



2021年報

TREMS

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science

Annual Report 2021

はじめに

TREMS センター長 神原貴樹

エネルギー物質科学研究センター (TREMS) は、数理物質系および筑波大学の研究力の強化を目的に、その前身である学際物質科学研究センター (TIMS) が数理物質融合科学センター (CiRfSE) 環境エネルギー材料研究拠点との融合により改組され、組織体制および人員も刷新された研究センターとして 2017 年 10 月 1 日に設立されました。

世界的な規模で急速に増大するエネルギー需要に対して、TREMS では、数理物質系における環境エネルギー材料分野 (変換、貯蔵、制御) に軸足を置いた研究力の強化に努め、「質の良いエネルギーを取り出すための先進エネルギーの学理」を創造することをセンターの共通の目標としています。これを実践するために「マテリアル分子設計部門」、「エネルギー物質部門」、「電気エネルギー制御部門」の 3 部門を設置し、未来のエネルギー創出の鍵となる材料やデバイスを創る学理・研究を推進します。また、萌芽研究グループとの交流を可能とする基礎融合リサーチグループを置くことで、数理物質系の強みである基礎研究力のさらなる強化を継承します。さらには、応用面への展開も重視し、基礎から出口まで一貫通貫の研究を推進して先進エネルギーに関わる幅広い材料研究を展開できる仕組みを構築します。つくばの地の利を活かした産学官連携による基礎研究の実用化、並びに海外の研究機関との連携強化を積極的に進めることで、大学の研究成果の社会還元を強力に推進するとともに、本学のプレゼンスの向上に貢献できる革新的な先進エネルギー材料を創製することを目指します。

2021 年度もコロナ禍で活動が制限される中、2017 年から配分されている機能強化促進費を有効に活用し、更なる研究力強化を進めました。特に Nature Commun. や J. Am. Chem. Soc. 等のインパクトの大きな学術雑誌に顕著な研究成果が複数発表されました。国際連携では、昨年度に引き続き、国際マテリアルズイノベーション学位プログラムと共同で国際シンポジウムをオンライン開催しました (SACSEM7, TGSW2021)。ドイツ Duisburg-Essen 大学やデンマークオーフス大学、東南アジア諸国の著名な大学 (バンドン工科大学、マレーシア国民大学、ペトロナス工科大学、キングモンクット工科大学トンブリー校、フィリピン大学ディリマン校等) とのグローバルコミュニティの拡大に努めました。また、ポーランド科学技術アカデミーの高圧物理研究所 (UNIPRESS) と本学数理物質系における部局間協定の締結にも大きく貢献し、パワーエレクトロニクス分野を中心とする国際共同研究拠点形成が開始されました。さらに、センター構成教員の多くが、TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」の代表もしくはメンバーとして参画し、つくば地区における「先進エネルギーの創造と産業界への橋渡し」に繋がる産学連携共同研究に取り組んでいます。

このような活動を通じて、筑波大学の指定国立大学法人構想における「国際水準の研究の推進」や「研究成果の社会実装」を積極的に推進することで、TREMS はつくば地区におけるエネルギー物質科学の重要な拠点として社会に貢献すべく活動を行って参ります。

目次

はじめに

1. 設置趣旨と沿革

1.1 設置の趣旨	1
1.2 沿革	2
1.3 歴代センター長	3
1.4 TREMS ロゴ	3

2. 組織

2.1 構成員	4
2.2 委員会	5
2.3 学内委員会	5
2.4 組織図	6
2.5 部門	7
2.6 WEB	10
2.7 所在地	10

3. センター活動報告

3.1 運営委員会等	11
3.2 セミナー、シンポジウム等開催記録	11
3.3 実績報告	17
3.4 TREMS が関わるその他の活動	20

4. 研究活動報告

4.1 (1) マテリアル分子設計部門	22
(2) エネルギー物質部門	65
(3) 電気エネルギー制御部門	86
4.2 競争的資金獲得状況	118
4.3 共同研究	124
4.4 研究生等の受け入れ	135
4.5 受賞	135
4.6 学会活動・各種委員など	137
4.7 新聞報道・特記事項他	143

1.設置の趣旨と沿革

11 設置の趣旨

本センターの前身となる学際物質科学研究センター（TIMS）は白川英樹名誉教授のノーベル化学賞受賞を記念して 2003 年に設立されました。その理念は、工学と理学の枠を超えた融合による革新的な機能性物質群の創成ですが、2011 年 4 月からはさらなる研究力強化を目的に、現代社会の喫緊の課題である環境エネルギー分野を研究領域のコアと定め、「物質創成」、「集積物性」、「ナノグリーン機能」の三つの研究コアを設置し、より視野の広い「グリーンイノベーション」「革新的な環境エネルギー材料の創製」をキャッチフレーズとして研究を推進することになりました。

2014 年 9 月に、TIMS の中で特に社会的要請を考慮し、系内の高い研究力をもつ研究グループを抽出して、数理物質融合科学センター（CiRfSE）の中に「物質変換材料研究部門」と「エネルギー変換・貯蔵物質研究部門」の二つの部門からなる「環境エネルギー材料研究拠点」を立ち上げました。独創的な研究には集中とダイバーシティーの両方が不可欠ですが、ダイバーシティーを重視した TIMS と、集中を重視した CiRfSE の拠点はその両輪をなすもので、実際、TIMS と CiRfSE の有機的連携により行われた共同研究によって優れた基礎研究の成果が数多く得られました。しかしそうした基礎研究の独創的シーズを熟成し、社会に還元できる材料やデバイスを創製するには、さらに次の二つが不可欠となります。一つは、上述した強い研究力の高い研究グループと異分野との共同研究推進、もう一つは、基礎と応用をつなぐ学理の確立を可能とする人材の確保と体制です。これに加えてさらに、つくば地区の強みを活かすことのできる他の研究機関との連携強化、つまり TIA などの特徴あるつくば地区の重点プロジェクトを活かした、有機的なつくば連携による研究成果、装置、人材の交流をより活発にすることができれば、飛躍的な研究力強化が期待されます。

以上のことを鑑み、TIMS、CiRfSE および数理の研究力の高い環境エネルギー分野の教員が一つの組織の構成員となることで、異分野融合、学内連携、つくば連携、オールジャパン連携、さらにはグローバル連携の拠点として研究交流を活性化し、筑波大学の当該分野での存在感を高めるために、TIMS を改組し、2017 年 10 月に「エネルギー物質科学研究センター（TREMS）設立」の運びとなりました。

2017 度の末にはドイツのデュースブルクエッセン大学 Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE)および台湾国立清華大学との合同シンポジウムを開催し、そこから芽吹いた国際共同研究活動は、2018 年度の CENIDE と筑波大学数理物質系との部局間協定の締結に繋がっています。2021 年度には、ポーランド科学技術アカデミーの高圧物理研究所(UNIPRESS)と本学数理物質系との部局間協定締結にも大きく貢献しました。その他にもデンマークのオーフス大学融合材料研究センターからの海外教育研究ユニット招致や東南アジアとの国際シンポジウム(SACSEM)を行うなど、国内外の連携に向けてその活動を加速させています。

2 沿革

2000年	11月		「白川記念学際物質科学研究センター」(仮称)WGの発足
	12月		白川英樹博士ノーベル化学賞受賞
2001年	9月		「学際物質科学研究センター」WGの発足
2002年	11月		概算要求事項の申請
2003年	2月		学際物質科学研究センター設置準備委員会の発足
	4月	1日	学際物質科学研究センターのスタート(4研究コア)
	5月	19日	センター看板上掲式(共同研究棟A)
	6月	17日	スタートアップシンポジウム(つくば研究交流センター)
	11月	10・11日	開所式、記念講演会(筑波大学大学会館)
2004年	6月	15日	TIMS客員研究員として1名採用
	10月	1日	融合物質生命コアが加わり、5研究コアとなる。
2006年	4月		三大学連携融合事業「アトミックテクノロジー」の開始
2007年	11月		筑波大プレ戦略イニシアティブ学際物質科学研究拠点に採択
2008年	3月	25日	ネブラスカ大学バイオメディカルセンターとの部局間協定締結
	7月		学際物質科学研究拠点が戦略イニシアティブ(A)に昇格
2010年	3月	18日	TIMS客員研究員を1名採用
2011年	4月	1日	TIMS改組 新体制スタート(3分野9研究コア)
2012年	12月	1日	TIMS客員研究員として新たに5名採用
2013年	8月	1日	TIMS客員教員として、新たに10名の教授・准教授の採用
2014年	8月	～翌3月	共同研究棟A耐震工事により10部屋を同棟1階へ移転
	9月	1日	新発足の数理物質融合科学センター(CiRfSE)内に環境エネルギー分野の2部門を設置し、TIMS教員が担当
2015年	12月	4日	若手准教授3名がTIMS協力教員としてメンバーに加入
2016年	4月		共同研究棟A 1階のTIMS実験室がVBL棟の1階・2階・3階に移転
	9月		客員教員2名を新たに採用
2017年	10月	1日	学際物質科学研究センターと数理物質融合科学センター 環境エネルギー材料拠点との融合により、エネルギー物質 科学研究センター(TREMS)が設立 3部門27名、基礎融合リサーチグループ11名
2018年	4月	1日	基礎融合リサーチグループに9名を新たに採用
	7月	1日	客員教員2名を新たに採用
	10月	16日	客員教員1名を新たに採用
2019年	1月	1日	エネルギー物質部門に1名を新たに採用 基礎融合リサーチグループに1名を新たに採用
	5月	1日	客員教員1名を新たに採用
2020年	2月	1日	客員教員1名を新たに採用
	6月	1日	客員教員1名を新たに採用
		30日	基礎融合リサーチグループに2名を新たに採用
	10月	28日	マテリアル分子設計部門に1名を新たに採用
	12月	24日	基礎融合リサーチグループ2名を新たに採用
2021年	8月	1日	客員教員1名を新たに採用

3 歴代センター長

TIMS

2015 年 4 月～2017 年 9 月 鍋島達弥 (化学域)
2013 年 4 月～2015 年 3 月 中村潤児 (物質工学域)
2010 年 4 月～2013 年 3 月 鍋島達弥 (物質創成先端科学専攻)
2006 年 2 月～2010 年 3 月 大塚洋一 (物理学専攻)
2003 年 4 月～2006 年 1 月 赤木和夫 (物質工学系)

TREMS

2019 年 4 月～ 神原貴樹 (物質工学域)
2017 年 10 月～2019 年 3 月 鍋島達弥 (化学域)

4 TREMS ロゴマーク



2.組織

2 構成員

センター長 神原貴樹 教授 (数理物質系、物質工学域)

副センター長 西堀英治 教授 (数理物質系、物理学域)

マテリアル分子設計部門

中村潤児	教授	(数理物質系、物質工学域、部門長)
神原貴樹	教授	(数理物質系、物質工学域)
笹森貴裕	教授	(数理物質系、化学域)
山本泰彦	教授	(数理物質系、化学域)
山本洋平	教授	(数理物質系、物質工学域)
桑原純平	准教授	(数理物質系、物質工学域)
近藤剛弘	准教授	(数理物質系、物質工学域)
辻村清也	准教授	(数理物質系、物質工学域)
中村貴志	助教	(数理物質系、化学域)

エネルギー物質部門

守友浩	教授	(数理物質系、物理学域、部門長)
西堀英治	教授	(数理物質系、物理学域)
岡田晋	教授	(数理物質系、物理学域)
都倉康弘	教授	(数理物質系、物理学域)
初貝安弘	教授	(数理物質系、物理学域)
柳原英人	教授	(数理物質系、理工学域)
羽田真毅	准教授	(数理物質系、理工学域)
笠井秀隆	助教	(数理物質系、物理学域)
小林航	助教	(数理物質系、物理学域)
丹羽秀治	助教	(数理物質系、物理学域)

電気エネルギー制御部門

上殿明良	教授	(数理物質系、理工学域、部門長)
岩室憲幸	教授	(数理物質系、理工学域)
櫻井岳暁	教授	(数理物質系、理工学域)
佐々木正洋	教授	(数理物質系、理工学域)
磯部高範	准教授	(数理物質系、理工学域)
梅田享英	准教授	(数理物質系、理工学域)
蓮沼隆	准教授	(数理物質系、理工学域)
奥村宏典	助教	(数理物質系、理工学域)

基礎融合リサーチグループ

伊藤良一	准教授	(数理物質系、理工学域)
神田晶申	教授	(数理物質系、物理学域)
末益崇	教授	(数理物質系、理工学域)
都甲薫	准教授	(数理物質系、理工学域)
丸本一弘	准教授	(数理物質系、物質工学域)
重田育照	教授	(数理物質系、物理学域)
所裕子	教授	(数理物質系、物質工学域)
藤岡淳	准教授	(数理物質系、物質工学域)
武安光太郎	助教	(数理物質系、物質工学域)
山岸洋	助教	(数理物質系、物質工学域)
矢野裕司	准教授	(数理物質系、理工学域)
Traore Aboulaye	助教	(数理物質系、理工学域)
小島隆彦	教授	(数理物質系、化学域)

客員教員	石橋孝章	教授	(数理物質系、化学域)
	千葉湧介	助教	(数理物質系、化学域)
	田中真伸	教授	(数理物質系、理工学域)
	ISLAM Ashraful	教授	(数理物質系、物理学域)
	菱田真史	助教	(数理物質系、化学域)
	百武篤也	准教授	(数理物質系、化学域)
	森迫祥吾	助教	(数理物質系、化学域)
	則包恭央	研究グループ長	(産業技術総合研究所)
	雨宮健太	教授	(高エネルギー加速器研究機構)
	大谷実	教授	(計算科学研究センター)
	荒川裕則	客員教授	(東京理科大学 名誉教授)
	大島武	客員教授	(量子科学技術研究開発機構)
	小笠原寛人	客員教授	(SLAC 国立加速器研究所)
	坂田修身	客員教授	(物質・材料研究機構)
	竹口雅樹	客員教授	(物質・材料研究機構)
	筒井智嗣	客員教授	(高輝度光科学研究センター)
	松尾豊	客員教授	(University of Science and Technology of China 名古屋大学)
	安田弘之	客員教授	(産業技術総合研究所)
	韓礼元	客員教授	(上海交通大学)
	大島永康	客員教授	(産業技術総合研究所)
客員研究員	DAUDIN Bruno	客員教授	(フランス原子力・代替エネルギー庁 (CEA) ネール (NEEL) 研究所)
	齋 均	客員教授	(産業技術総合研究所)
	新井正男		(物質・材料研究機構)
特命教授	鍋島達弥		
事務職員	太田啓一		(主任)
	森本 愛		(事務補佐員)
	佐藤雅代		(事務補佐員)

2 委員会

TREMS 運営委員会

神原貴樹	(センター長、TREMS)	西堀英治	(副センター長、TREMS)
中村潤児	(部門長、TREMS)	守友浩	(部門長、TREMS)
上殿明良	(部門長、TREMS)	岩室憲幸	(融合研究企画室長、TREMS)
笹森貴裕	(TREMS)		

TREMS 運営協議会

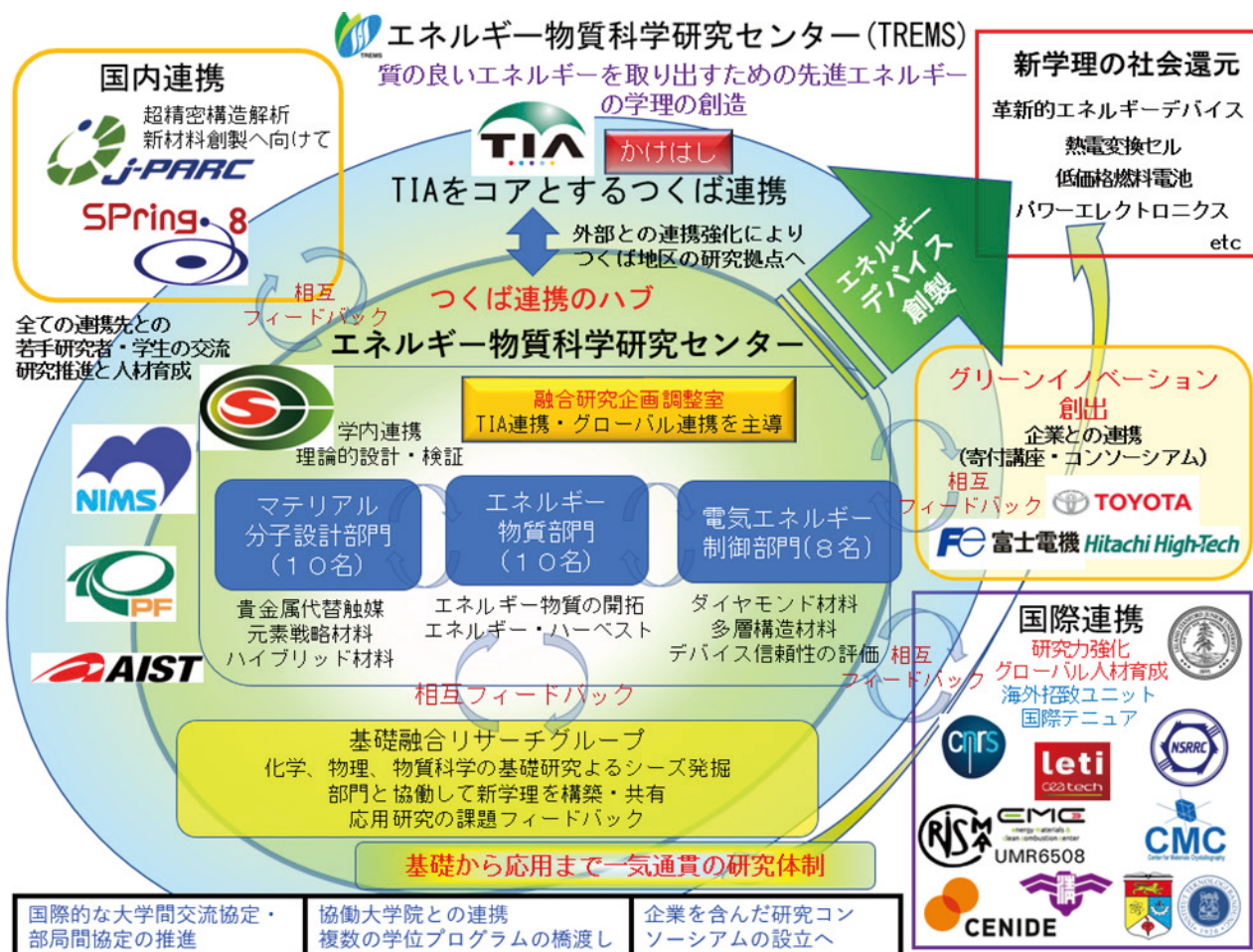
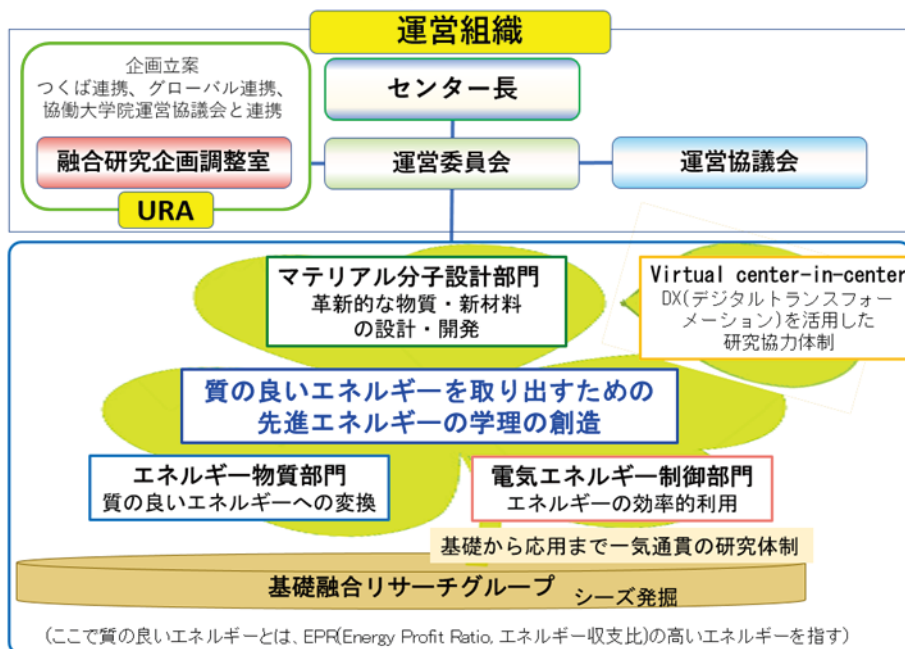
神原貴樹	(センター長、TREMS)	西堀英治	(副センター長、TREMS)
中村潤児	(部門長、TREMS)	守友浩	(部門長、TREMS)
上殿明良	(部門長、TREMS)	服部利明	(数理物質系長)
佐藤一彦	(産業技術総合研究所)	高田和典	(物質・材料研究機構)
岩室憲幸	(融合研究企画室長、TREMS)	笹森貴裕	(TREMS)

3 学内委員等

サブネットワーク管理委員会	委員長	神原貴樹
環境安全管理室	廃棄物管理責任者	鍋島達弥

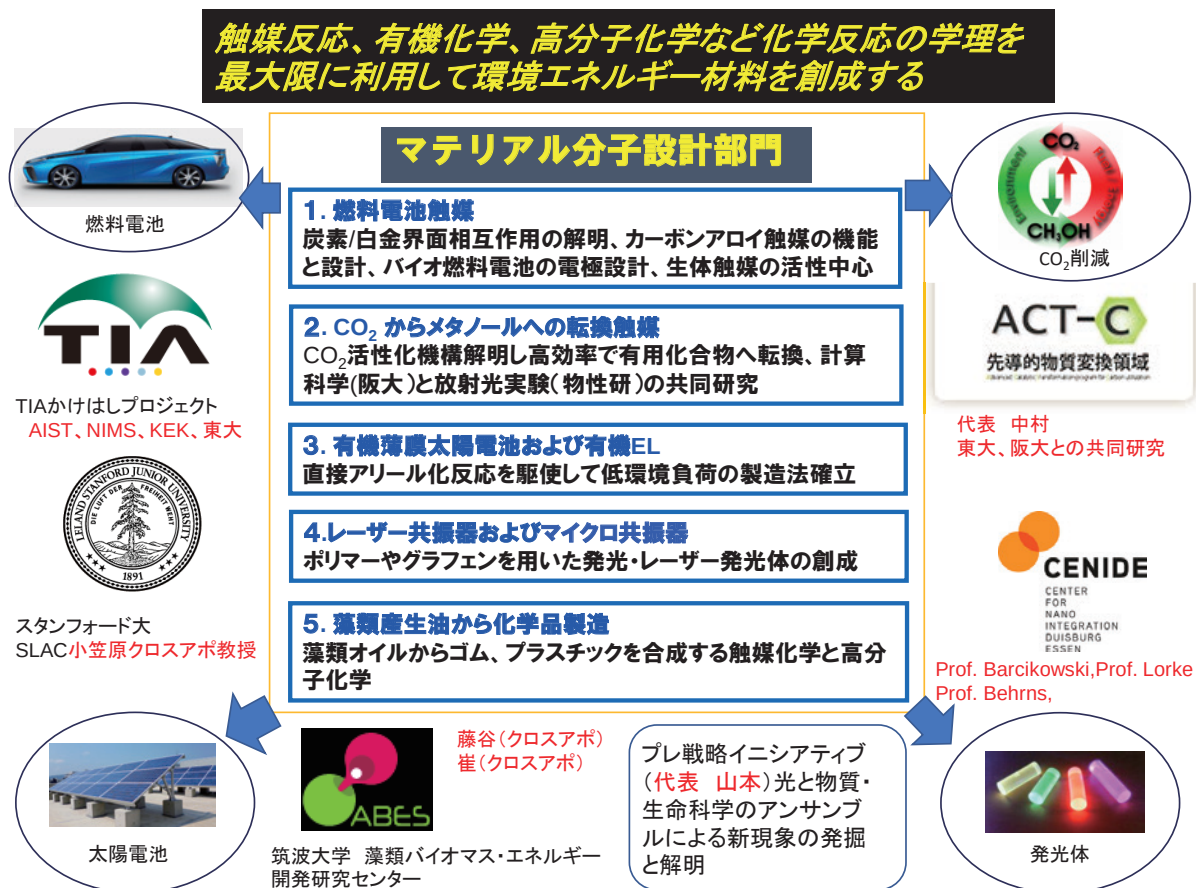
2 組織図

エネルギー物質科学研究センターの組織



2 部門

マテリアル分子設計部門



マテリアル分子設計部門のミッションは、触媒反応、有機反応、重合反応など化学反応を最大限に利用して環境エネルギー材料を創成することである。社会のニーズの高い環境エネルギー材料について、企業が実施できないような基礎研究に注力し、一方でイノベーションに繋げようと試みる。研究アプローチの特色は、材料機能や作用メカニズムを最先端の放射光分光、プローブ顕微鏡および第一原理量子力学計算によって、原子レベル・電子レベルで研究すると同時に、材料設計・物質合成を行うところにある。物理化学、固体物性、電気化学、有機化学、高分子化学、触媒化学、放射光科学、炭素材料科学などの分野融合的な共同研究チームを構成する。さらに、研究成果の産業化を目指して、産総研、藻類バイオマス・エネルギー開発研究センター、企業との密接な関係を保ち、シーズを実用化に導く体制を構築する。具体的には、レアメタルの白金に代わる燃料電池炭素触媒、CO₂のメタノールへの触媒的転換、高分子半導体として機能する共役高分子材料の簡便な合成手法の開発、新規な設計指針に基づく光機能をもつ分子群の合成、 π 共役有機分子マイクロ結晶共振器からのレーザー発振、ヘムと四重鎖DNAの複合体が示す酸化触媒機構の解明、生体分子の電極触媒、ホウ化水素シートの生成に関する研究を進めている。

エネルギー物質部門

本部門の使命は、(1) エネルギーサイエンスの推進と (2) エネルギーイノベーションの実現の二つです。エネルギーサイエンスとは、エネルギー現象（光電気変換、熱電池変換、物質電気変換、蓄電、等）を電子論的・微視的に解明することです。そのためには、典型物質または理想物質に着目し、基盤研究のための材料開発・デバイス開発、放射光 X 線やナノプローブを駆使した先端計測、第一原理計算による物性予測、等を組み合わせる必要があります。我々は、エネルギーイノベーションの実現を実現するにはエネルギー現象を根源的に理解する必要がある、と考えています。根源的な理解の上には、高機能材料開発の指針だけでなく、異分野融合による新デバイスの提案が可能になります。実際に本部門では、二次電池と熱電変換を融合した熱発電セルを提案し、その実現を目指しています。

エネルギー物質部門

1. 物質、計測、計算を融合したエネルギー・マテリアル・サイエンス(EMS)の発信
2. EMSに根差したエネルギー・イノベーションの実現

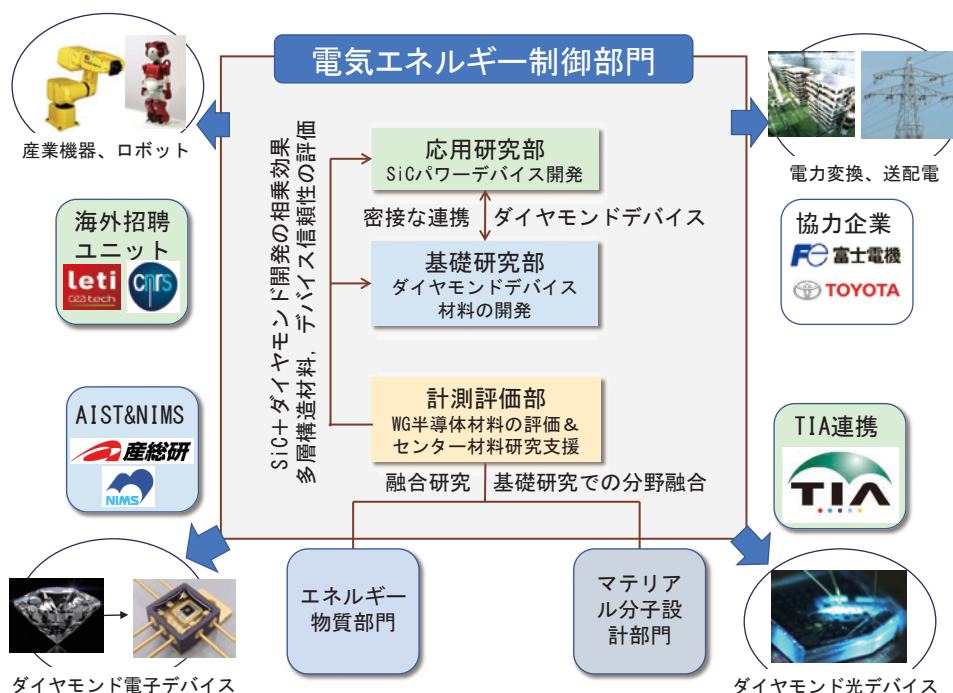
他の部門との協力関係

1. EMS手法の分子物質、半導体物質への転用
2. 強相関物質と分子物質、半導体物質を融合したエネルギー・イノベーションの実現

 雨宮	構成員 守友 浩、小林 航、丹羽秀治(物質開発 → デバイス提案・試作) 西堀英治、笠井秀隆(新規計測手法 → 性能の起源解明) 岡田 晋(計算物質開発 → 性能予測)	 Di-Jing
 神山	学内連携 初貝安弘(層状物質計算) 神田晶申(層状物質デバイス) 丸本一弘(太陽電池)、櫻井岳暁(太陽電池) 柳原英人(磁性材料)、小島 隆(人工光合成)	 Iversen
 重田	 竹口、三石、坂田 梅沢、韓、Islam  山本、周、大谷  大石	 EMC UMR6508 Pralong

電気エネルギー部門

「変換」、「貯蔵」したエネルギーを社会に活かすためには電気エネルギーを経る必要があるが、その過程を担うのがパワーエレクトロニクスである。電気エネルギー制御においては、エネルギーを制御する際の損失をできるだけ少なくすべきであり、実際、これがシステム全体の効率を決める要素となることも多い。一方、エネルギーの有効利用は、使用材料の物性値だけで制限されるわけではなく、それを使うシステムとのマッチング、例えばその材料を用いたデバイス構造やシステム構成等にも依存する。パワーエレクトロニクスの研究は社会インフラを担う重要な技術であるが、従来からシリコンがパワーエレクトロニクス材料として使用されてきた。近年は、炭化シリコン(SiC)を用いたデバイスが使用されるようになってきたが、SiC と SiC デバイスに関連した材料については、まだ十分な伸びしろがあり、その性能向上が期待されている。電気エネルギー制御部門では、SiC と SiC デバイス関連材料を、材料基礎からシステムまで見据えた俯瞰的な立場から研究する。加えて、究極のパワーエレクトロニクス材料と言われるダイヤモンドの研究にいち早く着手し、パワーエレクトロニクスへの応用だけでなく、量子情報デバイスや高機能センサーとしてのダイヤモンドの利用についても基礎から応用までをカバーし研究を行う。



基礎融合リサーチグループ

「光エネルギー」「バイオエネルギー」「マテリアルエネルギー」の3つの大きな分野に関わる基礎研究を行うアクティブな研究者からなるリサーチグループで、グループ内の融合・共同研究を推し進めるだけでなく、3つの主要部門とも連携することで、単独の研究者では発想できない観点からの新しい研究の萌芽を創出することを目的とします。これにより、研究ピークとダイバーシティーによる独創的研究の推進に寄与します。できるだけ若手研究者をメンバーに加え、将来の新しい部門の設立も視野に入れて活動し、センターはこれを支援します。また上述の3つの主要部門とのメンバーの入れ替えも適宜行うなど、柔軟な組織として運用します。

B WEB

TREMS <http://www.trems.tsukuba.ac.jp/>

2 所在地

センター固有の建物は未整備のため、以下の共同利用スペースを借用して活動している。

総合研究棟 B 201 (センター事務室)、222、223、224、225、226、1225、1226、1227

共同研究棟 D 103、104-1、104-2、201-1、201-2、202-1、202-2、301-1、302-1、302-2、303-1、303-2、304



総合研究棟 B



共同研究棟 D



学内地図



3. センター活動報告

3 運営協議会等

エネルギー物質科学研究センター運営委員会

原則として、毎月1回運営委員会を開催し、TREMSの運営全般に関して緊密な意見交換を行い、センター活動の活性化を図っている。2021年度は、4/22（木）、5/24（月）、6/21（月）、7/21（水）、9/24（金）、10/29（金）、11/26（金）、12/20（月）、1/24（月）、3/30（水）の計10回開催した。

3.2 TREMS セミナー、シンポジウム 等開催記録

TREMS セミナー・講演会

- | | |
|------------|---|
| 2021/04/15 | 物質科学セミナー（共催）講演者：山口世力（新潟大学自然科学系）
「次世代高効率 n 型結晶シリコン太陽電池の電圧誘起劣化メカニズムの解明」
形式：オンライン
世話人：大石基、近藤剛弘 |
| 2021/04/26 | TREMS 物質科学セミナー（共催）講演者：齋 均（産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター）
「シリコン系太陽電池の研究開発～光マネジメントを中心に」
形式：オンライン
世話人：神原貴樹 |
| 2021/04/28 | 第9回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：藤岡 淳（筑波大学数理物質系物質工学域）「ディラック電子系の物質科学：電子相関とトポロジの視点からの量子物性開拓」
形式：オンライン
世話人：大石基、近藤剛弘 |
| 2021/05/25 | 第10回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：森 龍也（筑波大学数理物質系物質工学域）「不規則構造系が発現するテラヘルツ帯普遍的ダイナミクス of 分光研究ーボゾンピーク、フラクトナー」
形式：オンライン
世話人：大石基、近藤剛弘 |
| 2021/06/18 | 第11回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：辻村清也（筑波大学数理物質系物質工学域）「電気化学バイオデバイスの高性能化に向けた材料開発」
形式：オンライン
世話人：大石基、近藤剛弘 |
| 2021/07/21 | 物理工学域・TREMS セミナー（共催）講演者：羽田真毅（筑波大学数理物質系物理工学域）「極短パルス電子線を用いた物質の構造ダイ |

- ナミクス研究の展開」
形式：オンライン
世話人：上殿明良
- 2021/07/29 第12回 物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：柏木隆成（筑波大学数理物質系物質工学域）「高温超伝導体単結晶を用いた連続テラヘルツ波発振器の開発 Development of high temperature superconducting terahertz emitters – 高温超伝導体の社会実装に向け – 」
形式：オンライン
世話人：大石基、近藤剛弘
- 2021/08/02 第1回 元素化学セミナー・講演会（共催）講演者：Paul G.Hayes 氏（University of Lethbridge、Canada）「"Synthesis, Characterization and Reaction Chemistry of Rhodium NNN-Pincer Complexes with Primary Boranes and Silanes"」
形式：オンライン
世話人：笹森貴裕
- 2021/08/31 第13回 物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：桑原純平（筑波大学数理物質系物質工学域）「新しい合成手法の開拓に基づくn共役材料の開発」
形式：オンライン
世話人：大石基、藤岡淳
- 2021/09/14 第2回 元素化学セミナー・講演会（共催）講演者：吾郷友宏氏（茨城大学工学部物質科学工学科）「ホウ素の特徴を活かした発光分子の開発と有機エレクトロルミネッセンス（EL）への応用」
形式：オンライン
世話人：笹森貴裕
- 2021/09/30 第14回 物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：金熙榮（筑波大学数理物質系物質工学域）「マルテンサイト変態を基盤とした新機能材料の開発」
形式：ハイブリッド形式
世話人：笹森貴裕
- 2021/10/04 TREMS セミナー（主催）講演者：吉田郵司（産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター）「産総研ゼロエミッション国際共同研究センターのご紹介」
形式：オンライン
世話人：神原貴樹
- 2021/10/21 第15回 物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：近藤剛弘（筑波大学数理物質系物質工学域）「ホウ素を含む新しい二次元物質の創出と機能評価」

- 形式：オンライン
世話人：大石基、藤岡淳
- 2021/10/26 第3回元素化学セミナー・講演会（共催）講演者：菅又功氏（立教大学理学部）「高周期 16 族元素を中心とするヘテロアレン型分子の合成と性質」
形式：オンライン
世話人：笹森貴裕
- 2021/11/18 第16回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：重田育照（筑波大学計算科学研究センター）「計算科学による生体内分子の機能解析と医薬分野への展開」
形式：オンライン
世話人：大石基、藤岡淳
- 2021/11/24 第17回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：山岸洋（筑波大学数理物質系物質工学域）「光共振器と有機化学の融合による機能性光素子の創出」
形式：オンライン
世話人：大石基、藤岡淳
- 2021/11/26 物性論セミナー（共催）講演者：松木義幸（大阪大学理学研究科）
“Fractal defect status in the Hofstadter butterfly”
形式：オンライン
世話人：初貝安弘
- 2021/12/08 SCREEN セミナー（共催）講演者：奥野泰利・田中考佳（SCREEN）「次世代半導体を実現する最先端ウェット洗浄技術－ファウンダリーを支える最先端装置技術とアカデミックの関わり－」
形式：オンライン
世話人：上殿明良
- 2022/01/05 物質科学セミナー（共催）講演者：Junhao Wang（東京大学大学院理学系研究科化学専攻）“Magneto-Luminescent d-f Complexes: from Tunable Emission to Non-Invasive Optical Thermometry of Single Molecule Magnets” ”
形式：オンライン
世話人：大石基、藤岡淳
- 2022/01/05 物質科学セミナー（共催）講演者：佐藤 鉄（東北大学大学院理学研究科化学専攻）「希土類ダブルデッカー型錯体の磁気特性と π 系フイリング制御による伝導性変調手法の開発」 ”
形式：オンライン
世話人：大石基、藤岡淳
- 2022/01/13 第18回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：二又 政之（埼玉大学 理工学研究科）「表面プラズモンを利用する高感度ラマン・光

捕捉・光酸化・光エッチング現象」

会場：筑波大学第3エリアF棟 600室

世話人：大石基、藤岡淳

2022/02/22 物質科学セミナー（共催）講演者：尾坂格（広島大学大学院先進理工系科学研究科）「有機薄膜太陽電池の変換効率 20%実現に向けた材料開発」

形式：オンライン

世話人：大石基、藤岡淳

2022/02/24 第19回 物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：丸本 一弘（筑波大学数理物質系物質工学域）「オペランド電子スピン共鳴を用いた有機無機デバイスのマイクロ解析と動作機構の解明」

形式：オンライン

世話人：大石基、藤岡淳

2022/03/10 第20回 物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：鈴木 修吾（筑波大学数理物質系物質工学域）「相対論的第一原理計算の手法開発とその応用」

形式：オンライン

世話人：大石基、藤岡淳

シンポジウム・ワークショップ

2021/08/31-09/03 第9回 TIA ナノグリーン・サマースクール

安田弘之（AIST）、雨宮健太（KEK）、竹口雅樹（NIMS）、坂田修身（JASRI）、則包恭央（AIST）、筒井智嗣（JASRI）、松尾豊（名古屋大学）

形式：オンライン

世話人：山本泰彦

2021/09/21-09/23 第31回基礎有機化学討論会

鍋島達弥（筑波大学）、Prof. Jonathan L.Sessler（The University of Texas at Austin）、古田弘幸（九州大学）他

形式：オンライン

世話人：中村貴志

2021/11/16-17 The 7th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM 7th) TGSW202

Prof. Brian Yulianto（Institut Teknologi Bandung）、Assoc. Prof. Dr. Asawin Meechai（King Mongkut's University of Technology Thonburi）、Dr. Tobias Teckentrup（Universität Duisburg-Essen）、Prof. Dr. Azizan Ahmad（Universiti Kebangsaan Malaysia）、Prof. Arnel Salvado（University of the Philippines）、Dr. Hayyiratul Fatimah Mohd Zaid（Universiti Teknologi PETRONAS）、Prof. Yohei Yamamoto（University of Tsukuba,TREMS）、Prof. Dr. Motoyoshi Kobayashi（University of

Tsukuba,TREMS)、Assoc. Prof. Dr. Akrajas Ali Umar (Universiti Kebangsaan Malaysia)、William Budiman (Institut Teknologi Bandung)、Almila Hassan (Universiti Teknologi PETRONAS)、Najihah Mazlan (Universiti Teknologi PETRONAS)、Nattida Srisasinimon (King Mongkut's University of Technology Thonburi)、Prof. Corina Andronescu (Universität Duisburg-Essen)、Nabilah Alias (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Gerald Angelo Catindig (University of the Philippines)、Dennis Oing (Universität Duisburg-Essen)、Monika Tsunoda (University of Tsukuba)、Rogie M. Madula (University of the Philippines)、Rattana Muangmora (King Mongkut's University of Technology Thonburi)、Meike Tack (Universität Duisburg-Essen)、Dilip K Sarkar (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Sho Aonuki (University of Tsukuba)、Sarah Zulfa Khairunnisa (Institut Teknologi Bandung)、Prof. Brian Yulianto (Institut Teknologi Bandung)、Prof. Yoshikazu Suzuki (University of Tsukuba)

形式：オンライン

世話人：中村潤児、武安光太郎

2021/11/25 TIA かけはし国際ワークショップ

丸本一弘 (筑波大学)、神原貴樹 (筑波大学) 他

形式：オンライン

世話人：丸本一弘

2021/12/22 第4回 量子ビーム計測クラブ研究会・文部科学省ナノテクノプラットフォーム事業

大島永康 (AIST)、野武晃 (東京エレクトロン株式会社)、上殿明良 (筑波大学)、満汐孝治 (AIST)、知京豊裕 (NIMS)、小山幸典 (NIMS) 藤野真久 (AIST)

形式：オンライン

世話人：上殿明良

2022/02/11-13 国際ワークショップ

初貝安弘 (筑波大学) 他

形式：オンライン

世話人：初貝安弘

2022/03/01 TREMS ワークショップ成果報告会 (主催)

マテリアル分子設計部門

中村潤児「マテリアル分子設計部門の紹介」(数理物質系物質工学教授/マテリアル分子設計部門長)

笹森貴裕「高周期典型元素 π 電子系の化学」(数理物質系化学 教授)

辻村清也「電気化学バイオデバイスの高性能化に向けた機能性材料 (数理物質系物質工学 准教授)

エネルギー物質部門

守友浩「エネルギー物質部門の活動報告」(数理物質系物理学 教授／エネルギー物質部門長)

守友浩「エネルギーハーベストに向けて」(数理物質系物理学 教授)

西堀英治「放射光や X 線自由電子レーザーを用いた構造ダイナミクス」(数理物質系物理学 教授)

電気エネルギー制御部門

上殿明良「全体報告」(数理物質系物理工学 教授／電気エネルギー制御部門長)

櫻井岳暁「ダイヤモンド半導体デバイスの欠陥評価」(数理物質系物理工学 教授)

奥村宏典「窒化アルミニウム層中の不純物拡散」(数理物質系物理工学 助教)

形式：オンライン

2022/03/08 第2回有機無機スピンエレクトロニクス研究会 (共催)

丸本 一弘、小林 伸彦、日野 健一、黒田 眞司、末益 崇、木島 正志、桑原 純平、服部 利明、松石 清人、石井 宏幸、藤岡 淳、山口 世力、梅田 享英

形式：オンライン

世話人：丸本一弘

3.3 エネルギー物質科学研究センター実績報告

エネルギー物質科学研究センター（TREMS）は、エネルギー物質科学に係わる研究を推進するとともに、グローバルな視野と競争力を持つ若手研究者の育成、及びつくば地区の研究拠点となるべく活動を行っており、基礎的な研究成果の社会還元や国際研究協力にも努めている。新型コロナウイルス感染防止対策で活動が制限される中で、2021年度も引き続きオンラインをできるだけ活用して、学内外の最新の研究トピックの紹介・意見交換を積極的に行い、学内外における連携・共同研究を促進する活動に努めた。海外の研究機関とのジョイントシンポジウムもオンライン会議として開催し、国際的な連携強化の推進を図った。総計としては、シンポジウム・ワークショップの主催・共催が8回、セミナー・講習会は（共催含む）23回となった。さらに、教育的な観点から継続しているナノグリーン・サマースクールもオンライン形式で開催し、TREMS 教員・客員教員が講義及びポスター発表等の指導を実施することで、ナノグリーン分野の若手研究者の育成を推進した。その他、多くの外部資金の獲得や受賞、国内外の学会での発表、国際一流誌への多数の論文発表など、2021年度も本センターの活動は極めて順調であり、筑波大学のプレゼンスの向上に少なからず貢献することができた。

第9回 TIA ナノグリーン・サマースクール

2021年8月31日（火）～9月3日（金）の日程で環境エネルギー分野のイノベーション、いわゆるグリーンイノベーションに貢献する人材育成教育プログラムとして、第9回 TIA ナノグリーン・サマースクールを開催した。対象はナノグリーンに興味を持つ大学院生で受講者は9名であった。本サマースクールのプログラムの根幹は、ナノグリーンに関する基礎から先端研究までを含む講義である。TREMS 客員の7名（産業技術総合研究所、名古屋大学、物質・材料研究機構、高輝度光科学研究センター、高エネルギー加速器研究機構）が講義を担当し、またプレゼンテーション、レポート作成などを通じて、将来グリーンイノベーションに貢献する人材を育成するために実践的なトレーニングを行った。今年度も前回に引き続き新型コロナ感染を避けるために遠隔講義のスタイルで実施することとなった。

日時：2021年8月31日（火）～9月3日（金）

主催：筑波大学大学院数理物質科学研究群

：筑波大学エネルギー物質科学研究センター（TREMS）

形式：オンライン

担当教員：山本泰彦・笹森貴裕・百武篤也（筑波大学エネルギー物質科学研究センター）

アドバイザー：竹内勝彦（AIST）、高井淳朗（NIMS）



参加者：大学院生 9 名

修了証：9 名に授与

表彰者：プレゼンテーション+レポート奨励賞 3 名

○カリキュラム内容

8/31（火）ナノ空間を反応場とする化学変換、量子ビームを用いた固体表面における化学反応の観察

9/1（水）透過型電子顕微鏡入門、高輝度放射光による材料解析

9/2（木）光刺激に応答する物質・材料、ナノグリーンプレゼンテーションセッション（A）（B）

9/3（金）量子ビームによるフォノン計測、ナノカーボン材料の機能化と有機太陽電池の開発

安田弘之（産業技術総合研究所（AIST）、筑波大学客員教授）

雨宮健太（高エネルギー加速器研究機構（KEK）、筑波大学客員教授）

竹口雅樹（物質・材料研究機構（NIMS）、筑波大学客員教授）

坂田修身（高輝度光科学研究センター（JASRI）、筑波大学客員教授）

則包恭央（産業技術総合研究所（AIST）、筑波大学客員研究員）

筒井智嗣（高輝度光科学研究センター（JASRI）、筑波大学客員教授）

松尾豊（名古屋大学、筑波大学客員教授）

The 7th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM7th)

11 月 16 日（火）から 17 日（水）に、インドネシア、マレーシア、タイ、フィリピンなどの東南アジアの大学とのエネルギー材料研究に関する学術交流を深めるためのシンポジウムを開催した。インドネシアの Institut Teknologi Bandung (ITB)、マレーシアの Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) および Universiti Teknologi PETRONAS (UTP)、タイの King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT)、フィリピンの University of Philippines, Diliman(UPD)、ドイツの Universität Duisburg-Essen (CENIDE)と筑波大学が交流を深めるために、i)研究機関紹介プレゼンテーション、ii)教員のプレゼンテーションおよび iii)学生のプレゼンテーションからなる 2 日間のスケジュールでオンラインシンポジウムを実施し 80 名が参加した。研究分野としては、太陽電池、燃料電池触媒、バッテリー、光機能材料などエネルギー・環境材料の研究が多かった。学生の優れたプレゼンテーション 2 件に対して presentation award を授与した。研究機関の紹介が好評であり互いを知る良い機会となった。

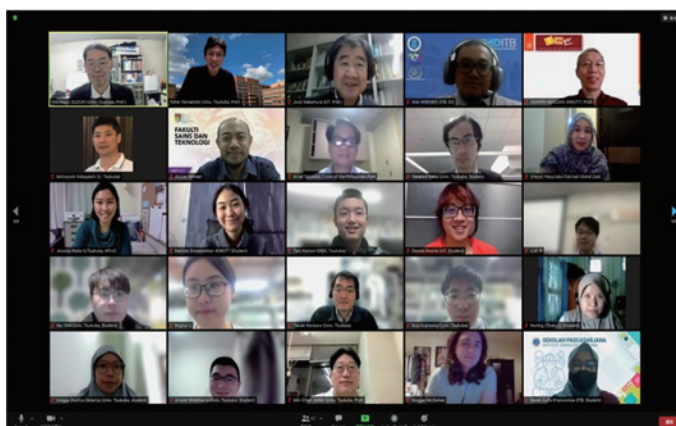
日時：2021 年 11 月 16 日（火）～17 日（水）

形式：オンライン Zoom

世話人：中村潤児（筑波大学 数理物質系 教授）、武安光太郎（筑波大学 数理物質系 助教）

参加者数：80 名

内訳：講演者：24 名（うち学生 14 名）、聴講者 56 名



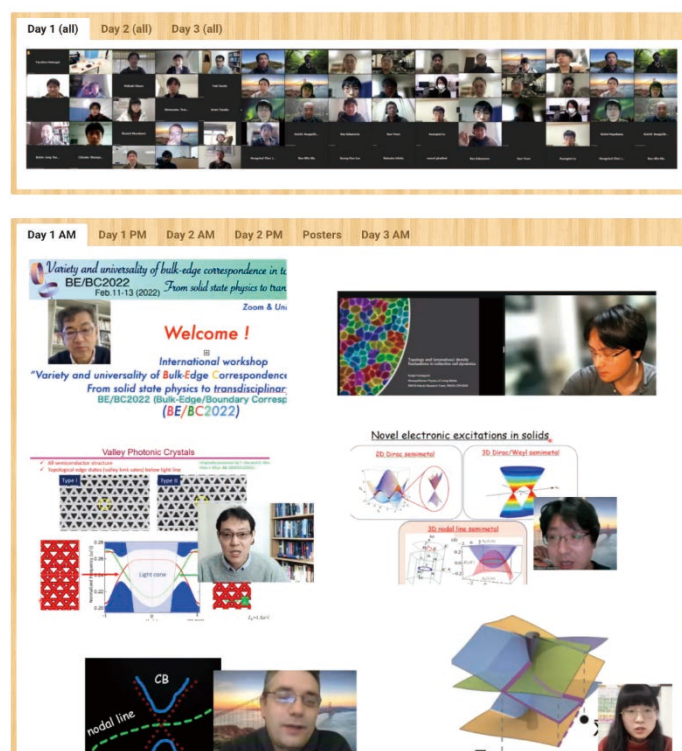
○主な講演者：

中村潤児（筑波大学 数理物質系 教授）、 山本洋平（筑波大学 数理物質系 教授）

国際ワークショップ Bulk-Edge/Boundary Correspondence 2022 (BE/BC2022)

2022 年 2 月 11 日から 13 日に筑波大学関係教員 3 名はオンサイト、それ以外の参加者は zoom にて総登録者 95 名、招待講演者 19 名（日本以外の招待講演者の所属はフランス、スイス、シンガポール、中国、クロアチア、韓国、米国の 7 カ国）で行われた。

発表は、口頭発表 31 件、ポスター発表 14 件で、内容はトポロジカル相の主たる概念であるバルクエッジ対応を共通のキーワードとして、冷却原子系や固体物理などの量子系から、フォトリック系、マイクロ波、力学系、電気回路、トポロジカル相の数学、非エルミート系の物理、トポロジカルポンプ、グラフエン、異方的超伝導に至るまで多彩な物理系に関する最先端の研究成果の発表があり、活発な意見交換がなされた。今回はコロナ禍のため、直接の対面での交流を行うことができなかったことは極めて残念ではあったが、研究成果の交流に関しては、十分意義のある研究交流ができたと考えている。また、招待講演者を含め、参加者から有意義な意見交換ができ、次の開催を期待する声が多数あり、将来、継続的な国際交流の場としての後継の国際ワークショップを開催したいと考えている。



○主な講演者

初貝安弘（筑波大学 数理物質系 教授）

TREMS ワークショップ（成果報告会）

2022 年 3 月 1 日（火）に「エネルギー物質科学研究センター TREMS ワークショップ（成果報告会）」をオンライン Zoom にて開催した。マテリアル分子設計部門、エネルギー物質部門、電気エネルギー制御部門の本年度の研究成果とトピックスの紹介を行った。



開催日時：2022 年 3 月 1 日（火）

13：30～16：30

開催形式：オンライン（Zoom）

参加人数：74 名

3 TREMS が関わるその他の活動

- ・ 2021 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：エネルギーデバイスおよびミトコンドリアにおける燃料電池システム（研究代表者：中村潤児）

これまで、TIA 連携を基盤とする共同研究によって、燃料電池用の白金フリーカーボン触媒の研究が著しく進展し、触媒の活性点を形成する窒素の構造や高活性触媒の設計指針が導かれた。本プロジェクトはその発展的プロジェクトであり、さらなる窒素ドーパカーボン触媒のメカニズムを探求するとともに、燃料電池と同様のメカニズムで生命のエネルギーを獲得する呼吸システム（ミトコンドリア）について調査研究を進めている。

- ・ 2021 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：ホウ化水素関連物質群の合成と構造解析（研究代表者：近藤剛弘）

我々はこれまでの研究でホウ素と水素で構成される新しい二次元物質が、二ホウ化マグネシウムという物質を用いたイオン交換により簡便に合成できることを見出し、その触媒機能や水素放出機能を明らかにしてきた。本研究の目的は、様々なホウ化物を用い、構造や特性の異なる新規物質群を創出し構造解析することである。特異な水素貯蔵機能や触媒機能を持つ新しい物質群が創出されることが期待される。2021 年度に本研究プロジェクト進行に合わせた連携機関ワークショップを 3 回開き、研究成果の発展につなげた。現在、筑波大は複数の企業（いずれも東証一部上場）と別々の共同研究を実施しており、2021 年度より筑波大が代表で TIA 連携をしている NIMS との共同体制を基盤として NEDO の水素利用等先導研究開発事業（単年度プロジェクト）に採択され研究が進展したほか、調査研究が発展的な形に移行してきており、2022 年度も引き続き調査研究を続ける予定である。

- ・ 2021 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：有機無機スピンエレクトロニクス TIA 連携研究（研究代表者：丸本一弘）

本研究では、従来のマクロ解析技術に加えて、オペランドスピン解析や理論解析による分子・原子レベルのミクロ解析技術も活用し、有機無機材料やそのデバイスの解析を深化させ、その知見に基づいて更なる現象解明やデバイス性能の向上を推進するための TIA 連携研究拠点を形成することを目指した。デバイスとしてトランジスタ、太陽電池、熱電、発光ダイオード（LED）、メモリスティブ素子等を研究し、これらの有機無機材料やデバイスにおける諸現象をマクロ及びミクロな観点から統一的に理解することを進めた。そして、これらのデバイスの機能と性能を支配する要因を解明し、高機能・高性能な有機無機デバイスの開発を行った。そのため、ミクロ解析技術、材料合成技術、マクロ解析技術・デバイス作製技術の、異分野融合による革新的技術を開発し、効率的に活用する研究拠点形成を進めた。この研究は 2022 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」でも発展継続が決定している。

- ・ 2021 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：微生物代謝活性センサデバイス開発にむけた調査研究（研究代表者：辻村清也）

微生物の代謝活性を電気化学的に計測するセンサデバイスの開発にむけた調査研究を行う。環境中

の有用微生物のスクリーニング、微生物の選択的高感度計測、生体内細菌叢の解析など多岐にわたる応用が見込まれる。TIA かけはしを軸に連携の輪を拡大している。本連携をもとに企業との共同研究が 2 件開始することになった。

- 2021 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：高耐電圧パワーデバイスパッケージの耐電圧と放熱のトレードオフに関する調査（機関代表者：磯部高範）

SiC-MOSFET により 10 kV を超える耐圧のパワーデバイスが実用化されつつある中、配電系統にトランスなしで直接接続することで低損失かつ小型化を可能とする電力変換器の実現が期待されている。産総研ではこのような応用に適用可能である、小型でありながら超高耐圧であるデバイスパッケージを開発した。本プロジェクトでは、このデバイスの放熱性能について調査し、主に配電網に直接連系する電力機器の実現に向けた検討を行っている。この研究は 2022 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」でも継続が決定している。

- 2021 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：超ワイドバンドギャップ半導体の点欠陥分析手法の調査研究（研究代表者：上殿明良）2020 年度「陽電子消滅とカソードルミネッセンスを用いた超ワイドバンドギャップ半導体の欠陥評価方法の調査研究」より継続

新しい深紫外発光材料やパワーエレクトロニクス材料として AlN、BN、Ga₂O₃、ダイヤモンド等の開発が急がれている。本プログラムでは、筑波大学を代表とする参加機関により TIA 点欠陥評価アライアンスを構成、これら超ワイドギャップ半導体の点欠陥評価手法を開発する。

- 筑波大学海外教育研究ユニット招致プログラム： オーフス大学材料結晶学センター研究室（西堀英治）

スーパーグローバル大学創成支援の一環として海外の世界トップレベルの大学、研究所機関の外国人研究者を Principal Investigator(PI)および副 PI として招致し、本学内に世界トップレベルの教育機関拠点を実現することにより国際共同研究の強化、国際共著論文の増加、海外の大学または研究機関との教育および研究の連携強化等を図ることを目的としている。2020 年度より名前をオーフス大学融合材料研究センター研究室（西堀英治）に変更し、PI 教員を追加した。追加 PI による TIA サマーレクチャーが 2021 年度に行われた。

4.研究活動報告

4

(1) マテリアル分子設計部門

教員：

中村潤児（数理物質系・物質工学域・教授）
神原貴樹（数理物質系・物質工学域・教授）
笹森貴裕（数理物質系・化学域・教授）
山本泰彦（数理物質系・化学域・教授）
山本洋平（数理物質系・物質工学域・教授）
近藤剛弘（数理物質系・物質工学域・准教授）
辻村清也（数理物質系・物質工学域・准教授）
桑原純平（数理物質系・物質工学域・准教授）
百武篤也（数理物質系・化学域・准教授）
武安光太郎（数理物質系・物質工学域・助教）
森迫祥吾（数理物質系・化学域・助教）
中村貴志（数理物質系・化学域・助教）
山岸洋（数理物質系・物質工学域・助教）
鍋島達弥（TREMS・特命教授）

研究員：

Santosh K.Singh（研究員）
櫛田創（JSPS 特別研究員 SPD）
引地美亜（技術職員）
伊藤伸一（客員研究員）

大学院生：

小野瀬悠佑（数理物質科学研究科・D3）
大木理（数理物質科学研究科・D3）
Hendra（数理物質科学研究科・D3）
Wey Heah Yih（数理物質科学研究科・D3）
Shuai Zhao（数理物質科学研究科・D3）
佐藤亮太（数理物質科学研究群・D2）
北山雄介（数理物質科学研究群・D2）
Silvia SATO SOTO（数理物質科学研究群・D2）
Jannatul MORSHED（数理物質科学研究群・D2）
Motaher HOSSAIN（数理物質科学研究群・D2）
陳俊暉（数理物質科学研究群・D1）
大山真紀子（数理物質科学研究群・D1）
李玲慧（数理物質科学研究群・D1）
藤平右京（数理物質科学研究科・M2）
Yue Gong（数理物質科学研究科・M2）

寺澤龍之輔（数理物質科学研究群・M2）
遠藤悠人（数理物質科学研究群・M2）
鯨岡郁雄（数理物質科学研究群・M2）
小島隆聖（数理物質科学研究群・M2）
宮崎諒太（数理物質科学研究群・M2）
伊藤優里（数理物質科学研究群・M2）
岩森涼太（数理物質科学研究群・M2）
高本章寛（数理物質科学研究群・M2）
山本祥恵（数理物質科学研究群・M2）
苑津銘（数理物質科学研究群・M2）
黄錦嫻（数理物質科学研究群・M2）
陳宇開（数理物質科学研究群・M2）
飛矢地鴻太（数理物質科学研究群・M2）
岡本千奈（数理物質科学研究群・M2）
萩原翔太（数理物質科学研究群・M2）
中島優輔（数理物質科学研究群・M2）
村田莉恵（数理物質科学研究群・M2）
竹内彰秀（数理物質科学研究群・M2）
角田百仁花（数理物質科学研究群・M2）
藤田圭太郎（数理物質科学研究群・M2）
川村陸（数理物質科学研究群・M2）
日下陽貴（数理物質科学研究群・M2）
内澤謙昇（数理物質科学研究群・M1）
林田健志（数理物質科学研究群・M1）
本間海斗（数理物質科学研究群・M1）
宮本尚人（数理物質科学研究群・M1）
後藤和歩（数理物質科学研究群・M1）
吉岡ひかり（数理物質科学研究群・M1）
五十嵐大也（数理物質科学研究群・M1）
石田成輝（数理物質科学研究群・M1）
小林響也（数理物質科学研究群・M1）
恩田直樹（数理物質科学研究群・M1）
周亮（数理物質科学研究群・M1）
王展威（数理物質科学研究群・M1）
高橋慧（数理物質科学研究群・M1）
瀧本梨紗（数理物質科学研究群・M1）
鳥越果林（数理物質科学研究群・M1）
本間詩織（数理物質科学研究群・M1）
井原悠太（数理物質科学研究群・M1）
大和田啓行（数理物質科学研究群・M1）
丹治憲治（数理物質科学研究群・M1）
松井斗喜哉（数理物質科学研究群・M1）
栗山宏斗（数理物質科学研究群・M1）
Zhou Anqi（数理物質科学研究群・M1）

中村潤児、武安光太郎

<研究成果>

2021 年度の成果である【1】窒素ドーパカーボン触媒の酸性電解質中での活性低下メカニズム解明【2】疎水性とプロトン供給を両立した高活性窒素ドーパカーボン触媒の開発【3】CO₂-メタノール転換におけるフォーマート中間体の水素化機構の解明を紹介する。

【1】

窒素ドーパカーボン触媒の実用上の最大の壁は、酸電解質中での酸素還元反応活性の低下にある。この活性低下が、活性点を構成するピリジン型窒素の酸・塩基平衡に支配されているというメカニズムを明らかにした。

窒素含有分子をカーボンブラック担体に担持したモデル触媒を用い、活性測定、X 線光電子分光 (XPS)、第一原理計算を組み合わせるメカニズムの解明を行った。2020 年度との実験的な相違は、1,10-phenanthroline というより高活性な窒素含有分子を用い、活性の pH 依存性と XPS との定量的な比較を行った点である。まず、1,10-phen/カーボンブラックモデル触媒の活性の pH 依存性を測定したところ、pH 1-5 の領域では可逆水素電極電位 (RHE) に対して立ち上がり電位が一定値を示し、pH 5 以上の領域では、60 mV/pH の傾きで立ち上がり電位が上昇した (図 1)。これは、pH 5 付近で、酸・塩基平衡のシフトに由来する反応メカニズムの変化が起きていることを意味する。低 pH では、 $\text{pyri-NH}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH}$ の過程が進行することを明らかにしていたが [K. Takeyasu, J. Nakamura et al., Angew. Chem. Int. Ed. 60, 5121 (2021).](hot paper)、高 pH 領域における反応経路を明らかにするために、窒素飽和および酸素飽和させた 0.1 M KOH 電解液中でモデル触媒に電位印加を行い、その後 XPS 測定を行った。窒素飽和 KOH 電解液中で電位印加を行うと、1.0 V – 0.3 V vs. RHE では 399 eV 程度にピリジン型窒素 (pyri-N) に由来するピークが見られ、0.3 V vs. RHE 以下では、400 eV に新たなピークが現れ、pyri-NH が生成することが分かった。これに対して、酸素飽和中で電位印加を行うと、0.9 V vs. RHE から pyri-NH 由来

