空孔濃度は増加する。空孔濃度が定常状態に達すると、チャンネル構造の空

孔が母材へ移動する。原子が母材からPSBへ流入し、PSBの内部圧縮応力が発生する。その結果、突き出しが成長すると仮定する。空孔濃度が定常状態の時に電流印加を行った場合、電流印加方向に空孔が移動すると予想される。定常状態の空孔濃度分布より、PSBから母材へ流出した平均空孔濃度は式(1)と表せる。

$$\bar{c}_{v,out} = \frac{p}{Aw} \left\{ r + \frac{\sinh(aw/2 - ar) - \sinh(aw/2)}{a \cosh(aw/2) + (a^2 / \sqrt{\rho_e}) \sinh(aw/2)} \right\} \quad (1)$$

p はPSB内の空孔生成速度、 A は空孔消滅係数、 w はPSBの幅、 r は電流印加による空孔の移動距離、 a は $a = \sqrt{A/D_v \tau}$ 、 D_v は空孔拡散係数、 τ は疲労サイクルの周期、 ρ_e は母材の刃状転位密度である。文献の値^{[1][2]}を引用し、式(1)を用いてPSBから母材へ流出した平均空孔濃度を求めると、 $\bar{c}_{v,out} = 8.02 \times 10^{-5}$ [at%]となる。飽和時のPSB内の平均空孔濃度は、 $\bar{c}_{v,sat} = 3.38 \times 10^{-4}$ [at%]となる。空孔濃度が再び飽和に達するまで空孔は母材へ移動しないため、突き出しの成長は抑制されると考えられる。空孔濃度が再び飽和に至るまでのサイクル数は式(2)から得られる。

$$N = \frac{\tau - 1}{A} \left\{ \frac{\log(1 - A/p \cdot \bar{c}_{v,sat})}{\log(1 - A/p \cdot (\bar{c}_{v,sat} - \bar{c}_{v,out}))} \right\} \quad (2)$$

式(2)を用いると、電流印加を行った後、454サイクルの間は突き出しの成長は抑制されると予想される。2000サイクルごとに電流印加を行った場合の突き出しの成長予測を図2に示す。

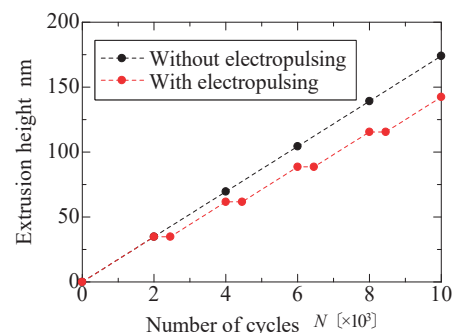


Fig. 2 Prediction of extrusion height.

4. 結言

電流印加によって突き出しの成長が遅くなることを実験的に明らかとした。Polákのモデルを適用すると、PSB内のチャンネル構造で生成された空孔が飽和した時に電流印加を行うことで、空孔がPSB外へ流出し、PSB内の空孔濃度が再び飽和に至るまで突き出しの成長は抑制されると考えられる。

トランスバースクラックを有する擬似等方CFRP積層板の超音波疲労試験における応力解析

1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRPs) は優れた比強度・比剛性を有することから、輸送機器の構造部材として利用されてきた。更なる軽量化を目指し、ジェットエンジンのファンブレードや洋上風車のブレード等の回転部材への適用が期待されている。これらの用途では、繰り返し数 10^8 回を超えるような疲労負荷を受けるため、ギガサイクル域におけるCFRPの疲労特性評価は喫緊の課題となっている。近年では、従来疲労特性評価に用いられてきた油圧式疲労試験機に取って代わり、共振現象を利用し、20 kHzの高周波数で疲労試験を実施可能な超音波疲労試験機を利用した疲労特性評価が行われている。しかし、超音波疲労試験法で得られた疲労特性は油圧式疲労試験による結果よりも低寿命側になることがいくつかの先行研究で報告されており、周波数・温度上昇・応力分布等の両試験条件の差異が疲労特性に及ぼす影響に関する調査が必要であるといえる。そこで今回は応力場の違いに着目し、擬似等方CFRP積層材のトランスバースクラック発生時の応力解析を行った。

2. 解析モデル

本研究では変分法に基づき擬似等方積層板 $[-45/0/45/90]_s$ にトランスバースクラックが発生した際の応力解析を行った。ただし、簡略化のため、 $[-45/0/45]$ 層をSub-laminate層として取り扱い、 $[(S)/90]_s$ の2プライモデルであると仮定することで計算を行った。なお、擬似等方CFRP積層材を $[(S)/90]_s$ 材として取り扱うことの妥当性はFEM解析により確認した。今回、超音波疲労試験時において、未損傷状態の試験片が縦振動一次モードで共振している際の軸方向ひずみ分布は式(3)で表されると仮定した。ただし、今回は平面応力状態を仮定し、ひずみ分布から応力分布を算出した。 A_0 は端面振幅、 $k = \pi/L$ 、 L は試験片長さである。 a はクラック発生位置の座標である。

$$\varepsilon_{xx0} = A_0 k \sin(k(a+x)) \quad (3)$$

図3にトランスバースクラックを有する $[(S)/90]_s$ 積層板の模式図を示す。 t_s はS層厚さ、 t_{90} は 90° 層厚さ、 a はクラック間距離の半分、 b は試験片幅の半分の距離を示す。

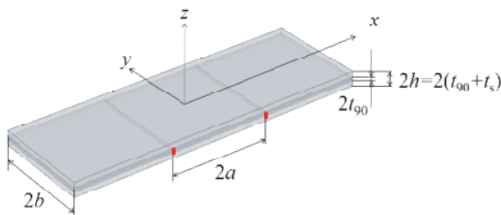


Fig. 3 Geometry of cracked $[(S)/90]_s$ laminates.

図3において $x = \pm a$ の位置に幅方向に貫通するトランスバースクラックが発生した際の x 方向、 y 方向の軸方向応力の変化を摂動関数 $\Phi(x)$ 、 $\Omega(y)$ としてそれぞれ定義した。そして、応力の平衡方程式、変位・応力に関する境界条件に基づき、トランスバースクラック発生時の各応力成分を摂動関数を用いて定式化した。その後、コンプリメンタリエネルギー最小の原理を満たすような摂動関数 $\Phi(x)$ 、 $\Omega(y)$ を求めた。計算結果を以下に示す。

$$\Phi(\bar{x}) = L_1 f_1(\bar{x}) + M_1 g_1(\bar{x}) - r_1 \bar{\Omega} + R_1 \quad (4)$$

$$\Omega(\bar{y}) = L_2 f_2(\bar{y}) + M_2 g_2(\bar{y}) - r_2 \bar{\Phi} + R_2 \quad (5)$$

$L_1 f_1(\bar{x}) + M_1 g_1(\bar{x})$	コンプリメンタリエネルギー最小の原理を満たす摂動関数の一般解
$L_2 f_2(\bar{y}) + M_2 g_2(\bar{y})$	同上
$r_1 \bar{\Omega}, r_2 \bar{\Phi}$	き裂発生に伴う応力変化を表す項
R_1, R_2	熱残留応力の影響を考慮する項

3. 解析結果

式(3)-(5)にて求められた応力分布の妥当性評価を目的として、汎用コードCOMSOL multiphysicsを用いた3D-FEM解析の結果との比較を行った。今回は試験片長さ120 mm、試験片幅10 mmの積層板に、 $x = 20, 50, 60, 85$ mmの位置にトランスバースクラックが発生した場合の熱残留応力の影響を考慮した荷重軸方向に作用する 90° 層の応力分布を算出した。その結果を図4に示す。トランスバースクラックが生じたところで荷重を分担しなくなり、隣接層からの荷重伝達によって応力が回復していることが見て取れる。FEM解析の結果と応力解析の結果は概ね一致した。

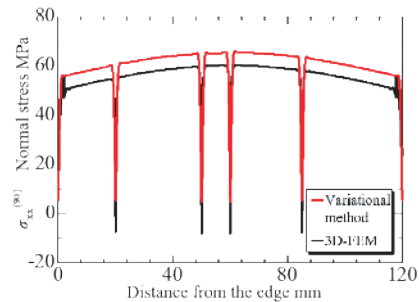


Fig. 4 Stress distribution of 90° laminate.

4. 結言

トランスバースクラックを有する擬似等方CFRP積層板の熱残留応力の影響を考慮した超音波疲労試験時における応力解析を行った。FEM解析の結果と比較したところ、 $\sigma_{xx}^{(90)}$ 、 $\sigma_{zz}^{(90)}$ に関しては、概ね一致することを確認した。しかし、超音波振動に伴う試験片幅方向・厚さ方向のひずみ分布を正確に算出できなかったことから、この応力解析の適用可能範囲は試験片長手方向分布($x = 0, z = 0$)のみであり、改善の余地があるといえる。

柳谷隆彦研究室

基板付き圧電薄膜共振子を用いたScAlN, ZnO, PZT圧電薄膜層の Q_m 値評価

研究背景

近年の情報化社会では、第5世代移動通信システム(5G)の通信方式の普及に伴い、無線バンドが密集する通信帯域が増加している。隣り合う通信帯域との干渉を避けるために急峻性(Q値)の優れた周波数フィルタが必要である。

BAWフィルタの急峻性は、電気的損失や音波の横方向伝搬が十分に抑えられている場合、圧電薄膜の機械的 Q_m 値(音響損失)に依存する。薄膜共振子の Q 値評価手法としては、共振ピークの半値幅や、インピーダンスの位相回転速度^[1]、等価回路モデルとのフィッティング、Sパラメータなどから求める手法が報告されている。しかし、これらの手法では基板をエッチングなどにより除去した薄膜自立構造が必要なため、圧電薄膜の Q_m 値を測定するには、困難が伴う。

そこで、我々のグループは基板の Q_m 値をリファレンスとして基板付き薄膜構造から圧電薄膜の Q_m 値を評価する方法を提案した。この手法では基板の除去が不要なため、圧電薄膜を成長させる基板を自由に選ぶことができる。As grownの基板付き薄膜構造で圧電薄膜の Q_m 値を評価できるため、新規材料の開発や製造プロセス立ち上げの促進に貢献できる。

本研究では、ScAlNやZnO薄膜について多結晶薄膜とエピタキシャル成長薄膜の Q_m 値を比較した。加えて、BAWフィルタに応用できる可能性があるエピタキシャル成長PZT薄膜の Q_m 値の Z_r 濃度依存性を調査した。

Q_m 値の抽出における電極面積の影響

本 Q_m 値評価手法では、抽出される Q_m 値に電極面積依存性がある。図1に同一の $Sc_{0.4}Al_{0.6}N$ 薄膜において電極面積を変えながら Q_m 値を測定した結果を示す。図1より電極面積が小さいほど圧電薄膜の Q_m 値が過小評価されていることが確認できる。回折損失は電極面積が小さいほど大きくなる。回折や横方向への伝搬による損失を音響損失(Q_m)に含めて評価したことが過小評価の原因と考えられる。

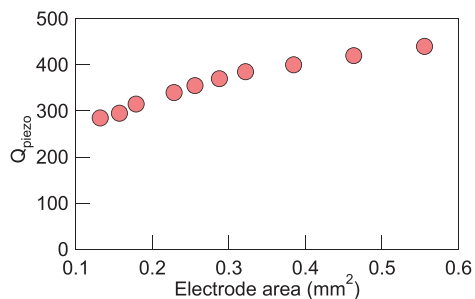


図1 $Sc_{0.4}Al_{0.6}N$ 薄膜の電極面積と Q_m の関係

電極構造による Q_m 値の過小評価の抑制

そこで、横方向への伝搬による損失を抑制するために、図2(b)に示すような電極周囲に溝をほった島状電極構造を作製した。この構造は図2(a)の通常の電極の周囲をArイオンビーム照射で削ることで作製した。イオンビーム照射前後の Q_m 値を比較することで、同一薄膜の同一電極部で電極構造による Q_m 値の差を比較することができる。 $Sc_{0.4}Al_{0.6}N$ 薄膜における Q_m 値の比較結果を図3に示す。このとき、 $Sc_{0.4}Al_{0.6}N$ 薄膜の Q_m 値(Q_{piezo})は基板付き薄膜構造全体の Q_m 値(Q_{entire})の実測値と理論値を比較することで抽出している。図3に示す通り、島状電極構造では、通常の電極構造よりも高い Q_m 値が抽出された。これは、島状電極構造によって横方向への伝搬が抑制されているためだと考えられる。したがって、本 Q_m 値評価手法では、島状電極構造を用いることでより正確な Q_m 値を抽出できる可能性が高い。

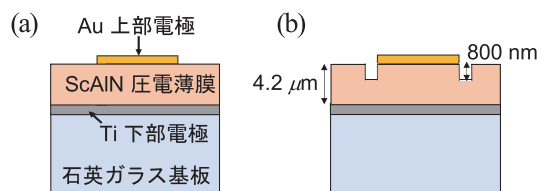


図2 (a) 通常電極 (Normal electrode structure) と (b) 島状電極構造 (Electrode island structure)

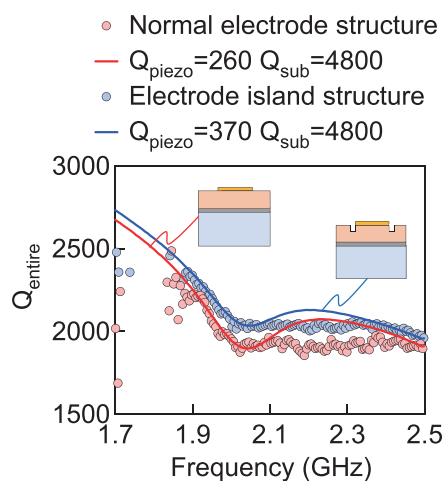


図3 $ScAlN$ 薄膜における通常電極と島状電極構造の Q_m 値の比較

エピタキシャル成長薄膜と多結晶薄膜の Q_m 値比較

多結晶の圧電薄膜には結晶粒界が存在するため、材料固有の伝搬損失のほかに散乱損失が生じる。そのため、測定する圧電薄膜を単結晶化できれば、より純粋な材料固有の Q_m 値を評価できるかもしれない。

そこで、単結晶サファイア基板上的エピタキシャル成長 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜と多結晶 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の Q_m 値を同手法により抽出し、比較した。両薄膜は、RFマグネトロンスパッタ法で作製している。エピタキシャル成長薄膜は、多結晶薄膜に対して加熱条件を変え、Sc低濃度ScAlNバッファ層を挿入することで作製している。 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長は極点図の $c=58^\circ$ 付近の六回対称から確認している。 Q_m 値の比較結果を図4に示す。

一般に、エピタキシャル成長した薄膜は結晶粒界が少なくなるため Q_m 値が高いと考えられるが、図4より今回の測定では多結晶薄膜の方が Q_m 値は高くなった。この理由としては、当研究室でエピタキシャル成長させた薄膜は結晶粒界が少ない一方で結晶粒径が大きいため、かえって散乱損失が増加したことが考えられる。

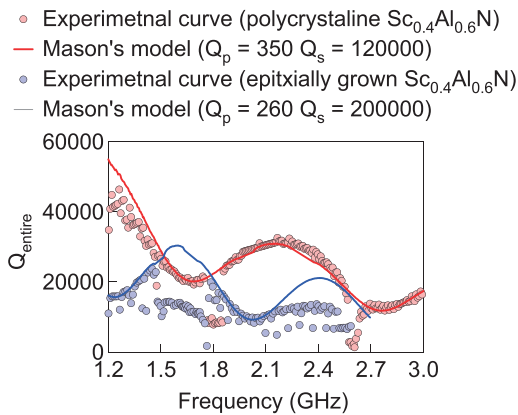


図4 サファイア基板上的エピ成長 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜と多結晶 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の Q_m 値

エピ成長PZT薄膜のZr濃度と Q_m 値

最後に、同手法を用いてLaドーブ SrTiO_3 上にRFマグネトロンスパッタ法で作製したエピタキシャル成長 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 薄膜の Q_m 値を測定した。PZT薄膜の Q_m 値のZr濃度依存性を図5に示す。前項より、本 Q_m 値評価手法で抽出される Q_m 値は電極の面積や形状により、過小評価されることがわかっている。そのため、図5ではプロットされた異なる面積での Q_m 値のうち、各Zr濃度における Q_m 値の最大値を最も正確な値として実線で結んでいる。

まとめ

図5より、エピタキシャル成長したPZT薄膜の Q_m 値はZr濃度が高くなるほど減少する傾向があることがわかる。また、今回の測定ではPZT薄膜の Q_m 値はバルクPZTのMPB (Morphotropic Phase Boundary) 付近のZr濃度50%で特異的に高い Q_m 値 ($Q_m = 400$) が観測された。

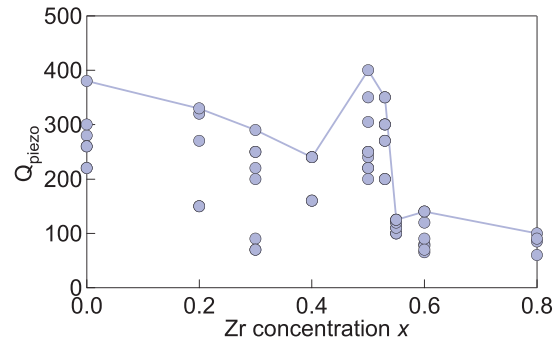


図5 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 薄膜のZr濃度と Q_m 値の関係

金属製錬と金属リサイクルに関する平衡論的研究

1. はじめに

近年、銅や貴金属と共に廃基板などの製錬忌避元素を含む二次原料が銅マット熔錬で処理されている。これらの忌避元素が炉内に投入された際のスラグへの忌避元素の影響を平衡論的な観点から研究を進め、有価金属のスラグへの損失低減と製錬忌避元素をスラグへ除去可能なスラグ組成を明らかにすることは、二次原料を処理するうえで重要と考える。また、炉内に生成したマグネタイトの消失に関する速度論的なアプローチも、有価金属のスラグへの損失低減と二次原料の処理量増加を検討するうえで有益な情報になると考える。

廃基板には放熱板やコンデンサーなどの金属アルミニウム、フェライト系やオーステナイト系のステンレスとして金属クロムが含まれており、金属アルミニウムおよび金属クロムは酸化熔錬である銅製錬では酸化し、アルミナ (Al_2O_3) ないしはクロミナ (Cr_2O_3) としてスラグへ濃縮される。また、PC基板にはEガラスが存在しており、このEガラスには15 mass% Al_2O_3 、2~3 mass% MgO が含まれている。スラグ中の Al_2O_3 や Cr_2O_3 は固体のマグネタイト (Fe_3O_4) の形成を、 MgO はオリビン固相の析出を促進するため、スラグの粘性が増大し、スラグへのマットの懸垂等により銅のスラグ損失が大きくなるという問題が生じ易い。

ここでは製錬忌避元素としてアルミニウムとクロムを対象として、著者らが実験的に決定した銅製錬スラグである $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系スラグ状態図のマグネタイトの析出に対するアルミナとクロミナの濃度、酸素分圧および温度の影響を報告する。また、得られた状態図に基づき、マグネタイトの消失速度に及ぼす酸素分圧および温度の影響を紹介する。

2. $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系スラグ状態図に及ぼすアルミナとクロミナの影響に関する平衡論的研究

$\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系スラグの液相線に及ぼすアルミナ、クロミナ、マグネシアの濃度、酸素分圧と温度の影響を明らかにし、マグネタイトやオリビンの固相の生成を抑制できるスラグ組成を明確にすることを試みた。TakedaによるCu-Fe-S-O- SiO_2 系のポテンシャル図に基づき¹⁾、マット品位60 mass%Cu程度を製造するマット熔錬における酸素分圧はおおよそ $\log p_{\text{O}_2} = -8 \sim -7$ 程度であることが分かる。そこで本研究では $\log p_{\text{O}_2} = -8.5 \sim -7$ 程度の酸素分圧で実

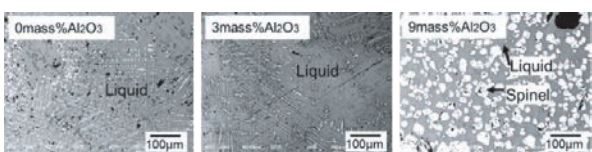


図1 65 mass% $\text{FeO}_x\text{-35 mass%SiO}_2$ ($\text{Fe/SiO}_2=1.4$), 1523 K, $\log p_{\text{O}_2} = -8.5$ における反射電子像

験を行うこととした。

$\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系スラグ中のアルミナ濃度の増加に伴い、マグネタイトが形成しやすくなる。マグネタイトの形成は銅のスラグへの損失が大きくなる要因と考えられている。したがってマグネタイトの生成を抑制できるスラグ組成を明確にすることが重要となる。酸素分圧, $\log p_{\text{O}_2} = -7 \sim -8.5$, 1523, 1573 Kの実験を行い、 $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系スラグの液相線に及ぼすアルミナ、酸素分圧と温度の影響を調べた。

一例として図1に65 mass% $\text{FeO}_x\text{-35 mass%SiO}_2$, ($\text{Fe/SiO}_2=1.4$), 1523 K, $\log p_{\text{O}_2} = -8.5$ におけるアルミナの初期濃度を0, 3, 9 mass% Al_2O_3 にした場合の冷却試料の反射電子像を示す。0, 3 mass% Al_2O_3 の反射電子像には、小さな樹枝状の結晶が観察されたが、これらの結晶は冷却過程で析出したものと考えられる。一方、9 mass% Al_2O_3 の試料では、液相と共に0, 3 mass% Al_2O_3 の試料とは異なる結晶が固相として析出していることが分かる。XRDの結果、これらの結晶は Fe_3O_4 であった。また、表1にはSEM-EDSにより決定された図1の9 mass% Al_2O_3 の試料の液相と固相の組成を掲げる。表より10.5 mass%の Al_2O_3 を含む $\text{Fe/SiO}_2=0.9$ の液相が、8.3 mass% Al_2O_3 を固溶した Fe_3O_4 (Spinel) と平衡していることが分かる。

表1 SEM-EDSによる分析結果, (65 mass% $\text{FeO}_x\text{-35 mass%SiO}_2$, ($\text{Fe/SiO}_2=1.4$), 9 mass% Al_2O_3 , 1523 K, $\log p_{\text{O}_2} = -8.5$)

	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Solid	70.7	0.7	8.3
Liquid	37.3	41.6	10.5

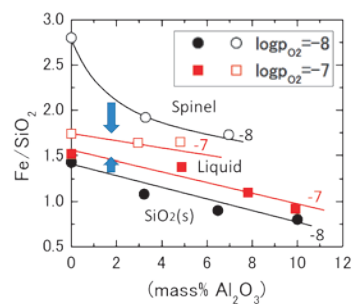


図2 1573 Kにおける $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系の液相線に及ぼす Al_2O_3 濃度と酸素分圧の影響

図2に1573 Kにおける $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系の液相線に及ぼす Al_2O_3 濃度と酸素分圧の影響を、図3に $\log p_{\text{O}_2} = -8$ における $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の液相線の温度依存性をそれぞれ示す。これらの図より、1) 熔融スラグ中の Al_2O_3 濃度の増加に伴い、 SiO_2 側の液相線と FeO_x の液相線は Fe/SiO_2 の低い値側に移動することが分かった。2) 酸素分圧が $\log p_{\text{O}_2} = -8$ から -7 に大きくなると、 SiO_2 側の液相線は高

Fe/SiO₂ 側に、FeO_x 側の液相線は低 Fe/SiO₂ 側に移動し、均一液相範囲が狭くなることが分かった。log p_{O2} = -7, Fe/SiO₂ = 1.4 のスラグの場合は、7 mass% Al₂O₃ 程度で Spinel が析出する。酸素分圧の増加は、より低い Al₂O₃ 濃度で Spinel の析出を促進させるため、注意が必要である。3) 温度の低下に伴い均一融体範囲は狭くなる。log p_{O2} = -8, 1523 K において、Fe/SiO₂ = 1.4 の一般的な銅溶錬スラグである 65 mass% FeO-35 mass% SiO₂ スラグは、スラグ中の Al₂O₃ 濃度が 7 mass% 程度を越えると Spinel を析出することが分かった。これらの結果から、Al₂O₃ の処理量を増加させるうえでは、スラグ中の Al₂O₃ 濃度に合わせて Fe/SiO₂ を制御することが必要である。酸素分圧を大きくしないためには、マット溶錬の酸素富化率を下げる。マット溶錬における製造するマット品位を下げる。また、浴温の低下はスピネルの生成を促進するため温度管理が重要であることが分かった。

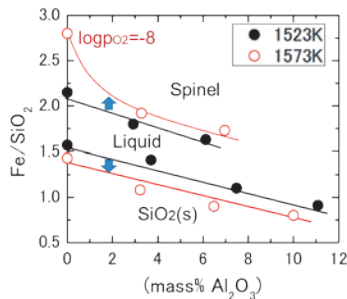


図3 log p_{O2} = -8 における FeO_x-SiO₂-Al₂O₃ 系の液相線の温度依存性

FeO_x-SiO₂ 系状態図に及ぼす Cr₂O₃ の影響を調べる目的で、1573 K, log p_{O2} = -8.5 ~ -7.0, 0 ~ 4 mass% Cr₂O₃ の条件で相平衡の実験を行った。図4に1573 Kにおける FeO_x-SiO₂ 系の液相線に及ぼす Cr₂O₃ 濃度と酸素分圧の影響を示す。1) log p_{O2} = -8.5, -8.0 の場合は 0.2 mass% 程度, log p_{O2} = -7.0 の場合は 0.1 mass% 程度と、液相中に Cr₂O₃ はわずかししか溶解しないことが分かった。2) log p_{O2} -8 から -7 に酸素分圧が大きくなると、急激に液相領域が狭くなることが分かった。これは酸素分圧の増加に伴いスピネルが安定になることに起因する。これらの結果から、Cr や Cr₂O₃ を含有する原料を処理するうえでは、スラグ中の Cr₂O₃ 濃度を厳格に管理する必要がある。酸素分圧を上

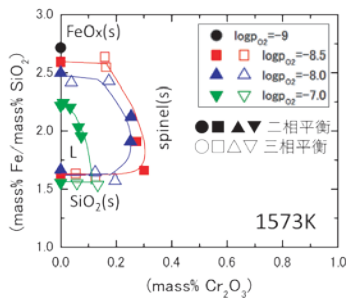


図4 1573 K における FeO_x-SiO₂ 系の液相線に及ぼす Cr₂O₃ 濃度と酸素分圧の影響

げない操作をするためには、マット溶錬の酸素富化率を下げる。マット溶錬における製造するマット品位を下げることも検討する必要がある。

3. マグネタイトの消失に及ぼす酸素分圧および温度の影響

実験で決定された FeO_x-SiO₂-Al₂O₃-2 mass% CaO-1 mass% MgO 系状態図に基づき、マグネタイト (Spinel) の析出させたスラグを、1250 °C (1523 K) および 1300 °C (1573 K) で酸素分圧, log p_{O2} を -7.5 から -8.5 に変化させる、または、log p_{O2} を -7.5 に固定した条件で、温度を 1523 K から 1573 K ないしは 1573 K から 1623 K に変化させることにより、マグネタイトの消失の速度を調べた。

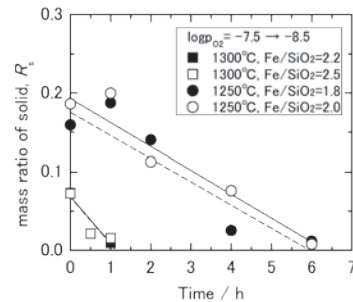


図5 酸素分圧変化によるマグネタイト固相の消失挙動

図5に酸素分圧変化によるスピネル固相の消失挙動を示す。固相比, R_s は、初期組成と実験後の液相と固相の組成から状態図に基づき、固液比率を“この原理”より決定した。図に示されるように log p_{O2} を -7.5 から -8.5 に変化させると、パラッキはあるものの保持時間に伴いマグネタイト固相の割合が減少した。1250 °C と 1300 °C では 1300 °C のほうが負の傾きが大きく、マグネタイトの消失速度が大きいことが分かる。また、いずれの温度においても本実験の組成範囲においては、Fe/SiO₂ の違いによる速度の差は小さい。図6には、log p_{O2} = -7.5 に固定し、昇温したことによるスピネル固相の消失挙動を示す。昇温に伴いマグネタイト固相が減少していることが分かる。温度が高いほうが負の傾きが大きく、消失速度が大きいこと分かる。

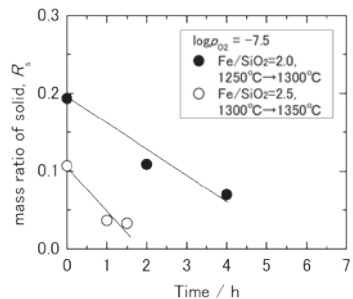


図6 昇温によるマグネタイト固相の消失挙動

参考文献

- 1) Y. Takeda: Proceedings of 5th Inter. Conference of Molten Slags, Fluxes and Salts 97, (1997), p. 735

山本知之研究室

本年度、環境整合材料基盤技術共同研究拠点における国際共同研究として、1) 希土類フリー赤色蛍光体における発光中心の局所環境解析、2) 機械学習を用いた機能性材料の物性予測、3) 有機無機ペロブスカイト太陽電池吸光層の長寿命化、に関する共同研究を推進した。以下に、本年度の成果概要についてそれぞれ記す。

1) 希土類フリー蛍光体における発光中心の局所環境解析

希土類元素を発光中心に用いない赤色蛍光体として、Mnを発光中心に用いる窒化物、酸化物、フッ化物などの研究が活発に進められている。本研究では2021年度に研究を進めた希土類フリー高発光効率赤色蛍光体の一つであるMn添加CaAl₁₂O₁₉を対象に、元素共添加による高効率化と、発光強度と発光中心であるMnの局所環境の関係について解析を進めた。

試料となるMn添加CaAl₁₂O₁₉は固相反応法により合成した。原料粉末の脱水処理後、秤量、粉碎混合、プレス成型の後、1500℃で5時間大気中で焼結した。その際Mnに加えて2価金属(Zn, Mg, Cd, Sr)を共添加した試料も作製した。作製した試料の結晶構造及び相同定のために粉末X線回折測定を行った結果、すべての試料が単相であることが確認できた。共添加する2価金属の添加量を変化させた際の発光強度の変化を図1-1に示す。この図から分かる通り、MgまたはZnを共添加することにより発光強度が約3倍増大することが確認できた。一方で、同じ2価金属であっても、CdやSrを添加した場合は発光強度の増大は1.5倍以下であることも確認できた。

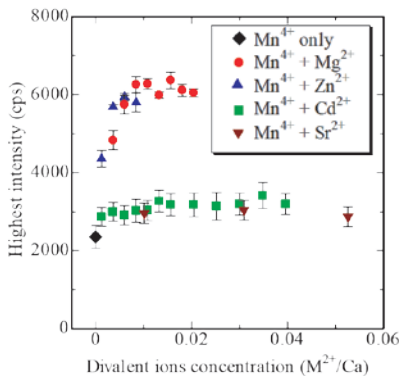


図1-1 Mn添加CaAl₁₂O₁₉に2価金属を共添加したCa_{1-x}Al_{12(1-x)y}O₁₉の蛍光スペクトル強度(656 nm) [1-1]

このように同じ2価金属でもMgやZnを共添加した場合は発光強度が大幅に増大するのに対して、CdやSr添加では発光強度の増大率が小さいことが明らかになった。その理由を検討するために、原子レベルでのMnの局所環境に着目し、電子スピン共鳴(ESR)測定を行った(図1-2)。上から3番目の結果がMnのみを添加したESR微分スペクトルだが、Cd, Srを添加した

