



2022年報

TREMS

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science

Annual Report 2022

はじめに

TREMS センター長 西堀英治

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てきました。2022 年度の活動として特筆すべきこの一つは、センターのメンバーがセンター長を務める開発研究センター「ゼロ CO₂ エミッション機能性材料開発研究センター」が立ち上がったことです。センターの中核メンバーが複数参加しており今後の SDGs(持続可能な開発目標)への貢献が期待されています。また、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 *Angew. Chem. Int. Ed.* 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(SACSEM8, TGSW2022)。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。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	3
1.3 歴代センター長	4
1.4 TREMS ロゴ	4

2. 組織

2.1 構成員	5
2.2 委員会	6
2.3 学内委員会	6
2.4 組織図	7
2.5 部門	8
2.6 WEB	11
2.7 所在地	11

3. センター活動報告

3.1 運営委員会等	12
3.2 セミナー、シンポジウム等開催記録	12
3.3 実績報告	18
3.4 TREMS が関わるその他の活動	21

4. 研究活動報告

4.1 (1) マテリアル分子設計部門	23
(2) エネルギー物質部門	62
(3) 電気エネルギー制御部門	83
4.2 競争的資金獲得状況	115
4.3 共同研究	121
4.4 研究生等の受け入れ	129
4.5 受賞	130
4.6 学会活動・各種委員など	133
4.7 新聞報道・特記事項他	137

1.設置の趣旨と沿革

1.1 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。

2023 年 4 月より TREMS が進めてきた先進エネルギーの基礎研究をスマートエネルギーソースの開発に展開するグリーンイノベーション基盤研究拠点を構築するために、継続・新設も含めて重点研究課題を更新し、各部門の再編とセンター教員構成の改編・メンバー増強を行いました。具体的には、未来社会のエネルギー基盤を構築するために物質機能を極限まで引き出した革新的エネルギーソースの提供を目指す主要 3 部門（エネルギーハーベスト、光エネルギー変換、電気エネルギー制御）を新

設し、専門領域横断的な新物質・デバイス開発やそれらの評価・解析の新手法の開発を担う2部門（マテリアル分子設計、サブナノ領域評価）を設置しました。今後は、学内他部局との連携・TIA 連携・海外連携を強化し、スマートエネルギー分野におけるつくば連携研究拠点の核となるとともに、5年後の新たな開発研究センター設立への貢献を目指します。また、筑波大における研究環境のダイバーシティを活かして、物質科学の先端技術の産業展開を円滑に実践する仕組みを構築すべく、研究成果の情報発信に取り組んでいきます。

1.2 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
2022年	9月	1日	客員教員1名を新たに採用
2023年	1月	1日	客員教員1名を新たに採用

2023年 4月 1日 エネルギー物質科学研究センター（TREMS）3部門25名
から6部門28名へ内部組織再編

1.3 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

2023年4月～	西堀英治	（物理学域）
2019年4月～2023年3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）

1.4 TREMS ロゴマーク



2.組織

2.1 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～2022.4.30)
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、部門長 2022.5.1～)
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、物理工学域)
羽田真毅	准教授	(数理物質系、物理工学域)
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、物理工学域、部門長)
岩室憲幸	教授	(数理物質系、物理工学域)
櫻井岳暁	教授	(数理物質系、物理工学域)
佐々木正洋	教授	(数理物質系、物理工学域)
磯部高範	准教授	(数理物質系、物理工学域)
梅田享英	准教授	(数理物質系、物理工学域)
蓮沼隆	准教授	(数理物質系、物理工学域)
奥村宏典	助教	(数理物質系、物理工学域)

基礎融合リサーチグループ

伊藤良一	准教授	(数理物質系、物理工学域)
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、物理工学域)
都甲薫	准教授	(数理物質系、物理工学域)
丸本一弘	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、物理工学域)
Traore Aboulaye	助教	(数理物質系、物理工学域)
小島隆彦	教授	(数理物質系、化学域)
石橋孝章	教授	(数理物質系、化学域)

客員教員	千葉湧介	助教	(数理物質系、化学域)
	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)
	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	(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)
	DAUDIN Bruno	客員教授	(フランス原子力・代替エネルギー庁 (CEA)、フランス国立科学研究センター (CNRS))
	齋 均	客員教授	(産業技術総合研究所)
	Braian Yulianto	客員教授	(バンドン工科大学)
客員研究員	守屋 剛	客員教授	(東京エレクトロン株式会社)
	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)
	佐藤雅代		(事務補佐員)
	森本愛		(事務補佐員)

2.2 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～2022.4.30、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、部門長 2022.5.1～)	山本洋平	(TREMS 2022.5.1～)

TREMS 運営協議会

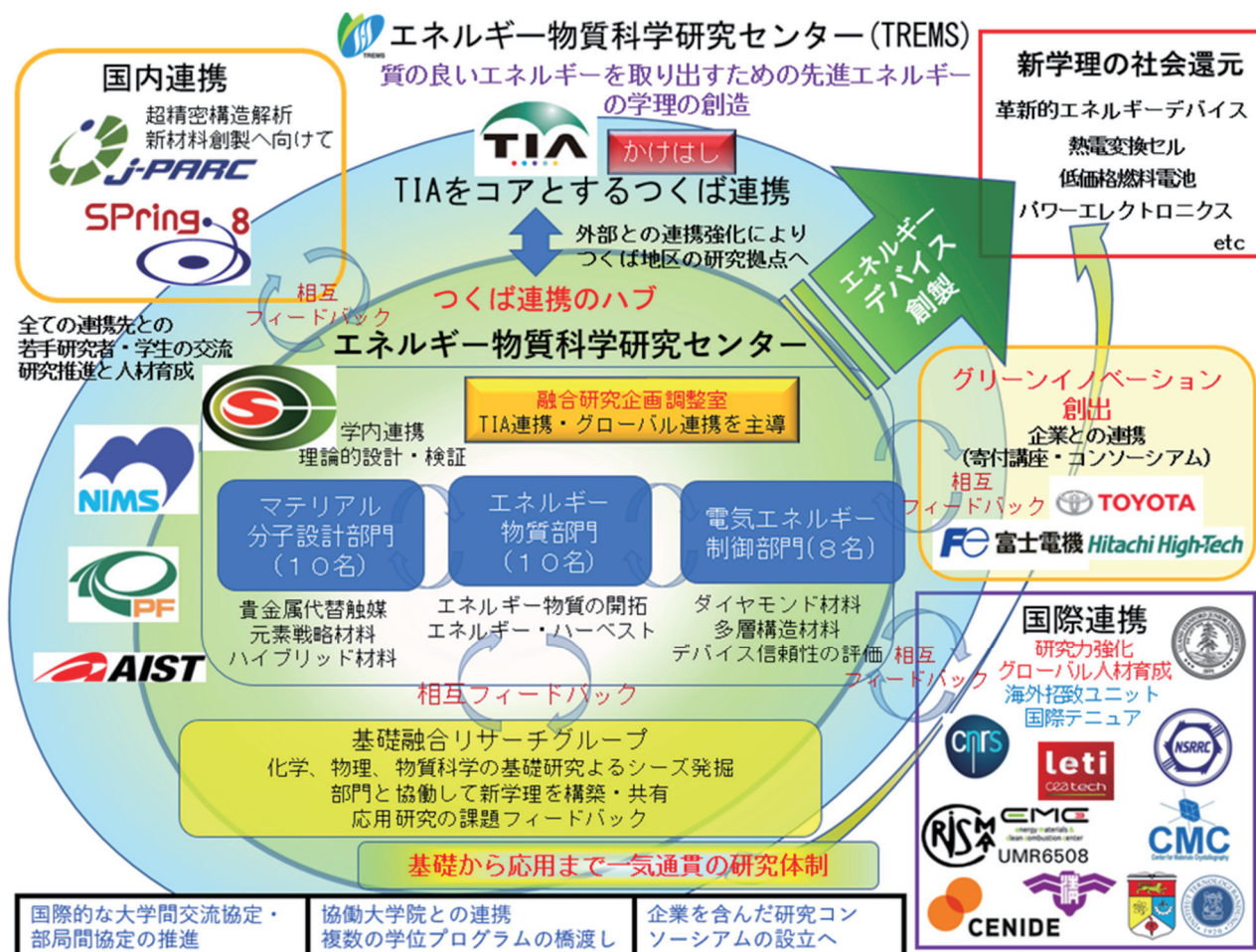
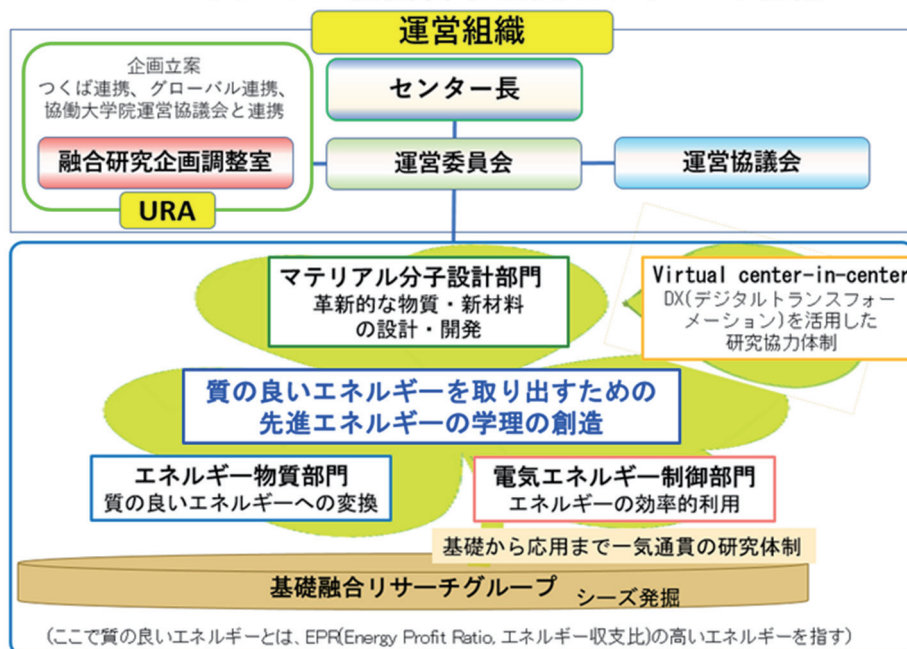
神原貴樹	(センター長、TREMS)	西堀英治	(副センター長、TREMS)
中村潤児	(部門長～2022.4.30、TREMS)	守友浩	(部門長、TREMS)
上殿明良	(部門長、TREMS)	服部利明	(数理物質系長)
佐藤一彦	(産業技術総合研究所)	高田和典	(物質・材料研究機構)
岩室憲幸	(融合研究企画室長、TREMS)	笹森貴裕	(TREMS、部門長 2022.5.1～)
山本洋平	(TREMS 2022.5.1～)		