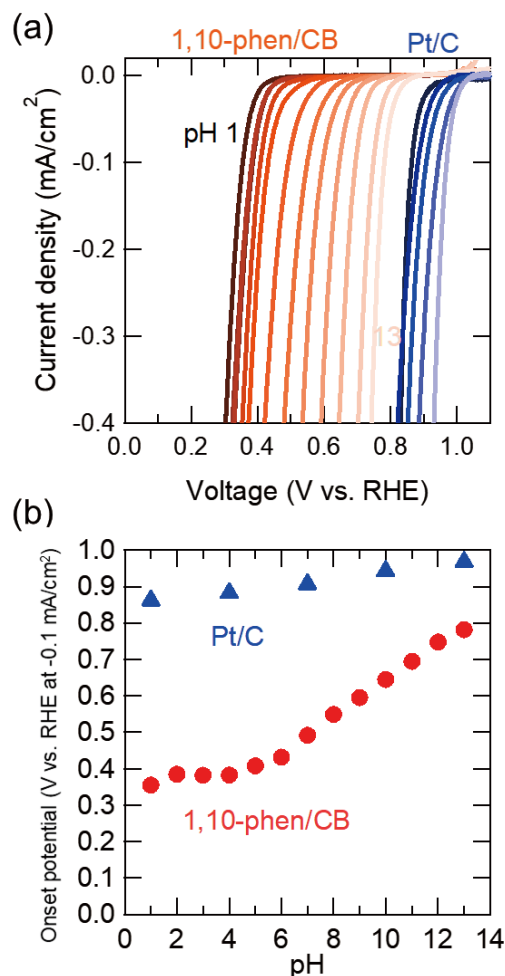


図 1. (a)各 pH の電解質中で測定した Pt/C 触媒および 1,10-phen/CB モデル触媒の酸素還元反応のリニアスイープボルタモグラム。(b) 立ち上がり電位 (電流密度 -100 $\mu\text{A cm}^{-2}$ における電位) の pH 依存性。

のピークが観測された。これは、酸素の存在が pyri-N からの pyri-NH の生成を促進したことを意味しており、 $\text{pyri-N} + \text{e}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH} + \text{OH}^-$ という反応が進行したことを表す。つまり、酸・塩基性を問わず、酸素分子の熱的な吸着が、pyri-NH の電気化学的生成を促すことが明らかになった。さらに重要なことは、 $\text{pyri-NH}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH}$ と $\text{pyri-N} + \text{e}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH} + \text{OH}^-$ の酸化還元電位によって、立ち上がり電位の pH 依存性が説明される点である。つまり、これら 2 つの反応素過程の平衡が、立ち上がり電位を決めて

いるということである。塩基性電解液中では、pyri-N から反応がスタートするために、 $\text{pyri-N} + \text{e}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH} + \text{OH}^-$ の酸化還元電位は水和の影響をほとんど受けない。一方酸性電解液中では、 $\text{pyri-NH}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH}$ の酸化還元電位は pyri-NH^+ の水和によって著しく低下する。したがって、pyri-N の酸・塩基平衡が、窒素ドーパカーボン触媒の塩基性電解液中で活性が高く保たれ、酸性電解液中で活性が低下するメカニズムを支配していることが分かった。

【 2 】

活性点の疎水性とプロトンの供給を両立させることで、高活性な窒素ドーパカーボン触媒の調製に成功した。

現在までに、疎水性の籠状構造を持った窒素ドーパグラフェンを調製し、酸性電解液中での酸素還元反応の立ち上がり電圧を高めることに成功してきた。これは、反応メカニズムに基づいて考えると、疎水性の籠状構造によって pyri-NH^+ の水和を解き、 $\text{pyri-NH}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH}$ の酸化還元電位を高めているものと考えられる。しかしながら、高過電圧領域において、反応電流が上がりきらないという問題点があった。我々はこの原因が、疎水性が高められたことで活性点近傍から水溶性のイオノマーが離脱し、プロトン供給が不足したこと、速度論的に反応電流が低下したことによると考えた。これにしたがうと、籠状構造の疎水性を保ちながら、水溶性のアニオンを籠状構造内に留まらせることが重要になる。そのための戦略として、固体酸粒子を籠状構造内に固定する、固体酸粒子の大きさは籠状構造内の疎水性を損なわない大きさに留める、この固体酸粒子の表面に水溶性イオノマーを固定することを考えた。この戦略を満たすものとして、ポリマーブラシでコーティングした SiO_2 粒子を採用し、籠状構造内に導入を行ったところ、高過電圧領域の電流値を高めることに成功した。メタルフリーの触媒としては、最高レベルの活性が観測された。

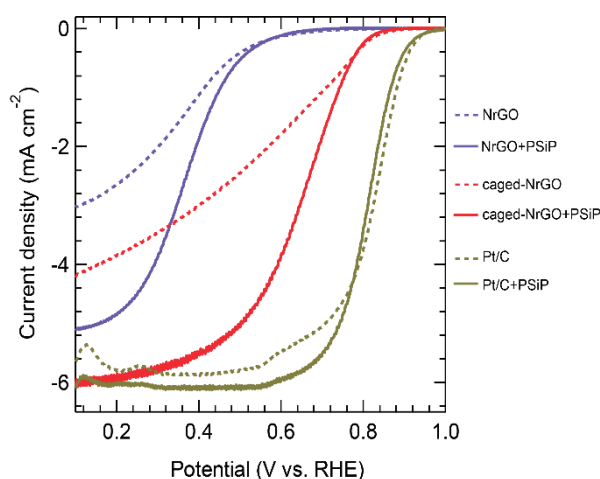


図 2. O_2 飽和 0.1M H_2SO_4 電解液中で測定した NrGO(紫色)、caged-NrGO(赤色)および Pt/C(黄色)のリニアスイープボルタモグラム。実線が SiO_2 ポリマーブラシを投入した触媒、点線が投入していない触媒の活性を表す。

【 3 】

CO_2 -メタノール転換において、フォーマートの水素化によって生じた中間体を初めて観測し、反応律速のメカニズムを明らかにした。また、得られたデータと文献値をもとに、 CO_2 -メタノール転換のエネルギーダイアグラムを作成した。

Cu/ZnO 系触媒における CO_2 -メタノール転換反応においては、フォーマート (HCOO) が重要な中間体であると永らく認識されてきた。メタノールの分解や、ホルムアルデヒドの酸化から中間体候補が調べられてきたが、フォーマートを直接水素化した際に生成する中間体は同定されてこなかった。これは、フォーマートの水素化によって生じる中間体が不安定で、反応条件下では測定が難しいことに起因する。また、触媒を冷却すると不安定な中間体を安定化することができるが、今度はフォーマートの水素化が進行しないという問題が生じる。そこで我々は、Cu(111)モデル表面にフォーマートを生成し、冷却した後に原子状水素を曝露することによって水素化を進行させることを試みた。具体的には、Cu(111)表面に 313 K で酸素分子、ギ酸を順に曝露し、フォーマートの生成を行った。生成した $\text{HCOO}/\text{Cu}(111)$ 表面に対して水素原子を曝露し、その後昇温脱離測定 (TPD) お

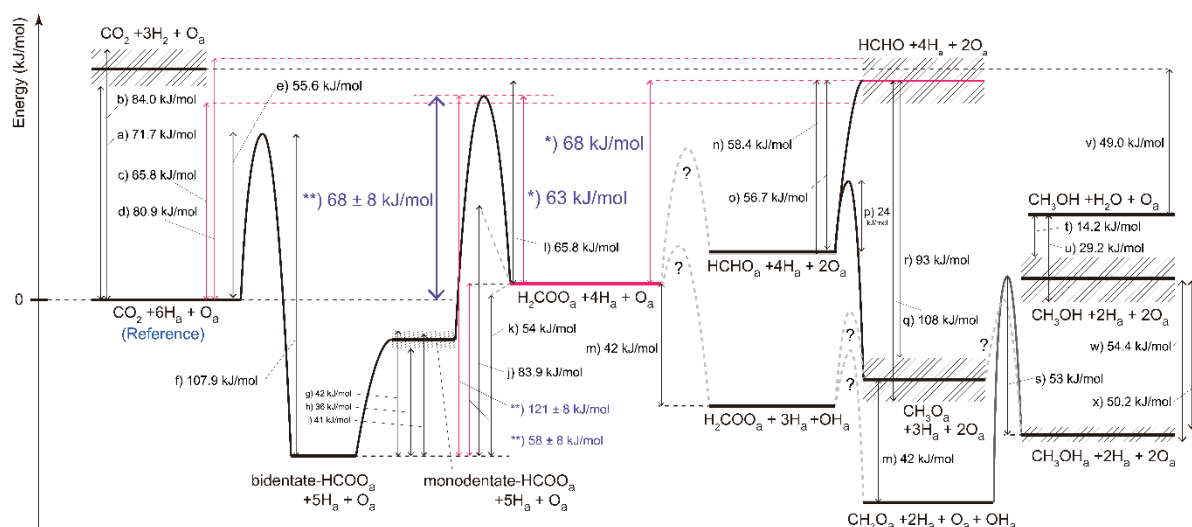


図 3 Cu モデル表面の実験結果をもとに作成した CO₂-メタノール転換のエネルギーダイアグラム。

よび反射赤外吸収分光 (IRAS) を行った。まず原子状水素を曝露した後に TPD を行ったところ、245 K においてホルムアルデヒドの脱離が観測された。これは、原子状水素の曝露によってフォーマートの水素化が進行し、その水素化種としてホルムアルデヒドが存在することを意味する。さらに反応過程を調べるために IRAS を行った。まずフォーマートは、313 K ではバイデンテートとして存在するが、200 K ではモノデンテートとなり、それらが温度に対して可逆的に変化することを明らかにした。さらに 200 K で原子状水素の曝露を行うと、モノデンテート-フォーマートが減少し、かわりにジオキシメチレン (H₂COO) の生成が観測された。続いて加熱を行うと、ジオキシメチレンがフォーマートに分解し、最終的に CO₂ に再分解する様子が観測された。TPD の結果と合わせると、フォーマートがオキシメチレンに水素化された後、加熱によってフォーマートとホルムアルデヒドに分解されたことが分かる。TPD のホルムアルデヒドの脱離温度 245 K と、ホルムアルデヒドおよびフォーマートの生成量の比から、ジオキシメチレン-フォーマートおよびジオキシメチレン-ホルムアルデヒドの活性化エネルギーをそれぞれ 63 kJ/mol および 68 kJ/mol と見積もった。この活性化エネルギーに基づき、CO₂-メタノール転換のエネルギーダ

イアグラムの作成を行った (図 3)。すると、フォーマート-ジオキシメチレンの活性化エネルギーが、CO₂-メタノール転換における見かけの活性化エネルギーを決める過程となっていることがわかり、さらにエネルギーダイアグラムから見積もられる見かけの活性化エネルギー 68 ± 8 kJ/mol が、Cu モデル表面および粉体触媒で報告されている CO₂-メタノール転換の見かけの活性化エネルギーと合致した。したがって、フォーマート-ジオキシメチレンの反応過程が、CO₂-メタノール転換の見かけの活性化エネルギーを決め、反応速度を律しているといえる。今後、この反応素過程に対して、Cu/ZnO 触媒の活性点である Cu-Zn 合金サイトが果たす役割を明らかにしていく予定である。

<論文>

1. “Ethanol-ethylene conversion mechanism on hydrogen boride sheets probed by infrared absorption spectroscopy”, Asahi Fujino, Shin-ichi Ito, Taiga Goto, Ryota Ishibiki, Ryota Osuga, Junko N. Kondo, Tadahiro Fujitani, Junji Nakamura, Hideo Hosono and Takahiro Kondo, Physical Chemistry Chemical Physics, 23, 7724-7734 (2021).

<著書>

1. 武安光太郎, Nuning Anugrah Putri Namari, 中村潤児「ミトコンドリア電子伝達系と熱産生メカニズム」, ミトコンドリアダイナミクス〜機能研究から疾患・老化まで〜, 第1編 第2章 第3節 (pp. 4-5) (2021).

<招待講演>

1. Junji Nakamura, “Mechanism of oxygen reduction reaction on N-doped carbon catalysts”, ACS Fall 2021, Virtual, 2021.8.23.
2. Kotaro Takeyasu, “Detection of unstable intermediates for CO₂ conversion into methanol on a Cu(111) model catalyst”, 6th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, San Francisco, CA (online), 2022.2.27.
3. 武安光太郎「カーボン電極触媒上の酸素還元反応におけるピリジン型窒素の機能」, 第128回触媒討論会（特別企画：研究会横断若手シンポジウム）, オンライン開催, 2021.9.17.
4. Kotaro Takeyasu, “Role of pyridinic nitrogen as an active site of carbon catalysts” 物理学会 2021年秋季大会 企画シンポジウム, オンライン, 2021.9.20.
5. Junji Nakamura, “Mechanism of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon catalysts”, ACS Spring 2022, Virtual, 2022.3.22.

<学会発表>

国際会議

1. Junji Nakamura, “Mechanism of oxygen reduction reaction on N-doped carbon catalysts”, ACS Fall 2021, Virtual, 2021.8.23. (Oral) (Invited)
2. 宮崎諒太, 武安光太郎, 藤谷忠博, 中村潤児, “Clacking of botryococcene as chemical utilization of algae oil”, 公益社団法人 石油学会 日本-サウジアラビア合同シンポジウム(研究・技術), オンライン開催, 2021.12.14. (ポスター)
3. Kotaro Takeyasu, “Detection of unstable intermediates for CO₂ conversion into methanol on a Cu (111) model catalyst”, 6th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, San Francisco, CA (online), 2022.2.27. (Oral) (Invited)
4. Junji Nakamura, “Mechanism of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon catalysts”, ACS Spring 2022, Virtual, 2022.3.22. (Oral) (Invited)

国内会議

1. 小島隆聖, 澤樹 保隆, 菅亮人, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児「Cu 触媒を用いた CO₂ 水素化によるメタノール合成の不安定中間体」, 第128回触媒討論会, オンライン, 2021.9.15. (口頭)
2. 内澤謙昇, 武安光太郎, 藤谷忠博, 中村潤児「混成電位駆動型触媒反応のモデル実験—Au/TiO₂ 触媒による CO 酸化」, 第128回触媒討論会, オンライン, 2021.9.15. (口頭)
3. 林田健志, 引田悠介, 武安光太郎, Singh Santosh, 近藤剛弘, 中村潤児「窒素ドーパカーボン触媒の ORR に対する pH 依存性と反応機構」, 第128回触媒討論会, オンライン, 2021.9.15. (口頭)
4. 遠藤悠人, 久保一史, SINGH Santosh Kumar, 武安光太郎, 中村潤児「酸化還元反応に対する窒素ドーパグラフェン触媒の疎水性効果」, 第128回触媒討論会, オンライン, 2021.9.15. (口頭)
5. 宮本尚人, 齋藤竜一, 武安光太郎, 藤谷忠博, 中村潤児「混成電位駆動型 CO₂ 水素化触媒反応の検証」, 第128回触媒討論会, オンライン, 2021.9.16 (口頭)
6. 武安光太郎「カーボン電極触媒上の酸素還元反応におけるピリジン型窒素の機能」, 第128回触媒討論会, オンライン, 2021.9.17.

- 論会（特別企画：研究会横断若手シンポジウム）、オンライン、2021.9.17.（依頼講演）
7. Kotaro Takeyasu, “Role of pyridinic nitrogen as an active site of carbon catalysts” 物理学会 2021 年秋季大会 企画シンポジウム、オンライン、2021.9.20. (依頼講演)
 8. 本間海斗、遠藤悠人、Santosh Singh、武安光太郎、中村潤児「窒素ドーピンググラフェン触媒の酸素還元反応に対する疎水性効果」、2021 年日本表面真空学会学術講演会、オンライン、2021.11.4.（口頭）
 9. 林田健志、引田悠介、武安光太郎、近藤剛弘、中村潤児「窒素ドーピングカーボン触媒の pH に対する反応メカニズムの変化」、2021 年日本表面真空学会学術講演会、オンライン、2021.11.4（口頭）
 10. 小島隆聖、澤樹保隆、武安光太郎、近藤剛弘、藤谷忠博、中村潤児「Cu(111)表面上での CO₂ 水素化によるメタノール合成の不安定中間体」、2021 年日本表面真空学会学術講演会、オンライン、2021.11.5.（口頭）
 11. 鯨岡郁雄、向柴巧、Namari Nuning、武安光太郎、中村潤児「ミトコンドリア呼吸鎖の活性と熱発生のメカニズム解析」、第 59 回日本生物物理学会年会、オンライン、2021.11.26（口頭）
 12. 林田健志、引田悠介、武安光太郎、中村潤児「酸・塩基電解液中での窒素ドーピングカーボン触媒の反応機構の解明」、表面界面スペクトロスコピー2021、オンライン、2021.12.10.（口頭）
 13. 本間海斗、遠藤悠人、Santosh Singh、武安光太郎、中村潤児「窒素ドーピンググラフェン触媒の疎水性効果による酸素還元反応活性の向上」、表面界面スペクトロスコピー2021、オンライン、2021.12.10.（ポスター）
 14. 武安光太郎、鈴木寛、柳沢正史、鈴木広道、C. T. Campbell、中村潤児「新型コロナウイルス感染症第一波におけるコンタクトトレーシングと医療キャパシティのキネティクス解析」、表面界面スペクトロスコピー2021、オンライン、2021.12.11.（口頭）
 15. 林田健志、引田悠介、Santosh K Singh、武安光太郎、中村潤児「窒素ドーピングカーボン酸素還元触媒の酸電解液中での活性低下メカニズム」、電気化学会第 89 回大会、オンライン、2022.3.15.（口頭）学生賞受賞

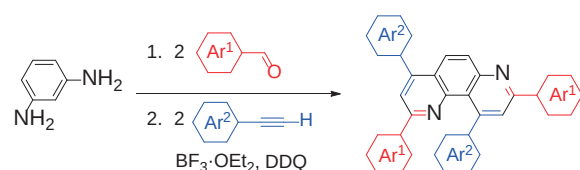
神原貴樹、桑原純平

<研究成果>

当研究室では、環境・省エネルギー関連の電子・光機能物質の創製と応用をターゲットとして研究を行っている。本年度は、SDGs を志向した合成技術、有機電子光機能物質の開発などの研究を進めた。

【 1 】 Povarov 反応を利用した有機 EL 素子のホールブロッキング材料の開発

ルイス酸と酸化剤の存在下でアニリン、アルデヒド、アルケン等の三成分を連結する Povarov 反応を利用して、有機 EL 素子のホールブロッキング材料の開発を行った。この合成手法は、入手容易な芳香族アルキン及びアルキンに自由に組み合わせて、芳香族ジアミンと反応させることができるため、種々の誘導体を簡便に合成することができる(スキーム 1)。実際にこの手法で5種類の1,7-フェナントロリン誘導体を合成し、基礎物性や結晶構造などを明らかにした。その中で、F を導入した誘導体(F₂-mP)は、深い HOMO レベルと良好な電子伝導性を有するため有機EL素子のホールブロッキング材料として機能することを明らかにした(図 1)。種々の誘導体を簡便に合成することで、これまで有効な合成方法がないために検討されてこなかった 1,7-フェナントロリン誘導体の系統的な調査を行うことができ、機能発現につながった。



Scheme 1 Povarov 反応による 1,7-フェナントロリンの合成

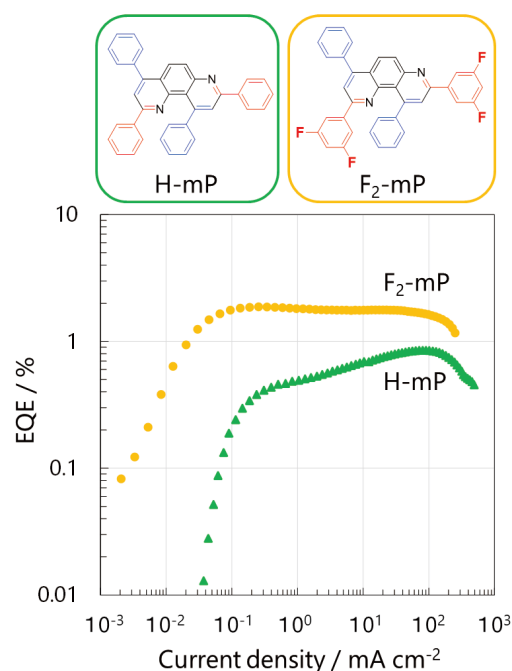
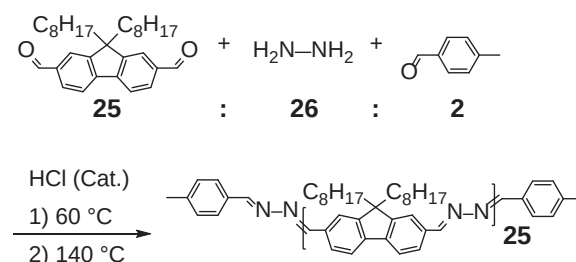


図 1 評価した有機 EL 素子の外部量子効率 (EQE)。

【 2 】脱水縮合を利用した共役高分子の合成

ジホルミルモノマーとヒドラジンの脱水縮合を最適化することで、高分子半導体として機能する共役高分子の精密合成が可能となった。反応条件の検討の結果、金属触媒などの添加の必要はなく、少量の塩酸を添加して加熱するだけで、高分子量体が得られることを明らかにした。さらに、ジホルミルモノマー、ヒドラジン、末端を封鎖するパトアルデヒドを所定量加えることで、分子量と末端構造の制御が可能になった(スキーム 2)。これらの検討から、水しか排出しない低環境負荷な合成と、半導体特性を低下させる末端構造の排除を同時に達成することができた。



Scheme 2 脱水縮合によるポリアジンの合成

得られた高分子の基礎物性を評価することで、アジン部位 (-C=N-N=C-) は弱いアクセプターとして機能することを明らかにした。このアジンとドナーとなる縮環したチオフェンを組み合わせたドナーアクセプター型共役高分子を設計、合成した(図 2)。NIMS との共同研究によって、有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタにおける p 型の高分子半導体として機能することを明らかにした。

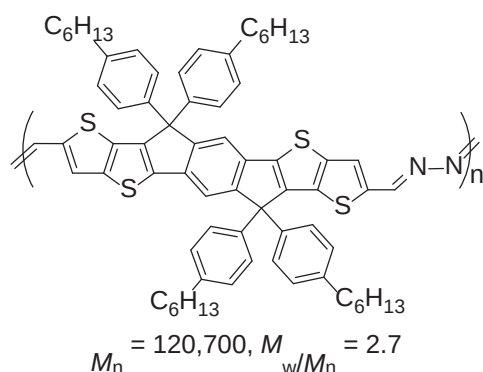


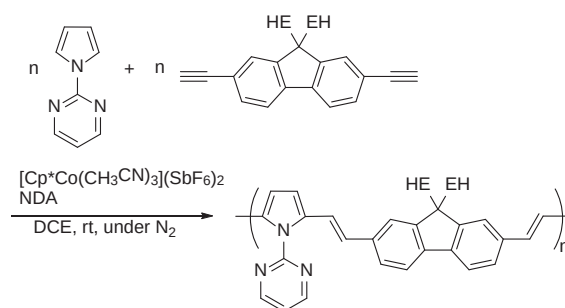
図 2 脱水縮合で合成した高分子半導体

【 3 】副生成物を排出しない直接的アリール化重付加

我々は近年、芳香族化合物の C-H 結合を直接反応点として利用する炭素-炭素結合生成反応に注目し、 π 共役高分子を効率よく合成する手法の開発に取り組んでいる。この合成法は、合成工程数が少なくアトムエコノミカルな高分子半導体の合成技術として、有機光電子デバイスの素材開発に大きな貢献が期待できる。しかし、従来の重縮合による高分子半導体の合成では、化学量論量の脱離成分が排出される。高分子半導体の特性をデバイス中で充分に発揮させるためには、素材の半導体特性に悪影響を及ぼす不純物を排除する高純度化が必要であり、入念な精製が不可欠となる。一方、アルキンのヒドロアリール化は芳香族基質の C-H 結合をアルキンに付加させる反応であり、脱離成分を排出せずにビニレンユニットを形成することができる。そこで、このヒドロアリール化反応を利用した新しい重付加反応の開発を行

った。

モデル反応により種々合成条件を検討した結果、Co 錯体を触媒とし、配向基を導入したピロールを対象モノマーとすることで、温和な条件で反応が進行し、目的のアリーレンビニレン型ポリマーが効率よく得られた(スキーム 3)。また、触媒の対アニオンやカップリングパートナーの選択により結合位置選択性が向上することが分かった。得られたポリマーは電界効果型トランジスタ(FET)に実装することで、p 型半導体として機能することも確認した。



Scheme 3 アルキンのヒドロアリール化反応を利用した重付加

重付加では脱離成分の排出がないことから、目的生成物の単離・精製が容易となる。これにより今後、さらにアトムエコノミカルな高分子半導体の提供が期待できる。

【 4 】触媒の分子内移動による非等モル下重付加

一般に、AA, BB 型モノマーから重縮合や重付加などの逐次反応で高分子量体を得るためには、両モノマーの等モル性が重要である。これは遷移金属錯体触媒を用いるクロスカップリング重合でも同様である。

$$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

DP_n : 数平均重合度、 r : モノマー仕込み比、 p : 反応度

これに対し、Pd 触媒が π 共役平面を分子内

移動するクロスカップリング反応では、非等モル下の重縮合でも高分子量体が得られる場合がある。我々は最近、上述のヒドロアリアル化重付加反応が、非等モル条件下でも高分子量のアリーレンビニレン型ポリマーを与えることを見出した。モデル反応の結果から、これはCo触媒が配向基を介してピロールユニット上を分子内移動することに起因することを明らかにした(図3)。ヒドロアリアル化反応における分子内触媒移動の初めての実証例といえる。

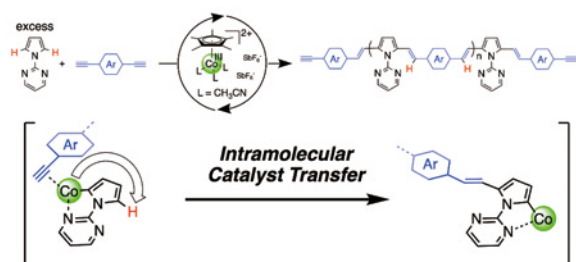


図3 Co触媒の分子内触媒移動を伴う非等モル下重付加

ここで見出された非等モル下重付加は、ポリマー末端を全てアルキンに制御できる。末端アルキンは反応性が高く、クリック反応や菌頭反応などにも利用できることから有用性は高い。今後はポリマーの両末端に種々の機能性ユニットを導入する、末端アルキンを介して異なる特性のポリマーを連結してブロック共重合体を合成するなど、高分子半導体の設計における新たな展開が期待される。

<論文>

1. Hiroshi Yamagishi, Tokiya Matsui, Yusuke Kitayama, Yusuke Aikyo, Liang Tong, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, and Yohei Yamamoto, “Fluorescence Switchable Conjugated Polymer Microdisk Arrays by Cosolvent Vapor Annealing” *Polymers*, **3**, 20 (2021).
2. Sachie Yamamoto, Zong Yang Zhou, Goki Hiruta, Katsuhiko Takeuchi, Jun-Chul Choi, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, “One-Pot Synthesis of Triazatriphenylene Using the Povarov Reaction” *J. Org. Chem.*, **8**, 7920-7927 (2021).

3. Ryota Iwamori, Ryota Sato, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, “Synthesis of pyrrole-based poly(arylenevinylene)s via Co-catalyzed hydroarylation of alkynes” *Macromolecules*, **54**, 2100283(6 page) (2021).
4. Hiroki Murakami, Kyoya Kobayashi, Keita Suzuki, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, “Synthesis of azine-based conjugated polymers by metal-free dehydration polycondensation and characterization of their physical properties” *Macromolecules*, **54**, 11281-11288 (2021).
5. Junpei Kuwabara, Ryuya Kawasaki, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, “Hydrogen-bonded dimers of mono-alkylated diketopyrrolopyrroles and their physical properties” *J. Inorg. Nucl. Med. Biol.*, **2022**, 117007 (2022).
6. Haruka Asai, Dong Xue, Shinpei Kamiya, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, and Kazuhiro Marumoto, “Direct Evidence of Internal Deterioration Mechanism due to Molecular Chain Ends in Polymer Solar Cells by Operando Spin Detection” *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4**, 67-67 (2022).
7. Ryota Iwamori, Ryota Sato, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, “Nonstoichiometric hydroarylation polyaddition for synthesis of pyrrole-based poly(arylenevinylene)s” *Polym. Chem.*, **3**, 3793-3802 (2022).
8. Sachie Yamamoto, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, “Facile synthesis of 1,7-phenanthroline derivatives and evaluation of their properties as hole-blocking materials in organic light-emitting diodes” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 38-38 (2022).

<著書>

1. Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara, “Sustainable Strategies in Organic Electronics”, Chapter 2, Green synthetic approaches to π -conjugated polymers for thin-film transistors and photovoltaic application, 75-94 (ISBN 978-0-12-82301-7 (online), ISBN 978-0-12-82314-0 (print)), A. Marrocchi Ed., United Kingdom, Elsevier (2022).

<総説・解説>

1. Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara, "Step-economical synthesis of conjugated polymer materials composed of three components: donor, acceptor, and π units", *Macromolecules*, **54**, 200093 (2021).
2. 桑原 純平, 神原 貴樹, "硫黄からしなやかなレンズを創る –藻類産生オイルの逆加硫化法による焦点可変レンズの作製–", *化学*, **6** (7), 6-67 (2021).
3. 桑原 純平, 神原 貴樹, "炭素–水素結合を反応点とするクロスカップリング反応による共役系高分子の合成", *高分子*, **52**, 512-516 (2021).

<特許>

1. 加藤 岳仁, 西井 圭, 植田 泰之, 神原 貴樹, 桑原 純平, "光電変換素子、光電変換素子の製造方法、及び光電変換層の組成物", 特願 2022-162 (出願日 2022 年 2 月 4 日)

<学会発表>

国際会議

1. Yusuke Onose, Kazuhisa Ohtake, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, "Conversion of Fatty Acids to Thermos-cross-linkable Polyolefins and Postfunctionalization" IUPAC-MACRO2020+, 2021.5.18 (Online Short Talk Sessions)
2. Ryota Sato, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, "Synthesis of an air-stable Pd(0) catalyst bearing donor and acceptor phosphine ligands" Pacifichem 2021, 2021.12.17-22 (Online poster)
3. Ryota Iwamori, Ryota Sato, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, "Synthesis of pyrrole-based poly(arylenevinylene)s via Co-catalyzed hydroarylation of alkynes" Pacifichem 2021, 2021.12.17-22 (Online poster)

国内会議

1. 岩森 涼太, 佐藤 亮太, 桑原 純平, 安田 剛, 神原 貴樹「アルキンのヒドロアリアル化反応を利用したポリアリーレンビニレンの合成」第 70 回高分子学会年次大会、2021.5.26-28 (オンラインポスター)
2. 飛矢地 鴻太, 郭 舒揚, 桑原 純平, 安田 剛, 神原 貴樹「直接アリアル化反応を利用した太陽電池材料 (PBDB-T) の短工程合成」第 70 回高分子学会年次大会、2021.5.26-28 (オンラインポスター)
3. 陳 俊暉, 桑原 純平, 神原 貴樹「Pd-Ag 系触媒による温室での直接アリアル化重縮合法の開発」第 70 回高分子学会年次大会、2021.5.26-28 (オンラインポスター)
4. 高本 章寛, 小野瀬 悠佑, 桑原 純平, 神原 貴樹「カルボキシ基を反応点とする脱炭酸クロスカップリング重縮合を用いた共役高分子の合成」第 70 回高分子学会年次大会、2021.5.26-28 (オンラインポスター)
5. Junhui Chen "Pd-catalyzed, Ag-assisted system for direct arylation polymerization at room temperature" 4th G'Lowing Polymer Symposium in KANTO, 2021.7.31 (オンライン口頭)
6. 岩森涼太、佐藤亮太、桑原純平、神原貴樹「アルキンのヒドロアリアル化反応を利用した非等モル下重付加の開発」第 70 回高分子討論会、2021.9.6-8 (オンライン口頭)
7. 小笠原 健悟・岩森 涼太・桑原 純平・神原 貴樹「テトラシアフルバレンの C-H 結合を反応点とする共役高分子の合成」第 70 回高分子討論会、2021.9.6-8 (オンラインポスター)
8. 石田成輝、山本祥恵、神原貴樹、桑原純平「Aza-Diels-Alder 反応を利用した軸不斉を有する bis-1-azaanthracene 誘導体の合成」第 31 回基礎有機化学討論会、2021.9.21-23 (オンラインポスター)
9. 佐藤亮太、桑原純平、神原貴樹「脱水素型クロスカップリング反応による多環芳香族炭化水素へのポリフルオロアレーンの位置特異的導入」第 31 回基礎有機化学討論会、2021.9.21-23 (オンラインポスター)

10. 五十嵐大也・佐藤亮太・神原貴樹・桑原純平「環状 Pd 錯体を利用したフッ化シクロパラフェニレンの合成」第 31 回基礎有機化学討論会、2021.9.21-23 (オンラインポスター)
11. 山本 祥恵・安田 剛・神原 貴樹・桑原 純平「多成分連結反応による電子求引性置換基を有する phenanthroline 誘導体の合成」第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021、2021.10.19-21 (オンラインポスター)
12. 黄 錦嫻・桑原 純平・神原 貴樹「Aza-Diels-Alder 反応を利用した高い平面性を持つ含窒素多環芳香族化合物の合成」第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021、2021.10.19-21 (オンラインポスター)
13. 伊藤 優里・桑原 純平・神原 貴樹「単体硫黄を原料とした逆加硫化法の詳細な反応機構の解明」第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021、2021.10.19-21 (オンラインポスター)
14. 小林 響也・村上 寛樹・鈴木 圭太・桑原 純平・神原 貴樹「アジン結合を主鎖に含む共役高分子の分子量および末端の制御と安定性評価」第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021、2021.10.19-21 (オンラインポスター)
15. 恩田 直樹・佐藤 亮太・桑原 純平・神原 貴樹「低沸点基質を用いた脱水素型クロスカップリング重縮合による π 共役高分子の合成手法の確立」第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021、2021.10.19-21 (オンラインポスター)
16. 神原 貴樹 “Direct arylation polycondensation: facile access to semiconducting polymers” TIA かけはし「有機無機スピノエレクトロニクス」ワークショップ、2021.11.25 (オンライン口頭)
17. 桑原 純平「有機半導体材料の効率的な合成方法の開発」ブレ戦略イニシアティブ 第 2 回 有機無機スピノエレクトロニクス研究会、2022.3.8 (オンライン口頭)
18. 岩森 涼太「アルキンのヒドロアリアル化反応を利用した非等モル下重付加の開発」関東高分子若手研究会 学生発表会・交流会 2022、2022.3.12 (口頭発表)
19. 恩田 直樹「脱水素型クロスカップリング重縮合を利用した高平面性 π 共役高分子の合成」関東高分子若手研究会 学生発表会・交流会 2022、2022.3.12 (ポスター)
20. 佐藤 亮太・桑原 純平・神原 貴樹「単純な多環芳香族炭化水素とポリフルオロアレーンの位置特異的脱水素型クロスカップリング反応」日本化学会 第 102 回春季年会(2022)、2022.3.23-26 (オンライン口頭)
21. 飯田 智希・佐藤 亮太・桑原 純平・神原 貴樹「ナフタレンとフルオロベンゼン間の位置特異的脱水素型クロスカップリング反応の機構解明」日本化学会 第 102 回春季年会(2022)、2022.3.23-26 (オンライン口頭)
22. 山田 康平・大野 茜・桑原 純平・神原 貴樹「アミジンとカルボン酸の塩架橋構造を利用したピンサー型白金錯体の二分子発光」日本化学会 第 102 回春季年会(2022)、2022.3.23-26 (オンライン口頭)

笹森貴裕、森迫祥吾

<研究成果>

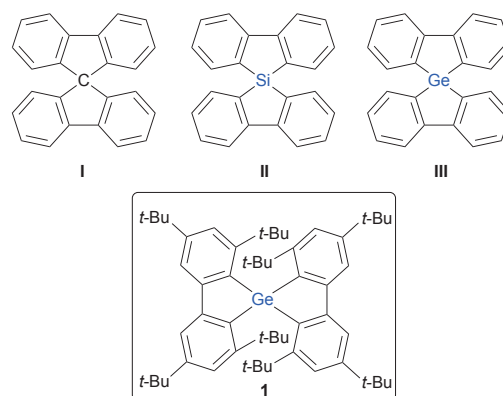
当研究室では、元素資源問題を重視し、遷移金属元素が使われている小分子変換反応において、希少な遷移金属に替えて、ケイ素やリン、アルミニウムなど豊富に存在する典型元素を用いた反応系の開拓を目指して研究を進めている。本年度は、特異な酸化還元挙動を示す典型元素化合物としてスピロゲルマビフルオレンの合成・単離とその物性解明を行った。また、希少元素であるリチウムをつかった還元反応に替えて、豊富なナトリウムを活用した還元反応を開拓する中で、様々な分野での応用が期待されているフラーレンの高効率多重アルキル化反応を見出した。

【 1 】安定なスピロゲルマビフルオレンの酸化還元挙動—ケイ素およびゲルマニウムを介したスピロ共役

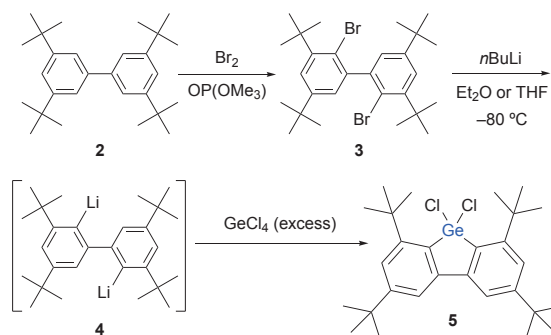
平面構造で有機 π 電子共役系を拡張した有機 π 電子系化合物は、 π 共役平面を拡張した平面分子骨格を有し、優れた酸化還元特性や伝導性を示す物質群である。一方、 π 共役系が直交した骨格を持つスピロ化合物は、スピロビフルオレン（化合物 **I**）に代表されるように、スピロ共役、という特異な共役系として、特に高い電子受容性を示すことが知られている。一方、スピロ環中心に炭素原子ではなくケイ素原子をもつスピロ共役系化合物（化合物 **II** など）は、ケイ素の大きな軌道を介したスピロ共役と求電子性の高いケイ素の元素特性を活かした特異な物性を示す。しかし、一般的には、酸化還元に対して不安定であることが多く、有用な材料としての基礎物性に関する研究は遅れており、酸化還元挙動の安定化が大きな課題となる化合物群である。特に、ケイ素より高周期の元素であるゲルマニウムを中心にもつ、スピロゲルマビフルオレン（化合物 **III**）は、興味深い酸化還元挙動を示すと期待されているものの、還元に対する不安定性が大きく問題視されていた。

そこで今回我々は、酸化還元挙動の安定化を目指し、かさ高い *t*-ブチル基により立体的に覆

われた構造をもつスピロ化合物として、中心にゲルマニウムを有するスピロゲルマビフルオレン **1** を設計・合成し、その酸化還元挙動を明らかにとした。



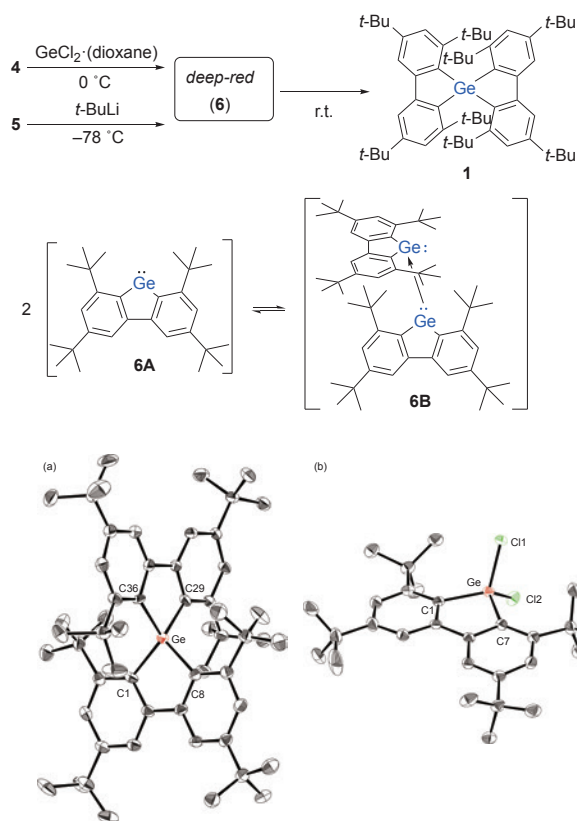
まず、*t*-ブチル基を 4 つ有するかさ高いビフェニル型二座配位子の合成及び単離を行うこととし、ジブromoビフェニル **3** の高効率合成法を確立した。更に、高周期 14 族元素導入のため、**3** のジリチオ化による **4** の発生と、ゲルマニウムを導入する反応条件を精査し、最終的にジクロロゲルマン **5** の合成法を確立した。



次に、ジリチオ体 **4** に対し、2 価ゲルマニウム源としてジクロロゲルミレン-ジオキサン錯体を加える、あるいはジクロロゲルマン **5** に *t*-BuLi を加えて還元反応を行ったところ、いずれの場合も、低温でオレンジ色を呈する物質を与えた。これはゲルミレン **6A** またはその二量体 **6B** が発生したことを示唆する結果であった。このゲルミレン **6** の溶液を室温まで昇温したところ、スピロゲルマビフルオレン **1** が空気中安定な化合物として得られることが分かった。

スピロゲルマビフルオレン **1** の分子構造は、単結晶 X 線結晶構造解析により明らかとし、中心のゲルマニウム原子周辺が効果的に立体保護されていることがわかった。また、**1** の酸

化還元挙動を CV/DPV 測定により明らかとした。その結果、 $E = -1.64 \text{ V (vs. } \text{Cp}_2\text{Fe/Cp}_2\text{Fe}^+)$ で可逆な二電子還元を受けることが分かった。

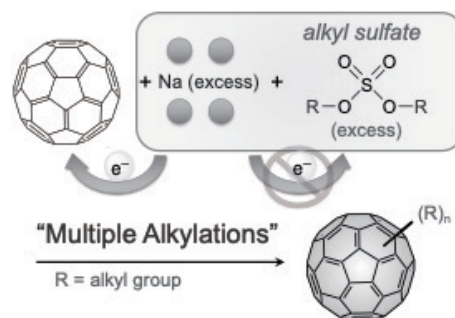


(a)化合物 1 と(b)化合物 5 の分子構造 (ORTEP drawing, 50% probability) .

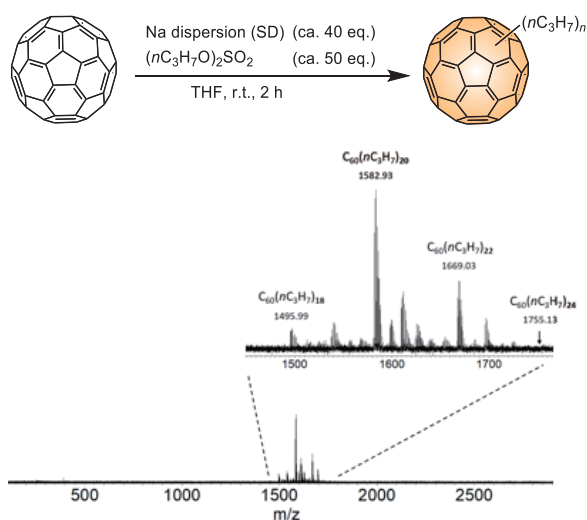
【 2 】 ナトリウムを活用した C_{60} フラーレンの高効率多重アルキル化反応

フラーレンは湾曲した π 共役面をもつ球状 π 共役分子であり、その電子受容性に着目した機能性の探究が精力的に行われている。一方、フラーレンを基本骨格とした機能性探索研究における重要な課題は、フラーレンの分子修飾方法の確立である。フラーレンの高い電子受容性から、リチウムなどの還元剤と反応させると、対応する多価アニオンが発生し、次いで求電子剤を加えることにより、修飾フラーレンが合成できる、という例が多数報告されている。しかし、多価アニオンの安定性はあまり高くなく、また、発生効率もかなり低いため、多くの場合求電子剤による捕捉体の発生効率はかなり悪く、また選択性も極めて低い。そこで本研究で

は、高効率のフラーレン多重アルキル化反応を目指すこととした。還元剤としてナトリウムを活用し、またナトリウムとは反応しない、耐還元性の求電子剤である硫酸ジアルキルを用いることとし、大過剰の硫酸ジアルキルの存在下でナトリウムによるフラーレンの還元反応を行うことで、フラーレンの還元と捕捉反応が系中で連続的に起こることがわかり、高効率多重アルキル化反応を達成した。



C_{60} に対し、大過剰のナトリウム分散体 (SD、Na 微粒子を鉱油にまぶしたもの) および硫酸ジプロピルを THF 中で反応させたところ、 $\text{C}_{60}(\text{nC}_3\text{H}_7)_{20}$ を主成分とする多重アルキル化体が得られた。最終的な分離・精製、構造決定には至っていないが、簡便かつ高効率でフラーレンの多重アルキル化を実践する方法を見出すことができた。



<論文>

1. T. Sasamori, T. Sugahara, N. Tokitoh, "Amidinate bromogermylene resulting from carbodiimide insertion into Ar-GeBr bond", *Mendeleev Commun.*, **32**, 63-65 (2022).
2. T. Sasamori, H. Ueno, S. Morisako, "Synthesis and Structure of a Ferrocenylsilane-Bridged Bisphosphine", *Inorganics*, **10**, 22 (2022).
3. Y. Oyamada, K. Inaba, T. Sasamori, S. Nakamura, "Enantioselective reaction of N-cyano imines: decarboxylative Mannich-type reaction with malonic acid half thioesters", *Chem. Commun.*, **58**, 2172-2175 (2022).
4. K. Miwa, S. Aoyagi, T. Sasamori, S. Morisako, H. Ueno, Y. Matsuo, H. Yorimitsu, "Facile Multiple Alkylations of C60 Fullerene", *Molecules*, **27**, 450 (2022).
5. J. Kanda, N. Egami, T. Sasamori, A. Imayoshi, T. Hosoya, K. Tsubaki, "Synthesis of Bridged Indigos and Their Thermoisomerization and Photoisomerization Behaviors", *J. Org. Chem.*, **86**, 17620-17628 (2021).
6. S. Morisako, K. Noro, T. Sasamori, "Facile Synthesis and Redox Behavior of an Overcrowded Spirogermabifluorene", *Inorganics*, **9**, 75 (2021).
7. T. Zhang, V. Y. Lee, S. Morisako, S. Aoyagi, T. Sasamori, "Ferrocene-Based Phosphenium Ion with Intramolecular Phosphine Coordination", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 3988-3991 (2021).
8. Y. Xing, M. Nikaido, T. Murai, S. Hamada, Y. Kobayashi, T. Sasamori, T. Kawabata, T. Furuta, "Concise Synthesis of an Amide-Functionalized [7]Helicene-like Molecule via Intramolecular Amidation", *Heterocycles*, **103**, 544-553 (2021).
9. S. Dewangan, T. Barik, B. Halder, A. Mishra, R. Dhiman, T. Sasamori, S. Chatterjee, "Rhodamine tethered 1,1'-unsymmetrical ferrocene functionalization: Metal sensing, cell imaging and logic gate properties", *J. Organomet. Chem.*, **948**, 121922 (2021).

<総説・解説>

1. Takahiro Sasamori, Disila- and digermabenzenes, *Chem. Sci.*, **12**, 6507-6517 (2021).
2. 笹森貴裕, 高周期14族元素低配位化合物が触媒する高選択的アルキン三量化反応の発見, *有機合成化学協会誌*, **79**, 465-471 (2021).

<学会発表>

国際会議

1. T. Sasamori, T. Sugahara, N. Tokitoh, "Synthesis and Properties of Digerma-aromatic Compounds" 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021), online, 2021.12.16-21 (invited lecture).
2. T. Zhang, Y. V. Lee, S. Aoyagi, T. Sasamori, "Synthesis of a Stable Phosphine-Stabilized Phosphenium Complex Based on the Sterically Demanding Ferrocenyl Frameworks" 23rd International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC-23), online, 2021.7.5.-9. (poster).

国内会議

1. 張天慶, V. Y. Lee, 青柳忍, 笹森貴裕「[2]フェロセノファン骨格に組み込まれたホスフィン配位安定化ホスフェニウムイオンの合成・単離」日本化学会第102春季年会、オンライン、2022.3.23-26. (口頭発表)
2. 小池孝樹, 笹森貴裕, 一戸雅聡「アルキル置換ジリチオシランおよび関連化合物の発生と反応性」第48回有機典型元素化学討論会、オンライン、2021.12.11.-13. (口頭発表)
3. 潘楊, 森迫祥吾, 笹森貴裕「ケイ素三員環化合物シリランによるビス(フェロセニル)シリレンの発生」第31回基礎有機化学討論会、オンライン、2021.9.21.-23. (口頭発表)

山本泰彦、百武篤也

<研究成果>

DNA、RNA で、塩基グアニン(G)を豊富に含む領域は四重鎖を形成する可能性が高いことが知られている。ヒトの遺伝子には、そのような領域が数十万ヶ所は存在すると考えられている(V. S. Chambers *et al.* (2015))。つまり、四重鎖 DNA、四重鎖 RNA は、生物界に遍在しているということである。鉄とポルフィリンの錯体であるヘムも、ヘモグロビン、ミオグロビン等のヘムタンパク質の補欠分子族として生物界に遍在している。私共は、生物界に遍在するこれら2つの分子の相互作用の理解は、生命誕生、さらには生物進化を理解する上で、重要な鍵になると考えている。2021年度は、四重鎖 DNA が環状テトラピロール類への金属イオン挿入反応を促進する酵素キラターゼとして作用する可能性を検討する研究、そして四重鎖 DNA または四重鎖 RNA にヘムを組込んで新規機能性核酸を創製する研究を行った。

【1】四重鎖 DNA のキラターゼ活性の解析

ヘム、クロロフィルなど環状テトラピロール類の金属錯体の生合成では、最終段階で環状テトラピロールへの金属イオンの挿入が起こる。この金属イオン挿入反応は遅いので、生体内では酵素キラターゼが存在する。G を豊富に含む DNA もキラターゼ活性を示すことが報告されているが(Y. Li and D. Sen (1996), N. Sugimoto *et al.* (1998))、反応機構は明らかにされていない。そこで、プロトポルフィリンIX (PPIX)への Cu^{2+} 挿入反応(図 1A)に対する平行型四重鎖 DNA $[\text{d}(\text{T TAGGG})]_4$ のキラターゼ活性を解析した。まず、 ^1H NMR による解析から、PPIX は $[\text{d}(\text{T TAGGG})]_4$ の3'末端 G-カルテットに特異的に結合することを明らかにした(図 1B)。そして、 $[\text{d}(\text{T TAGGG})]_4$ のキラターゼ活性は、 Cu^{2+} 添加後に観測された PPIX の吸収スペクトル変化の解析を通して評価した(図 1C と D)。PPIX に対して10当量の $[\text{d}(\text{T TAGGG})]_4$ を添加した場合、反応の初速度が約30倍増大することが明らかになり、 $[\text{d}(\text{T TAGGG})]_4$ がキラターゼ活性を示すことを確認することができた。この結果は、PPIX と $[\text{d}(\text{T TAGGG})]_4$ の複合体で、PPIX

と G6 G-カルテット(図 1E)の疎水性接触界面において、G-カルテットの中央の電子豊富なカルボニル酸素原子に Cu^{2+} が結合することで、その後の PPIX への配位に必要な複数の反応が促進されたことを示している。

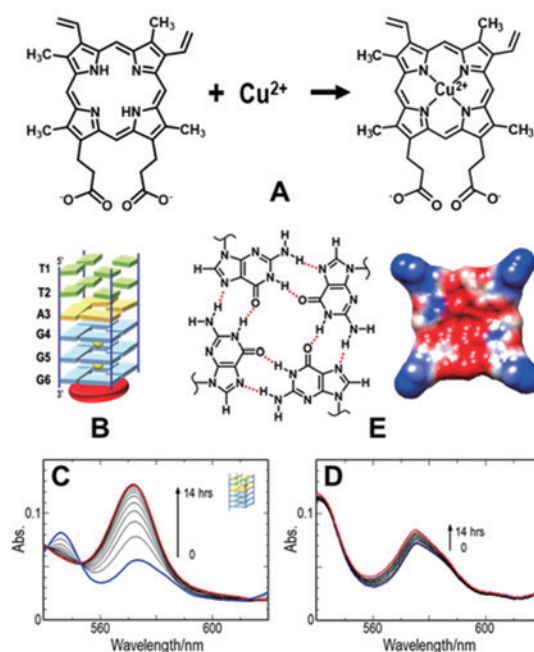


図 1. プロトポルフィリンIX (PPIX)への Cu^{2+} 挿入反応 (A)、PPIX と平行型四重鎖 DNA ($[\text{d}(\text{T TAGGG})]_4$)の複合体 (PPIX を赤色円盤で表す) (B)、 $[\text{d}(\text{T TAGGG})]_4$ の存在下(C)と非存在下(D)での Cu^{2+} 挿入反応の速さの比較および G-カルテットの分子構造 (赤色破線は、水素結合を表す) と 3'末端表面の静電ポテンシャルマップ(青色は正、赤色は負を表す) (E)。

【2】G-カルテットに結合したヘムの反応性の調節に重要な水分子の同定

四重鎖 DNA、四重鎖 RNA は、G の塩基4つが水素結合により環状に連結した G-カルテットと呼ばれる構造(図 1E)によって安定化されている。G-カルテットの平面性と大きさは、ヘムのポルフィリン環との π - π スタッキングに適している。実際、G-カルテットにヘムは特異的に結合し、酸化触媒活性をもつ複合体を形成する。酸化型ヘム(Fe^{3+})と平行型四重鎖 DNA ($[\text{d}(\text{T TAGGG})]_4$)の複合体のヘム鉄にシアン化物イオン(CN^-)が配位した CN^- 付加物の ^1H NMR スペクトルにおいて、ヘムと G-カルテッ

トの接触界面に孤立して存在し、軸配位子としてヘム鉄に結合する水分子(軸配位子 H_2O (図 2))のプロトンに由来するシグナルの観測に成功した。また、CN-付加物のヘム側鎖メチルプロトンに由来するシグナルは、軸配位子 H_2O の水素(H)/重水素(D)同位体置換で生じる H_2O 、 HDO および D_2O それぞれの状態を反映した 3 つのピークに分裂して観測された。このようなユニークな同位体シフトの観測は、軸配位子 H_2O が疎水性空間に孤立し、G-カルテットのカルボニル酸素原子と水素結合を形成しているため、水素交換が著しく遅く、通常の H_2O よりも大きな分極をもつから可能となったと考えられる。軸配位子 H_2O の性質の解明は、G-カルテットに結合したヘムが示す触媒活性の発現機構解明の重要な鍵になると考えられる。

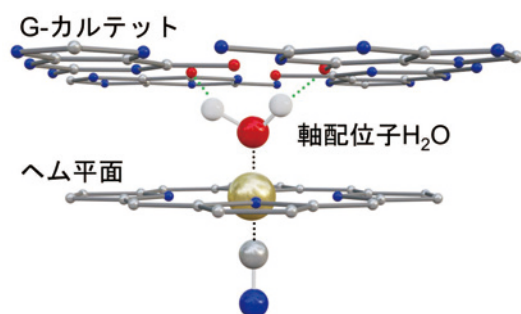


図 2. ヘムと四重鎖 DNA の複合体において、ヘムと G-カルテットの接触界面に孤立して存在し、軸配位子としてヘム鉄に結合する H_2O (軸配位子 H_2O)。軸配位子 H_2O は、G-カルテットのカルボニル酸素原子と水素結合を形成していると考えられる。

<論文>

1. C. Okamoto, A. Momotake, M. Kobayashi, and Y. Yamamoto: "Molecular Recognition of G-quadruplex DNA by Pheophorbide *a*", *Chem. Lett.*, **50**, 1278-1281 (2021).
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.inorgchem.1c01179>
2. S. Hagiwara, A. Momotake, T. Ogura, S. Yanagisawa, A. Suzuki, S. Neya, and Y. Yamamoto: "Effects of Heme Electronic Structure and Local Heme Environment on Catalytic Activity of a

Peroxidase-Mimicking Heme-DNAzyme", *Inorganic Chemistry*, **60**, 11206–11213 (2021).

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.inorgchem.1c01179>

3. H. Araki, S. Hagiwara, R. Shinomiya, A. Momotake, H. Kotani, T. Kojima, T. Ochiai, N. Shimada, A. Maruyama, and Y. Yamamoto: "A Cationic Copolymer as a Cocatalyst for a Peroxidase-Mimicking Heme-DNAzyme", *Biomaterials Science*, **9**, 644–652 (2021).

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/BM/D1BM0099D>

4. Y. Nakajima, A. Momotake, A. Suzuki, S. Neya, and Y. Yamamoto: "Nature of a H_2O Molecule Confined in the Hydrophobic Interface between the Heme and G-Quartet Planes in a Heme-DNA Complex", *Biochemistry*, published online.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.biochem.1c00751>

<学会発表>

国際会議

1. Y. Nakajima, S. Neya, A. Suzuki, A. Momotake, and Y. Yamamoto: "Characterization of a Complex Between Heme(Fe^{3+}) and a G-quadruplex DNA" *Joint Conference of the 16th International Symposium on Macromolecular Chemistry and the 16th Asia-Pacific NMR Symposium, 9th Asia-Pacific NMR Symposium, 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan* (2021), and *9th Asia-Pacific NMR Symposium, 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan* (2021), and *9th Asia-Pacific NMR Symposium, 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan* (2021), On-line, Aug. 25 (2021).
2. C. Okamoto, A. Momotake, and Y. Yamamoto: "Molecular Recognition of G-Quadruplex DNAs by Tetrapyrrole Macrocyclic Ligands" *Joint Conference of the 16th International Symposium on Macromolecular Chemistry and the 16th Asia-Pacific NMR Symposium, 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan* (2021), and *9th Asia-Pacific NMR Symposium, 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan* (2021), On-line, Aug. 25 (2021).
3. R. Murata, T. Sugita, T. Matsuo, S. Hirota, S. Yanagisawa, S. Neya, A. Suzuki, O. Shoji, Y.

- Watanabe, A. Momotake, and Y. Yamamoto: "Characterization of Myoglobins Where Exogenous Ligands Replace the Proximal Histidine" *Joint Conference of the 16th Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan*, 9th Asia-Pacific NMR Symposium, 10th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), and 10th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), On-line, Aug. 25 (2021).
4. S. Hagiwara, A. Sugahara, R. Shinomiya, S. Neya, A. Suzuki, A. Momotake, and Y. Yamamoto: "Heme Electronic Structure and Local Heme Environment of a Peroxidase-Mimicking Heme-DNAzyme" *Joint Conference of the 16th Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan*, 9th Asia-Pacific NMR Symposium, 10th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), and 10th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), On-line, Aug. 25 (2021).
 5. A. Momotake, A. Sugahara, K. Torigoe, Y. Nakajima, S. Neya, A. Suzuki, and Y. Yamamoto: "Interaction between Heme and Non-Standard Base Inosine(I)-Quartet" *Joint Conference of the 16th Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan*, 9th Asia-Pacific NMR Symposium, 10th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), and 10th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), On-line, Aug. 25 (2021).
 6. S. Homma, M. Uchiyama, A. Momotake, T. Ikeue, and Y. Yamamoto: "Interaction between Zn(II) Phthalocyanine Derivatives and a G-Quadruplex DNA" *Joint Conference of the 16th Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan*, 9th Asia-Pacific NMR Symposium, 10th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), and 10th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), On-line, Aug. 25 (2021).
 7. S. Hagiwara, R. Shinomiya, A. Momotake, S. Neya, A. Suzuki, and Y. Yamamoto: "Elucidation of the Regulatory Mechanism for Peroxidase Activity of DNAzyme Possessing Heme" *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies* (PacifiChem 2021), On-line, Dec. 18 (2021).
 8. Y. Nakajima, S. Neya, A. Suzuki, A. Momotake, and Y. Yamamoto: "Characterization of a Complex Consisting of Paramagnetic Heme(Fe³⁺) and G-Quadruplex DNA Formed from d(TAGGGTGGGTGGGTGIG)" *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies* (PacifiChem 2021), On-line, Dec. 18 (2021).
 9. R. Murata, A. Momotake, A. Suzuki, T. Matsuo, S. Hirota, S. Neya, M. Senda, T. Senda, and Y. Yamamoto: "Study of Myoglobin Reconstituted with a Chemically-Modified Heme Cofactor Possessing a Trifluoro Methyl Group at 5-Meso Position" *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies* (PacifiChem 2021), On-line, Dec. 18 (2021).
 10. T. Torigoe, A. Momotake, S. Neya, S. Yanagisawa, T. Ogura, A. Suzuki, and Y. Yamamoto: "Interaction between Heme and I-quartet in a Heme-DNAzyme" *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies* (PacifiChem 2021), On-line, Dec. 18 (2021).
 11. M. Uchiyama, A. Momotake, T. Ikeue, and Y. Yamamoto: "Study on the Effect of G-Quadruplex DNA on Photochemical Behaviors of Cationic Phthalocyanine Derivatives" *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies* (PacifiChem 2021), On-line, Dec. 19 (2021).
 12. C. Okamoto, A. Momotake, M. Kobayashi, and Y. Yamamoto: "Molecular Recognition of G-Quadruplex DNA by Pheophorbide *a*" *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies* (PacifiChem 2021), On-line, Dec. 19 (2021).
 13. S. Homma, M. Uchiyama, A. Momotake, T. Ikeue, and Y. Yamamoto: "Interaction of Cationic Phthalocyanine Derivatives with Guanine Nucleobases" *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies* (PacifiChem 2021), On-line, Dec. 19 (2021).
- 国内会議
1. 山本泰彦「生命金属錯体と核酸の組織化による機能創発と生命金属元素戦略解明への応用」、新学術領域研究「生命金属科学」領域会議 第四回地方巡

- 業 (東京)、2021 年 7 月 3 日、L stay&grow 南砂町.
2. Y. Yamamoto: “Interaction between Tetrapyrrole Macrocycles and Quadruplex Nucleic Acids” 6th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), オンライン、2021 年 8 月 27 日.
 3. 山本泰彦「生命金属錯体と核酸の組織化による機能創発と生命金属元素戦略解明への応用」生命金属科学 ルスツ夏合宿、北海道、2021 年 9 月 4 日.
 4. 鳥越果林, 岡本千奈, 百武篤也, 山本泰彦「四重鎖 DNA のキラターゼ活性」日本化学会第 102 春季年会(2022)、オンライン、2022 年 3 月 25 日.
 5. 岡本千奈, 百武篤也, 小林正美, 山本泰彦「フェオホルバイド α とグアニン四重鎖 DNA の相互作用」日本化学会第 102 春季年会(2022)、オンライン、2022 年 3 月 25 日.
 6. 中島優輔, 百武篤也, 鈴木秋弘, 根矢三郎, 山本泰彦「ヘム-DNA 酵素におけるヘムと G-カルテットの接触界面に存在する水分子の解析」日本化学会第 102 春季年会(2022)、オンライン、2022 年 3 月 25 日.
 7. 小田原佑典, 百武篤也, 山本泰彦「アニオン性フタロシアニン-四重鎖 DNA 複合体の解析」日本化学会第 102 春季年会(2022)、オンライン、2022 年 3 月 26 日.
 8. 深澤大輝, 百武篤也, 山本泰彦「熱安定性が高いヘム-DNA 酵素のペルオキシダーゼ活性の解析」日本化学会第 102 春季年会(2022)、オンライン、2022 年 3 月 26 日.