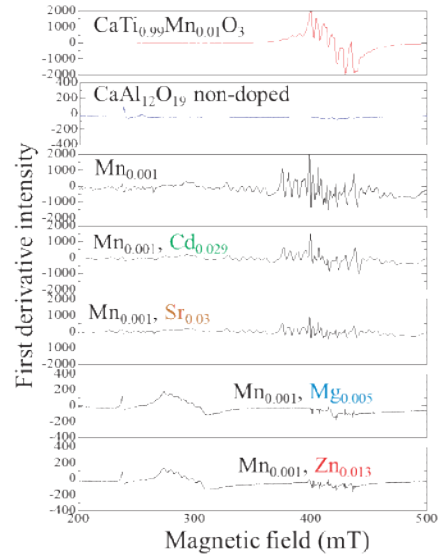


図1-2 電子スピン共鳴微分スペクトル

場合(上から4, 5番目)は、ESRの結果に大きな変化が見られないが、一方でMg, Znを添加した場合(下から2, 1番目)はESRの結果が大きく変化している。この結果より、発光強度の変化とESRの変化に強い相関が確認できた。ESRは、磁場に反応する元素の局所環境に極めて敏感であるため、この結果よりCd, Sr添加ではMnの局所環境に大きな変化がなく、Mg, Zn添加ではMnの局所環境が大きく変化したことが示唆された。そこで、より詳細な局所環境の変化を検討するために第一原理計算を行った。CaAl₁₂O₁₉の単位胞には、結晶学的に異なるAlのサイトが5種類あることから、まずそれぞれのAlをMnで置換したモデルを構築し、構造最適化計算をVASPコード[1-2]にて行った。最も全電子系エネルギーが低くなった置換サイトにMnを固定し、2価金属イオンをAlまたはCaサイトと置換した計算を行い、同様に全電子系のエネルギーから最もそれらの2価金属イオンが置換しやすいサイトの決定を行った。その結果、ESRで示唆されたことと同様に、Cd, Sr添加では、Mnの局所環境の変化小さい一方、Mg, Zn添加の場合は、Mnの局所環境が大きく変化することが示唆された。これまでに、元素共添加による発光強度の増大が示されることが多くあったが、そのメカニズムについては不明なことが多かった。本研究によって、原子レベルで発光中心の局所環境が変化することが発光強度に大きな影響を及ぼすことを示すことができた。

2) 機械学習を用いた機能性材料の物性予測

ガーネット構造、ジルコン型構造[2-1]などの物質に対して、その構造定数の推定に加えて、バンドギャップの予測も行った。ここでは、後者のジルコン型構造物質の格子定数及びバンドギャップ予測について記す。格子定数の実

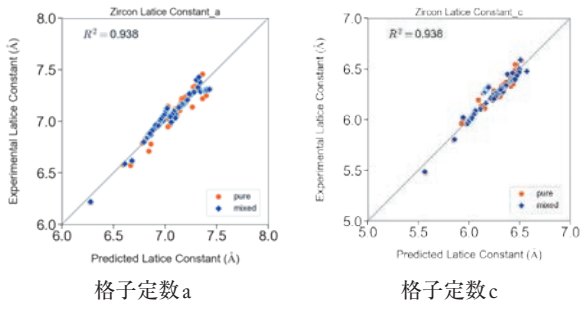


図 2-1 ジルコン型構造化合物の格子定数 a, c の推定値と実測値の比較

測値は無機結晶構造データベース (ICSD) から104種類の化合物についてデータを抽出し、機械学習にはニューラルネットワークを用い、説明変数にイオン半径と電気陰性度のみを選択し格子定数の推定を行った。図 2-1 に示した通り、格子定数の実測値と推定値は格子定数 a, c について非常によく再現できており、平均絶対誤差が a, c に対して、それぞれ 0.612, 0.647% であり、第一原理計算を用いた予測と同程度以上に良く再現できている。また、VASP を用いたバンドギャップの計算値を Materials Project [2-2] から抽出し、機械学習には線形回帰を用いて、説明変数としてイオン半径、電気陰性度に加えて価電子数を説明変数に選びバンドギャップの推定を行った。格子定数の結果と同様にこのような少ない説明変数でもバンドギャップの計算値を精度よく再現することができることが分かった。第一原理計算では予測が難しい複雑な構造の物質の推定等に、今回のような機械学習が応用できる可能性が示された。

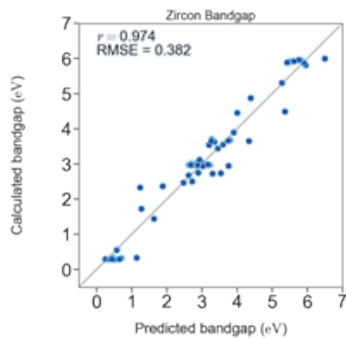


図 2-2 ジルコン型構造化合物のバンドギャップの計算値と推定値の比較

3) 有機無機ペロブスカイト太陽電池吸光層の長寿命化

有機無機ペロブスカイトを吸光層に用いた太陽電池は、一般にペロブスカイト太陽電池と呼ばれており、近年、発電効率が従来型のものに匹敵する程度まで高効率化され、実用化が視野に入ってきている。しかしながら、実用環境下における耐久性にまだ課題を残しており、様々な観点から耐久性の向上を目指した研究が進められている。本年度においては、高温での耐久性が高い FAPbI₃ (FA⁺: (NH₂)₂CH⁺) を中心とした研究を進め、耐久性の向上を目指した添加剤の影響 [3-1, 2], 電子輸送層との界面に着

目した実験的研究に加えて、第一原理計算を用いた元素置換の影響 [3-3] 及び、第一原理分子動力学計算による相安定性に関する評価 [3-4] に取り組んだ。ここでは、その一例として、元素置換による立方晶 α -FAPbI₃ の安定化に関する第一原理計算について記す。室温での FAPbI₃ の安定相は、可視光吸収非活性の δ 相であり、実用のためには添加剤や元素置換により可視光吸収活性な α -FAPbI₃ の室温安定化が必須である。ここでは、B サイトの Pb を他のイオンで置換した場合の相安定性について第一原理計算を用いて評価した。計算には VASP コードを用い、 α および δ 相の単位胞をそれぞれ $2 \times 2 \times 1$, $2 \times 1 \times 1$ に拡張したセルを構築し、その中の Pb を他のイオンで置換した場合の α と δ 相の全電子系エネルギーの差を評価した。一例として、Bi³⁺ で Pb²⁺ を置換した場合の計算結果を図 3-1 に示す。この結果から Bi³⁺ での置換量を 0.5 以上とすると絶対零度において α 相が安定相となることが示唆され、室温付近の実用環境下では、それよりも少ない置換量で α 相が安定相となることが予測できる。このような計算を通して、安定化の指針を整理し、実際の材料開発を今後展開していく予定である。

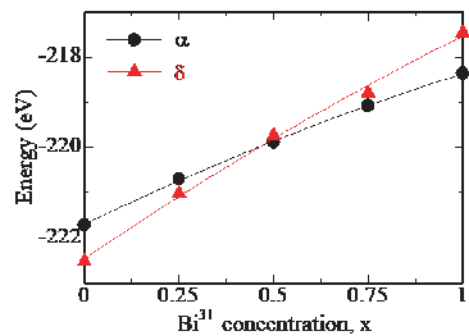


図 3-1 FAPb_{1-x}Bi_xI₃ の α と δ 相の全電子系エネルギー

References

- [1-1] U. Zafari et al., Opt. Mater.: X 16 (2022) 100197.
- [1-2] G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [2-1] K. Utsugi et al., 32th MRS-J Annual Meeting, Dec. 2022
- [2-2] <https://materialsproject.org/>
- [3-1] R. Oonaga et al., 6th Inter. Sym. Frontier in Mater. Sci., Nov. 2022
- [3-2] 大長稜平ほか, 第70回応用物理学会春季学術講演会, 2023年3月
- [3-3] K. Zhang et al., 32th MRS-J Annual Meeting, Dec. 2022
- [3-4] S. Li et al., 32th MRS-J Annual Meeting, Dec. 2022

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

研究成果紹介①

障害物を設置した斜面を有する平板型の水モデル実験と粒子法シミュレーションの流動挙動の比較

1. 緒言

鑄造欠陥を予測するために、鑄造シミュレーションが用いられる。メッシュを切る方法が主流であるが、近年では飛沫表現等が可能な粒子法が注目されている。

及川らは杉山らが提案した斜面を有する平板型を用いた水モデル実験の流動挙動の粒子法を用いた予測において、適切な粒子径条件下で近藤らの提案する表面張力・濡れ性計算モデルの導入が有効であることを示した。その前提のもと、本研究では杉山らの実験型内に障害物を設置したうえで、実験と解析を行った。解析には徳永らの粒子法ソルバーを用いた。実験と解析の流動挙動を比較した結果、流動挙動が異なる部分がいくつか確認された。実験における物理現象を考察し、現在の近藤らのモデルを導入した粒子法シミュレーションの適用可能性を検討した。

2. 実験条件と解析条件

実験では図1に示すように、杉山らの実験型内にゲートから100 mmのところから円形障害物を設置した。そのうえでタンクから1000 mLの水をキャビティへ流入させた。変量した実験条件は表1に示すとおりである。解析中の流体および鑄型内部の粒子径は0.5 mm、鑄型境界の粒子径は0.25 mmに設定した。はじめに4条件それぞれの型を作製した。流動解析では流動実験においてPIVを用いて計測したゲート部付近の流入速度データを与えた。壁面境界は固着条件である。解析には近藤らの提案する表面張力・濡れ性計算モデルを導入している。

表1 実験条件 (単位:mm)

条件	1	2	3	4
厚さt	5	5	10	10
障害物直径Φ	20	40	20	40

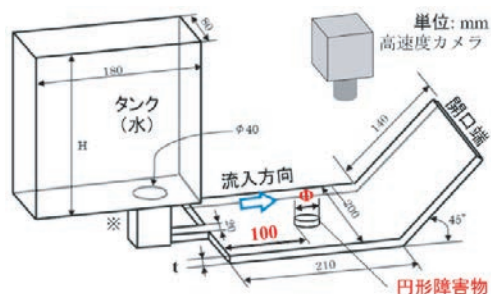


図1 実験装置概略図(杉山らの実験型)

3. 実験結果とシミュレーション結果の比較, 考察

4条件それぞれの実験および解析の結果を図2に示す。いずれも流入後0.5秒の挙動である。厚さ5 mmである条件1, 条件2ではともに、障害物に衝突した後、流動が分岐した。ただし図3に示すとおり、障害物裏側への水の回り込みは実験に比べ解析のほうが大きかった。この結果から水と障害物との剥離に関して解析上の計算方法を検討する必要性が示唆された。厚さ10 mmである条件3, 条件4はともに異なる流動挙動を示した。条件3, 条件4ともに上面濡れ部分に関して、実験では障害物裏側に回り込んだのに対し、解析ではより手前で剥離した。この原因の一つとして、表面張力・濡れ性の考慮のみでは不十分であり、実験での流体の圧力に関する現象が現在の解析手法では十分に考慮されていないためであると考察した。したがって解析における圧力関係の計算の検討の必要性が示唆された。

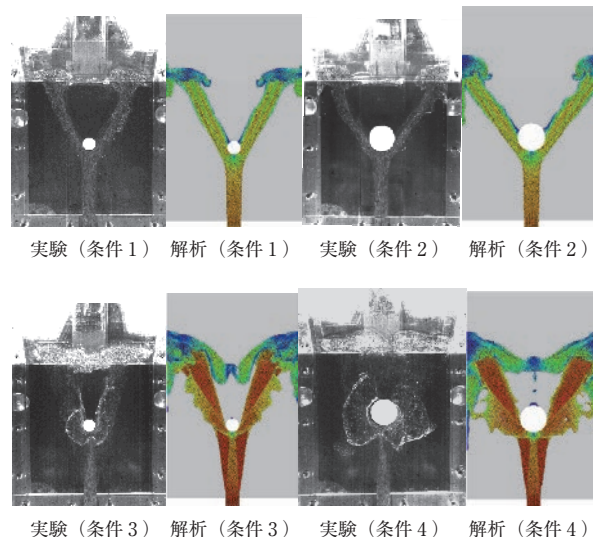


図2 流動可視化実験と解析結果

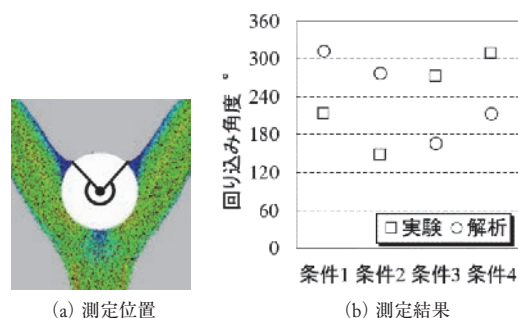


図3 回り込み角度測定結果 (流入後0.5秒)

実験結果について

早稲田大学次世代自動車研究機構に設置された「流動凝固解析の精度向上研究委員会」における実験結果を使用しています。

研究成果紹介②

粒子法による流動シミュレーションと可視化実験によるバリデーション～表面張力・濡れ性を考慮したモデルの有効性検証～

1. 緒言

鑄造欠陥を予測するために、鑄造シミュレーションが用いられる。メッシュを切る方法が主流であるが、近年では飛沫表現等が可能な粒子法が注目されている。

実際の流動挙動に影響を与える要因として表面張力と濡れ性が知られる。近藤らはそれら要素を粒子法に導入可能な計算モデルを提案した。しかし近藤らのモデルに関して、実験と解析の結果を比較した報告は見当たらない。そこで、本研究では粒子法鑄造シミュレーションに近藤らのモデルを導入し、その解析結果を実験と比較することによって、近藤らのモデルの有効性の検証を行った。

2. 実験条件と解析条件

実験では図1に示す斜面を有する平板型を用いた。タンクから1000 mLの水をキャビティへ流入させ、その流動挙動を高速度カメラにより撮影した。図1中の厚さtに関して5 mm, 10 mmとそれぞれ変量条件を与えた。

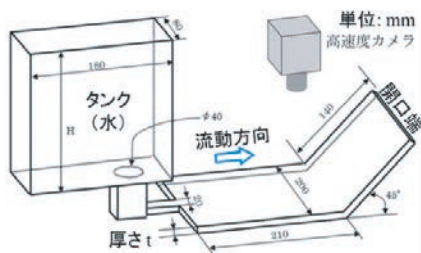


図1 実験装置概略図(斜面を有する平板型)

近藤らが提案する表面張力・濡れ性計算モデルは式(1)に示すナビエ・ストークスの方程式に、式(2)の粒子間ポテンシャル力項を導入する。

$$\frac{Dv}{Dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \frac{1}{\rho}\nabla \cdot \tau + f_p + f \quad (1)$$

$$f_p = C(r - r_{min})(r - r_e) \quad (2)$$

Cはポテンシャル係数であり、水の表面張力と水とアクリルとの接触角により決定される。これにより表面張力・濡れ性の考慮が可能となる。今回は厚さtが5 mm, 10 mmの2種類の型に対して、近藤モデルを導入した解析としなかった解析の2条件、計4つの解析を行った。

3. 実験結果とシミュレーション結果の比較, 考察

実験および解析結果を図2に示す。いずれも流入後0.5秒の挙動である。厚さ5 mmの実験では水が直線的に流動し、斜面部に到達後左右に流動した。解析に関して近藤モデルなしでは流動が広がってしまった。一方で近藤モデルありでは直線的に流動し斜面部で左右に流動した。結果近

藤モデルありのほうがなしに比べて実験に近い流動挙動を示した。厚さ10 mmの実験では橙色の線が示すとおり、水が流動するにつれて左右に広がっていった。また赤色の線が示すとおり、細長い三角形を形成するように、上面を濡らした。解析に関して近藤モデルなしでも流動は左右に広がった。しかし流動の広がりや程度と上面濡れ部の挙動の観点から、近藤モデルありのほうがなしに比べて実験に近い流動挙動を示した。

この結果を定量的に比較するために、図3(a)に示す点にて実験と解析の流動幅を測定し、比較した。結果を図3(b)と(c)に示す。流動挙動と流動幅の比較から近藤モデルの有効性が示された。

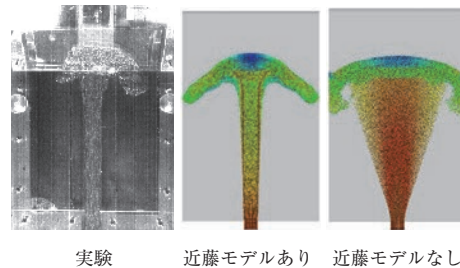


図2 流動可視化実験と解析結果(上: t = 5 mm, 下: t = 10 mm)

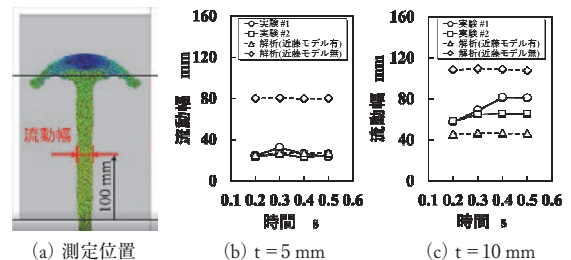


図3 流動幅測定結果

参考文献

- (1) Hitoshi Tokunaga, Yuichi Motoyama, Toshimitsu Okane: Particle Method Simulation for Formation and Flow of Cold Flakes in High-Pressure Die Casting, International Journal of Metalcasting, 13(4), 897-904 (2019)
- (2) 杉山明: 水モデル実験による傾斜部付き平板キャビティ内流動の観察と数値解析, 日本鑄造工学会全国講演大会講演概要集, 168, 112 (2016)
- (3) 近藤雅裕, 塚越誠一, 滝本正人: MPS法における粒子間ポテンシャル力を用いた表面張力モデル, Transactions of JSCES, No. 20070021 (2007)

生砂型の水分凝縮を考慮した拡張Cam-Clay構成式の構築と実験的バリデーシオン

1. 緒言

生砂型を用いた鋳造において、冷却中の鋳物に発生する変形を、FEM熱応力解析によって予測することが試みられている。解析に必要な生砂型の力学的特性のモデルとして、静水圧依存型の構成式が構築されてきた¹⁾。一方、生砂型に注湯した際、溶湯の熱によって型に含まれる水分が移動し、水分凝縮層と呼ばれる水分量が周囲より高い領域が生じることが知られている²⁾。従来、水分凝縮層の力学的特性が一軸圧縮試験や引張試験によって調査され、過剰な水分によって注湯前より強度が半減することが報告されてきた²⁾。しかし、先述の静水圧依存型構成式は、水分凝縮層に対しては構築されてこなかった。本研究は、静水圧依存型構成式である拡張Cam-Clay構成式の、水分凝縮層に対する構築を目的とした。構築に必要な材料定数の値は、水分凝縮層を模擬した試験片に対する圧密試験によって決定した。試験片の作製において、水を添加する方法が異なる2種類の手順を採用した。本報では、これら2つの試験片に対して圧密試験を行い、得られた応力-ひずみ曲線の比較に基づいて、水分凝縮層を再現するためにどちらの方法が適切かを検討した。

2. 実験方法

使用した砂は、粘結材としてベントナイトを7.6wt.%含む天然けい砂であり、実際の生砂型鋳造ラインで使用されていたものである。試験片は図1のフローチャートに示す2つの手順によって作製され、それぞれ試験片(1)、試験片(2)とした。いずれの手順でも、成型した試験片の寸法はφ50×50mmの円柱状に統一し、間隙比も2つの試験片で等しくした。(2)の方法では、図2に示す水蒸気発生装置を使用して、試験片に水蒸気を透過させた。この装置は、片島・松浦(1974)²⁾が使用した装置に基づいて、本研究で製作したものである。(1)と(2)の方法で試験片を成型する際の加圧力が異なっているが、これらの値は、水分量の異なる2種類の砂を、それぞれ高さ50mmに成型するために必要であった加圧力である。各試験片は、内径50mmの金枠内に作製された。圧密試験では、試験片の上面を

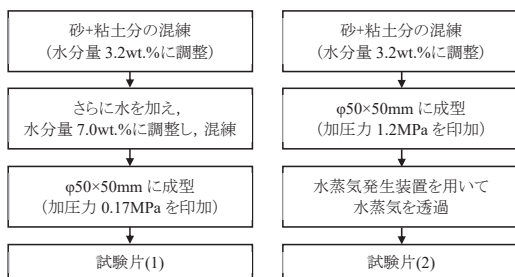


図1 水分凝縮層の試験片作製手順

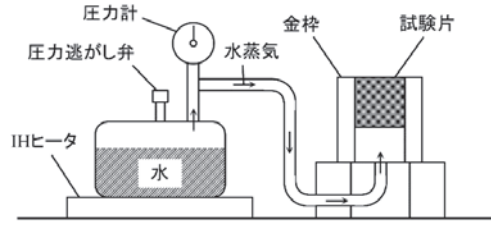


図2 水蒸気発生装置概略図

位速度0.008 mm/sで圧縮し、垂直方向の応力-ひずみ曲線を取得した。

3. 結果と考察

図3に、試験片(1)と(2)の圧密試験による応力-ひずみ曲線を示す。垂直応力0.6MPaから一度応力が低下している領域(図中2~3)は、弾性係数を求めるために除荷したことによるものである。試験片(1)は、垂直応力が0.17MPa付近で明確な降伏が見られる。地盤工学において、圧密試験における降伏応力は、試験片を成型する際に印加した加圧力と概ね一致することが一般的に知られている。試験片(1)は、この説に従っていることが分かる。しかし、この加圧力0.17MPaは、通常生砂型の造型時より高い水分量(7.0wt.%)で混練した砂を、高さ50mmに成型するというだけの目的でやむを得ず設定されたものである。一般的な生砂型(水分3wt.%前後)を成型する際の加圧力は1.2MPa程度であると想定され、0.17MPaという低い加圧力によって生砂型が成型されることはないはずである。すなわち、0.17MPa付近の降伏も、実際の水分凝縮層には起こらないと考えられる。よって、水分凝縮層を再現した試験片の作製は、(1)の方法ではなく、水蒸気発生装置を使用する(2)の方法によるべきである。(1)の方法を採用した場合、上記のように、実際の水分凝縮層には起こり得ない明確な降伏が生じると考えられる。

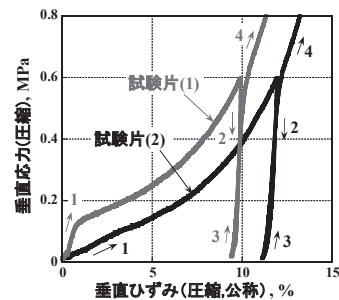


図3 水分凝縮層の圧密試験における応力-ひずみ曲線

参考文献

1) R. A. Saada *et al.*: Int. J. Plast., 12 (1996) 273.
 2) 片島三朗, 松浦誠: 鋳造工学, 47 (1974) 260.

材研研究奨励生 折笠勇

Soret係数測定における浮力対流抑制条件予測式の解明

1. 研究背景

結晶成長や凝固などの材料プロセスでは、温度勾配に沿う混合溶液中の分子・原子拡散現象“Soret効果”の輸送係数“Soret係数 S_T ”は溶質再分配高度予測に必要であるが、高精度測定に多くの課題をもつ。特に、 S_T は温度差を与えた矩形容器内溶液に生じる温度勾配と濃度勾配の比で得られるが、重力下では浮力対流が擾乱となり測定困難である。鉛直方向に長い扁平容器に充填した上部高温安定密度状態の液体は浮力対流を高度抑制でき、高精度 S_T 測定への応用が期待される。また、多列式扁平容器による多溶液同時測定など S_T 測定高効率化も期待される。その実現には、浮力対流抑制可能な寸法・測定的一般条件を明らかにする必要がある。

本研究の目的は、数値計算を基に実測定も行い、鉛直扁平容器中上部高温混合溶液のマルチスケール熱・物質輸送を詳細検討し、浮力対流抑制条件予測式を明らかにすることとした。特に1) S_T 測定に許容される浮力対流速度予測式と2) 浮力対流速度を制御する測定条件予測式を構築した。

2. 研究方法

鉛直扁平な矩形石英ガラス容器の矩形内部空洞に充填された混合溶液の3次元数値計算モデルを作成した。モデル溶液は熱物性値の豊富な30-50wt.%エタノール水溶液とした。空洞高さとは幅は各々3mmと5mmで、厚さ d を0.08-1mmで変化させた。各 d で鉛直方向に上部高温で $\Delta T_{ve} = 0.2-2$ K程度の温度差を与え8時間程度保持したときの容器中の非定常温度・速度・濃度場を有限要素法により計算した。支配方程式のうち移流拡散方程式にSoret効果の項を含めることで、Soret効果による物質輸送を再現した。

一方、上述溶液を再現し速度場観測を行うため、内部空洞厚さ0.25mm程度に石英ガラス容器を作製・調整し微小粒子を懸濁した40wt.%エタノール水溶液を調整した。容器封入した試料溶液をペルチェ素子で温度制御したアルミ板で上下に挟み溶液中鉛直温度差が0.7K程度となるように上部高温で20時間程度保持した。側面からシート状レーザを照射し、溶液内粒子の反射光を動画撮影した。粒子挙動を粒子画像流速測定法(PIV)で解析し、定常状態での速度場を得た。

3. 結果

数値計算の結果、いずれの加熱・寸法条件でも鉛直扁平容器内上部高温混合溶液は明瞭な温度勾配を形成し、明確に浮力対流を形成した。混合溶液中浮力対流の駆動力である水平方向温度差 ΔT_{ho} と濃度差 ΔC_{ho} は、溶液鉛直温度差

ΔT_{ve} と空洞厚さ d の減少に伴い、概ね単調に減少した。その結果、定常状態での浮力対流平均速度 V_m は ΔT_{ve} と d の減少に伴い概ね単調減少し、例えば初期濃度40wt.%, $d = 0.25$ mm, $\Delta T_{ve} = 0.7$ K程度では $V_m = 10^{-8}$ m/s程度となった。実測定からも、同測定条件で数値計算と同様の流れ場および浮力対流平均速度が得られた。Soret効果により定常状態で溶液中溶質は温度勾配に沿う鉛直方向濃度分布を形成したが、 V_m の大きな系ほど濃度分布が乱れた。

4. 考察

1) S_T 測定に許容される浮力対流速度予測式構築

この濃度分布の無浮力対流状態を仮定した理想濃度分布に対する比をSoret係数測定誤差 δ_{ST} として計算した結果、 δ_{ST} は V_m の減少に伴い概ね単調減少したが、減少傾向が溶液濃度間で異なり、等 δ_{ST} に対して V_m は、 S_T や ΔT_{ve} が大きいほど増加した。つまり、Soret効果溶質輸送量大な溶液系ほど高精度 S_T 測定に許容される V_m が大きくなることが分かった。そして、 δ_{ST} は無次元溶質輸送量 $S_T \Delta T_{ve}$ に対する無次元速度 $Re = V_m L_{ch} \nu^{-1}$ の比に関する6次多項式で一意に表現できることが分かった。ここで、 L_{ch} と ν はそれぞれ溶液体積-表面積比と動粘度である。ゆえに、測定誤差が δ_{ST} なる S_T 測定に許容される浮力対流速度は、6次多項式を満たす Re として予測可能である。

2) 浮力対流速度を任意制御する測定条件予測式構築

浮力対流無次元速度 Re はSoret効果由来の水平方向濃度差 ΔC_{ho} に起因する浮力項と粘性項との比からなる無次元数 Gr に関する一意な線形式で表現できることが分かった。また、浮力要因“ ΔC_{ho} および ΔT_{ho} ”は溶液熱物性値“熱(質量)膨張率 β_T (β_C)、熱拡散率 α_T など”や初期条件“溶液初期濃度 C_0 および鉛直温度差 ΔT_{ve} ”など S_T 測定条件の関数となることが分かった。ゆえに、浮力対流無次元速度 Re は設計可能な測定条件“溶液熱物性・初期条件・溶液寸法”に関する線形式から予測・制御可能であることが明らかとなった。

5. まとめ

本研究は高精度・高効率 S_T 測定に向けて、鉛直扁平容器中上部高温混合溶液の浮力対流抑制条件予測式を明らかにした。測定条件を低誤差 δ_{ST} なる線形式組込の6次多項式を満たすように設計することで、地上重力下でも浮力対流が高度抑制され、高精度 S_T 測定が可能と言える。これにより S_T 測定高効率化が期待される鉛直薄型容器測定の実現可能性が示されたと言える。

蛍光X線分析を用いた液体金属中の拡散係数測定法の誤差要因解明

1. 研究背景

液体金属中の拡散現象は、金属材料の凝固挙動や熱物性値に関わる重要な現象である。液体金属の拡散係数測定においては、測定中の加熱・凝固過程における拡散や凝縮・偏析等による物質輸送が要因となり測定誤差を生み出していた。弊研究グループにおいては、蛍光X線分析を用いて液体下での合金濃度をその場測定し、加熱・凝固過程の物質輸送を排除した拡散係数の測定を試みてきた^[1]。本報告書では、拡散係数測定値の誤差要因の特定と排除による測定誤差の低減を目的とし、蛍光X線分析の検出面内で濃度が平均化されることにより生じる平均化効果^[2]と、合金中の蛍光X線が励起・吸収されることにより検量線の形状が変化するマトリックス効果^[3]の研究成果について報告する。

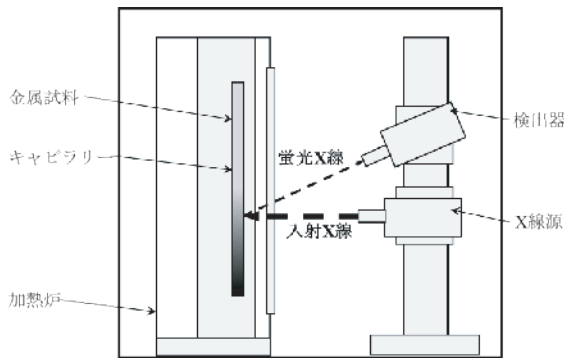


図1 実験装置概略図

2. 実験方法

本研究では過去に拡散係数測定にて用いた実験装置を用いて、液体Sn中のBiの拡散係数を測定した。装置の概略を図1に示す。

・検量線実験

濃度が既知のSnBi合金試料を作製し、蛍光X線を取得して検量線を作成した。Bi濃度が0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 at.%であるSnBi合金を一辺1.45 mm角注状に铸造し、一辺1.5 mm角注状キャピラリーに内蔵した。試料を573 Kに加熱・温度保持し、キャピラリー底面から10 mmの位置にX線を照射した。積算時間6000 sにて検出したBi La線強度と試料濃度を元に検量線を作成した。

・拡散実験

SnBi合金を長さ3 mm、純Snを長さ60 mmの一辺1.45 mm角注状に铸造し、底面からSnBi合金・純Snの順にグラファイト製の1.5 mm角注状キャピラリーに内蔵した。SnBi合金の濃度条件は5.0, 10.0 at.%の2条件に設定し、各々の条件にて測定した。温度・測定位置条件は検量線実験と同様に設定した。積算時間60 s毎にて連続的に検出したBi La線強度から、各時刻のBi濃度を算出した。

3. 結果

取得した検量線は、Bi濃度と蛍光X線強度の一次関数が決定係数0.999以上にてフィットし、良好な一次線形性を示した。検量線の傾きは14.8 cps/at.%であり、定量下限は0.18 at.%であった。検量線を用いて算出した拡散実験におけるBi濃度変化を図2 (a) に示す。

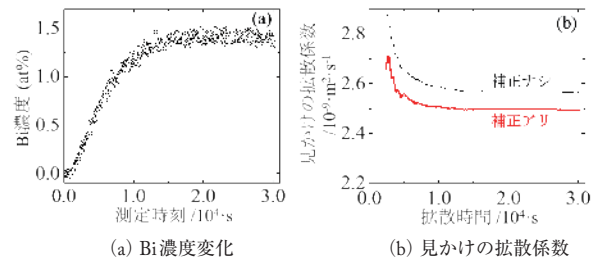


図2 拡散実験結果

4. 考察

・平均化効果について

拡散実験にて測定したBi濃度変化に対して、拡散の濃度解析解をフィットすることで見かけの拡散係数を時系列取得した。濃度解析解に対してキャピラリー検出面のX線強度分布を畳み込みし、平均化効果による濃度変化を補正した。時系列取得した見かけの拡散係数を図2 (b) に示す。平均化効果の補正を加えた結果、拡散初期の過大評価が抑制され、見かけの拡散係数の収束値も減少した。以上より、平均化効果により見かけの拡散係数の時系列変動と過大評価が引き起こされ、その誤差分を上記の手法にて排除できることを明らかにした。

・マトリックス効果について

作成した検量線は良好な一次線形性を示し、濃度変化に伴う顕著な強度の励起・吸収は確認できなかった。異なるBi濃度条件にて取得した見かけの拡散係数の収束値は相対誤差1.6%の範囲内で同等であった。以上より、マトリックス効果による有意な拡散係数の誤差は確認できなかった。

5. 結言

- ・検出範囲内にて濃度が平均化される事により引き起こされる平均化効果は、濃度解析解と検出面の強度分布の畳み込みにより補正が可能である。
- ・蛍光X線分析におけるマトリックス効果は、検量線の一次線形性が成立した本測定下において、有意な誤差を生じえなかった。

参考文献

[1] Y. Kobayashi *et al.*, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **38** (2021) 380302.
 [2] S. Suzuki *et al.*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1027** (2004) 169.
 [3] E. Gillam *et al.*, *Br. J. Appl. Phys.*, **3** (1952) 353.