2.3 学内委員等

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

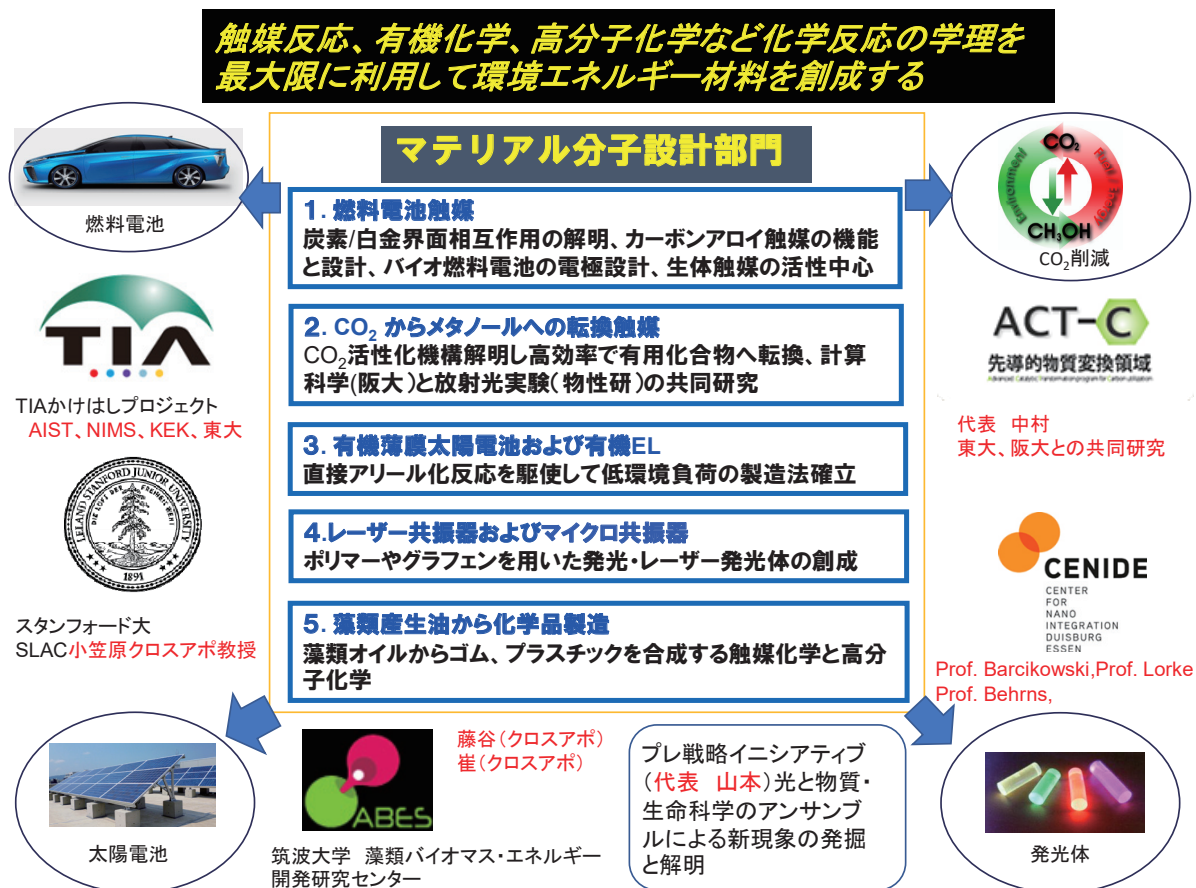
2.4 組織図

エネルギー物質科学研究センターの組織



2.5 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

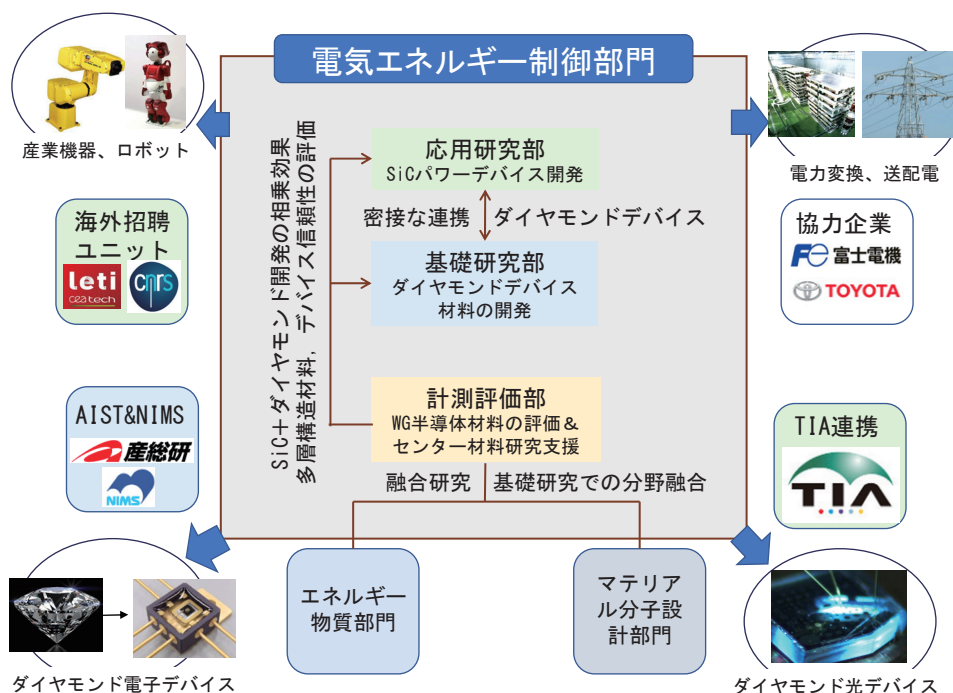
1. EMS手法の分子物質、半導体物質への転用
2. 強相関物質と分子物質、半導体物質を融合したエネルギー・イノベーションの実現

構成員	
 雨宮	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)
 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)
 重田	
	竹口、三石、坂田 梅沢、韓、Islam
	山本、周、大谷
	大石
 Di-Jing	
 Iversen	
 UMR6508 Pralong	

電気エネルギー制御部門

「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。

2.6 WEB

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

2.7 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

3.1 TREMS 会議

エネルギー物質科学研究センター運営協議会・運営委員会

原則として、毎年 1 回運営協議会、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。2022 年度は、運営協議会 2/28 (火) に 1 回、運営委員会 4/28 (木)、5/23 (月)、6/23 (木)、8/2 (火)、9/30 (金)、10/20 (木)、11/24 (木)、12/28 (水)、1/23 (月)、2/21 (火)、3/30 (木) の計 11 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

- | | |
|------------|---|
| 2022/04/21 | 第 21 回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：武安 光太郎
（筑波大学数理物質系物質工学域 助教）「環境触媒反応・生体内触媒反応におけるエネルギーの形態変化機構」
形式：オンライン
世話人：藤岡淳 |
| 2022/05/19 | 第 22 回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：Min-Cherl JUNG
（筑波大学数理物質系物質工学域）「Correlation between defects and phonon-dispersion in organic-inorganic hybrid perovskite materials: Toward THz-based applications」
形式：オンライン
世話人：藤岡淳 |
| 2022/06/16 | 第 23 回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：谷本久典（筑波大学数理物質系物質工学域）「ナノ構造金属材料：金属ナノ粒子と乱雑系合金」
形式：オンライン
世話人：大石基、近藤剛弘 |
| 2022/06/29 | 物質科学セミナー（共催）講演者：長谷川 美貴氏（青山学院大学理工学部）「レアアース ELEMENTS: らせん状分子設計と f 族系金属イオンの可能性」
形式：3B213 プレゼンテーションルーム
世話人：藤岡淳 |
| 2022/07/14 | 超分子化学講演会（共催）講演者：近藤 健（茨城大学理工学研究科）
「光応答型超分子触媒による不斉合成反応の光制御」
会場：筑波大学総合研究棟 B 0110 室
世話人：中村貴志 |
| 2022/07/21 | 第 24 回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：全 曉民（筑 |

- 波大学計算科学研究センター)「原子理論研究の現状と他分野への展開」
形式：オンライン
世話人：藤岡淳
- 2022/07/12 物質科学セミナー(共催)講演者：Jacek Kasprzak(Institut Néel, CNRS Grenoble, France)「Coherence in semiconductor nanostructures inferred with nonlinear spectroscopy」
形式：オンライン
世話人：藤岡淳
- 2022/08/03 物質科学セミナー(共催)講演者：崔 準哲(産業技術総合研究所触媒化学融合研究センター、筑波大学数理物質系物質工学域連携大学院)「触媒技術を利用した環境にやさしい化学反応プロセスの開発」
形式：オンライン
世話人：藤岡淳
- 2022/08/04 第25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)「カーボンニュートラルに貢献する新材料の開発」
形式：オンライン
世話人：藤岡淳
- 2022/08/30 第4回元素化学セミナー・講演会(共催)講演者：長洞記嘉(福岡大学理学部)「高周期16族元素を含むカチオン性芳香族化合物の合成と性質」
形式：オンライン
世話人：笹森貴裕
- 2022/9/03 International Main Group Element Chemistry Seminar 2022 (IMECS-2022)(共催)講演者：森迫祥吾(筑波大学数理物質系化学域)
会場：筑波大学総合研究棟 B0110 室・0112 室
世話人：笹森貴裕
- 2022/09/29 第26回物質科学・学術融合セミナー(共催)講演者：南 英俊(筑波大学数理物質系物質工学域)「高温超伝導体によるテラヘルツ波発振素子」
形式：オンライン
世話人：藤岡淳
- 2022/09/30 超分子化学講演会(共催)講演者：Dr. Guzman Gil-Ramirez (University of Lincoln, UK)「A personal journey in self-assembly: porphyrins, knots and lanthanides.」
会場：筑波大学総合研究棟 B0110 室
世話人：中村貴志