山本洋平、山岸洋

<研究成果>

当研究室では、 π 共役有機分子やポリマーの自己組織化により形成するマイクロ構造体の構築と光機能について研究を進めている。今年度は、単一のねじれ双極 π 共役ポリマーマイクロ球体からの角度異方的巨大円偏光発光の実証、広範囲の湿度を検知可能な生分解性レーザー共振器としてのシルクフィブロインマイクロ球体、光化学的にスイッチ可能な連結したマイクロ共振器によるオール有機光論理ゲート、揮発性有機物質、特に芳香族炭化水素の選択的検出のためのポリマー光共振器センサー、多孔性分子結晶の疎水誘起集合化、機械的に柔軟で光学的に変調可能な有機結晶共振器、非接触式で揮発性有機物質を ppb レベルで検知可能なナノポーラス蛍光マイクロ共振器、振動強結合状態下での共役ポリマーの超分子集合化などについて研究を行った。以下にそれらの内容を示す。

【 1 】単一のねじれ双極 π 共役ポリマーマイクロ球体からの角度異方的巨大円偏光発光の実証

鏡に映った鏡像と元の像を重ね合わせることができない（キラルな）構造は、分子から宇宙に至るまで自然界の様々な階層のスケールで普遍的に見られる。らせんはキラルな性質を持つ形状の一つであり、発光色素がらせん状に積み重なったらせん分子集合体は、偏光面が右または左に回転しながら伝搬する円偏光を放射する(Circularly Polarized Luminescence, CPL)。円偏光は、立体視デバイスや量子コンピュータ等への応用が期待されており、らせん分子集合体は、その光源として近年盛んに研究が行われている。らせんという 1 次元的な集積秩序の原理上、CPL には角度依存性があることが予測されているが、実際に分子集合体を用いた CPL の角度依存性は実証されてこなかった。これには、従来知られているらせん分子集合体は CPL の非対称強度^{註1)}が低く、また集合体の機械的な強度が弱いため、1 つの分子集合体に着目した発光異方性の実証が困難であったという背景があった。

本研究では、キラルな側鎖を持つ発光性の π 共役ポリマーを用いて、それぞれの自己組織化マイクロ球体を作製した。一般に、等方的な球状の分子集合体の内部では、分子もまた等方的に凝集する。しかしながら、今回作製したマイクロ球体内部を偏光顕微鏡で観察すると、秩序高い異方的な分子配向の形成を示唆する明瞭な複屈折が見られた。また、対掌体では、POM 観察の際に生じる縞模様が鏡像の関係にあった。マイクロ球体の断面を TEM と POM で観察した結果、球体内部では上下に 2 つの欠陥が極点として存在し、極点を結ぶ極軸に対し垂直な方向へポリマー主鎖がらせん配向した構造が形成されていることが明らかになった。この特異な配向構造はねじれ双極構造と呼ばれ、液晶液滴が示すトポロジカル欠陥構造の一つである。一方、分子の自己組織化により、このような配向構造が固体で発現した事例は、本研究が初めてである。

得られたマイクロ球体は、大気中でもその形状と配向構造を安定に保ち、球体 1 粒子を微細な金属針の先端に取り付けることが可能なほどの機械的強度をもつ。球体 1 粒子が示す複屈折の角度異方性を調査した結果、双極軸に対する回転においてはスパイラル状の POM 模様を示すのに対し、双極軸に直交する軸に対する回転に対しては回転角度に依存した POM 模様の変化を示した。この結果は、ねじれ双極構造がもつ軸対称な異方的分子配向構造とよく一致し、球体内部の双極軸の方位角と POM 模様とが関連付けられた。

マイクロ球体の形成プロセスの継時変化を追跡したところ、自己組織化を促進する緩やかな貧溶媒蒸気の拡散に伴い、①液-液相分離によるキラル PFBT の濃厚なポリマー液滴の形成、②液滴内部におけるリオトロピック液晶相転移が誘起するねじれ双極構造の形成、③配向を維持した脱溶媒と固体化、という階層的な自己組織化プロセスが明らかになった。これにより、ねじれ双極構造が発現する鍵は、液晶液滴の形成と緩やかな脱溶媒プロセスにあることが明らかになった。

機械的強度と巨大な非対称強度を満たすこのマイクロ球体は、らせん分子配向の異方性と

CPL の異方性の相関を探索するのに格好の分子集合体といえる。そこで、まず、基板上に散布した球体 1 粒子からの CPL 計測により、CPL の放射を確認した。しかし、基板上に散布したマイクロ球体の双極軸の向きは不揃いであり、このままでは CPL の異方性の実態は分からない。そこで、微細な金属針の先端に取り付けた球体 1 粒子を用いて、その CPL の角度分解計測を行った。その結果、CPL は双極軸方向へ 0.2 程度の非対称強度であるのに対し、らせん分子配向軸に平行な赤道面方向へは 0.5 に至る巨大な非対称強度が観測された。これにより、マイクロ球体のらせん分子配向軸方向と双極軸方向の間には約 2.5 倍の角度異方性が存在することが明らかになった。このように、機械的強度と巨大な非対称強度を併せ持つ、ねじれ双極型マイクロ球体を用いることで、長らく予測されてきた CPL の分子配向方向に対する角度依存性が、初めて実験的に実証された。

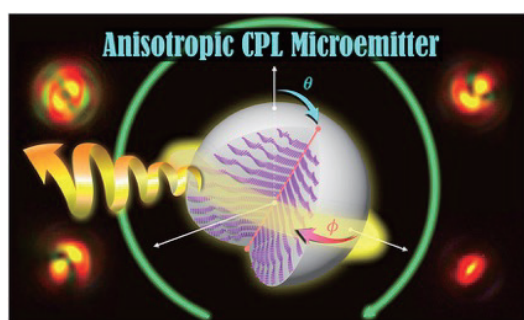


図 1. ねじれ双極ポリマーマイクロ球体からの異方的な円偏光発光発生の模式図。

【 2 】広範囲の湿度を検知可能な生分解性レーザー共振器としてのシルクフィブロインマイクロ球体

生体高分子は天然の高分子材料であり、生態系で容易に分解できる。その上、生体高分子は、石油を供給源として使用する合成高分子よりもはるかに持続可能である。生体高分子の加工性や機械的特性は、一般的に確立された合成高分子とは比較にならないが、精製技術は非常に進歩している。実際、私たちの生活の中にある合成プラスチックの一部は、環境への負担を減らすことを目的として、すでに生体高分子またはその誘導体に置き換えられている。しかし、

光学性能が低く、マイクロ成形技術が未成熟であるため、光学分野で生体高分子ベースのデバイスを開発することは依然として根本的な課題である。

シルクフィブロイン (SF) は、カイコガによって生成される天然タンパク質である。SF は、豪華な生地として歴史的に重要な商品である。SF は半結晶性の高度に配向したポリペプチド繊維であり、かなり高い屈折率 (~ 1.54)、顕著な機械的特性 ($70\text{--}78 \text{ MJ m}^{-3}$ の靱性および $10\text{--}17 \text{ GPa}$ のヤング率)、および中程度の親和性を特徴としている。自然のままの SF は水やほとんどの有機溶媒に不溶性であるが、SF は臭化リチウムまたは味沢試薬の水溶液を使用して溶液処理可能であり、粉末、繊維、フィルム、チューブ、スポンジなどのさまざまな形式に容易に成形できる。これらの再生 SF は、高い生体適合性と生分解性を維持しているため、組織工学、疾患モデル、埋め込み型デバイス、およびドラッグデリバリーシステムに適用できる。

本研究では、SF のマイクロメートルスケールの成形に焦点を当て、湿度に対しても高感度の SF ベースの光微小共振器の開発に成功した。天然の SF は、脱ガム、溶解、およびその後のミニ乳化によって微小球粒子に処理される。硬化したマイクロ球体には、フォトルミネッセンス (PL) 特性を利用するために、イオン性有機色素 (AR52) がドーピングされています。得られたマイクロ球体は、優れた光閉じ込め効率を備えたウィスパーリングギャレーモード (WGM) 光共鳴を示す。マイクロ球体は、パルスレーザーによる強力なポンピングに対して機械的および光学的に十分に堅牢であるため、レーザー発振器として機能する。WGM 共振ピークの波長は、周囲湿度の変化に反応し、 $187 \text{ pm} / \% \text{RH}$ の高感度で、 $95\% \text{RH}$ までそのまま維持される。吸水脱着プロセスは、湿度検知能力を失うことなく、少なくとも 6 回繰り返すことができる。直接接触したテーパーファイバーと高反射 Si 基板を利用したシルク製の湿度センサーがいくつか報告されているが、SF マイクロ共振器を利用した湿度センサーは非接触で基板に依存しないセンシングのため有用である。

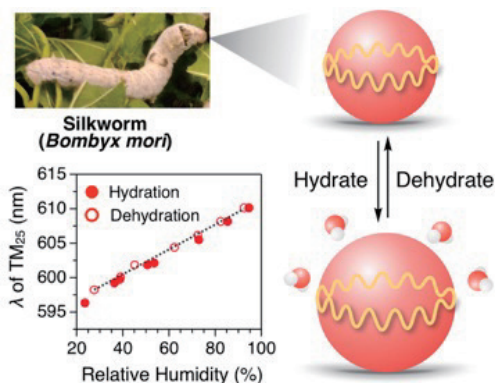


図 2-1. シルクフィブロインから形成するマイクロ球体の模式図と、湿度による膨張/収縮による TM₂₅ ピークのシフトの模式図。

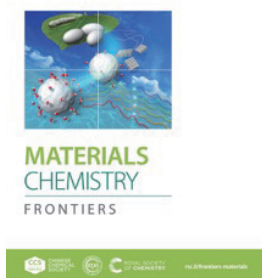


図 2-2. *Materials Chemistry Frontiers* 誌の裏表紙絵に採択。

【 3 】光化学的にスイッチ可能な連結したマイクロ共振器によるオール有機光論理ゲート

有機材料は、その軽量、高い柔軟性、組成の多様性、および容易な加工性のために、最近、オプトエレクトロニクスで注目を集めている。これらの有機材料は、発光ダイオード、薄膜太陽電池、光ファイバーなどの柔軟な光および光電子デバイスを実現するのに有利である。特に、高速・長距離のデータ通信・処理には、完全に光で動作できる完全有機光回路が期待されている。しかし、これまでに発明されたデバイスは、主に無機材料とリソグラフィ技術に依存している。たとえば、光論理ゲートは、シリコン細線の光導波路と、マイクロ光共振器を組み合わせた光回路で実現されている。これらの光ゲートには、完全に有機的なデバイスには適用できない最先端の高度な微細加工技術が必要である。

この目的に向けた代替候補は、光機能性分子

を組み込んだ有機マイクロデバイスである。以前、異なる有機蛍光色素をドープした物理的に接触したポリマーマイクロ球体が互いに光学的に結合し、空洞を介したエネルギー移動を示すことを報告した。球内の分子蛍光は、直径が数マイクロメートルの隣接する球に伝達されます。これは、従来のフェルスター型共鳴エネルギー移動プロセス (<10 nm) よりもはるかに長いものである。最近、Chandrasekar らは、線形で L 字型の CROW が光を効率的に伝達できる色素ドープポリマー結合共振器光導波路 (CROW) に関する関連研究を報告した。しかし、単純な光透過ではなく、スイッチング操作などの球のさらなる機能化は、有機自己組織化マイクロデバイスではまだ達成されていない。

この研究では、複数のマイクロ球体共振器と光ファイバで構成される完全に有機的なマイクロ光スイッチのプロトタイプを示す。電気論理ゲートと同様に、マイクロ球体は個別に光源、ドレイン、およびゲートとして機能する。ソース球体は、光入力時に蛍光を発し、光ファイバーを通してゲート球を照射する。ゲート球体は、オンになると、光信号を出力球に変換する。この信号変換は、ゲート球内の有機色素を光化学的に変調することによってオフに切り替えることができる。全有機光スイッチは、柔軟なフォトンクス論理回路の実現に向けた重要な一歩となると期待できる。

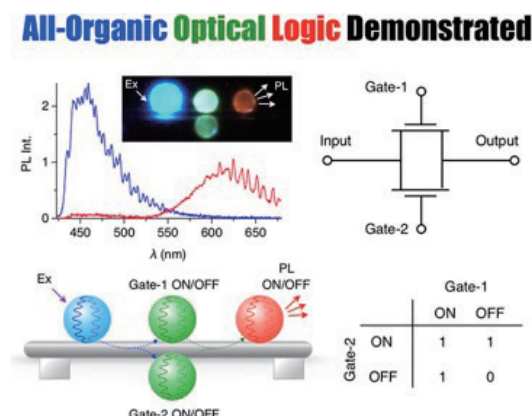


図 3. 青色、緑色、赤色に発光するマイクロ球体を PS ファイバー状に配置することによる光 OR 論理ゲートの模式図。

【 4 】揮発性有機物質、特に芳香族炭化水素の選択的検出のためのポリマー光共振器センサー

洗剤、化粧品、塗料、接着剤、タバコの煙などの天然および人工製品から放出されるガス状の有機化学物質を揮発性有機化合物 (VOC) と呼ぶ。世界的な協定と国内法によって大気中の VOC の上限量が定められていますが、それでも依然として VOC は健康上の問題を引き起こしている。たとえば、トルエン蒸気は塗料、接着剤、プリンターから放出され、平均濃度は $31.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ほどである。アセトンは壁紙や家具のポリッシュに含まれており、室内空気中の典型的な濃度は約 $60 \mu\text{g m}^{-3}$ である。これらの VOC は、頭痛、吐き気、さらには癌などのより重篤な疾患を引き起こすことが知られている。

Whispering Gallery Mode (WGM) 光学微小共振器は、リモートセンシング機能と優れた感度により、物理的および化学的刺激を検出できる一連の電子センサー、比色または光センサーといった用途で大きな関心を集めている。WGM 共振器は、共振器の最外面での全反射を介して光を閉じ込め、WGM 共鳴ピークの波長は、光路長とマトリックスの屈折率に比例する。したがって、共鳴器の膨張または収縮、および屈折率は、共鳴ピークのスペクトルシフトとして検出できる。これまでに報告されている WGM 共振器センサーは、VOC 分子が共振器の表面に物理吸着したさいに、エバネッセント場を介して屈折率がわずかに変化現象を利用してきた。ただし、特定の VOC を高感度かつ選択的に検出する WGM 微小共振器の実現は困難であった。これは、ほとんどの VOC が類似の表面接着特性を備えているため、特定の蒸気濃度で共振器の屈折率にほぼ同様の変化を引き起こすためである。

本研究では、測定対象である VOC が内部へと浸透できるポリマー WGM マイクロレゾネーターを開発した。透過効率は、測定対象分子と共振器媒体への化学的親和性に強く関係している。ポリスチレン (PS) で作られた本研究の WGM 共振器には、ベンゼン、トルエン、キシレンといった BTX と呼ばれる材料がよく

吸着し、高感度に検出することができた。この研究は、有害な石油蒸気の選択的検出に向けた潜在的な有用性を示している。

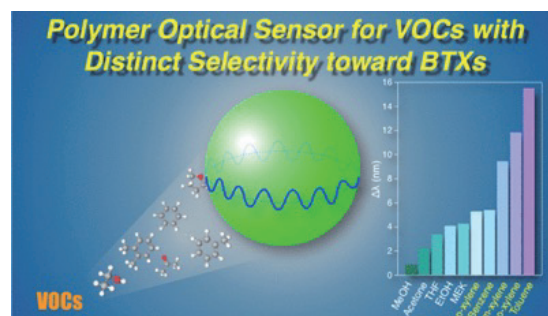


図 4. VOC を吸着してピークシフトを起こす WGM 共振器の概略図および測定対象分仕事の感度の一覧。

【 5 】多孔性分子結晶の疎水誘起集合化

有機分子は、その中の分子は隣接する分子間の分子間相互作用を最大化するために、空隙体積が最小の高密度結晶を形成する傾向がある。したがって、多孔質結晶を合成する際には、この普遍的な傾向を克服するための精緻な分子設計が必要となる。この目的のために、金属有機構造体などの確立された多孔質結晶では、通常、互いに結合して網状ネットワークを形成できる複数の接着性官能基を持つ有機リンカーを使用する。

ここでの基本的な問題は、接着性官能基を持たない分子を多孔質結晶へと組み立てることが本当に不可能かどうかということである。この問題は、前述の密なパッキングの傾向と矛盾しているように見えるが、実際にはいくつかの成功例がある。有機ゼオライトは、ゲスト溶媒分子を効率的かつ選択的に取り込み/放出できるよく知られた材料群であると一般に言われているが、実はほとんどの有機ゼオライトはゲストを取り除くと細孔が容易に崩壊するため、真に多孔質の材料ではない。長らく真の空隙を実現することは困難であったが、最近、空の細孔を保持できるいくつかの有機結晶が開発されている。これらの化合物は自発的な結晶化により合成される。結晶パッキングは、C-H...X 結合、 π - π スタッキング、ハロゲン結合、ファン

デルワールス力などの弱い相互作用によってのみ維持されるにもかかわらず、穴が空いた疎な構造体を構築する。これらの結合強度は $15 \sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ ほどであり、従来の水素よりもはるかに低い。これらの多孔質分子結晶は、基礎科学物性のみならず、実用的にも興味ある特性を示す。従来の多孔質結晶ではほとんど実現が困難であった、溶液プロセスによる処理、結晶構造の柔軟性、および自己修復能力などを実現できることがすでに明らかとなっている。しかし、どのようにすれば接着性官能基の存在しない有機分子を多孔質に組み上げることができるのか、なぜ多孔質に組み上がるのか、という点についてはまだ解明されていない。実際、報告されている安定した多孔質分子結晶のほとんどは偶然に発見されている。特に結晶化溶媒と結晶化手順は慎重に設計する必要がある。すでに知られている多孔質分子結晶であっても、結晶化手順を変更すると容易に密に詰まった多形に容易に崩壊してしまう。

以前に我々は、 D_{3h} 対称両親媒性芳香族化合物 Py_6Mes で構成される多孔質分子結晶 $\text{Py}^{\text{open}} \cdot \text{MeCN}$ を報告した。 $\text{Py}^{\text{open}} \cdot \text{MeCN}$ は 202 度までその多孔質構造を維持できる。さらに加熱すると細孔が崩壊するが、その結果として得られた非多孔質の多形 Py^{close} は、室温で MeCN の蒸気にさらすと自発的に自己修復して $\text{Py}^{\text{open}} \cdot \text{MeCN}$ へと復元する。優れた熱安定性と組成の単純さを特徴とする $\text{Py}^{\text{open}} \cdot \text{MeCN}$ は、接着性官能基のない有機分子がどのように多孔質へと集合するかを調査するための非常に有望なプラットフォームとして役立つと考えた。

ここでは、 Py_6Mes をもとにさまざまな有機溶媒から多孔質結晶を合成するための分子戦略を報告する。詳細なコンピュータ計算による調査を通じて、構成要素である Py_6Mes 分子を多孔質に組み立てるプロセスにおける分散力の主な寄与を明らかにした。この理解に加えて、 Py_6Mes を結晶化し、疎溶媒性効果により分散相互作用が少ない溶媒中で多孔質多形を合成することに成功した。対照的に、分散相互作用が大きい溶媒は、親溶媒効果により非多孔質の包接結晶を与えた。新しく合成された Py_6Mes

類似体である $m\text{-Py}_6\text{Mes}$ および Ph_6Mes も、類似の結晶多形挙動を示した。

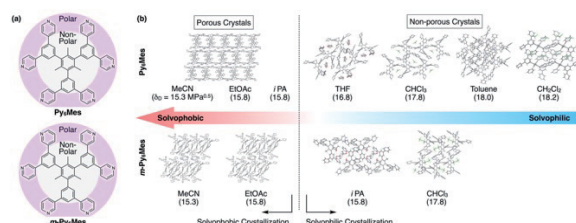


図 5. Py_6Mes , $m\text{-Py}_6\text{Mes}$ の結晶多形挙動の概略図。

【 6 】機械的に柔軟で光学的に変調可能な有機結晶共振器

対称的な多角形形状、構成分子の整然とした配置といった利点をもつ有機結晶は、導波路、共振器、固体レーザー、センサーなど、幅広い光学用途に利用されてきた。広い波長範囲を特徴とする有機色素レーザーの成功によって示されているように、定常状態と励起状態の分子構造と電子エネルギーを正確に変更できる有機分子を利用することにより、可視領域の発光バンドを微調整することもできる。最近では、多くの研究者が有機結晶の光学特性に注目しており、結晶粒の形態制御に焦点を合わせている。例えば Fu らは、石英基板上の小さな液滴で π 共役分子の結晶化を行い、トロイダル微結晶を形成している。この結晶では、分子の蛍光が循環的に伝播し、ウィスパーリングギャレーモード (WGM) の光共振とレーザー発振を示す。2020 年に、私たちのグループは、WGM およびファブリペロー (FP) モードを介して光が閉じ込められる蛍光 dendrimer 結晶の形態および分子配向に依存するレーザー発振挙動を報告している。

上記の有機結晶は、光学におけるユニークで新しい材料グループをなしている。ただし、外部曲げ応力に対する極端な脆弱性のために、これらの有機結晶は依然として無機結晶に比べてはるかに利用頻度がひくく、また精密な機械的組み立てを必要としていた。また、動作中に機械的振動と衝撃を伴う実用的なデバイスへ応用することが困難であった。一方で最近、

Desiraju、Reddy、Hayashi のグループは、機械的に柔軟な有機結晶 (FOC) を実現するための合成手法を開発している。さらに、曲げた後でも光導波路として機能する弾性および塑性有機結晶がいくつかの報告がなされている。この潮流にのって、FOC で作られた光共振器が、将来の波長および方向を調整可能なレーザーエミッターとして囑望されている。しかし、縦方向に沿った光の伝播と端面での反射での光損失のために、これまでのところ柔軟な有機結晶共振器の合成は実現されていない。

共振器内の光の閉じ込めと漏れは、ほとんどの場合、配向異方的な現象です。実際、我々は光共鳴の位置依存的な増強を観察している。たとえば、励起スポットを球の上部から縁に移動することにより、石英基板上の球形 WGM 共振器の光閉じ込め効率が増加することを報告している。最も効率的な光の閉じ込めは、球の水平方向の縁を励起することによって達成されるが、上部での励起は基板への光漏れのために効率的ではない。この観察結果と同様に、FOC の光閉じ込め効率は、励起位置と検出位置を正確に最適化することで改善できる予想される。

本研究では、光共振器として機能する FOC を初めて報告する。その共振波長は、機械的な曲げによって微調整可能である。微細な棒状の単結晶粒子は、蛍光性の π 共役分子であるシアノ置換オリゴ (フェニレン-ビニレン) をゆっくり沈殿させることで合成されます (COPV)。縦方向に沿って光を閉じ込める従来の FOC 導波路とは対照的に、この結晶 (FOC^{COPV}) は横方向に沿って光を閉じ込める。この断面光共振は、曲率半径 r が $640\mu\text{m}$ 、 90° まで曲げても保たれる。一方、共振周波数は、ポアソン効果による横方向に沿った幾何学的収縮により、約 4nm の波長範囲で単調に青方偏移する。本研究で実証された機械的に柔軟で光学的に調整可能な有機共振器は、有機光学デバイスの機械的堅牢性と光学機能の改善に貢献し、光学分野での FOC のさらなる開発と応用につながる。

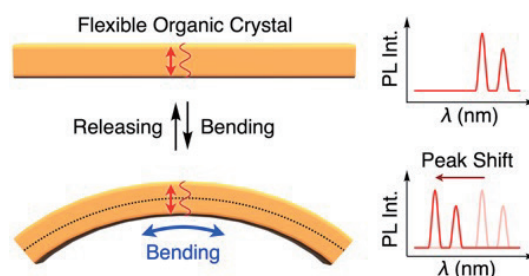


図 6. 機械的な曲げによって共振周波数の変調が可能な柔軟性有機分子結晶の概略図。

【 7 】非接触式で揮発性有機物質を ppb レベルで検知可能なナノポーラス蛍光マイクロ共振器

揮発性有機化合物 (VOC) と呼ばれる、沸点/昇華点の低い有機材料は、新たな室内空気汚染物質として注目を集めている。古典的な有害化学物質が短期間に人体に深刻で急性の損傷を引き起こす一方で、VOC は一般的に使用される化学物質であり、空気中の典型的な残留濃度が低くても、慢性暴露時に健康上の問題を引き起こすことがある。希薄な VOC の検出は汎用されている半導体装置では困難であり、ガスクロマトグラフィーや質量分析などの非常に複雑で大型の装置を使用する必要がある。

いくつかのタイプの VOC センサーの中で、発光 (アクティブ) 光微小共振器はリモートセンシングに特に有望である。光学センサーの典型的な利点である高速応答と小さなセンシング部位に加えて、発光共振器は、空間的に離れた場所で利用できる。これは、ワイヤーを介した物理的な接続を必要とする他のタイプの光学センサーまたは電気センサーとは対照的である。

蛍光共振器は通常、蛍光色素がドープされた誘電体マトリックスで構成されており、色素からの発光は、界面での全反射を介してマトリックス内に閉じ込められ、共鳴する。共振ピークの位置は、簡単な近似では、屈折率と光路長に比例するため、エバネッセント場を介した共振器の表面への VOC 分子の物理吸着に応答する。物理吸着に対するこの光学的感受性は極めて高く、 0.21 nm ppm^{-1} という高い感度の蛍光光共振器が開発されている。

それにもかかわらず、報告されている蛍光共

振器センサーは、数から数百 ppm レベルを超えるかなり高い濃度の VOC 蒸気のにみにしか適用できなかった。これらのセンサーの光学応答は、希釈された濃度では大幅に抑制される。また、VOC の濃度が低い領域では吸着物の量が少ないために、光学応答は理想的な線形関係から逸脱していることが多い。例えば我々は以前に、VOC 分子が浸透できるポリマーベースの光共振器合成方法を報告しているが、この共振器で検出可能な線形スペクトルシフトを取得するには、最小濃度が数百 ppm の VOC 蒸気が必要であった。これは、望ましい感度よりはるかに高い濃度である。たとえば、ピリジンの適用可能な最低濃度は、労働安全衛生局 (OSHA) によると 5ppm 未満である必要がある。

この研究では、ナノポーラス材料の化学的性質と共振器光学系を組み合わせ、ppb レベルまでの VOC を検出できるナノポーラス蛍光マイクロ共振器の開発に成功した。この分子設計と光共振器合成戦略は、ナノポーラス材料の自己組織化に関するこれまでの成果に触発されたものである。ナノメートルサイズの細孔は、VOC との親和性が優れているため、希釈濃度での吸着に効果的であることが知られている。本研究では、共振器媒体として固有のマイクロ多孔性のポリマー (PIM-1) を使用した。PIM-1 は、溶解性とフォトルミネッセンス (PL) 特性が良好で、細孔サイズが 2.5~11 の多孔性を備えている。この微細孔は、スピロ原子のヒンジのような分子コンフォメーションによって付与されている。この細孔サイズは、光散乱を回避するのに十分小さい一方で、大気から分析物 VOC 分子を蓄積できるほど十分大きい。本研究で調製した PIM-1 の微小球粒子 (MS^{PIM-1}) は、光励起により発光する。発光は全反射によって粒子内に閉じ込められ、ウィスパリングギャレーモード (WGM) の光共鳴を示す。 MS^{PIM-1} のナノポアは、VOC の物理吸着を促進し、既存の蛍光共振器センサーよりも優れた感度と検出限界 (LOD) 値で大幅なスペクトルシフトを引き起こした。

ppb-Level VOC Sensing with a Nanoporous Luminescent Resonator

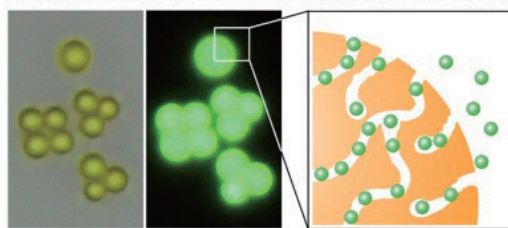


図 7-1. MS^{PIM-1} の光学顕微鏡・蛍光顕微鏡画像と、微細孔に VOC が吸着されるプロセスの概略図。

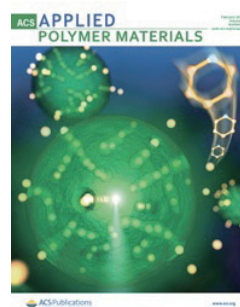


図 7-2. ACS Appl. Polym. Mater. 誌の裏表紙絵に採択。

【 8 】動強結合状態下での共役ポリマーの超分子集合化

光物質強結合は化学反応や材料物性にシステムのエネルギーランドスケープを変調させることで多大な影響を与える。本研究では我々は超分子集合における振動強結合 (VSC) の影響を検証した。ゲル化することで知られる剛直なロッド状の共役高分子を溶媒と共にマイクロ流路 IR ファブリペロー共振器と強結合させた。吸光度や発光の挙動から集合形態が VSC によって大きく影響を受けていることが見出された。電子顕微鏡での観察結果においても超分子の形状は VSC のない場合と比べて全く異なることが見出された。加えて、自己集合のキネティクスは結合させる溶媒の振動準位によって変化することが明らかになった。これらの結果はアイソトープ効果として知られるものと同様の効果であると考えられ、強結合下における種々のパラメータがもたらす効果を明らかにする上での大きなヒントとなり得る。これらの発見は VSC が超分子集合を制御する上での価値ある手法として分子材料化学に大きく普及

させ得ることを示している。

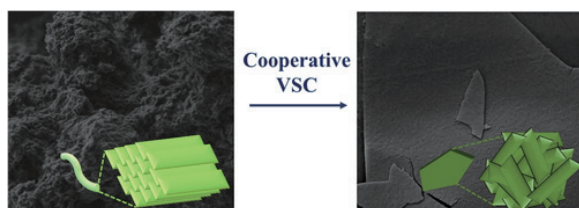


図 8. VSC 下での分子集合形態変化の模式図。

<論文>

- Osamu Oki, Chidambar Kulkarni, Hiroshi Yamagishi, Stefan C. J. Meskers, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, E. W. Meijer, Yohei Yamamoto, “Robust Angular Anisotropy of Circularly Polarized Luminescence from a Single Twisted-bipolar Polymeric Microsphere” *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 8772-8779 (2021).
- Wey Yih Heah, Hiroshi Yamagishi, Keitaro Fujita, Megumi Sumitani, Yuya Mikami, Hiroaki Yoshioka, Yuji Oki, Yohei Yamamoto, “Silk Fibroin Microspheres as Optical Resonators for Wide Range Humidity Sensing and Biodegradable Lasers” *Mater. Chem. Front.* **5** 563- 567 (2021).
- Hendra, Akihide Takeuchi, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto, “Photochemically Switchable Interconnected Microcavities for All-organic Optical Logic Gate” *Adv. Funct. Mater.* 210385 (2021).
- Airong Qiagedeer, Hiroshi Yamagishi, Shotaro Hayashi, Yohei Yamamoto, “Polymer Optical Microcavity Sensor for Volatile Organic Compounds with Distinct Selectivity toward Aromatic Hydrocarbons” *ACS Omega* **6**, 2106-21070 (2021).
- Hiroshi Yamagishi, Monika Tsunoda, Kohei Iwai, Kowit Hengphasatporn, Yasuteru Shigeta, Yohei Yamamoto, “Solvophobicity-directed Assembly into Microporous Molecular Crystal” *Chem. Commun.* **4**, 122 (2021).
- Kripa Joseph, Soh Kushida, Emanuel Smarsly, Dris Ihiawakrim, Anoop Thomas, Gian Lorenzo Paravicini-Bagliani, Kalaivanan Nagarajan, Robrecht Vergauwe, Eloise Devaux, Ovidiu Ersen, Uwe H. F. Bunz, Thomas W. Ebbesen, “Supramolecular assembly of conjugated polymers under vibrational strong coupling” *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 196-1960 (2021).
- Shuai Zhao, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Yuta Ihara, Naoki Ichiji, Atsushi Kubo, Shotaro Hayashi, Yohei Yamamoto, “Mechanically Flexible and Optically Tunable Organic Crystal Resonator” *Adv. Opt. Mater.* 2101808 (2022).
- Noriharu Tanji, Hiroshi Yamagishi, Keitaro Fujita, Yohei Yamamoto, “A Nanoporous Fluorescent Microresonator for Non-wired Sensing of Volatile Organic Compounds down to ppb Level” *Appl. Phys. Mater.* **4**, 106-1070 (2022).

<総説・解説>

- 光機能性ポリマー球体光共振器の連結・配列による光学メタマテリアルの開発, 山本 洋平, 山岸 洋, 「メタマテリアルの設計、作製と新材料、デバイス開発への応用」第 3 章 第 3 節 pp90-100 (2022.3).
- Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto, “A novel porous molecular crystal that varies its color in response to the change in the surrounding humidity” *Springer Nature Research Frontiers*, 8283 (2021).

<特許>

- 山本洋平、角田 百仁花、山岸洋、笠嶋めぐみ、飯塚哲也、
抗微生物剤及び抗微生物化方法
特願 2021-077073 号（出願日：2021.4.30）
- 山岸洋、竹内彰秀、山本洋平
高分子化合物の分解反応速度の測定方法、高分子化合物の分解反応速度の測定装置
特願 2022-037340 号（出願日：2022.3.10）

<学会発表>

国際会議

- Monika Tsunoda, “Peptide β -sheets/silver ion complex for antibacterial silk fabric without discolorment” (Oral) SACSEM 7th (オンライン) 2021.11.16-17

2. Hendra, “Study on All organic Optical Logic Gates by Interconnection of Microresonators (Invited)” Annual Research Meeting Politeknik STTT Bandung (オンライン) 2021.11.17
 3. Yohei Yamamoto, “Organic/Polymeric Microlasers by Molecular Self-Assembly” (招待講演) 2nd International Conference on Chemical Science and Technology Innovation (ICOCSTI-2021) (オンライン) 2021.11.24
 4. Yohei Yamamoto, Organic/Polymeric Microlasers by Molecular Self-Assembly (招待講演) India-Japan S&T seminar (オンライン) 2021.12.7
 5. Keitaro Fujita, Hiroshi Yamagishi, Yuya Mikami, Hiroaki Yoshioka, Yuji Oki, Yohei Yamamoto, “Organic liquid microdroplet as a non-volatile and fluidic laser oscillator” (英語口頭) Pacificchem 2021 (Honolulu, USA, online) 2021.12.1521
 6. Osamu Oki, Chidambar Kulkarni, Hiroshi Yamagishi, Stefan C. J. Meskers, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, E. W. Meijer, Yohei Yamamoto, “Robust Angular Anisotropy of Circularly Polarized Luminescence from a Single Twisted-bipolar Chiral Microsphere” (英語口頭) Pacificchem 2021 (Honolulu, USA, online) 2021.12.1521
 7. Osamu Oki, Chidambar Kulkarni, Hiroshi Yamagishi, Stefan C. J. Meskers, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, E. W. Meijer, Yohei Yamamoto, “Robust Angular Anisotropy of Circularly Polarized Luminescence from a Single Twisted-bipolar Conjugated Polymer Microsphere” (Poster Award) International CREST-CPL Conference 2022 (ICCC 2022) (淡路夢舞台国際会議場、オンライン) 2022.3.3
 8. Yohei Yamamoto, “Polymer microspheres for optical, sensing and biological applications” (Invited) Tunisia-Japan Symposium 2021 (Tunis) 2022.3.1143
- 国内会議
1. 丹治憲治, 山岸洋, 藤田圭太郎, 山本洋平「多孔質有機光共振器を用いた有機汚染物質の高感度センシング」(ポスター) 第70回高分子学会年次大会 (オンライン) 2021.5.26 28
 2. 角田百仁花, 山岸洋, 笠嶋めぐみ, 田代健太郎, 山本洋平「ペプチド β シート/銀イオン複合体によるシルクの無着色抗菌化」(ポスター) 第70回高分子学会年次大会 (オンライン) 2021.5.288
 3. Hendra, Akihito Takeuchi, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto, “All-organic optical gate operation by photoswitchable energy transfer cascade of interconnected polymer microcavities (Oral English) 第70回高分子学会年次大会 (オンライン) 2021.5.288
 4. 大木 理「自己組織化ねじれ双極マイクロ球体からの異方的な巨大円偏光発光」(口頭) 第2回 CREST チーム内ワークショップ (オンライン) 2021.6.22
 5. Wey Yih Heah “Silk fibroin microspheres as optical resonators for wide range humidity sensing and biodegradable lasers” 第3回 CREST チーム内ワークショップ (オンライン) 2021.7.27
 6. Hendra “Photochemically Switchable Interconnected Microcavities for All-Organic Optical Logic Gate” 第3回 CREST チーム内ワークショップ (オンライン) 2021.7.27
 7. Monika tsunoda, Hiroshi Yamagishi, Megumi Sumitani, Kentaro Tashiro, Yohei Yamamoto “Peptide beta-sheets/silver ion complex for antibacterial silk fabric without discolorment” (Oral, English) 4th G'Lowing Polymer Symposium in KANTO (オンライン) 2021.7.31
 8. Wey Yih Heah, Hiroshi Yamagishi, Keitaro Fujita, Megumi Sumitani, Yuya Mikami, Hiroaki Yoshioka, Yuji Oki, Yohei Yamamoto “Silk fibroin microspheres as optical resonators for wide range humidity sensing and biodegradable lasers” (Oral, English) 4th G'Lowing Polymer Symposium in KANTO (オンライン) 2021.7.3
 9. Hendra, Akihito Takeuchi, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto “Photochemically Switchable Interconnected Microcavities for All-Organic Optical Logic Gate” (Oral, English) 4th G'Lowing Polymer Symposium in KANTO (オンライン) 2021.7.3
 10. 藤田圭太郎, 山岸 洋, 山本 洋平「液滴レーザー発振子を用いた微小対流センサーの開発」(ポスター)

- 第 70 回高分子討論会 (オンライン) 2021.9.6
11. 大木 理、山岸 洋、森崎 弘泰、則包 恭央、山本 洋平「面不斉 π 共役分子からなる自己組織化お椀型マイクロ結晶の構築」(口頭) 第 70 回高分子討論会 (オンライン) 2021.9.6
 12. 山本 洋平、大木 理、山岸 洋、Chidambar Kulkarni、Stefan C. J. Meskers、E. W. Meijer、Zhan-Hong Lin、Jer-Shing Huang 「ねじれ双極 π 共役ポリマー球体からの角度異方的巨大円偏光発光」(依頼講演) 第 70 回高分子討論会 (オンライン) 2021.9.6
 13. 森下 順喜、森山 裕太、上田 悠介、山下 兼一、山本 洋平 「ペロブスカイト半導体バルク結晶の作製と微小共振器への応用」(口頭) 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (名城大学) 2021.9.10
 14. 丹治 憲治、山岸 洋、藤田 圭太郎、山本 洋平「多孔質球体共振器を用いた高感度有機汚染物質センサーの開発」(口頭) 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (名城大学) 2021.9.10
 15. 藤田圭太郎、山岸 洋、山本 洋平「微小液滴レーザー発振子によるマイクロスケールの対流の精密計測」(口頭) 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (名城大学) 2021.9.10
 16. Hendra, Akihide Takeuchi, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto “All-Organic Optical Logic Gates from Photochemically Switchable Interconnected Microcavities” (口頭) 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (名城大学) 2021.9.10
 17. 山岸 洋、山本 洋平、角田百仁花、重田育照 「分子性多孔質結晶の多形と溶媒効果」(ポスター) 第 31 回基礎有機化学討論会 (オンライン) 2021.9.21
 18. 大木 理、Chidambar Kulkarni、山岸 洋、Stefan C. J. Meskers、Zhan-Hong Lin、Jer-Shing Huang、E. W. Meijer、山本 洋平「自己組織化ねじれ双極マイクロ球体からの異方的な巨大円偏光発光」(口頭) 第 31 回基礎有機化学討論会 (オンライン) 2021.9.21
 19. 山本洋平「フレキシブルな高分子材料によるトポロジカル光共振器の開発」(招待講演) CREST/さがけ連携シンポジウム (オンライン) 2021.9.28
 20. 藤田圭太郎、山岸 洋、山本 洋平 「安定なイオン液体レーザー発振子を用いた微小領域におけるガス対流の精密計測」(ポスター) . 第 11 回 CSJ 化学フェスタ (オンライン) 2021.10.19
 21. Shuai Zhao, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Shotaro Hayashi, Yohei Yamamoto “Tunable Fabry - Pérot Resonators based on Flexible Organic Microcrystals” (ポスター) 第 11 回 CSJ 化学フェスタ (オンライン) 2021.10.19
 22. 山本 洋平 「高分子マイクロ球体の作製と光・センシングおよび生体材料への応用」(招待講演) 生物資源と触媒技術に基づく食・薬・材創生コンソーシアム ワークショップ (オンライン) 2021.11.1
 23. 藤田圭太郎「柔軟な微小液滴レーザー発振子の開発と風量センサーへの応用」(口頭) 第 4 回 CREST チーム内ワークショップ (オンライン) 2021.11.22
 24. 大木 理「面不斉 π 共役分子のリビングかつ異方的な速度論的結晶成長が導くお椀型マイクロ結晶の形成」(口頭) 第 4 回 CREST チーム内ワークショップ (オンライン) 2021.11.22
 25. 山本洋平「トポロジカル有機光共振器化学」(招待講演) さがけ・CREST 合同開催 トポロジー合同インフォーマルミーティング「高分子が拓くトポロジカル科学」(オンライン) 2021.12.6
 26. 佐藤 駿里、山岸洋、山本洋平「温度応答性高分子を用いた光共振器の作製」(ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 (かんばんの宿奈良) 2021.12.17
 27. 中山 颯大、大木理、山岸洋、山本洋平「キラルドーパントによる共役ポリマーマイクロ構造体の内部構造形成」(ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 (かんばんの宿奈良) 2021.12.17
 28. 大和田啓行、山岸洋、山本洋平「量子ドットを用いた有機-無機ハイブリッド光共振器の開発」(ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 (かんばんの宿奈良) 2021.12.17-18
 29. 井原 悠太、山岸洋、堀江正樹、山本洋平「熱硬化性ポリマーによる色変調可能な RGB 発光球体の作製」(ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 (かんばんの宿奈良) 2021.12.17
 30. 竹内彰秀、山岸洋、山本洋平「生分解性マイクロ共振器を用いた酵素分解モニタリング」(ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 (かんばんの宿奈良) 2021.12.17
 31. Shuai Zhao, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Shotaro Hayashi, Yohei Yamamoto” Tunable and reversible Fabry-Pérot Resonators based on Flexible Organic

- Microcrystals” (Oral) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 (かんぽの宿奈良) 2021.12.17-18
32. 山岸洋、岩井航平、山本洋平「光捕集デンドリマーを用いた単結晶レーザー」(口頭) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 (かんぽの宿奈良) 2021.12.1748
33. Shuai Zhao, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Shotaro Hayashi, Yohei Yamamoto” Tunable and Reversible Fabry-Pérot Resonators based on Flexible Organic Microcrystals” レーザー学会年次大会 (神戸国際会議場) 2022.1.1244
34. 藤田圭太郎、山岸洋、山本洋平「イオン液体レーザー発振子による微小対流センサーの開発」レーザー学会年次大会 (神戸国際会議場) 2022.1.1244
35. 山本洋平「フレキシブルな有機マイクロ共振器によるセンシングデバイス」(招待講演) レーザー学会年次大会 (神戸国際会議場) 2022.1.12-14
36. 丹治憲治「発光性ポリマーからなる多孔質球体光共振器を用いた有機汚染物質の極低濃度検出」(口頭) 第5回 CREST チーム内ワークショップ (筑波大学、オンライン) 2022.2.28
37. 竹内彰秀「合成および天然高分子粒子の液中分解プロセスの光共振モニタリング」(口頭) 第5回 CREST チーム内ワークショップ (筑波大学、オンライン) 2022.2.28
38. 山本洋平「採択の可能性を3倍高めるための戦略」(依頼講演) JST 研究支援事業 学内説明会 (筑波大学、オンライン) 2022.3.14
39. 川口 晴生、高橋 定洋、大木理、山岸洋、山本洋平、宮本 克彦、尾松孝茂「ねじれ双極型配向微小球からの光渦発生」(口頭) 第9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) 2022.3.2226
40. 大木理、山岸洋、森崎 泰弘、則包 恭央、佐藤 寛泰、山本洋平「面不斉π共役分子のリビングかつ一軸異方的なお椀型マイクロ単結晶の構築」(口頭) 第9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) 2022.3.2226
4. Shuai Zhao, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Yuta Ihara, Shotaro Hayashi, Yohei Yamamoto, “Tunable Fabry-Pérot Resonators based on Flexible Organic Microcrystals” (口頭) 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) 2022.3.222 6
2. Hendra, Hiroshi Yamagishi, Ali D. Malay, Keiji Numata, Yohei Yamamoto, “Micrometer-scale spider web by the dragline silk optical fiber” (口頭) 第9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) 2022.3.2226
3. 山岸洋、竹内彰秀, Wey Yih Heah, 山本洋平「有機光共振器を用いた高分子粒子の加水分解反応解析法の開拓」(口頭) 第9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) 2022.3.2226
4. 山本洋平「ポリマーマイクロ共振器を用いた長距離光エネルギー移動と光論理ゲートおよびセンシング応用」(招待講演) 第9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) 2022.3.2226

近藤剛弘

<研究成果>

マテリアル分子設計部門近藤グループでは中村グループと共に燃料電池の白金触媒を代替する新規炭素材料の開発や、二酸化炭素からメタノールへの転換を実現する高活性触媒の開発及び触媒反応メカニズムの解明に向けた研究を行っている。また、これと合わせて、ホウ素を用いた新たな二次元物質の開発や新しい精密分光測定法の開発などにも取り組んでいる。ここでは、2021 年度に世界で初めて創出に成功した硫化ホウ素シートについて述べる。

【硫化ホウ素シートの創出 (*Journal of Materials Chemistry A*, **9** 281- 29 (2021).)】

原子数層の厚みで構成される二次元物質は、二次元電子系に由来する特異な物性を示すほか、広い表面積を持っているため、幅広い分野において新しい材料として着目されている。また、二次元物質同士を組み合わせたり、特定の角度だけずらして積層させたりすることで、高活性触媒特性や超伝導特性などの単一物質とは異なる新しい物性が発現するため、世界的に注目が集まっている。

このような中、我々は軽くて比較的豊富であるという応用に向けて有利な特徴を持つホウ素で構成される二次元物質に着目して研究を行ってきた。ホウ素が含まれる二次元物質は、ほとんどが複数の異なる安定構造を示す多形であることが知られているが、その多くは理論上での予測のみの報告であり、実際に合成された例は限られている。ホウ素と硫黄で構成される単層の硫化ホウ素(BS)シートの場合、先行する理論計算では 4 つの安定構造が示されている。4 つの構造はそれぞれ異なる電子状態を示し、そのうちの 1 つは転移温度約 22 K で超伝導を示すと予想されている。また、優れた熱電性能を示すことや、アルカリ金属を修飾することで高性能の水素貯蔵材料となる理論予測も示されている。ごく最近では SiC と BS を組み合わせると優れた水分解に対する光触媒特性を示すことや、MoS₂ と BS を組み合わせるとスピン操作が可能になることが理論予測され

ている。我々は菱面体硫化ホウ素 (r-BS) という層状物質に着目し、この物質を物理的に劈開することで BS シートの生成に成功した。BS シートの生成と評価について紹介する。

本研究でスタート物質として用いた r-BS の合成を世界で最初に報告したのは遠藤グループであり、その後 Solozhenko グループが合成を報告しているが、我々が知る限り他に報告の例は無い。我々はこれらの先行研究を踏まえ、アモルファスホウ素と硫黄を 1 : 1 の原子数比で混合し、5.5 GPa の高圧下で 1873 K まで加熱して 30 分保持したのちに急冷することで r-BS を合成した。図 1(a)は合成した試料を砕いて粉末化したのちに行った放射光 X 線回折 (SR-XRD) のリートベルト解析結果である。R-3m の対称性を持つ r-BS が 99.2% の純度の単相で合成されていることが示された。残り 0.8% は高圧合成の際のカプセルや敷板として使用した BN と NaCl であった。この解析によって得られた BB 間距離は 1.6756 Å であり、この距離はホウ素の単結合距離 1.72 Å に近い値であり、二重結合の 1.560 Å や三重結合の 1.455–1.504 Å よりは大いことから、BS を構成するホウ素間の結合は単結合であることが示唆された。r-BS の X 線光電子分光 (XPS) とラマン散乱の結果をそれぞれ図 1(b)と 1(c)に示す。XPS ではホウ素と硫黄のどちらも 1 つの成分のみが観察され(硫黄は 2p_{1/2} と 2p_{3/2} が重なっている)、ラマン散乱では先行研究で報告のある r-BS に由来する 3 つの振動モード(図中の模式図のモード)のピークのみが観察された。これらの結果は、SR-XRD 同様に得られた物質が純度の高い r-BS であることを示している。XPS のピーク面積を基に、感度係数を用いて原子数比を見積るとおよそ 1 : 1 であり、硫黄が高温高圧下においても系中で保持され仕込み量通り反応したことがわかった。B 1s のピーク位置と S 2p_{3/2} のピーク位置を過去に報告のある様々なホウ化物や硫化物などのピーク位置と網羅的に比較した結果、どちらも中性の電荷を帯びていることが示された(硫黄はやや負に帯電していた)。これはホウ素と硫黄の結合が共有結合的であることを示している。密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算で導出した BS 結合間の電子局在関数(ELF)を図

1(d)に示す。ELFの最大値がちょうどホウ素と硫黄の中央に位置しており、DFT計算でもXPSと同様にホウ素と硫黄が共有結合をしていることを示していることがわかった。r-BSは層の両表面がどちらも3つの硫黄で構成されているという観点で MoS_2 などの遷移金属ダイカルコゲナイドに似た層状物質である(図1(g):層の中心にMoなどの金属がある代わりにBSではホウ素2原子が層内に直列配置している)。しかしながら、 MoS_2 ではELFの最大値が硫黄側に偏っており(硫黄が負に帯電してお

り), r-BSとは硫黄の電荷状態が異なっている。図1(e)は粉末化したr-BSの走査電子顕微鏡(SEM)観察結果と電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による元素マップである。観測しているすべての粒子がホウ素と硫黄で構成されており未反応のホウ素や硫黄が無いことがわかる。また多くが角ばった結晶を示唆する粒子であり層状物質を示す平坦な面を持っていることがわかった。r-BS粉末をAr気流下で加熱した際の重量の変化を測定した熱重量分析(TGA)結果を図1(f)に示す。700 Kまでの

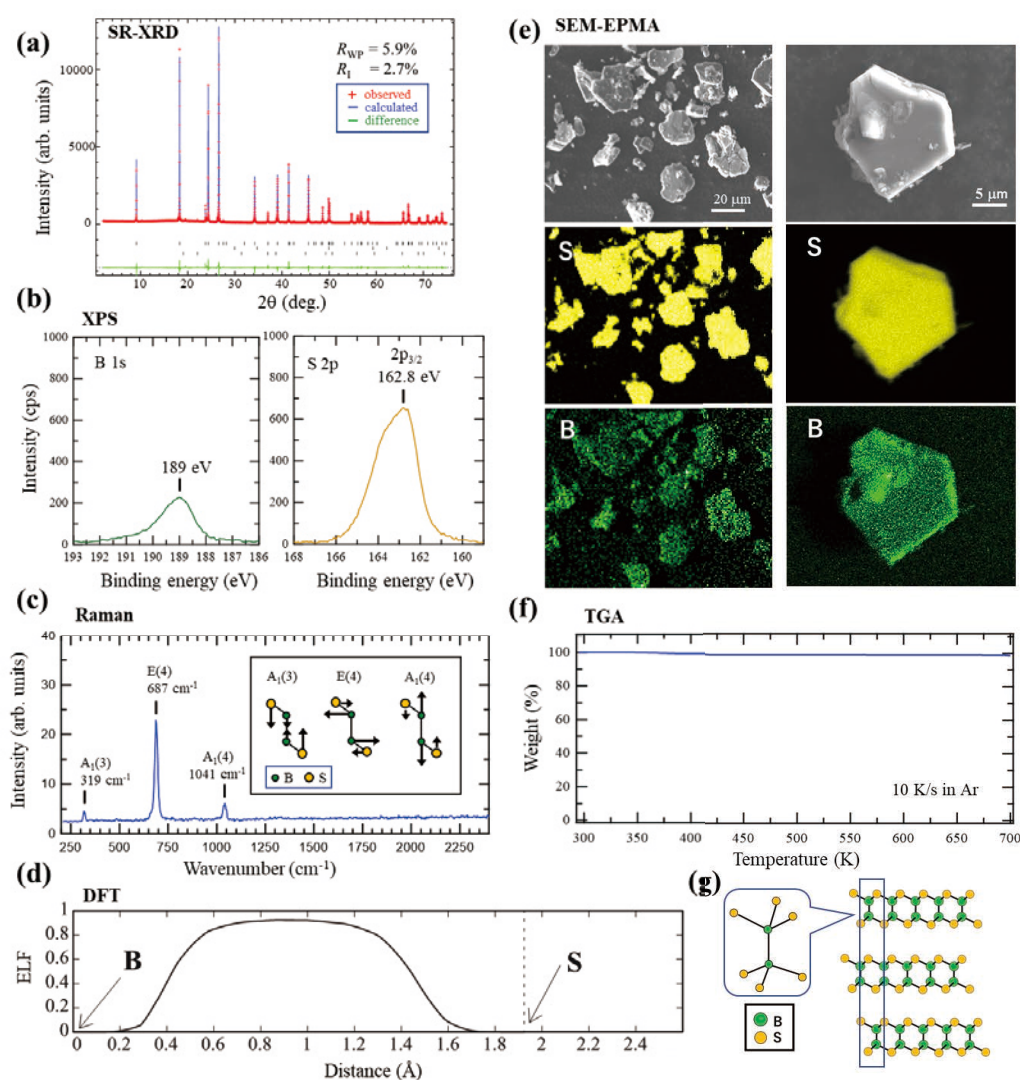


図1 (a) 放射光によるX線回折(SR-XRD)とリートベルト解析結果 (b) Au表面上のr-BS粉末のX選光電子分光(XPS) (c) r-BSのラマン散乱 (d) 密度汎関数法(DFT)によるr-BSのBS間結合の電子局在関数(EEL)プロファイル (e) r-BSの操作トンネル顕微鏡 (SEM)像と電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)による元素マッピング (f) r-BS粉末の熱重量分析 (TGA). (g) r-BSの模式図. (Journal of Materials Chemistry A, 9, 2481-2490 (2021).)

加熱で重量に変化はなく r-BS は熱的に安定であることがわかった。実際 725 K 加熱後の r-BS の XRD を観察したところ r-BS 以外の相は現れていないこともわかった。一方、ここでは示していないが 730 K 以上に加熱すると重量減少がみられ、XRD も変化することがわかった。硫黄が r-BS から抜けていることが考えられ、理論予測されている B_3S などの新しい層状物質の形成が期待できるため現在解析を進めている。

粉末化した r-BS を透過電子顕微鏡(TEM)で観察した結果、図 2(a)に示すようにナノシートと判断できる厚さのシートが観察された。電子エネルギー損失分光(EELS)によりこのシートがホウ素と硫黄で構成されていることも示された(図 2(b))。これは r-BS を粉末化した際に r-BS が劈開されて形成したナノシートである可能性がある。この TEM 測定中に観察した電子線回折結果を図 2(a)の左上に示す。結晶構造を示す回折ピークのみが得られておりナノシートが結晶構造を構成していることがわかる。実際、拡大して測定した TEM 像(図 2(c))では原子配列を反映していると判断できる輝度の周期的変化が観測された。Fig. 2(d)は図 2(c)の A-A'間のラインプロファイルであり 57 個のピークが 10.42 nm の距離を構成していることから各ピーク間がおおよそ 0.18 nm であることが示された。これは r-BS を C 軸直上からみた(001)面の BS 間距離(図 3(a)の xy 投影面内の BS 間距離)に相当する。このことは劈開されて混在している BS ナノシートが r-BS の構造を保持していることを示唆している。

次に、r-BS と BS ナノシートの物理的特性の違いを調べるために、DFT を用いてそれぞれのバンド構造を計算した。ここでは、図 2 で観測された TEM による知見を基に、単層 BS の構造が r-BS を構成する 3 層の BS と同じ ($R\bar{3}m$ 対称性)であると仮定した。どちらの場合も間接遷移型の半導体であることが示され、単層の BS シートは有効電子質量が 0.29 であり、r-BS の場合の 0.41 よりも軽いことがわかった。また、単層 BS シートと r-BS それぞれの平均有効正孔質量はそれぞれ 6.95 と 0.57 であり、平均有効電子質量よ

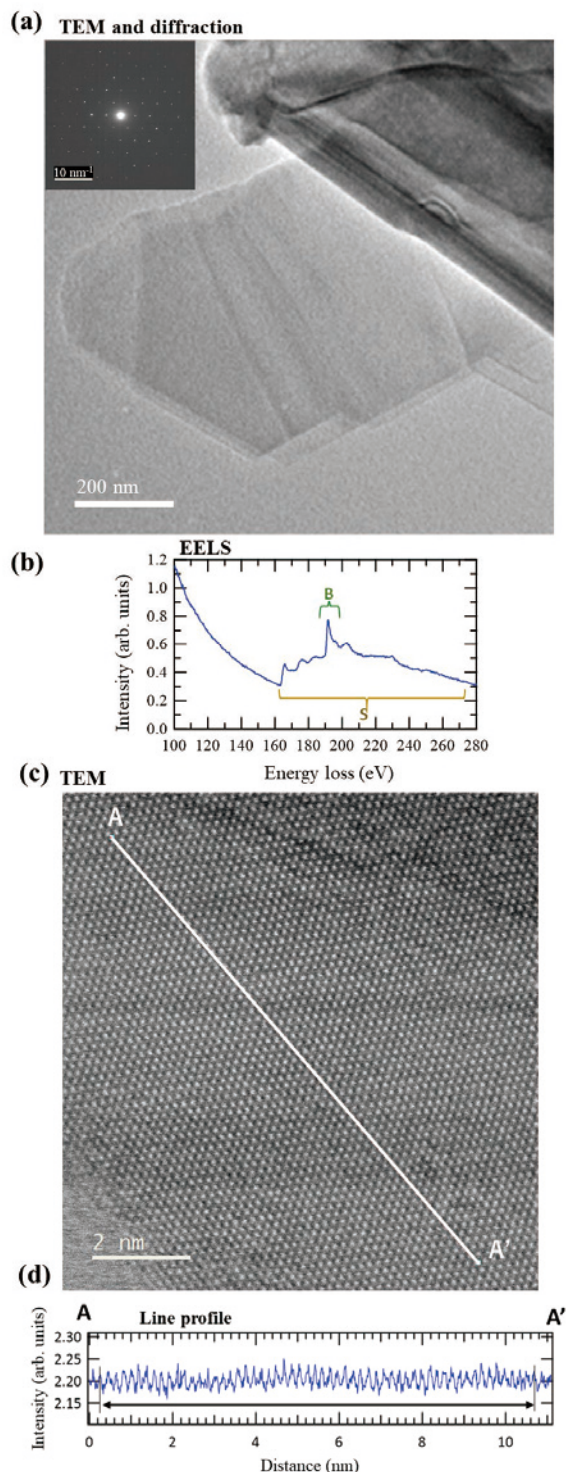


図2 (a) r-BSの透過電子顕微鏡(TEM)像と電子線回折像 (b) 電子エネルギー損失分光 (EELS) (c) パネルaの薄いシート位置で観察した高分解能透過電子顕微鏡像 (d) パネルcのA-A'間のラインプロファイル (Journal of Materials Chemistry A, 9, 281-290 (2021).)

りも重いこともわかった。これらの結果は BS ナノシートが n 型半導体として用いた場合に優れた特性を示すことを示唆している。図 3 に計算により得られた BS のバンドギャップの層数依存性を示す。計算精度が比較的高いことで知られる HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof 混成汎関数法) を用いた計算結果の方が LDA (局所密度近似) を用いた計算よりも絶対値が大きいが、どちらの場合も層数が増加するとバンドギャップが減少し、単層と r-BS の間には約 1.0 eV 程度の差があることがわかる。これは BS 層の外側の硫黄同士の軌道の重なりによる混成軌道形成により新たな結合性軌道と反結合性軌道に分裂するためであり、r-BS の価電子帯の上部状態 (ホウ素と硫黄の p_z 軌道の混成で構成されるバンド) が BS 単層よりも高いエネルギーにシフトするためである。2 次元物質のシートの層数の増加に伴ってバンドギャップが変化する性質は MoS_2 のような遷移金属ダイカルコゲナイドでも知られており、BS ナノシートは電子機器や太陽光発電などのバンドギャップ制御を必要とするアプリケーションに向けた非金属材料として、有望な 2 次元材料ファミリーに新たに追加されたといえる。

BS ナノシートを積極的に生成するため、まずスコッチテープ法を用いて r-BS を劈開した。具体的には、r-BS 粉末を粘着テープに貼り付けて剥がすという作業を 50 回程度繰り返し、テープをマイカ表面に接触させて BS 層をマイカ上に転写した。図 4(a, b) は、剥離前後の r-BS の原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。図 4(c, e) のラインプロファイルに示す通り、それぞれ約 130 および 1 nm の高さが観察され、劈開後にナノシートが形成していることが示された。図 4(d, f) は Si 表面に転写した r-BS および BS ナノシートのカソードルミネッセンス (CL) スペクトルである (どちらも異なる場所で測定した結果を重ねて示してある)。r-BS では 600~700 nm にピークがあるのに対して、BS ナノシートでは 450 nm の明確な発光ピークが 600 nm の小さなピークと共に観察された。メインピーク位置の違いは約 1 eV 程度であり、図 3(b) で示した DFT 計算による r-BS と単層 BS シート

のバンドギャップ差に近い値となっている。同様のバンドギャップの違いは、紫外可視吸収分光でも観察され、XPS ではホウ素と硫黄が 1 : 1 の割合であり r-BS と同じピーク位置を示すこともわかった。以上の結果は、スコッチテープ法により r-BS が劈開され、図 3 で想定した構造を持った BS ナノシートが形成されたことを示している。また、得られた BS ナノシートに対し、空気曝露後と蒸留水滴乾燥後に XPS 測定をした結果、いずれも観測されるピークに変化は現れず酸化ピークなど新しいピークも現れないことがわかった。これは、BS ナノシートが化学的に安定であることを示している。

最後に、アセトニトリル中で BS ナノシートと r-BS 粉末が簡単に分離できることを見出した結果を示す。図 2 の TEM 像に示す通り、合成後に粉末化した r-BS には粉碎時に形成されたと考えられる BS ナノシートが混在しているが、アセトニトリル中にこれらの粉末を投入すると、BS ナノシートは上澄みの分散液となり、r-BS は沈殿物となり分離できることがわかつ

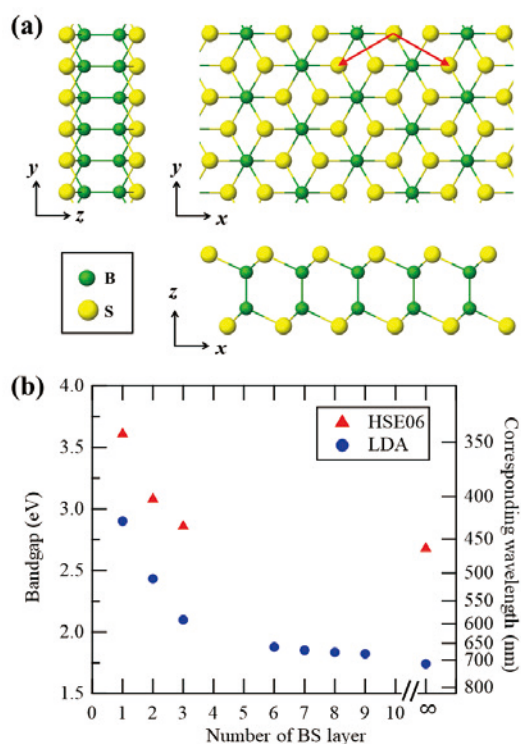


図3 (a) BSナノシートの模式図 (b) DFT の HSE06 (▲)とLDA (●)で算出したr-BSのバンドギャップの層数依存性 (J. Appl. Materials Chemistry A, 9 281- 28 (2021).)