2022年度業績リスト

1. 受賞	46
2. 著書・論文	47

勝藤 拓郎 研究員	47
川田 宏之 研究員	47
川原田 洋 研究員	47
小林 正和 研究員	48
下嶋 敦 研究員	49
菅原 義之 研究員	49
鈴木 進補 研究員	50
多辺 由佳 研究員	51
平田 秋彦 研究員	51
細井 厚志 研究員	51
柳谷 隆彦 研究員	52
山口 勉功 研究員	52
山本 知之 研究員	52
吉田 誠 研究員	53

(以上50音順)

1. 受賞

研究員 川田 宏之

賞名	授賞機関及び受賞理由
日本機械学会名誉員	授賞機関: 日本機械学会 受賞理由: 長年に渡る学会活動への貢献と, 多くの複合材料工学に関する研究業績が評価された。

2. 著書・論文

研究員 勝藤 拓郎

T. Yoshida, K. Akimoto, A. Yanagida, S. Yano, H. Matsumoto, T. Iwata, R. Yoshimura, and T. Katsufuji Optical spectroscopy of bulk single crystals of VO _x and TiO _x Phys. Rev. Mater. 7 (2023), 014412-1~9
T. Tsukame, T. Iwata, Y. Shiraishi, T. Kajita, and T. Katsufuji Dynamics of phase transitions in Ba _{1-x} Sr _x V ₁₃ O ₁₈ Phys. Rev. B 106 (2022), 045124-1~9
G. M. Pugliese, F. G. Capone, L. Tortora, F. Stramaglia, L. Simonelli, C. Marini, Y. Kondoh, T. Kajita, T. Katsufuji, T. Mizokawa and N. L. Saini The Local Structure and Metal-Insulator Transition in a Ba ₃ Nb _{5-x} Ti _x O ₁₅ System Materials 15 (2022), 4402
R. Nakamura, T. Miyoshino, Y. Kondoh, T. Kajita, T. Katsufuji, N. L. Saini, and T. Mizokawa Electronic Structure of Ba ₃ Nb ₅ O ₁₅ and Ba ₂ SrNb ₅ O ₁₅ Studied by Band Calculation and Photoemission Spectroscopy J. Phys. Soc. Jpn. 91 (2022), 064711-1~6
T. Manjo, S. Kitou, N. Katayama, S. Nakamura, T. Katsufuji, Y. Nii, T. Arima, J. Nasu, T. Hasegawa, K. Sugimoto, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron, and H. Sawa Do electron distributions with orbital degree of freedom exhibit anisotropy? Mater. Adv. 3 (2022), 3192

研究員 川田 宏之

T. Miyakoshi, T. Atsumi, K. Kosugi, A. Hosoi, T. Tsuda, H. Kawada Evaluation of very high cycle fatigue properties for transverse crack initiation in cross-ply CFRP laminates Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2022, 45(8), 2403-2414 (doi.org/10.1111/ffe.13758).
菅野 萌, 小杉健祐, 宮腰 剛, 細井厚志, 津田皓正, 川田宏之 「L字型擬似等方性CFRP積層板の超高サイクル疲労損傷進展評価への超音波疲労試験の応用」 材料, 2022, 71(10), 841-846.
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, 2022, 224 (16), 109459 (doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109459).
(共著) T. Hanaoka, H. Ikematsu, S. Takahashi, N. Ijuin, H. Kawada, Y. Arao, M. Kubouchi “Recovery of carbon fiber from prepreg using nitric acid and evaluation of recycled CFRP” Composite Part B, 231 (2022) 109560, 2022.
(共著) 島 桃花, 齋藤 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」 強化プラスチック, 68(2), pp. 37-39, (2022).

研究員 川原田 洋

H. Kawarada “Diamond p-FETs using two-dimensional hole gas for high frequency and high voltage complementary circuits” Journal of Physics D: Applied Physics, 56 (2023), 5, 053001/1-27 (Feb. 2, 2023) (DOI: 10.1088/1361-6463/aca61c)
X. Zhu, S. Shao, S. Chan, J. Tu, K. Ota, Y. Huang, K. An, L. Chen, J. Wei, J. Liu, C. Li, H. Kawarada “High Performance of Normally-On and Normally-Off Devices with Highly Boron-Doped Source and Drain on H-Terminated Polycrystalline Diamond” Advanced Electronic Materials, 2023, 9, 2201122-1/8, (Jan. 25, 2023) (DOI: 10.1002/aelm.202201122)
K. Mohd Arshad, M. Mat Noor, A. Abd Manaf, H. Kawarada, S. Falina, M. Syamsul “Packaging design and thermal analysis for 1 mm ² high power VCSEL” Microelectronics International, Accepted/In press – 2022
X. Zhu, S. Chan, X. Yuan, J. Tu, S. Shao, Y. Jia, L. Chen, J. Wei, J. Liu, H. Kawarada, C. Li “Structural transformation of C ⁺ implanted diamond and lift-off process” Diamond and Related Materials, 130, 109525 (1 Dec. 2022) (https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109525)

<p>S. Falina, K. Anuar, S. Arifin, S. Joon, C. Juan, A. Abd Manaf, H. Kawarada, M. Syamsul “Two-Dimensional Non-Carbon Materials-Based Electrochemical Printed Sensors: An Updated Review” <i>Sensors</i>, 22, 23, 9358 (1 Dec. 2022) (https://doi.org/10.3390/s22239358)</p>
<p>M. Haziq, S. Falina, A. Abd Manaf, H. Kawarada, M. Syamsul “Challenges and Opportunities for High-Power and High-Frequency AlGaIn/GaN High-Electron-Mobility Transistor (HEMT) Applications: A Review” <i>Micromachines</i>, 13, 12, 2133 (1 Dec. 2022) (DOI: 10.3390/mi13122133)</p>
<p>N. Islam, M. Fauzi P. Mohamed, M. Firdaus A. J. Khan, S. Falina, H. Kawarada, M. Syamsul “Reliability, Applications and Challenges of GaN HEMT Technology for Modern Power Devices: A Review” <i>Crystals</i>, 12, 11, 1581 (7 Nov. 2022) (DOI: 10.3390/cryst12111581)</p>
<p>K. M. Arshad, M. M. Noor, A. Abd Manaf, H. Kawarada, S. Falina, M. Syamsul “A Comparative Modelling Study of New Robust Packaging Technology 1 mm² VCSEL Packages and Their Mechanical Stress Properties” <i>Micromachines</i>, 13, 9, 1513, (13 Sep. 2022) (DOI: 10.3390/mi13091513)</p>
<p>A. Hiraiwa, S. Okubo, M. Ogura, Y. Fu, and H. Kawarada “Capacitance–voltage characterization of metal–insulator–semiconductor capacitors formed on wide-bandgap semiconductors with deep dopants such as diamond” <i>Journal of Applied Physics</i> 132, 125702-1/19 (Sep. 28, 2022). (DOI: 10.1063/5.0104016)</p>
<p>Y. Fu, Y. H. Chang, X. Zhu, A. Hiraiwa, R. Xu, Y. Xu, H. Kawarada “300 mA/mm Drain Current Density P-Type Enhancement-Mode Oxidized Si-terminated (111) Diamond MOSFETs with ALD Al₂O₃ Gate Insulator” 2022 IEEE 34th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD), 121-124, (Jul. 2022) (DOI: 10.1109/ISPSD49238.2022.9813655)</p>
<p>Y. Fu, S. Kono, H. Kawarada, A. Hiraiwa “Electrical Characterization of Metal/Al₂O₃/SiO₂/Oxidized-Si-Terminated (C–Si–O) Diamond Capacitors” <i>IEEE Transactions on Electron Devices</i>, 69, 7, 3604-3610 (Jul. 2022) (DOI: 10.1109/TED.2022.3175940)</p>
<p>Y. Fu, Y. H. Chang, X. Zhu, R. Xu, Y. Xu, H. Kawarada “Normally-off Oxidized Si-terminated (111) Diamond MOSFETs via ALD-Al₂O₃ Gate Insulator with Drain Current Density Over 300 mA/mm” <i>IEEE Transactions on Electron Devices</i>, 69, 8, 4144-4152 (Aug. 1, 2022) (DOI: 10.1109/TED.2022.3186865)</p>
<p>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” <i>Scientific Reports</i>, 12, 1, 4203 (Dec. 2022) (DOI: 10.1038/s41598-022-05180-4)</p>
<p>S. Falina, H. Kawarada, A. A. Manaf, M. Syamsul “High Temperature Performance of Enhanced Endurance Hydrogen Terminated Transparent Polycrystalline Diamond FET” <i>IEEE Electron Device Letters</i> (Early Access), (May 16, 2022) (DOI: 10.1109/LED.2022.3175473)</p>
<p>Y. Fu, Y. H. Chang, S. Kono, A. Hiraiwa, K. Kanehisa, X. Zhu, R. Xu, Y. Xu, H. Kawarada “-10 v Threshold Voltage High-Performance Normally-OFF C-Si Diamond MOSFET Formed by p+-Diamond-First and Silicon Molecular Beam Deposition Approaches” <i>IEEE Transactions on Electron Devices</i>, 69, 5, 2236-2242, (May 1, 2022) (DOI: 10.1109/TED.2022.3157655)</p>
<p>X. Zhu, S. Shao, Y. H. Chang, R. Zhang, S. Y. Y. Chung, Y. Fu, T. Bi, Y. Huang, K. An, J. Liu, C. Li, H. Kawarada “-400 mA mm⁻¹ Drain Current Density Normally-Off Polycrystalline Diamond MOSFETs” <i>IEEE Electron Device Letters</i>, 43, 5, 789-792, (May 1, 2022) (DOI: 10.1109/LED.2022.3160354)</p>
<p>X. Zhu, T. Bi, X. Yuan, Y. H. Chang, R. Zhang, Y. Fu, J. Tu, Y. Huang, J. Liu, C. Li, H. Kawarada “C-Si interface on SiO₂/(1 1 1) diamond p-MOSFETs with high mobility and excellent normally-off operation” <i>Applied Surface Science</i>, 593, 153368. (Aug. 15, 2022) (DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153368)</p>

研究員 小林 正和

<p>K. Tsuboi, N. Su, S. Kobayashi, K. Sugimoto, M. Kobayashi Molecular beam epitaxy of stoichiometric tin–telluride thin films <i>J. Cryst. Growth</i> (2022) https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126805</p>

S. Kobayashi, K. Sugimoto, K. Tsuboi, M. Kobayashi
Crystal Quality Improvement of ZnTe (110) Thin Film Prepared on Sapphire by Increasing Nuclei Density on Substrate Surface
J. Cryst. Growth (2022), Volume 596, 15 October 2022, 126825, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126825>

N. Su, K. Tsuboi, S. Kobayashi, K. Sugimoto, M. Kobayashi
Surface Morphology and Electronic Properties of SnTe Films Prepared by Molecular Beam Epitaxy
Phys. Status Solidi A, 2200555 (2022) <https://doi.org/10.1002/pssa.202200555>

研究員 下嶋 敦

T. Harigaya, R. Kajiya, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima
Photomechanical Organosiloxane Films Derived from Azobenzene-Modified Di- and Tri-alkoxysilanes
J. Sol-Gel. Sci. Technol., 104 (2022) 659-665.

Y. Shimasaki, T. Matsuno, Q. Guo, A. Shimojima, H. Wada, T. Mori, K. Kuroda
Preparation of mesoporous nitrogen-doped titania comprising large crystallites with low thermal conductivity
Nanoscale Adv., 4 (2022) 2509-2520.

K. Muramatsu, M. Jimba, Y. Yamada, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda
Anisotropic Crystal Growth of Layered Nickel Hydroxide along the Stacking Direction Using Amine Ligands
Inorg. Chem., 61 (2022) 8490-8497.

T. Hayashi, N. Murase, N. Sato, K. Fujino, N. Sugimura, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima
Fluoride Ion-Encapsulated Germoxane Cages Modified with Organosiloxane Chains as Anionic Components of Ionic Liquids
Organometallics, 41 (2022) 1454-1463.

K. Kajihara, K. Kanamori, A. Shimojima
Current status of sol-gel processing of glasses, ceramics, and organic-inorganic hybrids: a brief review
J. Ceram. Soc. Jpn., 130 (2022) 575-583.

H. Noda, M. Koike, R. Sakai, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda
Preparation of new microporous europium silicate molecular sieve by selective leaching of alkali metal cations from europium silicate
Eu-AV-9
Dalton Trans., 51 (2022) 14945-14951.

松野敬成, 和田宏明, 下嶋 敦, 森 孝雄, 黒田一幸
機能性材料の創出に向けた酸化ナノ多孔体の組成・結晶性・細孔構造制御 (特集 セラミックス多孔体の最前線)
Control of the Composition, Crystallinity, and Porous Structure of Nanoporous Oxides for Development of Functional Materials
セラミックス, 57 (2022) 334-337.

研究員 菅原 義之

Y. Kang, M. K. Masud, Y. Guo, Y. Zhao, Z. S. Nishat, J. Zhao, B. Jiang, Y. Sugahara, T. Pejovic, T. Morgan, Md S. A. Hossain, H. Li, C. Salomon, T. Asahi and Y. Yamauchi
Au-Loaded Superparamagnetic Mesoporous Bimetallic CoFeB Nanovehicles for Sensitive Autoantibody Detection
ACS Nano, 17 (2023), 3346-3357

Y. Guo, Y. Kang, T. Kamibe, B. Jiang, Y. Yamauchi and Y. Sugahara
Auto-Programmed Construction of an Iron-Incorporated Cobalt-Molybdenum Complex Towards Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation
Chem. Eng. J., 457 (2023), 140464

L. Jia, F. Xian, Y. Sugahara, N. Sakai, E. Picheau, H. Xue, Y. Yamauchi, T. Sasaki and R. Ma
Monolayer Iron and Iron-Rich Hydroxide Nanosheets Exfoliated from High-Quality Green Rust for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction
Chem. Mater., 35 (2023), 1769-1779

T. Kamibe, Y. Asakura, and Y. Sugahara
Phase Transfer of Inorganic Nanosheets in a Water/2-Butanone Biphasic System and Lateral Size Fractionation via Stepwise Extractions
Langmuir, 39 (2023), 820-828

Y. Guo and Y. Sugahara
Polymer-Derived Ceramics for Electrocatalytic Energy Conversion Reactions
Int. J. Appl. Ceram. Technol., 20 (2023), 8-23

M. Kim, R. Xin, J. Earnshaw, J. Tang, J. P. Hill, A. Ashok, A. K. Nanjundan, J. Kim, C. Young, Y. Sugahara, J. Na and Y. Yamauchi MOF-Derived Nanoporous Carbons with Diverse Tunable Nanoarchitectures Nat. protoc., 17 (2022), 2990-3027
B. Žunar, T. Ito, C. Mosrin, Y. Sugahara, H. Bénédetti, R. Guégan and B. Vallée Confocal Imaging of Biomarkers at a Single-Cell Resolution: Quantifying 'Living' in 3D-Printable Engineered Living Material Based on Pluronic F-127 and Yeast <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> Biomater. Res., 26 (2022), 85
F. Xian, L. Jia, Y. Sugahara, H. Xue, Y. Yamauchi, T. Sasaki and R. Ma Constructing Fast Transmembrane Pathways in a Layered Double Hydroxide Nanosheets/Nanoparticles Composite Film for an Inorganic Anion-Exchange Membrane ACS Appl. Mater. Interfaces, 14 (2022), 51212-5122
Y. Song, X. Song, X. Wang, J. Bai, F. Cheng, C. Lin, X. Wang, H. Zhang, J. Sun, T. Zhao, H. Nara, Y. Sugahara, X. Li and Y. Yamauchi Two-Dimensional Metal-Organic Framework Superstructures from Ice-Templated Self-Assembly J. Am. Chem. Soc., 144 (2022), 17457-17467
X. Lu, J. Wang, T. Li, B. Ding, S. Liu, J. Henzie, M. A. Amin, B. Yulianto, Y. Sugahara and Y. Yamauchi N-Doped Hollow Carbon Nanoplates with Mesoporous Thin Shells Towards High-Performance Supercapacitors J. Power Sources, 542 (2022), 231776
R. Suzuki, Y. Yamauchi and Y. Sugahara Inorganic Material-Based Janus Nanosheets: Asymmetrically Functionalized 2D-Inorganic Nanomaterials Dalton Trans., 51 (2022), 13145-13156
Y. Kang, Y. Guo, J. Zhao, B. Jiang, J. Guo, Y. Tang, H. Li, V. Malgras, M. A. Amin, H. Nara, Y. Sugahara, Y. Yamauchi and T. Asahi Soft Template-Based Synthesis of Mesoporous Phosphorus- and Boron-Codoped NiFe-Based Alloys for Efficient Oxygen Evolution Reaction Small, 18 (2022), 2203411
T. Kamibe, R. Guégan, M. Kunitake, T. Tsukahara, N. Idota and Y. Sugahara Preparation of Double-Layered Nanosheets Containing pH-Responsive Polymer Networks in the Interlayers and Their Conversion into Single-Layered Nanosheets Through the Cleavage of Cross-Linking Points Dalton Trans., 51 (2022), 6264-6274
Y. Kang, H. Du, B. Jiang, H. Li, Y. Guo, M. A. Amin, Y. Sugahara, T. Asahi, H. Li and Y. Yamauchi Microwave One-Pot Synthesis of CNT-Supported Amorphous Ni-P Alloy Nanoparticles with Enhanced Hydrogenation Performance J. Mater. Chem. A, 10 (2022), 6560-6568

研究員 鈴木 進補

T. Horie, K. Kawagishi, Y. Takata, T. Yokokawa, S. Suzuki, H. Harada Creep Durability of Ni-Base Single Crystal Superalloy Containing Pb Impurity Metallurgical and Materials Transactions A, 53 (2022), 2627-2641
C. Tabata, K. Kawagishi, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, T. Yokokawa, H. Harada, S. Suzuki Unveiling the Mechanism of Improved Oxidation Resistance for CaO Crucible Melting Using Ni-Al Alloy Metallurgical and Materials Transactions A, 53 (2022), 2452-2458
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
C. Tabata, K. Kawagishi, T. Yokokawa, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, H. Harada, S. Suzuki Effect of Ca Addition on the Oxidation Resistance of Ni-Al Alloy Metallurgical and Materials Transactions A, 54 (2023), 1937-1945

齊藤拓馬, 原田広史, 横川忠晴, 大澤真人, 川岸京子, 鈴木進補
Ni基単結晶超合金のラフト組織
日本金属学会誌, 86 (2022), 157-171

K. Murasawa, K. Ueno, Y. Kusuda, M. Takamura, T. Hama, T. Hakoyama, S. Suzuki
Prediction of the Stress Decreasing Behavior in the Early Stage of Stress Relaxation in Steel Sheet
ISIJ International, 62 (2022), 1004-1012

研究員 多辺 由佳

S. Takano, S. Bono, Y. Tabe*
"Heat-flux-driven Rotation of Cholesteric Droplets Dispersed in Glycerol"
Journal of the Physical Society of Japan 92 (2023) 024601

研究員 平田 秋彦

A. Hirata
Virtual Angstrom-Beam Electron Diffraction Analysis for Zr₈₀Pt₂₀ Metallic
Quantum Beam Science 6, (2022) 28.

H. Naganuma, M. Nishijima, H. Adachi, M. Uemoto, H. Shinya, S. Yasui, H. Morioka, A. Hirata, F. Godel, M.-B. Martin, B. Dlubak, P. Seneor, K. Amemiya
Unveiling a Chemisorbed Crystallographically Heterogeneous Graphene/L10-FePd Interface with a Robust and Perpendicular Orbital Moment
ACS nano 16, (2022) 4139-4151.

M. Shiga, A. Hirata, Y. Onodera, and H. Masai
Ring-originated anisotropy of local structure ordering in amorphous and crystalline silicon dioxide
arXiv:2209.12116 [cond-mat.mtrl-sci]

小野寺陽平, 平田秋彦 (Y. Onodera, A. Hirata)
量子ビームの相補利用によるガラス・アモルファス材料の構造物性研究 (Structure of functional glassy and amorphous materials revealed by the complementary use of quantum beam techniques)
放射光 (Journal of JSSRR) 35, (2022) 274-284.

研究員 細井 厚志

H. Sasa, J. Shin, A. Hosoi, M. Kitano, H. Kawada
Electropulsing suppresses extrusion growth in polycrystalline copper subjected to fatigue loading
Mechanical Engineering Journal, 2023 accepted

T. Miyakoshi, T. Atsumi, K. Kosugi, A. Hosoi, T. Tsuda, H. Kawada
Evaluation of very high cycle fatigue properties for transverse crack initiation in cross-ply CFRP laminates
Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 45 (2022), 2403-2414

菅野 萌, 小杉健祐, 宮腰 剛, 細井厚志, 津田皓正, 川田宏之
L字型擬似等方性CFRP積層板の超高サイクル疲労損傷進展評価への超音波疲労試験の応用
材料, 71 (2022), 841-846

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, 224 (2022), 109459

細井厚志, 他
「ナノ空間構造体による金属-CFRTP積層板直接接合技術」, 接着界面解析と次世代接着接合技術
エヌ・ティー・エス, 2022年, 第3章, 第8節, pp.357-363

細井厚志, 他
機械系大学院への四力・制御問題精選
培風館, 2022年, 第1章, 第3節, pp.39-55

細井厚志
「繊維強化複合材料の疲労における長期信頼性評価」, 自動車マルチマテリアルに向けた樹脂複合材料の開発
技術情報協会, 2022年, 第7章, 第15節, 464-473

研究員 柳谷 隆彦

<p>T. Yanagitani, N. Ishii, K. Kondo, M. Suzuki "A method for extracting sole mechanical properties of Bragg reflector by GHz ultrasonic pulse-echo technique" <i>Appl. Phys. Lett.</i>, vol. 121, no. 18, pp. 182901, (2022).</p>
<p>K. Nakamura, Y. Koike, Y. Sato, and T. Yanagitani "Giga-hertz ultrasonic reflectometry for fingerprint imaging using epitaxial PbTiO₃ transducers" <i>Appl. Phys. Lett.</i>, vol. 121, no. 17, pp. 172903, (2022).</p>
<p>S. Kinoshita and T. Yanagitani "Oblique incidence ultrasonic reflectometry device based on c-axis tilted ScAlN films for evaluating viscoelastic properties of liquids above 100 MHz" <i>Appl. Phys. Lett.</i>, vol. 121, no. 15, pp. 152901, (2022).</p>
<p>J. Jia, N. Iwata, M. Suzuki, and T. Yanagitani "Enhanced electromechanical coupling in Yb-Substituted III – V nitride alloys" <i>ACS Appl. Electron. Mater.</i>, vol. 4, no. 7, pp. 3448-3456, (2022).</p>

研究員 山口 勉功

<p>村田 敬, 山口勉功 炭素飽和下における Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C 系の二液相分離における貴金属の分配 <i>環境資源工学</i>, 69 (1) (2022), 11-17, 論文賞</p>
<p>T. Murata, K. Yamaguchi Determination of the Carbon-Saturated SiO₂-CaO-TiO_x Phase Diagram at 1773 K <i>J. Phase Equilibria and Diffusion</i>, 43 (5) (2022), 547-553</p>
<p>T. Murata, Y. Takahashi, K. Yamaguchi Investigating the phase diagram of SiO₂-CaO-CrO_x system to evaluate distribution of platinum between slag and molten copper <i>Mater. Trans.</i>, 64 (2) (2023), 555-563</p>
<p>山口勉功, 荒井誠也, 小川和宏 乾式法による電動車モータからのレアアースの回収 <i>環境資源工学</i>, 69 (1) (2022), pp.25-27</p>
<p>山口勉功 電動車モータからのレアアース回収 <i>Journal of the Society of Inorganic Materials</i>, 30 (422) (2023), 19-26</p>

研究員 山本 知之

<p>U. Zafari, M. Sagayama, M. Subhoni A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. Cohen, C.-G. Ma, M. Piasecki, M. G. Brik, T. Yamamoto Influence of co-doping of divalent ions on the photoluminescence intensity of Mn⁴⁺ doped CaAl₁₂O₁₉ <i>Opt. Mater.: X</i> 16 (2022) 100197.</p>
<p>N. H. Chau, M. Kubo, L. V. Hai, T. Yamamoto Support Vector Machine-Based Phase Prediction of Multi-principal Element Alloys <i>Vietnam J. Comp. Sci.</i> (2022)</p>
<p>T. Yamamoto, M. Yoshiya and N. N. Hoang Recent progress in nanostructured functional materials and their applications II <i>Mater. Trans.</i> 64 (2023) 707-714.</p>
<p>M. S. Kurboniyon, U. Zafari, C.-G. Ma, M. Piasecki, M. G. Brik, T. Yamamoto Geometrical and electronic structure analysis of Mn-doped CaMO₃ (M = Ti, Zr and Sn) <i>Phys. Status Solidi B</i> 260 (2023) 2200575</p>

<p>H. Igarashi, M. Hirota, M. Yoshida, & T. Miyashita Design Optimization of Fin Shape of Heat Sinks for Enhanced Cooling Performance Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. (2022), p. 105-106 2 p.</p>
<p>M. Akimoto, M. Yoshida, & T. Miyashita Design Optimization of power module structure for inductance reduction ICEP 2022. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. (2022), p. 153-154 2 p.</p>
<p>S. Ueda, S. Sannakanishi, H. Shiga, M. K. Faiz, & M. Yoshida Evaluation of Ejection Force for Die Castings by FEM Thermal Stress Analysis with Elasto-Plastic-Creep Model Materials Transactions. 63, 2, (2022) p. 217-223 7 p.</p>
<p>Y. Nagata, R. Takai, T. Okane, M. K. Faiz, & M. Yoshida Influence of solid cohesion on viscous properties in Norton law for aluminum alloys during partial solidification Materials Science and Engineering A. (2022) 832, 142339.</p>
<p>A. Nakamura, M. Yoshida, & T. Miyashita Multi-Objective Design Optimization of Power Module Performances Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. (2022), p. 157-158 2 p.</p>
<p>永田益大, 加藤青空, 宍戸拓真, 土屋 蒼, 北岡山治, 大城直人, 西 直美, 野中直樹, 小池貴之, 大池俊光, 林 憲司, 神戸洋史, 岡根俊光, ムハマド ハイリ ファイズ, 吉田 誠 高延性と低凝固割れ感受性を両立した自動車構造部品用非熱処理型 Al-Mg-Mn 系ダイキャスト合金の開発 鑄造工学, 94 (2022), 11, 690-699.</p>

2022年度業績リスト

3. 講演・発表 56

勝藤 拓郎 研究員	56
川田 宏之 研究員	56
川原田 洋 研究員	58
小林 正和 研究員	61
下嶋 敦 研究員	62
菅原 義之 研究員	64
鈴木 進補 研究員	64
多辺 由佳 研究員	65
平田 秋彦 研究員	66
細井 厚志 研究員	66
柳谷 隆彦 研究員	67
山口 勉功 研究員	70
山本 知之 研究員	71

(以上50音順)

3. 講演・発表

研究員 勝藤 拓郎

軌道自由度による超構造を用いた量子液晶状態の探索 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」 キックオフミーティング, 2022.6.17, 一般
軌道自由度がもたらす新奇物性 駒場物性セミナー 2022.8.10, 招待
NaCl型VO _x の光学測定 日本物理学会 2022年秋季大会, 2022.9.13, 一般
NaCl型TiO _x の光学測定 日本物理学会 2022年秋季大会, 2022.9.13, 一般
コランダム型Ti ₂ O ₃ の元素置換効果 日本物理学会 2022年秋季大会, 2022.9.13, 一般
擬ブルッカイトMg _{1-x} Ti _{2+x} O ₅ の輸送特性 日本物理学会 2022年秋季大会, 2022.9.14, 一般
La ₅ Mo ₄ O ₁₆ における長時間磁気緩和と超格子反射 日本物理学会 2022年秋季大会, 2022.9.14, 一般
Anomalous magnetic and transport properties and possible orbital ordering in La ₅ Mo ₄ O ₁₆ Electronic correlation and lattice anomaly in exotic transition-metal compounds 2023.3.3, 招待
Ba _{3-x} R _x Nb ₅ O ₁₅ (R = 希土類) の輸送特性 日本物理学会 2023年春季大会, 2023.3.22, 一般
Ba ₃ Ta ₅ O ₁₅ の物性と希土類置換効果 日本物理学会 2023年春季大会, 2023.3.22, 一般

研究員 川田 宏之

「カーボンナノチューブ繊維の成形と高強度化」 第14回日本複合材料会議, 早稲田大学, 2023年3月
「引抜き成形を用いたカーボンナノチューブ繊維の高強度化」 天田財団講演会, 東京, 2022年12月
「カーボンナノチューブの新たな利用技術 (カーボン繊維を超える材料は開発できるのか)」 武蔵高校木曜会, オンライン, 2022年6月
Y. Koga, Y. Hosono, A. Hosoi, K. Kawahara, H. Matsutani, H. Kawada Fatigue properties and fatigue life prediction of Carbon Fiber Reinforced Foam International Conference on Materials & Processing 2022 (ICM & P2022), Tu-3A-1, pp. 1-6, Okinawa, 8/11/2022.
M. Tazuke, T. Miyakoshi, A. Hosoi, K. Michishio, N. Oshima, N. Sugiura, H. Kawada Fatigue limit evaluation of 90° unidirectional CFRP laminates in very high-cycle fatigue and free volume measurement of matrix using positron microscopy International Conference on Materials & Processing 2022 (ICM & P2022), Tu-2A-2, pp. 1-6 Okinawa, 8/11/2022.
Y. Nishi, S. Itoh, A. Hosoi, H. Kawada Stress and Energy Release Rate Analysis of Cross-Ply Laminates with Transverse Cracks in Ultrasonic Fatigue Test 17th Asia-Pacific Conference on Failure and Strength and 13th Conference on Structural Integrity and Failure (APCFS & SIF2022), p. 80, Adelaide, Australia, 7/12/2022.
H. Sasa, J. Shin, A. Hosoi, M. Kitano, H. Kawada Suppression of Persistent Slip Band Growth in Polycrystalline Copper by Applying High-Density Electropulsing and Its Evaluation 17th Asia-Pacific Conference on Failure and Strength and 13th Conference on Structural Integrity and Failure (APCFS & SIF2022), p. 36, Adelaide, Australia, 6/12/2022.