- 2022/10/21 第 1 回数理物質系学術セミナー（共催）講演者：清水則孝（数理物質系物理学域 ccs）「大規模殻模型計算による核構造研究」
形式：オンライン
世話人：寺田康彦
- 2022/10/21 無機化学セミナー・講演会（共催）講演者：福住俊一（筑波大学数理物質系研究員、大阪大学名誉教授、梨花女子大学リサーチプロフェッサー）「金属イオン共役電子移動」
会場：筑波大学第 1 エリア D 棟 204 室
世話人：笹森貴裕
- 2022/10/24 第 5 回元素化学セミナー・講演会（共催）講演者：Thomas Baumgartner（York University (Canada)）「(Un)usual Phosphorus-based Concepts for Organic Materials」
形式：オンライン
世話人：笹森貴裕
- 2022/10/27 第 27 回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：高橋美和子（数理物質系物質工学域）「中性子散乱でみる構造揺らぎと相転移」
形式：オンライン
世話人：山岸洋
- 2022/11/04 セミナー（共催）講演者：荻津格（米国ローレンスリバモア国立研究所）「筑波大学第三学群基礎工学類から米国での研究生活へ」
形式：オンライン
世話人：近藤剛弘
- 2022/11/09 物質科学セミナー（共催）講演者：武安光太郎（数理物質系物質工学域）「不均一系触媒反応のエナジェティクスとキネティクス」
形式：オンライン
世話人：山岸洋
- 2022/11/14 TREMS セミナー（主催）講演者：土戸良高（東京理科大学理学部第一部化学科）「大環状金錯体への自己集合を鍵としたシクロパラフェニレン類の新規合成法」
会場：筑波大学総合研究棟 B0110 室
世話人：桑原純平
- 2022/11/17 物質科学セミナー（共催）講演者：Ms. Karolina Połczyńska (Institute of Experimental Physics, University of Warsaw, Poland) 「Single magnetic dopants and how to find them」
会場：筑波大学第 3 エリア F 棟 600 室
世話人：山岸洋
- 2022/12/01 物質科学セミナー（共催）講演者：高谷 光（帝京科学大学）「反応性有機金属種の X 線吸収分光（XAS）分析を基盤とする反応機構研究」

- 場所：3B213 プレゼンテーションルーム
世話人：山岸洋
- 2022/12/13 物質科学セミナー（共催）講演者：Ken Leung (Hong Kong Baptist University) 「Nanotheranostics with Designed Drug Carriers and Mass Spectrometry Imaging」
場所：筑波大学第3エリア F棟 600室
世話人：山岸洋
- 2022/12/14 物性論セミナー（共催）講演者：溝口知成（数理物質系物理学域）
形式：オンライン
世話人：初貝安弘
- 2022/12/16 物質科学セミナー（共催）講演者：田崎 亘（数理物質系物質工学域）「多成分合金設計手法と組織制御を活用した形状記憶・超弾性・低ヤング率合金の研究」
形式：オンライン
世話人：山岸洋
- 2022/12/22 物質科学セミナー（共催）講演者：Jer-Shing Huang (Leibniz Institute of Photonic Technology) 「Nanostructure-enhanced nonlinear optics, chiroptical sensing, and super-resolution chiral imaging」
場所：3B213 プレゼンテーションルーム
世話人：山岸洋
- 2022/12/27 第28回物質科学・学術融合セミナー（共催）講演者：小林正美（数理物質系物質工学域 准教授）「葉緑素の基礎研究」
形式：オンライン
世話人：山岸洋
- 2023/02/15 物性論セミナー（共催）講演者：工藤耕司（ペンシルベニア州立大学 Prof. Jain's group 日本学術振興会海外特別研究員）「Numerical study of the Hubbard model for semions and anyon superconductor」
形式：オンライン
世話人：初貝安弘
- 2023/02/27 第6回元素化学セミナー・講演会（共催）講演者：Eric Rivard (University of Alberta (Canada)) “Frustrated Lewis Pair (FLP) Chelation for Main Group Materials Synthesis”
形式：オンライン
世話人：笹森貴裕

シンポジウム・ワークショップ・研究会

- 2022/08/29-31 第10回 TIA ナノグリーン・サマースクール
則包恭央（産業技術総合研究所）、雨宮健太（高エネルギー加速器研究機構）、筒井智嗣（高輝度光科学研究センター）、安田弘之（産

業技術総合研究所)、松尾 豊(名古屋大学)、竹口雅樹(物質・材料研究機構)、坂田修身(高輝度光科学研究センター)、アドバイザー 竹内勝彦(産業技術総合研究所)、高井淳朗(物質・材料研究機構)

形式: オンライン

世話人: 初貝安弘

2022/10/28 第4回筑波大学産学シンポジウム

神原貴樹(筑波大学数理物質系)、近藤剛弘(筑波大学数理物質系)

形式: コンファレンススクエアエムプラス

主催: 国立大学法人筑波大学国際産学連携本部 協賛: TMIP(Tokyo Marunouchi Innovation Platform)

2022/11/28-29 The 8th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM 8th) TGSW2022

Prof. Yohei Yamamoto (University of Tsukuba, TREMS)、Prof. Takahiro Kondo (University of Tsukuba, TREMS)、Prof. Sepehri Amin Hossein (University of Tsukuba)、Prof. Yuichiro Himeda (University of Tsukuba, TREMS)、Dr. Muhammad Iqbal (Institut Teknologi Bandung ITB, Indonesia)、Prof. Lorna Jeffery Minggu (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Dr. Vidhya Selvanathan (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Dr. Lila Iznita Izhar (Universiti Teknologi PETRONAS)、Prof. Navadol Laosiripojana (King Mongkut's University of Technology Thonburi)、Dr. Sven Reichenberger (Universität Duisburg-Essen)、Prof. Heiko Wende (Universität Duisburg-Essen)、Prof. Shaoqiang Chen (East China Normal University)、Prof. Elmer Estacio (University of the Philippines Diliman)、Prof. Kenta Amemiya (University of Tsukuba)、Mr. Fadilla Akhmad Fadel (University of Tsukuba)、Mr. Kentaro Maejima (University of Tsukuba)、Mr. Fathan Aditya Sanjaya (Institut Teknologi Bandung)、Ms. Chandra Wulandari (Institut Teknologi Bandung)、Mr. Muhammad Yovinanda Maulana (Institut Teknologi Bandung)、Ms. Syaza Amira Binti Razali (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Mr. Md. Mahfuzul Haque (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Mr. Mohamad Adil Iman Bin Ishak (Universiti Teknologi PETRONAS)、Mr. Mohd Sofi Bin Numin (Universiti Teknologi PETRONAS)、Ms. Chanakarn Piwnuan (King Mongkut's University of Technology Thonburi)、Ms. Wassana Lekklak (King Mongkut's University of Technology Thonburi)、Ms. Saravy Dum (King Mongkut's University of Technology Thonburi)、Ms. Johanna Lill (Universität Duisburg-Essen)、Mr. Timo Wagner (Universität Duisburg-Essen)、Mr. Youyang Wang (East China Normal University)、Ms. Rui Wang (East China Normal

University)、Mr. Vince Paul Juguilon (University of the Philippines Diliman)、Mr. Jared Operaña (University of the Philippines Diliman)、Prof. Muneaki Hase (University of Tsukuba)

形式：オンライン

世話人：山本洋平

2023/02/28

TREMS ワークショップ (成果報告会)

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」(筑波大学数理物質系物理学教授、エネルギー物質部門長)、都倉康弘「量子熱機関、量子バッテリーの効率・パワーについて」(筑波大学数理物質系物理学教授)、初貝安弘「トポロジカルポンプの電気回路での実装」(筑波大学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」(筑波大学数理物質系物理工学教授、電気エネルギー制御部門長)、岩室憲幸「SiC-MOSFET 内蔵ダイオードの破壊耐量向上」(筑波大学数理物質系物理工学教授)、奥村宏典「窒化ガリウムを用いた放射線検出器」(筑波大学数理物質系物理工学助教)

マテリアル分子設計部門

笹森貴裕「マテリアル分子設計部門の紹介」(筑波大学数理物質系化学教授、マテリアル分子設計部門長) 山本洋平 (筑波大学数理物質系物質工学教授)、近藤剛弘 (筑波大学数理物質系物質工学教授)

形式：オンライン

世話人：神原貴樹、TREMS 事務局

2023/03/14

第3回 有機無機スピンエレクトロニクス研究会

服部利明、小林伸彦、石井宏幸、藤岡淳、日野健一、黒田眞司、神原貴樹、所裕子、前島展也、薛冬、梅田享英、丸本一弘

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スの紹介・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 5 回、セミナー・講習会は（共催含む）29 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 10 回 TIA ナノグリーン・サマースクール

TIA 連携大学院サマー・オープンフェスティバル 2022 の一環として、2022 年 8 月 29 日から 31 日までの 3 日間、第 10 回 TIA ナノグリーン・サマースクールを開催した。コロナウイルス感染状況を考慮して今回も前回に引続き、オンラインで実施した。そのため、恒例の国立研究開発法人 物質・材料研究機構(NIMS)の施設見学は中止とした。本スクールはナノグリーン分野の研究に興味をもつ学生および社会人を対象に開校されており、今回の参加者は計 8 名で、筑波大学院生 7 名、学部学生 1 名であった。