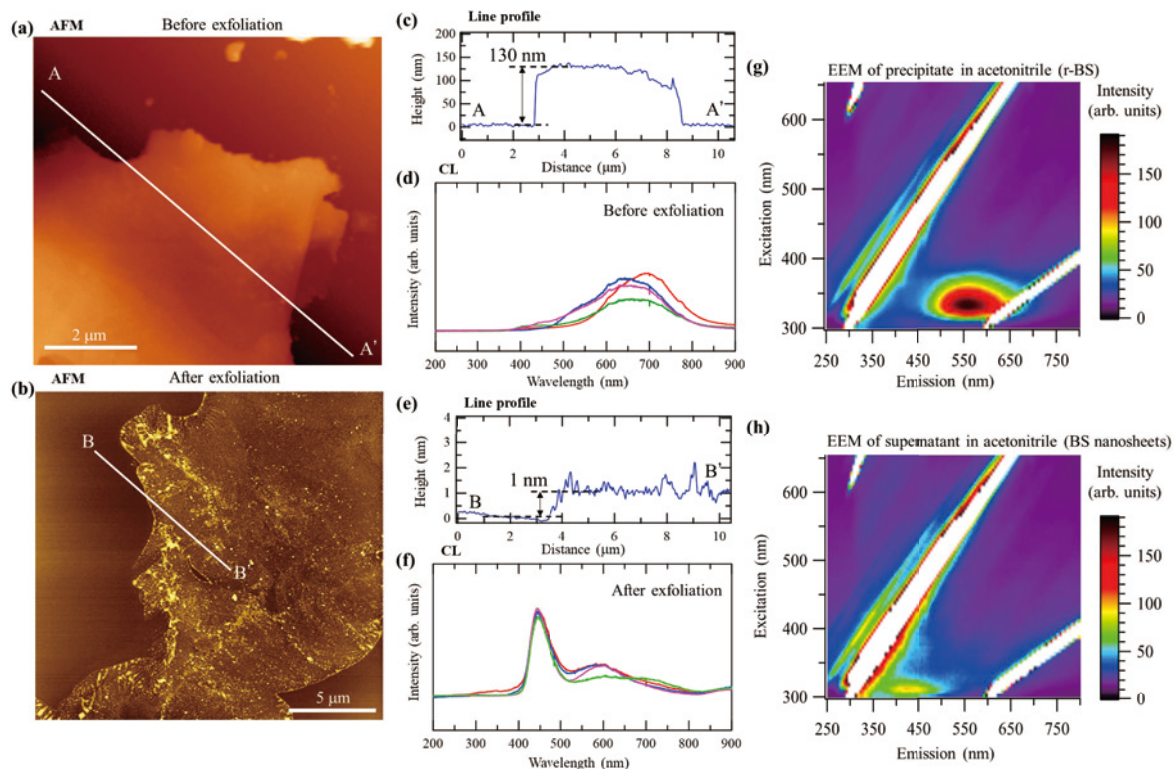


図4 (a)(b) r-BS粉末と剝離して生成したBSナノシートの原子間力顕微鏡(AFM)像 (c)(e) AFM像aとbのA-A'及びB-B'のラインプロファイル (d)(f) r-BS粉末と剝離して生成したBSナノシートのカソートルミネッセンス(CL)スペクトル (g)(h) r-BS粉末と剝離して生成したBSナノシートの励起発光マトリックス(EEMs) (J. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 281-290 (2021).)

た。図 4(g, h)は r-BS 粉末の沈殿物と上澄み分散液の励起発光マトリックス (EEM) である。沈殿物では EEM ピークが 500~700 nm に現れるのに対し、上澄み分散液では 400~450 nm で観察され、図 4(d, f)の CL の場合と同様にそれぞれ r-BS と BS ナノシートの発光ピークと帰属できる。上澄み液を滴下したマイカ上での AFM では図 4(b)と同様に 1 nm 程度の高さのシートが観測され、XPS では B と S が 1 : 1 の原子数比で図 1(b)と同じピークを示すことが確認されている。このため、BS ナノシートが溶媒による影響を受けず分離されていることが確認されている。このように分離した r-BS と BS ナノシートは、電気化学的光スイッチングデバイスとして用いると、バンドギャップが違うために On-Off 制御をそれぞれ異なる波長の光で実現できるという特徴があることが我々

の実験で示されており、今後、バンドギャップの制御を利用した BS ナノシートの応用展開や、理論予測されている様々な物性発現の可能性に関する検証や、理論予測されている BS と MoS₂ との複合化や BS と SiC との複合化による新しい物性発現に関する検証などの様々な応用への展開に期待が持たれる。

<論文>

1. Kurt Rojas, Nguyen Cuong, Hiroaki Nishino, Ryota Ishibiki, Shin-ichi Ito, Masahiro Miyauchi, Yoshitaka Fujimoto, Satoshi Tominaka, Susumu Okada, Hideo Hosono, Nelson Arboleda Jr., Takahiro Kondo*, Yoshitada Morikawa, and Ikutaro Hamada*, (✉ corresponding authors) : Chemical stability of hydrogen boride nanosheets in water, *Chemical Communications*

Materials **2**, 81 (2021). (8pages).

2. Masahito Niibe, Mathis Cameau, Nguyen Thanh Cuong, Omeji Ilemona Sunday, Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Susumu Okada, Kunio Yubuta, Takahiro Kondo, and Iwao Matsuda : Electronic structure of a borophene layer in rare-earth aluminum/chromium boride and its hydrogenated derivative, borophane, *Physical Review Materials*, **5**, 08007 (2021). (8pages)
3. T. Hirabayashi, S. Yasuhara, S. Shoji, A. Yamaguchi, H. Abe, S. Ueda, H. Zhu, T. Kondo*, and M. Miyauchi*, (*corresponding authors) : Fabrication of Hydrogen Boride Thin Film by Ion Exchange in MgB_2 , *Molecules* **26**, 6212 (2021). (11pages)
- 4 H. Kusaka, R. Ishibiki, M. Toyoda, T. Fujita, T. Tokunaga, A. Yamamoto, M. Miyakawa, K. Matsushita, K. Miyazaki, L. Li, S. L. Shinde, M. Lima, T. Sakurai, E. Nishibori, T. Masuda, K. Horiba, K. Watanabe, S. Saito, M. Miyauchi, T. Taniguchi, H. Hosono and T. Kondo,* (*corresponding author) : Crystalline boron monosulfide nanosheets with tunable bandgaps, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 281- 28 (2021).

<総説・解説>

1. 近藤剛弘：ホウ化水素シート（ボロファン）, 「触媒技術の動向と展望」(触媒年鑑) 2021, 143-152.
2. 近藤剛弘：「ヘリウム原子線散乱」, 図説 表面分析ハンドブック, 日本表面真空学会 編, 担当編集委員長：近藤剛弘, (朝倉書店, 2021) 140-143.

<特許>

1. 宮内雅浩, 近藤剛弘, 大宮奈津子, ホウ素、水素、及び酸素を含む構造体、及びその製造方法, 出願人：国立大学法人東京工業大学, 国立大学法人筑波大学, 三桜工業株式会社, 特願 2021- 9632 , 出願日 2021.6.9.
2. 宮内雅浩, 島田知佳, 山口晃, 近藤剛弘, 剣隼人, ホウ化水素含有組成物、水素発生システムおよび燃料電池システム, 出願人：国立大学法人東京工業大学, 国立大学法人筑波大学, 国立大学法人大阪大学, 特願 2021- 11784 , 出願日 2021.7.16
3. 宮内雅浩, 山口晃, 砂田香矢乃, 石黒斉, 永井武,

近藤剛弘, 抗菌・抗ウイルス用ホウ化水素含有シート、抗菌・抗ウイルス用組成物および抗菌・抗ウイルス性部材, 出願人：国立大学法人東京工業大学, 地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所, 国立大学法人筑波大学, 特願 2021- 12983 , 出願日 2021.7.30.

- 4 近藤剛弘, 引地美亜, 富中悟史, 金属担持二次元ホウ素シート含有物質、金属担持二次元ホウ素シート含有物質の製造方法, 出願人：国立大学法人筑波大学, 国立研究開発法人物質・材料研究機構, 特願 2022-06007 , 出願日 2022.3.31.

<学会発表>

国際会議

1. Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Masahito Niibe, Nguyen Thanh Cuong, Masafumi Horio, Susumu Okada, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda : Electronic Structure of Borophane, studied by X-ray spectroscopy, The 9th International Symposium on Surface Science ~Toward Sustainable Development~, (Online) 2021.11.28 (Oral).
2. R. Kawamura, R. Ishibiki, Y. Fujimoto, T. Goto, S. Ito, T. Fujita, T. Tokunaga, M. Miyauchi, S. Iimura, A. Yamamoto, D. Umeyama, S. Tominaka, S. Saito, H. Hosono, and T. Kondo: Substitutional doping from boron to carbon in hydrogen boride sheets, The 9th International Symposium on Surface Science ~Toward Sustainable Development~, (Online) 2021.11.28 (Oral).
3. H. Kusaka, R. Ishibiki, M. Toyoda, T. Fujita, T. Tokunaga, A. Yamamoto, M. Miyakawa, K. Matsushita, K. Miyazaki, L. Li, S. S. Laxman, T. Sakurai, E. Nishibori, T. Masuda, K. Horiba, K. Watanabe, S. Saito, M. Miyauchi, T. Taniguchi, H. Hosono, and T. Kondo, Crystalline boron monosulfide nanosheets with tunable bandgaps, The 9th International Symposium on Surface Science ~Toward Sustainable Development~, (Online) 2021.11.30 (Oral).
- 4 Kotaro Takeyasu, Yasutaka Sawaki, Ryusei Kojima, Takumi Imabayashi, Jiamei Quan, Takahiro Kondo, Tadahiro Fujitani, Junji Nakamura : Detection of unstable intermediates for CO_2 conversion into

- methanol on a Cu(111) model catalyst, The 9th International Symposium on Surface Science ~Toward Sustainable Development~, (Online) 2021.12.1 (Oral).
5. Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo : Composite of MgH₂ Nanoparticles and Hydrogen Boride Sheets, The 9th International Symposium on Surface Science ~Toward Sustainable Development~, (Online) 2021.12.1 (Poster).
 6. Hikari Yoshioka, Satoshi Tominaka, Ben Slater, Hideo Hosono, Takahiro Kondo : New boride materials consisting of H, Ca, and B, The 9th International Symposium on Surface Science ~Toward Sustainable Development~, (Online) 2021.12.1 (Poster).
 7. Linghui Li, Shinde Satish Laxman, Takahiro Kondo : Two-step synthesis method of exfoliated MoS₂ nanosheets with advanced properties for catalytic HER, The 9th International Symposium on Surface Science ~Toward Sustainable Development~, (Online) 2021.12.1 (Poster).
 8. H. Kusaka, R. Ishibiki, M. Toyoda, T. Fujita, T. Tokunaga, A. Yamamoto, M. Miyakawa, K. Matsushita, K. Miyazaki, L. Li, S. S. Laxman, T. Sakurai, E. Nishibori, T. Masuda, K. Horiba, K. Watanabe, S. Saito, M. Miyauchi, T. Taniguchi, H. Hosono, and T. Kondo : Crystalline boron monosulfide nanosheets with tunable bandgaps, Materials Research Meeting 2021 (MRM2021), Yokohama, 2021.12.14 (Poster).
 9. Riku Kawamura, Ryota Ishibiki, Yoshitaka Fujimoto, Taiga Goto, Shin-ichi Ito, Takeshi Fujita, Tomoharu Tokunaga, Masahiro Miyauchi, Soshi Iimura, Akiyasu Yamamoto, Daiki Umeyama, Satoshi Tominaka, Susumu Saito, Hideo Hosono and Takahiro Kondo : Substitutional doping from boron to carbon in hydrogen boride sheets, Materials Research Meeting 2021 (MRM2021), Yokohama, 2021.12.14, (Poster).
 10. Hikari Yoshioka, Satoshi Tominaka, Ben Slater, Hideo Hosono, Takahiro Kondo : Formation of new boride materials by ion exchange between protons and Ca cations in CaB₆, Materials Research Meeting 2021 (MRM2021), Yokohama, 2021/12/14 (Poster).
 11. Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo : Formation and Characterization of Composite of MgH₂ Nanoparticles and Hydrogen Boride Sheets for Efficient Hydrogen Storage Material, Materials Research Meeting 2021 (MRM2021), Yokohama, 2021/12/14 (Poster).
 12. Takahiro Kondo : Hydrogen boride sheets and boron monosulfide sheets, International Conference on Emerging Trends in Nanomaterials Science & Technology (ICETNMST 2022) in hybrid mode online/offline (India) 2022.1.27-29. **(Invited talk)**
- 国内会議
1. 小島 隆聖、澤樹 保隆、菅 亮人、武安 光太郎、近藤 剛弘、藤谷 忠博、中村 潤児 : Cu 触媒を用いた CO₂ 水素化によるメタノール合成の不安定中間体, 第128回触媒討論会(オンライン), 2021.9.15. (口頭)
 2. 林田 健志、引田 悠介、武安 光太郎、Singh Santosh、近藤 剛弘、中村 潤児 : 窒素ドーパカーボン触媒の ORR に対する pH 依存性と反応機構, 第128回触媒討論会(オンライン), 2021.9.17. (口頭)
 3. 張小妮、辻川夕貴、新部正人, Nguyen Thanh Cuong, 堀尾眞史, 岡田晋, 近藤剛弘, 松田巖 : 二次元ホウ化水素シートの分光学的特性評価, 物理学会 2021 年秋季大会 オンライン大会 (オンライン), 2021.9.21. (口頭)
 4. 武安光太郎, 澤樹保隆, 今林拓海, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児 : Cu(111) モデル触媒上の CO₂-メタノール転換における不安定中間体の検出, 物理学会 2021 年秋季大会 オンライン大会 (オンライン), 2021.9.23. (口頭)
 5. 近藤剛弘 : ホウ素を含む新しい二次元物質の創出と機能評価, 第15回 物質科学・学術融合セミナー (オンライン), 2021.10.21. **(Invited talk)**
 6. 近藤剛弘 : 新規ホウ素含有二次元物質の創出と機能, 2021 年日本表面真空学会学術講演会 (オンライン), 2021.11.3. **(Invited talk)**
 7. 林田 健志、引田 悠介、武安 光太郎、近藤剛弘、中村 潤児 : 窒素ドーパカーボン触媒の pH に対する反応メカニズムの変化, 2021 年日本表面真空学会学術講演会 (オンライン), 2021.11.4 (口頭)
 8. 小島 隆聖、澤樹 保隆、武安 光太郎、近藤 剛弘、藤谷 忠博、中村 潤児 : Cu(111)表面上での CO₂ 水素化によるメタノール合成の不安定中間体,

- 2021 年日本表面真空学会学術講演会（オンライン）, 2021.11.5.（口頭）
9. 日下 陽貴, 石引 涼太, 豊田 雅之, 藤田 武志, 徳永 智春, 山本 明保, 宮川 仁, 松下 恭介, 宮崎啓佑, L. Li, S. S. Laxman, M. S. L. Lima, 櫻井 岳暁, 西堀 英治, 増田 卓也, 堀場 弘司, 渡邊 賢司, 齋藤 晋, 宮内 雅浩, 谷口 尚, 細野 秀雄, 近藤 剛弘: 可変バンドギャップを持つ硫化ホウ素ナノシートの生成と評価, 第 14 回日本ホウ素・ホウ化物研究発表会, Online, 2022.2.26.（口頭）
 10. 辻川夕貴, X. Zhang, 堀尾眞史, 松田巖, 望月出海, 和田健, 兵頭俊夫, 近藤剛弘: 二次元ホウ化銅の構造研究, 第 14 回日本ホウ素・ホウ化物研究発表会, Online, 2022.2.26（口頭）
 11. 松田巖, X. Zhang, 新部正人, 近藤剛弘: 2 次元ホウ素のディラックフェルミオン, 第 14 回日本ホウ素・ホウ化物研究発表会, Online, 2022.2.26.（口頭）
 12. 近藤剛弘: 新規二次元物質ホウ化水素シートと硫化ホウ素シートの生成・評価・機能, 日本学術振興会先進セラミックス 124 委員会 第 16 回研究会持続可能社会を拓くナノシートセラミックス材料技術, Online, 2022.3.1. (Invited talk)
 13. 辻川 夕貴, Xiaoni Zhang, 堀尾 眞史, 望月 出海, 和田 健, 兵頭 俊夫, 近藤剛弘, 松田 巖: TRHEPD 法による銅基板上の大面积ホウ素原子シート、ボロフェンの構造解明, 2021 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 第 13 回 MLF シンポジウム, 第 39 回 PF シンポジウム 2022.3.8.
 14. 宮崎啓佑, 日下陽貴, 山口晃, 宮川仁, 谷口尚, 近藤剛弘, 宮内雅浩: 菱面体硫化ホウ素(r-BS)の光触媒特性, 電気化学学会（大阪府立大学）, 2022.3.15-17.（口頭）
 15. 辻川夕貴, Xiaoni Zhang, 望月出海, 和田健, 兵頭俊夫, 堀尾眞史, 近藤剛弘, 松田巖: Cu(111)基板上ホウ素の二次元物質の構造決定, 日本物理学会第 77 回年次大会シンポジウム, Online, 2022.3.
 16. X. Zhang, Y. Tsujikawa, M. Niibe, N. T. Cuong, M. Horio, S. Okada, T. Kondo, I. Matsuda: Topological atomic sheet of hydrogen boride, synthesized from YCrB₄, 日本物理学会第 77 回年次大会, Online, 2022.3.17
 17. Takahiro Kondo: Vibration-driven reaction of CO₂ on the solid surface, 日本物理学会第 77 回年次大会シンポジウム” New frontiers of surface, interface, and nano science toward dissipation phenomena”, Online, 2022.3.19. (Invited talk)
 18. 吉岡ひかり、富中悟史、Ben Slater、細野秀雄、近藤剛弘: イオン交換による金属ホウ化物からの新規 ホウ素化合物の合成, 日本表面真空学会関東支部セミナー「表面科学と原子層科学のエッジ」Online, 2022.3.29.（ポスター）
 19. 渡邊範陳、日下陽貴、山本明保、宮川仁、谷口尚、近藤剛弘: 新規二次元物質 h-BP の高温高压条件による 合成方法の探索, 日本表面真空学会関東支部セミナー「表面科学と原子層科学のエッジ」Online, 2022.3.29.（ポスター）
 20. 後藤和歩、伊藤伸一、藤田武志、細野秀雄、折茂慎一、近藤剛弘: MgH₂-HB ナノコンポジット合成とその物性評価, 日本表面真空学会関東支部セミナー「表面科学と原子層科学のエッジ」Online, 2022.3.29.（ポスター）
 21. 野口夏未、伊藤伸一、引地美亜、宮内雅浩、近藤剛弘: ホウ化水素シートによる Ni イオンの還元反応, 日本表面真空学会関東支部セミナー「表面科学と原子層科学のエッジ」Online, 2022.3.29.（ポスター）
 22. 近藤剛弘: 軽元素原子層の化学, 日本表面真空学会関東支部セミナー「表面科学と原子層科学のエッジ」Online, 2022.3.29. (Invited talk)
 23. X. Zhang, Y. Tsujikawa, M. Niibe, N. T. Cuong, M. Horio, S. Okada, T. Kondo, I. Matsuda: Topological atomic sheet of hydrogen boride, synthesized from YCrB₄, 日本表面真空学会関東支部セミナー「表面科学と原子層科学のエッジ」Online, 2022.3.29.（ポスター）

辻村清也

<研究成果>

酵素の電極触媒活性、利用効率、安定性の革新的な向上を達成することで、生体エネルギー変換系を模倣したバイオエネルギー変換デバイスの創生を進める。

【 1 】ウェアラブルバイオ燃料電池

これまで東京理科大の四反田准教授との共同研究にて、印刷型のバイオ燃料電池を開発してきた。特に、汗中の乳酸、尿中の糖を利用した自己駆動型センサへの応用を検討してきた。後者について、バイオ燃料電池の単セルの起電力が0.7-0.8 V程度であり、また、無線通信の回路を駆動させるのに3 Vが必要であったために、これまでは、5つのセルを直列に配置した印刷型電池を発表してきた。しかし、当然手間はかかり、尿がすべてのセルにいきわたらないと作動しないという課題があった。そこで、本研究では低消費電力昇圧回路を活用することで、単セルでの無線伝送デバイスの駆動に成功した。スマートフォンに信号が無線伝送され、その頻度はサンプル中のグルコース濃度に反比例する。本研究成果は外部電源を必要としない自己駆動型尿糖センサとなり、この仕組みを応用し、予めバイオ燃料電池に糖を仕込んでおくことで、排尿センサとして利用することもできる。

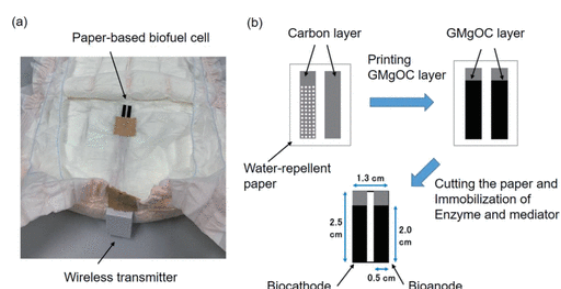


図1 バイオ電池の構成

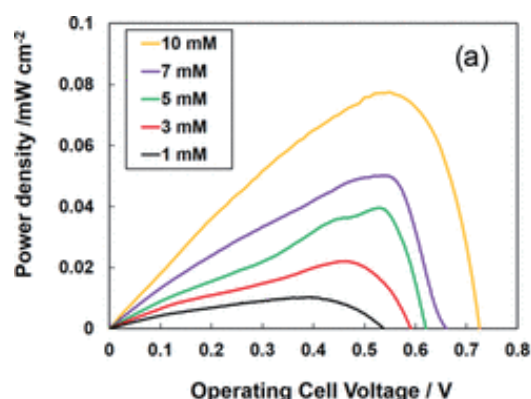


図2 バイオ電池の出力曲線（グルコースの濃度依存性）

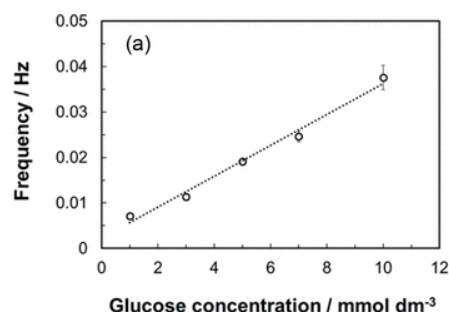


図3 無線伝送頻度とグルコースの濃度の関係

【 2 】酵素とメディエータの架橋による共固定化方法の開発

酵素と電子伝達メディエータを電極上に固定化する方法として、これまでオスミウム錯体をぶら下げたポリマ（オスミウムポリマー）を用いてきた。これには、オスミウム錯体の電子移動速度が速いという利点があり、高性能酵素電極を発表してきた。しかし、様々なデバイスへの実用を考えると、酸化還元分子としてはオスミウム錯体に代わる卑金属を用いた錯体あるいは有機分子が望まれる。我々はこれまで有機系酸化還元分子に着目し、こうした有機分子と酵素とを共固定化する技術の開発を進めてきた。有機系酸化還元分子の候補は酵素との良好な電子伝達反応が求められ、これまでの研究でフェノチアジンが良好な反応性を示すことが明らかになったので、フェノチアジンのアミノ基と酵素の表面のアミノ基の間を架橋する架橋ネットワーク構造を本研究にて考案した。フ

ェノチアジンの中でも、分子の両末端にアミノ基を有するチオニンを用いることで、高い電流を得られた。このように酵素と酸化還元分子と架橋剤だけで簡便に酵素固定化膜を電極上に形成することができ、成果は Chem Comm 誌に掲載された。これは電極材料に多孔質炭素を用いることでより高い電流値と安定性を達成することもでき、また架橋剤を改善することでも安定性の向上が達成できており、現在、投稿準備中である。

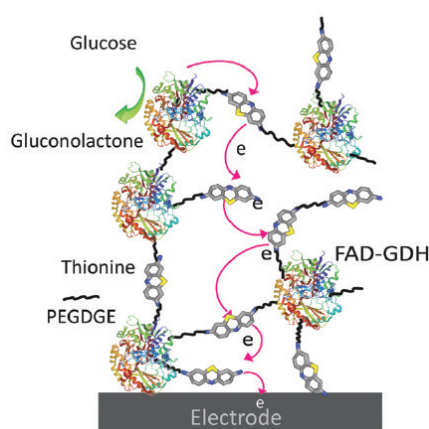


図 4 酵素とメディエータの架橋構造

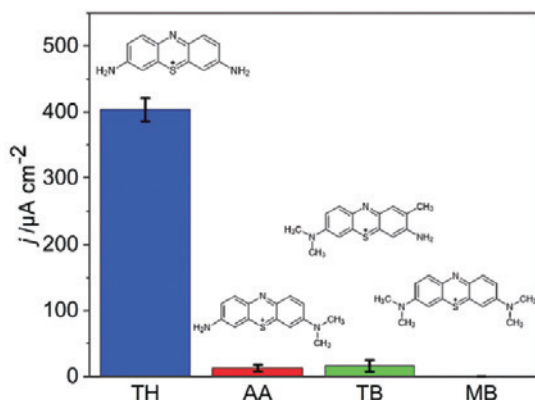


図 5 ジアミン構造のチオニンが良好な複合体を形成する

【 3 】新規メディエータを用いたバイオセンサストリップ

電気化学式の自己血糖計測 (SMBG) は糖尿病患者の血糖管理に欠かすことのできない重要なツールとなっている。辻村らが開発した *Aspergillus* 由来の FAD 依存性のグルコース脱

水素(FADGDH)は、グルコース電極のキーエンザイムである。すでに市販されているセンサのチップ上には、グルコースのモル数よりも多量のメディエータを電極の上に担持する必要がある。血液が電極に到達すると酵素とメディエータが溶解し、酵素がグルコースを酸化し、グルコースと当量のメディエータが還元される。この還元されたメディエータを電極で酸化することによりグルコースを定量することができる。利用できるメディエータには高い溶解性が求められ、フェリシアンなどがこれまで用いられてきた。しかし、メディエータの担持量が計測できるグルコースの上限を決定し、大量のメディエータを担持しなければならない。この制約をとりはらい、センサの性能を向上させるためには、酵素と良好な電子伝達を行うことのできる酸化還元分子の開発および新しい計測原理が求められる。そこで、これまでの研究により酵素と良好に反応する可能性のある分子群を検討し、DFT 計算によりおよそその水への溶解度と酸化還元電位を見積った。quinoline-5,8-dione (QD) と isoquinoline-5,8-dione (IQD)が有望な候補として挙がってきた。合成し、その評価を行ったところ、酸化還元電位は -0.07 V (vs 銀塩化銀電極)であり、計算結果と一致した。さらに、酵素との2分子反応速度定数($M^{-1} s^{-1}$)は、10の7.5乗程度と非常に高いことがわかった。

Structure	Formal potential (V vs. Ag/AgCl (sat. KCl)), pH 7.0	$\log (k_2 / (M^{-1} s^{-1}))$	$k_{cat} (s^{-1})$	K_M (mM)
QD	-0.07	7.7 ± 0.1	1500 ± 300	0.03
IQD	-0.07	7.4 ± 0.1	1000 ± 200	0.04

これをディスプレイセンサストリップ上に酵素とともに担持し、電気化学応答を調べると、計測するグルコースの量よりも非常に少量のメディエータであっても測定できることがわかった。つまり、少量の酵素とメディエータの担持であっても、電極表面での酵素電気化学的なグルコースの酸化反応が非常にはやいために、グルコースの濃度勾配が形成され、電極表面へのグルコースの供給が律速となるセンサができたのである。このグルコース拡散律

速型のセンサは、少ないメディエータの担持量であっても、広い範囲で良好な線形の検量線を得ることのできる、非常に優れたセンサである。本成果は *Biosens and Bioelectronics* 誌に掲載された。この酵素に適したメディエータを開発することで非常に高効率電気化学反応を実現することで、拡散律速となるセンサを開発できるという新しいストラテジーは幅広い酵素を用いたバイオセンサに適用できる。

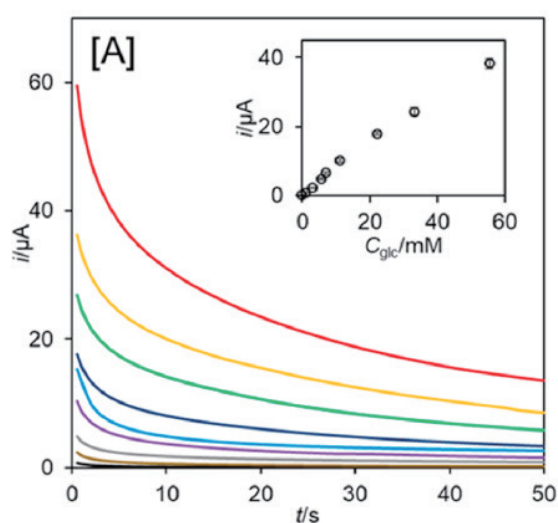


図 6 少量のメディエータの担持で良好なセンサ応答

【 4 】キトサンをバインダーに用いた印刷型バイオアノード

本研究では、酸化マグネシウム (MgO) をテンプレートとしたメソポーラスカーボン (MgOC) およびゲニピンで架橋したキトサンからなるスクリーン印刷バイオアノード用バイオコンポジットインクと考案した。レオロジーデータおよび構造データを用いて作製プロセスを最適化し、グルコース酸化酵素 (GOx) と 1,2-ナフトキノン (1,2-NQ) を含むバイオアノードインクの開発に成功した。最適なバイオアノードインクは、洗浄によって前処理された MgOC は親水性かつ中性な表面を実現し、GOx へのグルコースのアクセスに不可欠な高多孔性電極構造を実現した。このインクを用いて作製したバイオアノードは、8 mM のグルコースまで線形応答電流依存性を示し、 $26 \mu A cm^{-2}$

mM^{-1} の感度を示した。また、従来のバイオカソードとの組み合わせにより、起電力 0.54 V, 最大電力密度 $96 \mu W cm^{-2}$ を達成した。これらの結果から、このバイオコンポジットインクを用いることで、従来の有機溶媒を用いたインクで多孔質炭素電極を印刷した後に酵素とメディエータを滴下するという多段階のプロセスを、1 ステップの印刷プロセスに置き換えることができることがわかった (RSC Adv.に掲載された。)

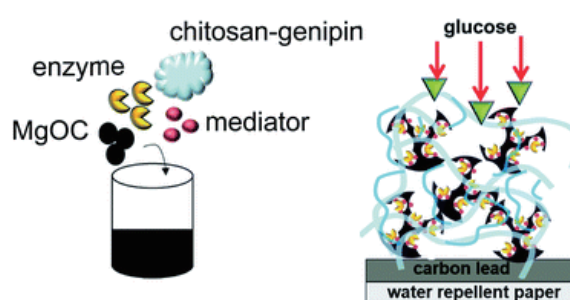


図 7 キトサンを用いたバイオ電極の印刷

<論文>

1. Self-Powered Diaper Sensor with Wireless Transmitter Powered by Paper-Based Biofuel Cell with Urine Glucose as Fuel, Shitanda, I., Fujimura, Y., Takarada, T., Suzuki, R., Aikawa, T., Itagaki, M., Tsujimura, S., *ACS S o s*, 6(9), 3409-3415 (2021).
2. Designing a cross-linked redox network for a mediated enzyme-based electrode, Hossain, M., Morshed, J., Tsujimura, S., *Ch m Com m.*, 57, 6999 -7002 (2021).
3. Chitosan-based enzyme ink for screen-printed bioanodes, Shitanda, I., Oda, K., Loew, N., Watanabe, H., Itagaki, M., Tsujimura, S., Zebda, A., *RE Ad .*, 11, 20550-20556 (2021).
4. Disposable electrochemical glucose sensor based on water-soluble quinone-based mediators with flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase, Morshed, J., Nakagawa, R., Hossain, M., Nishina, Y., Tsujimura, S., *Biosens. Bioelectron.*, 189, 113357 (2021).
5. High Capacity Lactate Biofuel Cell using Enzyme Cascade without NAD, Shitanda, I., Tsuaga, M.,

Watanabe, H., Itagaki, M., Tsujimura, S., Mikawa, T.,
Chem. Lett., 50(6), 110 -118 (2021)

- 6 Fabrication of an organic redox capacitor with a neutral aqueous electrolyte solution, Nakagawa, Y., Tsujimura, S., *Electrochem*, 89, 317-322 (2021)

<著書>

1. 近未来のデジタルヘルスを支える酵素バイオ技術: ~センサと発電~, 監修: 富永昌人, シーエムシー出版(2022/02/17) ISBN 978-4813104 , 第V編 酵素バイオ発電の研究開発ならびに関連技術, 第6章 糖や乳酸を基質とする紙基盤バイオ燃料電池 (pp. 358-368), 四反田功, レーヴ ノヤ, 辻村清也
2. 近未来のデジタルヘルスを支える酵素バイオ技術: ~センサと発電~, 監修: 富永昌人, シーエムシー出版(2022/02/17) ISBN 978-4813104 , 第V編 酵素バイオ発電の研究開発ならびに関連技術, 第8章 MgO 铸型細孔制御型炭素によるバイオ燃料電池 (pp. 377-386), 辻村清也, 四反田功

<総説・解説>

1. ウェアラブルデバイス用電源としてのバイオ燃料電池, 四反田功, 辻村清也, ペトロテック, 484-485, (2021)
2. 尿糖から安定して出力する自己発電型バイオセンサの開発, 四反田功, 辻村清也, クリーンエネルギー, 31, 21-25 (2022)
3. 電気化学センサ・バイオ燃料電池によるウェアラブルバイオセンシング技術, 四反田功, 辻村清也, 電子情報通信学会誌, 105, 225-232 (2022)

<特許>

1. 共重合体、バイオ電極材料、バイオ電極及び電気化学デバイス, 特願 2022-032881, 辻村清也, 栗山宏斗, 長崎幸夫, 甲田優太, 大山真紀子, エムディ モタハー ホサイン, 出願日 2022/3/3
2. 酵素架橋体、バイオ電極材料、バイオ電極及び電気化学デバイス, 特願 2022-032882, 辻村清也, 大

山真紀子, エムディ モタハー ホサイン, 栗山宏斗, 長崎幸夫, 甲田優太, 出願日 2022/3/3

<学会発表>

国際会議

1. Porous carbon materials for enzymatic biofuel cells, ICFPE2021, Seiya Tsujimura, 2021/9/27 (invited)
2. Designing a redox network for a mediated enzyme-based glucose electrode, INTERFINISH 2020, Seiya Tsujimura, 2021/9/6 (invited)

国内会議

1. 有機メディエータが連結したポリマーのグルコースバイオアノードへの応用, 2022 年 電気化学会第 89 回大会, 2022/3/17, 栗山 宏斗, 甲田 優太, 長崎 幸夫, 辻村 清也
2. ガス拡散型バイオカソードにおける酵素架橋による長期耐久性向上, 2022 年 電気化学会第 89 回大会, 2022/3/17, 大山 真紀子, ホッサイン モタハー, 辻村 清也
3. Improvement of enzyme and mediator immobilization by porous carbon material and crosslinker towards the glucose oxidation, 2022 年 電気化学会第 89 回大会, 2022/3/17, Hossain Md Motaher, 辻村 清也
4. 酵素を用いた電気化学式自己血糖計測, 広島大学スマートバイオセンシング融合研究拠点, スペシャルセミナー “IoT バイオセンシングの最前線”, 2022/3/4 辻村清也 (invited)
5. 乳酸酸化ハイドロゲル修飾電極の長期耐久性評価, 第 31 回日本 MRS 年次大会, 2021/12/14, 寺澤 龍之輔, 辻村 清也
6. A versatile tool of MgO-templated porous carbon and effects of cross-linker: towards the immobilization of enzyme and mediator, 第 31 回日本 MRS 年次大会, 2021/12/14 Md Motaher HOSSAIN, Seiya TSUJIMURA
7. グルコース拡散律速型グルコースセンサストリップ, 第 31 回日本 MRS 年次大会, 2021/12/14, 辻村清也 (invited)

中村貴志

<研究成果>

当研究グループでは、持続可能な社会に貢献できる革新的分子の創出とその機能開拓を推進している。特に、独自の環状多量体をデザイン・合成し、分子認識などの機能を制御して新しい物質を作り出す超分子の研究を行っている。このような超分子は、分子認識に基づくセンサーや分離精製などの用途だけでなく、分子捕捉能を活かした選択的反応を実現する場として、将来の発展が期待される。本年度は、以下の【1】【2】の研究成果を挙げる事ができた。

【1】多数のアミド基をもつシクロデキストリン誘導体による水溶液中でのアニオン認識

各ピラノース環の5位に直接結合したアミド基をもつシクロデキストリン誘導体は、クロロホルムやDMSOなどの有機溶媒中で、多数のアミド基との多点水素結合でアニオンを認識する。しかし、水中でのアニオン認識は、アニオンが強く水和されるため、よりチャレンジングな課題である。我々は、アミド置換基の適切な設計により、競争的にはたらく水溶液中でもアニオン認識能を発現するシクロデキストリン誘導体を開発し、その分子認識能を調べた。具体的には、*N*-メチルピリジニウム基を導入したアミドシクロデキストリン誘導体 **1**⁷⁺を設計した(図1)。**1**⁷⁺は3-ピリジルアミド体 **2**の7つのピリジル基すべてが *N*-メチルピリジニウム基に変換された化合物であり、**2**はカルボン酸 **3**の7つのカルボキシ基を3-アミノピリジンと縮合反応することによって得た。**2**に対してメチル化剤としてトリフルオロメタンスルホン酸メチルを用いて反応を行い、続く精製操作によって **1**⁷⁺をトリフルオロメタンスルホン酸塩 **1(OTf)**₇として単離することに成功した。次に、**1(OTf)**₇と種々のアニオンの相互作用を¹H NMRや紫外可視吸収測定を用いた滴定実験によって調べた。**1(OTf)**₇はリン酸などのアニオン種と水溶液中で相互作用し、特にフェニルリン酸イオンと定量的に1:1複合体を形成した。一方で、似た形状のフェニルスルホン酸イオンや安息香酸イオンとは相互作用がほとん

ど確認できず、高い選択性でアニオンを認識するレセプターとして機能することが明らかになった。

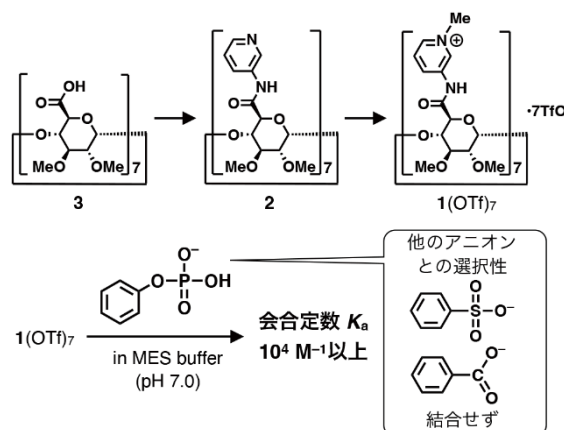


図1 ピリジニウムアミドシクロデキストリン **1(OTf)**₇の合成とアニオン認識

【2】大環状配位子 hexapap の6核錯体の内孔配位子交換と構造変化

環状多量体錯体は、配位結合の方向性・可逆性を活かして、内孔に分子を選択的に捕捉する。また、大環状分子は溶液中で様々なコンフォメーションをとるが、内孔に捕捉する分子に応じてその構造を制御できる。当研究グループでは、NNO型3座キレート配位部位 pap が集積した環状6量体 hexapap を報告している。また、その Pd6核錯体に 4-*tert*-ブチルピリジンを結合させることでねじれた C₂ 対称の構造をとることが示されている。我々は、hexapap の Pd 錯体による内孔配位子の捕捉能とそれに伴う構造変化について更なる詳細な検討を行なった(図2)。側鎖に *tert*-オクチル基をもつ hexapap 配位子 H₆L (**4**) を合成し、続くテトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)との錯形成と精製により内孔にアセトニトリルが配位した [LPd₆(NCCH₃)₆]⁶⁺ (**5**⁶⁺) を得た。Pd 錯体 **5**⁶⁺ にトリフェニルホスフィン を6モル当量加えたところ、これが6分子内孔に配位した [LPd₆(PPh₃)₆]⁶⁺ (**6**⁶⁺) の形成を支持する¹H NMR スペクトルが得られた。6量体錯体は各 Pd-pap ユニットが交互に上下に配向した S₆ 対称の構造をとることが示唆された。また、末端に配位性基をもつ α,ω -二置換ペンタンの配位検討を行った。1,5-ビス(ジフェニルホスフィ

ノ) ペンタンを 3 モル当量加えて生成した錯体 **7a**⁶⁺ の ³¹P NMR スペクトルでは、Pd に配位した ³¹P のシグナルが 2 本観測された。また、1,5-ジアミノペンタンを 3 モル当量加えて生成した錯体 **7b**⁶⁺ の ¹H NMR スペクトルでは、Pd-pap 由来の各シグナルは等強度で 2 本に分裂して観測された。これらの結果から、hexapap の Pd 錯体 1 分子につき α,ω -二置換ペンタンが隣接した Pd を連結する様式で 3 分子配位した、C₃ 対称の構造をもつ錯体の生成が支持された。このように、配位性基をもつ分子の内孔への捕捉能とそれに伴うコンフォメーション変化について詳細を明らかにすることができた。これは、大環状多核錯体を活用した機能開拓を目指す上での興味深い成果である。

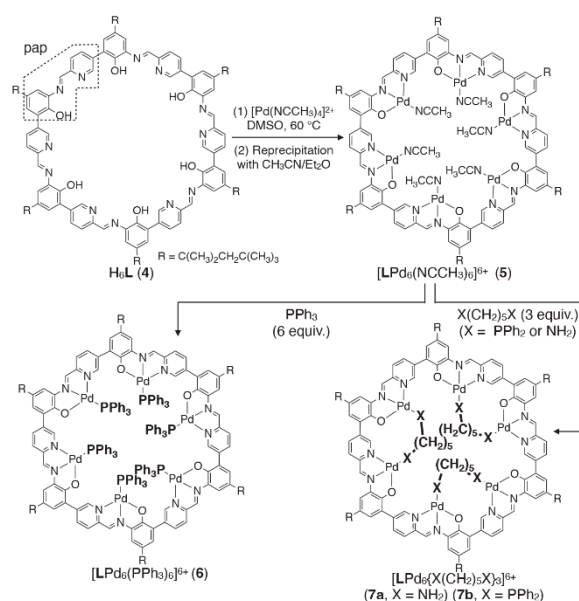


図2 Hexapap 配位子 H₆L (4) のパラジウム 6 核錯体の合成と内孔配位子交換

<論文>

1. T. Morozumi, R. Matsuoka, T. Nakamura, and T. Nabeshima, "Solvent-Dependent *fac/mer*-Isomerization and Self-Assembly of Triply Helical Complexes Bearing a Pivot Part" *Chem. Sci.*, **2**, 7720–7726 (2021). Back Cover
2. M. Morisue, M. Kawanishi, I. Ueno, T. Nakamura, T. Nabeshima, K. Imamura, and K. Nozaki, "Evidence of C–F⋯H–C Attractive Interaction: Enforced Coplanarity

of a Tetrafluorophenylene-Ethynylene-Linked Porphyrin Dimer" *J. Phys. Chem. B*, **25**, 92869295 (2021). Supplementary Cover

<総説・解説>

1. T. Nakamura, "Development of Artificial Receptors Based on Assembly of Metal Complex Units and Desymmetrization of Molecular Components" *Ch. m. Lett.*, **9**, 1822–1830 (2021). Inside Cover

<学会発表>

国内会議

1. 中村 貴志「金属配位サイトの集積とホモ多量体の非対称化に着目した大環状分子の開発」第 1 回発動分子科学研究会、P-01、オンライン、2021 年 6 月 11 日（ポスター）
2. 中村 貴志、米村 颯太、鍋島 達弥「アミドシクロデキストリン誘導体によるアニオン認識機構」第 18 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2021)、2A08、オンライン、2021 年 6 月 26 日 27 日（口頭）
3. 中村 貴志、米村 颯太、赤塚 竣哉、鍋島 達弥「ビピリジルアミド基をもつシクロデキストリン誘導体の金属錯形成による単一異性体の合成」第 37 回シクロデキストリンシンポジウム、O-19、オンライン、2021 年 9 月 2 日 3 日（口頭）
4. 中村 貴志「金属配位サイトの配列と構成要素の非対称化に着目した環状多量体の超分子化学」第 14 回超分子若手懇談会「超分子化学の新領域開拓—次世代超分子の構築と応用—」、オンライン、2021 年 11 月 19 日（口頭）（招待講演）
5. 中村 貴志「金属キレート配位部位とシクロデキストリンを基盤とした機能性環状多量体の創製」第 2 回発動分子科学研究会、P-02、オンライン、2021 年 12 月 1 日（ポスター）
6. 奥林 拓海、中村 貴志「多数のアミド基をもつシクロデキストリン誘導体による水溶液中でのアニオン認識」日本化学会第 102 春季年会、P2-1vn-06、オンライン開催、2022 年 3 月 23 日 26 日（ポスター）

(2) エネルギー物質科学部門

教員：

守友浩（数理物質系・物理学域・教授）
西堀英治（数理物質系・物理学域・教授）
岡田晋（数理物質系・物理学域・教授）
都倉康弘（数理物質系・物理学域・教授）
初貝安弘（数理物質系・物理学域・教授）
柳原英人（数理物質系・理工学域・教授）
羽田真毅（数理物質系・理工学域・准教授）
小林航（数理物質系・物理学域・助教）
丹羽秀治（数理物質系・物理学域・助教）
笠井秀隆（数理物質系・物理学域・助教）
Galica, Tomasz（数理物質系・物理学域・助教）
吉田恒也（数理物質系・物理学域・助教）
溝口知成（数理物質系・物理学域・助教）
久野義人（数理物質系・物理学域・助教）

研究員：

長井一郎（研究員）
福住勇矢（博士研究員）
新井正男（客員研究員）
岸本幹雄（客員研究員）
工藤耕司（JSPS 海外特別研究員）

大学院生：

藤田知樹（数理物質科学研究科・D3）
小泉洸生（数理物質科学研究科・D3）
岩泉瑞樹（数理物質科学研究群・D2）
Zheng Yanyan（数理物質科学研究群・D2）
井上大（数理物質科学研究群・D1）
葛西紘人（数理物質科学研究群・D1）
上村俊介（数理物質科学研究群・D1）
礪部拓磨（数理物質科学研究群・D1）
若尾洋正（数理物質科学研究群・D1）
島浦洋介（数理物質科学研究群・M2）
Arnold Hendharto（数理物質科学研究群・M2）
高橋聖弥（数理物質科学研究群・M2）
植木雄大（数理物質科学研究群・M2）
南島元（数理物質科学研究群・M2）
黒田匠（数理物質科学研究群・M2）

猿倉雅都（数理物質科学研究群・M1）
井上泰斗（数理物質科学研究群・M1）
小松俊輝（数理物質科学研究群・M1）
松本大輝（数理物質科学研究科・M1）
四方諒（数理物質科学研究群・M1）
矢嶋渉（数理物質科学研究群・M1）
吉野大悟（数理物質科学研究群・M1）
松岡大地（数理物質科学研究群・M1）
柏渕颯（数理物質科学研究群・M1）
伊藤亮（数理物質科学研究群・M1）

守友 浩、小林 航、丹羽秀治

＜研究成果＞

本部門の使命は、(1) エネルギーサイエンスの推進と(2) エネルギーイノベーションの実現の二つである。エネルギーサイエンスとは、エネルギー現象(エネルギーハーベスト、熱電変換、太陽電池、蓄電、等)を電子論的・微視的に解明することである。そのためには、典型物質または理想物質に着目し、基盤研究のための材料開発・デバイス開発、放射光 X 線やナノプローブを駆使した先端計測、第一原理計算による物性予測、等を組み合わせる必要がある。エネルギーイノベーションの実現を実現するにはエネルギー現象を根源的に理解する必要がある。根源的な理解の上には、高性能材料開発の指針だけでなく、新デバイスの提案が可能になる。本部門では、二次電池と熱電変換を融合した三次電池を提案し、その実現を目指している。

【 1 】 三次電池の熱サイクル特性

三次電池は温度変化で充電される蓄電デバイスである。Co-PBA 粉末を正極、Ni-PBA 粉末を負極とした三次電池を試作し、その熱サイクル特性を 50 サイクルまで測定した(図 1)。熱起電力は高いサイクル安定性示したが、容量はサイクル劣化を示した。

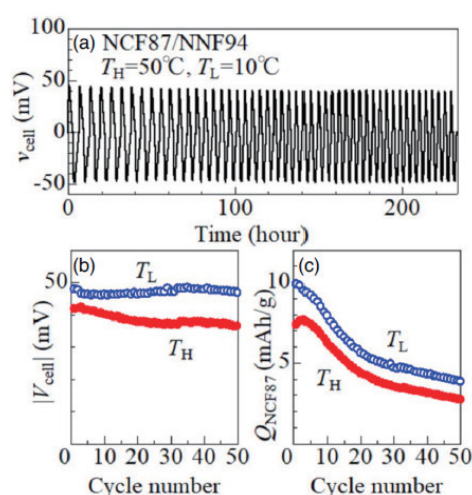


図 1 三次電池の熱サイクル特性

【 2 】 CoMn-PBA の電荷移動相転移と酸化プロセス

CoMn-PBA は電荷移動相転移 ($M^{II}Fe^{III} \rightarrow M^{III}Fe^{II}$) を示すことが知られている。我々は、この相転移を、 $M^{II}Fe^{II}$ (完還元状態) から $M^{III}Fe^{III}$ (完酸化状態) までの全領域に拡張(拡張型電荷移動モデル)した。赤外吸収分光により、相転移の前後における Fe の価数を評価した。拡張型電荷移動モデルは、Fe の価数変化を定量的に説明した。さらに、その場可視吸収分光で、高温相と低温相における遷移金属の酸化の順序を決定した。電荷移動相転移により、遷移金属の酸化の順序が反転することを明らかにした(図 2)。

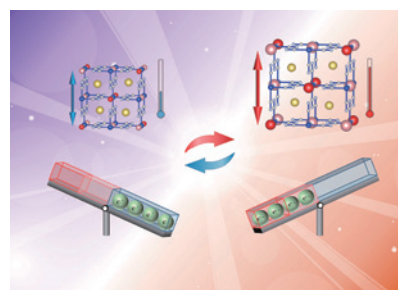


図 2 CoMn-PBA では、電荷移動相転移により遷移金属の酸化の順序を反転できる。

【 3 】 配位高分子の α の物質依存性の起源

典型的な配位高分子であるプルシャンブルー類似体とヘキサシアノ亜鉛における酸化還元電位の温度係数 (α) を決定した。 α は物質に強く依存し、 -1.18 mV/K から 0.57 mV/K まで変化した。 α は三次電池の熱起電力の大きさを決定する重要な物質パラメータである。熱力学的には、 α 還元状態の系のエントロピー (S_{re}) と酸化状態の系のエントロピー (S_{ox}) を用いて、 $(S_{re}-S_{ox})/e$ と表される。 e は素電荷である。

図 3 に、プルシャンブルー類似体とヘキサシアノ亜鉛の結晶構造と Na サイトを示す。Fe-, Ni-, Cu-PBA では Na サイトは一つであるが、Mn-, Co-PBA では 4 つ、Cd-PBA では 6 つとなる。詳細な考察の結果、(1) α の符号と酸化還元サイト、および、(2) α の大きさと Na サイトの数に強い相関があることが分かった。これは、配位高分子の α が、Na の配置エントロピーで決定されていることを意味する。

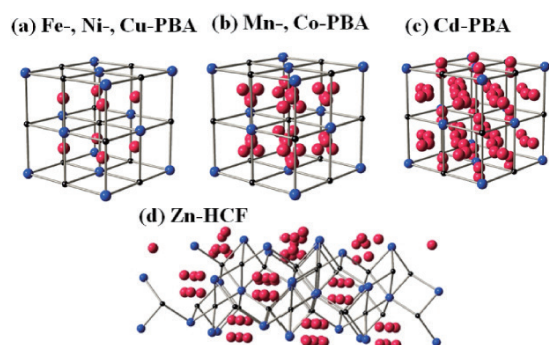


図3 プルシアンブルー類似体とヘキサシアノ亜鉛の結晶構造と Na サイト

【 4 】 三次電池の容量の物質依存性

三次電池の性能指標は、熱起電力 (V_{cell}) と放電容量 (Q_{cell}) である。 V_{cell} は、正極 (α^+) と負極 (α^-) の酸化還元電池の温度係数の差で決定される。他方、放電曲線の幾何学より、 $Q_{\text{cell}} = -V_{\text{cell}} / [\beta^+ / r + \beta^- / (1-r)]$ が得られる。ここで、 β^+ (β^-) と r は正極 (負極) の酸化還元で二の電荷微分と正極活物質の重量比である。本研究の目的は、三次電池の容量を増大するとともに、 Q_{cell} の表式の β^- 依存性を確認することである。

正極を Co-PBA、負極を Ni-, Cu-, Mn-PBA および Zn-HCF とした三次電池を 8 つ試作した。それらの熱サイクル特性を測定し、 V_{cell} と Q_{cell} を評価した。図 4 に、 Q_{cell} と $Q_{\text{cell}} = -V_{\text{cell}} / [\beta^+ / r + \beta^- / (1-r)]$ から計算された容量との相関を示す。 β^- の小さな Zn1 三次電池で、 $Q_{\text{cell}} = 4.0 \text{ mAh/g}$ が得られた。さらに、 Q_{cell} の表式の β^- 依存性を実験的に確認できた。

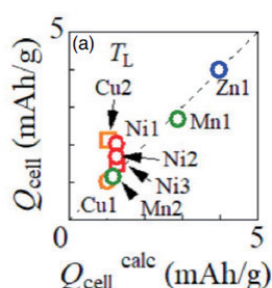


図4：三次電池の観測容量と計算容量との相関

【 5 】 低コスト物質で作成した三次電池の評価 低コスト物質である、Cu-PBA, Zn-HCF, Fe-PBA

で三次電池を作成し、その性能を評価した。

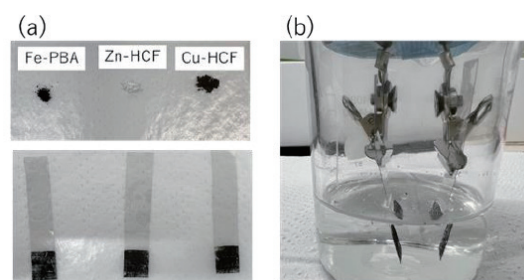


図5:(a)粉末活物質(上)と ITO 集電極に塗布した電極(下)。(b)ビーカー型三次電池

< 論文 >

1. I. Nagai, Y. Shimauro, T. Shibata, and Y. Moritomo, Performance of tertiary battery made of Prussian blue analogues, Appl. Phys. Express. 14 09004 (2021).
2. H. Iwaizumi, T. Shibata, and Y. Moritomo, "Electron transfer phase transition and oxidation process in $\text{Na}_x\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.56}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ ($0.00 < x < 1.0$)", ChemComm 27, 13700 (2021).
3. Y. Moritomo, Y. Yoshida, D. Inoue, H. Iwaizumi, S. Kobayashi, S. Kawaguchi, and T. Shibata, Origin of the Material Dependence of the Temperature Coefficient of the Redox Potential in Coordination Polymers, J. Phys. Soc. Jpn. 90, 063801 (2021).
4. Y. Shimauro, T. Shibata, and Y. Moritomo, "Interrelation between discharge capacity and charge coefficient of redox potential in tertiary batteries made of transition metal hexacyanoferrate", Jpn. J. Appl. Phys. 61, 0404 (2022).
5. A. H. Widdhiarte, Y. Shimauro, I. Nagai, T. Shibata, Y. Moritomo, "Thermo-rechargeable battery fabricated using low-cost materials", J. Energy Power Technol., 4 (2022) doi:[10.21926/jept.2201011](https://doi.org/10.21926/jept.2201011)
6. M. Abdel-Shakour, T. H. Chowdhury, K. Matsuishi, Md. A. Karim, Y. He, Y. Moritomo, and A. Islam, Diaminomaleonitrile Lewis Base Additive for Push-Pull Electron Extraction for Efficient and Stable

Tin-Based Perovskite Solar Cells, Appl. Energy Metter. 11, 12515 (2021)

7. C.-H. Chuang, C.-M. Chen, Y.-C. Shao, P.-H. Yeh, C.-M. Chang, W.-F. Pong, M. Kapilashrami, P.-A. Glans, S. Gul, G. Wang, Y. Li, J. Zhang, J. Miyawaki, H. Niwa, Y. Harada, J.-M. Chen, J. Guo, Electronic surface reconstruction of TiO₂ nanocrystals revealed by resonant inelastic x-ray scattering, J. Vac. Sci. Technol. A39, 0B204 (2021).

<総説・解説>

1. 守友 浩「プルシャンブルー類自体を利用した三次電池の開発」車載テクノロジー2021年10月号

<特許>

1. 守友 浩、小林航、特許 6908256、「熱発電素子」筑波大学、2021/7/5
2. 守友 浩、特願 2022-002883「熱発電セル」筑波大学、2022/1/12
3. 守友 浩、島崎勝、平川一成、岡島穂高、特願 2022-0009534「舗装構造物」筑波大学、大成ロテック

<学会発表>

国内会議

1. 長井 一郎、安田 伸広、守友 浩「X線マイクロビーム回折法を用いたプルシャンブルー類似体における粒子間構造揺らぎの評価」第82回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021年9月10日
2. 長井 一郎、島浦 洋介、柴田 恭幸、守友 浩「Co-PBA/Ni-PBA 三次電池のサイクル特性」第82回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021年9月10日
3. 岩泉 滉樹、立原 弘貴、柴田 恭幸、丹羽 秀治、守友 浩「プルシャンブルー類似体の拡張電荷移動モデル」第82回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021年9月10日
4. 守友 浩、吉田 悠馬、井上 大、岩泉 滉樹、小林 慎太郎、河口 彰吾、柴田 恭幸「プルシャンブルー

類似体の酸化還元電位の温度係数の決定要因」第82回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021年9月10日

5. 守友 浩、島浦 洋介、柴田 恭幸「三次電池の放電容量と酸化還元電位の電荷微分との相関」応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022年3月24日
6. 野村 由仁香、井上 大、守友 浩「塩素を添加されたアルコール溶媒中のFeCl₄錯体の形成」応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022年3月24日
7. 和氣 暁大、井上 大、守友 浩「Fe²⁺/Fe³⁺酸化還元対を活用した熱電変換」応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022年3月24日
8. 岩泉 滉樹、柴田 恭幸、守友 浩「Na_xCo_{0.44}Mn_{0.56}[Fe(CN)₆]_{0.90} (0.00 < x < 1.60)における電荷移動相転移と酸化還元プロセス」応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022年3月24日
9. 柴田 恭幸、岩泉 滉樹、中村 康太、野崎 秀、大貫 等、守友 浩「三次電池の放電容量と活物質重量比との相関」用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022年3月24日
10. 井上 大、小松 俊輝、丹羽 秀治、伊奈 稔哲、仁谷 浩明、阿部 仁、守友 浩「有機溶媒に溶解した鉄イオンの配位状態」応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022年3月24日

西堀英治、笠井秀隆、Galica, Tomasz

<研究成果>

エネルギー物質部門西堀グループでは、放射光を利用した回折法による構造計測に基づき部門のミッションであるエネルギー物質科学に貢献することを目指している。大型放射光施設 SPring-8 にて、長期課題を、SACLA でも利用課題を実施し、放射光 X 線回折で国内外の先導する研究を進めている。本年度も昨年に引き続き、コロナ禍であったが、オンラインを駆使した国際共同研究の成果が Nature Communications 誌に掲載されるなどの原著論文成果があった。それらのうち、いくつかについて下記に記述する。

【 1 】単純構造の熱電変換材料で原子鎖の無秩序構造を発見～熱から電気への変換効率を高める原子の並び～

熱エネルギーを直接、電気エネルギーに変えることができる材料が熱電変換材料である。発電や機器の利用に伴って生じる熱の多くが現在、未使用のまま環境中に排出されている。熱電変換を利用すれば、こうした排熱の有効活用やエネルギー効率の向上につながり、環境対策にも貢献する。

熱電変換材料の性能を向上させる鍵の一つが、材料の熱伝導率を低くすることにある。材料の両端の温度差が大きいほど、熱電変換で生じる電力を得やすいためである。そして、材料中の元素（原子）が乱雑で無秩序な配列（ディスオーダー）になっていると、熱伝導率は下がることが知られている。ディスオーダーに分類される材料中の空隙や液体のように流れる原子などの様子は、多種の元素で構成される複雑な結晶構造ではよく見られるが、構成元素数が少ない単純な結晶性固体では、ほとんど観測されていない。

本研究では、放射光 X 線回折に理論計算などを組み合わせた観測で、単純な構造を持つ熱電変換材料であるテルル化インジウム (InTe) 中の In 原子が、一次元的な鎖状のディスオーダー構造を形成することを発見した。また、この In 原子鎖のディスオーダー構造は、温度の上昇に伴い、一カ所に止まっている状態から結晶内を液体のように流れる状態へと変化(静的

一動的転移)し、結晶構造の c 軸が原子の拡散経路を形成することも観測した。理論的考察から、経路の形成は In イオンが結晶軸に沿って移動しても物質全体のエネルギー変化が小さいことに起因することが分かった。

InTe は、熱伝導率が極端に低いことから熱電変換材料として最近期待されている TlSe 型の結晶構造を持つ。理論計算による検討から、観測されたディスオーダー構造は、TlSe 型の熱電変換材料の一般的な特徴であることも分かった。

本研究は、TlSe 型の物質の熱伝導率が非常に低く、その温度依存性が弱いのはなぜかを理解する基盤を提供し、排熱の電気変換へ向けた研究に貢献することが期待される。

【 2 】SnO₂ ナノロッド、ナノシートにおける結晶サイズに依存する格子定数の研究

大きな結晶では表面の影響が小さいのに対して、小さな結晶では表面原子の割合が多くなって表面の影響が大きくなる。表面応力によって、格子が膨張あるいは収縮する。格子定数が変化すると、電子状態が変化し、電気的特性も変化する。したがって、ナノ粒子のサイズに依存する格子定数は重要である。

本研究では SnO₂ ナノ粒子合成のその場観察を行った。その場観察によって、系統的にサイズ依存性を観測した。2 種類の前駆体水溶液を用いて、ナノロッドとナノシート合成のその場観察を温度と圧力を変えて行った。回折線の線幅の指数依存性からロッドとシートであることを確認した。形状は電子顕微鏡の観測と矛盾しなかった。

SnO₂ ナノロッドとナノシートの体積分の表面積 (A/V) に対する平均原子体積を調べた。A/V<0.5 の領域では、平均原子体積は A/V に線形に依存していた。最少二乗でフィッティングした直線の切片は 11.992 Å³ でマクロなバルクの体積の文献値に一致した。傾きから、表面応力の値は -1.7 N/m と見積もった。

表面/体積比が 0.5 nm⁻¹ を超えると、傾向が明らかに変化した。粒子サイズ減少に伴う格子膨張の傾向変化を見るため、表面積/体積比に対する格子定数調べた。その結果、格子膨張のサ

イズ依存性の傾向が変わるサイズは、ナノシートとナノロッドの両方で約 9 nm であることが分かった。

【 3 】 TREMS 内共同研究の推進

放射光 X 線回折を用いた TREMS 内の共同研究について 2 件の論文発表成果が得られた。1 つは鍋島特命教授のグループとの共同研究であり、フラーレン分子を捕まえる超分子化合物の SPring-8 における単結晶 X 線回折データ測定と解析のサポートを担当した。もう一つは、近藤准教授の BS シートの研究である。この研究では、合成初期の微量試料の同定、高温、高圧合成における最適条件の決定などを SPring-8 で測定した粉末 X 線回折パターンを使って担当した。

【 4 】 SPring-8 におけるパートナーユーザーおよび長期課題の活動

SPring-8 において、単結晶 X 線回折ビームライン BL02B1 で長期課題を進めている。海外ユーザーが来日できないため、共同実験車であるオーフス大学の実験については、サンプルを受け取って筑波大学グループで行う体制を昨年より確立し、マシンタイムを遂行した。長期利用課題は 2021 年 8 月に終了した。

【 5 】 海外教育研究ユニット招致

デンマーク・オーフス大学融合材料研究センター (Aarhus University Centre for Integrated Materials Research: iMAT) のセンター長 Bo Iversen 教授を筑波大学海外教育研究ユニット招致の PI として招致し研究を進めている。2020 年度よりユニットの名称変更が行われ新しい PI として Jacob Overgaard 教授が着任した。2021 年 3 月 16 日には副 PI の Tomasz Galica 助教が着任している。2022 年 3 月には Jacob Overgaard 教授による TIA サマーレクチャーがオンラインで開催された。

< 論文 >

1. A. M. Manjón-Sanz, T. W. Surta, P. Mandal, A. J. Corkett, H. Niu, E. Nishibori, M. Takata, J. B. Claridge,

and M. J. Rosseinsky*, “Complex Structural Disorder in a Polar Orthorhombic Perovskite Observed through the Maximum Entropy Method/Rietveld Technique”, *Chem. Mater.* **34**, 29–40 (2022).