<p>Y. Iwase, S. Nakayama, Y. Sugeno, A. Hosoi, M. Kitano, H. Kawada Evaluation of Fatigue Crack Closure Phenomena in Steel by Applying High-Density Pulse Current 17th Asia-Pacific Conference on Failure and Strength and 13th Conference on Structural Integrity and Failure (APCFS & SIF2022), p. 33, Adelaide, Australia, 6/12/2022.</p>
<p>R. Tateiwa, A. Murata, H. Kawada, A. Hosoi Trial of a spinning method to control the cross-sectional shape and investigation of dimensional effects of carbon nanotube yarns Proceedings of 25th International Conference on Composite Structures, pp. 166-167, Paper No. 1160, University of Porto, Portugal, 19 July 2022, Online.</p>
<p>M. Shima, K. Harada, K. Saito, A. Hosoi, H. Kawada Effect of nanostructures fabricated on aluminum alloy on mode I fracture toughness in dissimilar joints of carbon fiber reinforced thermoplastics and aluminum alloy Proceedings of 25th International Conference on Composite Structures, pp. 136-137, Paper No. 1140, University of Porto, Portugal, 19 July 2022, Online.</p>
<p>佐々春佳, シンジファン, 細井厚志, 川田宏之 「固執すべり帯の成長抑制におけるパルス電流密度の影響」 日本機械学会 関東支部 第29期総会, オンライン, 2023年3月16-17日.</p>
<p>田中翔平, 久保田勇希, 宇田道正, 青木卓哉, 細井厚志, 川田宏之 「昇降温膜沸騰法によって作製されたSiC/SiC複合材料の内部構造及び機械的特性の評価」 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14), 早稲田大学, 東京, 2023年3月14-16日.</p>
<p>永嶋大輝, 國友 晃, 細井厚志, 川田宏之 「高強度なCNT糸の作製に向けたCNTの紡績条件及び機械的特性評価」 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14), 早稲田大学, 東京, 2023年3月14-16日.</p>
<p>伊藤 亨, 細井厚志, 川田宏之 「分子動力学シミュレーションによるCNT糸強度発現メカニズムの解明」 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14), 早稲田大学, 東京, 2023年3月14-16日.</p>
<p>大坪光希, 細井厚志, 櫻井貴哉, 山磨敏夫, 川田宏之 「厚肉擬似等方CFRP積層板の3点曲げ疲労特性に及ぼす支点間距離/厚さ比の影響の評価」 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14), 早稲田大学, 東京, 2023年3月14-16日.</p>
<p>水野裕太, 細井厚志, 川田宏之 「長期海水浸漬させた平織CFRP積層板の深層ニューラルネットワークによる疲労寿命予測」 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14), 早稲田大学, 東京, 2023年3月14-16日.</p>
<p>後藤勇樹, 原田和樹, 細井厚志, 川田宏之 「熱残留応力を考慮したJ積分による異種材料の層間破壊靱性評価法の提案」 66th FRP CON-EX 2022講演会予稿集, pp. 177-178, No. P-17, 早稲田大学国際会議場, 2022年10月13-14日.</p>
<p>葛野泰正, 遠藤翔太, 生田悠悟, 國友 晃, 細井厚志, 川田宏之 「高密度化処理による乾式紡糸CNT糸高強度化に向けた高分子ポリマーの検討」 66th FRP CON-EX 2022講演会予稿集, pp. 179-181, Paper No. P-18, 早稲田大学国際会議場, 2022年10月13-14日.</p>
<p>榎本淳史, 池本 格, 杉浦直樹, 細井厚志, 川田宏之 「太径炭素繊維を用いた一方向CFRPの静的圧縮強度特性とそのメカニズム」 66th FRP CON-EX 2022講演会予稿集, pp. 182-184, Paper No. P-19, 早稲田大学国際会議場, 2022年10月13-14日.</p>
<p>山田洋輔, 川田宏之, 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社 江藤和也, 杉山哲也, 西野晶拡 発表題目: 現場重合型フェノキシ樹脂を母材とするCFRTP積層板の衝撃応答特性と破壊シミュレーション 2022年度 第9回ZAIKEN Festa, 早稲田大学, 2022年10月6日.</p>
<p>胡 賀杰, 平岡晃巨, 細井厚志, 川田宏之 「PEEKおよびPTFE複合材料の温度依存性評価」 2022年度 第9回ZAIKEN フェスタ, P9, 早稲田大学, 東京, 2022年10月6日.</p>
<p>大坪光希, 細井厚志, 川田宏之 「厚肉CFRP積層板の3点曲げ疲労特性評価及び破壊メカニズムの解明」 2022年度 第9回ZAIKEN フェスタ, P26, 早稲田大学, 東京, 2022年10月6日.</p>
<p>佐々春佳, シンジファン, 細井厚志, 北野 誠, 川田宏之 「高密度パルス電流印加による固執すべり帯成長の抑制とその評価」 2022年度 第9回ZAIKEN フェスタ, P25, 早稲田大学, 東京, 2022年10月6日.</p>

橋本拓馬, 島村佳伸, 藤井朋之, 細井厚志, 川田宏之 「超音波疲労試験機によるCFRP直交積層板の超高サイクル疲労特性の評価」 日本材料学会 第35回疲労シンポジウム, Paper No. 28 (4p) 沖縄北部雇用能力開発総合センター, 沖縄, 2022年10月20-21日.
永嶋大輝, 國友 晃, 川田宏之, 細井厚志 「乾式および湿式紡績法を用いたカーボンナノチューブ繊維の成形と高強度化」 日本機械学会 M & M 2022 材料力学カンファレンス, Paper No. OS1502 (5p), 弘前大学, 青森, 2022年9月26-28日.
スヘイル真那武, 國友 晃, 川田宏之, 細井厚志 「浮遊触媒法によって作成したCNT糸の機械的特性評価」 日本機械学会 M & M 2022 材料力学カンファレンス, Paper No. OS1503 (5p), 弘前大学, 青森, 2022年9月26-28日.
伊藤 亨, 川田宏之, 細井厚志 「分子動力学シミュレーションによるCNT糸強度発現メカニズムの解明」 日本機械学会 M & M 2022 材料力学カンファレンス, Paper No. OS1505 (5p), 弘前大学, 青森, 2022年9月26-28日.
立岩里菜, 三浦天風, 川田宏之, 細井厚志, 志水利彰, 小堀 啓 「乾式紡糸法で成型されたCNT糸の高周波電流特性と処理方法の関係」 日本機械学会 M & M 2022 材料力学カンファレンス, Paper No. OS0206 (5p), 弘前大学, 青森, 2022年9月26-28日.
島村佳伸, 川島大輝, 藤井朋之, 細井厚志, 川田宏之 「CFRP擬似等方性積層板の超高サイクル域における疲労損傷発生寿命の評価とその予測」 日本機械学会 M & M 2022 材料力学カンファレンス, Paper No. OS1625 (4p), 弘前大学, 青森, 2022年9月26-28日.

研究員 川原田 洋

H. Kawarada “Oxidized silicon terminated diamond FETs operated as deep normally-off without deteriorating drain current density” Hasselt Diamond Workshop 2023 - SBDD XXVII, Hasselt, Belgium, March 15-17, 2023 (Invited, March 15, 2023)
R. Nomoto, H. Sato, Y. H. Chang, H. Kawarada “Multi-Sensing Utilizing Common-Gate Ion-Sensitive FETs” Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture, Waseda Univ., Tokyo, Mar. 11, 2023 (Poster)
C. Wakabayashi, Y. Takano, M. Tachiki, S. Ooi, S. Arisawa, M. Sasagawa, H. Kawarada “Low Temperature Operation of 2DHG Diamond FETs with Superconducting Diamond Sources and Drains aiming at JoFET or SCFET operation” Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Waseda Univ., Tokyo, Mar. 11, 2023 (Poster)
K. Hayasaja, K. Kanehisa, M. Ueda, K. Kimura, S. Onoda, H. Kawarada “Highly concentrated NV ensembles produced by vacancy formation using transmission electron microscopy” Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Waseda Univ., Tokyo, Mar. 11, 2023 (Poster)
A. Takahashi, M. Arai, F. Asai, Y. Suzuki, A. Hiraiwa, H. Kawarada “2DHG diamond MOSFETs with multi-finger structure for gate width expansion and improved RF characteristics” Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Waseda Univ., Tokyo, Mar. 11, 2023 (Poster)
M. Ueda, K. Hayasaka, K. Kanehisa, Y. Takahashi, C. Wakabayashi, T. Kageura, H. Kawarada “Characterization of Ultra High-Concentration Nitrogen-doped CVD Diamond” Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Waseda Univ., Tokyo, Mar. 11, 2023 (Poster)
K. Ota, Y. Fu, K. Narita, C. Wakabayashi, A. Hiraiwa, H. Kawarada “Achievement of the first normally-off operation in vertical diamond MOSFETs using oxidized Si termination diamond channel” Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Waseda Univ., Tokyo, Mar. 11, 2023 (Poster)
K. Ota, Y. Fu, K. Narita, C. Wakabayashi, A. Hiraiwa, H. Kawarada “Normally-off operation in (001) Vertical Diamond MOSFET using Oxidized Si termination diamond channel” 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 27-Dec. 2, 2022 (Oral, Nov. 30, 2022)
K. Hayasaka, M. Ueda, K. Kanehisa, Y. Ueda, K. Otani, T. Tani, T. Kageura, S. Onoda, S. Kono, H. Kawarada “High-Density NV Ensemble Produced by Electron Irradiation of Ultra High-Concentration Nitrogen-doped CVD Diamond” 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov 27-Dec 2, 2022 (Oral, Nov. 29, 2022)

<p>A. Takahashi, M. Arai, F. Asai, Y. Suzuki, A. Hiraiwa, H. Kawarada “2DHG diamond MOSFETs with multi-finger structure for gate width expansion and improved RF characteristics” 2022 MRS Fall meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov 27-Dec 2, 2022 (Oral, Nov. 30, 2022)</p>
<p>R. Nomoto, H. Sato, Y. H. Chang, H. Kawarada “Proposal of A Common Gate Method Suitable for Multi Sensing Using Diamond Electrolyte Solution Gate FETs” 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 27-Dec. 2, 2022 (Oral, Nov. 28, 2022)</p>
<p>C. Wakabayashi, Y. Takahashi, T. Kageura, Y. Takano, M. Tachiki, S. Ooi, S. Arisawa, H. Kawarada “1.6K Operation of Diamond FETs with Superconducting Diamond Sources and Drains targeting JoFET or SCFET operation” 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov 27-Dec 2, 2022 (Oral, Nov. 30, 2022)</p>
<p>M. Ueda, K. Hayasaka, K. Kanehisa, Y. Takahashi, C. Wakabayashi, T. Kageura, H. Kawarada “Ultra High-Concentration Nitrogen-doped CVD Diamond with Highest Crystallinity” 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov 27-Dec 2, 2022 (Poster, Nov. 29, 2022) (Best Student Poster Award)</p>
<p>K. Hayasaka, M. Ueda, K. Kanehisa, T. Tanii, S. Onoda, S. Enemoto, S. Kono, H. Kawarada “High-Density NV Centers of Ultra High-Concentration Nitrogen-doped CVD Diamond Using Vacancies Created by Transmission Electron Microscope” The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Senri Life Science Center, Osaka, Japan, Oct. 25, 2022 (Poster)</p>
<p>K. Ota, Y. Fu, K. Narita, C. Wakabayashi, A. Hiraiwa, H. Kawarada “Achievement of the first Normally-off operation in Vertical Diamond MOSFETs using Oxidized Si termination diamond channel” The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Senri Life Science Center, Osaka, Japan, Oct. 25, 2022 (Poster)</p>
<p>H. Sato, K. Masadome, L. Nomoto, Y. H. Chang, H. Kawarada “Seawater Wireless Communication in Pipe filled with Seawater Mediated by Ions in Electrolyte Solutions by utilizing Diamond Solution Gate FET” The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Senri Life Science Center, Osaka, Japan, Oct. 25, 2022 (Poster)</p>
<p>F. Asai, M. Arai, A. Takahashi, Y. Suzuki, A. Hiraiwa, H. Kawarada “Multi-finger 2DHG diamond MOSFETs with air-bridge structure for gate width expansion and improved RF characteristics” The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Senri Life Science Center, Osaka, Japan, Oct. 25, 2022 (Poster)</p>
<p>R. Nomoto, H. Sato, Y. H. Chang, H. Kawarada “Multi-Sensing Using Ion-Sensitive FETs by Common-Gate Method” The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Senri Life Science Center, Osaka, Japan, Oct. 25, 2022 (Poster)</p>
<p>H. Kawarada, Y. Takahashi, C. Wakabayashi, M. Tachiki, S. Ooi, S. Arisawa, Y. Takano “Diamond superconductivity for Josephson junction, SQUID and FET application” 2022 JSPS 146th Committee International Symposium on Superconductor Electronics, 15th Superconducting SFQ VLSI Workshop, 4th Workshop on Quantum and Classical Cryogenic Devices, Circuits, and Systems, Kyoto Research Park (Kyoto), Japan, Sept. 28- 30, 2022 (Invited, Sept. 29, 2022)</p>
<p>C. Wakabayashi, Y. Takahashi, T. Kageura, Y. Takano, M. Tachiki, S. Ooi, S. Arisawa, H. Kawarada “Low Temperature Operation of 2DHG Diamond FETs with Superconducting Diamond Sources and Drains aiming at JoFET or SCFET operation” 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2022), Sept. 26-29, 2022 (Online-Oral, Sep. 27, 2022)</p>
<p>M. Ueda, K. Hayasaka, K. Kanehisa, Y. Takahashi, C. Wakabayashi, T. Kageura, H. Kawarada “Characterization of Ultra High-Concentration Nitrogen-doped CVD Diamond” 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2022), Sept. 26-29, 2022 (Online-Oral, Sep. 27, 2022)</p>
<p>A. Takahashi, M. Arai, Y. Suzuki, F. Asai, A. Hiraiwa, M. Tsuru, Y. Yamaguchi, Y. Komatsuzaki, K. Kudara, H. Kawarada “2DHG diamond MOSFETs with multi-finger structure for gate width expansion and improved RF characteristics” 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2022), Sept. 26-29, 2022 (Online-Oral, Sep. 28, 2022)</p>
<p>H. Kawarada “Oxidized Si terminated (C-Si-O) diamond and ultra highly boron doped diamond for industrial device application” NDNC 2022, Kanazawa, Japan, Jun. 6-9, 2022. (Invited, Jun. 8, 2022)</p>
<p>H. Kawarada “Vertical Diamond p-FETs with Normally-Off Operation for Complementary High Power and High Speed Inverters” 2022 MRS Spring Meeting & Exhibit, Hawaii, USA, May. 8-13, 2022. (Invited, May. 10, 2022)</p>

<p>浅野雄大, 早坂京祐, 上田真由, 木村晃介, 金久京太郎, 蔭浦泰資, 谷井孝至, 小野田 忍, 榎本心平, 河野省三, 川原田 洋 “高濃度窒素ドーピングCVDダイヤモンドへの電子照射による高濃度NVアンサンブルの作製” 第70回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (上智大学 四谷キャンパス (東京)+オンライン), 2023年 3月15日-18日 (口頭, 2023年 3月16日)</p>
<p>竹内雅治, 若林千幸, 太田康介, 成田憲人, 蔭浦泰資, 高野義彦, 立木 実, 大井修一, 有沢俊一, 川原田 洋 “C-Si-Oチャンネルと超伝導ソースドレインを用いたダイヤモンドクライオMOSFETの極低温環境下における動作” 第70回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (上智大学 四谷キャンパス (東京)+オンライン), 2023年 3月15日-18日 (口頭, 2022年 3月16日)</p>
<p>成田憲人, 太田康介, 付 裕, 若林千幸, 平岩 篤, 川原田 洋 “高出力高速相補型インバータ実現に向けたC-Si-O側壁チャンネルを用いたノーマリーオフ縦型ダイヤモンドMOSFETの開発” 第70回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (上智大学 四谷キャンパス (東京)+オンライン), 2023年 3月15日-18日 (口頭, 2023年 3月16日)</p>
<p>賈 学テイ, 高橋 輝, Fu Yu, 浅井風雅, 太田康介, 平岩 篤, 川原田 洋 “C-Si-OチャンネルノーマリーオフダイヤモンドMOSFETの高周波動作特性” 第70回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (上智大学 四谷キャンパス (東京)+オンライン), 2023年 3月15日-18日 (口頭, 2023年 3月16日)</p>
<p>川原田 洋 “ダイヤモンド・パワー高周波FET開発状況と今後の展望” 2023年信学会 総合大会, ウルトラワイドバンドギャップ半導体トランジスタの最前線 (電子デバイス研専), ハイブリッド開催 (芝浦工業大学 大宮キャンパス+オンライン), 2023年 3月7日-10日, (招待講演, 2023年 3月9日)</p>
<p>川原田 洋, 佐藤弘隆, 野本玲於奈, 正留康太 “塩水の電気伝導性に着目した海水通信” 電子情報通信学会 コミュニケーションシステム研究会 (CS), ハイブリッド開催 (北九州国際会議場 (福岡)+オンライン), 2023年 3月1日-2日 (特別招待講演, 3月2日)</p>
<p>佐藤弘隆, 正留康太, 野本玲於奈, 川原田 洋 “海水のイオン導電性を利用した海中無線通信～海水管, 漁業用いけす内のワイヤレスリアルタイムモニタリングが可能に～” 第22回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議, 東京ビッグサイト (東京), 2023年 2月1日-3日 (ポスター, 2023年 2月1日-3日)</p>
<p>川原田 洋 “ダイヤモンドFET研究とプラズマプロセス” JSPS日本学術振興会 プラズマ材料科学第153委員会 第161回研究会「プラズマ千夜一夜物語: プラズマ材料科学分野の歴史と将来展望」, TKPガーデンシティ PREMIUM京橋ホール (東京), 2023年 1月27日 (招待講演)</p>
<p>川原田 洋 “C-Si-O終端チャンネル縦型ダイヤモンドパワー MOSFET” 応用物理学会 先進パワー半導体分科会 第9回講演会, 福岡国際会議場, 2022年12月20日-21日 (招待講演, 12月21日)</p>
<p>浅野雄大, 早坂京祐, 上田真由, 金久京太郎, 蔭浦泰資, 谷井孝至, 小野田 忍, 榎本心平, 河野省三, 川原田 洋 “高濃度窒素ドーピング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36回ダイヤモンドシンポジウム, 慶應義塾大学 矢上キャンパス (神奈川) (11月18日のみオンライン開催), 2022年 11月16日-18日 (口頭, 2022年11月16日)</p>
<p>成田憲人, 太田康介, 付 裕, 若林千幸, 平岩 篤, 川原田 洋 “C-Si-O側壁チャンネルによる縦型ダイヤモンドMOSFETのノーマリーオフ動作” 第36回ダイヤモンドシンポジウム, 慶應義塾大学 矢上キャンパス (神奈川) (11月18日のみオンライン開催), 2022年 11月16日-18日 (口頭)</p>
<p>竹内雅治, 若林千幸, 高橋泰裕, 太田康介, 蔭浦泰資, 高野義彦, 立木 実, 大井修一, 有沢俊一, 川原田 洋 “近接効果型の超伝導ダイヤモンドFET実現に向けた極低温 (1.6 K) 動作検証” 第36回ダイヤモンドシンポジウム, 慶應義塾大学 矢上キャンパス (神奈川) (11月18日のみオンライン開催), 2022年 11月16日-18日 (口頭, 2022年11月17日)</p>
<p>長 幸宏, 荒井雅一, 高橋 輝, 浅井風雅, 鈴木優紀子, 平岩 篤, 川原田 洋 “エアブリッジマルチフィンガー構造を有するダイヤモンドMOSFETsによるゲート幅拡大時の高周波特性劣化の大幅な抑制” 第36回ダイヤモンドシンポジウム, 慶應義塾大学 矢上キャンパス (神奈川) (11月18日のみオンライン開催) (口頭, 11月17日)</p>

橋本裕太郎, 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 “稜線伝導構造による単結晶ダイヤモンドジョセフソン接合の微細化とSQUID動作” 第36回ダイヤモンドシンポジウム, 慶應義塾大学 矢上キャンパス (神奈川) (11月18日のみオンライン開催) (ポスター, 11月18日)
太田康介, 付 裕, 成田憲人, 若林千幸, 平岩 篤, 川原田 洋 “C-Si-O 側壁チャネルを有した縦型ダイヤモンドMOSFETのノーマリーオフ動作達成” 第9回ZAIKEN Festa, 早稲田大学 各務記念材料技術研究所 (東京), 2022年10月6日 (ポスター, 2022年10月6日, 最優秀賞受賞)
早坂京祐, 上田真由, 浅野雄大, 金久京太郎, 木村晃介, 谷井孝至, 小野田 忍, 榎本心平, 河野省三, 川原田 洋 “超高濃度窒素ドーブCVDダイヤモンドに作製した高濃度NVセンター” 第9回ZAIKEN Festa, 早稲田大学 各務記念材料技術研究所 (東京), 2022年10月6日 (ポスター, 2022年10月6日, 優秀賞受賞)
Xuezhen Jia, 鈴木優紀子, 出口祐靖, 浅井風雅, 高橋 輝, 太田康介, 平岩 篤, 金子純一, 川原田 洋 “P++ソース・ドレイン層を導入した2DHGダイヤモンドMOSFETsの放射線照射効果” 第83回応用物理学会 秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス (宮城), 2022年9月20日-23日 (口頭, 2022年9月23日)
成田憲人, 太田康介, 付 裕, 若林千幸, 平岩 篤, 川原田 洋 “C-Si-O 側壁チャネルによる縦型ダイヤモンドMOSFETのノーマリーオフ動作” 第83回応用物理学会 秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス (宮城), 2022年9月20日-23日 (口頭, 2022年9月23日)
竹内雅治, 若林千幸, 高橋泰裕, 太田康介, 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・ドレイン間のチャネル微細化と極低温 (1.6K) でのドレイン電流変調” 第83回応用物理学会 秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス (宮城), (口頭, 2022年9月23日)
浅野雄大, 早坂京祐, 上田真由, 金久京太郎, 蔭浦泰資, 谷井孝至, 小野田 忍, 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83回応用物理学会 秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス (宮城), 2022年9月20日-23日 (口頭, 2022年9月23日)
橋本裕太郎, 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 “稜線伝導構造ジョセフソン接合によるダイヤモンドSQUIDの作製” 第83回応用物理学会 秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス (宮城), 2022年9月20日-23日 (口頭, 2022年9月23日)
高橋 輝, 長 幸宏, 荒井雅一, 浅井風雅, 平岩 篤, 川原田 洋 “マルチフィンガー構造の導入による2DHGダイヤモンドMOSFETsのゲート幅拡大と高周波特性の改善” 第83回応用物理学会 秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス (宮城), 2022年9月21日-23日 (口頭, 2022年9月23日)
正留康太, 佐藤弘隆, 野本玲於奈, 張 育豪, 川原田 洋 “電解質溶液内のイオンを媒介とする海水パイプ中の無線通信” 電子情報通信学会 2022年ソサイエティ大会 通信ソサイエティ, オンライン開催, 2022年9月6日-9日 (口頭, 2022年9月7日)

研究員 小林 正和

蘇 楠, 坪井海人, 小林昇太郎, 杉本昂大, 小林正和 MBE成長させたSnTe薄膜の表面状態および電気伝導特性の評価 2-051, 令和4年電気学会全国大会 2022年3月21日~23日 オンライン開催
小林昇太郎, 川島勇人, 杉本昂大, 池田 匠, 坪井海人, 小林正和 サファイアナノファセット面のサイズがZnTe (110) 薄膜の結晶性に与える効果 25p-D113-1, 第69回応用物理学会 春季学術講演会 (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
大崎光輝, 寺内 和, 朴 建昱, 小林正和 p-AgGaTe ₂ 太陽電池/Mo電極界面におけるMo-Te化合物の抑制 25p-D113-4, 第69回応用物理学会 春季学術講演会 (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
坪井海人, 蘇 楠, 小林昇太郎, 杉本昂大, 小林正和 MBE成長SnTe薄膜のシングルドメイン化 25p-D113-5, 第69回応用物理学会 春季学術講演会 (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

K. Tsuboi, N. Su, S. Kobayashi, K. Sugimoto, and M. Kobayashi MBE growth of Tin-Telluride thin films on (001) GaAs substrates QT05.04, 2022 MRS Spring Meeting & Exhibit, Honolulu Hawaii May 8-13
S. Nan, K. Tsuboi, S. Kobayashi, K. Sugimoto, M. Kobayashi Surface morphology and electronic properties of SnTe films prepared by molecular beam epitaxy P2.34, Compound Semiconductor Week 2022, June 1st to 3rd, 2022, Ann-Arbor, Michigan
S. Kobayashi, K. Sugimoto, H. Kawashima, N. Su, M. Kobayashi The nanofacet size tuning for the crystal quality improvement of MBE grown ZnTe (110) thin films formed on Sapphire substrates Thu 19-1100, 2022 International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Sheffield, UK, Sept 4-Sept. 9, 2022
小林昇太郎, 川島勇人, 杉本昂大, 蘇 楠, 小林正和 サファイア基板上 ZnTe (110) 薄膜の高品質化に向けた多サイクルの核形成プロセス導入 22a-B102-2, 第83回応用物理学会 秋季学術講演会 (東北大学 川内北キャンパス), 2022年9月20日~23日
蘇 楠, 小林昇太郎, 小林正和 MBE成長SnTe薄膜のZnTe層の導入による結晶性と表面状態の改善 22a-B102-3, 第83回応用物理学会 秋季学術講演会 (東北大学 川内北キャンパス), 2022年9月20日~23日
S. Nan, K. Tsuboi, S. Kobayashi, K. Sugimoto and M. Kobayashi Crystallographic and Electrical Property Improvement of MBE Grown SnTe Films by Introducing ZnTe Buffer Layers EQ04.07.04, 2022 Fall Meeting & Exhibit of Materials Research Society, Boston, MA, Nov. 27 th – Dec. 2nd, 2022

研究員 下嶋 敦

自己組織化を利用したシロキサン系自己修復材料の創製 粉体粉末冶金協会 2022年度春季大会 (第129回講演大会), 2022.05.25, 招待
Utilization of cage siloxanes for titanium-containing siloxane-based catalysts with unique Ti sites The 20th International Zeolite Conference, 2022.07.04, 一般
不完全縮合型POSSを用いた二核Tiサイトを有するチタノシロキサン系化合物の合成 日本ゾルゲル学会 第20回討論会, 2022.07.15, 一般
Design of Self-healing Siloxane-based Nanomaterials The International Sol-Gel Conference 2022, 2022.07.26, 招待
Synthesis of Nanoporous Titanosiloxane Materials for Oxidation Catalysis Using Cage Siloxane as a Building Block The international Sol-Gel Conference 2022, 2022.07.26, 一般
Preparation of nanoporous materials containing cage germoxanes with exchangeable organoammonium cations The international Sol-Gel Conference 2022, 2022.07.26, 一般
層状オクトシリケート層間のジクロロジメチルスズによる修飾 第65回粘土科学討論会, 2022.09.08, 一般
ラポナイト層端面のアルコキシシリル化とポリジメチルシロキサンによる修飾 第65回粘土科学討論会, 2022.09.08, 一般
ニオブ酸リチウムナノ多孔体の合成と圧電触媒への応用 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム, 2022.09.15, 一般
ブロックコポリマーを用いた有機シロキサン系ナノ構造体薄膜の作製と自己修復特性 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム, 2022.09.15, 一般
界面活性剤ミセルの表面構造を転写したシリカナノパターンの精密制御 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム, 2022.09.15, 一般
有機シリル基を修飾した二重六員環シロキサンの架橋によるナノ多孔体の作製 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム, 2022.09.15, 一般
Ti-OH基を有するチタノシロキサン化合物の合成とその触媒特性 第130回触媒討論会, 2022.09.26, 一般
ラポナイト層端面のアルコキシシリル化とポリジメチルシロキサンによる修飾 第9回 ZAIKEN Festa, 2022.10.06, 一般

ニオブ酸リチウムナノ多孔体の合成と圧電触媒への展開 第9回 ZAIKEN Festa, 2022.10.06, 一般
Cage Germoxanes as Selectively Removable Building Blocks for Construction of Nanoporous Materials International Symposium on Porous Materials 2022, 2022.10.13, 一般
Self-healing lamellar organosiloxane-block copolymer thin films The 8th Asian Silicon Symposium (ASiS8), 2022.10.28, 一般
Preparation of Organosiloxane Elastomers with Ordered Nanopores The 8th Asian Silicon Symposium (ASiS8), 2022.10.28, 一般
Controlled Synthesis of Ordered Nanoporous Organosiloxane Materials with Unique Structures The 8th Asian Silicon Symposium (ASiS8), 2022.10.30, 招待
フッ化物イオンを包接したかご型ゲルモキサンを用いたナノ多孔体およびイオン液体の作製 第41回無機高分子研究討論会, 2022.11.17, 一般
メソポーラスシリカナノ粒子を架橋点として用いたシロキサン系エラストマーの作製 第41回無機高分子研究討論会, 2022.11.17, 一般
三次元規則的なナノ細孔を有する有機シロキサン系エラストマーの作製 第41回無機高分子研究討論会, 2022.11.17, 一般
Design of Nanostructured Siloxane-based Materials with Self-healing Functions Japan-US Workshop on Organic/Inorganic Hybrid Materials, 2022.11.30, 招待
Ti含有ゼオライトの触媒活性点をモデルとしたシロキサン系分子の合成 第38回ゼオライト研究発表会, 2022.12.02, 一般
多孔質酸化コバルトを結晶成長の足場としたメソポーラスゼオライト合成 第38回ゼオライト研究発表会, 2022.12.02, 一般
Controlled Synthesis of Ordered Organosiloxane Materials International Symposium on Chemistry & the 2 nd KYUTECH-KKU International Symposium, 2022.12.09, 招待
Synthesis of Cross-Linked Networks Composed of Anionic Cage Germoxanes and Various Counter Organoammonium Cations The 5th International Conference on Nanospace Materials (ICNM2022), 2022.12.12, 一般
Preparation of stannosilicates by grafting organotin species on layered silicate The 5th International Conference on Nanospace Materials (ICNM2022), 2022.12.12, 一般
Crystallization of Silicalite-1 within the Three-dimensionally Ordered Nanoporous Cobalt Oxides The 5th International Conference on Nanospace Materials (ICNM2022), 2022.12.13, 一般
Design of Layered Organosiloxane Films with a Crack Healing Ability The 5th International Conference on Nanospace Materials (ICNM2022), 2022.12.13, 招待
酢酸存在下で合成した低結晶性層状酸化マンガンのホランダイト型構造への低温固相転移 第61回セラミックス基礎科学討論会, 2023.01.07, 一般
Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Zeolites using Three-Dimensionally Ordered Nanoporous Cobalt Oxides as Scaffolds 5th Euro-Asia Zeolite Conference, 2023.02.06, 一般
Synthesis of titanium-containing siloxane-based catalysts using cage siloxane; porous materials and model compounds 5th Euro-Asia Zeolite Conference, 2023.02.06, 一般
Synthesis of silicalite-1 inside ordered nanoporous metal oxides 5th Euro-Asia Zeolite Conference, 2023.02.06, 一般
シリカ系無機有機ハイブリッドの精密構造制御と機能創出 第8回未来材料セミナー, 2023.02.09, 招待
細孔径を制御したナノ多孔質酸化インジウムスズの合成と熱伝導率の調査 日本セラミックス協会 2023年年会, 2023.03.10, 一般
ナノ多孔質酸化鉄を鋳型とした鉄含有メソポーラスゼオライトの作製 日本化学会 第103春季年会, 2023.03.23, 一般