講義では、世界第一線で活躍する 7 名の専門家を講師として招聘し、それぞれ 90 分間で化学変換、先端計測、光機能性有機材料、放射光による分析、太陽電池など、ナノグリーン分野に関連する基礎から最先端の応用研究までの幅広い内容の講義を行った。また、参加学生全員による各自の研究発表を実施した。

日時：

2022 年 8 月 29 日（月）～8 月 31 日（水）

主催：筑波大学大学院理工情報生命学術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）

方法：Zoom によるオンライン講義



実施内容：

8月29日（月）始業式，オンライン講義（90分）2コマ

8月30日（火）オンライン講義（90分）3コマ，参加学生全員によるナノグリーンプレゼンテーション

8月29日 始業式，オンライン講義（90分）2コマ，修了式

評価：レポートにより評価し優秀賞6名、最優秀賞1名を選考

担当教員：初貝安弘（TREMS）、笠井秀隆（TREMS）、小林航（TREMS）

講師：

則包恭央（産業技術総合研究所，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，筑波大学客員教授）

筒井智嗣（高輝度光科学研究センター，筑波大学客員教授）

安田弘之（産業技術総合研究所，筑波大学客員教授）

松尾豊（名古屋大学，筑波大学客員教授）

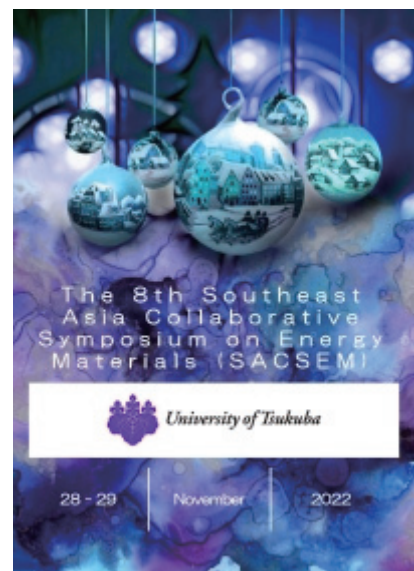
竹口雅樹（物質・材料研究機構，筑波大学客員教授）

坂田修身（高輝度光科学研究センター，筑波大学客員教授）

アドバイザー 竹内勝彦（産業技術総合研究所）、高井淳朗（物質・材料研究機構）

The 8th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM8th)

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)、および今回から参加の華東師範大学(ECNU)と筑波大学およびつくば地区の研究機関（NIMS, AIST, KEK）が交流を深めるために、2日間のオンラインシンポジウムを実施した。教員のプレゼンテーション（11月28日）、学生のプレゼンテーション（11月29日）を行い、計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、水素生成材料などエネルギー・環境材料の研究が多かった。



開催日時:2022年11月28日（月）～29日（火）

形式:オンライン Zoom

世話人:山本洋平(筑波大学 数理物質系 教授)、

参加者数:80 名

内訳:

講演者:32 名(教員・講師 14 名、学生 18 名) 関係聴講者:48 名

担当部署:国際マテリアルズイノベーション学位プログラム、エネルギー物質科学研究センター

オーガナイザー: 山本洋平、長谷宗明、羽田真毅

参加大学・機関:

Institut Teknologi Bandung (ITB)

Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM)

Universiti Teknologi PETRONAS (UTP)

Universität Duisburg-Essen (UDE)

King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT)

University of Philippines, Diliman(UPD)

East China Normal University (ECNU)

University of Tsukuba (UT)

National Institute for Materials Science (NIMS)

National Institute for Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

TREMS ワークショップ(成果報告会)

2023 年 2 月 28 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: 2023 年 2 月 28 日(火) 13:30~16:30

開催形式: オンライン(Zoom)

参加人数: 51 名

3.4 TREMS が関わるその他の活動

- ・ 2022 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：3 次元構造を持つ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）

本研究では 3 次元構造を持つホウ化水素関連物質群を合成し評価することを目標として進めてきた。筑波大で合成と物性評価を行い、NIMS で構造解析を行うという連携を促進した結果、 CaB_6 や YB_6 のような六ホウ化物では少なくとも結晶表面部位近傍において半分の Ca が H と交換した特異な構造が形成されていることが示された。一方で X 線回折の精密解析では大部分が未反応の六ホウ化物であるため、構造内部までをイオン交換をするためにスタート物質の微細化の必要性などの課題も明らかとなった。

- ・ 2022 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：高機能有機無機スピニエレクトロニクス 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、オペランドスピニ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）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 2023 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」でも継続する予定である。

- ・ 2022 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II（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、配電システム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。

- ・ 2022 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）山崎聡（AIST））継続

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 、 Ga_2O_3 、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。

- ・2022 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：高放射線耐性半導体を用いたピクセル検出器実証に向けた調査研究（機関代表者：奥村宏典）

次世代加速器開発に向けて、高放射線耐性の半導体検出器の開発が求められている。従来の検出器に使われている Si と比べて、更に放射線耐性に優れる材料として、ワイドギャップ半導体と $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS) に着目した。CIGS は放射線曝露により特性が劣化するものの、100 度程度の熱により特性を何度も回復させることができる。本プログラムでは、CIGS 検出器の特性回復機構の解明を行う。また、ワイドギャップ半導体の中でもより多くの信号が得られる GaN を用い、単一粒子の 2 次元位置検出器の作製を行う。

- ・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。2022 年度は追加 PI が退職した。

- ・2022 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：スピネル酸化物薄膜のスピン트로ニクス素子応用に向けた調査研究 TIA 連携研究（研究代表者：柳原英人）

本研究では、電圧による磁気層間結合の制御可能性について実験的に検討を行った。絶縁性強磁性体を用いることでより容易により大きな電圧を印加できる可能性があることから、反強磁性的磁気層間結合を示す金属/酸化物複合強磁性界面に着目し、この系にバイアス電圧を印加するための下部電極層の探索、積層構造の成膜条件最適化を試みた。

本研究の連携先である NIMS において、バイアス電圧印加可能な 5 端子ホールバーの素子化を実施した。作製した素子にバイアス電圧を印加しながらその異常ホール効果を測定したところ、交換磁場に変化が確認された。これは磁気層間結合の電圧制御が示唆される結果である。しかしながら現在のところ 1 つの素子でのみこの現象が確認されていることから今後再現性の確認が不可欠である。今回の成果は、大学院生が連携機関に出向き、連携研究者と議論を交わしながら試行錯誤した結果得られたものであり、本プログラムでの連携が有効に機能したものである。尚、この研究は 2023 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」でも継続する予定である。

4.研究活動報告

4.1

(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）
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：

櫛田創（JSPS 特別研究員 SPD）
Dasari Venkatakrishnarao（CREST 研究員）
Wey Yih Heah（NEDO 研究員）
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）
佐藤亮太（数理物質科学研究群・D3）
Shuai Zhao（数理物質科学研究科・D3）
Silvia SATO SOTO（数理物質科学研究群・D3）
Jannatul MORSHED（数理物質科学研究群・D3）
Nuning Anugrah Putri Namari（数理物質科学研究群・D2）
Mo Yan（数理物質科学研究群・D2）
陳俊暉（数理物質科学研究群・D2）
李玲慧（数理物質科学研究群・D2）
Motaher HOSSAIN（数理物質科学研究群・D2）
大山真紀子（数理物質科学研究群・D2）
岩森涼太（数理物質科学研究群・D1）
单元戎（数理物質科学研究群・D1）
Suharman（数理物質科学研究群・D1）
向柴巧（数理物質科学研究群・M2）

内澤謙昇（数理物質科学研究群・M2）
林田健志（数理物質科学研究群・M2）
本間海斗（数理物質科学研究群・M2）
宮本尚人（数理物質科学研究群・M2）
Singh Ravi（数理物質科学研究群・M2）
藤平右京（数理物質科学研究群・M2）
五十嵐大也（数理物質科学研究群・M2）
石田成輝（数理物質科学研究群・M2）
小林響也（数理物質科学研究群・M2）
恩田直樹（数理物質科学研究群・M2）
周亮（数理物質科学研究群・M2）
王展威（数理物質科学研究群・M2）
高橋慧（数理物質科学研究群・M2）
瀧本梨紗（数理物質科学研究群・M2）
井原悠太（数理物質科学研究群・M2）
大和田啓行（数理物質科学研究群・M2）
丹治憲治（数理物質科学研究群・M2）
後藤和歩（数理物質科学研究群・M2）
吉岡ひかり（数理物質科学研究群・M2）
栗山宏斗（数理物質科学研究群・M2）
Zhou Anqi（数理物質科学研究群・M2）
片根優太（数理物質科学研究群・M1）
清水玲（数理物質科学研究群・M1）
関根七海（数理物質科学研究群・M1）
津田光葉（数理物質科学研究群・M1）
藤田翔子（数理物質科学研究群・M1）
Arsyad Rafiq（数理物質科学研究群・M1）
行弘環（数理物質科学研究群・M1）
野口奨太（数理物質科学研究群・M1）
山田康平（数理物質科学研究群・M1）
飯田智希（数理物質科学研究群・M1）
宮田健太（数理物質科学研究群・M1）
佐藤 駿里（数理物質科学研究群・M1）
中山 颯大（数理物質科学研究群・M1）
前島 賢太郎（数理物質科学研究群・M1）
宮川 順乃介（数理物質科学研究群・M1）
Liao Xinyen（数理物質科学研究群・M1）
康子豪（数理物質科学研究群・M1）
渡邊範陳（数理物質科学研究群・M1）
野口夏未（数理物質科学研究群・M1）
袁枚（数理物質科学研究群・M1）
平原雄一（数理物質科学研究群・M1）
大栗由希（数理物質科学研究群・M1）
佐藤翔太（数理物質科学研究群・M1）

胡高興 (数理物質科学研究群・M1)
渡部悟 (数理物質科学研究群・M1)