2. J. Zhang, N. Roth, K. Tolborg, S. Takahashi, L. Song, M. Bondesgaard, E. Nishibori, B. B. Iversen, “Direct observation of one-dimensional disordered diffusion channel in a chain-like thermoelectric with ultralow thermal conductivity.” *Nature Communications* **12**, 609 (2021).
3. Single-Component Molecular Conductor with Multi-Orbital Correlated π -d Electron Systems. A. Kobayashi, B. Zhou, R. Takagi, K. Miyagawa, S. Ishibashi, A. Kobayashi, T. Kawamura, E. Nishibori, K. Kanoda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **94**, 250–258 (2021).
4. Crystalline boron monosulfide nanosheets with tunable bandgaps. H. Kusaka, R. Ishibiki, M. Toyoda, T. Fujita, T. Tokunaga, A. Yamamoto, M. Miyakawa, K. Matsushita, K. Miyazaki, L. Li, S. L. Shinde, M. S. L. Lima, T. Sakurai, E. Nishibori, T. Masuda, K. Horiba, K. Watanabe, S. Saito, M. Miyauchi, T. Taniguchi, H. Hosono, T. Kondo, *Journal of Materials Chemistry A* **9**, 281–290 (2021).
5. Critical Length for Lattice Expansion of SnO₂ Nanorods and Nanosheets: Implications for Lithium-Ion Batteries. R. Nakamura, H. Kasai, T. Fujita, H. Akamine, S. Hata, E. Nishibori, *ACS Applied Nano Materials* **4**, 9938–9944 (2021).
6. Synthesis of a chiral metallo-capsule composed of concave molecules and chirogenesis upon fullerene binding. M. Yamamura, T. Saito, T. Hasegawa, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Chemical Communications* **57**, 8754 (2021).
7. The advanced treatment of hydrogen bonding in quantum crystallography. L. A. Malaspina, A. Genoni, D. Jayatilaka, M. J. Turner, K. Sugimoto, E. Nishibori, S. Grabowsky, *Journal of Applied Crystallography* **54**, 718–729 (2021).

<学会発表>

国際会議

1. Eiji Nishibori, In-situ and charge density studies by synchrotron X-ray diffraction. E. Nishibori, Webinar Series on Advances in Condensed Matter Physics and Materials Science, Goa University, India, 29-30 September 2021 (Invited).

国内会議

1. 笠井秀隆「水熱合成によるナノ粒子性せその場観察」第35回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、東京大学（オンライン）、2022.1.7（招待講演）
2. 杉本 宏・西堀 英治・Rini H. Pek・Xiaojing Yuan・Iqa I Hamza「ヘムの毒性回避のための細胞内結晶の生成とX線粉末回析測定」令和3年度日本結晶学会年会 北海道大学・ハイブリット開催, 2021.11.19-21
3. 尾本 賢一郎・青山 翔太・Tomasz Galica・西堀 英治・Gwénaél Rapenne「長鎖アルキル鎖を有する配位高分子結晶の構築と異方的伸縮運動」令和3年度日本結晶学会年会 北海道大学・ハイブリット開催, 2021.11.19-21
4. 笠井 秀隆・中村 隆之介・藤田 知樹・赤嶺 大志・波多 聡・西堀 英治「SnO₂ ナノロッドとナノシートの格子定数のサイズ依存性」令和3年度日本結晶学会年会 北海道大学・ハイブリット開催, 2021.11.19-21

岡田 晋

<研究成果>

我々のグループでは、ナノサイズ炭素系（ナノチューブ、フラーレン、グラファイト）の電子物性を理論的に解析することによって、サイズ、形状が誘起する特異な電子物性発現の可能性を探索する事を目的としている。

【 1 】お椀状炭化水素分子挿入により 2 層グラフェンへの電子／正孔注入

グラファイトの層間に原子や分子が挿入されたグラファイト層間化合物は、原子層物質複合系の代表例として古くから研究され、極めて得意な物性現象が発現することが知られている。ここでは、近年の原子層物質集積化技術の発展を受けて、2 層グラフェンの層間にお椀状の炭化水素分子であるスマネンが挿入された、新しい、グラフェンと炭化水素分子からなる複合構造の物質設計と物性解明をおこなった。ここでは、スマネン分子はグラファイト層間において、稠密に 2 次元分子膜を安定に形成する可能性があることを示した。また層間への挿入により、分子のお椀構造反転の反応が起こりやすくなること、さらに、遷移状態である平面構造が著しく安定化することを示した。この系の電子状態は、挿入されたスマネンのお椀形状に起因して、極めて得意な性質を示すことが明らかになった。すなわち、分子鉛直方向の双極子モーメントにより、上下グラフェンディラック点が、それぞれ高／低エネルギーシフトし、上側グラフェンに電子、下側グラフェンに正孔が誘起される。誘起されるキャリアの濃度は 10^{13} 個/cm² である。この結果は、炭素のみから構築される複合構造において、グラフェンへのキャリア注入が可能であることを示したものであり、当該構造を用いた新しいデバイスの創出が期待される（図 1）。

【 2 】電界によるグラフェン端のイオン動力学

Field ion microscopy (FIM) は、イオンを用いて物質表面は端の構造を原子レベルで観測す

ることが可能である。ここでは、第一原理分子動力学法を用い、FIM におけるイオンのダイナミクスの微視的理解を目指すため、グラフェン端近傍における電場下の Ne イオンのダイナミクスの解明をおこなった（図 2）。解析の結果、イオンの初期位置、グラフェンの端形状に強く依存することが明らかになった。具体的には、もしイオンがグラフェン端直上に位置している場合、イオンは初めグラフェン側にアプローチし、アームチェア端の側面に位置する時は対向電極へアプローチ、ジグザグ端側面の場合は初期位置にとどまる傾向がある。これらは、電場によりイオンとグラフェンに誘起された分極の影響である。

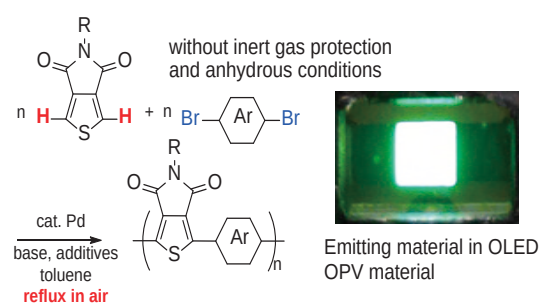


図 1：スマネンが挿入された 2 層グラフェンにおける電荷移動とその応用例

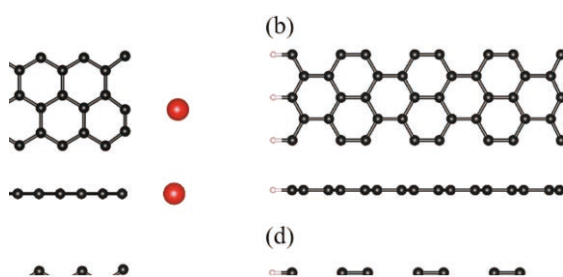


図 2：グラフェン端近傍の荷電イオンの動力学解析の計算モデル

<論文>

1. H. E. Lim, Y. Nakanishi, Z. Liu, J. Pu, M. Maruyama, T. Endo, C. Ando, H. Shimizu, K. Yanagi, S. Okada, T. Takenobu, Y. Miyata, Wafer-Scale Growth of One-Dimensional Transition Metal Chalcogenide Nanowires, *Nano Letters* 21, 23-29 (2021).
2. Y. Gao, S. Okada, Carrier distribution control in bilayer graphene under a perpendicular electric field by interlayer stacking arrangements, *Applied Physics Express* 14 035001 (2021).
3. S. Okada, M. Maruyama, Y. Gao, Modulation of intertube dispersion relation of carbon nanotube bundles by symmetry and intertube wave function coupling, *Japanese Journal of Applied Physics* 60, 025002 (2021).
- 4 M. Maruyama, S. Okada, Carrier Redistribution in van der Waals Nanostructures Consisting of Bilayer Graphene and Buckybowl: Implications for Piezoelectric Devices, *ACS Applied Nano Materials* 4, 3007-3012 (2021).
5. M. Liu, K. Hisama, Y. Zheng, M. Maruyama, A. Anisimov, T. Inoue, E. I. Kauppinen, S. Okada, S. Chiashi, R. Xiang, S. Maruyama, Photoluminescence from single-walled MoS₂ nanotubes coaxially grown on boron nitride nanotubes, *ACS Nano* 15, 848-846 (2021).
- 6 K. Hisama, M. Maruyama, S. Chiashi, S. Maruyama, S. Okada, Indirect-to-direct band gap crossover of single walled MoS₂ nanotubes, *Japanese Journal of Applied Physics* 60, 060 02 (2021).
7. Y. Gao, S. Okada, Dynamics of charged Ne near the graphene edges under the positive electric field, *FlatChem* 28, 10026 (2021).
8. K. I. M. Rojas, N. T. Cuong, H. Nishino, R. Ishibiki, S.-i. Ito, M. Miyauchi, Y. Fujimoto, S. Tominaka, S. Okada, S. Saito, H. Hosono, N. B. Arboleda Jr., T. Kondo, I. Hamada, Y. Morikawa, Chemical stability of hydrogen boride nanosheets in water, *Communications Materials* 2, 81 (2021).
9. M. Niibe, M. Comeau, N. T. Cuong, O. I. Sunday, X. Zhang, Y. Tsujikawa, S. Okada, K. Yubuta, T. Kondo, I. Matsuda, Electronic structure of a borophene layer in rare-earth aluminum/chromium boride and its hydrogenated derivative borophane, *Physical Review Materials* 5, 084007 (2021).
10. S. Okada, N. T. Cuong, Y. Gao, M. Maruyama, Spiro-graphene: A two-dimensional metallic carbon allotrope of fused pentagons, *Carbon* 185, 404-409 (2021).
11. M. Maruyama, Y. Gao, A. Yamanaka, S. Okada, Geometric structure and piezoelectric polarization of MoS₂ nanoribbons under uniaxial strain, *FlatChem* 29, 100289 (2021).
12. Y. Murai, S. Zhang, T. Hotta, Z. Liu, T. Endo, H. Shimizu, Y. Miyata, T. Irisawa, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, H. Mogi, T. Sato, S. Yoshida, H. Shigekawa, T. Taniguchi, K. Watanabe, R. Canton-Vitoria, R. Kitaura, A Versatile Post-Doping Towards Two-Dimensional Semiconductors, *ACS Nano* 15, 19225-19232 (2021).

都倉康弘

<研究成果>

微細な系におけるエネルギーの授受のプロセス、光・マイクロ波吸収／放出などの動的過程や量子過程の不可逆性について検討を進めた。

【 1 】量子ドット系のスピンドYNAMICS

量子ドットに束縛された電子スピンの動的応答について検討を加えた。Floquet 量子マスター方程式による解析により、スピン・軌道相互作用による軌道反交差の特性を調べた。並列・直列が混在した量子ドット対の伝導をしらべパウリスピン閉塞効果が観測される条件を明らかにした。また断熱条件近傍での電荷ポンプ現象に対する非マルコフ効果を調べた。[論文 1, 国際会議 1,6, 国内会議 1,4,5]

【 2 】カイラル・エッジ状態の熱機関電子系の特性

二つの異なる温度で熱平衡状態である強磁場下の $\nu=2$ 占有数のエッジ状態が、相互作用により熱エネルギーをやり取りする熱機関を提案し、その効率とパワーを調べた。[国際会議 5]

【 3 】超吸収現象を用いた量子熱機関の特性

多数の二準位系からなるシステムを二つの異なる温度と接続して実現する量子熱機関の特性を解析した。特に超放射効果が有効となる Dicke 状態を用いることにより、量子力学的重ね合わせの効果によりそのパワーが古典熱機関を凌駕することを明らかにした。また、この系から量子 4 準位系からなる量子バッテリーへのチャージングの速度を解析し、量子干渉効果による速度の増大を見出した。[国際会議 2,3 国内会議 2,3]

<論文>

Tsuyoshi Hatano, Toshihiro Kubo, Shinichi Amaha, Yasuhiro Tokura and Seigo Tarucha,

"Coexistence of parallel and series current paths in parallel-coupled double quantum dots in nonlinear transport regime", *Appl. Phys. Express* 14 105001 (2021).

<学会発表>

国際会議

1. T. Hayashi, Y. Tokura, and K. Nishiguchi, "Temperature Dependence of Low-frequency Capacitance Due to Variable-range Hopping", ISNTT2021 Symposium, online Dec. 14-17 (2021) P1-07 (Poster).
2. S. Kamimura, H. Hakoshima, Y. Matsuzaki, K. Yoshida, and Y. Tokura, "Quantum Enhanced Heat Engine by Superabsorption", ISNTT2021 Symposium, online Dec. 14-17 (2021) P1-27 (Poster).
3. Y. Ueki, S. Kamimura, Y. Matsuzaki, K. Yoshida, and Y. Tokura, "Quantum Battery with Superabsorption Quantum Heat Engine", ISNTT2021 Symposium, online Dec. 14-17 (2021) P1-28 (Poster).
4. H. Kasai, Y. Takeuchi, H. Hakoshima, Y. Matsuzaki, and Y. Tokura, "Anonymous Quantum Sensing", ISNTT2021 Symposium, online Dec. 14-17 (2021) P1-38 (Poster).
5. S. Ozawa, K. Yoshida and Y. Tokura, "Interaction-induced thermodynamics cycle in chiral edge channels", Joint Conference: EP2DS-24 MSS-20, online, Oct. 31-Nov. 5 (2021) E-PS-2-08 (Poster).
6. G. Giavaras, K. Ono, and Y. Tokura, "Double quantum dot physics in a Si MOSFET", Workshop of Silicon Quantum Electronics, 2021, online Oct. 25-31 (2021) (Poster).

国内会議

1. Y. Tokura, "Characteristics of non-adiabatic and non-Markovian pump current", 11th Workshop on

Semiconductor/Superconductor Quantum Coherence
Effect and Quantum Information, 淡路夢舞台国際会
議センター、2022.2.23.

2. 植木雄大、上村俊介、松崎雄一郎、吉田恭、都倉
康弘, 「超吸収量子熱機関を用いた, 量子バッテリ
ー」、日本物理学会第 77 回年会、online, 2022.3.16.
3. 上村俊介、箱嶋秀昭、松崎雄一郎、吉田恭、都倉
康弘, 「超吸収量子熱機関とその実装に向けた理
論・数値解析」、日本物理学会第 77 回年会、online,
2022.3.16.
4. 林稔晶、都倉康弘、藤原聡, 「バリエブル・レンジ・
ホッピング伝導の摂動展開」、日本物理学会第 77
回年会、online, 2022.3.15.
5. 都倉康弘, 「断熱条件近傍の非マルコフ的ポンプ流
の特性」、日本物理学会 2021 年秋季大会 online,
2021.9.21.

初貝安弘

＜研究成果＞

TREMS エネルギー物質部門初貝研究室では、特に物性物理学の現代的な知見を集約し、将来的には新機能環境エネルギーデバイスにつながる新しい機能、特性をもった物質を理論的に探索、提案することを究極の目的とした研究活動を行っている。具体的な研究は、独自の観点を追求すると共に、他大学の共同研究者ならびに民間企業との共同研究を通して、多様な価値観を重視した共同作業による研究を行っている。

特に重要視しているバルク・エッジ対応と呼ばれる概念は、量子ホール効果により見いだされ、2016年のノーベル物理学賞の対象となったトポロジカル相の概念の基礎をつくるものであり、初貝も重要な寄与を行ったものである。この概念は、近年、量子系に限らず、フォトニック結晶や古典力学系など多くのメタマテリアル等にまでその対象分野がひろがり、トポロジカル物質一般に広く適用可能な普遍的で概念であることが広く認知されている。このバルクエッジ対応の科学を基礎的な概念を越えて、広く多様な現象における、その意義を確立し、将来的には、社会、産業に直接インパクトを与える研究を目指した研究を行うことで、普遍的な立場からの「バルク・エッジ対応の科学」を構築することが目標である。

【 1 】 強相関トポロジカル輸送系でのプラトール間転移の発見。

周期的な変動により電荷やスピンを輸送する系がポンプ系であるが、系が励起ギャップ有限のある種の絶縁体である場合、その変動の速度が系のエネルギーギャップに比して十分に遅い場合には、提唱者の名前を冠してサウレスポンプ、もしくは、断熱ポンプとよばれる。この系に関して、バルクエッジ対応の観点から、独自の研究を進めた。また、関連して、民間企業との共同研究も進めているが、強相関係ポンプ系において量子ホール系と類似の逐次転移がおこることを見出し、プラトール間転移と名付けた（論文8）。

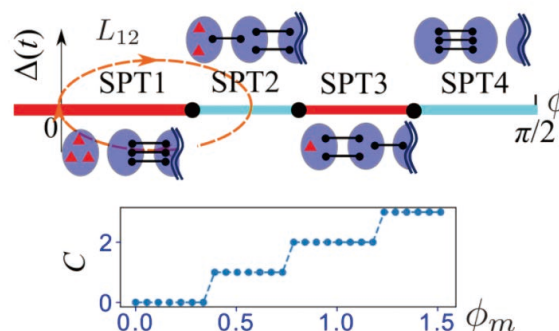


図1（上図）：強相関断熱ポンプにおける対称性に保護されたトポロジカル相の相図。（下図）量子化する電荷輸送量（チャーン数）の階段状の変化（プラトール間転移）。（論文8）

【 2 】 強相関高次トポロジカルモット絶縁体におけるバルク・コーナー対応の研究

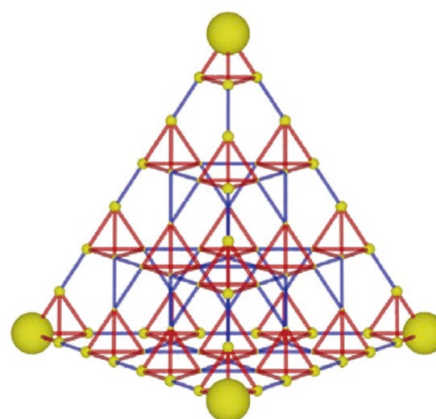


図2 パイロクロア格子上的強相関ハバード模型における高次トポロジカルモット絶縁相と対応するコーナー状態の電荷分布（論文13）

強相関電子系の模型の典型例であるハバード模型を三次元パイロクロア格子上で、量子モンテカルロ法を用いて、数値的に研究した。その結果、系が高次トポロジカルモット絶縁体とよばれる新奇な相にあることを確認し、バルクエッジ対応の拡張としてのバルク・コーナー対応を示した。（論文13）

【 3 】 熱伝導現象におけるバルクエッジ対応の研究。

昨年度は、量子ホール効果で発見され古典電磁場や力学系で広く探索が続くトポロジカ

ル相並びにその基本原理であるバルクエッジ対応を、周期的な系における拡散方程式における熱現象にまでその適用範囲を広げること成功したが、本年度はより現実に近い連続体模型を用いて、拡散係数が場所に依存する拡散方程式で議論を行った。この結果は、エネルギー輸送、廃熱等の環境問題の解決にむけてのバルクエッジ対応の潜在的有効性を明示するものである。（論文 19）。

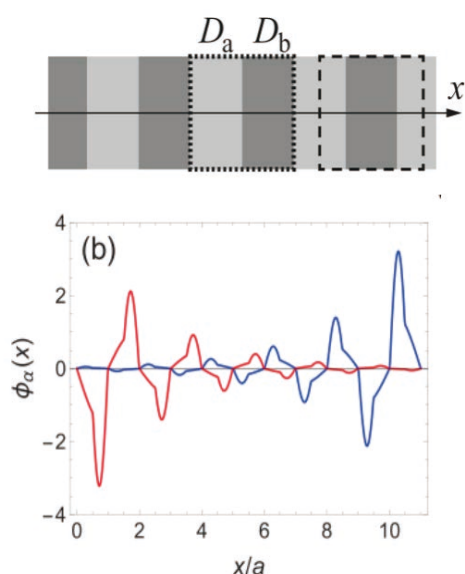


図3 （上）拡散係数が異なる一次元物質系、（下）熱伝導方程式に従う温度分布。エッジ状態に対応して境界に局在した温度分布が見られる（論文 19）

【 4 】 進化的ゲーム理論におけるトポロジカル相とバルクエッジ対応の発見

バルクエッジ対応は量子系のみならず、磁気フォトリック結晶におけるカイラルな光伝搬や地球上の赤道付近の気流、海流であるケルビン流、ヤナイ流の記述をも支配する普遍的な原理であることが明らかとなり、驚きをもって受け入れられてきたが、更に社会現象を記述する進化的ゲーム理論においてもバルクエッジ対応に従うエッジ状態が存在することを発見した（論文 15）。この二次元ネットワーク状に結合したジャンケンゲームはチェーン数有限のある種の基底状態を持ち、バルクエッジ対応にしたがう系の境界に局在した流

れが存在する事を理論と数値計算を併用することで明確に示した。

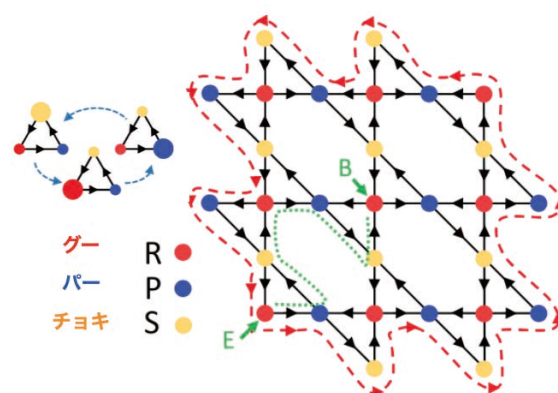


図4 2次元のネットワーク状に結合したジャンケンゲームと対応するエッジ状態流。このエッジ流は有限のチェーン数が予言するエッジ状態である。（論文 15）

【 5 】 共有結合性有機構造体 (COF) と金属有機構造外 (MOF) における一般化された平坦バンドの研究

共有結合性有機構造体 (COF) と金属有機構造外 (MOF) を一般の高次元に一般化し、そこでの平坦バンドの存在を理論的に解明した（論文 11）。その一般論にしたがう現実の物質群に関しては昨年度議論し出版してある。

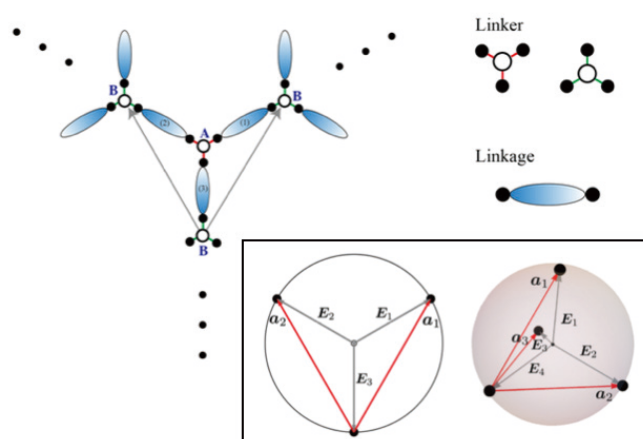


図5 COF, MOF を構成する Linker-Linkage 結合系の模型。（inset）二次元、三次元の並進ベクトル（論文 11）

< 論文 >

1. H. Araki, T. Yoshida and Y. Hatsugai, "Machine Learning of Mirror Skin Effects in the Presence of Disorder", Journal of the Physical Society of Japan 90, 90.053703 (1-5) (2021), DOI:10.7566/jpsj.90.053703
2. P. Delplace, T. Yoshida and Y. Hatsugai, "Symmetry-Protected Multifold Exceptional Points and their Topological Characterization", Physical Review Letters 127, 186602 (1-6) (2021), DOI:10.1103/PhysRevLett.127.186602
3. Y. Hatsugai, "Revisiting Flat bands and localization", Annals of Physics 435, 168453 (1-10) (2021), 10.1016/j.aop.2021.168453
4. T. Isobe, T. Yoshida and Y. Hatsugai, "Topological band theory of a generalized eigenvalue problem with Hermitian matrices: Symmetry-protected exceptional rings with emergent symmetry", Phys. Rev. B 104, L121105 (1-6) (2021), DOI:10.1103/PhysRevB.104.L121105
5. T. Kawarabayashi and Y. Hatsugai, "Bulk-edge correspondence with generalized chiral symmetry", Physical Review B 103, 205306 (1-10) (2021), DOI:10.1103/PhysRevB.103.205306
6. K. Kudo, Y. Kuno and Y. Hatsugai, "Bulk-edge correspondence in the adiabatic heuristic principle", Physical Review B 104, L241113 (1-5)(2021), DOI:10.1103/PhysRevB.104.L241113
7. Y. Kuno and Y. Hatsugai, "Plateau transitions of a spin pump and bulk-edge correspondence", Physical Review B 104, 45113 (1-6) (2021), eDOI:10.1103/PhysRevB.104.045113
8. Y. Kuno and Y. Hatsugai, "Topological pump and bulk-edge-correspondence in an extended Bose-Hubbard model", Physical Review B 104, 125146 (1-11) (2021), DOI:10.1103/PhysRevB.104.125146
9. Y. Kuno, T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, "Multiple quantum scar states and emergent slow thermalization in a flat-band system", Physical Review B 104, 85130 (1-12) (2021), DOI:10.1103/PhysRevB.104.085130
10. T. Mizoguchi, H. Katsura, I. Maruyama and Y. Hatsugai, "Flat-band solutions in D-dimensional decorated diamond and pyrochlore lattices: Reduction to molecular problem", Physical Review B 104, 35155 (1-11) (2021), DOI:10.1103/PhysRevB.104.035155
11. T. Mizoguchi, Y. Kuno and Y. Hatsugai, "Flat band, spin-1 Dirac cone, and Hofstadter diagram in the fermionic square kagome model", Physical Review B 104, 35161 (1-9) (2021), DOI:10.1103/PhysRevB.104.035161
12. Y. Otsuka, T. Yoshida, K. Kudo, S. Yunoki and Y. Hatsugai, "Higher-order topological Mott insulator on the pyrochlore lattice", Scientific Reports 11, 20270 (1-7) (2021), DOI:10.1038/s41598-021-99213-z
13. T. Yoshida and Y. Hatsugai, "Correlation effects on non-Hermitian point-gap topology in zero dimension: Reduction of topological classification", Physical Review B 104, 75106 (1-8) (2021), DOI:10.1103/PhysRevB.104.075106
14. T. Yoshida, T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, "Chiral edge modes in evolutionary game theory: A kagome network of rock-paper-scissors cycles", Physical Review E 104, 25003 (1-9) (2021), DOI:10.1103/PhysRevE.104.025003
15. T. Yoshida, T. Mizoguchi, Y. Kuno and Y. Hatsugai, "Square-root topological phase with time-reversal and particle-hole symmetry", Physical Review B 103, 235130 (1-10) (2021), DOI:10.1103/PhysRevB.103.235130
16. M. Bunney, T. Mizoguchi, Y. Hatsugai and S. Rachel, "Competition of first-order and second-order topology on the honeycomb lattice", Physical Review B 105, 45113 (1-18) (2022), DOI:10.1103/PhysRevB.105.045113

17. T. Kuroda, T. Mizoguchi, H. Araki and Y. Hatsugai, "Machine Learning Study on the Flat-Band States Constructed by Molecular-Orbital Representation with Randomness", Journal of the Physical Society of Japan 91, 44703 (1-7) (2022), DOI:10.7566/Jpsj.91.044703
18. S. Makino, T. Fukui, T. Yoshida and Y. Hatsugai, "Edge states of a diffusion equation in one dimension: Rapid heat conduction to the heat bath", Physical Review E 105, 24137 (1-9) (2022), DOI:10.1103/PhysRevE.105.024137
19. T. Mizoguchi, Y. Kuno and Y. Hatsugai, "Construction of interacting flat-band models by molecular-orbital representation: Correlation functions, energy gap, and entanglement", Progress of Theoretical and Experimental Physics 2022, 023I02 (1-15) (2022), DOI:10.1093/ptep/ptac015
20. T. Yoshida, T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, "Non-Hermitian topology in rock-paper-scissors games", Scientific Reports 12, 560 (1-7) (2022), DOI:10.1038/s41598-021-04178-8
21. T. Yoshida, R. Okugawa and Y. Hatsugai, "Discriminant indicators with generalized inversion symmetry", Physical Review B 105, 085109 (1-7) (2022), DOI:10.1103/PhysRevB.105.085109

< 修士論文 >

- ・黒田匠「機械学習によるフラットバンド状態の非局在性の研究」2022 年 3 月
- ・南島元「非エルミート系における例外点の研究」2022 年 3 月

< 学会発表 >

国際会議（招待講演）

1. Y.Hatsugai, "Bulk-edge correspondence of Topological charge/spin pumping", Topological charge and spin pumping with synthetic quantum systems, Ludwig-Maximilians-University Munich (zoom), May 21 (2021)
2. Y.Hatsugai, "Molecular orbital construction of flat bands and applications", Progress in Flatband physics: symmetries, disorder, many-body interactions and thermalisation", IBS Center for Theoretical Physics of Complex Systems, Daejeon, Korea, online (zoom), Aug. 16-20 (2021).
3. Y.Hatsugai, "Use of Bulk-Edge Correspondence for Material Design: between math and physics, "International Conference on Discrete Geometric Analysis for Materials Design", Scientific Research on Innovative Areas, Discrete Geometric Analysis for Materials Design, Co-organizer, Graduate School of Mathematics, Nagoya University, JAPAN (online), Sep.26-29 (2021).
4. Y.Hatsugai, "Bulk-edge correspondence of Topological charge/spin pumping, "Theoretical studies of topological phases of matter", Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University, Japan (hybrid), Oct. 18-22 (2021).
5. Y.Hatsugai, "Bulk-edge correspondence: From quantum Hall effect, "Bulk-Edge/Boundary-Correspondence 2022 (BE/BC-2022)", Tsukuba, (zoom), Feb. 11-13 (2022) (国際ワークショップ主催)

国際会議（一般講演）

1. K. Kudo and Y. Hatsugai Fractional charge pumping of anyons and the adiabatic heuristic principle APS March meeting 2022, zoom, Chicago March 14-18 (2022)

国内会議（招待講演）

1. 初貝安弘, 「トポロジカル相とバルクエッジ対応」第6回 筑波大学 RCMS サロン「トポロジーとその応用」, 2021年7月14日

国内会議（一般講演, ポスター）

1. 河原林透, 初貝安弘, "有限系の厳密な固有状態としてのエッジ状態", 2021年日本物理学会秋季大会 2021年9月11日-15日
2. 工藤耕司, 初貝安弘, "量子ホール系の断熱変形とその応用", 2021年日本物理学会秋季大会 2021年9月11日-15日
3. 溝口知成, 久野義人, 初貝安弘, "高次トポロジカル相におけるクエンチダイナミクス", 2021年日本物理学会秋季大会 2021年9月11日-15日
4. 黒田匠, 溝口知成, 荒木広夢, 初貝安弘, "機械学習によるランダム分子軌道モデルにおけるフラットバンド状態の識別", 2021年日本物理学会秋季大会 2021年9月11日-15日
5. 牧野柊星, 福井隆裕, 吉田恒也, 初貝安弘, "1次元熱伝導系におけるエッジ状態", 2021年日本物理学会秋季大会 2021年9月11日-15日
6. 久野義人, 初貝安弘, " $S \geq 1$ スピン系におけるトポロジカルポンプとバルクエッジ対応", 2021年日本物理学会秋季大会 2021年9月11日-15日
7. 松本大輝, 溝口知成, 初貝安弘, "マルチーニ格子における高次トポロジカル絶縁体とその平方根", 2021年日本物理学会秋季大会 2021年9月11日-15日
8. 磯部拓磨, 吉田恒也, 初貝安弘, "不定値エルミート行列からなる一般化固有値問題のトポロジカルバンド理論", 2021年日本物理学会秋季大会 2021年9月11日-15日
9. 吉田恒也, 初貝安弘, "ゼロ次元非エルミートトポロジカル系における強相関効果",

2021年日本物理学会秋季大会 2021年9月11日-15日

10. 久野義人, 初貝安弘, "拡張ボースハバード模型におけるトポロジカルポンプとバルクエッジ対応", 日本物理学会第77回年次大会、3月15日-19日 (2022年)
11. 牧野柊星, 福井隆裕, 吉田恒也, 初貝安弘, "カゴメ格子上的熱伝導", 日本物理学会第77回年次大会、3月15日-19日 (2022年)
12. 磯部拓磨, 吉田恒也, 初貝安弘, "光メタマテリアルにおける対称性に保護された例外円", 日本物理学会第77回年次大会 3月15日-19日 (2022年)
13. 丸山実那, 溝口知成, 初貝安弘, 岡田晋, "原子吸着による五員環ネットワーク物質の物性制御", 日本物理学会第77回年次大会 3月15日-19日 (2022年)
14. 溝口知成, 桂法称, 丸山勲, 初貝安弘, "修飾されたハニカムおよびダイヤモンド格子上的フラットバンドの求め方", 日本物理学会第77回年次大会 3月15日-19日 (2022年)
15. 河原林透, 初貝安弘, "2次元六角格子におけるエッジ状態の拡張と制御性", 日本物理学会第77回年次大会 3月15日-19日 (2022年)

柳原英人

<研究成果>

当研究室では、スピネル型フェライトを始めとする酸化物磁性体や遷移金属窒化物について、エネルギー材料としての可能性を探索している。薄膜、微粒子形態の試料に対して格子歪を導入したり、イオン種の置換や規則化等を行ったりすることで、磁気異方性を始めとする磁気特性を制御することを試みてきた。また2020年度からはこれらの物質の熱電特性に注目して、作製した材料の評価も行っている。

【 1 】 導電性スピネル型フェリ磁性体 NiCo_2O_4 薄膜のスピ再配列の発見

$\text{NiCo}_2\text{O}_4(\text{NCO})$ は、AサイトにCo、BサイトにCoとNiが配列する逆スピネル構造を有しており、室温より高いキュリー温度や、酸化物の中では比較的高い電気伝導率を示すなどの特性を有しているため、スピントロニクス材料としても魅力的な物質である。また $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ 基板上に結晶成長させて圧縮歪を導入するとNCO膜は垂直磁気異方性(PMA)を示すことが確認されている。このPMAの起源については、Aサイトを占有するCoであることがシングライオンモデルに基づいた数値計算により示されている。そのため、NCOは全温度範囲でPMAを有すると考えられてきたが、計算結果との比較対象となる低温での磁気異方性に関する実験については報告がなかった。そこで本研究では、NCO薄膜の磁気異方性の温度依存性の詳細を明らかにすることとした。

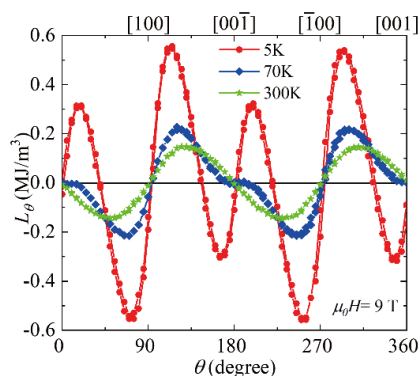


Fig.1 : Temperature dependence of agneto-torque curve.

NCO/MAO(001)薄膜は、反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により作製した。試料の評価には、X線回折法(XRD)による結晶構造の評価、VSMによる磁気特性、磁気トルク計による磁気異方性の評価を行った。また作製した試料に微細加工を施しホールバー形状に加工し、傾斜磁場中において異常ホール効果測定を行った。

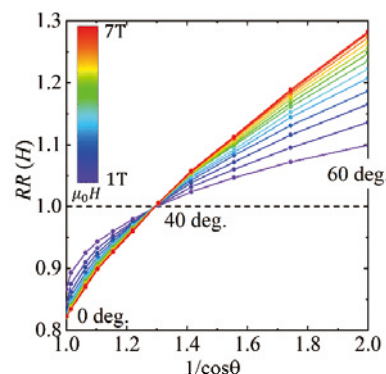


Fig.2 : Magnetic field dependence of RR

作製したNCO薄膜について磁気トルク測定を行うと、室温付近では先行研究と同様にPMAを示していることが確認された(Fig.1)。しかし、温度が下がるにつれてトルク曲線が歪んでおり、磁化容易軸が膜面垂直方向から円錐状で斜め方向の円錐型磁気異方性へと変化していることが確認された。

次に傾斜磁場中において異常ホール効果測定を行った。磁場中のホール抵抗率($\rho_{\text{AHE}}(H)$)は傾斜磁場の角度に強く依存する一方で、残留ホール抵抗率($\rho_{\text{AHE}}(H=0)$)はほとんど依存していないことが確認された。そこで、 $\rho_{\text{AHE}}(H=0)$ に対する $\rho_{\text{AHE}}(H)$ の残留比をRRとして定義する、 $RR(H) \equiv \rho_{\text{AHE}}(H=0)/\rho_{\text{AHE}}(H)$ 。これを各磁場に対してプロットすると図2のように異なる磁場で測定したすべての曲線が一点で交わっていることが確認された。さらに、この交点から角度を見積もると、トルク曲線から見積もられた円錐面の角度とよく一致していることを見出した。

<論文>

1. “Atomic Structure and Electron Magnetic Circular Dichroism of Individual Rock Salt Structure Antiphase Boundaries in Spinel Ferrites”, Zhuo Li, Jinlian Lu, Lei Jin, Ján Rusz, Vancho Kocevski, Hideto Yanagihara, Eiji Kita, Joachim Mayer, Rafal E. Dunin - borkowski, Hongjun Xiang and Xiaoyan Zhong, *Advanced Functional Materials*, 31, 2008306 (2021).
2. “Topotactic crystal structure transformation from spinel ferrite to wüstite in epitaxial Fe_3O_4 films via Kr ion irradiation”, Yang Liu, Yuki Hisamatsu, Sonia Sharmin, Daiki Oshima, Satoshi Iwata, Takeshi Kato, Daiichiro Sekiba, Eiji Kita, and Hideto Yanagihara, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 39, 003303 (2021).
3. “Fabrication of $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ films with island structures by nitrogen insertion and topotactic extraction for improved coercivity”, Takahiro Nishio, Hiroaki Kura, Keita Ito, Koki Takanashi, and Hideto Yanagihara, *APL Materials* 9, 091108 (2021).
4. “Synthesis and magnetic properties of tetragonally ordered $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ alloy using topotactic nitriding reaction”, Sho Goto, Hiroaki Kura, Masahito Tsujikawa, Masafumi Shirai, Keita Ito, Takashi Suemasu, Koki Takanashi, and Hideto Yanagihara, *Journal of Alloys and Compounds* 885, 16122 (2021).
5. “Spin reorientation in tetragonally distorted spinel oxide NiCo_2O_4 epitaxial films”, Hiroki Koizumi, Ikumi Suzuki, Daisuke Kan, Jun-ichiro Inoue, Yusuke Wakabayashi, Yuichi Shimakawa, and Hideto Yanagihara, *Physical Review B* 104, 014422 (2021).
6. “Strain Engineering of Magnetic Anisotropy in Epitaxial Films of Cobalt Ferrite”, Hiroshige Onoda, Hiroaki Sukegawa, Jun-Ichiro Inoue, and Hideto Yanagihara, *Advanced Materials Interfaces* 8, 2101034 (2021).
7. “Process gas dependence of the spin Peltier effect in $\text{Pt/Fe}_3\text{O}_4$ hybrid structures”, Takuma Itoh, Asuka Miura, Ken-ichi Uchida, and Hideto Yanagihara, *Applied Physics Express* 15, 013004 (2022).

<特許>

1. 特願 2021-1073 “コイル、磁気特性測定装置および磁気特性測定方法”、柳原英人、磯部高範、萬年智介、喜多英治、森賢太郎
2. 特許-0065 「磁性材料の磁気特性測定方法および磁性材料の磁気特性測定装置」、柳原英人、喜多英治、黒岩拓也
3. 特開 2018-1252 「スピネルフェライトの製造方法、スピネルフェライトおよび積層構造体」、柳原英人、小野田浩成、介川裕章

<学会発表>

国際会議

1. Hiroki Koizumi, and Hideto Yanagihara, " Easy-cone magnetic anisotropy in tetragonally distorted NiCo_2O_4 epitaxial film," *MMM2022*, New Orleans(online), USA, 2022.1.10-14 (poster)

国内会議

1. 小泉 洸生、柳原 英人「正方晶 NiCo_2O_4 薄膜における円錐型磁気異方性」 第9回応用物理学会 春季学術講演会、神奈川、2022.3.22-26（招待講演）

羽田真毅

<研究成果>

当研究室では、フェムト秒からピコ秒の時間分解能を持つ超高速時間分解電子線回折法を用いて、分子から材料にわたる幅広い物質の構造ダイナミクス計測を行っている。本年度は、ダブルペロブスカイト構造を持つコバルト酸化物 $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.39}$ の光誘起構造ダイナミクス計測と酸化グラフェンの光誘起による層間のダイナミクス計測に注力した。さらに、時間分解電子線回折法によって得られた知見から、より高い機械強度とより高い熱伝導度を示すカーボンナノチューブ構造体の作製の指針を見出すことに成功している。

【 1 】ダブルペロブスカイト型コバルト酸化物 $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.39}$ の光誘起構造ダイナミクス

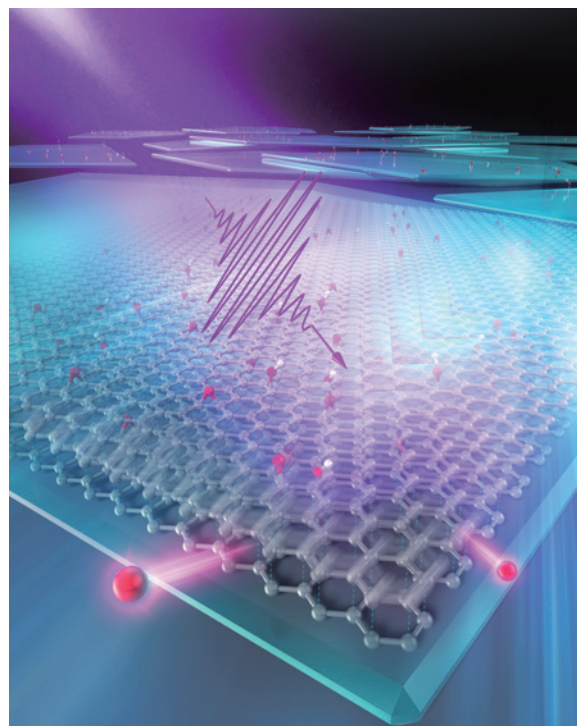
結晶性物質の特性は、その結晶中の原子の種類や配列、電子の配置や動きやすさなどによって決まる。特に強相関電子系のセラミックス材料は様々な原子配置を持ち、温度変化や光照射により、物質の特性を大きく変えることが可能である。このような物質に光を当てることによって、物質中の電子の動きやすさを大きく変化させる現象（絶縁体・金属相転移）は数多く報告されてきたが、光照射によって生じる酸化物イオンの物質中の移動はこれまで報告されてこなかった。我々は、ダブルペロブスカイト構造を持つ特殊なセラミックス材料（ $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.39}$ ）に光照射することにより、室温で酸化物イオンが結晶中で移動する現象を時間分解電子線回折法と過渡反射率法を用いて観測した。

$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.39}$ に波長 400 nm の近紫外線を照射すると、電子が酸化物イオンの 2p 軌道からコバルトイオンの 3d 軌道へと電荷移動する。電子を受け取ったコバルトイオンは、瞬間的に不安定な状態になるが、ヤーン・テラー効果により周りの酸化物イオンの配置を歪ませることで安定になる。このとき歪もうとする力に押された酸化物イオンが隣の原子空孔サイトまで移動する。この酸化物イオンの運動は非常に速く、光照射後 1 兆分の 1 秒以下で生じることが分かった。また、酸化物イオンの構造秩序

は大きく変化するが、ダブルペロブスカイト構造自体の秩序は保ったままとなり、光を当てることによって固体中の酸化物イオンだけを移動させることになる。

【 2 】酸化グラフェンの光誘起による層間のダイナミクス計測

酸化グラフェンは、次世代材料として期待されている炭素二次元シートの原料物質であり、安価で大量に入手しやすい黒鉛から合成可能である。しかし、酸化グラフェンはそのままでは電気を流さないため、電子デバイスなどに応用するには、酸素を適切に除去する必要がある。我々は、2019 年に光照射による酸素除去のメカニズムを時間分解電子線回折法を用いて解明している。酸化グラフェンの光還元では、エポキシ基のみが選択的に除去されるが、我々はこのときに同時に酸化グラフェンの層間構造が変化していることを明らかにした。エポキシが除去されると除去されたグラフェン層部分の波動関数が下のグラフェン層と強く相互作用し、光照射前はランダムスタックしている酸化グラフェンが光照射により局所的に AB スタックするように変化することが明らかとなった（下図）。



【 3 】時間分解電子線回折実験から着想する 高機能カーボンナノチューブ構造体の作製

2020 年に我々は、カーボンナノチューブ構造体の熱の輸送特性が、カーボンナノチューブ中の音響フォノンと強く関連していることを超高速時間分解電子線回折法やその他の静的な計測手法を用いて明らかにした。カーボンナノチューブ構造体を 2000 K 程度に真空中で加熱とカーボンナノチューブ間のアモルファスカーボンが昇華あるいはグラフェンライクな構造へと変化し、カーボンナノチューブ構造体の中で音響フォノンがより通りやすくなることも同時に示した。このとき、音響フォノンが通りやすくなる加熱後のカーボンナノチューブ構造体は、その熱伝導度だけでなく機械強度などの物性も向上することが期待される。しかし、この時点ではカーボンナノチューブ構造体中の音響フォノンの通りやすさと機械強度には相関がみられなかった。我々は、カーボンナノチューブ構造体の破断面の構造を詳細に調べ、その破断した構造から機械強度を正しく見積もるモデルを作成した。これにより、カーボンナノチューブ構造体中の音響フォノンの通りやすさと正しく見積もられた機械強度に強い正の相関があることを見出すことに成功した。ここから、より高い機械強度とより高い熱伝導度を示すカーボンナノチューブ構造体の作製する指針を得ることができた。

<論文>

1. R. Shikata, H. Suzuki, Y. Hayashi, T. Hasegawa, Y. Shigeeda, H. Inoue, W. Yajima, J. Kametaka, M. Maetani, Y. Tanaka, T. Nishikawa, S. Maeda, Y. Hayashi, M. Hada, "Enhancement of the mechanical and thermal transport properties of carbon nanotube yarns by boundary structure modulation." *Nanotechnology* **33**, 235707 (2022).
2. K. Komatsubara, H. Suzuki, H. Inoue, M. Kishibuchi, S. Takahashi, T. Marui, S. Umezawa, T. Nakagawa, K. Nasu, M. Maetani, Y. Tanaka, M. Yamada, T. Nishikawa, Y. Yamashita, M. Hada, Y. Hayashi, "Highly Oriented Carbon Nanotube Supercapacitor."

ACS Applied Nano Materials **5**, 1521-1532 (2022).

3. S. Koshihara, T. Ishikawa, Y. Okimoto, K. Onda, R. Fukaya, M. Hada, Y. Hayashi, S. Ishihara, T. Luty, "Challenges for developing photo-induced phase transition (PIPT) systems: from classical (incoherent) to quantum (coherent) control of PIPT dynamics." *Physics Reports* **911**, 1-6 (2022).
4. M. Hada, S. Ohmura, T. Ishikawa, M. Saigo, N. Keio, W. Yajima, T. Suzuki, D. Urushihara, K. Takubo, Y. Masaki, M. Kuwahara, K. Tsuruta, Y. Hayashi, J. Matsuo, T. Yokoya, K. Onda, F. Shimojo, M. Hase, S. Ishihara, T. Asaka, N. Abe, T. Arima, S. Koshihara, Y. Okimoto, "Photoinduced oxygen transport in cobalt double-perovskite crystal $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.39}$." *Applied Materials Today* **24**, 10116 (2021).
5. M. Hada, S. Ohmura, Y. Yamamoto, Y. Kishibe, W. Yajima, R. Shikata, T. Iguchi, K. Akada, S. Yoshida, J. Fujita, S. Koshihara, Y. Nishina, "Tracking the light-driven layer stacking of graphene oxide." *Carbon* **181**, 612-69 (2021).

<学会発表>

国際会議

1. Y. Yamamoto, S. Ohmura, Y. Kishibe, W. Yajima, R. Shikata, K. Akada, S. Yoshida, J. Fujita, S. Koshihara, Y. Nishina, M. Hada, "Ultrafast Time-Resolved Electron Diffraction Capturing Layer Stacking Dynamics of Graphene Oxide" *OLC 2021*, Online, 2021.09.26 10.01 (poster).
2. T. Konishi, Y. Nakaike, M. Hara, R. Sato, Y. Saida, W. Yajima, R. Shikata, M. Hada, S. Saito, "Molecular liquid crystal adhesive that melts by light: Mechanism elucidation of the photomelting function" *OLC 2021*, Online, 2021.09.26 10.01 (poster).
3. T. Konishi, Y. Nakaike, M. Hara, R. Sato, Y. Saida, W. Yajima, R. Shikata, M. Hada, S. Saito, "Light-melt adhesives: Structural design and adhesive performances" *OLC 2021*, Online, 2021.09.26-10.01 (oral).
4. Y. Saida, T. Konishi, R. Sato, Y. Nakaike, W. Yajima, R.

Shikata, M. Hara, S. Saito, M. Hada, “Ultrafast time-resolved electron diffraction with double-pulse-excitation applied to the light-melt adhesive based on a flapping triphenylene liquid crystal” *OLC 2021*, Online, 2021.09.26-10.01 (poster).

5. M. Hada, D. Yamaguchi, T. Kato, “Ultrafast collective motions of liquid-crystalline azobenzene molecules observed by ultrafast time-resolved electron diffraction” *OLC 2021*, Online, 2021.09.26-10.01 (invited).
6. M. Hada, D. Yamaguchi, T. Ishikawa, T. Sawa, K. Tsuruta, K. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Hayashi, T. Kato, “Ultrafast collective motions induced by the photoisomerization of liquid crystalline azobenzene molecules” *Pacificchem 2021*, Online, 2021.12.15-20 (oral).