シリカー界面活性剤複合体のメソ構造制御によるシリカナノファイバーの合成
日本化学会 第103春季年会, 2023.03.23, 一般

研究員 菅原 義之

リン系カップリング剤により表面修飾したアルミナナノ粒子を添加した潤滑油の潤滑性能に与える末端官能基の影響
日本トライボロジー学会 トライボロジー会議2022 春 東京, 2022.5.24, 一般

Surface modification of hexaniobate nanosheets with MoC nanoparticles toward photocatalytic application
粉体粉末冶金協会 2022年度春季大会(第129回講演大会), 2022.5.25, 一般

Effect of lateral size on surfactant behavior of Janus nanosheets prepared from layered hexaniobate via regioselective interlayer surface modification
粉体粉末冶金協会 2022年度春季大会(第129回講演大会), 2022.5.25, 一般

Hybrid materials based on TiS_2 and graphene oxide (GO) nanosheets for possible electrochemical applications
粉体粉末冶金協会 2022年度春季大会(第129回講演大会), 2022.5.25, 一般

材料の科学(無機固体材料の化学結合と構造を中心に)
粉体粉末冶金協会 粉末冶金入門講座II, 2022.7.14, 招待

Preparation of organically-modified nanosheets and their functions
11th Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium, 2022.8.12, Invited

二次元界面活性剤を用いたエマルション界面における On water reaction
高分子学会 第71回高分子討論会, 2022.9.6, 一般

層状六ニオブ酸塩を用いた蛍光発光可能なマヌナノシートの作製と基板上での選択的吸着によるイメージングの基礎検討
日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム, 2022.9.14, 一般

有機化学的手法を利用した有機-無機ハイブリッド材料の作製とその機能
日本セラミックス協会関西支部 2022年度支部セミナー, 2022.11.16, 招待

非イオン性界面活性剤の相形成における酸化グラフェンの影響
高分子学会 第41回無機高分子研究討論会, 2022.11.17, 一般

Preparation of Janus-type Surface-modified Niobate Nanosheets
International Conference on Materials Science and Engineering, 2022.12.8, Invited

Preparation of Janus-type Surface-modified Niobate Nanosheets
WPI-MANA International Symposium 2022 - Frontier of Materials Nanoarchitectonics -, 2022.12.9, Invited

リチウムイオン伝導性ポリマーを用いた有機無機ハイブリッド固体電解質の作製
日本セラミックス協会 第61回セラミックス基礎科学討論会, 2023.1.7, 一般

Preparation of functional nanosheets via controlled interlayer surface modification and subsequent exfoliation
47th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC2023), 2023.1.25, general

ニオブ酸ナノシートの表面修飾技術の開発と機能材料への展開
広島大学先進理工系科学研究科設立記念ポストシンポジウム「界面, ナノ材料の構造制御による新規材料創出」, 2023.3.15, 招待

窒素元素を側鎖に有した高分子を表面修飾したアルミナナノ粒子添加剤の潤滑性能に与える影響
日本化学会 第103春季年会, 2023.3.22, 一般

研究員 鈴木 進補

空引した極細ステンレス鋼管の内外面における凹凸形成過程
第73回塑性加工連合講演会, 2022/11/18. 一般

不純物Sb含有Ni基単結晶超合金TMS-238のCaOのつぼ溶解による耐酸化性向上
第50回日本ガスタービン学会 定期講演会, 2022/10/12. 一般

1.5GPa級焼戻しマルテンサイト鋼板への水素侵入によるポイド成長
2022年度 第9回ZAIKEN Festa, 2022/10/6. 一般

Effect of Ca addition on the oxidation resistance of Ni-base superalloys EuroSuperalloys 2022, 2022/9/20. 一般
Stabilization Mechanism of Aluminum Foam with Arrays of Primary Crystals and Cell Wall Structure CellMAT2022, 2022/10/13. 一般
Predicting formation of deformation band via path search in porous metals with unidirectional pores CellMAT2022, 2022/10/13. 一般
Hetero-3D用ヘテロ凝固核TiC添加Ti6Al4V静電浮遊炉実験試料の3次元結晶粒分布の解明 軽金属学会関東支部 第8回若手ポスター発表会, 2022/9/17. 一般
蛍光X線分析を用いた液体金属のin-situ拡散係数測定の影響要因解析 第34回日本マイクログラビティ応用学会 学術講演会, 2022/9/15. 一般
ISSソーレ係数測定実験における定常状態のみを用いた干渉縞解析手法 日本マイクログラビティ応用学会 第34回学術講演会 (JASMAC-34), 2022/9/15. 一般
Hetero-3Dの静電浮遊実験における加熱条件がTi6Al4V中のヘテロ凝固核TiCに及ぼす影響 日本マイクログラビティ応用学会 第34回学術講演会, 2022/9/14. 奨励賞 一般
Hetero-3D用TiC添加Ti6Al4V中の気泡発生を抑制する試料作製 日本マイクログラビティ応用学会 第34回学術講演会, 2022/9/14. 優秀賞 一般
シアーセル法を用いた液体Al中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34回学術講演会, 2022/9/14. 敢闘賞 一般
ISSにおけるSoret効果を利用した拡散係数測定の解析手法の精度評価 日本マイクログラビティ応用学会 第34回学術講演会, 2022/9/14. 奨励賞 一般
ヘテロ凝固核による金属凝固挙動への影響解明を目的としたISS-ELF利用実験 Hetero-3D 日本マイクログラビティ応用学会 第34回学術講演会, 2022/9/14. 一般
Establishment of prediction formulas for impurity diffusion coefficients in liquid metals 18 th Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL 2022, 2022/06/30. 招待
Velocity of the solution tolerated to accurately measure Soret coefficients 18 th Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL 2022, 2022/06/30. 一般
発泡アルミニウム模擬体におけるセル壁の安定化プロセスの解明 軽金属学会 第142回春期大会, 2022/5/28. 一般
方向性気孔を有するポーラスアルミニウム合金の高速圧縮過程における圧縮応力変化要因の解明 軽金属学会 第142回春期大会, 2022/5/28. 一般

研究員 多辺 由佳

Y. Tabe "Rotation of Chiral LC Droplets Embedded in Lipid Monolayers Driven by Gas Flow" 28 th International Liquid Crystal Conference, online, July 24-29, 2022 (Invited)
Y. Tabe "Rigid Rotation of Cholesteric Droplets Coexisting with Their Isotropic Phase Driven by Thermomechanical Coupling" OLC2021 Satellite Workshop 2022, Okinawa, September 25-30, 2022 (Invited)
Y. Tabe "Rigid-body Rotation of Cholesteric Droplets Driven by Heat Flux" 25 th Anniversary Symposium of German-Japanese Joint Research Project on Nonequilibrium Statistical Physics Perspectives for Future Collaboration, Kyoto, October 12-14, 2022 (Invited)
嶋田裕大, 多辺由佳 "nCB-EBBA混合液晶における高秩序相発現機構" 日本液晶学会討論会, オンライン, 2022年9月14日, 若葉賞受賞

研究員 平田 秋彦

Zr ₈₀ Pt ₂₀ 合金における液体からのガラス形成過程での局所構造変化 日本金属学会 第172回春期講演大会, 2023. 3. 7
微量Ptを添加したZr-Cu金属ガラスの準結晶形成と局所構造 日本金属学会 第172回春期講演大会, 2023. 3. 7
第一原理計算によるねじれたL1 ₀ -FePd/グラフェン界面におけるXASおよびXMCDスペクトルの解釈 第83回応用物理学会 秋季講演会, 2022. 9. 21
化学結合ネットワーク中のリングに基づくガラスの構造秩序の解析 第70回応用物理学会 春季講演会, 2023. 3. 16
Medium-range order in amorphous materials Hierarchical Structure of Materials 2023, 2023. 3. 17, 招待
Local structural change during glass formation of a Zr ₈₀ Pt ₂₀ alloy Hierarchical Structure of Materials 2023, 2023. 3. 17
Quasicrystal formation and local structures of a Zr ₇₀ Cu ₂₉ Pt ₁ metallic glass Hierarchical Structure of Materials 2023, 2023. 3. 17
Effects of interatomic potentials on glass formation Hierarchical Structure of Materials 2023, 2023. 3. 17
Nanoscale structural inhomogeneity of amorphous Li ₂ Si ₂ O ₅ Hierarchical Structure of Materials 2023, 2023. 3. 17

研究員 細井 厚志

Fatigue properties and fatigue life prediction of Carbon Fiber Reinforced Foam International Conference on Materials & Processing 2022 (ICM&P2022), 2022. 11. 8, 一般
Fatigue limit evaluation of 90° unidirectional CFRP laminates in very high-cycle fatigue and free volume measurement of matrix using positron microscopy International Conference on Materials & Processing 2022 (ICM&P2022), 2022. 11. 8, 一般
Stress and energy release rate analysis of cross-ply laminates with transverse cracks in ultrasonic fatigue test 17th Asia-Pacific Conference on Failure and Strength and 13th Conference on Structural Integrity and Failure (APCFS&SIF2022), 2022. 12. 7, 一般
Suppression of persistent slip band growth in polycrystalline copper by applying high-density electropulsing and its evaluation 17th Asia-Pacific Conference on Failure and Strength and 13th Conference on Structural Integrity and Failure (APCFS&SIF2022), 2022. 12. 6, 一般
Evaluation of fatigue crack closure phenomena in steel by applying high-density pulse current 17th Asia-Pacific Conference on Failure and Strength and 13th Conference on Structural Integrity and Failure (APCFS&SIF2022), 2022. 12. 6, 一般
Trial of a spinning method to control the cross-sectional shape and investigation of dimensional effects of carbon nanotube yarns Proceedings of 25th International Conference on Composite Structures, 2022. 7. 19, 一般
Effect of nanostructures fabricated on aluminum alloy on mode I fracture toughness in dissimilar joints of carbon fiber reinforced thermoplastics and aluminum alloy Proceedings of 25th International Conference on Composite Structures, 2022. 7. 19, 一般
固執すべり帯の成長抑制におけるパルス電流密度の影響 日本機械学会 関東支部 第29期総会, 2023. 3. 17, 一般
昇降温膜沸騰法によって作製されたSiC/SiC複合材料の内部構造及び機械的特性の評価 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14) 2023. 3. 14, 一般
高強度なCNT糸の作製に向けたCNTの紡績条件及び機械的特性評価 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14) 2023. 3. 14, 一般

MXeneとBNNSナノシートでドーピングした多層P (VDF-CTFE)/PVDFナノコンポジットに基づく高性能静電コンデンサ 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14) 2023. 3. 14, 一般
分子動力学シミュレーションによるCNT糸強度発現メカニズムの解明 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14) 2023. 3. 14, 一般
厚肉擬似等方CFRP積層板の3点曲げ疲労特性に及ぼす支点間距離/厚さ比の影響の評価 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14) 2023. 3. 14, 一般
長期海水浸漬させた平織CFRP積層板の深層ニューラルネットワークによる疲労寿命予測 第14回日本複合材料会議 (JCCM-14) 2023. 3. 14, 一般
熱残留応力を考慮したJ積分による異種材料の層間破壊靱性評価法の提案 66th FRP CON-EX 2022, 2022. 10. 13, 一般
高密度化処理による乾式紡糸CNT糸高強度化に向けた高分子ポリマーの検討 66th FRP CON-EX 2022, 2022. 10. 13, 一般
太径炭素繊維を用いた一方向CFRPの静的圧縮強度特性とそのメカニズム 66th FRP CON-EX 2022, 2022. 10. 13, 一般
PEEKおよびPTFE複合材料の温度依存性評価 2022年度 第9回ZAIKENフェスタ, 2022. 10. 6, 一般
厚肉CFRP積層板の3点曲げ疲労特性評価及び破壊メカニズムの解明 2022年度 第9回ZAIKENフェスタ, 2022. 10. 6, 一般
高密度パルス電流印加による固執すべり帯成長の抑制とその評価 2022年度 第9回ZAIKENフェスタ, 2022. 10. 6, 一般
超音波疲労試験機によるCFRP直交積層板の超高サイクル疲労特性の評価 日本材料学会 第35回疲労シンポジウム, 2022. 10. 20, 一般
CFRP擬似等方性積層板の超高サイクル域における疲労損傷発生寿命の評価とその予測 日本機械学会 M&M 2022 材料力学カンファレンス, 2022. 9. 26, 一般

研究員 柳谷 隆彦

T. Yanagitani "GHz frequency switchable BAW filter applications of ferroelectric ScAlN and MgZnO thin films" 2022 US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics
S. Kuninobu, N. Ishi and T. Yanagitani "Bulk ScAlN Plate Ultrasonic Transducer in the 10 MHz Range" 2022 US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics
K. Nakamura, Y. Koike, Y. Sato and T. Yanagitani "Fingerprint imaging using GHz PbTiO ₃ epitaxial thin film ultrasonic transducer" 2022 US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics
Y. Shimizu and T. Yanagitani "Mechanical Q factor extraction of sputter-grown Pb (Zr _x Ti _{1-x}) O ₃ epitaxial thin films without removing substrate" 2022 US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics
Y. Shimizu and T. Yanagitani "Evaluation of mechanical Q factor of sputter-grown Pb (Zr _x Ti _{1-x}) O ₃ epitaxial films without removing substrate" IEEE IUS 2022
Y. Shimizu and T. Yanagitani "Fabrication of high k_t^2 and k_{35}^2 Sc _{0.4} Al _{0.6} N thin films by RF magnetron sputtering" IEEE IUS 2022
S. Kudo and T. Yanagitani "Sputter epitaxial (1012) LiNbO ₃ film / (1120) AZO / (1012) Al ₂ O ₃ shear mode thin film resonators" IEEE IUS 2022

S. Kudo, K. Ekida, J. Jia and T. Yanagitani "IBAD c-axis parallel ZnO piezoelectric film stack? for gyroscope applications" IEEE IUS 2022
S. Li, J. Jia, N. Iwata and T. Yanagitani "Experimental and theoretical investigation of enhanced electromechanical properties in YbAlN and YbGaN films" IEEE IUS 2022
N. Ishii, S. Kobayashi and T. Yanagitani "GHz electromechanical coupling hysteresis curves for ferroelectric" IEEE IUS 2022
N. Ishii and T. Yanagitani "Polarization inverted 2 layer ScAlN thin film resonator fabricated by applying external electric field" IEEE IUS 2022
Y. Koike, Y. Sato and T. Yanagitani "Epitaxial PbTiO ₃ ultrasonic transducer for higher resolution of fingerprint imaging using GHz reflectometry of back side of substrate" IEEE IUS 2022
Y. Koike, R. Seki and T. Yanagitani "A piezoelectric gyroscope with tilted c-axis ScAlN thin-films" IEEE IUS 2022
S. Shibata, K. Izumi and T. Yanagitani "Transversal type BAW filter based on polarization-inverted ScAlN multilayers" IEEE IUS 2022
S. Shibata and T. Yanagitani "Power Durability Evaluation of Higher-order Mode Polarization-inverted ScAlN Thin Film Resonators" IEEE IUS 2022
S. Tokai and T. Yanagitani "Fabrication of epitaxial piezoelectric layer on acoustic Bragg reflector using epitaxial sacrificial layer" IEEE IUS 2022
Y. Shimano, S. Takayanagi and T. Yanagitani "Grow of O-polar and Zn polar ferroelectric MgZnO thin films controlled by sputtering geometry" IEEE IUS 2022
Y. Shimano, H. Kishi, S. Kudo and T. Yanagitani "Quasi-shear mode electromechanical coupling coefficient of c-axis tilted MgZnO thin films" IEEE IUS 2022
M. Suzuki, N. Ishii, K. Kondo, and T. Yanagitani "A method for evaluating sole mechanical properties of acoustic Bragg reflector by pulse echo technique in the GHz range" IEEE IUS 2022
M. Suzuki, Y. Shimizu and T. Yanagitani "Extracting Q factor of the piezoelectric thin films from film/high-Q substrate HBAR structure" IEEE IUS 2022
K. Nakamura, S. Kudo and T. Yanagitani "Improvement of electromechanical coupling coefficient of piezoelectric LiNbO ₃ by doping praseodymium" IEEE IUS 2022
S. Kudo, S. Tokai and T. Yanagitani "Epitaxial piezoelectric layer SMR fabricated using epitaxial sacrificial layer process" IEEE IC-MAM 2022
S. Kudo and T. Yanagitani "Thickness shear mode epitaxial (1012) LiNbO ₃ (1120) AZO / (1012) Al ₂ O ₃ BAW resonator" IEEE IC-MAM 2022
N. Ishii, and T. Yanagitani "A method to evaluate the mechanical transmission loss of the sole Bragg reflector by using GHz pulse echo technique" IEEE IC-MAM 2022

<p>Y. Koike, and T. Yanagitani "Fingerprint imaging in GHz using PbTiO₃ epitaxial piezoelectric thin films" IEEE IC-MAM 2022</p>
<p>石井直輝, 柳谷隆彦 「k_t^2 hysteresis curve of ferroelectric ScAlN thin film」 The 43rd Symposium on UltraSonic Electronics (USE2022)</p>
<p>工藤慎也, 柳谷隆彦 「Thickness shear mode BAW resonator based on epitaxial (10-12) LiNbO₃ (11-20) AZO/(10-12) Al₂O₃」 The 43rd Symposium on UltraSonic Electronics (USE2022)</p>
<p>岸 大貴, 柳谷隆彦 「Quasi-shear mode excitation of c-axis tilted MgZnO epitaxial thin film」 The 43rd Symposium on UltraSonic Electronics (USE2022)</p>
<p>鈴木基嗣, 石井直輝, 近藤圭太, 柳谷隆彦 「Extraction of mechanical reflectance of acoustic Bragg reflector by GHz pulse echo technique」 The 43rd Symposium on UltraSonic Electronics (USE2022)</p>
<p>清水祐樹, 柳谷隆彦 「Mechanical Q factor dependence on Zr/Ti ratio of sputter-grown PZT epitaxial thin films」 The 43rd Symposium on UltraSonic Electronics (USE2022)</p>
<p>國信聡太, 清水祐樹, 柳谷隆彦 「PZT エピタキシャル薄膜の Zr/Ti 比における機械的品質 Q_m の依存性」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>石井直輝, 小林 栞, 柳谷隆彦 「ウルツ鉱型強誘電体薄膜における GHz 帯 k_t^2-E ヒステリシス特性」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>関 峻, 清水祐樹, 柳谷隆彦 「基板付きの圧電薄膜と自立構造の圧電薄膜に対する各種 k_t^2 値評価法の比較」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>内田拓希, 清水祐樹, 鈴木基嗣, 高柳真司, 柳谷隆彦 「20% を超える高い k_t^2 値の c 軸配向 Sc_{0.4}Al_{0.6}N 薄膜および高い k_{35}^2 値の c 軸傾斜配向 Sc_{0.4}Al_{0.6}N 薄膜」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>柴田真之, 柳谷隆彦 「耐電圧性向上を目的とした分極反転 ScAlN 薄膜ブラッグ反射共振子」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>岸 大貴, 柳谷隆彦 「c 軸 10° 傾斜配向 ZnO エピタキシャル薄膜の成長と擬似横波励振特性」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>工藤慎也, 柳谷隆彦 「(10-12) LiNbO₃ スパッタエビ薄膜の GHz 帯擬似横波励振特性」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>島野耀康, 高柳真司, 柳谷隆彦 「分極反転多層デバイスに向けた極性制御 MgZnO 圧電薄膜の作製」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>浴田航平, 大森 拳, 工藤慎也, 柳谷隆彦 「(100) AgNbO₃ エピタキシャル薄膜/(100) STO 基板の GHz 帯超音波励振特性」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>鈴木基嗣, 石井直輝, 近藤圭太, 柳谷隆彦 「GHz 帯パルスエコー法による音響多層膜単体の機械特性評価」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>
<p>清水祐樹, 柳谷隆彦 「基板付き薄膜構造からの圧電薄膜の Q 値抽出における横方向伝搬の影響」 第83回応用物理学会 秋季学術講演会</p>

<p>島野耀康, 岸 大貴, 工藤慎也, 柳谷隆彦 「c軸傾斜MgZnO薄膜における擬似横波励振特性」 日本音響学会 第148回</p>
<p>岸 大貴, 柳谷隆彦 「c軸10°傾斜配向ZnOエピタキシャル薄膜における擬似横波励振特性」 日本音響学会 第148回</p>
<p>工藤慎也, 柳谷隆彦 「(10-12) LiNbO₃エピタキシャル薄膜/(10-12) Al₂O₃基板のGHz帯向け擬似横波励振特性」 日本音響学会 第148回</p>

研究員 山口 勉功

<p>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春季大会, 2022.3.9, 一般</p>
<p>乾式法による電動車モータからのレアアースの回収 環境資源工学会 第140回学術講演会, 2022.6.3, 一般</p>
<p>EVモータからのレアアース, 鉄, 銅の分離・回収に関する基礎研究 環境資源工学会 第140回学術講演会, 2022.6.3, 優秀ポスター賞, 一般</p>
<p>銅製錬スラグにおけるAlbiteの溶融挙動と均質化 資源・素材学会 資源・素材 2022 (福岡), 2022.9.7, 一般</p>
<p>Sm₂O₃-B₂O₃擬二元系状態図に基づいたサマリウムコバルト磁石のリサイクル 資源・素材学会 資源・素材 2022 (福岡), 2022.9.6, 一般</p>
<p>1723 KにおけるAl₂O₃-CaO-SiO₂-MgO系スラグとPd-AgおよびPt-Ag合金間の平衡とスラグ中のPdおよびPtの溶解形態, 一般 資源・素材学会 資源・素材 2022 (福岡), 2022.9.6, 一般</p>
<p>CaCO₃を用いたSiC製ディーゼル微粒子捕集フィルターの酸化とAl₂O₃-CaO-SiO₂系スラグの生成 資源・素材学会 資源・素材 2022 (福岡), 2022.9.6, 一般</p>
<p>TG-DTAによるLi₂SO₄-NiSO₄系およびLi₂SO₄-Li₃PO₄系状態図の決定 資源・素材学会 資源・素材 2022 (福岡), 2022.9.6, 一般</p>
<p>SiO₂-CaO-CrO_x系スラグと溶銅間のロジウム分配挙動 資源・素材学会 資源・素材 2022 (福岡), 2022.9.6, 一般</p>
<p>臭素含有プラスチックを用いた製鋼ダストの鉛の臭化揮発分離 資源・素材学会 資源・素材 2022 (福岡), 2022.9.6, 一般</p>
<p>Phase Diagram of FeO_x-SiO₂-Cr₂O₃ slag system at 1573 K EARTH 2022, 2022.10.31, 一般</p>
<p>Fundamental study on recovery of rare earth elements, iron and copper from EV motors by using the Nd₂O₃-BaB₄O₇ slag and liquid phase separation of Fe-Cu-C system EARTH 2022, 2022.10.31, 一般</p>
<p>The liquid phase equilibria between the FeO_x-CaO-SiO₂ slag, AgBr and Ag at 1473 K EARTH 2022, 2022.10.31, 一般</p>
<p>Recovery of Palladium and Platinum Particles Suspended in the Al₂O₃-CaO-SiO₂ Slag Using Copper-based Extractants at 1723 K Copper 2022, 2022.11.15, 一般</p>
<p>Recycling of rare-earth metals from motor magnets for electric vehicles CRMs: 14th Conference on Critical Materials and Minerals Technical experts meeting, 2022.11.14, 招待</p>
<p>Recovery Process of Rare Earth Metals from Motor Magnets for Electric Vehicles 10th Annual Japan-U.S. Bilateral Meeting on Rare Metals, 2023.3.2, 招待</p>

研究員 山本 知之

T. Yamamoto, M. Subhoni, U. Zafari, M. Sagayama, M. G. Brik Experimental and theoretical investigations of local environment of Mn ions in red phosphors E-MRS Fall Meeting 2022, Sep. 2022 (Invited speech)
T. Yamamoto Local environment of emission center ions in phosphor materials 6 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Nov. 2022 (Invited speech)
F. Samejima, N. Ogi, T. Yamamoto Influence of co-dopings of alkaline metal ions in Er-doped CaSnO ₃ on its up-conversion emission intensity 6 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Nov. 2022
R. Oonaga, N. Shibayama, M. Ikegami, T. Miyasaka, Y. Miyazawa, D. Kobayashi, K. Hirose, T. Yamamoto Stabilization of a-FAPbI ₃ by addition of dopamine hydrochloride 6 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Nov. 2022
K. Midorikawa, S. Hiromoto, T. Yamamoto Corrosion evaluation of carbonate apatite-coated pure magnesium by electrochemical measurement 6 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Nov. 2022
緑川壱丸, 山本知之, 廣本祥子 様々な炭酸含有量の炭酸アパタイト被覆純Mgの電気化学測定による耐食性評価 日本金属学会 2022年秋期大会 2022年9月
K. Utsugi, M. Kubo, H. C. Nguyen, M. G. Brik and T. Yamamoto Estimation of the Geometrical and Electronic Structures of Zircon-type materials using Machine Learning 第32回日本MRS年次大会 2022年12月
M. Ikematsu, K. Utsugi, G. Sato, H. C. Nguyen, and T. Yamamoto Estimation of the Mechanical Properties of High Entropy Alloys using Machine Learning 第32回日本MRS年次大会 2022年12月
S. Li, S. Tsukazaki, R. Kunii and T. Yamamoto First-principles molecular dynamics simulations of cation mixed organic-inorganic lead halide perovskites 第32回日本MRS年次大会 2022年12月
K. Zhang, T. Amma, S. Tsukazaki, R. Kunii and T. Yamamoto Stabilization of a-FAPbI ₃ by cation substitution 第32回日本MRS年次大会 2022年12月
大長稜平, 柴山直之, 池上正志, 宮坂 力, 宮澤 優, 小林大輔, 廣瀬和之, 山本知之 ドーパミン塩酸塩添加FAPbI ₃ の室温大気中での相安定性向上 第70回応用物理学会 春季学術講演会 2023年3月

共同利用・共同研究拠点

2022年度

「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」事業報告 74

2022年度

「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」成果報告 86

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、長寿命材料を創製する
- ・損傷治癒技術や自己修復機能により老朽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

- | | | | |
|------------|---------------|--------|------------------|
| 2022年度 第1回 | 2022年6月29日（水） | 15：00～ | Zoom利用によるオンライン会議 |
| 2022年度 第2回 | 2023年1月17日（火） | 16：00～ | 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

- | | | | |
|------------|---------------|--------|------------------|
| 2022年度 第1回 | 2022年7月8日（金） | 15：00～ | Zoom利用によるオンライン会議 |
| 2022年度 第2回 | 2023年1月26日（木） | 13：00～ | Zoom利用によるオンライン会議 |
| 2022年度 第3回 | 2023年3月20日（月） | 13：00～ | Zoom利用によるオンライン会議 |

その他、共同利用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により本拠点への来所による実験・測定等が難しい研究者でも利用できるよう、令和3年度より実験装置のリモート化を進めている。少しずつポストコロナ社会に移行しつつあるものの、実験装置リモート化のニーズは今後もますます高まると予測されるため、令和3年度に引き続き、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 透過電子顕微鏡（120kv）JEM-1400Flash 画面共有システム（1,553,200円）
- ② 複合ビーム加工観察装置JIB-4700F 画面共有システム（1,553,200円）
- ③ 電界放出形オージェ電子分光装置JAMP-9500F 付属EBSD装置制御部アップグレードシステム（3,293,483円）

B. リモート化の周知活動

④ 実験装置リモート化PR動画の作成と公開

実験装置リモート化の仕組みを具体的に知ってもらうため、令和3年度はオンラインによる体験会を行った。このことをより広く学外の研究者に知ってもらうため、実際のやりとりの様子などを収録したプロモーションビデオを作成し、YouTubeにて公開した。材料技術研究所の様子も紹介することにより、研究所自体のPRとさらなる共同利用の申請数・利用数の増加を図った。

YouTube

<https://www.youtube.com/watch?v=JvZSnfy5d64>

(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。

令和4年度は具体的な提携等には至らなかったが、東京大学・東洋大学・日本大学など新たな大学からの共同利用申請があり、申請件数も13件に達した（令和2年度：4件、令和3年度：5件）。

今後はこれらの既に交流がある大学とも積極的に連携を図り、そこから更に提携の輪を広げていく予定である。

(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。

令和3年度に引き続きオンラインによる計算材料科学連続セミナーを実施し、今年度は特別セミナーとして「ソフトマター」に特化したセミナーも開催した。

B. セミナーの詳細

① 化学材料第1シリーズ

第1回「量子化学計算／材料開発のための構造・反応性・物性の理論評価」

中井 浩巳（早稲田大学 先進理工学部 化学・生命化学科 教授）

5月11日（水） 16：00～18：30、5月12日（木） 16：00～18：30

参加人数：88名〔内訳〕学内18、学外66（大学等25、企業等39、研究機関2）、講師他4

第2回「第一原理計算／蓄電池・触媒の界面化学・イオニクス」

館山 佳尚（物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 副拠点長）

5月25日（水） 16：00～18：30、5月26日（木） 16：00～18：30

参加人数：83名〔内訳〕学内18、学外62（大学22、企業等38、研究機関2）、講師他3

第3回「分子動力学計算／高分子材料が示す諸特性とその分子機構」

岡崎 進（東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 特任教授）

6月15日（水） 16：00～18：30、6月16日（木） 16：00～18：30

参加人数：70名〔内訳〕学内15、学外51（大学16、企業等34、研究機関1）、講師他4

第4回「マテリアルズインフォマティクス／化学原理構築から材料設計まで」

清野 淳司（早稲田大学 先進理工学研究科 化学・生命化学専攻 准教授）

6月22日（水） 16：00～18：30、6月23日（木） 16：00～18：30

参加人数：75名〔内訳〕学内19、学外53（大学11、企業等40、研究機関2）、講師他3

② 電子材料第2シリーズ

第1回「物質・材料シミュレーションの今とこれから」

常行 真司（東京大学 大学院理学系研究科 教授）

10月25日（火） 14：00～17：15

参加人数：52名〔内訳〕学内4，学外43（大学24，企業等15，研究機関4），講師他5

第2回「材料科学のための内殻電子励起の理論」

溝川 貴司（早稲田大学 先進理工学部 応用物理学科 教授）

10月31日（月） 13：00～18：00

参加人数：34名〔内訳〕学内7，学外24（大学8，企業等14，研究機関2），講師他3

第3回「密度汎関数法にもとづく計算物質材料科学」

宮崎 剛（物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）主任研究者/グループリーダー）

11月22日（火） 14：00～17：15，11月24日（木） 14：00～15：30

参加人数：42名〔内訳〕学内6，学外32（大学14，企業等17，研究機関1），講師他4

第4回「シミュレーションとインフォマティクスによる新材料設計・探索」

中嶋 隆人（理化学研究所 量子系分子科学研究チーム チームリーダー）

11月28日（月）・29日（火）・30日（水） 15：00～16：30

参加人数：34名〔内訳〕学内7，学外24（大学7，企業等16，研究機関1），講師他3

③ 特別セミナー「ソフトマター」

講師（全4回）：青木 圭子（早稲田大学各務記念材料技術研究所 客員上級研究員）

第1回「ソフトマターとゆらぎ」

12月21日（水） 13：00～15：00 ※諸般の事情により終了時間を早めて実施

参加人数：68名〔内訳〕学内18，学外47（大学21，企業等25，研究機関1），講師他3

第2回「分子動力学シミュレーション入門」

1月18日（水） 13：00～18：00

参加人数：68名〔内訳〕学内19，学外47（大学21，企業等22，研究機関4），講師他2

第3回「ソフトマターのための分子動力学：ストレステンソル制御法」

2月8日（水） 13：00～18：00

参加人数：53名〔内訳〕学内14，学外36（大学12，企業等22，研究機関2），講師他3

第4回「シミュレーションによる物性値測定とその精度の確保」

3月8日（水） 13：00～18：00

ゲスト講師：米谷 慎（一般財団法人 工業所有権協力センター 主席部員） ※1.5時間ほど講義を行った

参加人数：62名〔内訳〕学内11，学外47（大学13，企業等29，研究機関5），講師他4

(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4年1月19日（水）に拠点運営委員会，令和4年1月27日（木）に拠点実行委員会を開催し，令和4年度は年間15～20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3年度に引き続き，「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3×3のマトリックス表で示し，重点を置く分野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4年2月2日(水)に、ホームページを通じて公募を開始し、令和4年3月1日(火)に締切、15件の応募があった。拠点実行委員会にて審査・協議の結果、以下15件を採択した。令和4年3月31日(木)に採択通知をメールにて送付。(研究期間は令和4年4月1日(金)～令和5年3月31日(金))