中村潤児、武安光太郎

＜研究成果＞

2022 年度は、【1】窒素ドーブカーボン触媒のメカニズムに基づいて、疎水性とプロトン伝導性を両立する触媒を調製し、燃料電池正極のメタルフリー触媒としては世界最高レベルの性能を持たせることに成功した。また、【2】CO₂ の水素化によるメタノール合成において、半世紀もの間議論が続いていた律速過程周辺の反応中間体を明らかにした。

【 1 】

現在商用化されている水素燃料電池の正極には、高性能な白金系触媒が使われているが、白金は高価であることに加え、地球上の埋蔵量が非常に限られている。そのため、水素燃料電池の将来的な広範な普及のためには、白金を用いない触媒の開発が不可欠となる。その有力な候補の一つとして、耐久性が高く、コストが低いという点で、窒素ドーブカーボン触媒が挙げられる。しかしながら、窒素ドーブカーボン触媒は、アルカリ性環境下では高い活性を示すものの、実際の燃料電池セルでは、酸性のプロトン透過膜を用いるため、酸性環境下で触媒活性が低下してしまうことが、実用上の壁となっていた。

我々はこれまでに、窒素ドーブカーボン触媒について、酸性環境下での活性低下のメカニズムを調べ、反応中に活性点が水和することが、その主要因となり得ることを明らかにしてきた。つまり、酸性環境下での活性を向上させるためには、活性点の水和を防ぐことが重要になる。しかしながら、活性点近傍の疎水性を高めてしまうと、反応に必要なプロトンが活性点へ供給されにくくなってしまう。そこで、プロトン伝導を担う微粒子を活性点近傍へ導入し、疎水性を損なうことなくプロトン供給が可能な構造を作製することを試みた。

窒素ドーブカーボン触媒の中でも、高い活性を持つ傾向にある窒素ドーブグラフェンをベースにした触媒調製を試みた。通常窒素ドーブグラフェンの調製方法では、窒素ドーブを行うために、酸化グラフェンをアンモニア雰囲気中で加熱する。しかしこの際、グラフェン同士が

積み重なって塊を作ってしまう、活性点近傍の疎水性を高めることができない。そこでまず、酸化グラフェンと NaCl 水溶液を混ぜ合わせた後に、水を蒸発させることで NaCl を結晶化させ、その周りを酸化グラフェンが覆った構造を作製した。この構造では、グラフェン同士が積み重なることはない。これをアンモニア雰囲気中で加熱して窒素ドーブを行った後、NaCl を水溶させて取り除くと、籠状の隙間を持った窒素ドーブグラフェンが得られた（図 1）。

この籠状構造の窒素ドーブグラフェンの酸素還元反応活性を測定したところ、酸性溶液中でもアルカリ性溶液中とほぼ同等、かつ、白金系触媒にも迫る発電電圧を示した（図 1）。また、各種顕微鏡観察などによる構造解析により、籠状構造内に酸素が気体としてトラップされ、反応のメカニズムも変化していることが分かった。つまり、籠状構造にすることでロータス効果が発現して活性点近傍が疎水的になり、酸化還元反応の素過程が促進された。一方で過電圧を印加した際の電流値は白金系触媒と比較して大きな減衰を示し、活性点へのプロトン供給が十分ではないことが示唆された。そこで、プロトン伝導を担う高分子をまとった SiO₂ 微粒子（ポリマーブラシシリカ粒子：PSiP）を籠状構造内へ導入してプロトン供給の道を作ったところ、過電圧印加時の電流特性も白金系触媒と類似の傾向を示すまでに高めることができた。

この籠状窒素ドーブグラフェン触媒は、メタルフリー触媒としては世界最高レベルの正極触媒活性を持ち、白金系触媒よりも高い耐久性を示す。非白金系のメタル触媒には、より高い正極触媒活性を示すものがあるが、耐久性は白金系触媒に及ばないことから、長時間の運用においては、籠状窒素ドーブグラフェン触媒の方に優位性があると考えられる。

今後は、この正極触媒活性を燃料電池セルにおいても引き出すことが課題になる。既存の燃料電池セルの作製条件は、白金系触媒に対して最適化されており、窒素ドーブグラフェン触媒へ最適化した作製条件を探索する必要がある。同時に、電流特性に関してはさらなる改善の余地があり、反応メカニズムの解析なども踏まえ、

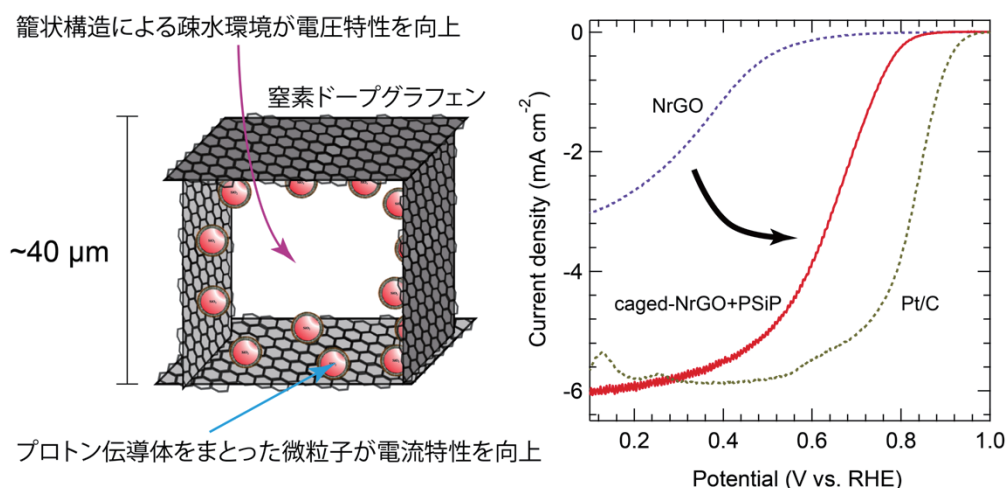


図 1. 本研究で合成した籠状窒素ドーピンググラフェン (caged-NrGO + PSiP) の模式図と、0.5 M H₂SO₄ 水溶液中で測定した正極触媒活性。従来法で調製した窒素ドーピンググラフェン (NrGO) と比較して活性が大きく向上し、白金系触媒 (Pt/C) を代替する電流・電圧特性を示している。

触媒特性の改良を目指す。

【 2 】 2022 年現在、世界の CO₂ 排出量は 350 億トンを超えており、これは、人口 1 人あたり、平均して 1 日に 10 kg 以上もの CO₂ を排出していることに相当する。この CO₂ を再利用する技術として、メタノール合成が知られ、実用化がすでに始まっている。この反応は発熱反応であることから、反応温度が低いほど平衡転化率を高めることができるが、そのためには、反応メカニズムに基づいて触媒や反応システムを設計することが不可欠となる。CO₂ の水素化によるメタノール合成では、Cu 系触媒、特に Cu/ZnO 系触媒の活性が高く、半世紀にわたって研究が進められてきた。ところが、反応中間体の実験的な検出が困難なため、その反応素過程についてはいまだに明確になっていなかった。

反応メカニズムのうち、Cu/ZnO 系触媒の活性点についても議論が続いており、Cu-Zn 合金サイトとする説や ZnO-Cu 界面とする説がある。CO₂ の水素化によるメタノール合成の反応素過程が明らかになれば、これらの議論に対する結論を導くことができる。

我々は、CO₂ の水素化によるメタノール合成

(CO₂+3H₂→CH₃OH+H₂O) の素過程を明らかにするために、フォーマート種 (HCOO_a) を生成した Cu(111)モデル触媒を用いました。この触媒を 200 K へ冷却した後に、原子状水素の曝露によって水素化を進行させ、反射赤外吸収分光法 (IRAS) と昇温脱離法 (TPD) による反応中間体の測定を行った。その結果、HCOO_a は銅触媒に対して、室温ではバイデンテート、200 K ではモノデンテート^{注1)}として存在し、温度に応じて可逆的に変化することが分かりました。さらに 200 K で原子状水素による水素化を行うと、HCOO_a はジオキシメチレン (H₂COO_a) へと水素化されることが分かった (図 2)。その後 Cu(111)の加熱を行うと、200K から 290K へかけて H₂COO_a が減少し、代わりに HCOO_a が増加した。また、HCOO_a を水素化した後には、HCOO_a の水素化物としてホルムアルデヒド (HCHO) が微量に検出された。これは、HCOO_a が原子状水素によって H₂COO_a へ水素化され、さらに 250 K 付近で HCHO と HCOO_a へ熱分解されることを意味する。この温度と生成量の比から、H₂COO_a→HCOO_a+H_a および H₂COO_a→HCHO+O_a の活性化エネルギーを見積もると、それぞれ 63 kJ/mol および 68 kJ/mol となった。これらの値と第一原理計算および文献データを用いて、銅表面上で CO₂ から