測」第 9 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022.03.22-26（口頭発表）

国内会議

1. 羽田真毅「時間分解電子線回折法を用いたグラフェン誘導体の構造ダイナミクス計測」応用物理学会 M&BE 新分野開拓研究会、オンライン、2021.9.9（招待講演）
2. 四方諒、鈴木弘朗、亀高諄、重枝勇歩、井上寛隆、矢嶋渉、前谷光顕、田中佑一郎、西川亘、林靖彦、羽田真毅「カーボンナノチューブの界面構造と熱特性・機械特性の相関」第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021.9.10-13（口頭発表）
3. T. Konishi, Y. Saida, W. Yajima, R. Shikata, M. Hada, Y. Shimoda, K. Miyata, Y. Yoneda, H. Kuramochi, Y. Nakaike, M. Hara, R. Sato, T. Yamakado, R. Kotani, S. Saito「Real-time Control of Liquid Crystalline Adhesive by Turning Ultraviolet Light On and Off」2021 年光化学討論会、オンライン、2021.09.14-16（口頭発表）
4. 四方諒、岸淵美咲、矢嶋渉、鈴木弘朗、大村訓史、林靖彦、羽田真毅「カーボンナノチューブ・窒化ホウ素ナノチューブヘテロ接合に生じる超高速エネルギー移動」第 9 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022.03.22-26（口頭発表）
5. 齋田友梨、小西智暉、佐藤竜馬、中池由美、矢嶋渉、四方諒、原光生、齊藤尚平、羽田真毅「光剥離する有機液晶分子の超高速構造ダイナミクス計

(3) 電気エネルギー制御部門

教員：

上殿明良（数理物質系・理工学域・教授）
岩室憲幸（数理物質系・理工学域・教授）
櫻井岳暁（数理物質系・理工学域・教授）
佐々木正洋（数理物質系・理工学域・教授）
磯部高範（数理物質系・理工学域・准教授）
梅田享英（数理物質系・理工学域・准教授）
蓮沼隆（数理物質系・理工学域・准教授）
山田洋一（数理物質系・理工学域・准教授）
奥村宏典（数理物質系・理工学域・助教）
Muhammad Monirul Islam（数理物質系・理工学域・助教）
鶴田諒平（数理物質系・理工学域・助教）
磯谷順一（数理物質系・理工学域・名誉教授）

研究員：

Sachin Pawar（JSPS 外国人特別研究員）

大学院生：

Muhammad Hafiz Abu Baker（数理物質科学研究科・D3）
水島茂喜（数理物質科学研究科・D3）
阿部裕太（数理物質科学研究科・D3）
郭俊傑（数理物質科学研究科・D3）
Jiaqi Liu（数理物質科学研究科・D3）
岩澤征人（数理物質科学研究科・D3）
本田和広（数理物質科学研究科・D3）
Hamidou Tangara（数理物質科学研究群・D2）
Shukur Gofulov（数理物質科学研究群・D2）
姚凱倫（数理物質科学研究群・D2）
黄成（数理物質科学研究群・D2）
He Yule（数理物質科学研究群・D1）
名田部翔（数理物質科学研究群・M2）
キムジンゴン（数理物質科学研究科・M2）
平松樹（数理物質科学研究群・M2）
岡村侑樹（数理物質科学研究群・M2）
杉下正憲（数理物質科学研究群・M2）
古澤怜也（数理物質科学研究群・M2）
黄一迪（数理物質科学研究群・M2）
谷口綾菜（数理物質科学研究群・M2）
緒方将司（数理物質科学研究群・M2）

関根将吾（数理物質科学研究群・M2）
上園波耀（数理物質研究群・M1）
柄澤岬（数理物質科学研究群・M1）
竹入聡一郎（数理物質科学研究群・M1）
星野亜門（数理物質科学研究群・M1）
南端洸輝（数理物質科学研究群・M1）

上殿明良

<研究成果>

当研究室では、陽電子消滅を用いた固体中の空孔型欠陥の研究を行っている。本稿では、Mg イオン注入 GaN へ N を連続注入した場合の空孔型欠陥と Mg 活性化の関係を研究した結果を報告する。

GaN に加速エネルギー 10 keV、ドーズ量 $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の Mg を注入した。この結果、表面近傍 (0–50 nm) の Mg 濃度は 10^{19} cm^{-3} となった。Mg 注入後に、表面から 300 nm 程度までの N の箱型プロファイル形成するため N を 15–180 keV で注入した。この箱型プロファイル中の N 濃度は $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となった。イオン注入後、厚さ 300 nm の AlN 膜を試料上に形成、試料を 1000°C から 1300°C まで窒素雰囲気中で焼鈍した (時間: 5 分)。焼鈍後に KOH を用いて AlN を除去した。作成した試料についてエネルギー可変単色陽電子ビームを用いて陽電子消滅ガンマ線ドップラー拡がり測定を陽電子打ち込みエネルギーの関数として測定した。得られた結果を、 S パラメーター及び β パラメーターで評価した。また、同時計測ドップラー拡がり測定法を用いて、 S/N を上昇させた測定も実施し

た。測定は暗黒下及び試料への He-Cd レーザー照射時に行っている。加えて、産総研で開発された計算コード QMAS を用いて、GaN の主な欠陥での陽電子消滅シミュレーションを実施、実験結果と比較することにより空孔型欠陥の種類を同定した

図 1(a) に、シミュレーションにより得られた Mg 注入 GaN 中の Mg 及び N の深さ分布を示した。また、図 1 (b) には、SIMS により得られた焼鈍前及び、1300°C 焼鈍後の Mg 注入 GaN 及び Mg 注入後に N を連続注入した GaN の Mg の深さ分布を示している。焼鈍前 (as-implanted) で、シミュレーションで得られた Mg 分布よりも奥に Mg が注入されているのは、チャネリングによるものであると考えられる。N 連続注入しない試料では、1300°C 焼鈍後に Mg は試料奥へ拡散することがわかる (図 1(b))。一方、Mg 注入後に N 連続注入を行った試料では、Mg の分布は表面から 200 nm まで箱型になり、かつ As-implanted でみられた試料奥への拡散が抑制されていることがわかった。

図 2 に、1300°C まで焼鈍した Mg 注入試料及び、Mg 注入後に N を連続注入した GaN の $1/C^2$ の印加電圧 (V) 依存性、及び (b) アクセプター濃度 (N_a) の深さ分布を示す。図 2(b) より、N を注入した試料では、表面から 50 nm 程度の

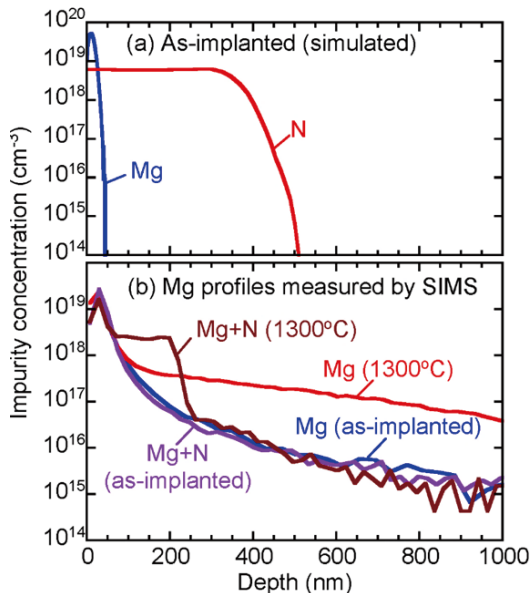


図 1. (a) シミュレーションにより得られた Mg 注入した GaN 中の Mg 及び N の深さ分布。 (b) SIMS により得られた Mg 注入 GaN 及び Mg 注入後に N 連続注入した GaN の Mg の深さ分布。焼鈍温度を図中に示した。

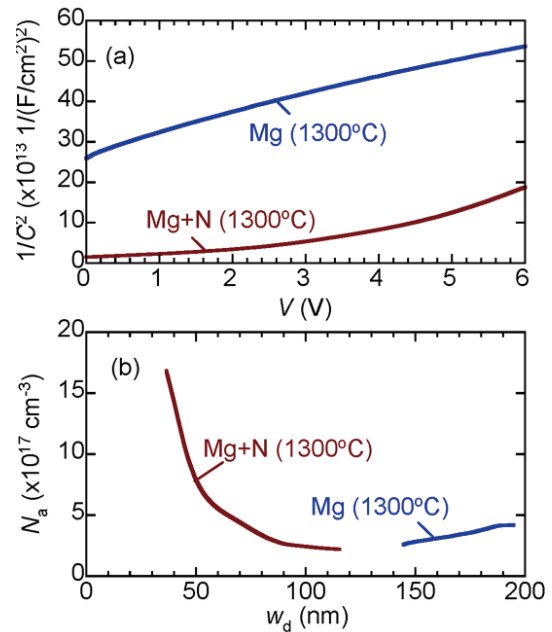


図 2. Mg 注入 GaN 及び Mg 注入後に N 連続注入した GaN の (a) $1/C^2$ の印加電圧 (V) 依存性、及び (b) アクセプター濃度 (N_a) の深さ分布。

領域で Mg が活性化しているが、N 連続注入を行わないと活性化していない。N 連続注入有り無しによる Mg の振る舞い（拡散、活性化）の違いを議論するため陽電子消滅実験を実施した。

図 3(a) に、Mg 注入した GaN の S 値の陽電子打ち込みエネルギー (E) 依存性を示した。焼鈍温度は図中に示している。欠陥フリーの GaN の S 値は 0.442 であり、焼鈍前の試料で S 値がこの値より高いのは、イオン注入により導入された空孔型欠陥で陽電子が消滅しているからである。ただし、 $E=0$ keV 付近で S 値が最も高くなっているのは表面で陽電子が消滅する効果である。1000℃焼鈍以上で S 値は低下し、1200℃以上では、表面の効果を除くと S 値はほぼ欠陥フリーの値と一致した。Mg 注入試料を焼鈍することによる S 値の低下は、主に、Mg が部分的に活性化することによるフェルミ準位

の低下に伴い、空孔型欠陥が正に帯電するためである。

得られた S - E カーブを陽電子の入射プロファイル、陽電子の拡散、欠陥への捕獲、陽電子の消滅を加味した 1 次元陽電子拡散方程式で解析した。結果を図 3(d) に示した。ここでは、試料深さ方向を複数の領域に分け、それぞれの領域の S 値及び、各領域の界面位置、陽電子拡散距離をフィッティング・パラメータとしている。解析に使用する領域の数については、フィッティングが可能な最小の数としている。むしろ、実際の欠陥プロファイルはより連続的なものであろうと考えられるので、解析により得られた分布は、その近似として取り扱われる。なお、欠陥濃度が最も高いと考えられる表面近傍で、解析で得られた平坦部分が比較的広がっているのは、陽電子の欠陥検出感度が高いため、陽電子の欠陥への捕獲が飽和しているためである。Mg 注入プロファイルよりも欠陥分布が深くなっているのは、チャネリングで打ち込まれた Mg が欠陥を導入するからであると考えられる。焼鈍すると S 値は低下するが、顕著な空孔型欠陥の拡散は観測されていない。

図 3(b) に N を注入した GaN の結果を示す。1300℃まで焼鈍しても、 S 値の低下は起こっておらず、むしろ焼鈍前より S 値は高くなっている。後述するように、これは焼鈍により空孔型欠陥の集合が起こったからである。図 3(e) に、解析により得られた S 値の深さ分布を示す。焼鈍前後の S 値の分布を比較すると、焼鈍により欠陥分布は表面に移動していることがわかる。ただし、表面から深さ 200 nm 程度までは S 値が特に高く、この領域の欠陥の焼鈍による移動は観測されていない。

図 3(c) に、Mg 注入後に N を連続注入した GaN の結果を示す。Mg 注入試料と異なり 1000℃焼鈍後に S 値が増大している。これは、N 連続注入により、より広範囲かつ高濃度に欠陥が導入された結果、空孔型欠陥の集合が起こりやすくなったためであると考えられる。1200℃焼鈍から S 値が下がりですが、 S 値低下の効果は表面で大きい。これは、表面近傍で濃度が高い Mg が部分的に活性化したためである。1300℃焼鈍後においても、 $E=10$ keV 付近の S 値は高く、空孔が残留していることがわかる。

図 3 に示した S - E カーブを解析し、 S 値の深さ分布を求めた結果を図 3(d)、3.3(e)、3.3(f) に示した。N 連続注入した GaN の S 値の深さ分布 (図 3(e)) において、 S 値が高い領域、すな

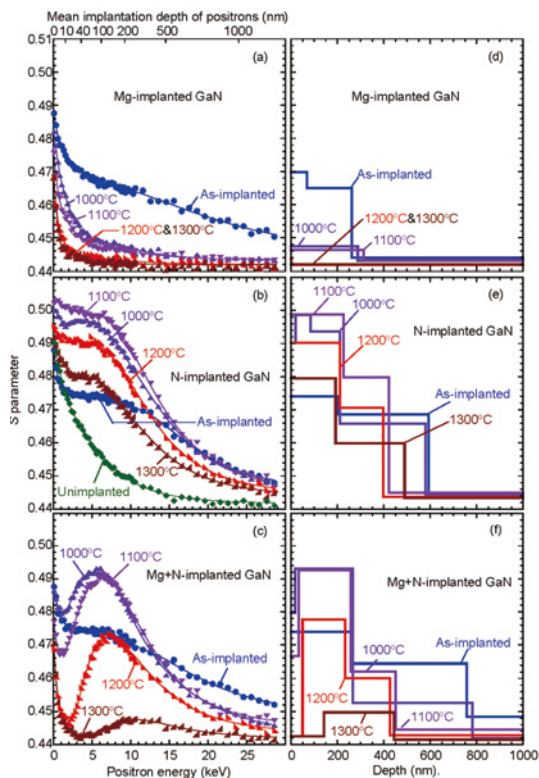


図 3. (a) Mg 注入した GaN の S 値の陽電子打ち込みエネルギー依存性。N 連続注入 GaN、Mg 注入後に N 連続注入した GaN の S - E カーブも示した [(b) 及び (c)]。それぞれの試料について、 S - E カーブを解析することにより得られた S 値の深さ分布を (d)、(e)、(f) に示した。

わち空孔クラスターが形成されている領域は表面から 200 nm 程度であることがわかる。この領域は、Mg 注入後に N を連続注入した試料において、1300°C 焼鈍後の Mg のボックス型の分布と一致する (図 3(b))。よって、この領域の Mg は空孔クラスターに捕獲されていると判断される。また、空孔と Mg の相互作用が、試料奥への Mg 拡散を阻害し、結果として Mg のボックス型分布となったと考えられる。

図 4 に Mg 注入 GaN、N 注入 GaN、Mg 注入後に N 連続注入した GaN の損傷領域の S 値の焼鈍温度依存性を示す。ここでは、He-Cd レーザーで照射中に S 値を測定した結果も示す。N 連続注入 GaN では光照射により S 値は上昇する傾向がある。陽電子は空孔の電荷状態に敏感であり、陽電子と空孔間に働くクーロン力により、正に荷電した空孔への陽電子捕獲率は低く、中性ないしは負に荷電した空孔への陽電子捕獲率は高い。光照射により伝導帯へ励起された電子が価電子帯に移動する際、空孔に捕獲される可能性がある。よって、N 注入 GaN では、1000°C 以上の焼鈍で、電子捕獲を起こす空孔が形成されていると判断できる。この試料では、フェルミ準位はバンドギャップの中間近傍にあると考えられるので、より伝導帯に近い領域にエネルギー準位を持つ欠陥が形成されていると考えられる。一方、Mg 注入 GaN 及び Mg 注入後に N 連続注入した試料では、光照射の効果は低い。これらの資料では、活性化されていない Mg が

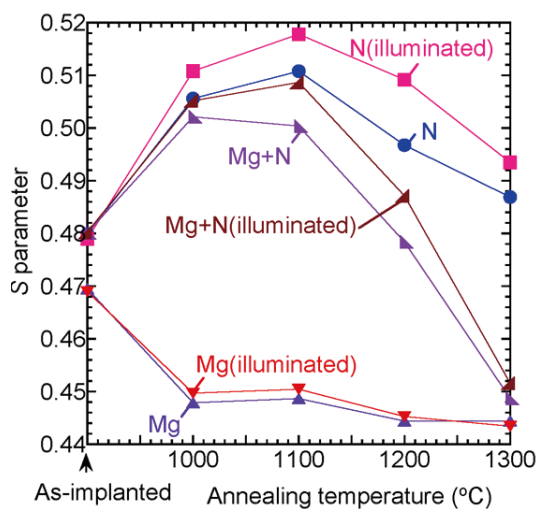


図 4. Mg 注入した GaN と Mg 注入後に N を連続注入 (Mg+N) した GaN の損傷領域の S 値の温度依存性。測定時に光照射しながら測定した結果も示した。

光により励起された電子を捕獲し、空孔が電子を捕獲する率を低下させている可能性がある。

図 5 に N 注入 GaN の S と η の相関図を示す (S - η プロット)。実験で得られた結果を赤及び茶色のシンボルで、シミュレーションにより得られた結果を青で示した。陽電子の打ち込みエネルギーは 4.1 keV であり、このエネルギーで打ち込まれた陽電子はほぼすべて欠陥領域で消滅していると考えられる。図中、DF はイオン注入しない試料得られた欠陥フリーの GaN の (S , η) 値を示す。理論計算で得られた欠陥フリーの GaN の (S , η) 値 (DFcal) との差が、実験と理論の差であると考えられる。焼鈍前に得られた (S , η) 値 (as-imp.) は理論計算で得られた Ga 空孔 (V_{Ga}) ないしは複空孔 ($V_{Ga}K_N$) と近い。ため、陽電子はこの程度のサイズの欠陥で消滅していると考えられる。焼鈍により (S , η) 値は右側へ移動する。理論計算の結果から、空孔サイズが増大していると考えられる (空孔クラスターの形成)。1200°C 以上の焼鈍では、(S , η) 値は左側へ移動するので、注入した N と K_N の再結合により、空孔サイズの減少が生じたと考えられる。

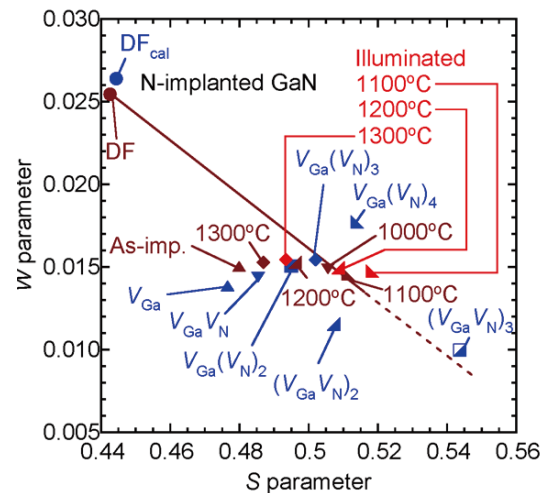


図 5. N 注入した GaN の S - η プロット。実験で得られた結果を赤及び茶色のシンボルで、シミュレーションにより得られた結果を青で示した。

< 論文 >

1. M. Sumiya, Y. Takahara, A. Alghamdi, Y. Nakayama, F. Uesugi, Y. Harada, A. Uedono, and Y. Imanaka, "Growth of $Al_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N$

- hetero structure on AlN/sapphire templates exhibiting Shubnikov-de Haas oscillation”, J. Cryst. Growth 574, 126324(1-7) (2021).
2. A. Uedono, R. Tanaka, S. Takashima, K. Ueno, M. Edo, K. Shima, K. Kojima, S. F. Chichibu, and S. Ishibashi, “Dopant activation process in Mg-implanted GaN studied by monoenergetic positron beam”, Sci. Rep. 11, 20660(1-8) (2021).
 3. H. Okumura, R. Jinno, A. Uedono, and M. Imura, “Optical and electrical properties of silicon-implanted α -Al₂O₃”, Jpn. J. Appl. Phys. 60, 106502(1-7) (2021).
 4. P. Muhammed Shafi, E. Kurian, N. Joseph, S. Sellaiyan, A. Uedono, and A. Chandra Bose, “Effect of Ag doping on crystallinity and microstrain of LaMnO₃ nanoparticles: Confirmations of defect levels with positron lifetime and Doppler-broadening calculations”, Phys. B 615, 413087(1-7) (2021).
 5. A. Sagara, H. Yabe, X. Chen, B. Put, T. Hantschel, M. Mees, H. Arase, Y. Kaneko, A. Uedono, and P. M. Vereecken, “Interfacial Conductivity Enhancement and Pore Confinement Conductivity-Lowering Behavior inside the Nanopores of Solid Silica-gel Nanocomposite Electrolytes”, ACS Appl. Mater. Interfaces (2021).
 6. T. Hamada, Y. Nakanishi, K. Okada, S. Tsukada, A. Uedono, and J. Ohshita, “Thermal insulating property of silsesquioxane hybrid film induced by intramolecular void spaces”, ACS Appl. Polym. Mater. 3, 3383-3391 (2021).
 7. A. Uedono, J. Takino, T. Sumi, Y. Okayama, M. Imanishi, S. Ishibashi, and Y. Mori, “Vacancy-type defects in bulk GaN grown by oxide vapor phase epitaxy probed using positron annihilation”, J. Cryst. Growth 570, 126219(1-6) (2021).
 8. M. Akazawa, R. Kamoshida, S. Murai, T. Kachi, and A. Uedono, “Low-temperature annealing behavior of defects in Mg-ion-implanted GaN studied using MOS diodes and monoenergetic positron beam”, Jpn. J. Appl. Phys. 60, 016502(1-8) (2021).
 9. K. Shima, R. Tanaka, S. Takashima, K. Ueno, M. Edo, K. Kojima, A. Uedono, S. Ishibashi, and S. F. Chichibu, “Improved minority carrier lifetime in p-type GaN segments prepared by vacancy-guided redistribution of Mg”, Appl. Phys. Lett. 119, 182106(1-7) (2021).
 10. L. Y. Li, K. Shima, M. Yamanaka, K. Kojima, T. Egawa, A. Uedono, S. Ishibashi, T. Takeuchi, M. Miyoshi, and S. F. Chichibu, “Reduced nonradiative recombination rates in c-plane Al_{0.83}In_{0.17}N films grown on a nearly lattice-matched GaN substrate by metalorganic vapor phase epitaxy”, Appl. Phys. Lett. 119, 019105(1-6) (2021).

<学会発表>

国内会議

1. 秩父重英, 嶋紘平, 小島一信, 高島信也, 上野勝典, 江戸雅晴, 井口紘子, 成田哲生, 片岡恵太, 石橋章司, 上殿明良, 第43回優秀論文賞受賞記念講演 エピタキシャル成長及びイオン注入により作製されたGaN基板上Mg添加p型GaNの室温フォトルミネッセンス寿命, 応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学+オンライン, 2022年3月23日.
2. 磯谷順一, 原英之, 渡邊賢司, 角谷均, 小野田忍, 寺地徳之, 渡邊幸志, 梅田享英,

- 上殿明良, “HPHT ダイヤモンド結晶の EPR イメージング” 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, 2021 年 11 月 17 日.
3. 上殿明良, 田中亮, 高島信也, 上野勝典, 江戸雅晴, 嶋紘平, 小島一信, 秩父重英, 石橋章司, “陽電子消滅を用いた Mg イオン注入により形成した p 型 GaN の Mg 活性プロセスと空孔型欠陥の研究” 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2021 年 9 月 23 日.
 4. 嶋紘平, 田中亮, 高島信也, 上野勝典, 江戸雅晴, 小島一信, 上殿明良, 秩父重英, “空孔ガイド Mg 拡散法による p 型イオン注入 GaN の空間分解 CL 評価” 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2021 年 9 月 23 日.
 5. 佐々木泰祐, 宝野和博, 上殿明良, “Mg 合金中のクラスター対相互作用による L12 クラスター層の積層配列”, 日本金属学会 2021 年秋期 (第 169 回) 大会, オンライン, 2021 年 9 月 16 日.
 6. 角谷正友, 後藤 修, Sang Liwen, 高原悠希, 上殿明良, 今中康貴, 今野泰一郎, 堀切文正, 木村健司, 藤倉序章, “AlN/SiC テンプレート上にヘテロ成長した GaN-HEMT 構造の特性評価”, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2021 年 9 月 13 日.
- 招待講演
1. 秩父重英, 嶋紘平, 小島一信, 高島信也, 上野勝典, 江戸雅晴, 井口紘子, 成田哲生, 片岡恵太, 石橋章司, 上殿明良, “エピタキシャル成長及びイオン注入により作製された GaN 基板上 Mg 添加 p 型 GaN の室温フォトルミネッセンス寿命”, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大
 - 学, 2022 年 3 月 23 日.
 2. A. Uedono, M. Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi, “Open spaces and vacancy-type defects in solid state materials probed by means of positron annihilation”, Nuclear probes for materials, medicines and industry, Mumbai, India, on-line, 4 May 2022.
 3. 上殿明良, 大島永康, 満汐孝治, “陽電子消滅による配線材料の空孔検出—後工程材料評価への応用—”, 第 4 回量子ビーム計測クラブ研究会, オンライン, 2021 年 12 月 23 日.
 4. A. Uedono, M. Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi, “Study of point defects in group-III nitrides by means of positron annihilation spectroscopy”, MLZ User meeting, on-line, 7 Dec. 2021.
 5. A. Uedono, “Development of Information and Communication Technology (ICT), and its impact on education”, JANET – Japanisches Kulturinstitut forum 12 Nov. 2021
 6. A. Uedono, M. Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi “Carrier trapping by vacancies in semiconductors studied using positron annihilation spectroscopy - a collaboration work between TUM and University of Tsukuba”, The joint MLZ and physics department lecture series, 3 May 2021.
 7. 上殿明良, “陽電子消滅を用いた材料の欠陥, 自由体積の検出”, コンピュータによる材料開発・物質設計を考える会 (CAMM フォーラム), オンライン, 2021 年 4 月 2 日.

磯谷 順一

<研究成果>

ウルム大学、シュツットガルト大学との共同研究として、ダイヤモンドのカラーセンターを用いて量子情報処理、量子通信、量子センシング、量子シミュレータに用いる量子デバイスの開発を行っている。

【 1 】 感度 $\sim \text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ の DC 磁場センシング

N 個の NV センターを用いると感度 η_B は $1/\sqrt{N}$ に向上するので、高感度磁場センサーにはアンサンブル NV センターを用いる。AC 磁場センシングでは、スピンエコーやダイナミカル・デカップリングなどが持つ狭帯域フィルタ機能を利用できるので、高感度化は容易である。我々は 2015 年にスピンエコーを用いて、 $0.9 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ の感度を実現している[Phys. Rev. X, 041001 (2015)]。

DC 磁場センシングの実用化では高出力レーザーや複雑なパルス系列を用いずに、低消費電力・ミニチュア化と両立する高感度の手法が求められる。我々は、 $0.8 \times 0.8 \times 0.5 \text{ mm}^3$ のダイヤモンド結晶を用い、2019 年に大きさ 2.9 cm^3 、消費電力 1.5 W の磁気センサーで $\eta_B = 31 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ [Diamond Relat. Mater. **93**, 59 (2019)]、2021 年にセンサー・ヘッド、レーザー、マイクロ波源、バイアス磁場を一体化したポータブル磁気センサーで $\eta_B = 344 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ を実現した [Adv. Quantum Technol., **4**, 2000111 (2021)]。小型化できること及び低温 (SQUID) や加熱 (OPM) の必要がないというメリットを活かして、脳磁場 (誘発脳磁は頭皮において $\sim 100 \text{ fT}$) 測定への応用を拓くには、SQUID やアルカリ原子蒸気セル (OPM: optically pumped magnetometer) に迫る高感度化を進める必要がある。

DC 磁場センシング (DC から 200 Hz の広帯域を対象) では cw (continuous-wave)-ODMR (optically detected magnetic resonance)法またはパルス ODMR のラムゼー法をロックイン検出と組み合わせることが用いられる。従来のラムゼー法は、レーザーパルス $\rightarrow \pi/2$ パルス $\rightarrow \tau_m \rightarrow \pi/2$ パルス $\rightarrow$ レーザーパルス (読み出し) のパルス系列 (読み出し・初期化を一つのレーザーパルスで行える) を用いるが、高出力のレーザ

ーを必要とするという難点があった。 $T_2^* = 8.5 \mu\text{s}$ の NV センター・アンサンブルを含む $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の $^{12}\text{C}99.97\%$ 濃縮 HPHT ダイヤモンド結晶を用い、レーザーを連続的に照射する CE(continuously excited)-Ramsey の方式を導入した(図 1)。これにより、低出力レーザーを用いながら、DC $\sim 200 \text{ Hz}$ の広帯域におけるノイズフロア $\sim 17 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ の高感度を実現した [Zhang *et al*, Phys. Rev. Applied **15**, 064075 (2021)]。

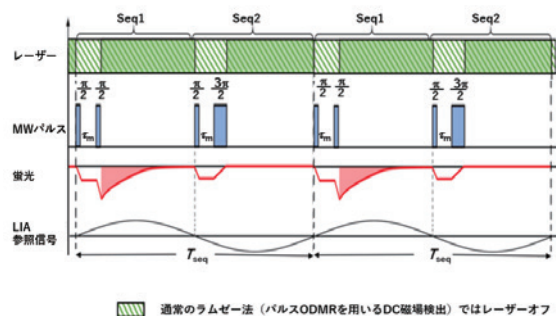
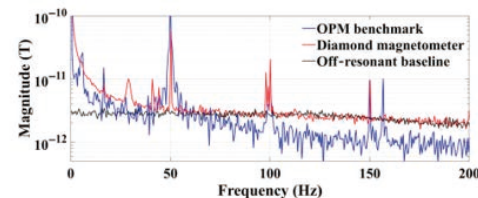
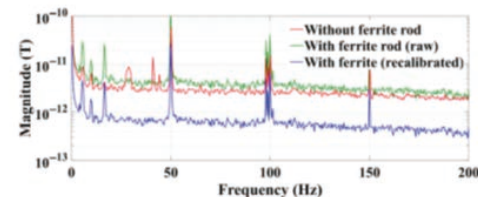


図 1 CE-Ramsey 法

a. cw-ODMR



b. フェライト・ロッドによるフラックス・ガイド



c. 2つのダイヤモンド結晶を用いるグラジオメータ

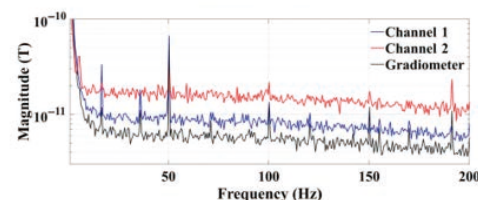


図 2 ノイズフロアの比較

2 個のダイヤモンド結晶を用いるグラジオメータでは $\sqrt{2}$ 倍の高感度化が期待される。測定時間 73 秒で DC $\sim 200 \text{ Hz}$ の広帯域で $4\text{--}6 \text{ pT}$ の磁場検出ができた(図 2)。

Flux concentrator を用いることにより~200 倍の高感度化が報告されている [I. Fescenko *et al*, Phys. Rev. Res. 2, 023394 (2020)] が、空間分解能の代償を伴う。径 2 mm のフェライト・ロッドをフラックス・ガイドに用いて、空間分解能を損なわずに DC~200 Hz の広帯域におけるノイズフロアとして $2.6\text{--}6\text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ の高感度化を示すことができた(図 2)。これにより測定時間 73 秒で $0.3\text{--}0.7\text{ pT}$ の磁場検出が可能である。

【 2 】電荷-1 の BV (boron-vacancy-pair)

ダイヤモンドの不純物-空孔ペアは $S=1$, C_{3v} 対称の NV^- に加えて、 $S=1/2$, D_{3d} 対称の SiV^- , GeV^- , SnV^- , PbV^- が量子デバイスへの応用に優れた特性を持っている。理論計算では、 BV^- は $S=1$, C_{3v} 対称の基底状態に加えて、 $S=1$ の励起状態をギャップ内にもつことから、量子ビットとして有望ことが示された[Kunisaki *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 04CK02 (2017)]。

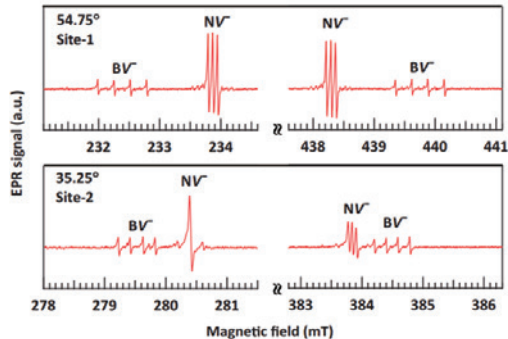


図 3 BV^- の EPR スペクトル (室温、X-band)

ホウ素はダイヤモンドに容易にドーピングできる。ところが、炭素を置換したホウ素はアクセプター ($E_V+0.37\text{ eV}$) として働くので、ホウ素ドーピング結晶の電子線照射で作成するホウ素-空孔ペアにおいて、電荷-1 の状態を実現するには工夫を要する。このため、ホウ素と窒素の共ドーピングによるフェルミ準位の制御により-1 の電荷状態を実現し、 $S=1$, C_{3v} 対称、ゼロ磁場分裂 ($D=2913\text{ MHz}$) , ^{10}B ($I=3, 19.8\%$) 及び ^{11}B ($I=3/2, 80.2\%$) の超微細相互作用をもつ EPR(electron paramagnetic resonance)スペクトル(図 3)の観測により同定した [Umeda *et al*, Phys.

Rev. B 105, 165201 (2022)]。

HPHT 結晶では窒素、ホウ素の取り込みが成長セクターにより異なる。EPR イメージング、CL 測定、PL 測定は、用いた結晶では{100}セクターには NV^- が、{111}セクターには BV^- が生成したことを示した (図 4)。

照射する光の波長に対する EPR シグナルの強度変化を観測する photo-EPR におけるスピン偏極の観測から基底状態から励起状態への光吸収は 3.0 eV からはじまることがわかり、理論計算で得られた ZPL 3.22 eV と一致する。また、 3.7 eV を超えるとシグナルが消失するのは BV^- のイオン化 ($BV^- + h\nu \rightarrow BV^0 + e^-_{CB}$) に相当し、基底状態 $E_C-3.7\text{ eV}$ ($E_V+1.8\text{ eV}$) のギャップ中の準位は理論計算で得られた ($-/0$) レベル $E_V+1.5\text{--}1.6\text{ eV}$ とよく一致する。

ゼロ磁場分裂の値は NV^- センター ($D=2872\text{ MHz}$) に極めて近い。空孔を囲む炭素のダングリグボンドから構成される e_x, e_y 軌道を 2 つの不對電子が占めた 3A_2 の基底状態は NV^- センターに極めて類似していると言える。

BV^- からの PL(photoluminescence)を 375 nm レーザー励起を用い、 4 K で探索したが、観測されなかった。このことは励起状態 (3E) の Jahn-Teller 効果に対する振る舞いが NV^- と BV^- では異なることを示唆している。 NV^- と類似の基底状態をもつ OV^0 ($S=1$, $D=2888\text{ MHz}$) においても強い PL が観測されないことが報告されている [Thiering *et al*, Phys. Rev. B 94, 125202 (2016)]。

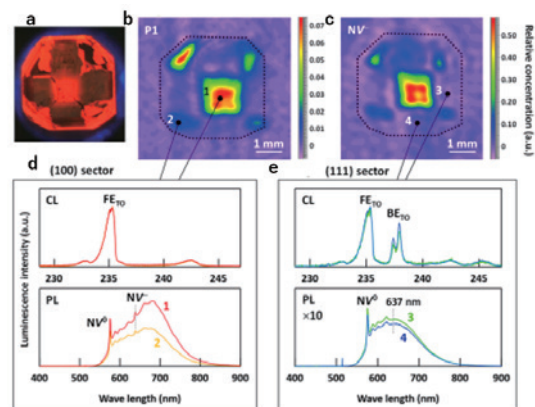


図 4 a. DiamondView, b, c EPR imaging of NV^0 and NV^- , d, e CL 及び PL(514.5 nm 励起)のセクター依存性

<論文>

1. Chen Zhang, Farida Shagieva, Matthias Widmann, Michael Köhl er, Vadim Vorobyov, Polina Kapitanova, Elizaveta Nenasheva, Ruth Corkill, Oliver Rhrle, Kazuo Nakamura, Hitoshi Sumiya, Shinobu Onoda, Junichi Isoya, and Jörg Wrachtrup, “Diamond Magnetometry and Gradiometry Towards Subpicotesla dc Field Measurement”, *Phys. Rev. Applied* **5**, 0475 (2021).
2. T. Umeda, K. Watanabe, H. Hara, H. Sumiya, S. Onoda, A. Uedono, I. Chuprina, P. Siyushev, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and J. Isoya, “Negatively charged boron vacancy center in diamond”, *Phys. Rev. B* **105**, 165201 (2022).

<著書>

1. 小野田忍, 谷井孝至, 寺地徳之, 渡邊幸志, 磯谷順一, “NMR による有機材料とその試料前処理、データ解釈” (分担、第2章第3節 “量子センシング NMR による超微量試料の化学構造同定”, 72-109 頁)、技術情報協会 ((2021)

<学会発表>

国際会議

1. J. Isoya, H. Hara, K. Watanabe, H. Sumiya, S. Onoda, T. Teraji, T. Umeda and A. Uedono, “EPR Imaging of type-IIa Synthetic Diamond Single Crystals”, 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021, June-7-9, 2021 (Oral, Jun. 9, 2021).
2. Shuya Ishii, Shinobu Onoda, Seiichi Saiki, Yuta Masuyama, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Tokuyuki Teraji, Yuki Kamitsubo, Takeharu Sekiguchi, Mutsuko Hatano, Junichi Isoya, and Takeshi Ohshima, “Effect of P1 concentration on NV centers created by electron beam irradiation”, 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021, June-7-9, 2021 (Poster, Jun. 8, 2021).

国内会議

1. 磯谷順一, 原英之, 渡邊賢司, 角谷均, 小野田忍, 寺地徳之, 渡邊 幸志, 梅田享英, 上殿明良, “HPHT ダイヤモンド結晶の ESR イメージング”, 第 35 回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021 年 11 月 17 日-19 日(口頭, 2021 年 11 月 17 日)
2. 木村晃介, 小野田忍, 山田圭介, 加田渉, 寺地徳之, 磯谷順一, 花泉修, 大島武, “フタロシアニンイオン注入による NV センターの形成”, 第 35 回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021 年 11 月 17 日-19 日(口頭, 2021 年 11 月 19 日)
3. 木村晃介, 小野田忍, Roberto Sailer, Johannes Lang, Christoph Findler, 山田圭介, 加田渉, 寺地徳之, 磯谷順一, Fedor Jelezko, 花泉修, 大島武, “フタロシアニンイオン注入により形成された NV センターのコヒーレンス時間の評価”, 2022 年第 9 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, 2022 年 3 月 22 日-26 日(口頭, 2021 年 3 月 25 日)
4. 上田 真由, 早坂 京祐, 金久 京太郎, 蔭浦 泰資, 河合 空, 大谷 和毅, 上田 優樹, 齋藤 悠太, 谷井孝至, 小野田 忍, 磯谷 順一, 榎本 心平, 河野 省三, 川原田 洋, “高濃度窒素ドーピング 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”, 2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021 年 9 月 10-13 日(口頭, 2021 年 9 月 12 日)

岩室憲幸、磯部高範

<研究成果>

次世代パワーデバイス使いこなし技術と、回路・制御技術による電力変換器の変換密度向上を軸に、パワーエレクトロニクスシステムの性能向上に関する研究を行った。特に、次世代パワーデバイスとして代表的な SiC-MOSFET、GaN-HFET の利用について、デバイスの性能向上をシステムの性能向上につなげるための回路技術および制御技術について検証を行い、その成果を論文として発表した。

さらにパワーデバイス研究においては、SiC-MOSFET 特有の熱応力による破壊現象解析を突き止め、これを 2・3 次元電気-熱-応力連成 TCAD シミュレーション技術を駆使することで詳細に解析し、SiC MOSFET の破壊現象を説明できることを示した。

【 1 】 GaN-HEMT の超高周波スイッチングによりインバータを大幅に小型化可能にする制御技術

電力変換器を小型化するための 1 つの重要な要素である受動部品（特にインダクタ）の小型化は、スイッチングを高周波化することで可能である。その中で GaN-HEMT は非常に高速でスイッチングできることから、高周波スイッチング化により電力変換器に必要なインダクタやトランスの大幅な小型化が期待できる。すでに超小型急速充電器などでの製品化が進んでいる。

たとえば近年、太陽光発電システムの効率を高めるため、太陽電池パネルの個別最適化が可能なマイクロインバータに関心が高まっている。マイクロインバータのような小電力応用では、単相フルブリッジインバータが広く使用されている。更に、ゼロ電圧スイッチング技術を用いると、スイッチング損失の低減によりインバータの効率が向上するため、実現可能なスイッチング周波数動作範囲が大幅に拡大できる。その結果、さらなる高周波動作による受動部品の小型化が実現可能となる。

最近の研究では、インバータ側の出力に大きなリプル電流を流す電流臨界モード（BCM）

や電流不連続モード（DCM）を適用し、ゼロ

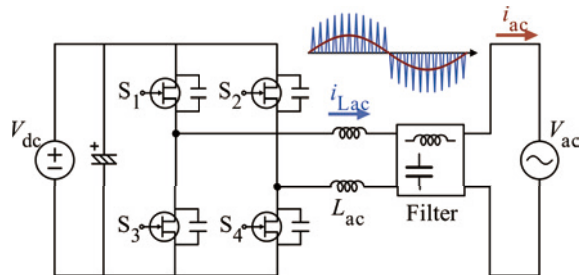


図 1. DCM で動作する単相系統連系インバータ

電圧スイッチングをすることがよく報告されている。本研究グループでは、電流不連続モード（DCM）によるゼロ電圧スイッチングの実現による高周波化を検証している。DCM インバータでは、デバイスの両端電圧が共振により振動する期間があるため、デバイスにかかる電圧がゼロまたはゼロに近いタイミングでターンオンさせることで寄生容量によるスイッチング損失をほぼゼロにすることができる。本研究グループでは、正弦波電流を出力しつつ、共振期間の長さを制御することができる変調法である離散型オフタイム制御（Off-time discrete control）を提案した。寄生容量による損失は概ね電圧の二乗に比例するため、この制御を用いて常にゼロ電圧、あるいは実用的にはゼロに近い低電圧でターンオンすれば、スイッチング損失を大幅に低減でき、さらなる高周波化による受動部品の小型化につながる。

しかし、これらの方法は電流リプルが大きく、半導体デバイスの導通損失が増加する課題がある。そこで、今年度はその電流リプル低減を研究目的とした。

DCM を適用した系統連系インバータの回路構成を図 1 に示す。インダクタ L_{ac} に流れる電流 i_{Lac} は三角形で、その 1 スwitchングサイクルの平均値が出力電流 i_{ac} と等しくなるため、 i_{Lac} の平均値を直接制御することにより出力電流の制御を行っている。離散型オフタイム制御は、この平均電流モデルによる制御を拡張した手法である。

DCM はゼロ電流期間が存在し、その期間で半導体デバイスの寄生容量とフィルタインダクタによる LC 共振が発生する。離散型オフタイム制御は、DCM におけるゼロ電流期間を離散的に制御し、デバイスの両端電圧が一番低いところで半導体デバイスをターンオンする。そのため、デバイスのターンオン損失が低減可能

である。

フルブリッジ回路はバイポーラ変調方式とユニポーラ変調方式に分けられる。分散型オフタイム制御は、DCM インバータにおけるバイポーラ変調方式とユニポーラ変調方式に適用可能である。しかし、バイポーラ変調方式では交流電圧の全位相で ZVS 動作が可能であるが、ユニポーラ変調方式では、交流電圧位相によっては ZVS 動作が行えない。

本研究では四角形電流モードに分散型オフタイム制御を適用することを提案する。TPCM はインダクタに 3 レベルの電圧を印加し、電流波形を台形にすることが可能である。印加電圧の時間幅を調整することによって、図 2 のようにユニポーラ変調方式に近い状態とし電流リップの低減をはかることができる。しかし、デバイス S_4 のターンオフ電流 i_{p2} がゼロ電流になると ZVS 動作が実現できなくなる。本研究では TPCM において ZVS を実現しつつ最小の電流リップを達成するスイッチング動作を提案する。提案方法の有効性を GaN-HEMT を用い 1 MHz で動作する DCM 連系インバータを用いて確認した。図 3 に示すように、提案制御で電流リップが顕著に低減できた。

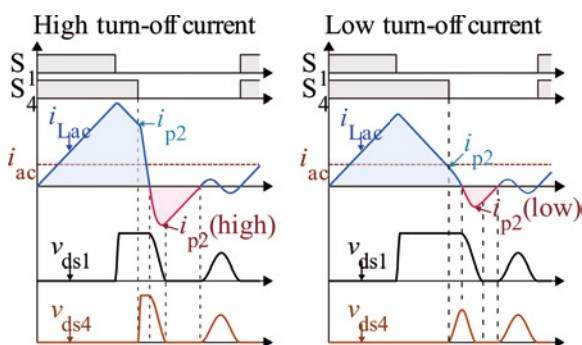


図 2. 分散型オフタイム制御を適用した TPCM

【 2 】 2・3 次元電気－熱－応力連成 TCAD シミュレーション技術を駆使した SiC-MOSFET 負荷短絡破壊メカニズムの研究

(1) はじめに

近年、そのバンドギャップの広さによる優れた特性から炭化ケイ素(SiC)が次世代パワーデバイス材料として注目されているおり、最近で

はシリコン(Si) デバイスに置き換わり始めてきている。今後、脱炭素社会実現の切り札として期待されている電気自動車(xEV)に SiC デバイスがより広く普及するためには、信頼性特性である素子破壊耐量の向上が一層重要となってくる。xEV 用インバータでは、直流印加電圧を頻繁に変化させてモータ速度を制御することが知られている。そこで本研究では、今まであまり実施されていなかった低直流印加電圧時における SiC-MOSFET の負荷短絡破壊メカニズムの解明を目的に、実測ならびに TCAD シミュレーションを駆使して詳細な解析を行った。

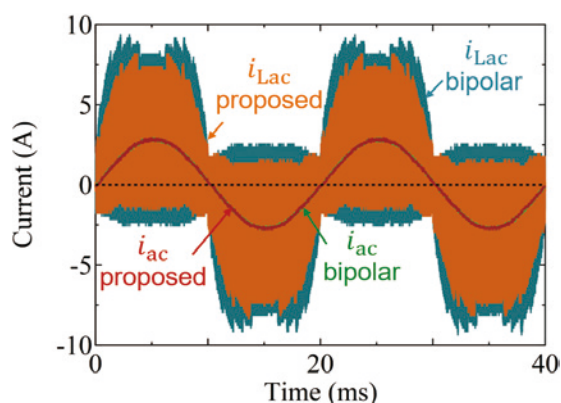


図 3. 提案方式とバイポーラ変調のインダクタ電流波形の比較

(2) 2 次元 TCAD シミュレーションを用いた負荷短絡破壊メカニズムの解析

図 4 に評価に用いた最新 SiC トレンチ MOSFET のセル断面構造図を示す。素子耐圧は xEV 用途に広く用いられる 1200 V のものを評価した。なお本評価素子は、素子の奥行方向のセル配置は同一である、いわゆるストライプセルを採用している。図 5 は、直流印加電圧 V_{dd} を通常の評価条件 $V_{dd} = 800 \text{ V}$ と、その半分の $V_{dd} = 400 \text{ V}$ 時の SiC-MOSFET 負荷短絡時の実測波形（ゲート電圧 V_{gs} ならびにドレイン電流 I_d ）比較である。 $V_{dd} = 800 \text{ V}$ の時はゲートパルス $5 \mu\text{sec}$ を印加しゲートオフ後に大きなドレイン電流 I_d が流れ素子が破壊に至っていることがわかる。また試験後の素子表面写真を見ると素子全体に焼損痕が確認され、これらのことからその破壊メカニズムはいわゆる熱暴走であると判断できる（図 6(a)参照）。しかしな

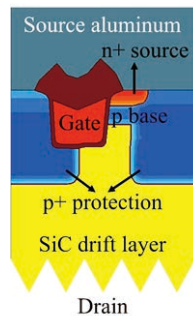


図 4. 1200 V SiC トレンチ MOSFET 断面構造（ストライプセル）

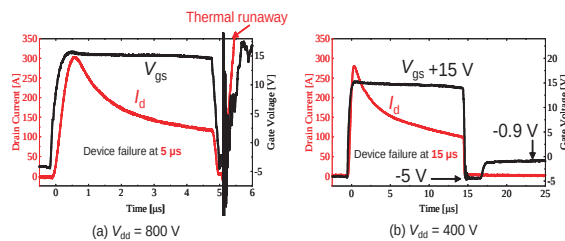


図 5. SiC トレンチ MOSFET 負荷短絡実測波形 (a) $V_{dd} = 800 \text{ V}$, (b) $V_{dd} = 400 \text{ V}$

がら $V_{dd} = 400 \text{ V}$ の場合、ゲートパルス $15 \mu\text{sec}$ 印加後ドレイン I_d 波形は正常にオフしていることがわかる（図 5(b)参照）。一方ゲート電圧 V_{gs} を見ると、ゲートオフ後約 $2 \mu\text{sec}$ 経過したのち -5 V から 0 V 近くに立ち上っており、このことからゲート・ソース間が短絡し素子が破壊していることがわかる。これは負荷短絡試験後の端子間抵抗の測定結果を見ても、 $V_{dd} = 800 \text{ V}$ の際は MOSFET の各端子間はすべてショートしているのに対し $V_{dd} = 400 \text{ V}$ の場合はゲート・ソース間のみショートとしていることから判断できる。さらに試験後の素子表面写真を比較しても、 $V_{dd} = 400 \text{ V}$ の場合素子破壊痕が光学顕微鏡では確認できないほど小さい（図 6(b)参照）。このことから $V_{dd} = 400 \text{ V}$ という低直流印加電圧時の SiC-MOSFET 負荷短絡破壊は、高 V_{dd} 印加時の熱暴走とは異なるメカニズムであると推定できる。

そこで、図 6(b)で示した $V_{dd} = 400 \text{ V}$ にて試験した素子を用い OBIRCH 法（光学ビーム加熱抵抗変動法）にてゲート・ソース間短絡箇所を特定、その後 FIB-SEM で破壊箇所の断面を

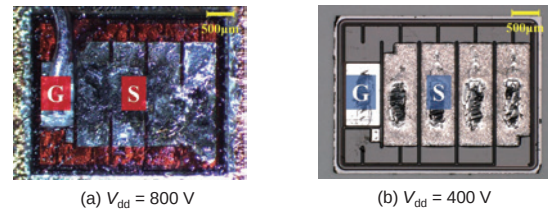


図 6. SiC トレンチ MOSFET 負荷短絡試験後の素子表面写真 (a) $V_{dd} = 800 \text{ V}$, (b) $V_{dd} = 400 \text{ V}$

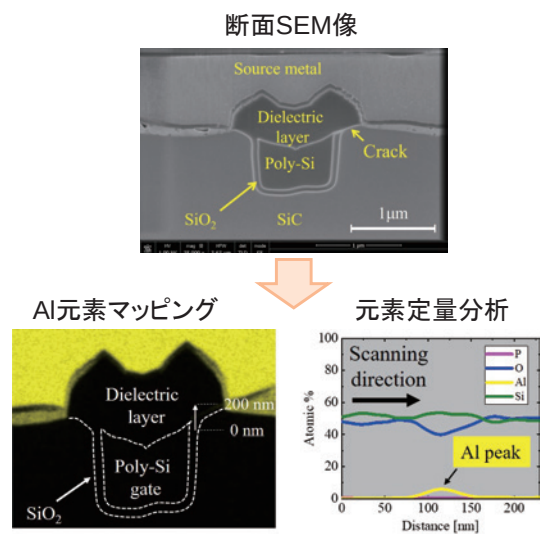
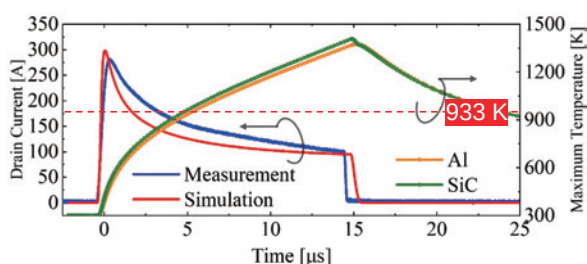


図 7. G-S ショート部 FIB-SEM 観察ならびにクラック部元素分析結果

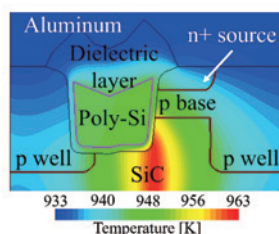
詳細に調査した。図 7 は破壊箇所の断面 SEM 写真ならびに元素分析結果を示す。トレンチゲート電極である poly-Si とソース電極部を絶縁している SiO_2 層間絶縁膜 (Dielectric layer) (厚さ約 800 nm) にクラックが入っていることを見出した。さらに EDX を用いてクラック部の元素分析を行った結果、クラック内にアルミ (Al) 元素が検出された。このアルミがゲート・ソース間を短絡し素子が破壊に至ったのである。ここで注目すべきは、薄いゲート酸化膜 (厚さ約 80 nm) にはいっさい損傷が確認されずに厚い絶縁膜 (約 800 nm) にクラックが確認されたこと、さらにはゲート・ドレイン間、ドレイン・ソース間の抵抗は正常値である無限大 (∞) を維持していること、である。

以上の結果から、直流印加電圧 V_{dd} が 400 V

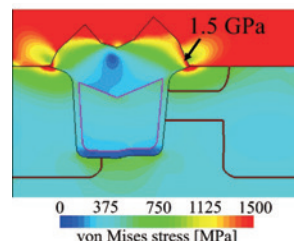
GPa の応力が発生することが判明した。図 7



(a) 負荷短絡時のドレイン電流(実測とシミュレーション結果比較)ならびに素子内温度計算結果



(b) $t = 15 \mu\text{sec}$ 時の素子内温度分布



(c) $t = 15 \mu\text{sec}$ 時の素子内応力分布

図 8. $V_{dd} = 400 \text{ V}$ での TCAD シミュレーションによる素子破壊解析結果 (a) ドレイン電流と素子内温度、(b) 素子内温度分布、(c) 応力分布

と低い場合、パワーデバイス素子破壊メカニズムとしてよく知られた「なだれ増倍」や「熱暴走」ではなく、SiC-MOSFET に用いられる材料 (SiC、 SiO_2 、Al 電極など) の膨張係数の違いによる「熱応力」に着目した。そこで 2 次元電気-熱-応力連成 TCAD シミュレーション技術を駆使して熱応力解析を行った。図 8 は TCAD シミュレーションと実測結果の比較ならびに負荷短絡時の素子内温度分布ならびに熱応力分布の計算結果である。TCAD 解析には、デバイスシミュレータとしてシノプシス社の S-Device を、また応力解析には同じくシノプシス社の S-Interconnect を用いた。計算方法は、最初に S-Device を用いて負荷短絡時の電圧・電流特性並びに素子内温度分布を計算し、次にこの素子内温度分布を S-Interconnect に引き継ぎ応力分布を計算した。図 8(a)から、負荷短絡時のドレイン電流は実測とシミュレーションがよい一致を示していることがわかる。また SiC-MOSFET 内の最大温度を計算したところ $t = 15 \mu\text{sec}$ で SiC ならびに Al 電極ともに 1400 K 近くまで上昇していることが判明した。これは素子内最高温度が、SiC が熱暴走する温度 (約 1800 K) には達していないもののアルミ電極の融点 (933 K) を上回る。さらに図 8(b)に示す $t = 15 \mu\text{sec}$ での応力 (von Mises stress) 分布の計算結果から、厚い SiO_2 層間絶縁膜と Al 電極界面近傍付近で、 SiO_2 破壊強度に匹敵する 1.5

に示したクラック発生箇所とシミュレーション結果による最大応力発生箇所はほぼ一致し

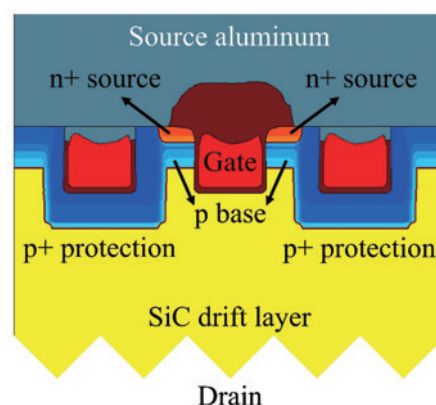
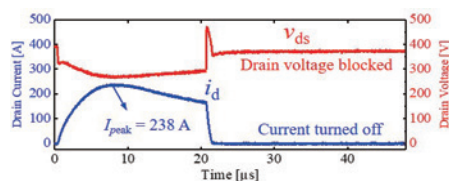


図 9. 1200 V SiC トレンチ MOSFET 断面構造 (四角形セル)

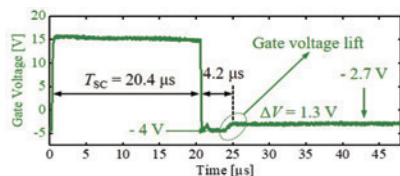
ている。また Al 電極の温度が融点 933 K を超えているという計算結果と前述の EDX によるクラック内から Al が検出されたという事実から、破壊メカニズムは以下になると考えられる。

i) $V_{dd} = 400 \text{ V}$ の低印加電圧にて SiC-MOSFET 負荷短絡が発生すると、大電流導通により素子内温度が上昇する。しかしながら SiC は熱暴走するほどの高温には至らないが表面の Al 電極は溶融する。

ii) 上記 i) の温度上昇で、SiC-MOSFET を構成

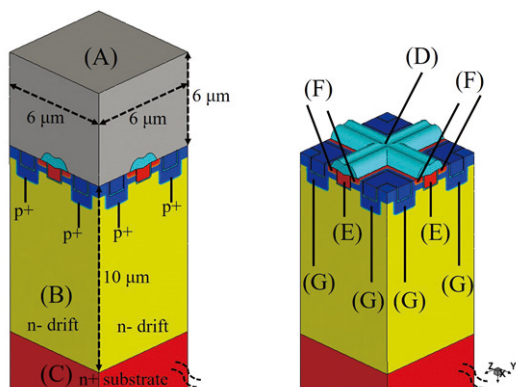


(a) ドレイン電流、電圧



(b) ゲート電圧

図 10. SiC トレンチ MOSFET (四角形セル) 負荷短絡実測波形@ $V_{dd} = 400$ V, (a) ドレイン電流、電圧、(b) ゲート電圧



(a) Al電極あり

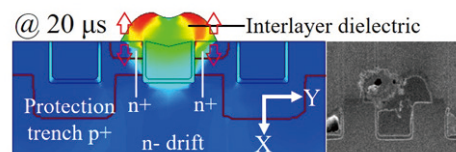
(b) Al電極除去

図 11. SiC トレンチ MOSFET の 3 次元 TCAD モデル (a) Al 電極あり, (b) Al 電極除

する各種材料の膨張係数の違いにより厚い SiO_2 層間絶縁膜と Al 電極界面に 1.5 GPa 程度の大きな熱応力が発生する。これにより SiO_2 層間絶縁膜にクラックが発生する。

iii) 溶融 Al が上記クラックに浸透、その結果ゲート・ソース電極間がショートし破壊に至る。

上記メカニズムで MOSFET が破壊するため、素子破壊後のゲート・ドレイン間ならびにソース・ドレイン間は無傷であり、その結果前述のようにゲート・ドレイン間、ソース・ドレイン間の抵抗は無限大を保っていたのである。



(a) 応力分布
計算結果

(b) 破壊箇所
断面 SEM 像

図 12. 応力分布計算結果と実際の素子破壊断面 SEM 像との比較

(3) 3 次元 TCAD シミュレーションを用いた負荷短絡破壊メカニズムの解析

図 9 に評価に用いた最新 SiC トレンチ MOSFET のセル断面構造図を示す。素子耐圧は (2) と同様 1200 V のものを評価した。なお本評価素子は、奥行方向のセル配置が同一ではない四角形セルを採用している。そのため、本素子を TCAD シミュレーションで計算する場合は 3 次元解析が必要となる。そこで (2) で用いた方法を 3 次元に拡張し、 $V_{dd} = 400$ V での負荷短絡破壊メカニズムを解析した。

図 10 に $V_{dd} = 400$ V での SiC-MOSFET 負荷短絡時の実測波形を示す。(2) の場合と同様ドレイン I_d 波形は正常にオフしており、一方ゲート電圧 V_{gs} はゲートオフ後約 2 μsec 経過したのち -5 V から 0 V 近くに立ち上がっている。このことからゲート・ソース間が短絡し素子が破壊していることがわかる。またその破壊痕は光学顕微鏡では確認できないほど小さいことから OBIRCH 法と FIB-SEM を用い破壊箇所を解析した結果、 SiO_2 層間絶縁膜に大きな亀裂が生じていることが確認した。そこで、図 11 に示すように 3 次元 TCAD シミュレーション用に SiC-MOSFET をモデル化、 $V_{dd} = 400$ V で負荷短絡特性を計算した結果、3 次元シミュレーションにおいても実測結果とほぼ同等の電流波形を得ることができた。そして $t = 20 \mu\text{sec}$ での応力分布を計算し実際の素子破壊箇所と比較した結果、(2) の場合と同様よい一致を示した (図 12 参照)。この結果、3 次元解析が必要な四角形セル形状を有した SiC-MOSFET においても、電気-熱-応力連成 TCAD シミュレーションでの素子破壊メカニズムの正確な解析が可能となった。

以上、低印加電圧時の SiC-MOSFET 負荷短絡破壊メカニズムに関し、その独特な破壊メカニズムを明らかにすることができた。これにより低損失で高破壊耐量特性を同時に実現可能な SiC トレンチ MOSFET の開発に大きな道筋をつけることができた。

<論文>

1. K. Yao, H. Yano, and N. Iwamuro, "Investigations of short-circuit failure in double trench SiC MOSFETs through three-dimensional electro-thermal-mechanical stress analysis," *Microelectronics Reliability*, Vol. 122, pp. 1148/ 1-10, 2021, DOI: [10.1016/j.microrel.2021.1148](https://doi.org/10.1016/j.microrel.2021.1148).
2. Hiroki Sakata, Dai Okamoto, Mitsuru Sometani, Mitsuo Okamoto, Hirohisa Hirai, Shinsuke Harada, Tetsuo Hatakeyama, Hiroshi Yano, and Noriyuki Iwamuro, "Accurate determination of threshold voltage shift during negative gate bias stress in SiC MOSFETs by fast on-the-fly method," *Japan ese Journal of Applied Physics*, vol.60, pp. 0690 1/1-4, 2021, DOI: [10.3588/134-06/abff38](https://doi.org/10.3588/134-06/abff38).
3. C. Huang, J. Zhang, T. Mannen and T. Isobe, "Efficiency improvement with off-time discrete control for GaN-based MHz-operated discontinuous current mode grid-tied inverter," in *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 57, no. 5, pp. 5108-5116 Sept.-Oct. 2021, DOI: [10.1109/TIA.2021.3093254](https://doi.org/10.1109/TIA.2021.3093254).
4. K. Itoh, R. Barrera-Cardenas, M. Ishigaki, T. Sugiyama, T. Isobe, and H. Tadano, "Analysis and Design of a Single-Stage Isolated DC/AC Converter for a High-Power-Density Onboard AC Inverter," *IEEE Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 1, pp. 0-3, DOI: [10.1002/tee.2394](https://doi.org/10.1002/tee.2394).
5. K. Yao, H. Yano and N. Iwamuro, "Impact of Negative Gate Bias and Inductive Load on the Single-Pulse Avalanche Capability of 1200-V SiC Trench MOSFETs," in *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 69, no. 2, pp. 87-93, Feb. 2022, doi: [10.1109/TED.2021.3133201](https://doi.org/10.1109/TED.2021.3133201).
6. C. Zhang, T. Isobe, J. A. Suul, T. Dragičević and M. Molinas, "Parametric Stability Assessment of Single-Phase Grid-Tied VSCs Using Peak and Average DC Voltage Control," in *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 69, no. 3, pp. 2904-2915, March 2022, DOI: [10.1109/TIE.2021.3085511](https://doi.org/10.1109/TIE.2021.3085511).
7. M. Li, R. Iijima, T. Mannen, T. Isobe and H. Tadano, "New Modulation for Z-Source Inverters With Optimized Arrangement of Shoot-Through State for Inductor Volume Reduction," in *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 37, no. 3, pp. 2573-2582, March 2022, DOI: [10.1109/TPEL.2021.3109621](https://doi.org/10.1109/TPEL.2021.3109621).
8. H. Xu, H. Kamada, S. Nomura, H. Chikaraishi, H. Tsutsui and T. Isobe, "A Simple Calculation Method for Center Magnetic Flux Density of a Magnetic Core Electromagnet With a Wide Air Gap," in *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 32, no. 6 pp. 1-6, Sept. 2022, DOI: [10.1109/TASC.2022.3158350](https://doi.org/10.1109/TASC.2022.3158350).
9. H. Xu, S. Nomura, T. Isobe and H. Kamada, "Feasibility Study on a Real-Scale High-Frequency Electromagnets for Magnetic Hyperthermia Base on a Magnetic Scaling Law," in *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, DOI: [10.1109/TASC.2022.3168888](https://doi.org/10.1109/TASC.2022.3168888).
10. 許 航, 野村 新一, 磯部 高範, 力石 浩孝, 筒井 広明, "広いエアギャップがある磁心電磁石の自己インダクタンス概算法," "電気学会論文誌D (産業応用部門誌)", vol. 141, no. 11, pp. 912-920, 2021, DOI: [10.1541/ieejias.141.912](https://doi.org/10.1541/ieejias.141.912).
11. H. Zhang, T. Isobe, "An Improved Charge-Based Method Extended to Estimating Appropriate Dead Time for Zero-Voltage-Switching Analysis in Dual-Active-Bridge Converter," in *Energies*, vol. 15, issue. 2, 61, March 2022, DOI: [10.3390/en1502061](https://doi.org/10.3390/en1502061).

<著書>

1. 岩室 憲幸監修, "次世代パワー半導体の開発動向と応用展開", シーエムシー出版, 2021年8月. 第1章 1. パワー半導体の現状・課題・展望 (執筆: 岩室憲幸), 第2章 1. SiC 半導体 (執筆: 矢野裕司), 第3章 6 次世代パワーデバイスをを用いた電力変換器のための回路方式と考え方 (執筆: 磯部高範).

<総説・解説>

1. 岩室 憲幸, “自動車電動化へ向けた SiC/GaN パワーデバイスの最新開発状況と課題”, 月刊車載テクノロジー, 9月号, 技術情報協会.
2. Noriyuki Iwamuro, “Power ICs Shape Up to Meet Emerging Automobile Trends,” ASIA Electronics Industry, Vol. 26, No.303, pp.28-29, Dec., 2021.
3. 岩室 憲幸, “SiC・GaN パワー半導体の技術動向と応用展開,” 工業材料 2022 冬号, 第70巻, 第1号, pp.2~7, (令和4年2月1日発行), 日刊工業新聞社.

<学会発表>

国際会議

1. K. Matsui, R. Aiba, M. Baba, S. Harada, H. Yano, and N. Iwamuro, “Comprehensive Study on Electrical Characteristics in 1.2 kV SiC SBD-integrated Trench and Planar MOSFETs” in *Proc. of Int. Symp. Power & Microelectronic ICs (ISPSMC)*, pp. 215-218, 2021.
2. K. Yao, H. Yano, and N. Iwamuro, “Investigations of UIS Failure Mechanism in 1.2 kV Trench SiC MOSFETs Using Electro-Thermal-Mechanical Stress Analysis” in *Proc. of Int. Symp. Power & Microelectronic ICs (ISPSMC)*, pp. 115-118, 2021.
3. S. Todaka, K. Matsui, R. Aiba, M. Baba, S. Harada, H. Yano, and N. Iwamuro, “Experimental and Numerical Demonstration of Superior RBSOAs in 1.2kV SiC Trench and SBD-integrated Trench MOSFETs” in *Proc. of Int. Symp. Power & Microelectronic ICs (ISPSMC)*, pp. 219-222, 2021.
4. C. Huang, T. Mannen and T. Isobe, “Improved Off-Time Discrete Control for DCM Grid-Tied Inverter with Accurate Average Current Model and considering Nonlinear Parasitic Capacitance,” *IEEE ENERGY CONVERSION CONGRESS (ECCE)*, Oct, 2021.
5. S. Miyahara, T. Mannen and T. Isobe, A. Niwa, H. Hironori “Development of an output characteristics measuring platform for high voltage and large current of power devices and calculation of switching waveforms utilizing the measured values,” *IEEE*

ENERGY CONVERSION CONGRESS (ECCE), Nov, 2021.

6. R. Shimada, C. Huang, T. Mannen and T. Isobe, “Unipolar/Bipolar Mixed Modulation for Discontinuous Current Mode Single-phase Grid-tied Inverter with Off-time Discrete Control,” *IEEE ENERGY CONVERSION CONGRESS (ECCE)*, Nov, 2021.
7. C. Lou, T. Mannen and T. Isobe, “Charging Current Control for Capacitor Discharge Type Pulse Voltage Generator by Using Partial Rated Converter,” *IEEE ENERGY CONVERSION CONGRESS (ECCE)*, Nov, 2021.

国内会議

1. 宮原 駿, 萬年智介, 磯部高範, “パワーデバイスの高電圧・大電流域における出力特性測定装置の開発とその測定値を活用したスイッチング波形算出”, 電気学会産業応用部門大会, 長岡, 2021年8月26日
2. 澤田高志, 只野 博, 塩崎宏司, 磯部高範 “GaN パワーデバイス搭載インバータ基板のバスバー冷却構造による高放熱性とゲートインダクタンス低減”, 電気学会産業応用部門大会, 長岡, 2021年8月26日
3. 只野 博, 澤田高志, 塩崎宏司, 磯部高範 “p-GaN ゲート横型トランジスタの短絡耐量評価”, 電気学会産業応用部門大会, 長岡, 2021年8月26日
4. Huang Cheng, 萬年智介, 磯部高範, “離散型オフタイム制御を用いた DCM 系統連系インバータのセンサレス電流制御における軽負荷時電流歪みの低減”, 半導体電力変換/自動車合同研究会, 川越, 2021年9月17日
5. 上杉俊太郎, 萬年智介, 磯部高範, “磁気結合インダクタを利用したインターリーブ方式電流不連続モード系統連系インバータの実機検証”, 半導体電力変換/自動車合同研究会, 川越, 2021年9月17日
6. 森海斗, 亀和田亮, 岩室憲幸, 矢野裕司, 「4H-SiC ショットキーpn ダイオードの最適設計検討と動作解析」, 先進パワー半導体分科会 第8回講演会, 2021年12月9日~12月10日
7. 西城智哉, 岩室憲幸, 矢野裕司, “モノリシック相補型電力変換器に向けた 4H-SiC RESURF p-MOSFET の最適設計の検討”, 先進パワー半導体分科会 第8回講演会, 2021年12月9日
8. 坂田大輝, 岡本大, 染谷満, 平井悠久, 岡本光央, 原田信介, 畠山哲夫, 矢野 裕司, 岩室 憲幸, 「改良高速 On-the-fly 法による SiC MOSFET の NBTI 評価」, 先進パワー半導体分科会 第8回講演会, 2021年12月9日~12月10日.

9. Huang Cheng, 萬年智介, 磯部高範, “離散型オフタイム制御を用いた ZVS 可能な DCM インバータの高効率化に向けた電流リップルの低減法”, 電力技術・電力系統技術・半導体電力変換合同研究会, 壱岐, 2022 年 3 月 10 日～11 日
10. 秋葉淳宏, 矢野裕司, 「3 レベルチャージポンピング法を用いた SiC MOSFET の界面欠陥分布の検討」, 第 6 回応用物理学会春季学術講演会, 2022 年 3 月 22～26 日
11. 森海斗, 亀和田亮, 岩室憲幸, 矢野裕司, 「4H-SiC ショットキーpn ダイオードの導電機構解析」, 第 6 回応用物理学会春季学術講演会, 2022 年 3 月 22～26 日
12. 高橋光希, 柏佳介, 松井ケビン, 矢野裕司, 岩室憲幸, 「TCAD シミュレーションを用いた 1.2kV SBD 内蔵 SiC MOSFET の電気特性解析」, 令和 4 年度電気学会全国大会, 2022 年 3 月 21 日～23 日
13. 姚 凱倫, “熱応力解析を考慮した SiC-MOSFET 破壊メカニズムの研究”, (公)自動車技術会 第 8 回車載用パワーエレクトロニクス技術部門委員会, 2021 年 9 月 30 日.
14. 岩室 憲幸, “Si パワー半導体の最新技術と技術課題”, (公)精密工学会 プラナリゼーション CMP とその応用技術専門委員会, 第 193 回研究会, 2021 年 10 月 8 日.
15. 岩室 憲幸, “パワーデバイスの最新動向”, Advanced Metallization Conference 2021, Asia Session (ADMETA plus 2021), 30 回記念講演, 2021 年 10 月 13 日.