採択一覧

課題番号	研究課題名 所属・職名・研究代表者名	重点課題
02201	「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
02202	「リサイクル鋼材を溶解した環境整合型鋳鉄材料の組織制御に関する研究」 岩手大学 理工学部 教授 平塚 貞人	II - A
02203	「超音波誘起切断を利用したカーボンナノチューブの引張強度の簡便評価手法の確立」 静岡大学 工学領域機械工学系列 教授 島村 佳伸	III - B
02204	「環境統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 応用化学科 教授 宗像 文男	III - C
02205	「次世代MLCC応用に向けた100℃以下溶液プロセスによる金属/セラミックス積層界面」 京都工芸繊維大学 材料化学系 教授 菅原 徹	III - A
02206	「結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ のイオン伝導性と微細構造」 大阪公立大学 大学院工学研究科 教授 森 茂生	III - B
02207	「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
02208	「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 理工学研究科 准教授 奥田 哲治	III - C
02209	「非鉛系圧電材料ピ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 准教授 堀部 陽一	III - C
02210	「Machine learning based prediction of mechanical and physical properties for the development of prolonged service life materials」 University of Engineering and Technology, Vietnam National University, Hanoi Associate Professor Nguyen Hai Chau	I - C
02211	「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
02212	「層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の局所構造解析」 信州大学 先鋭材料研究所 助教(特定雇用) 村松 佳祐	III - B
02213	「Design of the stable light absorption layer for inorganic perovskite solar cell」 National Academy of Sciences of Tajikistan President (Professor) Farhod Rahimi	I - B III - B I - C III - C
02214	「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 III - C

課題番号	研究課題名 所属・職名・研究代表者名	重点課題
02215	「Study on the local structure around dilute dopants in optical materials」 University of Tartu, Estonia Professor Mikhail G. Briik	I - C III - C

以上15件（海外4件）。年間利用延べ人数は99名。

研究成果は以下のページにて公開。

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

○共同研究特別枠について

令和3年度は国内研究者を対象とした「共同研究特別枠」を設け、客観的に優れていると判断された5グループに対して補助事業費から旅費を主とした助成金を支給したが、令和4年度はコロナ禍によりしばらく来日ができなかった海外研究者の来訪が実現したため、そちらへの旅費補助を優先し、国内研究者に対する特別枠の募集は見送った。

○共同利用（短期）

昨年度に引き続き、令和4年4月1日（金）～令和5年3月31日（金）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13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、以下13件を採択した。

採択一覧

	研究テーマ・所属・職名・研究代表者名・利用設備
1	「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), 電界放出形走査電子顕微鏡, 透過電子顕微鏡 (200kV))
2	「層状金属酸素酸塩の形態制御による機能化」 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 (光電子分光装置 (XPS))
3	「鉄を含む遷移金属酸化物のメスバウアー分光」 帝京大学 理工学部 リベラルアーツセンター 准教授 中村 真一 (メスバウアー分光装置)
4	「骨アパタイトのマイクロ構造解析およびその再現」 岡山大学 学術研究院医歯薬学域 研究准教授 Hara Emilio Satoshi (X線回折装置 (XRD))
5	「生分解性プラスチックの表面酸化」 東京大学大学院農学生命科学研究科 生物材料科学専攻 高分子材料科学研究室 教授 岩田 忠久 (光電子分光装置 (XPS))
6	「可視光応答型光触媒の作製とその高活性に関する研究」 東洋大学 学際・融合科学研究科 准教授 関 蘇軍 (紫外可視分光光度計 (UV/VIS), 電界放出形走査透過電子顕微鏡 (200kV))
7	「乳酸-グリコール酸共重合体のDDS徐放担体への応用」 日本大学 理工学部 教授 青柳 隆夫 (タングステンフィラメント-汎用型SEM (LVA-SEM))
8	「自社製カーボンナノチューブの品質向上に向けたスパッタの検討」 株式会社カーボンフライ 研究開発本部 研究員 森 彩乃 (表面粗さ計, 透過電子顕微鏡 (120kV), 透過電子顕微鏡 (200kV), 蛍光X線分析装置 (エネルギー分散型))
9	「マイクロ波加熱によるβ-SiCおよびTiCナノシートの合成」 東京電機大学 工学部 応用化学科 無機合成化学研究室 教授 望月 大 (電界放出形走査透過電子顕微鏡 (200kV) JEM-2100F)
10	「Feを含む新規磁性体のメスバウアー分光測定」 東京農工大学 大学院工学研究院 教授 香取 浩子 (メスバウアー分光装置)

研究テーマ・所属・職名・研究代表者名・利用設備	
11	「ポリカプロラクトンの連鎖構造制御と新規生分解性プラスチックおよびタンパク質封入微粒子への展開に関する研究」 日本大学 理工学部 教授 青柳 隆夫 (タングステンフィラメント-汎用型SEM (LVA-SEM))
12	「ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PIPAAm) を用いた新規ドラッグデリバリーシステム (DDS) に関する研究」 日本大学 理工学部 教授 青柳 隆夫 (タングステンフィラメント-汎用型SEM (LVA-SEM))
13	「バクテリアセルロース素材によるカプセル化技術の確立と活性炭およびイオン交換樹脂封入の検討」 日本大学 理工学部 教授 青柳 隆夫 (タングステンフィラメント-汎用型SEM (LVA-SEM), 電界放出形走査電子顕微鏡)

年間利用延べ人数365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4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	
化 学	1 (0)	1	1 (0)	1
材 料 科 学	8 (1)	5	8 (1)	5
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	15 (5)	8	15 (5)	8

※ () 内の数字は、拠点に所属する研究者が、特に重要な役割・高い貢献（ファーストオーサー、コレスポンディングオーサー、ラストオーサー等）を果たしている論文数（内数）

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

○ポストコロナに対応した研究支援体制

昨年度に引き続き各種装置のリモート化とZoom・Webカメラ等のビデオ通話設備によるオンラインでの研究支援環境の整備を進めたが、一方で対面およびハイブリッドによる研究支援も採り入れ、ポストコロナ社会に柔軟に対応できる環境を整えた。

○技術系職員による研究支援の強化

補助事業費によって専門的知識を有する技術系職員1名を雇用し、共同利用および共同研究の支援を強化した（予算の制約上、前半部分の給与を補助事業費から支出した）。

○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】

- ・透過電子顕微鏡（120kv）JEM-1400Flash画面共有システム
- ・複合ビーム加工観察装置JIB-4700F画面共有システム
- ・電界放出形オージェ電子分光装置JAMP-9500F付属EBSD装置制御部アップグレードシステム

＜設備等の整備（新規設置）＞

- ・MSC-794型CCDカメラ（TEM200装置用検出器）
- ・ターボ分子ポンプ（FIB装置用真空排気システム）
- ・共通Zステージ（XRD装置用サンプルホルダー）
- ・SmartLab用X線管球
- ・JEM-1400Flash型透過電子顕微鏡ゴニオメーター（TEM120用精密位置調整アタッチメント）
- ・JAMP-9500F型AES装置用ステージ（AES装置 試料位置・傾斜精密調整アタッチメント）

＜設備等の整備（メンテナンス）＞

- ・高周波誘導炉設備用炉体修理（50kg炉） 8,734,000円
（文科省 先端研究基盤共用促進事業（コアファシリティ構築支援プログラム）にて更新再生）
高周波誘導炉（50kg）は老朽化が進行している。本装置の性能維持および、安全な研究活動のために炉体交換を実施した。
- ・JXA-8230型EPMA 真空排気系不具合修理（TMPメンテナンス）
- ・電子顕微鏡用CCDカメラ調整
- ・ホール効果測定（クライオHeコンプレッサーガス充填）
- ・グラファイト加工機精度点検調整
- ・グラファイト加工機用コンプレッサー点検整備
- ・JEM-3010（TEM300）GUN真空不具合修理，フィラメント交換
- ・CE自主点検
- ・JSM-6500F型 走査電子顕微鏡 検出器ノイズ不具合修理
- ・蛍光X線装置PC交換工事
- ・EPMA真空排気系不具合修理
- ・OKK点検作業（マシニングセンタ主軸メンテ）
- ・20kg高周波誘導炉の築炉
- ・JEM-2100F型透過電子顕微鏡修理（検出器メンテナンス）
- ・ファインカッター修理（2台）
- ・100kg炉予備コイル工場持込調査
- ・JAMP-9500F型AES通信不具合調査

○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。
- ・上述の技術職員の他に7名の職員が実験・測定等のサポートや各種装置の管理・運営等に当たった。

○学内予算の措置等

- ・学内予算から本拠点の運営に対し設備備品費および事業運営費として約20,909千円を機械器具費、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名の雇用分年間4,600千円を人件費として負担した。

- ・MSC-794型CCDカメラ 1,418,780円
透過型電子顕微鏡は材研分析機器室の研究支援において、最も利用頻度が高く、幅広い研究室に利用され

る研究装置である。本設備は、透過型電子顕微鏡に装備することで高分解能TEM像を取得するCCDカメラである。

・ターボ分子ポンプ 1,063,480円

集束イオンビーム加工観察装置（FIB）は、透過型電子顕微鏡（TEM）のサンプル作製を自動で行う装置であり、TEMによる高倍観察、元素分析、構造解析に必要不可欠である。今回申請する設備は、FIBに搭載するターボ分子ポンプであり、鏡筒内を高真空に保ち、加工精度および仕上がりに性状を向上させる。

・共通Zステージ 429,000円

材研のX線装置SmartLabは年間500時間以上の利用実績があり、幅広い研究室に利用されている。高温、極低温アタッチメントなど多彩な測定環境に変化することができる。本設備はSmartLab用の共通Zステージであり、精密な光学軸調整に対応し、各種アタッチメントをマウントすることにより、目的に応じたX線測定光学系とすることができる。

・SmartLab用X線管球 779,570円

X線源はCu封入管を使用しており、耐用使用時間2000～3000時間程度のところ、現在、総稼働時間は約7000時間を超えている。経年劣化による強度低下対策および、現行設備が突然使用不能となるなどの事態を考慮する段階に来ている。これから卒修論実験の佳境を迎えるとX線を使用しない日が無いほど本設備の必要性は高く、それを踏まえ、万全な状態、パフォーマンスを維持するために封入管を交換し、精密な測定・解析環境の保全を行った。

・JEM-1400Flash型透過電子顕微鏡ゴニオメーター 1,258,400円

本設備は、TEM本体に装備することにより、操作時に各種操作軸を精密に操作、軸立て調整することができる。高分解能TEM像の取得および、精密な結晶構造解析が可能となる。

・JAMP-9500F型AES装置用ステージ 1,777,600円

材研のJAMP-9500F型AES（オージェ分光）装置は、年間300時間程度の使用実績があり、半導体薄膜試料の最表面分析や、特設のEBSD検出器による各種材料の結晶方位解析等、多彩な測定機能を有している。設置後20年を経過した装置であるが、早稲田大学の共有設備としては他にはない希少な装置であり、この性能を維持するため、電子銃や制御部等の更新や各部メンテナンスを継続して行っている。本設備をとり付けることで、ステージ制御機能が大幅に向上し、傾斜70°以上において試料角度を精密制御することが可能となる。

(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）第9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：10月6日（木） 13：30～17：30 ※3年ぶりの対面開催

参加人数：69名

発表者：34名（材研各研究室より28名、学外共同研究機関より6名（九州工業大学2名^{*}、東京都市大学1名、東邦大学1名、名古屋大学1名、東京都立大学1名）） ※うち1名はオープン参加

ポスター審査員：18名、聴講者：17名

最優秀賞1名、優秀賞2名（東京都立大学1名含む）、奨励賞8名（九州工業大学1名含む）

②（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：「先進複合材料の疲労破壊問題と用途拡大の事例紹介」

日時：12月2日（金） 13：00～16：40 対面とオンラインによるハイブリッド開催

演題・講演者：「CFRP積層板の超音波疲労試験技術の開発と超高サイクル疲労特性」
島村 佳伸（静岡大学大学院工学領域）
「CFRPの疲労最初期におけるき裂進展の放射光X線CTその場観察」
高橋 航圭（北海道大学工学研究院）
「CFRPプロペラの特徴と特異なCFRP物性要求」
山磨 敏夫（ナカシマプロペラ株式会社）
「先端設計技術を用いたスポーツ用具開発」
谷口 憲彦（株式会社アシックス）
参加人数：80名（一般18名，学内62名）

③ 共同研究成果報告会

令和3年度および4年度の共同利用・共同研究採択者を対象にオンラインによる報告会を開催し、それぞれ15分の発表・質疑応答を行った。

日時：3月3日（金） 11：00～17：00 Zoomミーティングによるオンライン開催

参加者数：56名〔発表者：18名（共同研究13，共同利用5），聴講者：38名（座長・事務局含む）〕

発表テーマ及び発表者

1. 「硫化物系固体電解質のイオン伝導と微細構造」
森 茂生（大阪公立大学 大学院工学研究科）
2. 「骨アパタイトのマイクロ構造解析およびその再現」
Hara Emilio Satoshi（岡山大学 歯学部先端領域研究センター）
3. 「マイクロ波加熱による金属炭化物ナノシートの合成」
望月 大（東京電機大学 工学部 応用化学科）
4. 「光活性化二酸化塩素による構造の異なる微生物産生ポリエステル表面酸化処理および物性への影響の比較」
立岩 丈武（東京大学 大学院農学生命科学研究科）
5. 「High-entropy alloys yield strength: prediction using AutoML and statistical data analysis」
Nguyen Hai Chau（Vietnam National University）
6. 「超音波誘起切断を利用したカーボンナノチューブの引張強度の簡便評価手法の確立」
島村 佳伸（静岡大学工学部 機械工学科）
7. 「炭素繊維と樹脂の界面はく離検出に適した放射光X線イメージングの検討」
東山 竜士（北海道大学大学院 工学研究院）
8. 「リサイクル鋼材を溶解した環境整合型鋳鉄材料の組織制御に関する研究」
平塚 貞人（岩手大学 理工学部）
9. 「層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の合成と局所構造解析」
村松 佳祐（信州大学 先鋭材料研究所）
10. 「調製温度が層状チタン酸塩の光触媒機能に及ぼす影響」
齊藤 寛治（秋田大学 大学院理工学研究科）
11. 「環境統合的なサーマルフォノンクス材料の創成に関する研究」
古根村 亮（東京都市大学 理工学部 応用化学科）
12. 「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」
久田 優（名古屋大学 工学研究科）
13. 「dimer相関を有するTi酸化物の基礎物性」
奥田 哲治（鹿児島大学 理工学研究科）
14. 「三方晶Pt-Bi化合物における化学置換効果」
鈴木 健士（東邦大学 理学部 物理学科）
15. 「Design of the stable light absorption layer for inorganic perovskite」
Umar Zafari（National Academy of Sciences of Tajikistan）
16. 「Development of efficient rare-earth free phosphor oxides dope with Mn ions」
Mekhrdod S. Kurboniyon（Tajik National University, Republic of Tajikistan）

17. 「Mn⁴⁺-doped red phosphors for white LED: first-principles calculations」
Mikhail G. Brik (University of Tartu, Estonia)
18. 「遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブの構造制御と物性研究」
蓬田 陽平 (東京都立大学 理学部 物理学科)

B. 報告書・配布物等

- ④ ZAIKEN TODAY No. 20 (発行 4月)*
退職挨拶「各務記念材料技術研究所とともに」小山 泰正 研究員
インタビュー「分子レベルからナノレベルの精密構造制御により従来にない高度な機能材料を創出する」
下嶋 敦 研究員
2021年度 第8回 ZAIKEN Festa 受賞者紹介
- ⑤ 材研報告 No. 78 (発行 7月)*
研究題目一覧 (共同研究, 各個研究, 学外研究費による研究)
各研究室の研究成果紹介 (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)
- ⑥ ZAIKEN TODAY No. 21 (発行 11月)*
所長就任挨拶「各務記念材料技術研究所における研究をとりまく環境について」勝藤 拓郎 所長
インタビュー「破壊から治癒, さらに接合という流れの中で原子の適切な制御と根本原理の解明に挑む」
細井 厚志 研究員
2021年度 研究業績 (学会等受賞実績)

※④～⑥については電子ファイル (PDF) をホームページに掲載

C. その他

- ⑦ 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/>
- ⑧ 4月～ Facebook・Twitter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。
Facebook <https://www.facebook.com/waseda.zaiken/>
Twitter https://twitter.com/waseda_ZAIKEN
- ⑨ 3月～ Facebook・Twitterに加え, 動画による情報発信を本格化させるため, YouTubeチャンネルを開設した。研究所が所有する各種装置や各研究室の研究を紹介する動画などを発信予定。
https://www.youtube.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昨年度に引き続き開催。

- ① 第9回「Engineering Particles for Biological Interactions」
講師: Frank Caruso (オーストラリア・メルボルン大学)
日時: 4月15日 (金) 17:00～18:00 (日本時間)
参加人数: 67名

- ② 第10回「Advanced Methods of in situ TEM for Nanomaterial Property Analysis」
講師：Dmitri V. Golberg（オーストラリア・クイーンズランド工科大学）
日時：5月13日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：59名
- ③ 第11回「規則性メソポーラス物質の合成戦略の進歩 ～分子的に秩序化された無機有機ハイブリッド骨格の正確な設計～」
講師：木村 辰雄（国立研究開発法人産業技術総合研究所）
日時：6月24日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：99名
- ④ 第12回「Metal-Organic Frameworks (MOFs)-Driven Carbon Neutral Society: Heterogeneous Catalysis, Membrane Separation, and Power Generation」
講師：Kevin Chia-Wen Wu（台湾・国立台湾大学）
日時：7月15日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：53名
- ⑤ 第13回「The Fascinating World of Two-Dimensional Carbides and Nitrides (MXenes)」
講師：Yury Gogotsi（アメリカ・ドレクセル大学）
日時：9月9日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：92名
- ⑥ 第14回「Nanocarbon Derived Donor-Acceptor Architectures for Light Energy Harvesting」
講師：Francis D'Souza（アメリカ・ノーステキサス大学）
日時：10月14日（金） 11：00～12：00（日本時間）
参加人数：53名
- ⑦ 第15回「Nanosheets for Electrocatalysis（ナノシートの電極触媒応用）」
講師：杉本 渉（信州大学）
日時：11月25日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：85名
- ⑧ 第16回「Covalent Organic Frameworks and Reticular Nano-Synthesis」
講師：Rahul Banerjee（インド・インド科学教育研究大学）
日時：1月20日（金） 17：00～18：00（日本時間）
参加人数：51名

※第11回・第15回はハイブリッド開催

以 上

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

超伝導体は臨界温度以下でゼロ抵抗状態になるため、ケーブルに使用すると送電ロスとして失われる電力を大幅に低減することが出来る。REBa₂Cu₃O₇ (REBCO: Reは希土類元素) 薄膜を用いた高温超伝導線材の臨界電流密度の磁場角依存性を改善するため、超伝導体に侵入した量子化磁束の動きを固定するピンニングセンターの導入が盛んに行われている。

ペロブスカイト型構造を有するBaMO₃ (M=Sn, Zr, Hf, etc.) は薄膜堆積時に自発的にREBCO中にナノロッドを形成し、REBCOのc軸に平行な磁場に対する臨界電流密度を向上することが確認されている。ダブルペロブスカイト型構造 (A'B''O₆, A'A''BO₆) を有するナノロッドはBMO₃よりも組成の自由度が大きいいため、新規人工ピンとして注目されている。加えて、AサイトあるいはBサイトに希土類元素を導入する際に余った希土類元素がマトリックス中に分散し、ナノロッドと析出物から成るハイブリッドピンニングセンターを形成する可能性がある。本研究では、ダブルペロブスカイト型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SrTiO₃ (STO) (001) 単結晶基板にBa₂(Yb, Nb)O₆ (BYNO) を添加したYBa₂Cu₃O_{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鏡センターの球面収差補正電子顕微鏡JEOL ARM-200CFを用いた。

図1 (b) は、YBCO+BYNO薄膜の断面環状明視野 (ABF) 像と元素マッピングである。比較のため、昨年度報告したBa₂(Lu, Nb)O₆ (BLNO) を添加したYBCOの結果も図1 (a) に示している。電子線はYBCOの[100]方向から入射している。いずれの史料においてもABF像では、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。BLNOナノロッドの領域では顕著なNbが検出されている。Luも同様にナノロッド領域で濃度が高くなっているのに対し、Ybでは

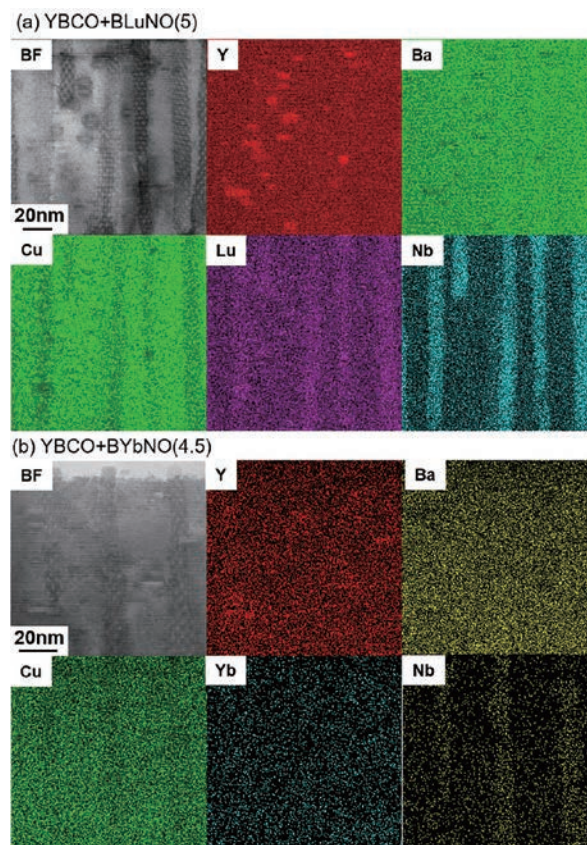


Fig. 1. (a) BLNOおよび (b) BYNO人工ピンを導入したYBCO薄膜の高角度環状暗視野像と元素マッピング。

顕著な偏析は確認されなかった。すなわち、Ybはノロッドだけでなく、YBCOマトリックスにも存在する。この傾向は、第一原理計算によっても確認された[1]。ナノロッドに加えて、Y₂O₃と考えられるナノ粒子の形成および積層欠陥の導入も確認され、ハイブリッドピンニング構造が自発的に形成していることが明らかとなった。

[1] T. Horide, Y. Yoshida, R. Kita, M. Gondo, M. Ishimaru, and K. Matsumoto, *ACS Appl. Electron. Mater.* 4, 3018-3026 (2022).

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] Self-organized nanocomposite structure controlled by elemental site occupancy for improving vortex pinning in YBa₂Cu₃O₇ superconducting films, T. Horide, Y. Yoshida, R. Kita, M. Gondo, M. Ishimaru, and K. Matsumoto, *ACS Applied Electronic Materials* 4, 3018-3026 (2022).

- [2] 透過電子顕微鏡法による $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ または $\text{Ba}_2\text{ErNbO}_6$ ドープ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の構造解析 (口頭), 黒木優成, 石丸学, 堀出朋哉, 松本要, 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会 九州支部 令和4年度合同学術講演会, オンライン開催 (2022.6.4)
- [3] 透過電子顕微鏡法による $\text{Ba}_2\text{YbNbO}_6$ ドープ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の構造解析 (口頭), 黒木優成, 石丸学, 堀出朋哉, 松本要, 喜多隆介, 応用物理学会 第83回秋季学術講演会, オンライン開催 (2022.9.20-23)
- [4] ダブルペロブスカイト型 $\text{Ba}_2\text{YbNbO}_6$ を添加した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の構造解析 (ポスター), 黒木優成, 石丸学, 堀出朋哉, 松本要, 喜多隆介, 日本金属学会 2022年秋期講演大会, 福岡工業大学 (2022.9.20-23) 【優秀ポスター賞受賞】
- [5] Structural analysis of $\text{Ba}_2\text{YbNbO}_6$ -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films (ポスター), 黒木優成, 石丸学, 堀出朋哉, 松本要, 喜多隆介, 日本顕微鏡学会学際的顕微研究領域若手研究部会 2022年度若手シンポジウム, 京都大学宇治キャンパス (2022.10.11-12)
- [6] Structural analysis of $\text{Ba}_2\text{YbNbO}_6$ -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films (Oral), M. Kuroki, M. Ishimaru, T. Horide, K. Matsumoto, and R. Kita, 5th International Conference on Materials and Metallurgical Engineering and Technology, Indonesia (Online) (October 29-30, 2022).

平塚 貞人

リサイクル鋼材を溶解した環境整合型鋳鉄材料の組織制御に関する研究

研究目的

近年、我が国では自動車の車体材料には高強度化と軽量化の観点から、高張力鋼（ハイテン材）が用いられることが多くなっている。

また、鋳鉄製鋳物の溶解原材料として生産量の約40%を鋼スクラップ（リサイクル材）に依存している。そのため、今後、溶解原材料としてリサイクルハイテン材が多用されると考えられる。

ハイテン材はMnを2%前後添加しているの、リサイクルハイテン材を用いて溶解した球状黒鉛鋳鉄は、Mn含有量が1%以上となり、パーライト量が増加し、そのため伸びが低下し、JIS規格FCD450（引張強さ450MPa以上、伸び10%以上）を満たさなくなる可能性がある。

高Mn組成のまま伸びが良好な球状黒鉛鋳鉄が求められているが、その製造プロセスとして球状化剤および接種剤を添加して、基地組織を制御して、フェライト組織にすることが有効である。

本研究では、環境整合型鋳鉄材料（高延性鋳鉄材料）の溶解原材料として用いるハイテン材のリサイクル有効性を確かめるために、各種球状化剤および接種剤を使用して溶湯処理を行った鋳鉄の組織と機械的性質を調べ、リサイクルハイテン材を有効利用するための溶湯処理方法を確立することを目的とする。

実験内容と研究成果

試料は、目標組成を3.6mass% C（以下mass省略）、2.5%S、0.9%Mn、0.02%P、0.02%Sとし、1回の溶解量を7,000gとし3kHz50kW高周波誘導炉により銑鉄、リサイクルハイテン材、Fe-Si、Fe-Mn、Fe-P、Fe-Sを用いて溶解した。溶湯を1500℃まで昇温後、1480℃で表1に示す球状化剤を用いて、サンドイッチ法にて球化処理を行った後、表2に示す接種剤を用いてSi量で0.3%接種を行った。また場合によっては、注湯時に表3に示す接種剤を用いて0.05%の2次接種を行った。1400℃で、発光分光分析用金型、引張試験用シェル型に注湯した。

表1 球状化剤の化学組成 (mass%)

	Si	Ca	Mg	La	Fe
M系	45.35	0.16	6.5		Bal
La系	45.34	1.56	6.72	0.78	Bal

表2 接種剤の化学組成 (mass%)

	Si	Ca	Ba	Al	Sr	Zr	Bi	RE	Fe
Fe-Si	74.60	0.03		0.08					Bal
Ca-Si	59.01	30.92							Bal
Ca-Si-Ba	48.90	17.2	19.6						Bal
Ca-Si-Ba-Al	73.00	1.65	1.36	2.21					Bal
Fe-Si-Sr	75.50	0.06		0.47	0.93				Bal
Fe-Si-Zr	68.35	1.81		3.34		4.36			Bal
Fe-Si-Bi	74.33	1.55		0.88			1.04	0.65	Bal

表3 2次接種剤の化学組成 (mass%)

	Si	Ca	Ba	Al	Fe
2次接種剤	69.29	1.33	0.94	1.71	Bal

M系球状化剤と各接種剤を組み合わせた試料の引張強さを図1に示す。伸びの結果を図2に示す。どの接種剤を用いても引張強さは450MPa以上である。

伸び10%以上の値を示した単独接種剤はCa-Si-Ba剤、Ca-Si-Ba-Al剤、Fe-Si-Zr剤、Fe-Si-Bi剤であった。

Fe-Si剤やFe-Si-Sr剤を接種した試料は、2次接種無しでは、伸びが10%未満であるが、2次接種を行うと伸びが10%を超える結果となった。

どの接種剤においても2次接種を行った場合、引張強さは減少し、伸びが増加した。このことより2次接種を行う

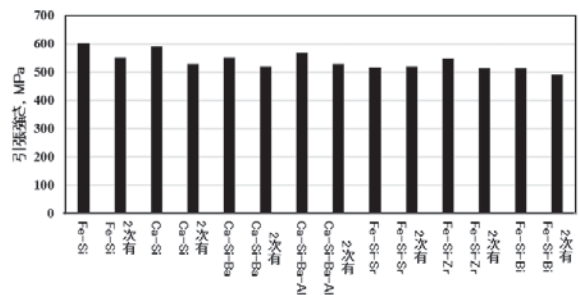


図1 引張強さ

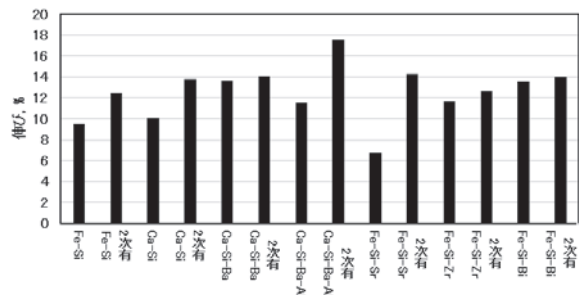


図2 伸び

と黒鉛粒数が増加し、フェライト面積率も増加したことで、引張強さは減少するが、伸びは増加すると考えられる。

リサイクルハイテン材を用いた球状黒鉛鑄鉄の材質に及ぼす溶湯処理剤の影響を調べた結果、次の結論を得た。

- 1) 伸び10%以上の値を示した単独接種剤はCa-Si-Ba剤、Ca-Si-Ba-Al剤、Fe-Si-Zr剤、Fe-Si-Bi剤であった。
- 2) 伸びが10%未満である試料でも2次接種を行うと10%以上の値となり、目標を達成できた。