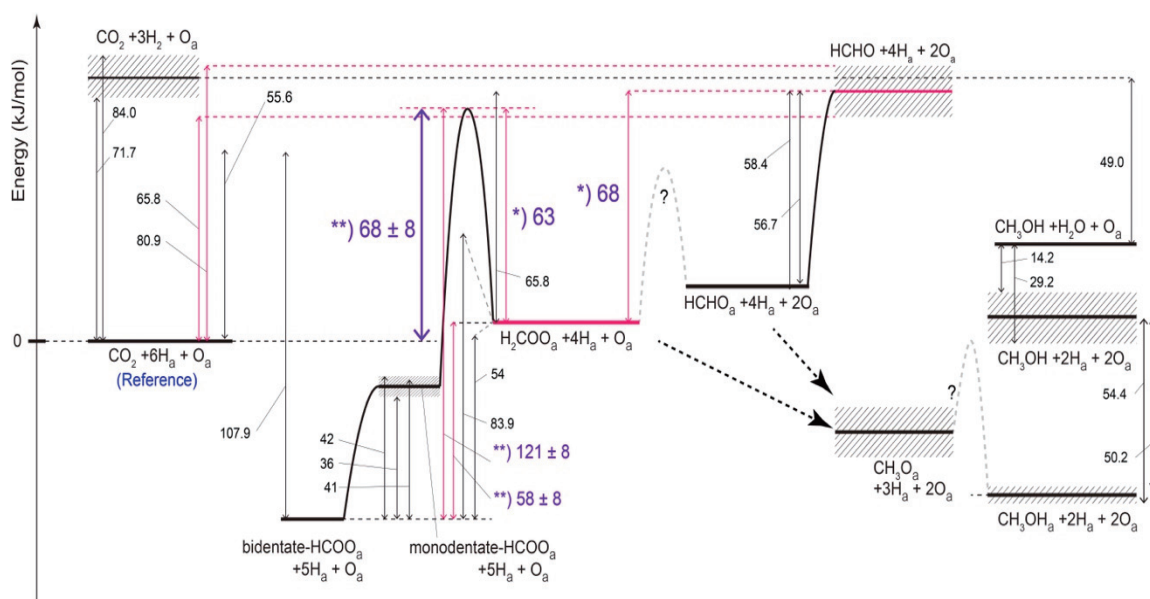


図 2. 本研究で得た CO_2 の水素化によるメタノール合成のエネルギーダイアグラム。紫字が今回の結果で解析した各種活性化エネルギーに対応し、その他の数値は文献値を表す。 $\text{HCOO}_a + \text{H}_a \rightarrow \text{H}_2\text{COO}_a$ の活性化エネルギー $121 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ が最も高く、反応が進行する定常状態ではエタノール合成全体の見かけの活性 $68 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ となり、銅粉体触媒上の値と合致することが分かった。

H_2COO_a を経由した CH_3OH 合成のエネルギーダイアグラムを作成しました (図 2)。この図から、バイデンテート HCOO_a から H_2COO_a への水素化が律速段階となり、その活性化エネルギーは $121 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ と見積もられた。さらに CO_2 からのメタノール合成の見かけの活性化エネルギーは $68 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ となり、実際の Cu 粉体触媒上での見かけの活性化エネルギーと合致しました。つまり、 CO_2 の水素化によるメタノール合成では、 HCOO_a および H_2COO_a を経由して水素化が進行し、 $\text{HCOO}_a + \text{H}_a \rightarrow \text{H}_2\text{COO}_a$ が反応律速過程であることが裏付けられた。

これまでメタノール合成反応のメカニズムに関してはさまざまな論争があり、今なお混沌としている。本研究ではモデル触媒を用いた実験によって不安定な反応中間体を検出した意味は大きい。このエネルギーダイアグラムでは、モノデンテート HCOO_a を反応中間体とするメカニズムを仮定している。今回明らかになった

反応過程をもとに、 Cu/ZnO 系触媒の活性点とその役割を明らかにするべく研究を続けている。すなわち、 Zn/Cu(111) 表面でのエネルギーダイアグラムの作成を目指している。これができればこれまで論争となっていた活性点および反応メカニズムを解明できる。また、律速過程となる $\text{HCOO}_a + \text{H}_a \rightarrow \text{H}_2\text{COO}_a$ の反応を加速する触媒および反応システムの開発につながると期待される。

<論文>

1. Hiroshi Shimizu, Ryo Toyoshima, Kazuhisa Isegawa, Kazuhiko Mase, Junji Nakamura and Hiroshi Kondoh, “A newly designed compact CEY-XAFS cell in the soft X-ray region and its application to surface XAFS measurements under ambient-pressure conditions without photoinduced side effects”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 2988-2996 (2022).
2. Kotaro Takeyasu, Yasutaka Sawaki, Takumi Imabayashi, Septia Eka Marsha Putra, Harry Handoko Halim, Jiamei Quan, Yuji Hamamoto, Ikutaro Hamada, Yoshitada Morikawa, Takahiro Kondo, Tadahiro Fujitani, and Junji Nakamura, “Hydrogenation of Formate Species Using Atomic Hydrogen on a Cu(111) Model Catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 12158-12166 (2022).
3. Guoping Chen, Santosh K. Singh, Kotaro Takeyasu, Jonathan P. Hill, Junji Nakamura and Katsuhiko Ariga, “Versatile nanoarchitectonics of Pt with morphology control of oxygen reduction reaction catalysts”, *Science and Technology of Advanced Materials*, **23**, 413-423 (2022).
4. Guoping Chen, Flavien Sciortino, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura, Jonathan P. Hill, Lok Kumar Shrestha, and Katsuhiko Ariga, “Hollow Spherical Fullerene Obtained by Kinetically Controlled Liquid-Liquid Interfacial Precipitation”, *Chem Asian J.*, **17** (20), e202200756 (2022).
5. Santosh K. Singh, Kotaro Takeyasu, Kaito Homma, Shigeharu Ito, Takashi Morinaga, Yuto Endo, Moeko Furukawa, Toshiyuki Mori, Hirohito Ogasawara and Junji Nakamura, “Activating Nitrogen-doped Graphene Oxygen Reduction Electrocatalysts in Acidic Electrolytes using Hydrophobic Cavities and Proton-conductive Particles”, *Angewandte Chemie. Int. Ed* (15.336), **61** (51), e202212506 (2022).
6. Kotaro Takeyasu, Yuta Katane, Naoto Miyamoto, Mo Yan, Junji Nakamura, “Experimental Verification of Mixed-potential-driven Catalysis”, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **21** (2022).

<特許>

1. 近藤剛弘、中村潤児、西野弘晃、藤野朝日、藤森智博、細野秀雄、宮内雅浩、「二次元ホウ化水素含有シート、二次元ホウ素化合物含有シートの製造方法」、2022年4月12日登録（特許第7057569号）。
2. （出願）中村潤児、サントーシュ クマル シン、武安光太郎、本間海斗、森永隆志、伊藤滋哲、森利之、「酸素還元触媒およびその製造方法」、2022年9月2日出願（特願2022-144151）。

<招待講演>

1. 中村潤児、「窒素ドーパカーボンのユニークな触媒機能」第130回触媒討論会（特別講演）、富山大学五福キャンパス、2022年9月21日。
2. 中村潤児、“Mechanism of Heterogeneous Catalysis Clarified by Surface Science Technique” 日本化学会秋季事業 第12回CSJ化学フェスタ2022、タワーホール船堀、2022年10月19日。
3. 武安光太郎、「ミトコンドリア呼吸鎖における反応駆動由来の熱産生解析」第21回日本ミトコンドリア学会年会、帝京大学、2023年3月17日。
4. 中村潤児、「二酸化炭素からのメタノール合成における触媒活性点と反応機構」日本化学会 第103春季年会（2023）、東京理科大学野田キャンパス、2023年3月24日。
5. 武安光太郎、「表面反応におけるエネルギーの流れと制御因子の研究」日本物理学会 2023年春季大会（日本物理学会若手奨励賞受賞記念講演）、オンライン開催、2023年3月24日。

<学会発表>

国際会議

1. Mo Yan, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura, “Non-equilibrium energetics of mixed-potential-driven surface

- catalysis”, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), Sapporo Convention Center (Japan), September 12, 2022. (Oral)
2. Kenji Hayashida, Rei Shimizu, Yusuke Hikita, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura, “Deactivation mechanism of N-doped carbon catalyst in acidic media”, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), Sapporo Convention Center (Japan), September 12, 2022. (Poster)
 3. Kaito Homma, Shoko Fujita, Santosh Singh, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura, “Design of N-doped carbon for ORR catalysts with hydrophobicity and proton conductivity”, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), Sapporo Convention Center (Japan), September 15, 2022. (Oral)
 4. Kotaro Takeyasu, Ryusei Kojima, Yasutaka Sawaki, Takumi Imabayashi, Jiamei Quan, Takahiro Kondo, Tadahiro Fujitani, Junji Nakamura, “Comparison of kinetics in CO₂-methanol conversion on Cu(111) model surface and powder catalysts”, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), Sapporo Convention Center (Japan), September 15, 2022. (Oral)
 5. Nuning Anugrah Putri Namari, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura, “Heat Generation Mechanism in Respiratory Chain Reaction in Mitochondria”, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), Sapporo Convention Center (Japan), September 15, 2022. (Oral)
 6. Kenji Hayashida, Rei Shimizu, Yusuke Hikita, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura, “Deactivation Mechanism of Pyridinic Nitrogen-Doped Carbon for ORR in Acidic Media”, The 242nd ECS Meeting, The Hilton Atlanta (USA), October 12, 2022. (Oral)
- 福キャンパス、2022 年 9 月 20 日. (口頭)
3. 清水玲、林田健志、中村潤児、武安光太郎、「窒素ドーブカーボンモデル触媒の酸素還元反応における pH 及び温度依存性」第 130 回触媒討論会、富山大学五福キャンパス、2022 年 9 月 20 日. (口頭)
 4. 藤田翔子、本間海斗、遠藤悠人、Singh Santosh、武安光太郎、伊藤滋啓、森永隆志、中村潤児、「疎水性窒素ドーブグラフェン触媒のかご状構造の制御」第 130 回触媒討論会、富山大学五福キャンパス、2022 年 9 月 20 日. (口頭)
 5. 津田光葉、中村潤児、藤谷忠博、近藤剛弘、澤樹保隆、小島隆聖、武安光太郎、「Cu 系触媒による CO₂ からのメタノール合成反応のエネルギーダイアグラム」第 130 回触媒討論会、富山大学五福キャンパス、2022 年 9 月 20 日. (口頭)
 6. 片根優太、宮本尚人、武安光太郎、中村潤児、「混成電位駆動型 CO₂ 還元触媒反応のメカニズム」第 130 回触媒討論会、富山大学五福キャンパス、2022 年 9 月 22 日. (口頭)
 7. 宮本尚人、片根優太、武安光太郎、中村潤児、「CO₂ 還元における混成電位駆動型反応の検証」第 130 回触媒討論会、富山大学五福キャンパス、2022 年 9 月 26 日. (ポスター)
 8. 内澤謙昇、武安光太郎、中村潤児、「Au/TiO₂ 触媒上の CO 酸化における混成電位駆動型反応の検証」第 130 回触媒討論会、富山大学五福キャンパス、2022 年 9 月 26 日. (ポスター)
 9. 武安光太郎、Namari Nuning、中村潤児、「ミトコンドリア呼吸鎖における熱産生の物理化学的メカニズム (Physicochemical mechanism of heat generation in mitochondrial respiratory chain)」第 60 回日本生物物理学会年会、函館アリーナ、2022 年 9 月 29 日. (口頭)
 10. Nuning Anugrah Putri Namari, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura, “Overpotential Estimation in Enzymatic Reactions of Mitochondrial Respiratory Chains” 第 60 回日本生物物理学会年会、函館アリーナ、2022 年 9 月 30 日. (ポスター)
 11. 林田健志、清水玲、中村潤児、武安光太郎、「窒素ドーブカーボン触媒の酸素還元活性と pH 依存性」第 49 回炭素材料学会年会、姫路市市民会館、2022 年 12 月 7 日. (口頭) **学生優秀口頭発表賞受賞**
 12. 本間海斗、藤田翔子、遠藤悠人、Singh Santosh、武安光太郎、伊藤滋啓、森永隆志、中村潤児、「酸素