櫻井岳暁

<研究成果>

当研究室ではワイドギャップ半導体素子や光エネルギー変換デバイスの電気光学特性の評価、欠陥準位の解析を行い、デバイスの特性改善を目標に研究を進めている。2021 年度は以下の主要な研究成果を得た。

【 1 】窒素イオン注入ダイヤモンドショットキー接合における欠陥準位評価

ダイヤモンド結晶試料における窒素-空孔欠陥 (NV 中心) は、電子の捕獲準位として働き、室温でも長時間スピン状態を保持できる特徴がある。このため、単一の NV 中心が有するスピン状態を観測でき、これを高感度センサー等に活用しようと研究開発が活発化している。当研究室では NV 中心の捕獲電子の状態をバイアス電圧により制御することを試みている。今年度は欠陥準位の電気・光学応答を光過渡電流ならびに光過渡容量計測により解析した。

窒素を表面から 100 nm の深さにイオン注入した p 型ダイヤモンドショットキー接合の光過渡容量スペクトルを図 1 に示す。これより、窒素を注入した試料では 1.2 eV と 2.2 eV を閾値とした二種類の欠陥準位に対応する応答を確認した。このうち 2.2 eV の欠陥準位応答は NV 中心によるものだが、1.2 eV の準位の起源は複数の候補が存在する。続いて、1.2 eV の欠陥が応答する 700 nm と 2.2 eV の欠陥が応答する 500 nm の二種類の単色光に対する光電流応答を図 2、光容量応答を図 3 に示す。700 nm の単色光に対しては照射開始時 ($t = 0$ s) に光電流のオーバーシュートが見られ、同時に電気容量が急峻に変化する様子が観察された。一方、500 nm の単色光については、光電流が一定水準まで増加したもののオーバーシュートは見られなかった。また、電気容量変化はゆっくりと変化した。この現象は、励起電子の捕獲のメカニズムが 1.2 eV と 2.2 eV の欠陥で異なることを示唆している。

図 4 に欠陥準位の光電流応答モデルを示す。NV 中心の応答に対応する 2.2 eV よりエネルギーの大きな入射光については二段階励起により光電流の生じることが報告されている。この時、二段階励起後は窒素空孔中心の電荷が NV-

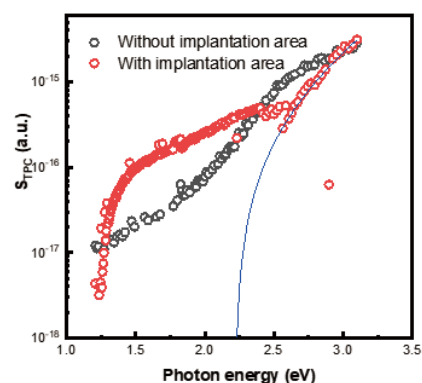


図 1. 光過渡容量スペクトル

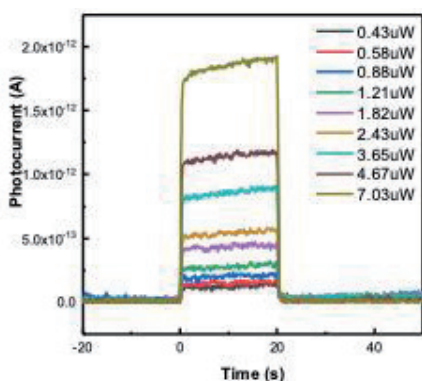
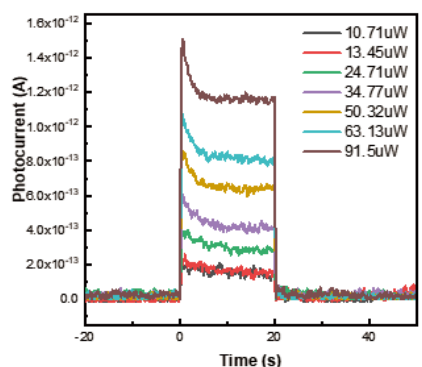


図 2. 光電流応答 (上 700 nm, 下 500 nm, 0 秒が光照射開始時間)

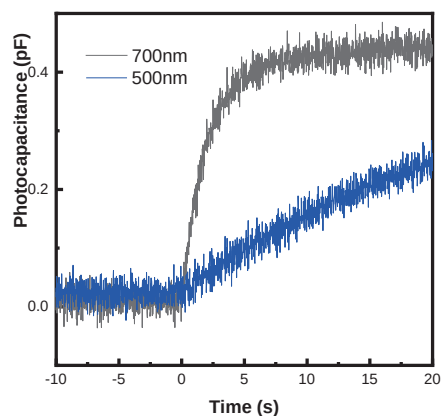


図 3. 光容量応答 (黒 700 nm, 青 500 nm)

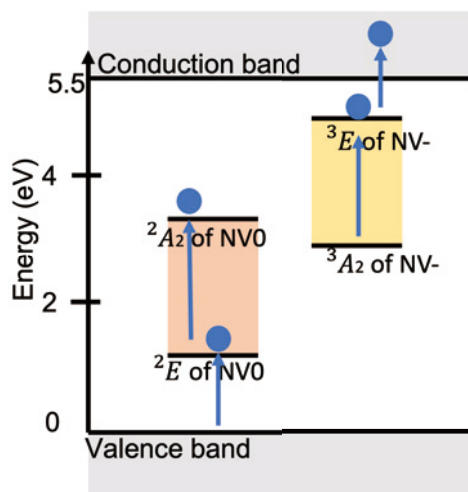


図 4. NV 中心の二段階励起モデル。価電子帯から伝導帯に電子を励起する際、NV-を経て NV⁰に戻る。

を経て NV⁰に戻るため、500 nm 光照射前後で欠陥の荷電状態は変わらない。よって、空乏層内の電荷分布は一定である。これに対し、700 nm 光照射後には欠陥への捕獲電子により負に帯電し、電気容量が変化した。以上のように、欠陥の荷電状態変化に入射光波長依存性のあることが判明し、1.2 eV と 2.2 eV の欠陥準位が異なる起源であることが明らかになった。欠陥種の同定、ならびに秒単位で起こる荷電状態変化の原因追求は今後解決すべき課題である。

【 2 】BiVO₄ 光触媒薄膜のスパッタリング製膜と物性評価

太陽光を利用した水分解反応は、クリーンな水素を得る上で重要な研究開発テーマである。この一つのアプローチとして、光触媒薄膜を用いた水分解光電極デバイスに注目が集まっている。我々は、二段階励起型の Z スキーム光電極系において酸素発生光電極で有望な BiVO₄ 薄膜を、シンプルな製造法で大面積化が容易な RF スパッタ法を用いて製膜する研究に取り組んでいる。前年度までにスパッタ BiVO₄ 薄膜の製膜プロセスを確立し、光電流としては 1.5 mA/cm² 程度(1.23 V vs. RHE : 量子効率 20% 程度)流れる試料を作成可能になった。今年度は、BiVO₄ 薄膜成長時における自己フラックス効果について理解を深めた。

BiVO₄ の製膜については、Bi₂O₃:V₂O₅ = 1:2 の

仕込み量で作製したターゲットを投入電力 30W でスパッタ成膜し、膜厚 100-300 nm の試料を作製した。この製膜過程において、スパッタガスである酸素分圧によって膜組成が大きく変動した。酸素分圧 (Ar に混入する酸素ガス比率) 5-10%は Bi₄V₂O₁₁ (Bi₂O₃:V₂O₅=1:2)、15%は BiVO₄ (Bi₂O₃:V₂O₅=1:1)、25%以上は BiVO₄に V₂O₅が混入する (図 5-6)。これは基板に到達後揮発しやすい V₂O₅ の取り込み量が、製膜過程の酸素環境により変動することを示唆している。一方、この試料を光アノード電極に活用した場合、V₂O₅ 析出条件で製膜した試料 (25%酸素下で作製) の方が化学量論組成を保った BiVO₄ 膜 (15%酸素下で作製) より光電流が多く流れた (図 7)。なお、V₂O₅ 析出条件で作製した試料の方が結晶性に優れ、かつ蛍光寿命の長くなる傾向が明らかになった (図 8)。

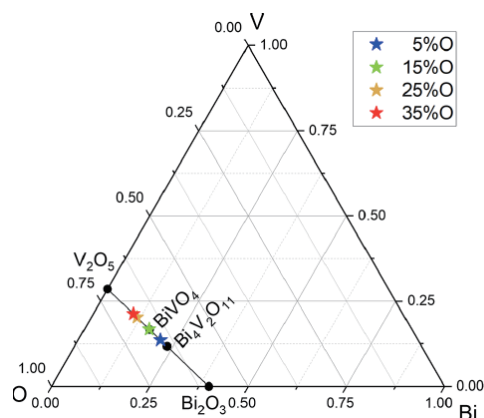


図 5. Bi₂O₃-V₂O₅ 系三元系状態図 (抜粋)

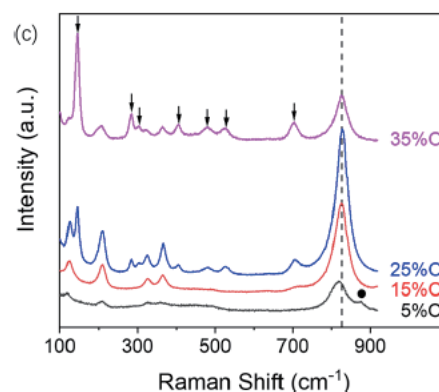


図 6 ラマン計測 (矢印が V₂O₅)

これより、析出した V_2O_5 は自己フラックスとして結晶品質の改善に寄与することが明らかになった。 V_2O_5 は製膜温度に程近い 640°C で液相になることが知られており、かつ Bi_2O_3 と V_2O_5 を原料にした固相反応でも BiVO_4 が成長成長する。 $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 界面では再結合はほとんど起きないことから、若干析出する 25%酸素分圧で作製した試料が最も高い効率を示すことが判明した。

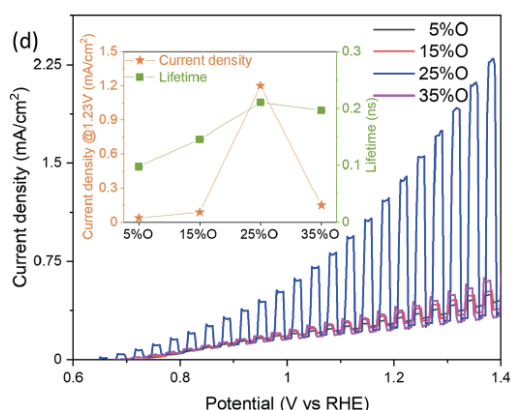


図 7. 光電流-電圧特性

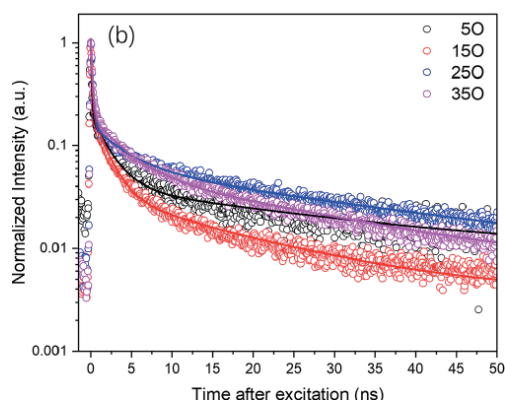


図 8. 蛍光寿命

<論文>

- "Effects of incorporation of Ag into a kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film on its photoelectrochemical properties for water reduction" Shigeru Ikeda, Thi Hiep Nguyen, Riku Okamoto, Mikas Remeika, Imane Abdellaoui, Muhammad M Islam, Takashi Harada, Ryu Abe, Takeaki Sakurai, Physical Chemistry Chemical Physics, **24**, 46, 2022.
- "Analysis of the combined effect of long-term heat light soaking and KF/NaF post-deposition treatment on the open-circuit voltage loss in CIGS solar cell" Hamidou Tangara, Yulu He, Muhammad Monirul Islam, Shogo Ishizuka, Takeaki Sakurai, Japanese Journal of Applied Physics, **61**, SC1050, 2022.
- "Optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in vertical diamond Schottky diodes" Y. He, I. Abdellaoui, M. Abdel-Shakour, T. Chowdhury, M. Kamarudin, A. Nogueira, Q. Shen, S. Hayase, A. Islam, T. Sakurai, Japanese Journal of Applied Physics, **61**, SC106, 2022.
- "Study of Structural and Optical Properties of Electrodeposited Silicon Films on Graphite Substrates" Muhammad Monirul Islam, Hajer Said, Ahmed Hichem Hamzaoui, Adel Mnif, Takeaki Sakurai, Naoki Fukata, Katsuhiro Akimoto, Nanomaterials, **12**, 38, 2022.
- "High power factor in epitaxial Mg_2Sn thin films via Ga doping" Mariana SL Lima, Takashi Aizawa, Isao Ohkubo, Takahiro Baba, Takeaki Sakurai, Takao Mori, Applied Physics Letters, **119**, 254101, 2021.
- "Optical and Electrical Transport Evaluations of n-Type Iron Pyrite Single Crystals" S Uchiyama, R Sato, R Katsube, MM Islam, H Adachi, T Sakurai, Y Nose, Y Ishikawa, ACS omega **6**, 31358-3136, 2021.
- "Effect of the double grading on the internal electric field and on the carrier collection in CIGS solar cells" Alban Lafuente-Sampietro, Katsuhisa Yoshida, Shenghao Wang, Shogo Ishizuka, Hajime Shibata, Nobuyuki Sano, Katsuhiro Akimoto, Takeaki Sakurai, Solar Energy Materials and Solar Cells, **223**, 11098, 2021.
- "Study of defect properties and recombination mechanism in rubidium treated $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells" Hamidou Tangara, Setareh Zahedi-Azad, Jennifer Not, Jakob Schick, Alban Lafuente-Sampietro, Muhammad Monirul Islam, Roland Scheer, Takeaki Sakurai, Journal of Applied Physics, **129**, 183108, 2021.
- Effect of Radio-Frequency Power on the Composition of BiVO_4 Thin-Film Photoanodes Sputtered from a Single Target" Jiaqi Liu, Kazuya Tajima, Imane Abdellaoui,

- Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai, *Energies* **14**, 2122, 2021.
10. "Physical and chemical aspects at the interface and in the bulk of CuInSe 2-based thin-film photovoltaics" Shogo Ishizuka, Jiro Nishinaga, Kosuke Beppu, Tsuyoshi Maeda, Fuuka Aoyagi, Takahiro Wada, Akira Yamada, Jakapan Chantana, Takahito Nishimura, Takashi Minemoto, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai, Norio Terada, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24**, 128- 1285, 2022.
 11. "Fabrication of highly lattice mismatched AlInSb diodes on GaAs substrates for thermophotovoltaic cells" Hiromi Fujita, Daiki Yasuda, Osamu Morohara, Yoshiaki Sakurai, Hirotaka Geka, Atsushi Inakazu, Tatsuya Nakao, Takeshi Yamauchi, Masaru Suzuki, Naohiro Kuze, Takeaki Sakurai, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **55**, 175102, 2022.
 12. "Crystalline boron monosulfide nanosheets with tunable bandgaps" Haruki Kusaka, Ryota Ishibiki, Masayuki Toyoda, Takeshi Fujita, Tomoharu Tokunaga, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Kyosuke Matsushita, Keisuke Miyazaki, Linghui Li, Satish Laxman Shinde, Mariana SL Lima, Takeaki Sakurai, Eiji Nishibori, Takuya Masuda, Koji Horiba, Kenji Watanabe, Susumu Saito, Masahiro Miyauchi, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Takahiro Kondo, *Journal of Materials Chemistry A* **9** **28**, 1-28, 2021.
 3. (Oral) "Optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in vertical diamond Schottky diodes" Y. He, I. Abdellaoui, M. Abdel-Shakour, T. Chowdhury, M. Kamarudin, A. Nogueira, Q. Shen, S. Hayase, A. Islam, T. Sakurai, *International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021)*, online, Sep 27-30, 2021.

国内会議

1. (招待講演) "物理からみた光触媒材料と動向" 櫻井 岳暁、Islam Muhammad M.、池田 茂、第 9 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022 年 3 月 22 日-25 日。
2. "Investigation of Deep-level Defects in β -Ga₂O₃ (001) Schottky Barrier Diode by Transient Photocapacitance Spectroscopy" Fenfen Fenda Florena, Aboulaye Traore, Takeaki Sakurai, 第 9 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022 年 3 月 22 日-25 日。
3. "Impact of q asi-fermi level splitting and sub-bandgap absorptivity on the Voc loss in CIGS solar cells"、Hamidou Tangara, Yulu He, Muhammad Monirul Islam, Shogo Ishizuka, Takeaki Sakurai 第 9 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022 年 3 月 22 日-25 日。
- 4 "Electronic structure of the Bi₂WO₆ (001) surface by ARPES", Liu Jiaqi, Kenichi Ozawa, Kazuya Tajima, Namiki Uezono, Muhammad Monirul Islam, Kazuhiko Mase, Takeaki Sakurai 第 9 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022 年 3 月 22 日-25 日。
5. "Study of transition process of NV charge state in diamond Schottky barrier diode by transient photocurrent and photocapacitance" Junjie Guo, Aboulaye Traore, Toshiharu Makino, Masahiko Ogura, Muhammad Hafiz Bin Abu Bakar, Etienne Gheeraert, Satoshi Yamasaki, Takeaki Sakurai 第 9 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022 年 3 月 22 日-25 日
- 6 "スパッタリング法による正方晶ジルコン型 BiVO₄ 光電極の作製" 上園 波輝、カキ リュウ、シユクル ゴフロブ、イスラム ムハマド モニルル、

<学会発表>

国際会議

1. (Invite)"Recombination analysis for highly efficient chalcogenide based solar cells." Takeaki SAKURAI, Hamidou TANGARA, Muhmmad MONIRUL ISLAM, Tunisian-Japan Symposium 2020 (TJS2020) on line March 13, 2022.
2. (Oral) " Impact of long term heat light soaking on open circuit voltage loss in KF/NaF-treated CIGS solar cells" Hamidou Tangara, Yulu He, Muhammad Monirul Islam, Shogo Ishizuka, Takeaki Sakurai, 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021), online, Sep 6 9, 2021.

池田 茂、櫻井 岳暁、第 9 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022 年 3 月 22 日-25 日

7. “Analysis of recombination mechanisms in KF-treated CIGS solar cells: Case of long-term Heat Light Soaking (HLS)” Hamidou Tangara、Yulu He、Muhammad Monirul Islam、Shogo Ishizuka、Takeaki Sakurai、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021 年 9 月 9 日-12 日.
8. "Facile control of V/Bi ratio in bismuth vanadate films by oxygen pressure in sputtering for enhanced photoelectrochemical performance" Liu Jiaqi、Namiki Uezono、Sachin A. Pawar、Muhammad Monirul Islam、Shigeru Ikeda、Takeaki Sakurai 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021 年 9 月 9 日-12 日.
9. “Optical Detected Magnetic Resonance of Nitrogen-Vacancy Centers Generated by Ion-Implantation in Vertical Diamond Schottky Diode” MuhammadHafiz bin AbuBakar、Aboulaye Traore、Junjie Guo、Toshiharu Makino、Masahiko Ogura、Satoshi Yamasaki、Takeaki Sakurai 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021 年 9 月 9 日-12 日.

佐々木正洋

<研究成果>

当研究室では、表面科学の視点から、電子放出源材料、有機・無機半導体結晶に関わる基礎物性、基礎過程の計測と制御を中心とした研究を進めている。分子における電子状態の実空間での軌道形状は、分子間の反応、電子輸送の特性を理解する上で重要な情報を提供する。2021年度は、半導体有機分子の軌道の実空間での可視化に関連して大きな進展があった。

【1】picene 単一配向膜の光電子運動量マッピングと実空間での軌道の可視化

有機エレクトロニクスデバイスを構成する半導体有機材料の物性把握においては(1)構造の規定されたモデル材料を作製し、(2)その試料において無擾乱計測により真の電子物性を計測することが重要である。本研究では、単結晶 Ag(110)表面上に picene を堆積させることにより分子が高い配向性で配列する多層膜を形成した。その試料に対し、分子研 UVSOR BL6U にて角度分解光電子分光を実施することで、紫外線光電子分光(UPS)、及び光電子運動量マップ(PMM)を計測した。UPS スペクトルから HOMO、HOMO-1、HOMO-2 を特定できたが、これらは近接しており、明確に分離することは困難であった。PMM は、実空間での軌道のフーリエ変換に類似した関係になっていることが知られている。これを活用し、取得した PMM データに対して、適切なバックグラウンドの処理を行った上で、実空間での軌道形状を再構築させた。これによって、HOMO、HOMO-1、HOMO-2 を分離して実空間での軌道形状を再現することができた。得られた結果は、孤立状態の picene の分子軌道を用いたシミュレーションを用いて再現できたことから多層膜での電子状態が大きく変調を受けていないことが明らかになった。有機半導体膜での電子の輸送過程を理解する上で重要な情報となる。

【2】フラーレン分子に形成される超原子分子軌道の走査トンネル顕微鏡(STM)と電界放出顕微鏡(FEM)を用いた実空間での軌道の可視化

(1) STM を用いた実空間計測

対称性の高い C₆₀ 等のフラーレン分子は、超原子分子軌道(分子があたかも原子核となり周りに形成する原子軌道に類似した軌道、superatom molecular orbital; SAMO)を形成することが知られている。この準位は、幾何的に大きな軌道を有し、有機分子膜において、新たな電子輸送の経路になり得るということで注目されている。通常、これらは非占有準位となっているが、STM を用いることにより実空間で可視化することが可能であり、実際に STM を用いて観測されている。ただし、この準位は、一般にエネルギー位置が高く、このままで、実際に電子輸送に活用することは困難である。Li を内包することにより SAMO 軌道のエネルギーが低くなることが予想されていたが、最近になり、精密に制御された条件下で C₆₀ 分子内に Li イオンを導入することで、Li 内包 C₆₀ 分子(Li@C₆₀)を大量に合成することが可能となった。本研究では、Cu(111)基板上に Li@C₆₀ 単分子層を形成し、STM を用いて、詳細にその電子軌道を計測した。実空間像として、いくつかの SAMO 軌道が観測されたが、p_z-SAMO 軌道において、電子状態が表面全体に非局在化していることが明らかになった。これは、SAMO 軌道を電子輸送に活用するための第 1 歩であり、これを契機として関連する研究が活性化することが期待される。

(2) FEM を用いた実空間、実時間計測

先端を尖鋭化した電界放出電子源から放出される電子のパターンの形成は、先端状態を拡大投影されることから電界放出顕微鏡(FEM)と称せられ、電子源先端表面上のフェセット形成、仕事関数分布の実空間での計測法として用いられてきた。一方、この先端に分子を吸着した際に、分子の形状に対応すると予想されるパターンが計測されることがあったが、その機構は十分に検討されてこなかった。我々は、最近、先端に C₆₀ 分子を吸着させたところ、水素原子の軌道に類似した SAMO 軌道が明瞭に観測できることを明らかにした。これは、基体となった金属エミッタのフェルミ準位近傍の電子が

真空中に放出する際に、吸着分身の非占有準位を共鳴的に経由して放出されることにより、その軌道の実空間での形状がスクリーン上に投影されたものと見なすことができる。計測に際し、分子の幾何的配置、吸着位置の変化に対応し、実時間で像の対称性、角度、拡大率が連続して変化することを計測した。すなわち、FEM像が、先端に吸着している分子の軌道を実空間、実時間でスクリーン上に投影されたものであることを意味しており、表面の電子輸送過程、化学反応での過渡過程を実像、実時間で計測できる新たな計測法になりうるものと期待される。

<論文>

1. Yusuke Fukami, Masato Iwasawa, Masahiro Sasaki, Takuya Hosokai, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, Keiki Fukumoto, and Yoichi Yamada “Direct Observation of Photoexcited Electron Dynamics in Organic Solids Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence via Time-resolved Photoelectron Emission Microscopy”, *Adv. Optical Mater.* **9**, 210069 (2021).
2. Naoya Sumi, Artem V. Kuklin, Hiroshi Ueno, Hiroshi Okada, Tomoyuki Ogawa, Kazuhiko Kawachi, Yasuhiko Kasama, Masahiro Sasaki, Pavel V. Avramov, Hans Agren, Yoichi Yamada, “Direct Visualization of Nearly Free Electron States Formed by Superatom Molecular Orbitals in a Li@C₆₀ Monolayer”, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 7812–7817 (2021).
3. Masato Iwasawa, Shinnosuke Kobayashi, Masahiro Sasaki, Yuri Hasegawa, Hiroyuki Ishii, Fumihiko Matsui, Satoshi Kera and Yoichi Yamada, “Photoemission Tomography of a One-Dimensional Row Structure of a Flat-Lying Picene Multilayer on Ag(110)”, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, (6), 1512–1518 (2022).

<学会発表>

国内会議

1. 古澤 怜也、鶴田 諒平、佐々木 正洋、山田 洋一「C₆₀ 分子軌道を介した電界電子放出パターン形成機構の解明」2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 10p-N01 -2、オンライン、2021.9.10-13.
2. 鶴田 諒平、日向 雄介、古澤 怜也、佐々木 正洋、松永 宗一郎、山田 洋一「アモルファス炭素被覆による球面電子源の開発」2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 10p-N01 -3、オンライン、2021.9.10-13.
3. 村上 勝久、山田 洋一、根尾 陽一郎、鷹尾 祥典、佐々木 正洋、三村 秀典、長尾 昌善「Graphene/SiO₂/n-Si 積層構造からの高効率電子放出機構」2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 10p-N01 -10、オンライン、2021.9.10-13.
4. 山田 洋一、清水 好葉、鶴田 諒平、佐々木 正洋、北畠 大樹、河地 和彦、笠間 泰彦、美齊津 文典、上野 裕「Li@C₇₀ の超原子分子軌道(SAMO)の直接計測」2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 11p-N323-2、オンライン、2021.9.10-13.
5. 山田 洋一、岩澤 柁人、星野 亜門、佐々木 正洋、細貝 拓也「熱活性化遅延蛍光(TADF)分子 C₆₀ ZIPN 単分子層と酸素との反応」応用物理学会 2022 年第 9 回応用物理学会春季学術講演会 25a-E304-1、青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン、2022.3.22-26.
6. 清水 好葉、鶴田 諒平、佐々木 正洋、北畠 大樹、河地 和彦、笠間 泰彦、美齊津 文典、上野 裕、山田 洋一「Li@C₇₀ の超原子分子軌道(SAMO)の直接計測(2)」応用物理学会 2022 年第 9 回応用物理学会春季学術講演会 25a-F304-5、青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン、2022.3.22-26.
7. 村上 勝久、猪狩 朋也、長尾 昌善、佐々木 正洋、山田 洋一「Graphene/h-BN/n-Si 積層構造からの単色電子放出機構」応用物理学会 2022 年第 9 回応用物理学会春季学術講演会 26 -F308-8、青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン、2022.3.22-26.

梅田享英

<研究成果>

当研究室では、次世代パワーエレクトロニクスに必要なワイドバンドギャップ半導体の高性能化・実用化に向けた結晶欠陥・不純物評価を電子スピン共鳴 (ESR) 分光を中心に行っている。実デバイスを測ることができる電流検出 ESR (EDMR) 評価が最大の特徴となっているが、本年度はそのリニューアルのため EDMR 実験を停止していた。前年度は炭化ケイ素 (4H-SiC)、窒化ガリウム (GaN) を中心に報告したので、本年度はダイヤモンドに関する研究成果をまとめる。

【 1 】ダイヤモンドの P ドナー

ダイヤモンドはバンドギャップ 5.4eV の超ワイドバンドギャップ半導体であり、この種の半導体では例外的に *p* 型 (ボロンドープ)、*n* 型 (リンドープ) の伝導制御が可能である。しかし *n* 型の P ドーピングは一般的ではなく (限られた研究機関でのみ可能)、ダイヤモンドデバイス開発のボトルネックとなっている。調べてみると、ダイヤモンドの P ドナーの電子状態そのものが未解明であることが分かった。例えば、シリコンの P ドナーは T_d 対称、4H-SiC の P ドナーは C_{3v} 対称である。ダイヤモンドでは？ それすら確定していない。

シリコン、4H-SiC とともに P ドナーは ESR 分光によってよく調べられている。エネルギー準位に関しては赤外吸収分光で詳しく調べられている。そこで私達は P ドープダイヤモンドの ESR を測定した。試料は、産業技術総合研究所の牧野俊晴グループ作製の”A”と、物質・材料研究機構の小泉聡グループ作製の”B”の2種類である。P ドナーの ESR 信号は「NIMS1 センター」という名前で報告されているが (M. Katagiri *et al.*, Phys. Stat. Solidi A **203**, 3367 (2006))、以降は報告がなかった。私達は図 1 に示すように B では NIMS1 を確認したが (濃度も一致した)、同濃度ドーピングの A では検出できなかった。このようにダイヤモンドの P ドナーは見えたり見えなかったりする不思議な性質がある。

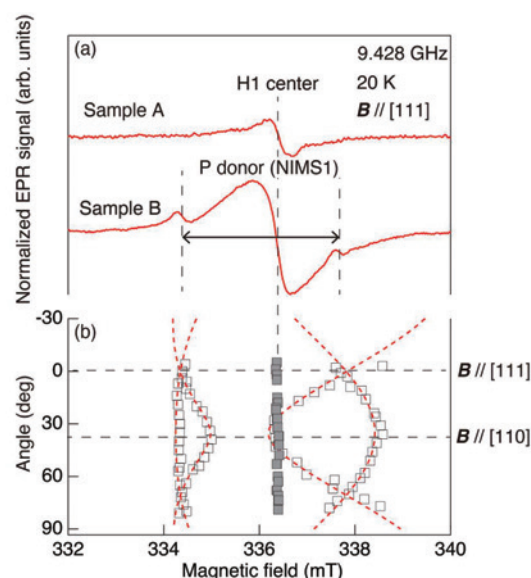


図 1 ダイヤモンドの P ドナーの ESR 測定 (C. Shinei *et al.*, Phys. Rev. Mater. **4**, 024603 (2020)より)。Sample A は AIST 作製の”自立”P ドープダイヤモンド結晶、Sample B は NIMS 作製の”薄膜”P ドープダイヤモンド結晶 (10 μ m 厚) である。”B”にだけ P ドナーの ESR 信号 (NIMS1) が見られた。

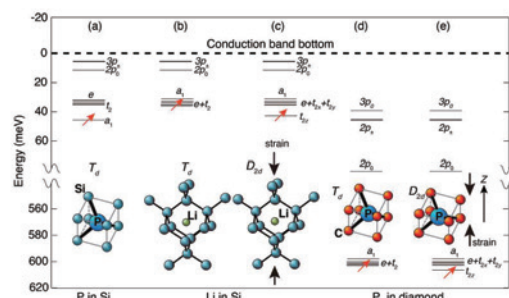


図 2 ダイヤモンドの P ドナーの電子状態の確定。シリコンの Li ドナーと似たような電子状態であることが分かった。

最終的に、このような P ドナーの性質が nearly degenerate ground state に起因することを私達が確定させた (図 2)。例えばシリコンの P ドナーは縮重のない「*a*₁ 状態」が基底となるため安定してスピンを観測することができるが (図 2(a))、ダイヤモンドでは二重縮重の「*e* 状態」と三重縮重の「*t* 状態」の混合状態が基底になっていて、電子スピンはこの 5 つの状態

のどれかに存在するために寿命が短くて見えなくなる (図 2(d))。しかし、結晶に強い応力を加えて縮重を解くと電子スピンの見えるようになる (図 2(e))。同じような現象がシリコンの Li ドナーでも見られ、シリコンの格子間型ドナー (図 2(b)(c)) とダイヤモンドの置換型ドナーとの間に共通点があることが分かった。

私達の結果は、私達の論文のあとに報告されたロシアの研究グループによる詳細な赤外吸収分光の結果とも一致していた。

【 2 】ダイヤモンドのボロン-空孔センター (BVセンター)

ダイヤモンドの点欠陥 (スピン欠陥) に関する研究成果をもう 1 つ紹介する。負に荷電したボロン-空孔センター (BV) を私達が発見し、その性質を明らかにした。

ボロン B は、ダイヤモンドでは窒素 N に並ぶありふれた不純物で、B ドープダイヤモンドも一般的に存在する。しかし B はアクセプタとして働くので、負荷電の BV センターはこれまで見出されていなかった。しかし理論的には BV センターは有名な「NV センター」 (図 3(a)) と同じスピン欠陥/量子ビットになると予想されており (図 3(c))、その発見が待たれていた。

そこで BV センターを探索すべく、B と N を同時ドーピングしたダイヤモンドを詳しく調べた。その結果、BV センターを発見・同定することに成功した (図 4)。観測された BV の基底状態および波動関数は予想通り NV と酷似しており、さらに NV と同じく「光誘起スピン分極」を示すことも分かった。スピン分極はスピンの初期化や読み出しに必要不可欠な性質で、図 3(b) の OV^0 センターはこれが備わっていないために量子ビットになり得なかった。

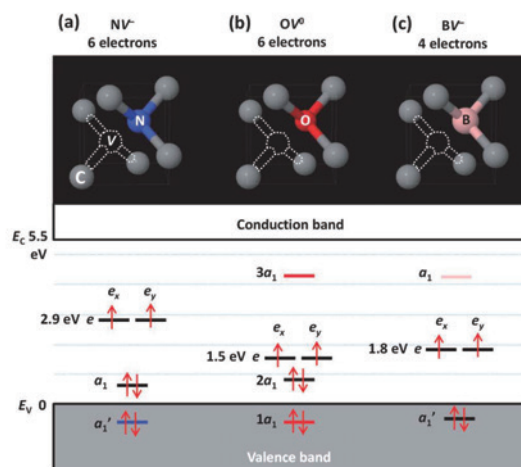


図 3 ダイヤモンドの NV センター型スピン欠陥 (文献 2 より)。負荷電の窒素-空孔センター (NV)、中性の酸素-空孔センター (OV^0)、負荷電のボロン-空孔センター (BV)。3 種類は同じ基底状態スピンをもつ。NV センターはスピン欠陥/量子ビットとして有名。 OV^0 センターはすでに発見され、BV は未発見だった。

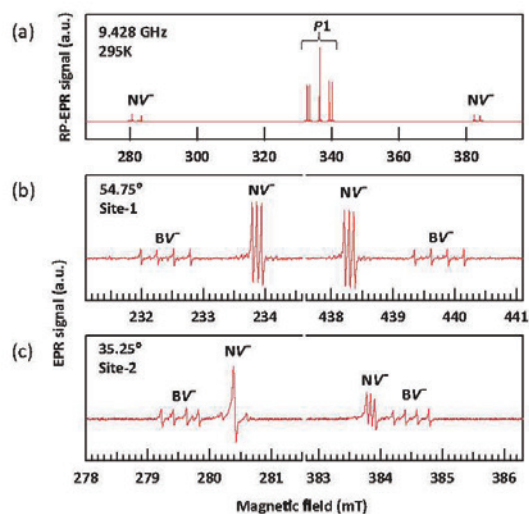


図 4 B・N 同時ドーピングダイヤモンドの BV センターの ESR (文献 2 より)。試料中には BV^- よりも高濃度で NV と P1 (N ドナー) が見られる。BV は NV と酷似した基底状態スピンを示す。スピン 1、 C_{3v} 対称、ゼロ磁場分裂 2913 MHz (NV は 2872 MHz)。

以上の有望な結果を基に、単一スピン検出ができる共焦点顕微鏡 (CFM) を使って BV^- 単一スピンの光検出に挑戦した。NV スピンの

研究で有名なドイツ Olm 大学 Jelezko 教授グループの極低温 CFM 装置を BV 用に改造して実験を行った (図 5)。実施したのは Jelezko グループの Petr Siyushev 博士である。BV が見られる試料の様々な箇所を丁寧に探索しても、BV スピンの発光を見出すことができなかった。逆に NV の発光は非常に強く観測された。なぜ同じように光誘起スピン分極を示す NV と BV が、片方は強く発光して、もう片方の発光が非常に弱いのかは明らかではない。その“分岐”はスピン欠陥の可能性を大きく左右する。今後、その物理的原因を第一原理計算グループとの連携によって明らかにしていこうと考えている。

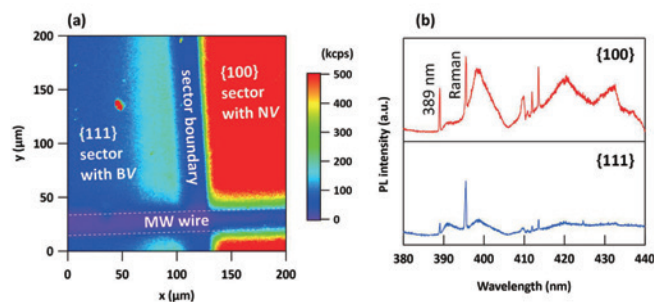


図 5 高解像焦点顕微鏡によるダイヤモンドの BV センターの光検出の試み (文献 2 より)。実験は 4K で行われた。窒素不純物の高濃度領域 ({100} セクター、赤色) では NV の発光が強く観測され、そのスピンの光検出 ESR も観測された。ボロンの高濃度領域 ({111} セクター、青色) では BV 由来の発光は観測されなかった。

この他にもシリコンパワーエレクトロニクスや、4H-SiC、GaN に関する研究も行っているが本年度は割愛する。

<論文>

1. Y. Abe, A. Chaen, M. Sometani, S. Harada, Y. Yamazaki, T. Ohshima, T. Umeda, “Electrical detection of TV2a-type silicon vacancy spin defect in 4H-SiC MOSFETs”, *Applied Physics Letters* 120, 0001 (5 pages) (2022).
2. T. Umeda, K. Watanabe, H. Hara, H. Sumiya, S. Onoda, A. Uedono, I. Chuprina, P. Siyushev, F. Jelezko, J.

Wrachtrup, J. Isoya, “Negatively charged boron vacancy center in diamond”, *Physical Review B* 105, 16201 (13 pages) (2022). (Editor’s suggestion)

3. S. Mizushima, T. Umeda, “Electron paramagnetic resonance study of silicon-28 single crystal for realization of the kilogram”, *Metrologia* 59 025005 (13 pages) (2022).

蓮沼 隆

<研究成果>

当研究室では、パワーデバイスとして実用化されている SiC-MOSFET の高移動度化を目指して SiO₂/SiC 界面に微量の Ba を導入するプロセスを評価してきた。熱酸化 SiO₂ 膜形成後に微量の BaO₂ 膜を堆積し、その後の熱処理によって Ba 原子が拡散し、界面に高濃度の混入領域が形成される。これによって従来の界面窒化処理によって得られる移動度を凌駕することや、界面電荷生成を抑制し閾値上昇を低減することがわかっている。また、窒化と Ba 導入をともに行うことによって更なる特性向上が実現されることも明らかにした¹。

Ba 導入によって界面や SiO₂ 表面ラフネスが上昇することもわかっている。界面ラフネス上昇はキャリア移動度を低下させることが懸念されるし、表面ラフネスと合わせ、ゲート絶縁膜の耐圧低下、電圧印加時の絶縁特性の経時劣化などの信頼性低下を引き起こす懸念がある。

経時劣化は主に、電圧印加による膜中電荷捕獲減少によって引き起こされる。電荷捕獲は膜中の既存の、あるいは電圧印加時に生成される欠陥で起こるため、欠陥分布が電気特性劣化の程度を決定する一つの因子である。

本年度は、Ba 導入によって引き起こされる表面・界面ラフネス増加、酸化膜の面内不均一性を評価した。また、酸化膜中電荷の膜厚方向分布を評価する手法を考案した。

【 1 】 Ba 導入によって発生する SiO₂ 膜面内不均一性

使用した基板は RCA 洗浄された n 型 4H-SiC(0001)である。Ba 導入は以下の 2 通りを比較した。

- (A) 我々が考案した Ba 拡散法。まず乾燥酸素雰囲気にて約 20 nm の熱酸化膜を形成した。その後スパッタリングによって熱酸化膜上に BaO₂ の極薄膜を堆積した後、Ar 雰囲気での熱処理を行い、SiO₂ 中を拡散させることで SiO₂/SiC 界面へ Ba を導入する。
- (B) Fujita 等によって提案された Metal Enhanced Oxidation (MEO)法²。まず SiC 基

板上に BaO₂ の極薄膜を堆積し、その後熱酸化を行う手法である。Ba などのアルカリ土類金属が触媒として作用し、熱酸化速度が上昇することが知られている。これは Ba によって酸化中の界面応力が解放されるためであるとされており、応力開放過程がキャリア移動度向上に寄与していると考えられている。

拡散法、MEO の両手法とともに熱酸化は 1200℃で行った。最終的に得られた酸化膜厚は、拡散法、MEO 法でそれぞれ 25、50 nm である。図 1 に、Ba 導入直後の SiO₂ 表面、SiO₂ 膜を HF にてステップエッチングしたのちの SiO₂ 表面、SiC 界面の AFM 像を示す。比較のため、Ba 導入を行っていない SiO₂ 膜についても同様に示してある。また、図 2 は、それぞれ(a)Ba を導入していない SiO₂、(b)MEO、(c)拡散法における、図 1 中の破線部の断面プロファイルである。

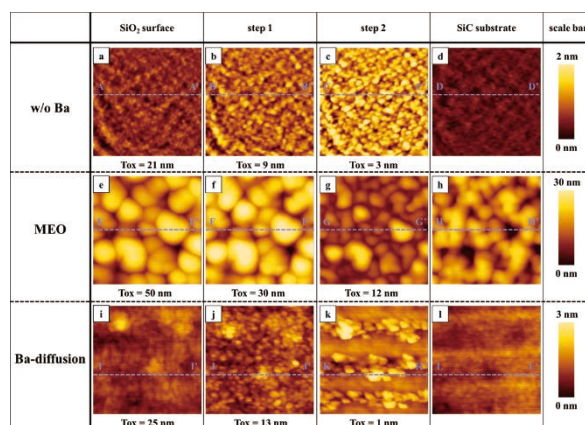


図 1 AFM 像

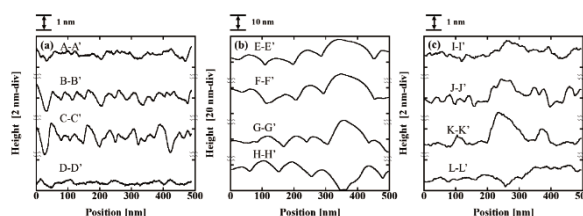


図 2 断面プロファイル

図 1 より、Ba 導入によって SiO₂ 表面・界面ラフネスが上昇することがわかる。ただし、MEO で問題視されていたラフネス上昇が拡散法では大幅に抑制されていることは明らかである。また図 2 より、Ba を導入していない SiO₂ 膜において、ステップエッチングの進行によって表

面形状が大きく変化していない、すなわちエッチングレートが面内で均一であるのに対し、**MEO** においては表面形状が大きく変化している箇所があることがわかった。つまりエッチングレートの面内不均一性、すなわち膜密度ムラが発生することが明らかとなった。膜密度の面内不均一性は誘電率の不均一性の要因となり、ゲート電圧印加時の局所的な高電界領域を生み出し、特性劣化が進むことが懸念される。**Ba** を触媒とした高速酸化は熱平衡状態からの逸脱を激しくし、酸化時の応力緩和が高信頼化にとっては必ずしも歓迎されるものではない可能性を示している。一方、拡散法によって **Ba** が導入された酸化膜においては面内不均一性が抑制されており、高い信頼性を維持したうえでの高移動度デバイスの実現が期待される。

【 2 】SiO₂ 膜中電荷の膜厚方向分布評価手法の確立

MOSFET のゲート絶縁膜などに使われる **Si** 熱酸化膜の膜質は酸化プロセスに依存し、また界面での酸化反応によって形成されるというその酸化機構から、膜厚方向に均一ではない。したがってゲート電圧印加時のストレス耐性も酸化膜種によって様々多様である。我々は電氣的ストレス印加によって発生する欠陥由来の膜中固定電荷の膜厚方向分布を簡便に評価する手法を考案した。

酸化膜中電荷は一般的に電圧－容量 (**C-V**) 特性から評価され、主にフラットバンド電圧 (**V_{FB}**) シフトが指標とされる。**V_{FB}** シフトは、厚さ **T_{ox}** の酸化膜中、界面からの距離 **x** における電荷密度を **ρ(x)** として以下のように表される。

$$\Delta V_{FB} = \frac{1}{\epsilon_{ox}} \int_0^{T_{ox}} \rho(x)(T_{ox} - x) dx \quad (1)$$

ここで **ε_{ox}** は酸化膜の誘電率である。これより

$$\frac{d^2 V_{FB}}{dT_{ox}^2} = -\frac{1}{\epsilon_{ox}} \rho(x) \quad (2)$$

が得られる。従来、**MOS** キャパシタの **V_{FB}** 評価、ゲート電極剥離と酸化膜の微量エッチング、ゲート電極堆積および **V_{FB}** 評価を繰り返し、式 (2) の左辺を数値的に求めてきた。深さ方向解析精度を高めるためには酸化膜のエッチング

量をできる限り少なくし、工程の繰り返し回数を増やす必要があるため評価手順が煩雑である。これを解決するために、我々は **HF** を含む電解質溶液中で **C-V** 評価を行うことを考えた (図 3)。

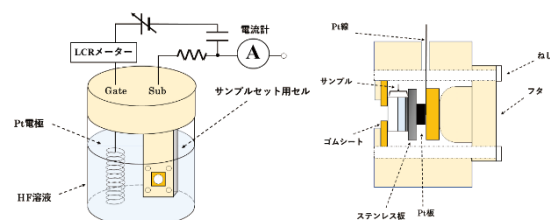


図 3 溶液中 C-V 測定系

本測定系を用い、**HF** を含む **HCl** 溶液中で得られた **C-V** 曲線から求めた電圧シフトを図 4 に示す。また、これを膜厚で 2 階微分して求めた電荷密度分布を図 5 に示す。なお、酸化膜の厚さは 30 nm であり、電氣的ストレス (注入電荷量: $5 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$) 印加を行ったものと行わないものを比較した。また、**C-V** 曲線はおよそ 0.2 nm 毎、すなわち、およそ 1 原子層毎に取得することができた。

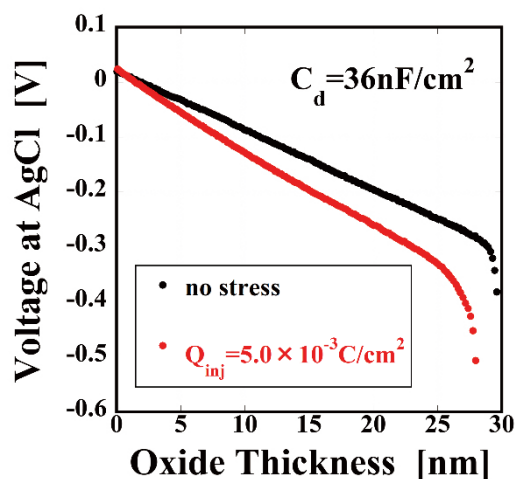


図 4 エッチング中に測定されたゲート電圧変化

図 5 からは電氣的ストレス印加による膜中電荷の増加は観察されなかったが、これはおそらくストレス印加から溶液中 **C-V** 測定までの経過時間が長く、その間に電荷が放出されてしまったためであると考えている。ただし図 4 の電

圧変化の傾きが増加したことから、界面準位が増加したことは明らかである。また、図 5 より電荷の測定下限が 1 C/cm^3 であり、本手法が面密度としては 1×10^{11} 個/cm² の電荷を測定することができることを示す。

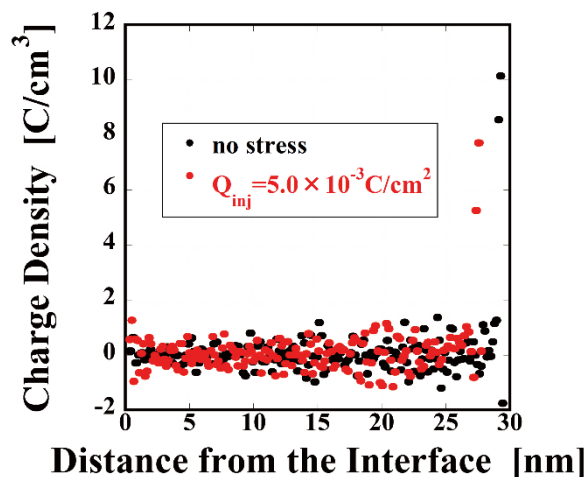


図 5 電荷密度分布

今後はストレス印加後の経過時間を減らすこと、また現在 3mm 四方程度である液中での試料電極サイズを縮小させることを試みる。

<論文>

1. S. Skine, M. Okada, T. Kumazawa, M. Sometani, H. Hirai, N. Serizawa, R. Hasunuma, M. Okamoto, and S. Harada, "Free carrier density enhancement of 4H-SiC Si-face MOSFET by Ba diffusion process and NO passivation" Jpn. J. Appl. Phys., **60** SBBD08 (2021).

<学会発表>

国内会議

1. 関根将吾、岡本光央、染谷 満、平井悠久、蓮沼 隆
「SiC 上 Ba 導入酸化膜の面内不均質性」 第 82 回
応用物理学会秋季学術講演会、2021.9.23
2. 緒方将志、穴倉 孝、蓮沼 隆「HF 溶液中でのエッチング時の基板電荷量変化測定による SiO₂ 膜中電荷分布評価」 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、2021.9.10

奥村宏典

<研究成果>

地球温暖化抑制に向けて、低消費電力を担う高出力素子に関する研究を行っている。現在使われているシリコン(Si)系素子は、物性値の理論限界に近づいており、更なる高性能化に向けて新しい半導体材料の利用が着目されている。高耐圧かつ低損失(低オン抵抗)の素子を実現するには、高い絶縁破壊電界強度をもつ材料が優位である(図1)。新規材料として、炭化珪素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)、酸化ガリウム(Ga₂O₃)、ダイヤモンドといったワイドバンドギャップ半導体が有力である。

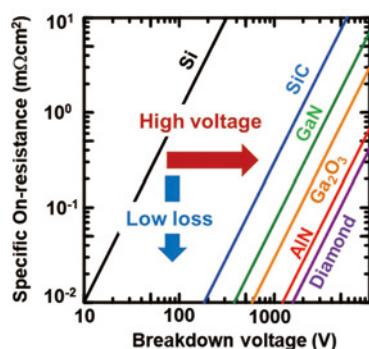


図1 絶縁破壊電圧とオン抵抗の関係

GaNは、絶縁破壊電界強度が大きい、高出力用材料として適している。また、電子移動度が大きい、高周波動作にも優れており、GaN高電子移動度トランジスタは、既に5G通信の送受信機に使われている。近年、GaNを用いた集積回路は、高耐圧・高周波・高温動作の特長から着目されている。今回、図2に示す構造を持つ、M面GaN相補型電界効果トランジスタに関する研究を行ったので報告する。

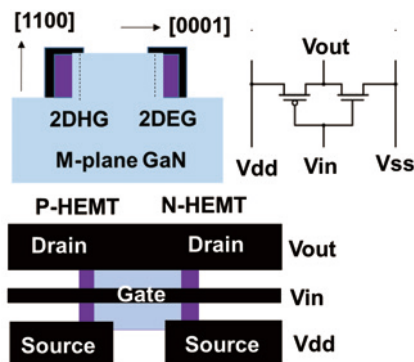


図2 M面GaN上P-HEMTとN-HEMTの構造

【1】M面GaN試料の作製方法

M面GaN(1-100)基板上に、有機金属気相成長法を用いて30 nm厚Si-doped GaN / 500 nm厚 unintentional-doped (UID) GaN / 1 μm厚 Mg-doped GaN / 1.5 μm厚 UID GaN層を1050°Cで成長した。UID GaN層中のSi, C, H濃度は検出限界(それぞれ $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)以下であり、O濃度は $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。Si-doped GaN層中のSi濃度とMg-doped GaN層中のMg濃度は、それぞれ $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。Si-doped GaN層とUID GaN層中の実効的ドナー濃度を容量-電圧(C-V)測定により求めたところ、それぞれ $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

作製したM面GaN MOSFETの構造を図3(a)に示す。50 nm厚のNi金属マスクを用いて、700 nm深さのメサ構造を塩素系反応性イオンエッチング(RIE)により作製した。ソース/ドレイン電極として、電子線蒸着によりTi(20 nm)/Al(100 nm)/Ni(10 nm)/Au(50 nm)を堆積し、窒素雰囲気800°Cで30秒間の熱処理により、合金化を図った。その後、ゲート電極下のSi-doped GaN層を塩素系RIEにより削り、20 nm厚のSiO₂膜(TEOS)とNi(30 nm)/Au(50 nm)電極を堆積した。最後に、ソース/ドレイン電極上のSiO₂膜をエッチングし、C-V測定および電流-電圧(I-V)測定を室温で行った。

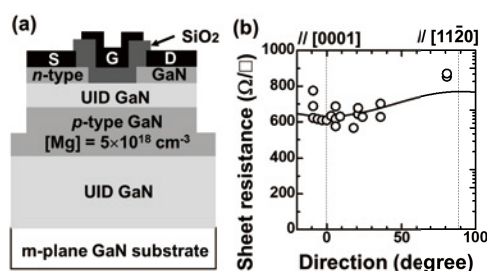


図3 (a) M面GaN MOSFETの素子構造 (b) Si-doped GaN層のシート抵抗の結晶方位依存

【2】M面GaN層の電気的特性

様々なTi/Al/Ni/Au電極間におけるtransmission line measurement (TLM)測定を行った。Si-doped GaN層は室温で電気伝導性を示した。[0001]方向のGaN層の接触抵抗率とシート抵抗は、それぞれ $2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ と $609 \Omega/\square$ であった。図3(b)に示すように、[0001]方向のGaN

層のシート抵抗は、[11-20]方向のシート抵抗よりも僅かに小さかった。これは、GaN 結晶の非対称性と有効質量の違いによるものと考えられる。

SiO₂/GaN MOS キャパシタの高周波 C-V 曲線を図 4(a)に示す。電極の直径は 50 μm である。蓄積領域の容量から絶縁膜の実効的膜厚は 17 nm と見積もられ、これは SiO₂ 膜の厚さと一致する。測定周波数を大きくするにつれて、C-V 曲線がポジティブな方向にシフトした。これは、高周波測定時に、SiO₂/GaN 界面の浅い準位にトラップされた電子密度が増加したためと考えられる。C-V 曲線において、分散が見られた。これは、RIE 損傷により生じた界面準位起因と考える。フラットバンドにおけるヒステリシスは、1.3 V であり、実効的な界面状態密度は $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} / \text{eV}$ と見積もられる。この値は、SiO₂/C 面 GaN キャパシタと同等である。

SiO₂/GaN MOS キャパシタを TMAH に浸けた後、上記と同様に高周波 C-V 曲線を測定した結果を図 4(b)に示す。ヒステリシスが低減された。RIE 損傷が低減したためと考えられる。

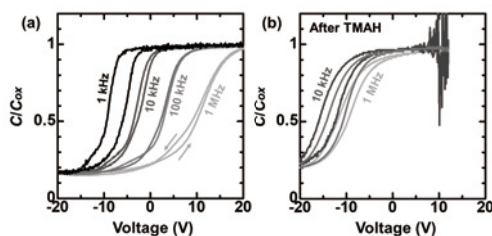


図 4 (a) SiO₂/GaN MOS キャパシタの高周波 C-V 曲線 (b) TMAH クリーニングとの SiO₂/GaN MOS キャパシタの高周波 C-V 曲線

【 3 】 M 面 GaN MOSFET の電気的特性

M 面 GaN 層を用いた[0001]方向チャネル MOSFET の室温における出力特性を図 5 (a)に示す。ゲート電圧-2.5 V でピンチオフするノーマリオン動作を示した。ドレイン電流は、ゲート電圧によって変調可能であり、優れた飽和特性を示した。最大ドレイン電流は、ゲート電圧 +12 V の時に 18 mA/mm であった。

ゲート-ドレイン間距離 6 μm の MOSFET において、ドレイン電圧 6 V における室温でのゲート電圧-ドレイン電流の関係を図 5(b)に示

す。ゲート電圧-10 V において、1 μA/mm 以下のオフ電流が得られ、ゲート電圧の低減と共に増大した。これは、Mg-doped GaN 層を通した漏れ電流によるものと考えられる。トランジスタの on/off 比は $\sim 10^5$ であった。これは、世界初の M 面 GaN MOSFET の動作報告である。

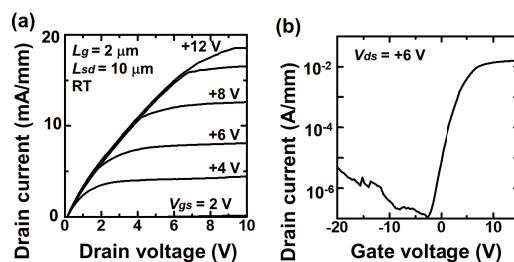


図 5 (a) M 面 GaN MOSFET の DC 出力特性 (b) ドレイン電圧 6 V における電流輸送特性

【 4 】 M 面 GaN 上相補型 FET の作製

M 面 GaN を用いて、μm スケールの相補型 FET の作製を試みた。実際に作製した素子の電子顕微鏡像を図 6 に示す。AlGaIn 層の再成長が、GaN 層の側壁に付着できておらず、2DEG および 2DHG の形成が見込めない。今後、再成長条件の最適化を行うことで、素子動作の実現を目指す。

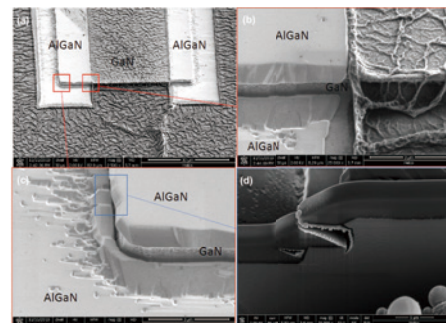


図 6 M 面 GaN を用いた相補型 FET 素子の電子顕微鏡像 (筑波大学 OF の委託業務により依頼に加工および観察して頂きました)

<学会発表>

国際会議

1. H. Okumura, T. Takahashi, and M. Shimizu, " Demonstration of m-plane GaN metal-oxide-semiconductor field-effect transistors" *IEDM*, p771, PS-4 25

4.2 競争的資金獲得状況（2021 年度）

研究者	予算区分	種目	研 究 課 題	予算額 (千円)	備考
中村潤児	受託研究費	NEDO 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト	バイオマス原料の機能性化成品化	1,60	
中村潤児	科学研究費補助金	基盤研究(A)	カーボン系燃料電池触媒の機能解明と材料設計	11,700	
中村潤児	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	エネルギー選別供給型触媒反応の開拓	2,000	
中村潤児	研究助成金	TIA かけはし	エネルギーデバイスおよびミトコンドリアにおける燃料電池システム	1,500	
中村潤児	共同研究	三菱ケミカル	CO ₂ 低負荷社会形成のための新規触媒技術の研究	2,500	
中村潤児	寄附金	ダイセル	CO ₂ からメタノールへの変換触媒の開発	500	
武安光太郎	研究助成金	加藤科学技術振興会	反応機構に基づく高活性白金フリー燃料電池触媒の開発	1,000	
武安光太郎	研究助成金	つくば産学連携強化プロジェクト	CO ₂ -アルコール転換反応を加速するノンファラディック反応システム	2,000	茨城県からの追加助成あり
武安光太郎	学術指導	ウシオ電機	CO ₂ 転換における触媒開発の基礎	20	
神原貴樹	受託研究費	JST 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)	反応性官能基の導入を必要としない簡便な高分子半導体合成技術の開発	1,500	
神原貴樹	受託研究費	NEDO 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト	バイオマス原料の機能性化成品化	1,60	
神原貴樹	研究助成金	小笠原敏晶記念財団	柔軟な赤外レンズ材料が拓く革新的赤外イメージング技術の創出	2,000	
桑原純平	研究助成金	住友電工グループ社会貢献基金	反応位置特異的な C-H/C-H クロスカップリング反応を用いた材料合成	1,800	
桑原純平	受託研究費	二国間交流事業共同研究	Pt 錯体を導入した自己組織化単分子膜の発光と量子トンネル効果	1,000	
笹森貴裕	科学研究費補助金	基盤研究 (B)	豊富な典型元素を活用した資源活用を指向する小分子変換反応の開拓	3,200	
森迫祥吾	科学研究費補助金	若手研究	再芳香族化を鍵とするピリジリデンの創製	1,700	
笹森貴裕 中村貴志(分担) 森迫祥吾(分担)	科学研究費補助金	国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(B))	分子空孔を活用した 9,10-ホスファシラフェナントレン誘導体の合成と性質の解明	2,40	
笹森貴裕(分担)	受託研究費	JST CREST	不飽和結合への電子注入に基づく高度官能基化法の創出	3,000	

笹森貴裕	研究助成金	つくば産学連携強化プロジェクト(茨城大学合 わせ技ファンド)	励起子制御に立脚した有機ラジカル青 色発光体の開発	1,000	
笹森貴裕 丸本一弘 (再委託)	受託研究費	グリーンイノベ ーション基金事 業	設置自由度の高いペロブスカイト太陽 電池の実用化技術開発	10,580	
山本泰彦	科学研究費 補助金	基盤研究(B)	グアニン四重鎖による高原子価金属オ キソ種の活性化機構の解明と DNA 酵素 の創製	2,40	
山本泰彦	科学研究費 補助金	新学術領域研究 (研究領域提案 型)	生命金属錯体と核酸の組織化による機 能創発と生命金属元素戦略解明への応 用	2,40	
山本洋平	受託研究費	JST-CREST	自己組織化トポロジカル有機マイクロ 共振器の開発	6, 000	
山本洋平	研究助成金	小笠原財団	有機・高分子マイクロレーザーの開発と 光メモリー素子への応用	816	
山本洋平	共同研究	企業 A 社	化粧品関連	6	
山岸 洋	受託研究費	JST-ACT-X	細胞トラッキングのための生体適合性 レーザー発振子の開発	3,510	
山岸 洋	科学研究費 補助金	若手研究	ボラタイル多孔性結晶を用いた完全分 子ふるい膜の創成	500	
山岸 洋	受託研究費	NEDO-官民に よる若手研究者 発掘支援事業 (共同研究フェ ーズ)	迅速かつ鮮明な発汗クロミズムを示す 布状センサーの開発	1,6	
山岸 洋	受託研究費	NEDO-官民に よる若手研究者 発掘支援事業 (マッチングサ ポートフェーズ)	非水溶性高分子の分解反応を可視化す るマイクロレーザー発振子の開拓	40	
山岸 洋	研究助成金	加藤記念研究助 成	水中微小レーザー発振子を用いた in situ 生分解反応測定の開拓	2,000	
近藤剛弘	科学研究費 補助金	基盤研究(B)	典型元素で構成される新規 2 次元物質 群の創出	5,330	2021 年 度分
近藤剛弘	科学研究費 補助金	新学術領域研究 (研究領域提案 型) 研究領域ハ イドロジェノミ クス	ホウ化水素ナノコンポジットを用いた 高密度水素貯蔵材料群の創出	2,40	2021 年 度分
近藤剛弘	科学研究費 補助金	基盤研究(S)	スマート社会基盤素子に向けた最軽量 原子層材料の開発	550	2021 年 度分(直 接経費: 筑波大配 分額のみ)