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)

菅原大，平塚真人，小綿利憲，藤島晋平，鹿毛秀彦，山口勉功，吉田誠：高Mn含有鋼屑を用いた球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす溶湯処理剤の影響，第180回鑄造工学大会講演概要集，180(2022)6

島村 佳伸

超音波誘起切断を利用したカーボンナノチューブの引張強度の簡便評価

研究目的

カーボンナノチューブ (CNT) 一本の引張特性の評価手法の代表的なものとして SEM 中その場引張試験があるが、SEM 中その場引張試験は簡単な試験法ではないため、CNT の製造方法の改善や後処理が CNT 引張特性にどう影響を及ぼすかについての研究を効率よく進めるための足枷となっている。

そこで本提案では、だれでも簡単に CNT の引張強度の評価ができるよう、超音波キャビテーションによる CNT 分散液中の CNT の超音波誘起切断を利用した引張強度評価手法の確立に取り組み、さらに提案手法の応用の一つとして、CNT の引張強度に及ぼす CNT 径の影響について検討することを目的とする。

実験内容と研究成果

(供試材料)

本研究で使用したカーボンナノチューブ (CNT) は、直径の異なる 3 種類の多層カーボンナノチューブを用いた。静岡大学でアセチレンガスを原料に塩化鉄を触媒とした化学気相析出法によりシリコン基板上に成長させたものであり、直径は 10nm, 30nm, 40nm の三種類を用意した。長さはそれぞれ 200 μ m, 500 μ m, 1000 μ m 程度であった。

(熱処理)

CNT の熱処理を外部に委託した。アルゴンガス中で 2800 $^{\circ}$ C で 1 時間、熱処理を行った。

(超音波誘起切断)

CNT を蒸留水中に分散させたもの (0.01% w/v CNT) を用意し、超音波発振装置 (UH-150, エスエムテレー) により超音波誘起切断を行なった。超音波の発振周波数は 20kHz とした。超音波出力は、予備検討の結果をもとに出力 35% に設定し、超音波処理時間は最長で 180 分とした。超音波処理中は発熱するため、間欠発振 (5 分発振, 5 分休止) と冷却により温度上昇を防いだ。超音波発振中の蒸留水温度は約 20 $^{\circ}$ C でほぼ一定であった。

(観察方法)

超音波誘起切断を繰り返すと、CNT は一定のアスペクト比以下には切断されなくなることが知られている。この長さを臨界アスペクト比というが、この臨界アスペクト比から CNT の引張強さの推定が可能である。そこで、超音波処理が 5 分, 30 分, 60 分, 90 分, 180 分経過した時にスポットで CNT 分散水をごく少量吸い出して TEM 用

のマイクログリッドに滴下し、乾燥処理 (80 $^{\circ}$ C \times 60 分) 後に STEM による観察を実施して CNT の長さ と直径を測定し、臨界アスペクト比を決定した。STEM 観察には、FE-SEM (SU8030, 日立製作所) の STEM モードを使用した。(引張強度の推定)

臨界アスペクト比から流体力学にもとづいて引張強度を推定する式が提案されているが、従来の推定式では超音波キャビテーションの特性について概算値を代入しているだけである。本研究では、直径 30nm の CNT の非熱処理材についての SEM 中引張試験結果に体積効果も考慮して比較検討して、次式を得た。

$$\sigma_B \approx 5.6 \times 10^7 \cdot AR_{cr}^2 \quad (1)$$

ここで、 σ_B は CNT の引張強さ、 AR_{cr} は臨界アスペクト比である。本研究では、式 (1) を用いて引張強さを推定するものとした。

(結果と考察)

実験結果から推定された引張強度を表 1 に示す。

表 1 引張強度の推定値

直径 [nm]	40	30	10
熱処理前の引張強さ [GPa]	10.0	23.7	83.1
熱処理後の引張強さ [GPa]	1.79	3.07	22.3

結果より、多層カーボンナノチューブの直径の減少にとともに引張強度が大きく向上することが示された。この結果は、従来から行なわれていた SEM 中引張試験の結果から想像される結果に沿うものであるが、本研究の結果は多数のカーボンナノチューブを切断した結果から得られたものであり、より信頼できる結果であるといえる。また熱処理の影響については、本研究の条件では、熱処理後に引張強度が低下するという結果となった。炭素繊維においても結晶化度の過度な向上は引張強さを低下させることが知られており、本研究結果も同じであったと考えられる。

(応募時の予想成果と達成度合い)

本研究では、応募時に予想していた成果を達成できただけでなく、熱処理の影響についても結果が得られたことを付記しておく。

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。

宗像 文男

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

研究目的

高速回転が要求される軸摺動部材や高速振動するアクチュエータやセンサの排熱特性の改善や誘電性能向上を行うことでエネルギー変換効率の向上を図り、デバイスやシステムの省エネルギー化の実現を目的としたフォノンクス材料の開発を行う。2022年度はこれまで取り組んできた疫学的観点から焼却が可能なポリマーピエゾ素子用バイオセンサー材料において、圧電特性のみならず熱伝導特性を併せ持ったコンポジット材料を開発する。特に、フォノンの伝播方向を制御する高熱伝導性窒化ケイ素粒子群を熱流路として配置したサーマルフォノンクス複合材料組織を構築する。又、フラクタル凝集体材料組織の高次構造を評価するマルチフラクタル解析の高度化を図ることで多機能複合材料組織設計の指針を得る。

実験内容と研究成果

本年度は、コンポジット材料の作製過程において「自己組織化プロセス」を用い、従来の圧電機能と新規廃熱機能を付与したハイブリット材料の開発を目指す。ポリフッ化ビニリデン (PVDF) へ排熱機能を付与するために、高熱伝導窒化ケイ (SN) を添加し、熱伝導性の向上を試みた。併せて誘電特性も検討した。SN添加量を変えて作製されたPVDFコンポジット材料組織と2次粒子面積を図1に示す。従来PVDFの熱伝導率は0.2W/m・Kと非常に低いが、図1に示す材料組織とする事で、0.6W/m・K程度に向上させることができた。その結果、圧電体センサとして作動開始時間を従来の1/5程度(10分程度)にすることが可能になった。また、内部での圧電体振動で発生する熱による作動性能の低下を、添加されたSN排熱フィラーの粒子群をネットワーク化し、熱伝導特性の向上を図る事で改善が可能である事が示された。図2に2次粒子面積の増加に対

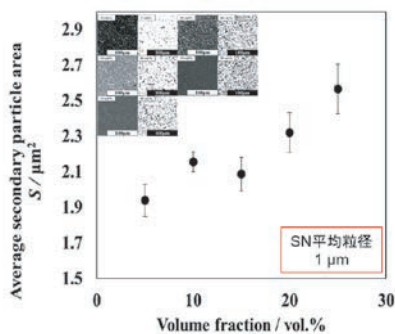


図1 PVDFへのSNフィラー添加量に伴う2次粒子面積変化

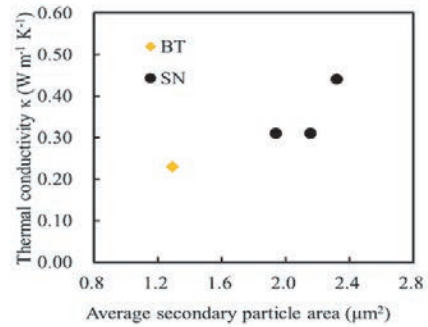


図2 PVDFの熱伝導性に及ぼすフィラー添加効果

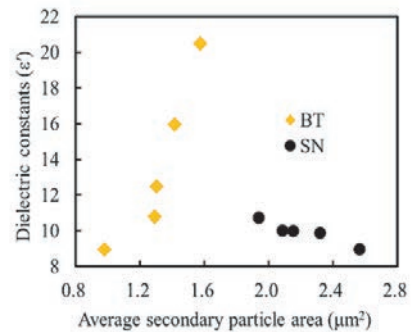


図3 PVDFの複素誘電率に及ぼすフィラー添加効果

して高誘電性チタン酸バリウム (BT) と今回添加したSNによる熱伝導特性へのフィラー効果を示す。又併せて図3に誘電特性の比較結果を示す。これらの結果から明らかのように、SN添加は高熱伝導化には有効であるが、高誘電性チタン酸バリウム (BT) 添加に比べ誘電特性の改善には十分でなく、今年度目標としたSN添加のみでは圧電特性と高熱伝導性の両立は行えなかった。マルチフラクタル数理モデルを適用して、添加フィラーの分散性や連結性を解析した結果、SNとBTで粒子群ネットワーク形成メカニズムが異なることが示唆された。次年度は、本研究結果による材料組織設計指針を踏まえて、高圧電特性を持つBTと高熱伝導性を持つSNを同時添加したハイブリット機能付与型コンポジット材料組織の実現することで、省エネルギーに優れた材料開発を試みる。

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)

○現在、PVDFコンポジット材料系で実験結果の追試と追加を行っており、これらをまとめて2023年度に発表を計画している。

菅原 徹

次世代MLCC応用に向けた100℃以下溶液プロセスによる金属/セラミックス積層界面

研究目的

現在、精密電子デバイスでは、物理蒸着法を駆使して半導体や絶縁体などの材料が積層・パターンニングされ、製造されている。これらの製造工程が物理蒸着法から溶液プロセスに置き換えられれば、原料の削減や製造コストの低減により、20%以上のコスト削減が見込まれ、また、生産性の大幅な拡張が見込まれる。

本研究の目的は、これまでの研究で開発した有機金属分解 (MOD) 法による低温 ($\leq 100^\circ\text{C}$) セラミックス成膜技術を駆使し、セラミックス/金属ナノ薄膜の積層構造を実現することで、省エネ・低コストでの電子デバイスを製造するプロセス技術を開発する。このため、セラミックス/金属積層界面で、元素の拡散現象と構造を解析し、把握することは、非常に重要な研究課題となる。

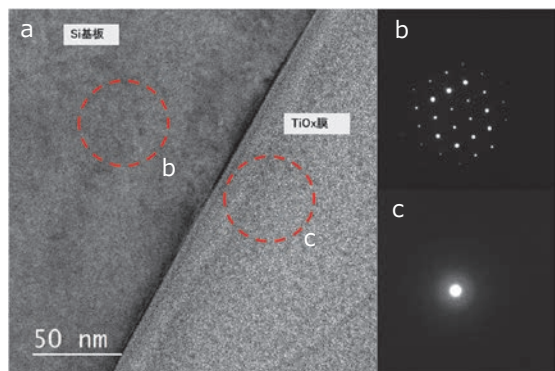


図1. サンプル4のTiO_x膜とSi基板の界面のTEM明視野像 (a) Si基板のDiff像 (b), TiO_x膜界面のDiff像 (c) 示す

表1. 2種類の前駆液と低温、高温の成膜方法で作製したサンプル1~4の条件

サンプル	成膜方法	プリカーサー
1	600℃焼成	エタノール酢酸系
2	600℃焼成	2-ME・EDA系
3	光焼成	エタノール酢酸系
4	光焼成	2-ME・EDA系

実験内容と研究成果

今年度は、2種類の前駆体溶液を用いて、SiやAlなどの基板上に低温 (100℃以下) と高温 (600℃) で成膜されたTiO_xのセラミックス/金属・半導体積層界面を調整し、その結晶構造や各構成元素の拡散現象を、XRD, XPS, TEM, EDX, STEMなどで分析・解析した。表1に示したように2種類の前駆体溶液による高温と低温で成膜したサンプルを調整した。これらのサンプルについて、XRD,

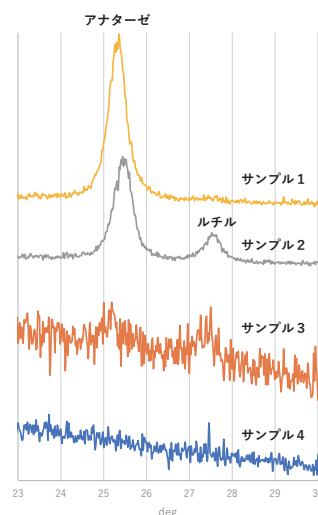


図2. サンプル1-4のout of plane 2θ XRD測定 ($\omega = 0.3$) 結果を示す

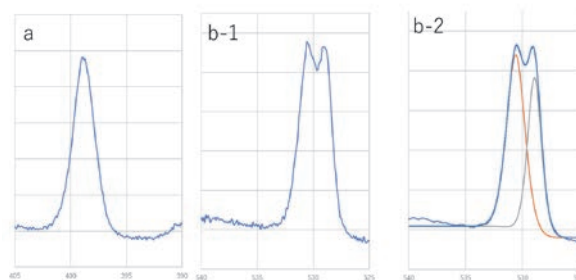


図3. サンプル4のXPS測定の結果 (a), N1sピーク (a), O1sピーク (b-1), O1sピーク波形分離 (b-2)

TEM, XPSにより分析した。

図1, 図2に示したように、低温で成膜したサンプル4は、アモルファス状態であることがわかった。さらに、図3に示したXPSの分析結果から、サンプル4の膜中に窒素が存在すること、O1sのピークも2つのピークが重なったものと推測されるので、前駆体溶液にエチレンジアミン (EDA) の成分が残留している可能性が示唆された。図2のXRDの結果から、高温成膜のサンプル1からはアナターゼのピークが、サンプル2からはアナターゼとルチルの2種類のピークが見られた。これらの結果から、高温成膜のサンプル1, 2のどちらの膜も結晶化が進んでいることが観察できた。一方、図2に示したXRDの分析結果から、サンプル3にはアナターゼとルチルの弱いピークが見られ、低温での成膜条件を調整すれば、若干結晶化しているサンプル (サンプル3) が得られることが分かった。

これらの分析結果からは、2種類の前駆液による液法での低温成膜サンプルでは、一部は結晶化が進んでおり、さらに光焼成の実験条件、スピコートでの塗布条件、前駆液の成分比率や溶媒の種類を検討すれば、さらに結晶化を進めることは可能と思われる。セラミックス/ナノ積層構造が実現できる成膜条件を見出すという成果目標に対しては、上記のXPS, XRD, TEMの分析結果より、成膜プロ

セスの方向性は決まってきており、ある程度は達成できていると言える。

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)
なし。

森 茂生

結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ のイオン伝導性と微細構造

研究目的

高エネルギー密度と良好な充放電サイクル性能を示すリチウムイオン二次電池は、最近、携帯型電気機器に利用されている。しかし、現在のリチウムイオン電池では、可燃性の有機液体電解質が使用されているため、深刻な安全性の問題がある。そのため、近年、不燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池が注目されている。全固体電池を実用化するには、不燃性、化学的安定性、および高いイオン伝導率を有す固体電解質の開発が非常に重要である。酸化物系固体電解質は、有機電解液に匹敵する高いイオン伝導率を示し、化学的安定性、高い大気安定性と低い毒性というメリットを有している。一方、酸化物系固体電解質は成形性が低いため、電極材料と固体電解質間に良好な界面を構築することが難しいという課題がある。高温焼結法を用いると、電極材料と固体電解質との間で化学反応が生じ、副次的な化合物が生じることがあり、低温で合成できる高い成形性とイオン伝導性を有する酸化物系固体電解質の開発が重要である。最近の研究によると、 Li_4GeO_4 は 250°C で合成することが可能であり、空間群 $P6_3/mmc$ を有する六方晶構造を持つ結晶相が焼成できることが明らかにされている。さらに、 Li_4GeO_4 に Li_2SO_4 を添加することにより、高いイオン伝導性を有し、さらに成形性が改善されることが報告されている。特に、 $\text{Li}_{4-2x}\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ は空間群 $Pnma$ に属するリチウム超イオン伝導体 (LISICON) と同じ結晶構造を有する結晶相が得られ、 $x=0.2$ の場合、イオン伝導度は室温で 10^{-5} Scm^{-1} を超えることが報告されている。

本研究では、結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ における結晶相と非晶質相から構成される正極材料に着目する。結晶化ガラス材料のイオン伝導性には、結晶構造や非晶質相と結晶相の存在割合（結晶化分率）や結晶相/非晶質相との界面構造等が大きく影響することが示唆されている。そこで、透過型電子顕微鏡法を用いて、結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ の結晶構造や微細構造を調べ、イオン伝導性に与える微細構造の影響について検討し、高いイオン伝導性と良好な正極/固体電解質界面を有する正極複合材料の合成指針を得ることを目的とする。

実験内容と研究成果

本研究では、酸化物固体電解質 Li_4GeO_4 と $80\text{Li}_4\text{GeO}_4 \cdot 20\text{Li}_2\text{SO}_4$ ($\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$) ガラスセラミックスから成る結晶/非晶質複合材料に着目した。結晶/非晶質複合材料の

イオン伝導性には、結晶構造や非晶質相と結晶相の存在割合（結晶化分率）や結晶相/非晶質相との界面構造等が大きく影響することが示唆されている。そこで、 Li_4GeO_4 と $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ ガラスセラミックスの微細構造について透過型電子顕微鏡を用いて調べた。

本研究では、アニール温度が異なる結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ 試料をメカニカルミリング法により作製し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて各試料の結晶相、結晶サイズを明らかにした。 Li_4GeO_4 試料では、電子回折パターン中に、ハローパターンとデバイリングとの共存が観察され、暗視野像観察から、サイズが約 17nm のナノ結晶がアモルファス母相中に析出していることが分かった。一方、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 試料では、電子回折パターン中にハローパターンのみが観察され、アモルファス構造が安定化していることが分かった。このことは、 Li_4GeO_4 に Li_2SO_4 を添加することによって、アモルファス化が進行していることを示している。さらに、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 試料を

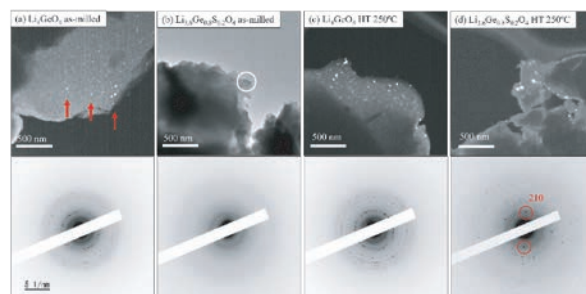


Fig. 1 (a) Dark-field TEM image of as-milled Li_4GeO_4 , (b) bright-field TEM image of as-milled $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$, (c) dark-field TEM image of Li_4GeO_4 HT 250°C , and (d) dark-field TEM image of $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ HT 250°C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

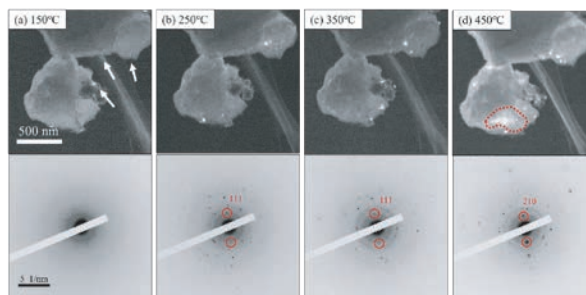


Fig. 2 Dark-field TEM images (top) and the corresponding electron diffraction patterns (bottom) measured in the same area of samples of $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ heated at (a) 150°C , (b) 250°C , (c) 350°C , and (d) 450°C .

250℃で熱処理した場合、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 結晶相がナノ結晶として存在し、粒子サイズは平均として約47nmであることがわかった。ナノ結晶相の結晶構造を調べるために、電子回折パターンを解析した結果、LISICON構造を有していることが分かった。また、イオン伝導度の測定から室温で 10^{-5}Scm^{-1} を超えることがわかった。このことから、アモルファス相中に、LISICON構造を有するナノ結晶が析出した結晶化ガラス状態において、イオン伝導度が向上したことが示唆された。つまり、アモルファス相と結晶相(LISICON構造)が相共存する結晶化ガラス試料において高いイオン伝導性が得られることから、アモルファス構造やナノ結晶の構造的特徴を理解することが、イオン伝導性の向上を実現するうえで重要になってくると考えられる。

次に $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ の結晶化挙動を理解するために、150℃、250℃、350℃、および450℃での加熱その場TEM観察を行った。Fig. 2 (a)に示すように、150℃まで加熱すると、電子回折パターン中に強度の弱い回折スポットが現れた。さらに、暗視野像中には、約12nmのナノ結晶が析出していることがわかった。さらに温度を上げると、Fig. 2 (b)に示すように、結晶化が進行し、電子回折パターン中には回折スポットが数多く観察された。さらに、赤い円で示した回折スポットは、LISICON結晶相に起因する111回折スポットであると考えられる。また、暗視野像から、結晶サイズは約46nmであり、結晶相が成長していることが分かった。さらに、350℃まで加熱すると (Fig. 2 (c)),

結晶化はさらに進行し、ナノ結晶の平均サイズが約58 nmに増加した。また、450℃まで加熱すると、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 試料の結晶化がさらに進行し、Fig. 2 (d)の電子回折パターン中で赤円で示した回折スポットは、LISICON結晶の(210)格子面による回折スポットである。(210)回折スポットを用いて得られた暗視野像中には、赤い点線で示すように、数百ナノメートルのナノ結晶が観察された。

本研究では、透過型電子顕微鏡法を用いて、結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ の結晶構造や微細構造を調べ、イオン伝導性に与える微細構造の影響について調べた。 Li_4GeO_4 に Li_2SO_4 の添加することにより、アモルファス相が安定化することが見いだされ、アモルファス相と結晶相(LISICON構造)が相共存する結晶化ガラス試料において高いイオン伝導性が得られることが分かった。

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)

国内会議

2022/7/12 大阪公立大学全固体電池実用化研究会 第1回セミナー

丁炯, TEMを用いたガラス電解質の微細構造解析

2022/12/2 大阪公立大学全固体電池実用化研究会 第2回セミナー

丁炯, $\text{Li}_2\text{S}-(66.7\text{Li}_2\text{O}-33.3\text{LiI})$ 正極材料のTEMによる局所構造観察

鈴木 健士

トポロジカル熱電変換材料の探索

研究目的

線形分散したバンドの交差点をフェルミ準位近傍に持つトポロジカル半金属は、(1) 電子移動度が高い事が多い事、及び(2) 特徴的な分散関係に起因して強磁場中でも飽和しない熱電変換特性が理論的に予測されている事から、高効率の熱電変換材料の候補として興味を持たれている。しかしながら、現状では熱電変換効率の解明が進められた候補物質は少数に限定されており、より広範な物質探索と熱電変換特性の解明をする事が当該分野の発展に必要不可欠である。そこで、本研究では、電子バンド・格子構造の両観点から高効率変換特性が期待されるトポロジカル半金属を選択し、単結晶育成と輸送特性の測定を通じて熱電変換特性を明らかにする事を目的としている。

実験内容と研究成果

本研究では、熱電変換特性を明らかにするトポロジカル半金属として、三重縮退点を持つ三方晶PtBi₂を選択している。三重縮退点とは、非自明なトポロジを有する線形分散バンドの交差点であるディラック点とワイル点の中間的状态として位置づけられる運動量空間の特徴的な点で、非縮退と2重縮退の線形バンドの交差から形成される。特に本研究対象のPtBi₂は、他の典型的な三重縮退点候補物質と比べてフェルミ準位と三重縮退点のエネルギー差が小さい事が理論的に予測されており(代表的な三重縮退点物質MoPではエネルギー差が1.4 eVあるのに対し、PtBi₂ではフェルミ準位の0.3 eV上に三重縮退点が存在すると計算されている)、熱電特性を含む輸送特性に対する三重縮退の寄与を明らかにする上でPtBi₂は望ましい系であると言える。本研究では、リジッドバンドモデルと価電子数え上げ則(valence electron count)に基づき、フェルミ準位と三重縮退点の更なる近接を図った化学置換系(Pt_{1-x}Au_x)Bi₂(x=0-0.3)の単結晶試料を金属フラックス法により育成し、電気抵抗測定を通じた基礎物性の評価を行った。その結果、Au置換により残留抵抗比の減少(図1)、磁気抵抗移動度の減少、及びホール抵抗率の変化(図2)が観測され、定性的にはAu置換効果が観測された。熱電変換特性の測定については、既存の装置に独自の試料ホルダーを組合せ、低温領域の高精度測定に向けた装置改良を試みたが、動作不具合のトラブルが発生してしまい、現在原因究明の為の試験を行っている。

研究全体としては、熱電変換特性の測定については当初の計画から遅れが生じているものの、試料合成について

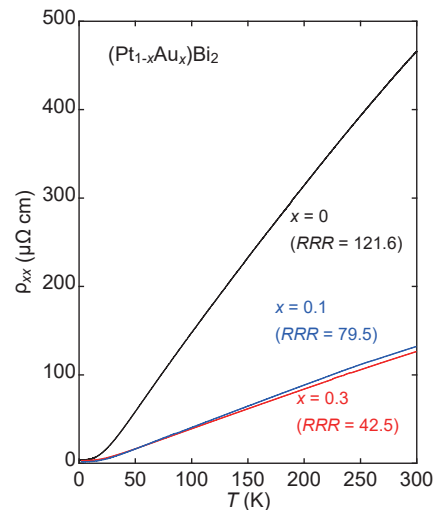


図1. (Pt_{1-x}Au_x)Bi₂の電気抵抗率

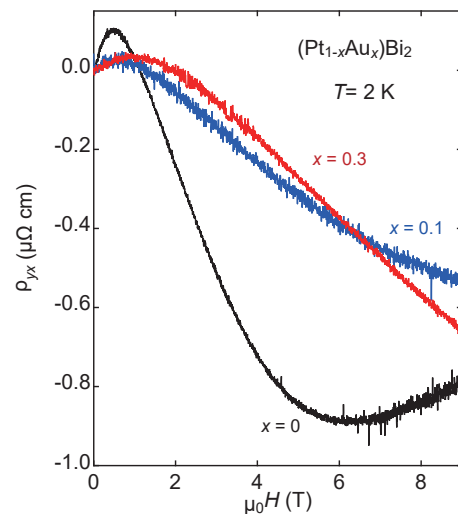


図2. (Pt_{1-x}Au_x)Bi₂のホール抵抗率

は、合成に成功した仕込み量xの領域及び磁場下における電気抵抗率・ホール抵抗率による基礎物性評価は当初の計画通りの成果が得られた。今後は熱電変換特性装置の不良個所の改善ができ次第、育成した(Pt_{1-x}Au_x)Bi₂の低温領域の熱起電力を測定し、三重縮退点に起因した熱電変換特性を明らかにする計画である。

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)

【研究会発表】

- [1] 織田百合奈, 井上悠, 勝藤拓郎, 鈴木健士「三方晶 PtBi₂ における化学置換効果」2022年度第9回 ZAIKEN festa, 2022年9月.
- [2] Takehito Suzuki, Yurina Oda, Hisashi Inoue, Takuro Katsufuji “Chemical doping effect in a triply degenerate point candidate PtBi₂” The 21st Taiwan-Japan-Korea symposium on strongly correlated electron system (TJK21), April 2023 (scheduled).

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・処理する省エネルギー型技術として光技術が急速に発展している。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、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ゆる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 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の一種の電荷整列状態が安定化し、隣接する孤立 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。さらに、本共同研究課題により、早大・勝藤研により、 Ti_3O_5 の単結晶における光誘起相転移が、pump光を照射する結晶面の方位に依存することを明らかにしてきた。(T. Saiki, *et al.*, Phys. Rev. B **105**, 075134 (2022).) また、鹿児島大・奥田研では、 Ti_3O_5 と同様に二量体系の典型物質とされるコランダム Ti_2O_3 に着目し、Mg置換した単結晶の育成と物性評価を実施した。

以上の結果を踏まえて、本共同研究課題では、

- (1) 鹿児島大・奥田研において、元素置換した Ti_3O_5 と Ti_2O_3 の単結晶育成と基礎物性評価を継続し深化させると共に、未知の光誘起相転移や優れた熱電特性などの新物性を持つ新物質の探索・開発を推し進める。
- (2) 早大・勝藤研において、鹿児島大・奥田研で実施できない光学伝導度測定やpump-probe分光測定による光誘起相転移の観測を実施する。

の2点を本年度の目標とした。これらの目標に対して、本年度は、上記の(1)、(2)の分担制により推進し、以下の

研究成果をあげた。

- (1) 鹿児島大・奥田研において、Mg置換した Ti_3O_5 の単結晶育成に全組成域で成功し、dimer相関が発達している組成領域では、静的なdimer相が安定化している $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ に向かって増大する Ti^{3+} イオンは、キャリアではなく、ほぼ全てdimer形成に寄与することなど、Mg置換効果の全容を明らかにした。また、 Ti_2O_3 では、様々な元素置換を試み、微小置換領域でp型の優れた熱電特性が室温近傍で現れることを見出した。
- (2) 早大・勝藤研において、 $\text{MgTiO}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 混晶系の光学伝導度の測定を実施した。その結果、 MgTiO_3 と Ti_2O_3 の過去の実験結果を再現すると共に、Mgを部分置換した Ti_2O_3 の光学伝導度を初めて測定し、光学伝導度におけるdimer相関の影響に関する新たな知見を得た。

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)

国際会議プロシーディング (2件, 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29))

1. “Magnetic and Transport Properties of the Pseudobrookite $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ Single Crystals”, R. Takahama, T. Katsufuji, T. Okuda, *et al.*, JPS Conference Proceedings, in press.

2. “Crystal Growth and Magnetic Properties of the $\text{MgTiO}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ System”, K. Takasu, T. Katsufuji, T. Okuda, *et al.*, JPS Conference Proceeding, in press.

学会発表 (4件)

1. “擬ブルッカイト $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ 単結晶の基礎物性”, 吉永汰正, 有菌実駿, 犬童代悟, 田代龍太郎, 森本和樹, 荒井陽光, 白崎巧, 桑原英樹, 勝藤拓郎, 奥田哲治, 第128回日本物理学会九州支部例会, 熊本大学, 口頭発表.
2. “イルメナイト型 MgTiO_3 -コランダム型 Ti_2O_3 混晶系の物性”, 高須和也, 猪崎哲郎, 白川稜, 白崎巧, 荒井陽光, 桑原英樹, 吉田大凌, 勝藤拓郎, 奥田哲治, 第128回日本物理学会九州支部例会, 熊本大学, 口頭発表.
3. “擬ブルッカイト $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ の輸送特性”, 吉永汰正, 有菌実駿, 犬童代悟, 白崎巧, 桑原英樹, 勝藤拓郎, 奥田哲治, 日本物理学会 2022年秋季大会, 東京工業大学, 口頭発表.
4. “コランダム型 Ti_2O_3 の元素置換効果”, 高須和也, 有菌実駿, 猪崎哲郎, 白川稜, 桑原英樹, 白崎巧, 勝藤拓郎, 奥田哲治, 日本物理学会 2022年秋季大会, 東京工業大学, 口頭発表.