国内会議

1. 林田健志、清水玲、引田悠介、中村潤児、武安光太郎、「酸電解液中での窒素ドーブカーボン酸素還元触媒の活性低下メカニズム」第 130 回触媒討論会、富山大学五福キャンパス、2022 年 9 月 20 日. (口頭)
2. 本間海斗、藤田翔子、遠藤悠人、Singh Santosh、武安光太郎、伊藤滋啓、森永隆志、中村潤児、「窒素ドーブグラフェン酸素還元反応触媒の疎水性効果とプロトン伝導」第 130 回触媒討論会、富山大学五

還元反応に対する窒素ドーピンググラフェン触媒の疎水性効果とプロトン伝導の両立による活性向上」第 49 回炭素材料学会年会、姫路市市民会館、2022 年 12 月 7 日。（口頭）

13. 林田健志、清水玲、中村潤児、武安光太郎、「窒素ドーピングカーボン触媒の pH による活性決定過程の変化」表面・界面 spektroskopie 2022、岡崎コンファレンスセンター、2022 年 12 月 9 日。（口頭）
14. 本間海斗、Singh Santosh、藤田翔子、伊藤滋啓、森永隆志、武安光太郎、中村潤児、「疎水性効果とプロトン伝導の両立による窒素ドーピンググラフェン酸素還元反応触媒の活性向上」表面・界面 spektroskopie 2022、岡崎コンファレンスセンター、2022 年 12 月 9 日。（口頭）**ステューデントプライズ受賞**
15. 齋藤詳太、林田健志、中村潤児、武安光太郎、「電極触媒反応解析用 in-situ CARS 装置の開発」表面・界面 spektroskopie 2022、岡崎コンファレンスセンター、2022 年 12 月 9 日。（ポスター）

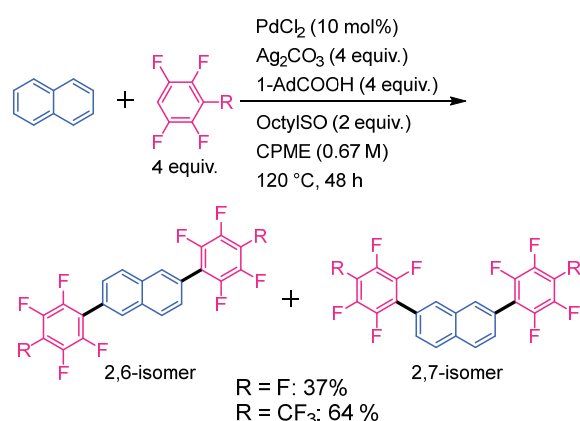
神原貴樹、桑原純平

<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た研究を行っている。本年度は、新たな物質創製を支える効率的な合成手法の開拓を中心に研究を進めた。

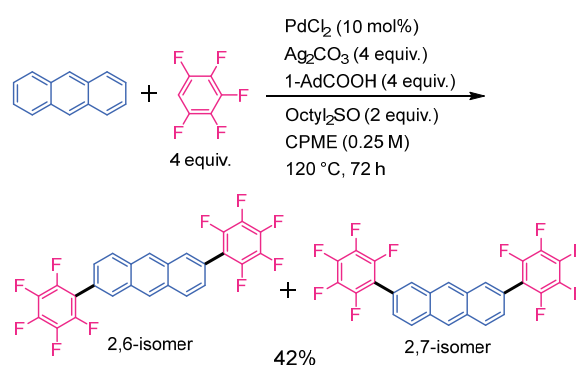
[1] 脱水素型クロスカップリング反応による有機半導体材料の合成

脱水素型クロスカップリング反応 (C-H/C-H クロスカップリング反応) は、事前官能基化の必要がないため、短工程で目的の化合物を合成する有力な手法である。これまでは、フルオロベンゼン類の C-H 結合と反応性の高いチオフェン C-H 結合のクロスカップリングが検討されてきた。この手法の適応範囲拡大を目指し、C-H 結合の反応性が低いナフタレンやアントラセンを対象とし、これらを修飾する手法の開発と得られる化合物の特性評価を行った。反応条件の探索によって、ナフタレンに 2 分子のペンタフルオロベンゼンを導入することが可能となった (Scheme 1)。さらに興味深いことに、一般に反応性が高いとされるナフタレンの α 位ではなく、 β 位にて反応が進行し 2,6 位および 2,7 位が置換された化合物の混合物が得られた。



Scheme 1 脱水素型クロスカップリング反応による置換ナフタレンの短工程合成

このような特異的な位置選択性が発現する機構を解明すると共に、アントラセン誘導体の合成へと展開した (Scheme 2)。アントラセンにおいても一段階でペンタフルオロベンゼン二置換体を合成可能であった。得られる二種類の異性体のうち、2,6 異性体を別途大量合成し、電界効果型トランジスタの n 型半導体材料としての評価を行った。その結果、良好な電子移動度 ($0.12 \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示すことを明らかにした (図 1)。



Scheme 2 半導体材料として機能する置換アントラセンの短工程合成

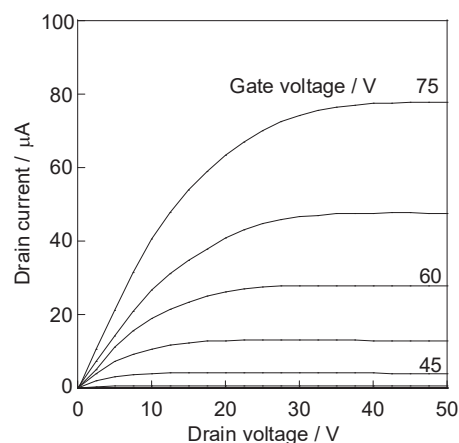


図 1 2,6-isomer の有機電界効果型トランジスタ特性

新たな合成手法の開拓が契機となり、高性能な電子輸送材料の開発につながった。この短工程で位置特異的な反応は、今後の有機半導体の開発につながるものと考えられる。

[2] 脱水素型クロスカップリング反応の重縮合への展開

本研究では、上記で紹介した脱水素型クロスカップリング反応を重縮合反応に適用し、 π 共役高分子半導体の合成に取り組んだ。ホモカップリング反応を抑制し、クロスカップリング重合を効率よく進行させるためには、モノマーとして使用するポリフルオロベンゼンとチオフェン誘導体の反応性の差が大切なポイントとなる。オクタフルオロビフェニルとビチオフェン誘導体をモノマーとして選択した場合には、Pd 触媒に Ag 塩を組み合わせることで、高分子量のクロスカップリング重合体が合成できた (Scheme 3(a))。これに対し、テトラフルオロベンゼンをモノマーとした場合には、クロスカップリング選択率、収率共に不十分であった (Scheme 3(b))。これは、テトラフルオロベンゼンの沸点 (90 °C) が低く、高温での重合では揮発してモノマーの仕込み比の等モル性が保てないためである。Ag 塩は酸性度の高いポリフルオロベンゼンの C-H 結合を室温でも効率よくメタル化することができる。そこで、重合の手順を変えて、予めテトラフルオロベンゼンを Ag 塩と反応させることでモノマーの揮発を防いだ。その結果、高いクロスカップリング選択

性と結合形成の効率化を両立することができ、高分子量のクロスカップリング重合体を収率良く合成できた (Scheme 3(c))。ホモカップリングが抑制された高分子量体 (Poly 1) は、高い結晶性と良好な蛍光特性を示し、有機 EL 素子の発光材料として機能することも確認できた (図 2)。

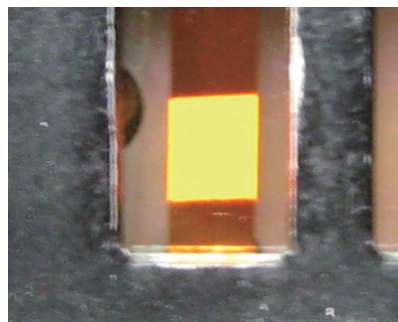
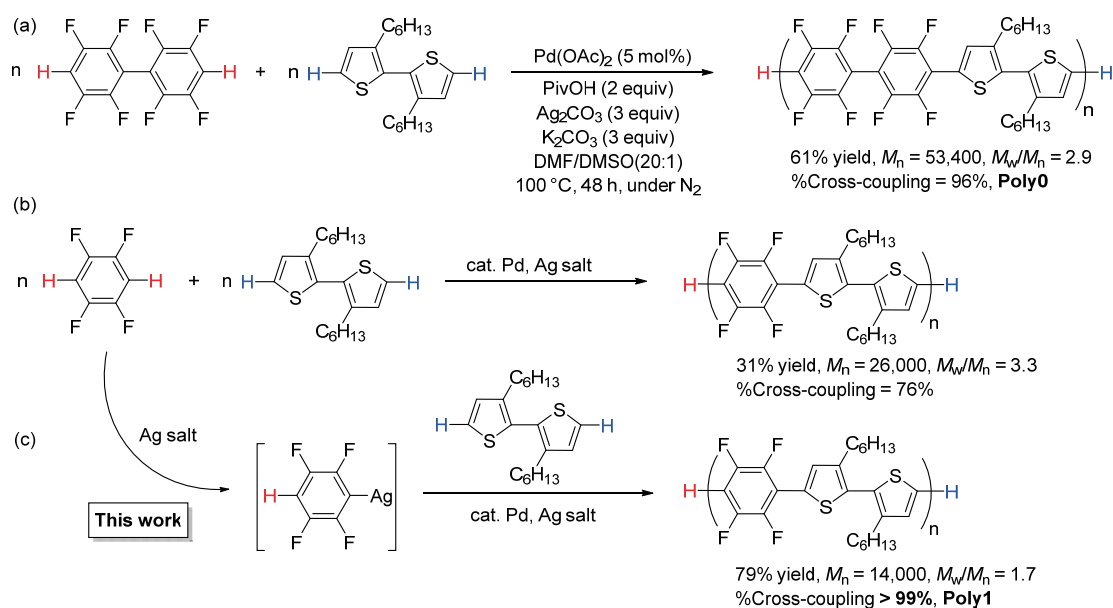