近藤剛弘	受託研究費	NEDO 水素利用 など先導研究開 発事業／炭化水 素などを活用し た二酸化炭素を 排出しない水素 製造技術開発	ホウ化水素を用いた熱による水からの 水素生成技術の開発	10,000	筑波大配 分額のみ
近藤剛弘	受託研究費	JST CREST	2 次元ホウ素未踏マテリアルの創製と 機能開拓	715	2021 年 度分（筑 波大配分 額のみ）
近藤剛弘	研究助成金	池谷科学技術振 興財団	ホウ化水素のハイブリッド化による高 密度水素貯蔵材料の開発	1,500	2021 年 度分
近藤剛弘	研究助成金	宇部興産学術振 興財団	ホウ素と水素で構成された新規二次元 物質の創出	1,000	2021 年 4 月～2023 年 3 月
近藤剛弘	共同研究	企業	ホウ化水素シートの製造および応用技 術の開発	5,270	2021 年 度分
近藤剛弘	共同研究	企業	燃料合成触媒としての HB シートの基 礎研究	26 84	2021 年 度分
近藤剛弘	共同研究	企業	HB シート誘導体群の合成と水素貯蔵特 性向上要員の解明	3,720	2021 年 度分
近藤剛弘	共同研究	企業	ホウ化水素シートによる水素貯蔵材料 の研究開発	3,96	2021 年 9 月 21 日 ～2023 年 3 月 31 日
近藤剛弘	共同研究	企業	ボロファンのガス吸着と反応特性に関 する研究	3,238	2021 年 度分
近藤剛弘	共同研究	企業	ボロファンの製造技術とボロファンの 水素キャリアとしての応用技術に関す る研究	1,000	2021 年 度分
近藤剛弘	共同研究	企業	車載用リチウムイオン電池使用後の低 エネルギーレア金属回収プロセスの研 究	54	2021 年 度分
近藤剛弘	研究助成金	TIA かけはし	ホウ化水素関連物質群の合成と構造解 析	2,000	
近藤剛弘	研究助成金	筑波大学シーデ ィングプロジェ クト	マテリアルズ・インフォマティクスによ るホウ素含有新規物質群の合成と機能 創出への展開	4 000	
近藤剛弘		東京工業大学 元素戦略センタ ー特定准教授	共有結合性の 2 次元物質の開拓	9,000	2021 年 度分
辻村清也	科学研究費 補助金	基盤研究(B)	発汗成分モニタリングのためのウェア ラブルセンサの創成と熱中症との相関 解析（分担）	60	
辻村清也	受託研究費	JST A-STEP(育成)	医療負担軽減を目的とした体温測定を 伴わない（分担）	770	
辻村清也	共同研究		微生物燃料電池高効率化のための電極 修飾技術	1,000	
辻村清也	共同研究		埋め込み用途を志向したバイオ燃料電 池	3,000	

辻村清也	共同研究		微生物電気化学技術を活用した尿処理デバイス	2,000	
辻村清也	寄附金	松籟科学技術振興財団	生体触媒と電極間の電子移動を促進する電極	1,000	
辻村清也	研究助成金	TIA かけはし	微生物代謝活性センサデバイス開発にむけた調査研究（代表）	500	
辻村清也	研究助成金	TIA かけはし	次世代エレクトロニクス創成に向けた広域分野連携プラットフォーム	200	
辻村清也	学術指導		有機物燃料電池の作製・評価・解析	1,000	
中村貴志	科学研究費補助金	基盤研究(B)	剛直な骨格をもつ大環状多核錯体を活用した高選択性・高活性反応の開拓	9,230	
中村貴志	科学研究費補助金	新学術領域研究(公募)	大環状錯体内孔での化学反応を駆動力とする発動分子の創出	2,990	
中村貴志	科学研究費補助金	新学術領域研究(公募)	水素結合による分子認識を水圏で実現する機能性超分子ユニットの開発	2,40	
中村貴志	研究助成金	池谷科学技術振興財団	配位結合による分子捕捉を活かした単一多量体の創製	1,500	
中村貴志	研究助成金	ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学会	配位サイトを内孔に集積した大環状錯体を用いた精密重合反応の開発	1,200	
中村貴志	研究助成金	矢崎科学技術振興記念財団	配位捕捉空間を活用した精密多量化反応	1,000	
中村貴志	学術指導	コニカミノルタ株式会社	分子間相互作用を用いた材料開発	—	
守友 浩	寄附金	村田学術振興記念財団	環境熱を刈り取る三次電池の材料開発	2,130	継続
守友 浩	共同研究費	フォーカスシステムズ	三次電池の実装	18,200	継続
守友 浩	共同研究費	大成ロテック	三次電池の道路舗装に向けたフィジビリティースタディ	2,200	
西堀英治	科学研究費補助金	国際共同研究強化(B)	国際規模の先端量子ビーム利用による次世代回折構造研究	18,330	2019～2022 年度
西堀英治	科学研究費補助金	新学術領域研究(公募研究)	ソフトクリスタルの放射光その場構造観測	5,070	2020～2021 年度
西堀英治	受託研究費	二国間交流事業共同研究	先端 X 線源による材料の生成と破壊過程の原子スケール構造	4 000	2020～2021 年度
西堀英治 (分担者)	科学研究費補助金	学術変革研究 A(計画研究)	2.5 次元構造の分析技術開発	分担金 32,950	2021～2025 年度
岡田晋	科学研究費補助金	学術変革領域(A)	2.5 次元構造体のための物質創製	31,300	
岡田晋	科学研究費補助金	基盤研究(C)	計算物質科学による共有結合性有機構造体の物性解明	1,100	

都倉康弘	受託研究費	JST-CREST	光子―電子スピン量子変換理論	1,950	
都倉康弘	受託研究費	ムーンショット 目標 6	量子ビットをベースとする要素技術の 研究開発	1,30	
初貝安弘	科学研究費 補助金	基盤研究 (S)	トポロジカル相でのバルク・エッジ対応 の多様性と普遍性:固体物理を越えて分 野横断へ	36 530	
初貝安弘	共同研究	(株)豊田中央研究 所	新奇トポロジカル相理論の電気回路へ の実験的応用探索	1,000	
柳原英人	科学研究費 補助金	挑戦的萌芽研究	窒化・脱窒素法による FeNi 超格子粉末 の合成	3,000	
柳原英人		MagHEM	レアアースを使わない新磁石の開発	8,000	
羽田真毅	科学研究費 補助金	基盤研究(B) 代表	動的機能を有する物質開拓のための超 高速三次元構造ダイナミクス	2,900	
羽田真毅	科学研究費 補助金	新学術領域研究 (公募班) (代表)	テーブルトップ型超高速電子線を用い たソフトクリスタルの構造ダイナミク スの動画撮影	2,000	
羽田真毅	文部科学省	卓越研究員事業	極短パルス電子線を用いた物質の構造 ダイナミクス研究の展開	2,000	
羽田真毅	研究助成金	分子科学研究奨 励森野基金研究 助成	超高速時間分解電子線回折法を用いた 凝縮系分子の構造ダイナミクス	1,000	
羽田真毅	科学研究費 補助金	特別推進研究 (分担)	光と物質の一体的量子動力学が生み出 す新しい光誘起協同現象物質開拓への 挑戦	6 000	
羽田真毅	科学研究費 補助金	基盤研究(A) (分担)	THz 波共鳴型電子波パルス圧縮を用い たフェムト秒走査電子顕微鏡可視化技 術の創出	500	
羽田真毅	科学研究費 補助金	挑戦的研究(萌 芽) (分担)	Beyond5G 時代に向けたトポロジカル・ ナノフォニクス開拓	550	
上殿明良	科学研究費 補助金	基盤研究 (A)	OVPE 法による超低抵抗・厚膜 GaN 結 晶成長技術	200	
上殿明良	科学研究費 補助金	基盤研究 (B)	酸化ガリウムを原料とした気相法によ る低転位 GaN 結晶の厚膜成長技術開発	200	
上殿明良	科学研究費 補助金	基盤研究 (B)	III 属窒化物半導体のイオン注入不純物 活性化機構の解明と点欠陥制御	3,700	
上殿明良	科学研究費 補助金	基盤研究 (B)	低温成長による点欠陥密度の制御に基 づく Bi 系 III-V 族半導体の発現機能の 最大活用	1,050	
上殿明良	科学研究費 補助金	挑戦的研究(萌 芽)	ナノ空隙検出のためのサブミリメー トル空間分解能を有する陽電子消滅装 置の開発	2,700	
上殿明良	受託研究費	未来社会創造事 業 探索加速型 「持続可能な社 会の実現」領域	疲労・劣化の根源となる欠陥/き裂の非 破壊観察技術の実現	3,507	

上殿明良	受託研究費	革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業（パワーデバイス領域）	a. HVPE による低コストデバイス活性層エピタキシャル成長技術の開発、b. 高制御性・産業適格イオン注入技術の開発、c. 高信頼性 MOS 界面技術の開発	6 129	
上殿明良	共同研究	-	陽電子を用いた材料評価に関する研究	8,333	
上殿明良	共同研究	-	次世代先端薄膜技術に関する研究	90	
上殿明良	研究助成金	TIA「かけはし」	超ワイドバンドギャップ半導体の点欠陥分析手法の調査研究	1,000	
上殿明良	科学研究費補助金	基盤研究（A）	OVPE 法による超低抵抗・厚膜 GaN 結晶成長技術	200	
岩室憲幸	科学研究費補助金	基盤研究(B)	SiC-MOSFET 負荷短絡時の素子残留ダメージが信頼性特性へ及ぼす影響の研究	2,40	
磯部高範	研究助成金	TIA「かけはし」	高耐電圧パワーデバイスパッケージの耐電圧と放熱のトレードオフに関する調査	1,40	
萬年智介	科学研究費補助金	若手研究	波形組み換えを活用した超軽量正弦波ドライブインバータ	2,990	
萬年智介	受託研究費	NEDO 先導研究プログラム 未踏チャレンジ 2050	スマートグリッドの先へ導くパワエレ技術	14 010	
磯部高範 萬年智介	受託研究費	革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業	SST の高性能化に向けた回路・デバイス・制御技術の統合技術開発	1,719	
櫻井岳暁	受託研究費（再委託）	NEDO「太陽光発電主力電源化推進技術開発／太陽光発電の新市場創造技術開発／フィルム型超軽量モジュール太陽電池の開発	電氣的・光學的欠陥解析による軽量 CIS 系太陽電池開発支援	5,63	
櫻井岳暁	科学研究費補助金	基盤研究（B）	可視光応答水分解光触媒の欠陥物性評価ならびに少数キャリアフロー制御技術開発	1,60	
櫻井岳暁	科学研究費補助金	特別研究員奨励費	層状多元化合物ハイブリッド積層構造による高効率エネルギー変換・貯蔵電極の開発	800	
櫻井岳暁	研究助成金	筑波大学・サンパウロ研究財団共同研究プロジェクト FAPESP/SPRINT 2019	Japan-Brazil research collaboration for green electronics-Study of non-toxic halide perovskite thin-film solar cells- (グリーンテクノロジーのための日本-ブラジル共同研究 ― 毒性のない高効率ハライドペロブスカイト薄膜太陽電池に関する研究―)	1,000	2022 年度に延期

佐々木正洋	科学研究費補助金	基盤研究(C)	超原子電子軌道 (SAMO) の実時間実像イメージング法の確立	90	
佐々木正洋	研究助成金	TIA かけはし	超高真空下での昇華によるチタン蒸着の産業応用に関する調査研究	500	
梅田享英	科学研究費補助金	基盤研究 (A)	ワイドギャップ半導体MOS界面欠陥の正体の横断的解明	6,700 +2,300 (繰越)	
梅田享英	科学研究費補助金	基盤研究 (A) (分担)	界面欠陥の電子状態計算法の確立とSiC-MOS 界面の物理解明	1,000	
奥村宏典	研究助成金	住友電工グループ社会貢献基金	酸化ガリウムを用いたホットエレクトロントランジスタの開発	1,700	

4.3 共同研究

研究者	相手先	期間	内 容	備考
中村潤児	南開大学 (中国)	2003～現在	金属表面での触媒反応の理論的研究	
中村潤児	産業技術総合研究所	2011～現在	炭素系触媒の機能解析	
中村潤児	物質・材料研究機構	2015～現在	炭素系触媒の機能解析	
中村潤児	慶應義塾大学	2016～現在	炭素系触媒の機能解析	
中村潤児	東京大学	2012～現在	メタノール合成触媒の表面科学的研究	
中村潤児	大阪大学	2012～現在	メタノール合成触媒の表面科学的研究	
中村潤児	デュースブルク・エッセン大学 (ドイツ)	2012～現在	金属ナノ粒子の触媒応用	
武安光太郎	産業技術総合研究所	2020～現在	CO ₂ -アルコール転換反応触媒の研究	
神原貴樹	東京工業大学	2007～現在	新奇有機金属錯体及び機能性高分子の開発に関する研究	
神原貴樹	富山大学	2007～現在	高選択的分離機能性樹脂・配位子の開発に関する研究	
神原貴樹・桑原純平	物質・材料研究機構	2012～現在	高分子半導体のデバイス機能評価に関する研究	
神原貴樹・桑原純平	産業技術総合研究所	2015～現在	藻類オイルのバイオリファイナリーに関する研究	
神原貴樹・桑原純平	小山工業高等専門学校	2020～現在	有機デバイス機能評価に関する研究	
笹森貴裕	茨城大学	2021～現在	励起子制御に立脚した有機ラジカル青色発光体の開発	
笹森貴裕	理化学研究所	2020～現在	含ケイ素芳香族化合物の合成と精密電子密度解析	
笹森貴裕	ボン大学 (ドイツ)	2019～2021	Synthesis of 1,4-Phosphasilabenzenes and their use in small molecule activation	
笹森貴裕	京都薬科大学	2017～現在	キラル有機化合物の X 線結晶構造解析	
笹森貴裕	京都大学	2017～現在	不飽和結合への電子注入に基づく高度官能基化法の創出	

笹森貴裕	京都大学	2017～現在	ペロブスカイト成膜の最適化のための鍵 中間体構造の解明	
山本泰彦	長岡工業高等専門学校	2000～現在	化学修飾を通じたヘムの電子構造調節と ヘム関連分子の研究への応用	
山本泰彦	奈良先端科学技術大学院大学	2010～現在	ヘムタンパク質の機能解析	
山本泰彦	島根大学	2019～現在	四重鎖 DNA とフタロシアニンの複合体 の研究	
山本泰彦	東京工業大学	2019～現在	カチオン性ポリマーが四重鎖 DNA とヘ ムの複合体の触媒活性に与える影響の研 究	
山本泰彦	物質・材料研究機構	2019～現在	四重鎖 DNA の研究	
山本洋平	物質・材料研究機構	2012～現在	ペプチド固相合成と自己組織化	
山本洋平	物質・材料研究機構	2014～現在	高分子マイクロディスクアレイ	
山本洋平	九州大学	2014～現在	π 共役デンドリマーの自己組織化	
山本洋平	大阪大学	2016～現在	ドナーアクセプター分子の集合化	
山本洋平	産業技術総合研究所	2015～現在	高分子マイクロ球体のフェムト秒分光	
山本洋平	産業技術総合研究所	2018～現在	フォトクロミック分子の応用	
山本洋平	神奈川大学	2015～現在	有機マイクロ結晶レーザー	
山本洋平	立教大学	2016～現在	マイクロ共振器の光スイッチング	
山本洋平	関西学院大学	2016～現在	円偏光発光分子の自己組織化	
山本洋平	高知工科大学	2020～現在	柔軟性結晶分子の光機能	
山本洋平	千葉大学	2021～現在	キラル球体からの光渦発生	
山本洋平	東京大学	2021～現在	キラル球体の表面メタサーフェス	

山本洋平	農業・食品産業技術総合研究機構	2019～現在	シルクの自己組織化・機能付与	
山本洋平	Duisburg-Essen 大学 (ドイツ)	2012～現在	高分子球体の顕微蛍光計測	
山本洋平	Duisburg-Essen 大学 (ドイツ)	2014～現在	金属ナノ粒子とペプチドの複合化	
山本洋平	Leibniz 光技術研究所 (ドイツ)	2016～現在	マイクロ共振器のプラズモン効果	
山本洋平	Eindhoven 工科大学 (オランダ)	2017～現在	円偏光発光ポリマーの自己組織化	
山本洋平	Strasbourg 大学 (フランス)	2017～現在	キラルマイクロ球体のマニピュレーション	
山本洋平	台湾国立清華大学 (台湾)	2015～現在	熱硬化共役ポリマーの自己組織化	
山岸洋	東京大学	2018～現在	自己修復性多孔質結晶の開発	
山岸洋	大阪大学	2018～現在	お椀状分子の開発	
山岸洋	横浜国立大学	2020～現在	QCM による吸着特性計測	
近藤剛弘	University College London (英国)	2018～現在	ホウ化水素シートの構造と電子状態に関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	McGill University (カナダ)	2018～現在	ホウ化水素シートの電池応用に関する研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2015～現在	共有結合性の新規二次元物質の開発とその基盤研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2015～現在	ホウ化水素シートの光応答特性に関する研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2016～現在	硫化ホウ素シート合成およびホウ化水素シートの電気特性に関する研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2018～現在	硫化ホウ素シートの構造と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	東京大学	2017～現在	ホウ化水素シートの電子状態に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2017～現在	ホウ化水素シートの構造と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	東京農工大学	2015～現在	炭素ドーパドホウ化水素シートの構造と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2016～現在	硫化ホウ素シート合成に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2018～現在	硫化ホウ素シートの熱電特性に関する研究	
近藤剛弘	高知工科大学	2013～現在	硫化ホウ素シート、ホウ化水素シートの電子顕微鏡観察とその解析	
近藤剛弘	東北大学	2019～現在	ホウ化水素シートと水素化マグネシウムを用いた高密度水素貯蔵材料の創製	

近藤剛弘	分子科学研究所	2019～現在	ホウ化水素シートを用いたプロトンヒド リド電池の開発	
近藤剛弘	量子科学技術研究開発 機構	2019～現在	ホウ化水素シートの X 線二体分布関数解 析	
近藤剛弘	大阪大学	2019～現在	ホウ化水素シートと有機分子を用いた新 規 3 次元構造物質の創製	
近藤剛弘	大阪大学	2019～現在	ホウ化水素シートと分子の相互作用に関 する研究	
近藤剛弘	徳島大学	2019～現在	ホウ化水素シートの NMR 解析	
辻村清也	東京理科大学	2011～現在	ウェアラブルデバイスの研究開発	
辻村清也	理化学研究所	2015～現在	酸化還元酵素の開発	
辻村清也	群馬大学	2011～現在	多孔質炭素に関する研究	
辻村清也	東京農工大学	2014～現在	酵素電極に関する研究	
辻村清也	東京薬科大学	2018～現在	電極材料, イオン液体に関する研究	
辻村清也	山形大学	2018～現在	有機エレクトロニクスに関する研究	
辻村清也	岡山大学	2015～現在	酵素電極に関する研究	
辻村清也	CNRS (フランス)	2016～現在	酵素電極に関する研究	
辻村清也	クイーンズランド大学 (オーストラリア)	2014～現在	微生物燃料電池に関する研究	
辻村清也	メルボルン大学 (オーストラリア)	2020～現在	微生物燃料電池に関する研究	
辻村清也	グルノーブル・アルプ大 学 (フランス)	2015～現在	分子技術を活用した酵素燃料電池に関 する研究	
辻村清也	CNRS ポールパスカル 研究所 (フランス)	2011～現在	レドックスポリマーに関する研究	
辻村清也	産業技術総合研究所	2016～現在	補酵素の電気化学に関する研究, メタン 菌の電気化学に関する研究	
辻村清也	東京工業大学	2018～現在	酸素還元触媒に関する研究	

辻村清也	東京大学	2018～現在	バイオセンサに関する研究	
辻村清也	物質・材料研究機構	2018～現在	微生物電気化学に関する研究	
鍋島達弥	(株) Nanoview	2016～現在	機能性色素材料の開発	
鍋島達弥	(株) Nanoview	2020～現在	近赤外線吸収色素の開発	
守友 浩	物質・材料研究機構	2021	ペロブスカイト型太陽電池	
守友 浩	上海交通大学 (中国)	2021	ペロブスカイト型太陽電池	
守友 浩 丹羽秀治	茨城大学	2021	EXAFS	
守友 浩	高輝度光科学研究センター	2021	X線マイクロビームの利用	
守友 浩	東京海洋大学	2021	三次電池の開発	
守友 浩 丹羽秀治	高エネルギー加速器研究機構 PF	2021	EXAFS	
丹羽秀治	産業技術総合研究所	2016～現在	二次電池の放射光解析に関する研究	
丹羽秀治	東京大学	2016～現在	同上	
西堀英治	西オーストラリア大学 (オーストラリア)	2014～現在	実験電子密度の解析法開発の研究	
西堀英治	オーフス大学 (デンマーク)	2000～現在	エネルギー材料の放射光を利用した構造科学研究	
西堀英治	桂林電子科技大學 (中国)	2013～現在	VO ₂ ナノ粒子および熱電変換材料の構造評価	
西堀英治	東京大学	2005～現在	ドナー・アクセプター共役接合錯体の構造決定の研究	
西堀英治	東京大学	2014～現在	金属錯体の機能と構造相関	
西堀英治	理化学研究所	2014～現在	スキルミオン結晶の圧力効果	
西堀英治	広島大学、九州大学	2015～現在	天然鉱物熱電変換材料の構造研究	
西堀英治	理化学研究所	2018～現在	X線自由電子レーザーを用いた先端構造解析	
西堀英治	東北大学	2016～現在	超臨界ナノ材料合成のその場観察	

西堀英治	東北大学	2017～現在	新規超伝導体の構造決定	
西堀英治	東北大学	2018～現在	導電性金属錯体の構造決定	
西堀英治	青山学院大学	2018～現在	ベイポクロミズムの放射光その場観察	
西堀英治	名古屋工業大学	2018～現在	ベイポクロミズムの放射光その場観察	
西堀英治	関西学院大学	2018～現在	多孔性金属錯体の構造決定	
西堀英治	関西学院大学	2018～現在	ベイポクロミズムの放射光その場観察	
吾郷浩樹	九州大学	2012～現在	原子層物質の安定性に関する研究	
松田一成	京都大学	2012～現在	原子層物質ヘテロ構造の電子物性	
宮田耕充	東京都立大学	2012～現在	原子層物質ヘテロ構造の電子物性	
初貝安弘	茨城大学	2011～現在	バルク・エッジ対応の理論	
初貝安弘	東邦大学	2007～現在	トポロジカル系の数値的研究	
初貝安弘	広島大学	2013～現在	トポロジカル絶縁体の研究	
初貝安弘	京都大学	2014～現在	冷却原子系のトポロジカル現象の研究	
初貝安弘	東京大学	2017～現在	フォトニック結晶とフォノニック結晶のトポロジカル現象の研究	
初貝安弘	物質・材料研究機構	2008～現在	電子状態計算におけるトポロジカルな量の理論	

初貝安弘	(株) 豊田中央研究所	2021.4～2022.3	新奇トポロジカル相理論の電気回路への実験的応用探索	
柳原英人	(株) デンソー	2016～現在	レアアースを使わない磁石材料の開発	
羽田真毅	東京工業大学	2018～現在	スピン偏極型時間分解電子線回折装置の開発	
羽田真毅	京都大学	2015～現在	時間分解電子線回折装置の開発	
羽田真毅	九州大学	2016～現在	時間分解電子線回折法と時間分解赤外法の融合	
羽田真毅	岡山大学	2014～現在	酸化グラフェンの構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	京都大学	2016～現在	FLAP の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	東京大学	2017～現在	アゾベンゼン液晶の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	岡山大学	2019～現在	カーボンナノチューブの局所熱伝導の観測	
羽田真毅	北海道大学	2019～現在	カーボンナノチューブの局所熱伝導の観測	
羽田真毅	京都大学	2021～現在	ハイドロプラズマ粒子の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	University of Toronto (カナダ)	2018～現在	時間分解電子線回折法を用いたスピントロニクス物質の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	University of Surrey (英国)	2020～現在	カーボンナノチューブのダイナミクス計測	
上殿明良	(株) ニューフレアテクノロジー	2018.4～2022.3	次世代先端薄膜技術に関する研究	
上殿明良	(株) 東京エレクトロン	2020.4～2023.3	半導体前工程材料に関する研究	

上殿明良	Interuniversity Microelectronics Centre (ベルギー)	2021.7.15-2024.7.14	半導体後工程材料に関する研究	
上殿明良	Institute of High Pressure Physics (ポーランド)	2021.6.5-2026.6.4	高圧物理学に関する研究	
上殿明良 磯谷順一 梅田享英	ウルム大学 シュツットガルト大学 (ドイツ)	2018～現在	量子技術のためのスピン欠陥生成最適化	
梅田享英 磯谷順一	量子科学技術研究開発 機構	2019～現在	ワイドギャップ半導体中に生成した単一 光子源・量子ビットの評価	
岩室憲幸	(株)東芝デバイス&スト レージ	2021.4～2022.3	SiC-MOSFET 負荷短絡耐量向上のための 素子構造ならびに表面電極材最適化に関 する研究	
矢野裕司	(株)東芝デバイス&スト レージ	2021.4～2022.3	チャージポンピング法による特異な SiC- MOS 界面特性の解析	
岩室憲幸・ 磯部高範	(株)村田製作所	2021.9～2022.8	ダイナミック可変容量素子のパワエレ応 用を見据えたデバイス基礎評価	
岩室憲幸・ 矢野裕司・ 磯部高範・ 萬年智介	TsukubaPower Electronics Constellation (TPEC)	2021.4～2022.3	SBD 内蔵 MOSFET の評価, Z ソースイン バーター開発など	
櫻井岳暁	産業技術総合研究所	2004～現在	カルコゲン系太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	(株)出光興産(ソーラーフ ロンティア)	2012～現在	カルコゲン系太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	甲南大学	2017～現在	光触媒に関する研究	
櫻井岳暁	ハレ大学 (ドイツ)	2018～現在	カルコゲン系太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	ニューサウスウェール ズ大学 (オーストラリア)	2020～現在	カルコゲン系太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	四川大学 (中国)	2019～現在	CdTe 太陽電池の欠陥の研究	

櫻井岳暁	カンピナス州立大学 (ブラジル)	2020～現在	ペロブスカイト太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	電気通信大学	2020～現在	ペロブスカイト太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	物質・材料研究機構	2019～現在	ペロブスカイト太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	物質・材料研究機構	2019～現在	熱電薄膜に関する研究	
櫻井岳暁	グルノーブル大学 (フランス)	2020～現在	ダイヤモンドの欠陥の研究	
櫻井岳暁	牧野俊晴 (産業技術総合研究所)	2017～現在	ダイヤモンドの欠陥の研究	
梅田享英	産業技術総合研究所・先進 パワーエレクトロニクス研究センター	2016～現在	ダイヤモンドパワーエレクトロニクスに 関する研究	
梅田享英	産業技術総合研究所・先進 パワーエレクトロニクス研究センター	2012～現在	炭化ケイ素パワーエレクトロニクスに 関する研究	
梅田享英	大阪大学	2021～	炭化ケイ素 MOS 界面科学の研究	
梅田享英	名古屋大学・未来材料・ システム研究所	2019～現在	窒化ガリウムパワーエレクトロニクスに 関する研究	
梅田享英	東京工業大学・物質・情 報卓越教育院	2018～現在	第一原理計算によるワイドギャップ半導 体の欠陥・不純物の研究	
梅田享英	量子科学技術研究開発 機構・先端機能材料研究 部	2012～現在	炭化ケイ素・ダイヤモンドのスピン欠陥 の研究	
梅田享英	三菱電機株式会社	2019～現在	シリコンパワーエレクトロニクスにおけ る不純物の研究	
奥村宏典	企業 A	2018～現在	イオン注入を用いた導電性 AlN の開発	

奥村宏典	企業 B	2021～現在	Ga2O3 素子の熱管理	
奥村宏典	工学院大学	2021～現在	InO2 デバイスの作製	
奥村宏典	工学院大学	2021～現在	Al2O3 光検出器の作製	
奥村宏典	大阪大学	2021～現在	Al2O3 DBR の作製	
奥村宏典	LLNL (米国)	2021～現在	Al2O3 中の Si 不純物準位	
奥村宏典	Verginia Tech (米国)	2019～現在	Ga2O3 FinFET の作製	
奥村宏典	高エネルギー加速器研 究機構	2018～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	東北大学	2020～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	産業技術総合研究所	2018～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	物質・材料研究機構	2018～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	理化学研究所	2020～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
センター内連携				
神原貴樹・ 桑原純平	丸本一弘	2020～現在	有機無機スピンエレクトロニクス TIA 連 携研究	
神原貴樹・ 桑原純平	丸本一弘	2020～現在	高機能高性能有機無機スピンエレクトロ ニクス開発拠点	
笹森貴裕	中村貴志	2021～現在	分子空孔を活用した 9,10-ホスファシラ フェナントレン誘導体の合成と性質の解 明	
笹森貴裕	丸本一弘	2021～現在	ペロブスカイト成膜の最適化のための鍵 中間体構造の解明	
山本洋平	神原貴樹 桑原純平	2012～現在	共役ポリマー光共振器の開発	
山本洋平	山岸洋 重田育照	2020～現在	お椀状マイクロ結晶のエネルギー計算	

山本洋平	山岸洋 近藤剛弘	2020～現在	シルク-PtNP 複合体の XPS 測定	
近藤剛弘	中村潤児	現在	ホウ化水素シートの触媒特性、藻類産性油の熱分解と触媒転換、白金代替窒素ドーパ炭素触媒、メタノール合成など	
近藤剛弘	西堀英治	現在	硫化ホウ素シート、ホウ化水素シートの構造に関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	岡田晋	現在	ホウ化水素シートの構造と電子状態に関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	所裕子	現在	酸化チタンナノ粒子の相転移と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	武安光太郎	現在	白金代替窒素ドーパ炭素触媒、メタノール合成など	
近藤剛弘	藤岡淳	現在	菱面体硫化ホウ素の電気特性	
近藤剛弘	櫻井岳暁	現在	硫化ホウ素シートに関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	柳原英人	現在	硫化ホウ素シートに関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	奥村宏典	現在	硫化ホウ素シートに関する基礎科学的研究	
鍋島達弥 中村貴志	西堀英治	2016～現在	大型分子性物質の構造解析に関する研究	
鍋島達弥 中村貴志	山本洋平	2015～現在	発光性ジピリン錯体含有高分子の研究	
西堀英治	鍋島達弥、中村貴志	2016～現在	大型分子性物質の構造解析に関する研究	
西堀英治	近藤剛弘、中村潤児	2015～現在	ボロン新材料の構造評価に関する研究	
西堀英治	守友浩	2014～現在	電池材料の電子密度解析に関する研究	
西堀英治	羽田 真毅	2021～現在	TADF 物質の単結晶構造解析	
羽田真毅	重田育照	2017～現在	FLAP の構造ダイナミクス計測(実験と計算の融合研究)	
上殿明良	奥村宏典	2021～現在	ワイドギャップ半導体のイオン注入欠陥の評価	
上殿明良	櫻井岳暁	2021～現在	熱電材料の評価	

磯谷順一	梅田享英	2019～現在	ワイドギャップ半導体中に生成した単一光子源・量子ビットの評価	
奥村宏典	Aboulayer Traore	2020～現在	P 型酸化物半導体膜の作製	
奥村宏典	近藤剛弘	2021～現在	BS デバイスの作製	
奥村宏典	上殿明良	2016～現在	ワイドギャップ半導体の欠陥評価	

4.4 研究生等の受け入れ

受入教員	氏名・職名・学年	国籍	受け入れ期間	備考
神原貴樹	張 思敏（外国人研究生）	中国	2021 年 10 月～2022 年 3 月	
神原貴樹	陳 愷欣（外国人研究生）	中国	2021 年 10 月～現在	
近藤剛弘	康 子豪（外国人研究生）	中国	2020 年 10 月～2022 年 3 月	
近藤剛弘	松山英治	日本	2021 年 4 月～2022 年 3 月	
西堀 英治	張博文（外国人研究生）	中国	2021 年 10 月～2022 年 3 月	
西堀 英治	李澤漢（外国人研究生）	中国	2021 年 10 月～2022 年 3 月	
西堀 英治	劉澤厚（外国人研究生）	中国	2021 年 10 月～2022 年 3 月	

4.5 受 賞

受賞者	賞	受賞理由	受賞年月日	備考
本間海斗	日本表面真空学会 2021 年度 講演奨励賞（ステューデント部門）	窒素ドーピンググラフェン触媒の酸素還元反応に対する疎水性効果	2021.11.04	
武安光太郎	筑波大学 若手教員奨励賞		2021.07.	
小島隆聖	令和 3 年度修士論文発表優秀賞	粉体触媒およびモデル表面を用いた Cu-Zn 系触媒によるメタノール合成反応機構の解析	2022.03.25	
林田健志	電気化学会第 89 回大会 学生賞	窒素ドーピングカーボン酸素還元触媒の酸電解液中での活性低下メカニズム	2022.03.15	
山本祥恵、安田剛、神原貴樹、桑原純平	BCSJ 賞	Facile synthesis of 1,7-phenanthroline derivatives and evaluation of their properties as hole-blocking materials in organic light-emitting diodes	2022.03.15	

岩森 涼太	第 70 回高分子学会年次大会優秀ポスター賞	アルキンのヒドロアリアル化反応を利用したポリアリーレンビニレンの合成	2021.05.27	
高本 章寛	第 70 回高分子学会年次大会優秀ポスター賞	カルボキシ基を反応点とする脱炭酸クロスカップリング重縮合を用いた共役高分子の合成	2021.05.27	
山本泰彦	NMR 討論会特別講演者	日本核磁気共鳴学会および我が国の核磁気共鳴研究への長年の貢献が認められた。	2021.08.27	
丹治憲治	第 70 回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞	多孔質有機光共振器を用いた有機汚染物質の高感度センシング	2021.05.26	
角田百仁花	第 70 回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞	ペプチド β シート／銀イオン複合体によるシルクの無着色抗菌化	2021.05.26	
山本洋平 山岸洋 辻勇人 武田洋平 山元公寿 アルブレヒト 建	2021 年度 第 3 回「物質・デバイス共同研究賞」	デンドリマーの結晶化と光機能の研究	2021.09.28	
藤田圭太郎	第 11 回 CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター発表賞	安定なイオン液体レーザー発振子を用いた微小領域におけるガス対流の精密計測	2021.10.19	
中山颯大	第 50 回レーザー学会有機コヒーレントフォトリニクス研究会 優秀学生発表賞 (ポスター部門)	キラルドーパントによる共役ポリマーマイクロ構造体の内部構造形成	2021.12.17	
野口俊一郎	ARE 最終発表会 優秀賞	キラル溶媒を用いた π 共役高分子の自己組織化制御と発光機能の探索	2022.01.18	
加藤雅都	ARE 最終発表会 優秀賞	高耐久有機電気化学トランジスタの開発	2022.01.18	
大木理	International CREST-CPL Conference 2022 (ICCC 2022) Poster Award	Robust Angular Anisotropy of Circularly Polarized Luminescence from a Single Twisted-bipolar Conjugated Polymer Microsphere	2022.03.04	
近藤剛弘	宇部興産学術振興財団 第 6 回学術奨励賞		2021.04.01	
鍋島達弥	ホスト・ゲスト-超分子化学研究会 功労賞		2021.06.27	
中村貴志	筑波大学若手教員奨励賞		2021.11.01	
中村貴志	筑波大学 2021 BEST FACULTY MEMBER		2022.02.07	
小泉洸生	第 6 回 応用物理学会薄膜・表面物理分科会 論文賞	NiCo ₂ O ₄ 薄膜の磁気異方性について、磁気トルク法を用いた磁気異方性測定や XRD による結晶評価と計算による円錐磁気異方性の起源の推定を組み合わせ詳細に議論している。NiCo ₂ O ₄ 薄膜特有の磁性に関する理解を深める優れた論文であると認められた。	2022.02.24	

羽田真毅	筑波大学若手教員奨励賞		2021.11.01	
上殿明良	応用物理学会フェロー	陽電子消滅法による空孔型欠陥検出の開発と物性評価への応用	2021.05.10	
上殿明良	応用物理学会優秀論文賞	Room temperature photoluminescence lifetime for the near-band-edge emission of epitaxial and ion-implanted GaN on GaN structures	2022.03.22	
松島宏行	2021 年度応用物理学会論文奨励賞	JJAP 掲載論文”Dependence of humidity-stress impact on passivation film for edge termination area in μ -SiC diodes,” JJAP, vol. 59, pp. 100 03, 2020”	2021.08.03	
柏 佳介	2021 年電気学会全国大会優秀論文発表賞	発表論文” 熱応力シミュレーションを用いた 1.2 kV SBD 内蔵 SiC トレンチ MOSFET(SWITCH-MOS)の負荷短絡耐量解析”	2022.03.17	
黄成 萬年智介 磯部高範	IEEE IAS 2020 First IPCC Prize Paper Award	IEEE Transactions on Industry Applications 掲載論文 “Efficiency improvement with off-time discrete control for GaN-based MHz-operated discontinuous current mode grid-tied inverter”	2021.10.	
郭俊杰	数理物質科学研究科長賞	博士論文「Study of nitrogen-vacancy centers in diamond Schottky barrier diode. (ダイヤモンドショットキーバリアダイオードの窒素空孔中心評価)」が優秀であった	2022.03.25	

4.6 学会活動・各種委員など

氏名	役職など	組織	任期	備考
中村潤児	会議委員	TIA ナノグリーン MG 会議	2017.04～現在	
中村潤児	つくば 3E フォーラムタスクフォース	つくば 3E フォーラム	2017.08～現在	
中村潤児	運営委員会委員	北海道大学触媒科学研究所	2019.04～ 2023.03	
武安光太郎	触媒学会	東日本支部幹事	2019.04～現在	
武安光太郎	日本表面真空学会	教育委員	2019.04～現在	
神原貴樹	関東支部茨城地区幹事	高分子学会	2007～現在	

神原貴樹	客員研究員・兼任	産業技術総合研究所	2009～現在	
笹森貴裕	理事	ケイ素化学協会	2018.04～現在	
笹森貴裕	フェロー	英国王立化学会	2018.10～現在	
山本泰彦	理事	日本核磁気共鳴学会	2018.04～現在	
山本泰彦	幹事	日本化学会 生体機能関連化学・バイオテクノロジーディビジョン	2019.04～現在	
山本泰彦	評議員	日本核酸化学会	2017.11～現在	
山本洋平	客員研究員	物質・材料研究機構	2011～現在	
山本洋平	客員研究員	産業技術総合研究所	2013～現在	
山本洋平	奨学生選考委員	藤井国際奨学財団	2016～現在	
山本洋平	関東支部常任幹事	高分子学会	2018～現在	
山本洋平	関東支部代議員	日本化学会	2019～現在	
山本洋平	12.3 プログラム編集委員	応用物理学会	2019～現在	
山本洋平	トータルバイオミメティクス研究会企画幹事	応用物理学会	2020～現在	

近藤剛弘	科学技術動向研究センター 専門調査員	文部科学省 科学技術・学術政策研究所	2014.04～現在	
近藤剛弘	理事	日本表面真空学会	2019.05～2021.04	
近藤剛弘	評議員	日本表面真空学会	2021.05～現在	
近藤剛弘	出版委員	日本表面真空学会	2018.05～現在	
近藤剛弘	広報・会員増強委員	日本表面真空学会	2018.05～現在	
近藤剛弘	教育委員	日本表面真空学会	2018.05～現在	
近藤剛弘	関東支部委員	日本表面真空学会	2019.04～現在	
近藤剛弘	33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2020) Program Committee Members	日本応用物理学会	2020.04 2020.12	
近藤剛弘	Topical Editor	Molecules, MDPI	2020.10～現在	
近藤剛弘	Organizing Committee	2nd Global Summit and Expo on Graphene and 2D Materials (2DMAT2022),	2021.10～現在	
辻村清也	電気化学会関東支部幹事	電気化学会	2012.07～現在	
辻村清也	電気化学会電力貯蔵技術研 究会幹事	電気化学会	2016.11～現在	

辻村清也	電気化学会男女共同参画推進委員会委員	電気化学会	2019.02～現在	
辻村清也	生物工学研究会運営委員	電気化学会	2021.02～現在	
辻村清也	評議員	日本ポーラログラフ学会	2005.01～現在	
辻村清也	客員研究員	産総研	2017.04～現在	
辻村清也	運営委員	TIA-EXA	2017.11～現在	
辻村清也	Guest editor	Sensors and Materials	2021.04～2022.3	
辻村清也	シンポジウムオーガナイザー	日本 MRS	2018.04～現在	
鍋島達弥	幹事	ホスト-ゲスト・超分子化学研究会	2008.05～現在	
鍋島達弥	常任理事	基礎有機化学会	2001.09～現在	
鍋島達弥	副会長	基礎有機化学会	2018.09.07～現在	
鍋島達弥	関東支部幹事	有機合成化学協会	2020.02.19～ 2022.02.28	
鍋島達弥	実行委員長	第 31 回基礎有機化学討論会	2019.10～ 2021.09	
中村貴志	事務局	第 31 回基礎有機化学討論会	2019.10～ 2021.09	

守友 浩	茨城県中性子ビームライン 運営委員	茨城県	2020～2021	
西堀英治	Membership	Commission on Quantum Crystallography, International Union of Crystallography	2017.08～現在	
西堀英治	評議員	日本結晶学会	2019.04～現在	
西堀英治	客員研究員	理化学研究所	2014.05～現在	
西堀英治	外来研究員	(公財)高輝度光科学研究セン ター	2012.04～現在	
西堀英治	行事幹事	SPring-8 ユーザー協同体	2020.04～ 2022.03	
西堀英治	実行委員長	SPring-8 シンポジウム 2021	2020.04～ 2021.03	
初貝安弘	東北大学特任教授	国際集積エレクトロニクス研 究開発センター	2014.05～ 2023.03	
初貝安弘	Member of Editorial Board	Progress of Theoretical and Experimental Physics	2013～現在	
柳原英人	国際理事	日本磁気学会	2019～2023	
羽田真毅	プログラム委員	応用物理学会 領域 7.4	2022.09 まで	
羽田真毅	特定准教授	東京工業大学	2023.03 まで	
岩室憲幸	電気学会 1 号委員	電気学会電子デバイス技術委 員会	2017.05～現在	
岩室憲幸	パワー半導体国際学会 ISPSD2022 論文委員会委員	パワー半導体国際学会 ISPSD2022 組織委員会	2021.04 2022.03	
岩室憲幸	IEEE Power Devices and ICs Committee	IEEE Electron Device Society	2015.10～現在	
岩室憲幸	IEDM2021 Power Device Systems sub-committee member	IEEE IEDM2021	2021.04～ 2022.03	

磯部 高範	幹事	電気学会半導体電力変換技術委員会	2019.06～現在	
磯部 高範	主査	電気学会産業応用部門論文委員会	2021.04 2022.03	
磯部 高範	1号委員	電気学会自動車技術委員会	2017.04～現在	
磯部 高範	幹事	応用物理学会先進パワー半導体分科会	2019.04～現在	
磯部 高範	Secretary and Treasurer	IEEE Tokyo-Japan Joint Sections Industry Applications Society Chapter	2020.01～現在	
磯部 高範	副委員長	IPEC2022 論文委員会	2019.12～現在	
磯部 高範	Associate Editor	IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics	2021.12～現在	
櫻井岳暁	幹事	応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会	2013.04～現在	
櫻井岳暁	副委員長	応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会	2019.04～現在	
櫻井岳暁	Area Co-chair	8th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) : Area 2	2020.10～ 2021.07	
櫻井岳暁	チュートリアル担当委員	33rd International Conference on Photovoltaic Science and Engineering (PVSEC-33)	2019.10～ 2022.11	
蓮沼 隆	幹事	応用物理学会シリコンテクノロジー分科会	2013.04～現在	
蓮沼 隆	代表	応用物理学会 13大分類	2020.04～ 2022.03	
蓮沼 隆	論文委員	International Microprocesses and Nanotechnology Conference	2010.04～現在	
蓮沼 隆	編集委員	電子情報通信学会	2020.04～現在	
奥村宏典	論文委員	SSDM	2020.01～2022.12	
奥村宏典	論文委員	IWGO	2021.03～2022.11	
奥村宏典	論文総務委員	EMS	2020.03～2022.02	

4.7 新聞報道・特記事項他

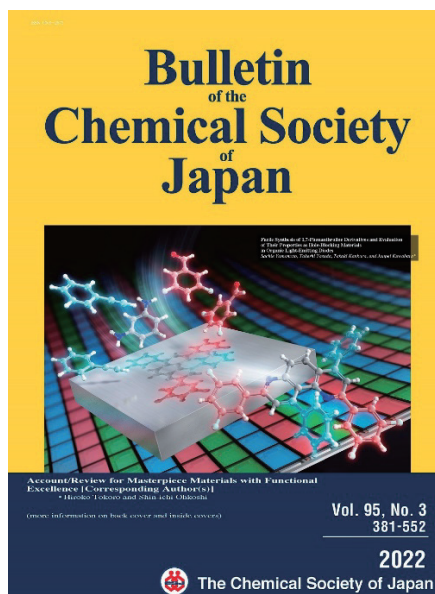
日 付	新聞・雑誌名	報道内容	備考
2022.01.21	Polymer Chemistry (RSC)	HOT Article に選出、カバーイラストに採用	①
2022.03.15	Bull. Chem. Soc. Jpn.	BCSJ 賞受賞、カバーイラストに採用	②
2021.06 08.	筑波大学プレスリリース	有機マイクロ球体から発生する円偏光発光の角度依存性を実証 (山本洋平・山岸洋)	
2021.06 03.	Mater. Chem. Front.	Silk fibroin microspheres as optical resonators for wide-range humidity sensing and biodegradable lasers, Inside cover に選出 (山本洋平)	③
2021.08.04.	Chem-Station	自己組織化ねじれ双極マイクロ球体から円偏光発光の角度異方性に切り込む (山本洋平・大木理)	
2021.08.12.	読売新聞夕刊 5 面 みんなのカガク	複製不可能 モナリザの秘密 (山本洋平)	④
2022.01.10.	ACS Appl. Polym. Mater.	Nanoporous Fluorescent Microresonators for Non-wired Sensing of Volatile Organic Compounds down to the ppb Level, Inside cover に選出 (山本洋平・山岸洋)	⑤
2022.01.04.	—	筑波大学発ベンチャーとして、マイキューテック株式会社を設立。代表取締役：山本洋平、取締役：山岸洋 他 3 名	—
2021.10.28	日本経済新聞	新しい半導体物質「硫化ホウ素シート」の生成に成功 https://www.nikkei.com/article/DGXLRSPP06 18Y 1A021C2000000/	⑥ (Web 版)
2021.10.28	Yahoo ニュース	「ホウ素」と「硫黄」から新たな半導体、電子デバイスの応用に期待	⑦ (Web 版)
2021.10.28	IT media NEWS	「ホウ素」と「硫黄」から新たな半導体、電子デバイスの応用に期待 https://www.itmedia.co.jp/news/articles/2110/28/news176.html	⑧ (Web 版)
2021.11.01	The Science Times	2D Boron Monosulfide Nanosheets: First Time for Researchers to Develop this Nanotech Mechanism for More Efficient Batteries, Electronic Devices	⑨ (Web 版)
2021.11.19	科学新聞	新たな電子デバイス期待 <u>硫化ホウ素シート合成</u>	⑩
2021.10.28	Science Daily	Stacking the deck: Layers of crystalline nanosheets enable tunable electronic properties	⑪ (Web 版)
2021.10.29	AZO NANO	Researchers Make First 2D Boron Monosulfide Nanosheets for Electronic Devices	⑫ (Web 版)

2021.10.28	PHYS ORG	Layers of crystalline nanosheets enable tunable electronic properties	⑬ (Web 版)
2021.10.28	エキサイトニュース	「ホウ素」と「硫黄」から新たな半導体、電子デバイスの応用に期待	⑭ (Web 版)
2021.09.24	ACS Sens	表紙に掲載 	
2021.08.23	プレスリリース	尿糖から安定して出力する自己発電型バイオ燃料電池の開発に成功～尿糖センシング技術として、糖尿病の予防と介護負担の軽減に期待～ https://www.tsukuba.ac.jp/journal/technology-materials/2021082310000.html	
2021.08.25	Med It Tech	おむつに組み込める電源不要のワイヤレスセンサーを開発 https://medit.tech/a-wireless-sensor-that-does-not-require-a-power-supply-and-can-be-mounted-on-a-diaper/	
2021.10.04	日本経済新聞	尿の微量な糖から発電 東京理科大など、医療センサーに	
2021.11.25	毎日新聞	尿や汗から電気を取り出せる？ 生物の仕組みを応用した電池の開発	
2021.06.09	Chemical Science	Back Cover へ掲載：ピボット部分を有する三重らせん錯体の <i>fac/mer</i> 異性化および自己組織化の溶媒依存性（鍋島達弥、中村貴志）	⑮
2021.09.16	EE Times Japan	超高速時間分解電子線回折法や超高速過渡反射率法などを組み合わせ https://eetimes.itmedia.co.jp/ee/articles/2109/16/news064.html (羽田真毅)	Web 版のみ

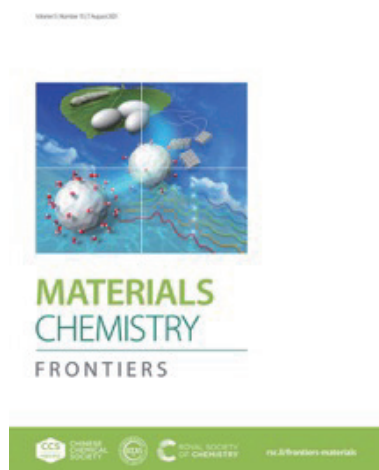
①



②



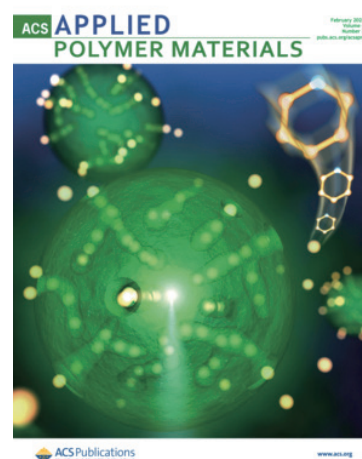
③



④



⑤



⑥

東京農工大・筑波大など、新しい半導体物質「硫化ホウ素シート」の生成に成功

2021年10月28日 17:41



発表日:2021年10月28日

新しい半導体物質「硫化ホウ素シート」の生成に成功



硫化ホウ素シートは、ホウ素と硫黄から構成される原子4層の厚みの二次元状に広がった物質で、優れた熱電特性や水素吸蔵特性を示すことが理論的に予測されていました。しかしながら、これまでに実際に合成あるいは観測された報告はありませんでした。本研究では層状硫化ホウ素という層状の物質の表面を剥離することにより、硫化ホウ素シートの生成に成功しました。

分析の結果、この硫化ホウ素シートは、ホウ素と硫黄が共有結合した半導体であり、このシートを重ね合わせることで、バンドギャップが最大で1.0eV（エレクトロンボルト）程度変化することが分かりました。これは、太陽電池やトランジスタなどの電子デバイス部品や、光触媒として用いる上で重要な特性です。さらに、電子の有効質量が軽いという性質を持ったn型半導体であることが計算により示されました。

今後、理論予測されていた熱電材料や水素貯蔵材料としての応用に加え、電子デバイスの半導体部品としての利用や、光触媒としての応用、光に反応するセンサー材料など、幅広い分野への展開が期待されます。

【研究代表者】

・筑波大学数理解析系

近藤 剛弘 准教授

・東京工業大学理学院

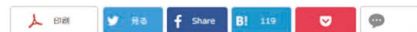
⑧

ITmedia NEWS > 科学・テクノロジー > 筑波大ら、「ホウ素」と「硫黄」から新たな半導体

筑波大ら、「ホウ素」と「硫黄」から新たな半導体 電子デバイスへの応用に期待

© 2021年10月28日 21時49分 公開

【6月9日、ITmedia】

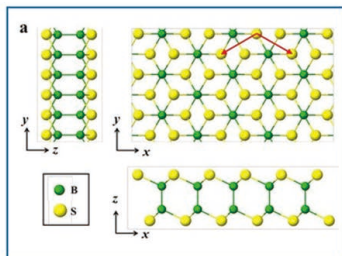


※ PostgresSQLとMySQL、使うならどっち? 専門家が解説しました

※ 漫画の予備でWebの必要に集中できるマニッシュワード

筑波大学と東京工業大学、高知工科大学、東京農工大、名古屋大学、高エネルギー加速器研究機構の研究チームは10月28日、「ホウ素」と「硫黄」から新しい半導体物質の生成に成功したと発表した。今後、電子デバイスの半導体部品としての利用など、幅広い分野への展開が期待できるという。

ホウ素化合物はさまざまな安定構造を示すことが知られており、硫黄と1:1の割合で構成される「硫化ホウ素シート」が原子4層程度の厚みで安定な構造をとることも理論的に予測されていた。この化合物は構造によって、超電導性や半導体の特性、熱を電気に変える「熱電性能」など、さまざまな性質を持つとも考えられていたが、実際に合成した例や観測報告はこれまでなかったという。



硫化ホウ素シートの構造

研究チームでは、「層状硫化ホウ素」という層状の物質をまず合成、この化合物はもこれまでに数件しか合成報告がなかったが、高圧・高温環境から室温まで急冷することで合成できたという。これを剥離することで硫化ホウ素シートの生成に成功した。

走査電子顕微鏡・電子線マイクロアナライザー



⑦

甘くてフレッシュな高選みかん。希少品種や目玉向けのお得品も Yahoo! J!

YAHOO! JAPAN ニュース

IDでもっと便利に 新規取得 ログイン 毎日毎日最大38%オフ

キーワードを入力

トップ 速報 ライブ 個人 オリジナル みんなの意見 ランキング

主要 国内 国際 経済 エンタメ スポーツ IT 科学 ライフ 地域

筑波大ら、「ホウ素」と「硫黄」から新たな半導体 電子デバイスへの応用に期待

10/28(木) 21:53 配信 19

筑波大学と東京工業大学、高知工科大学、東京農工大、名古屋大学、高エネルギー加速器研究機構の研究チームは10月28日、「ホウ素」と「硫黄」から新しい半導体物質の生成に成功したと発表した。今後、電子デバイスの半導体部品としての利用など、幅広い分野への展開が期待できるという。

【画像】層状硫化ホウ素の走査電子顕微鏡（上段）と、電子線マイクロアナライザー観測（中段・下段）の結果

ホウ素化合物はさまざまな安定構造を示すことが知られており、硫黄と1:1の割合で構成される「硫化ホウ素シート」が原子4層程度の厚みで安定な構造をとることも理論的に予測されていた。この化合物は構造によって、超電導性や半導体の特性、熱を電気に変える「熱電性能」など、さまざまな性質を持つとも考えられていたが、実際に合成した例や観測報告はこれまでなかったという。

研究チームでは、「層状硫化ホウ素」という層状の物質をまず合成、この化合物はもこれまでに数件しか合成報告がなかったが、高圧・高温環境から室温まで急冷することで合成できたという。これを剥離することで硫化ホウ素シートの生成に成功した。

このシートを重ねると、電子のエネルギー差である「バンドギャップ」が最大で1.0eV（エレクトロンボルト）変化したという。

硫化ホウ素シートは軽い元素から構成されており、非常に薄いため、サイズの微細化

⑨

THE SC/ENCE TIMES

HOME > NANOTECHNOLOGY

2D Boron Monosulfide Nanosheets: First Time for Researchers to Develop this Nanotech Mechanism for More Efficient Batteries, Electronic Devices

Maria Morales Nov 01, 2021 03:23 AM EDT



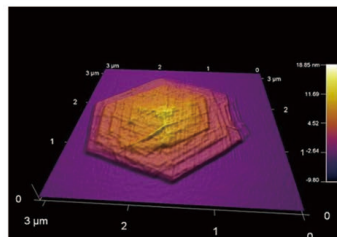
Scientists from the University of Tsukuba have just turned theory into a practical one by synthesizing the first-ever 2D boron monosulfide (BS) nanosheets, which can be dealt with layer-by-layer to manipulate their electronic properties.

Boron is a multifunctional non-metal component. Nevertheless, in the last five years, chemists have just hypothesized about the beneficial properties, as well as applications of two-dimensional boron-containing materials.

According to an [AZoNano](#) report, because of their essentially massive surface sites and different electronic statuses, 2D materials are ideal contenders for applications in batteries and other devices.

More so, incorporating 2D building blocks into groundbreaking materials can allow for higher control over their functionalities.

ALSO READ: [Giant Magellan Telescope to Revolutionize Humans' Outlook and Insight of the Universe](#)



[illegible]

ScienceDaily®

Your source for the latest research news

Follow

New:

ADVERTISEMENT

SD Health Tech Enviro Society Quirky

Science News

from research organizations

Stacking the deck: Layers of crystalline nanosheets enable tunable electronic properties

Date: October 28, 2021

Source: University of Tsukuba

Summary: Researchers have obtained and characterized two-dimensional (2D) boron monosulfide (BS) nanosheets. The bandgap energy of a single BS nanosheet was greater than that of the bulk material from which it came. As additional 2D layers were stacked, the bandgap energy eventually decreased to that of the bulk material. This result reflected the tunable electronic properties of BS nanosheets, which are suitable for electronic devices and photocatalytic applications.

Share: [!\[\]\(1d3a1175dd4902218e694b9c098adb83_img.jpg\)](#) [!\[\]\(e2297bc882e4a3f95bff068ab9c9101f_img.jpg\)](#) [!\[\]\(69eafe5577bb2820ded2637faee72eea_img.jpg\)](#) [!\[\]\(63df79f9df20930b0436ff68907f4313_img.jpg\)](#) [!\[\]\(206bcee4096a3ee3b0f7e354023a5ee1_img.jpg\)](#)

RELATED TOPICS

Matter & Energy

- > [Materials Science](#)
- > [Electronics](#)
- > [Engineering and Construction](#)
- > [Optics](#)
- > [Civil Engineering](#)

FULL STORY

Boron is a versatile non-metal element, but until the last five years, chemists have only theorized about the useful properties and applications of two-dimensional (2D) boron-containing materials. In a study published this month in the *Journal of Materials Chemistry A*, a group led by researchers from the University of Tsukuba brought theory to life

The screenshot shows the AZO NANO website interface. At the top, there's a navigation bar with links: About, News, Articles, Equipment, Videos, and a 'Become a Member' button. Below the navigation bar, there's a section titled 'THE STATE OF SCIENTIFIC MARKETING 2021 SURVEY REPORT' with two charts. The main content area features a sidebar with social media icons (LinkedIn, Facebook, Twitter, YouTube, Email) and a main article titled 'Researchers Make First 2D Boron Monosulfide Nanosheets for Electronic Devices'. The article is dated Oct 29 2021 and is by Styla Bailly. The article text states: 'Boron is a multipurpose non-metal element. However, in the past five years, chemists have only hypothesized about the beneficial properties and applications of two-dimensional (2D) boron-containing materials.' Below the text is a large blue-tinted micrograph of the nanosheets with a 200 nm scale bar. The article continues: 'Researchers led by the University of Tsukuba obtain boron monosulfide nanosheets for the first time and demonstrate unique electronic functionality that can be controlled by changing the number of layers in the stack. Image Credit: University of Tsukuba.' At the bottom, it says: 'Scientists from the University of Tsukuba made theory practical by synthesizing the first-ever 2D boron monosulfide (BS) nanosheets, which can be dealt with layer-by-layer to

13

PHYS ORG

Topics

Week's top Latest news

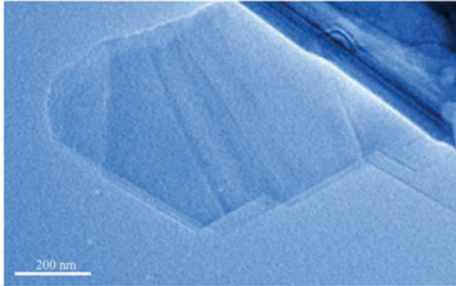
Nanotechnology Physics Earth Astronomy & Space Technology Chemistry Biology

Home / Chemistry / Materials Science

OCTOBER 28, 2021

Layers of crystalline nanosheets enable tunable electronic properties

by University of Tsukuba



200 nm

Researchers led by the University of Tsukuba obtain boron monosulfide nanosheets for the first time a...

Boron is a versatile non-metal element, but until the last five years, chemists have only theorized about the useful properties and applications of two-dimensional (2D) boron-containing materials. In a study published this month in the *Journal of Materials Chemistry A*, a group led by researchers from the University of Tsukuba brought theory to life by preparing the first 2D boron monosulfide (BS) nanosheets,

14

excite ニュース

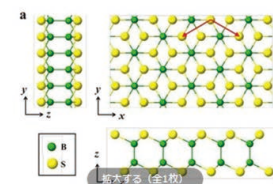
ニュース 国内 海外 芸能 スポーツ トレンド おもしろ コラム 特集・イン

ニュース > トレンド > IT > 筑波大ら、「ホウ素」と「硫黄」から新たな半導体 電子デバイスへの応用に期待

筑波大ら、「ホウ素」と「硫黄」から新たな半導体 電子デバイスへの応用に期待

2021年10月28日 21:53 Tweet

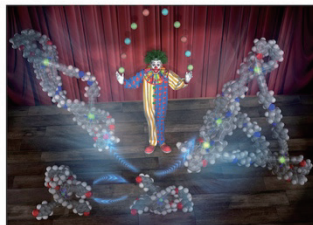
ITmedia NEWS



硫化ホウ素シートの構造

筑波大学と東京工業大学、高知工科大学、東京農工大学、名古屋大学、高エネルギー加速器研究機構の研究チームは10月28日、「ホウ素」と「硫黄」から新しい半導体物質の生成に成功したと発表した。今後、電子デバイスの半導体部品としての利用など、幅広い分野への展開が期待できるという。

15



Screening research from Professor Nabeshima's laboratory, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan

Solvent-dependent cyclization-templation and self-assembly of triple helical complexes bearing a dendron

An unprecedented cyclization-templation of a triple helical complex bearing a dendron was achieved by using a flexible ligand with a flexible linker. Furthermore, the cyclization-templation of the complex with a suitable dendron quantitatively produced well-defined self-assemblies that contained only the triple helical unit. Through a study of the ligand structure in solution before the cyclization reaction, namely, the self-assembly formation effectively regulated the geometry of the building unit that results in the triple helical supramolecular structure.



rsc.li/chemical-science
Registered charity number: 207891

2021 年報

筑波大学エネルギー物質科学研究センター

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS)

〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai Tsukuba, Ibaraki 305-8571, JAPAN

URL: <http://www.trems.tsukuba.ac.jp/>

Phone & Fax : 029-853-8085 (担当事務)

2021年報 筑波大学 エネルギー物質科学研究センター

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS)

〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

Tel. 029-853-8085 (担当事務) Fax. 029-853-8085

<http://www.trems.tsukuba.ac.jp/>