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、ペロブスカイト型ビスマス系強誘電材料 BiFeO_3 およびペロブスカイト型遷移金属酸化物 RMO_3 (R: 希土類元素・M: 遷移金属元素) の混晶系セラミックス材料において、環境負荷が高い鉛を使用しない高性能圧電材料の開発を行うことを目的とする。従来の研究から、 BiFeO_3 およびサマリウム系鉄酸化物 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巨大な圧電応答が報告されており、強誘電菱面体晶相-常誘電斜方晶相境界組成近傍に出現する反強誘電斜方晶相の重要性が議論されている。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、(1) ビスマス系強誘電材料 BiFeO_3 と遷移金属酸化物 RFeO_3 (R: 希土類元素) 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 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。本研究の結果、高効率な電気-機械応答による省エネルギー化が可能な、環境負荷が高い鉛を使用しない圧電材料の実現が予想される。

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逆空間位置の詳細について調べた。

本研究には、固相反応法により作製したセラミックス試料のうち、超格子反射が最も明瞭に現れる $\text{B}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 組成のものを用いた。粉末X線回折法を用いた試料評価を行うとともに、平均構造の詳細を調べるため放射光X線回折測定を行った。TEM用試料は、粉碎法およびイオ

ンミリング法を用いて作製した。TEM観察には、JEM-3000F (加速電圧: 300kV) およびJEM-2000FX (加速電圧: 200kV) を用いた。

$\text{B}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ の室温において得られた[100]入射の電子回折図形中には、強い強度の基本格子反射に加えて、 $1/4 \ 1/4 \ 0$ タイプの超格子反射が見出された。これらの超格子反射のうち、 110^* 軸上の回折斑点は、試料を $[\bar{1}\bar{1}0]$ 入射まで 90° 回転させることにより消滅することが見出された。この結果から、 110^* 軸上の $1/4 \ 1/4 \ 0$ タイプの超格子反射は多重回折であることが明らかとなった。一方、[001]入射の電子回折図形では、[001]方向に沿った $0 \ 0 \ 1/4$ タイプの超格子反射が観察された。この超格子反射についても、試料を $[\bar{1}\bar{1}0]$ 入射まで回転させた際に、 001^* 軸上の回折斑点の消滅が見出された。この結果から、 001^* 軸上の $0 \ 0 \ 1/4$ タイプ超格子反射は多重回折によるものであることが明らかとなった。さらに、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 入射の電子回折図形中には、 $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ タイプ、 $1/2 \ 1/2 \ 0$ タイプ、 $0 \ 0 \ 1/2$ タイプ等の様々な超格子反射が観察された。

三次元逆格子の構築を目的とし、様々な電子入射方向から回折図形を撮影した。その結果を基に作製した、 $\text{B}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ から得られた室温における三次元逆格子を図2に示す。逆格子を見ると、 $[110]$ 軸上および $[001]$ 軸上の4倍周期の超格子反射が多重回折によるものであることが明らかとなった。この実験事実は、 $[110]$ 方向および $[001]$ 方向に沿った4倍周期の変調ベクトルが横波変位であるものであることを示唆している。群論的考察によりこれらの超格子反射の起源について検討を行った結果、 $1/4 \ 1/4 \ 0$ タイプ超格子反射および $0 \ 0 \ 1/4$ タイプ超格子反射は、それぞれ $\Sigma 3$ および $\Delta 5$ の既約表現であらわされる横波イオン変位モード凍結によるものであることが示唆された。

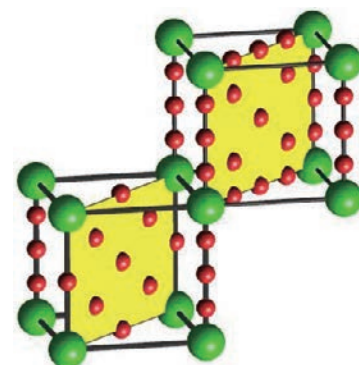


図1 室温における $\text{B}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ の三次元逆格子

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。

Nguyen Hai Chau

Machine learning based prediction of mechanical and physical properties for the development of prolonged service life materials

Aim of the research project

Classical strategies to design new materials are often trial-and-error based and require a large number of experiments and simulations. Thus, the strategies are time consuming and costly. In recent years, new methods, namely machine learning, are combined with orthodox methods in materials science, such as quantum chemical and first principle calculations to speed up and reduce cost of material discovery process, and data of already discovered materials. In this project, we aim to use the machine learning methods to predict mechanical and physical properties such as hardness and yield strength of high-entropy alloys as prolonged service life materials. This research's potential contributions include collecting and enrichment of high-entropy alloys databases with the mentioned properties, and building machine learning prediction models for hardness/yield strength of high-entropy alloys.

Contents and results of the research

In the "Machine learning based prediction of mechanical and physical properties for the development of prolonged service life materials" project, we successfully applied ML techniques to predict mechanical properties [1] and structures of materials including HEAs [2]. Conducting statistical analysis of a HEA's yield strength and phase database [3], we found that there are strong linear relations of derived HEAs yield strength and proportion of added elements [4]. Based on this observation, we proposed a new approach to transform and resample the database, then built an explainable linear model and a prediction model.

The linear model has a modest coefficient of determination ($R^2=0.55$), but it is better than if it is built on the original database ($R^2=0.42$). All coefficients of predictors of the linear model (valence electron concentration VEC, electronegativity difference $\Delta\chi$, atomic size difference δ , mixing entropy ΔS_{mix} , and mixing enthalpy ΔH_{mix}) are statistically significant. The model explains that when a HEA H_2 is derived from a HEA H_1 , change of yield strength of H_2 with reference to H_1 will be proportional with change of $\Delta\chi$ and ΔS_{mix} , and negatively proportional with change of VEC, δ , and ΔH_{mix} [4].

On the transformed and resampled database, we built a prediction model M_1 using an automatic machine learning framework namely AutoGluon and compared its performance with another prediction model M_2 [5]. M_2 is also built using

AutoGluon but on the original database. Comparison shows that cross-validation R^2 of M_1 is 0.85, and that of M_2 is 0.76 [4].

References

1. Ikematsu, K. Utsugi, G. Sato, N. H. Chau, T. Yamamoto, Estimation of the Mechanical Properties of High Entropy Alloys using Machine Learning (poster), 32nd Annual Meeting of the Material Research Society of Japan (MRS-J), 5-7 Dec 2022, Yokohama, Japan.
2. K. Utsugi, M. Kubo, N. H. Chau, M. Brik, T. Yamamoto, Estimation of the geometrical and electronic structures of zircon-type materials using machine learning (poster), 32nd Annual Meeting of the Material Research Society of Japan (MRSJ), 5-7 Dec 2022, Yokohama, Japan.
3. S. Gorsse, et al., Data in brief 21, 2018, 2664-2678.
4. N. H. Chau, G. Sato, K. Utsugi, T. Yamamoto, A new data transformation and resampling approach for prediction of yield strength of high-entropy alloys, submitted to 15th Asian Conference on Intelligent Information and Database Systems (ACIIDS 2023), 24-26 July 2023 Phuket, Thailand.
5. N. Erickson, J. Mueller, A. Shirkov, H. Zhang, P. Larroy, M. Li, A. Smola, AutoGluon-Tabular: Robust and accurate automl for structured data, arXiv, 2020, <https://arxiv.org/abs/2003.06505>.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

1. Ikematsu, K. Utsugi, G. Sato, N. H. Chau, T. Yamamoto, Estimation of the Mechanical Properties of High Entropy Alloys using Machine Learning (poster), 32nd Annual Meeting of the Material Research Society of Japan (MRS-J), 5-7 Dec 2022, Yokohama, Japan.
2. K. Utsugi, M. Kubo, N. H. Chau, M. Brik, T. Yamamoto, Estimation of the geometrical and electronic structures of zircon-type materials using machine learning (poster), 32nd Annual Meeting of the Material Research Society of Japan (MRSJ), 5-7 Dec 2022, Yokohama, Japan.
3. N. H. Chau, G. Sato, K. Utsugi, T. Yamamoto, A new data transformation and resampling approach for prediction of yield strength of high-entropy alloys, submitted to 15th Asian Conference on Intelligent Information and Database Systems (ACIIDS 2023), 24-26 July 2023 Phuket, Thailand.

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。これまでに、申請者が構築してきた、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、温度特性の同時測定に成功した。本システムとデータ処理プロセスをさらに改良するとともに、同時測定結果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

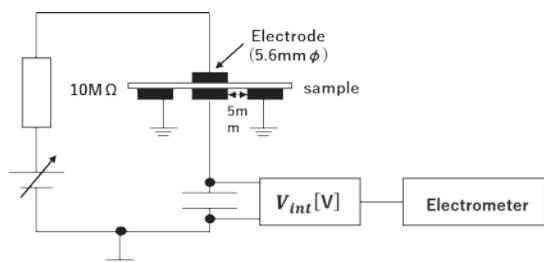


図1 電流積分電荷法（Q(t)法）測定回路

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100 V～5 kV一定電圧（印加電界200 V/mm～10 kV/mmに相当）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2に、1.5 kV/mm、3.8 kV/mm、5.2 kV/mm、8.9 kV/mmを印加した際の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ている。印加電界が増加するほど、充電電荷量が増えることが確かめられた。

エラストマーの高電界電気伝導を考察する上で重要な知見が得られ、国際会議IEEE ICDにて論文発表を行った。今後は、高分子の主鎖成分が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考察する。

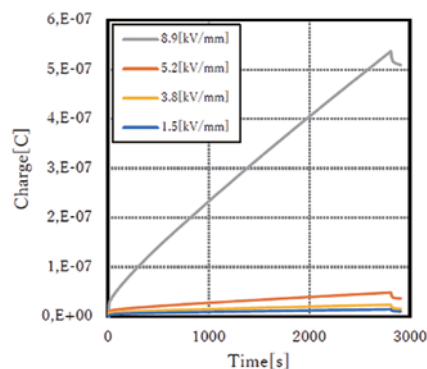


図2 充電電荷量の印加時間依存性

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IEEE International Conference on Dielectrics (IEEE ICD 2022) の国際学会にて成果を発表した（詳細は、別刷りの添付資料を参照）。

村松 佳祐

層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の局所構造解析

研究目的

電気化学キャパシタやアルカリ水電解触媒等の次世代エネルギー貯蔵・変換材料として、優れた酸化還元能を有する層状遷移金属水酸化物が近年注目されている。これまでに単層化・ナノ粒子化による表面積の増大や、最適組成の検討により一定の性能向上を達成している一方で、既存の材料設計の限界を打破する設計戦略が求められる。本研究課題では層状金属水酸化物の機能発現における新たな設計点として、層状結晶の側面である“層端面”に着目している。層端面は結晶終端であり、構成金属の配位環境が層表面とは異なることが推測される。したがって層端面は層表面とは異なる反応性を示すユニークな反応点として期待されるが、層状化合物は一般に層端面の少ないシート状の結晶形態をとるため、層端面の理解や活用は不十分である。そこで本研究では、層状金属水酸化物の層端面の化学的・物理的性質の解明とこれを活用した材料設計の有効性実証を目指し、層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の空間分解的な解析に取り組む。

実験内容と研究成果

【実験方針】

積層方向へ異方的に結晶成長し、結晶外表面に層端面が多く露出した層状金属水酸化物を層端面の理解に適したモデル物質と位置づけ、その合成と評価を計画した。申請者はこれまでに金属-ジアミン錯体を原料とした層状水酸化ニッケルの合成により、層状結晶のラテラルサイズに対する積層方向サイズ（=アスペクト比）を変化させられ、アスペクト比が1を超える異方的なロッド状結晶の合成が可能となることを見出している（K. Muramatsu *et al.*, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8490.）。この合成法をベースとし、結晶形態に応じたシグナルの変化を読み解くことで層端面の性質

の解明の手掛かりが得られると考えている。上記の方針のもと、今年度は特に結晶外表面の情報を検出可能な評価方法に関して検討した。

【実験方法】

測定試料として、*N,N'*-ジメチルエチレンジアミンを用いた水溶液プロセスにより、水酸化ニッケルのロッド状結晶を得た。また比較試料として、塩基としてNaOHを用いた一般的な沈殿法により板状結晶を作製した（Figure 1a）。結晶外表面の評価として、下嶋研究室所有の拡散反射測定用ユニットを備えた赤外分光光度計（（株）日本分光：FT/IR-6100typeA）を使用した。ハロゲンランプ光源とInGaAs検出器をそれぞれ用いて特に近赤外領域の吸収帯を評価した。

【実験結果】

拡散反射法により測定した近赤外拡散反射スペクトルをロッド状結晶と板状結晶で比較したところ、どちらの試料においても、6900-7300 cm^{-1} の範囲でO-H伸縮振動の第一倍音に関連すると考えられる3つの吸収帯が観察された（Figure 1b）。また、特に7100-7300 cm^{-1} の吸収帯の相対強度に差異が見られた。

水酸化ニッケルと同一の結晶構造を有する水酸化マグネシウムの脱水挙動を近赤外分光で評価している報告から（A. Kondo *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 10937.），これら3つの吸収帯は低波数側からそれぞれ内表面のOH基（OH(*i*)), 外表面のうち層表面であるテラスサイトのOH基（OH(*t*)), 外表面のうち層端面であるエッジまたはコーナーのOH基（OH(*e, c*))に帰属されている。この報告に基づきスペクトルを解釈すると、板状結晶ではOH(*e, c*)由来の吸収に対するOH(*t*)由来の吸収が強く観測されるのに対し、ロッド状結晶ではその関係が逆転している。この拡散反射スペクトルの変化は形態の違いから予想される

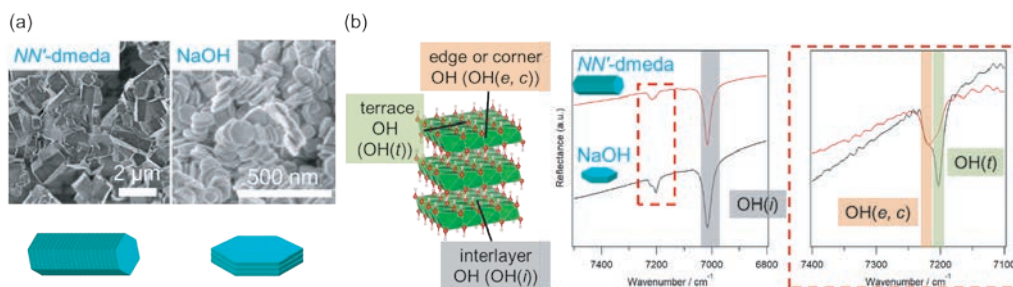


Figure 1. (a) 測定対象としたロッド状結晶と板状結晶のSEM像。(b) ロッド状結晶と板状結晶の近赤外拡散反射スペクトルと各環境の水酸基との対応（結晶構造モデルはVESTAソフトウェア（K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, *44*, 1272.）で描画した）

変化と一致しており，今回の測定系が層状金属水酸化物の水酸基の空間分解的な解析に有効であることが明らかとなった。

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)

学会発表 (国内 1 件)

1. “ジアミン錯体を用いた水溶液プロセスによる層状金属水酸化物の積層方向への異方成長”，村松佳祐，神場未菜，和田宏明，下嶋敦，黒田一幸，日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム，徳島大学常三島地区，1L02.

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 property 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

We have performed first-principles calculations for a series of CsBX₃, where B is a mixture of Pb and Sn and X is a mixture of Cl, Br and I, to investigate phase stabilities and electronic structures. These calculations are not limited to the organic perovskites, but those for organic-inorganic hybrid perovskites are performed, in which MA (methyl-ammonium ion) and FA (formamidinium ion) are chosen for A site cation instead of and mixture of Cs.

Purpose of the current calculations is to find the stable perovskites with desired optical property under operating condition of the solar cells. Then we focused on the following two points, i.e., 1) free energy at finite temperature, and 2) electronic density of states.

1) Free energy at finite temperature

The total electronic energy calculated by the first principles calculations can provide us the phase stability of the perovskites

only at 0 K. Combining the static first-principles calculations with direct method to calculate phonon density of states, we can obtain Helmholtz free energy at finite temperature, which enables us to examine phase stability of the perovskites. We have calculated free energy for a series of inorganic cesium halide perovskites using vasp with a conventional GGA-PBE functional for electron-electron correlation and phonopy code to obtain phonon density of states. CsPbI₃ crystallizes in δ -phase at room-temperature, which is not photo-active for visible light, and transforms to the cubic structured photo-active α -phase beyond approx. 600 K. Our current calculations indicate that the free energy of the α -phase becomes lower beyond 490 K. At this stage, the phase transition temperature is still lower than experiments, other electron-electron correlation functionals are under testing to show better agreements with experiments.

2) Electronic density of states

For the solar cell applications, it is desired to have suitable photo-absorption ability in the light absorbing layer, here perovskites, of the solar cells. To evaluate such ability, one important parameter is an electronic band gap, which can be obtained from the results of the first-principles calculations. We have performed band structure calculations for a series of Cs halide perovskites, say CsBX₃, where B = Pb, Sn and Ge, and X = Cl, Br and I. In addition, anion mixed models were also constructed, whose band gaps were also calculated.

Combining the calculated results of phase stability and band gap, we have searched the suitable photo-absorbing layer perovskites and started synthesis of the recommended materials with spin coating method, which are in progress in the research group of Professor Yamamoto in Waseda University.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

Presentation & Proceedings:

Umar Zafari, Mehrdod Subhoni, Farhod Rahimi and Tomoyuki Yamamoto, Proceedings of the international conference "The role of physics in the development of science, education and innovation", TNU, Dushanbe, 10/27/2022.

Tagoimurod Kh. Solekhov

Development of efficient sustainable phosphor materials with the aid of quantum chemical calculations

Aim of the research project

The white light-emitting diode (w-LED) has been recognized as one of the energy efficient technologies. Rare-earth doped nitrides, oxides and fluorides with large band-gaps have been applied for the red luminescence center in the w-LED. As rare-earth ions are limited and expensive, rare-earth free phosphors are demanding nowadays to stabilize supply of the efficient phosphors for the use of w-LED. Mn doped nitrides, oxides and fluorides are one of the rare-earth free red phosphors. In the current research, we focus on the search of the efficient red-emitting phosphors by doping with Mn ions in nitrides, oxides and fluorides. For this purpose, various kinds of materials with efficient red-emitting property without rare-earth ions are synthesized and cutting-edge first principles calculations are carried out to study electronic and geometrical structures of the materials. At Waseda collaborating with professor Yamamoto, advanced analyses such as X-ray diffraction, SEM-EDX, AES, XPS, UV-Vis, PL, ESR will be performed.

Contents and results of the research

In the current project, we would like to synthesize various kinds of matrix materials and perform a series of analyses, i.e., X-ray diffraction for structure analysis, UV-Vis for electronic structure analysis, photoluminescence (PL) analysis, to search efficient Mn-doped red-emitting phosphors without any rare-earth ions.

At first, we have studied the influence of additional codopings of divalent ions on the photoluminescence of Mn-doped $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ [1]. Samples were synthesized by a research group of Prof. Yamamoto using the solid-state reaction method. Their Crystal structures were examined by the XRD and optical properties, such as photoluminescence and photoabsorption, were observed. To study local environment of Mn ions, electron spin resonance (ESR) was also measured. The PL intensities of Mg and Zn doped ones are three times stronger than Mn mono-doped $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, while Cd and Sr codopings did not show such extensive enhancement.

In addition to the above experiments, we have performed the first principles calculations for the Mn-doped $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ with additional codopings of divalent ions such as Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} and Cd^{2+} , using the Vienna Ab-initio Simulation Package, vasp, within a density functional theory level. Prior to the calculations of divalent ion co-doped models, most preferable substitution site for Mn in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ was examined in Mn mono-doped one. After the confirmation, Mn is doped at one of the distorted octahedron site, Al (2), and the divalent ion was doped at all the possible Al sites. From the results of total electronic energies, the most preferable substitution sites for the additionally doped divalent ions were determined. In these codoped models, we focused upon change in local environment of Mn ion due to the divalent ions codopings. This is because ESR measurements suggested significant change in local environment of Mn ions due to the doping of Mg^{2+} and Zn^{2+} , while only slight change was seen in the case of Sr^{2+} and Cd^{2+} codopings. ESR is quite sensitive to change in local environment of the ion of interest, here Mn^{4+} , then the current ESR results suggest that Mg^{2+} and Zn^{2+} codopings influence much on the local environment of Mn^{4+} ion, but just slight effect has been applied by Sr^{2+} and Cd^{2+} codopings. From the results of the first principles calculations, these local environment changes were confirmed in an atomic scale.

- [1] U. Zafari, M. Sagayama, M. Subhoni A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. Cohen, C.-G. Ma, M. Piasecki, M. G. Brik, T. Yamamoto, *Opt. Matter: X16* (2022) 100197. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100197>

Outputs of the project (publications, presentations, patents) Publication

- [1] U. Zafari, M. Sagayama, M. Subhoni A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. Cohen, C.-G. Ma, M. Piasecki, M. G. Brik, T. Yamamoto, *Opt. Matter: X16* (2022) 100197. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100197>

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+} doped double perovskites (La_2MgMO_6 , $M = Ti, Sn, Zr, Hf$) were synthesized. Influence of chemical composition on the Mn^{4+} -emission spectra was studied. The samples were characterized by the X-ray diffraction (XRD) and optical spectroscopy methods.
2. The ABO_4 ($A = Ca, Sr, Ba, B = Mo, W$) samples doped with the Er^{3+} ions were synthesized and their upconversion properties were studied.
3. First-principles calculations of the Na^+ and Er^{3+} energy levels in $CaSnO_3$ were performed.
4. The hybrid organic-inorganic perovskite materials were synthesized and their photovoltaic properties were studied.
5. Machine-learning methods were applied to identify correlations between the structural and electronic properties of large classes of isostructural materials; this is a very

popular topic of modern research and these works will be actively continued.

6. First-principles calculations of the structural, electronic, elastic properties of the Mn^{4+} -doped phosphor materials were continued. The most important parameters, such as the energy of the ${}^2E-{}^4A_2$ emission transition and the crystal field strength were calculated. This is important for a deeper understanding of red phosphors performance.
7. A visit to Prof. T. Yamamoto laboratory was arranged between January 16 and 27, 2023. Several meetings with Prof. T. Yamamoto group members were organized, where the students presented their recent results. Active discussions were held; the plans for publications of those results and for the future research were outlined. Prof. M.G. Brik also presented a tutorial lecture "Electronic properties of transition metal and rare earth ions". The visit was very fruitful for the development of joint research plans.
8. An online meeting for the joint research at ZAIKEN, Waseda University was held on March 3, 2022. Prof. M.G. Brik gave a presentation entitled " Mn^{4+} -doped red phosphors for white LED: first-principles calculations".
9. Active cooperation with the research groups from the USA, Poland, China and Tajikistan was strengthened further during this project implementation.
10. Comparing the initial plan of our activities with the summary of the obtained results, we conclude that the expected objectives of the project were achieved.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

An invited talk: "Experimental and theoretical investigations of local environment of Mn ions in red phosphors" (Tomoyuki Yamamoto, Mekhrdod Subhoni, Umar Zafari, Musashi Sagayama, Mikhail G. Brik), presented at the EMRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 19-22, 2022. (A paper based on this presentation has been recently accepted by *Physica Status Solidi B*).

A paper: "Influence of co-doping of divalent ions on the photoluminescence intensity of Mn^{4+} doped $CaAl_2O_9$ " (Umar Zafari, Musashi Sagayama, Mekhrdod Subhoni, Alok M. Srivastava, William W. Beers, William E. Cohen, Chong-Geng Ma, Michal Piasecki, Mikhail G. Brik, Tomoyuki Yamamoto), *Optical Materials X* 16 (2022) 100197.

事業報告

2022年度事業報告	110
------------------	-----

2022年度事業報告

1. 2022年度 機械・加工運用委員会 業務報告 装置使用状況

表1 月別装置使用状況

		(時間)												
部屋名	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
加工・試験室	加工機械	78.0	78.5	118.5	81.5	66.5	55.0	122.5	181.5	85.0	46.5	48.5	25.5	987.5
	試験装置	4.5	29.5	29.5	12.5	10.0	8.5	8.5	15.5	11.5	6.5	0.5	8.0	145.0
共通実験棟	切削機械	21.5	21.5	33.0	39.5	27.0	36.0	29.5	55.5	30.0	8.0	2.0	21.0	324.5
	電気炉他	127.0	133.0	201.0	165.0	201.0	176.0	352.0	209.0	334.0	82.0	233.0	181.0	2,394.0
合 計		231.0	262.5	382.0	298.5	304.5	275.5	512.5	461.5	460.5	143.0	284.0	235.5	3,851.0

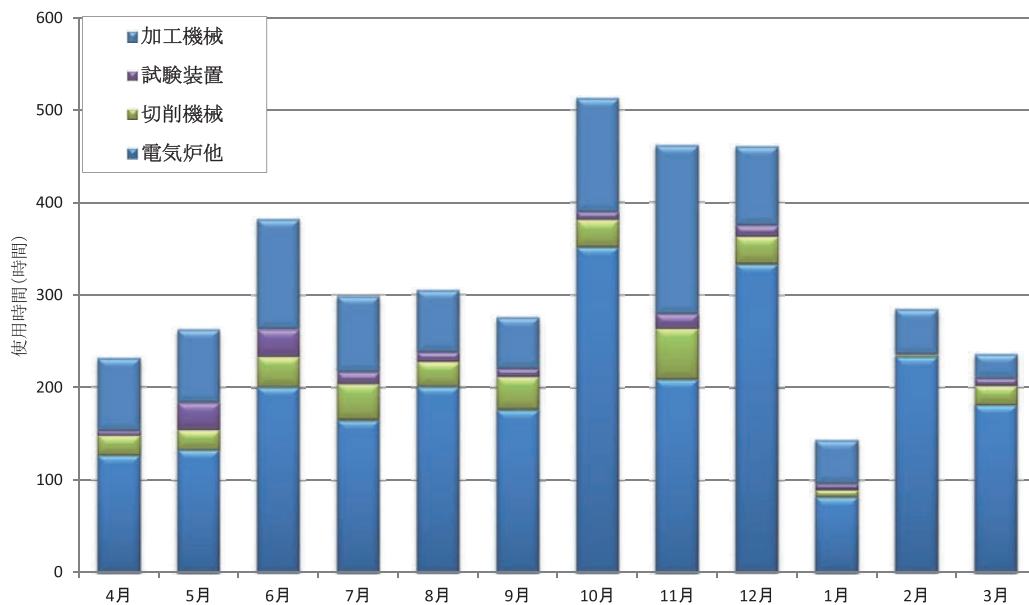


図1 月別装置使用状況

- ・学内13研究室、所外3箇所により利用されました
- ・マシニングセンタ（グラファイト加工仕様；2020年整備）等による依頼加工件数：121件（前年度比45件増加）
- ・主な依頼加工内容：
グラファイトるつぼ加工、顕微鏡用加熱ステージ、汎用型SEMステージ、アクリル板加工、真空部品加工、IR用温度制御装置、X線測定治具、CFRFの加工、真鍮ステージ加工依頼、SEM用ステージ、光学測定用治具加工
- ・高周波誘導炉を用いた鋳造実験および溶解レアアース回収実験に供した時間：216時間（12回）

以上

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（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. 2022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

使用装置	(時間)												合計
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
電子顕微鏡	323.5	386.5	520.5	374.5	200.0	389.5	551.0	543.0	755.5	526.0	256.0	313.5	5,139.5
試料作製	120.5	56.0	52.5	86.5	40.5	54.5	133.0	77.0	120.5	134.0	27.0	52.0	954.0
X線装置	119.5	129.5	213.5	169.0	138.0	117.5	236.5	258.0	249.5	173.0	91.5	75.0	1,970.5
その他装置	484.0	434.5	646.5	669.0	254.5	115.5	512.0	366.5	572.5	245.0	43.0	45.5	4,388.5
合計	1,047.5	1,006.5	1,433.0	1,299.0	633.0	677.0	1,432.5	1,244.5	1,698.0	1,078.0	417.5	486.0	12,452.5

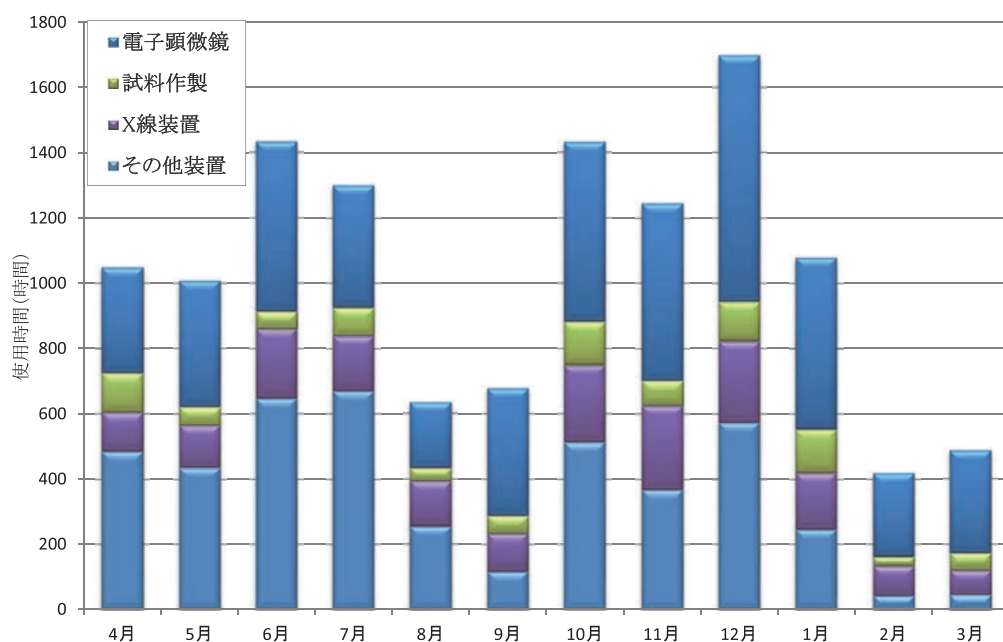


図1 月別装置使用状況

学内42研究室，学外10箇所（大学9，企業1）により利用されました

学内による総利用時間は12,163.0時間

学外による総利用時間は289.5時間

文科省共同利用・共同研究拠点として，下記機関に利用されました

秋田大学 (XPS)，岡山大学 (XRD)，京都工芸繊維大学 (XPS, AES-EBSD, XRD, FIB, FE-TEM)，
 東京大学 (FT-IR, XPS)，東京電機大学 (FE-TEM)，東京都市大学 (FT-IR)，
 東京都立大学 (FIB, FE-TEM, FE-SEM, XPS)，東洋大学 (UV-VIS, FIB, FE-TEM)，
 日本大学 (LVA-SEM, FE-SEM)，株式会社カーボンフライ (DEKTAK, TEM)

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

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
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	GATRIM
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
テスボール (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) マルトー	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
イオンコーター (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バーダ (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	シンプリメット 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 223名

学部学生：合計 150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78号

2) “ZAIKEN TODAY” No.20, No.21

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「先進複合材料の疲労破壊問題と用途拡大の事例紹介」をテーマに12月2日(金)対面+オンラインによるハイブリッド方式にて開催、80名(対面:28名, オンライン:52名)が参加した。

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等企業の方も参加可能なZAIKEN Festa(学生ポスターセッション)を10月6日(木)に3年振りに対面で開催し、発表者34名(学内28名, 学外6名)、ポスター審査員18名、聴講者17名が参加した。

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、2022年5月~6月に「化学材料第1シリーズ」(全4回)を、2022年10月~2022年11月に「電子材料第2シリーズ」(全4回)を開催した。また、2022年度はソフトマターに特化した計算材料科学特別セミナー「ソフトマター」(全4回)を2022年12月~2023年3月に開催した。

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25日(金)正午から共通実験棟にて実施した。

材 研 報 告

第 79 号

2023 年 7 月 12 日 発行

編集人 菅 原 義 之
細 井 厚 志

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.79 2023