図 2 実装した有機 EL 素子の動作写真

脱水素型クロスカップリング重縮合では、モノマーに事前に反応性官能基を導入する必要がなく、従来法よりも省資源・低環境負荷な高分子半導体の合成が実現できる。本研究のように、触媒反応機構を理解した上で合成法の改善を進めることで、高分子半導体合成技術としての更なる進展が期待できる。



Scheme 3 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

<論文>

1. Yusuke Onose, Yuri Ito, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, “Tracking side reactions of the inverse vulcanization process and developing monomer selection guidelines” *Polym. Chem.* 13, 5486-5493 (2022).
2. Ryota Sato, Tomoki Iida, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, “Unusual Regioselectivity of Pd-Catalysed Cross-Dehydrogenative Coupling Reaction of Simple Polyaromatic Hydrocarbons with Polyfluoroarenes” *Chem. Commun.*, 58, 11511–11514 (2022). (Inside cover image of the journal)
3. Naoki Onda, Ryota Sato, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, “One-pot two-step cross-dehydrogenative-coupling polycondensation for synthesis of tetrafluorobenzene-based conjugated polymer” *Synthetic Metals*, 293, 117279 (5 page) (2023).
4. Junpei Kuwabara, Kota Hiyaji, Shuyang Guo, Xin Jiang, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, “Direct Arylation Polycondensation for Synthesis of Medium-Bandgap Polymer Donors (PBDB-T) for Organic Photovoltaics” *Polym. J.*, 55, 395–404 (2023).
5. Ryota Sato, Takeshi Yasuda, Takanobu Hiroto, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, “Facile synthesis of bis-pentafluoroarylated anthracene derivatives for n-type organic field-effect transistor applications” *Chem.Eur.J.*, 2023, 29, e202203816 (5 pages).

<総説・解説>

1. 小野瀬 悠佑, 桑原 純平, 神原貴樹, “植物由来オレフィン系化合物の逆加硫化による機能性含硫黄ポリマーの開発” *硫酸と工業*, 10 月 133-140 (2022)

<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 2022-16682 (出願日 2022 年 2 月 4 日)
2. 神原貴樹, 桑原純平, 市毛明斗「高分子化合物の製造方法および製造装置」特許-7138338 (2022 年 9 月 8 日)
3. 児玉俊輔, 福島伊織, 桑原純平, 神原貴樹, 江しん「電荷輸送性ポリマーの製造方法」特許-7228155 (2023 年 2 月 15 日)

<学会発表>

国際会議

1. Junpei Kuwabara, “Facile synthesis of organic optoelectronic materials” The Uzbekistan-Japan International Conference, Tashkent, Uzbekistan, 2022.11.17 (招待講演)
2. Junpei Kuwabara, “Facile Synthetic Method of Conjugated Polymers” 国立ウズベキスタン大学講演会, Tashkent, Uzbekistan, 2022.11.18 (招待講演)

国内会議

1. 小林 響也、村上 寛樹、鈴木 圭太、神原 貴樹、桑原 純平「アジン結合を主鎖に含む共役高分子の脱水縮合による合成と物性評価」第 71 回高分子学会年次大会、2022.5.25-27 (オンラインポスター)
2. 瀧本 梨紗、高本 章寛、陳 俊暉、桑原 純平、神原 貴樹「直接的アリール化反応による非等モル下重縮合」第 71 回高分子学会年次大会、2022.5.25-27 (オンラインポスター)
3. 桑原 純平、佐藤 亮太、飯田 智希、安田 剛、神原 貴樹「Pd/Ag 触媒による反応位置特異的な C-H/C-H クロスカップリング反応」第 71 回高分子討論会、札幌、2022.9.5-7 (口頭)
4. 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「脱水素型 C-H/C-

- H クロスカップリング反応を利用した 1,3,5,7-tetra-aryl naphthalene の精密合成手法の確立」第 12 回 CSJ 化学フェスタ、東京、2022.10.18-20 (口頭、ポスター)
5. 飯田 智希、佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「多環芳香族炭化水素とフルオロベンゼン間の位置特異的な脱水素型クロスカップリング反応」第 12 回 CSJ 化学フェスタ、東京、2022.10.18-20 (ポスター) (優秀ポスター賞)
 6. 岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「ヒドロアリール化重付加による構造制御されたポリアリーレンビニレンの合成」第 12 回 CSJ 化学フェスタ、東京、2022.10.18-20 (ポスター) (優秀ポスター賞)
 7. 神原 貴樹、近藤剛弘「CO₂ ネットゼロをめざす 筑波大学のエネルギー物質科学」第 4 回筑波大学 産学連携シンポジウム、東京、2022.10.28 (招待講演)
 8. 桑原 純平「有機デバイス材料の生産を刷新する革新的触媒技術」第 4 回筑波大学 産学連携シンポジウム、東京、2022.10.28
 9. 岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹 “Nonstoichiometric hydroarylation polyaddition for synthesis of pyrrole-based poly(arylenevinylene)s” 5th G'L'owing Polymer Symposium in KANTO, 2022.12.3 (オンライン口頭)
 10. 岩森涼太「ヒドロアリール化重付加を利用したチオフエン骨格を持つポリアリーレンビニレンの合成と光学特性の評価」関東高分子若手研究会 学生発表会・交流会 2023、東京、2023.3.4 (口頭)
 11. 神原 貴樹「ヒドロアリール化反応を利用した高分子半導体の合成」第 3 回有機無機スピニエレクトロニクス研究会、筑波大学、2023.3.14 (口頭)
 12. 飯田 智希、佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「位置特異的な脱水素型クロスカップリング反応と還元的脱離の詳細」日本化学会第 103 春季年会、野田、2023.3.22-24 (口頭)
 13. 佐藤 亮太、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「位置選択的脱水素型 C-H/C-H クロスカップリング反応による polyfluoroarylated anthracene 誘導体の簡便合成と機能評価」日本化学会第 103 春季年会、野田、2023.3.22-24 (口頭)
 14. 石田 成輝、土戸 良高、神原 貴樹、桑原 純平「大きな歪みを持つ大環状 phenanthroline 誘導体の合成」日本化学会第 103 春季年会、野田、2023.3.22-24 (ポスター)
 15. 五十嵐 大也、神原 貴樹、桑原 純平「大環状 Pd 錯体の形成と配位子を利用した反応性制御によるポリフルオロシクロパラフェニレンへの変換」日本化学会第 103 春季年会、野田、2023.3.22-24 (ポスター)
 16. 岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「コバルト触媒を利用したカルバゾールの 2,7 位選択的なヒドロアリール化重付加」日本化学会第 103 春季年会、野田、2023.3.22-24 (ポスター)

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、遷移金属フリーのアルキン三量化反応の触媒として機能する「1,2-ジゲルマベンゼン」について、その高い反応性と、芳香族性の根源を知る目的で、その詳細な電子構造を精査することとした。

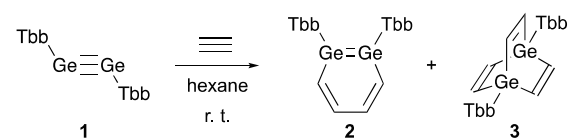
X 線回折データに基づく精密差電子密度解析および NICS 計算・ACID 計算等の理論計算の結果から、高周期典型元素に特徴的な共鳴構造の寄与があることを明らかとした。

【 1 】 安定な 1,2-ジシラベンゼンおよび 1,2-ジゲルマベンゼンの合成・単離

我々は、高周期典型元素を活用した C-C カップリング反応の開発、という観点で研究を進めており、遷移金属触媒に替わる高反応性典型元素化合物として、ベンゼンを構成する 6 つの炭素原子のうち 2 つを高周期元素に置き換えた、1,2-ジシラベンゼンおよび 1,2-ジゲルマベンゼンに注目した。

一般に高周期典型元素低配位化学種は、反応性が非常に高く単離困難な化学種であるが、我々はかさ高い立体保護基として Tbb 基 (2,6-[CH(SiMe₃)₂]₂-4-*t*-butylphenyl) を用いることにより、ゲルマニウム間三重結合化合物「ジゲルミン」を安定な化合物として合成・単離し、その特異な性質を報告した。また、このジゲルミンとアセチレンとの反応により、形式的な [2+2+2]環化が無触媒で進行し、ベンゼン環中の二つの炭素原子がゲルマニウムに置き換わった「1,2-ジゲルマベンゼン」が生成することを見出した。具体的には、ジアリールジゲルミン **1** のヘキサン溶液に対してアセチレンを反応させたところ、速やかに反応し、1,2-ジゲルマベンゼン **2** が得られた。この際、ジゲルミンとアセチレンが 1:3 で反応したジゲルマバレン **3** が副生成物として得られた。再結晶操作に

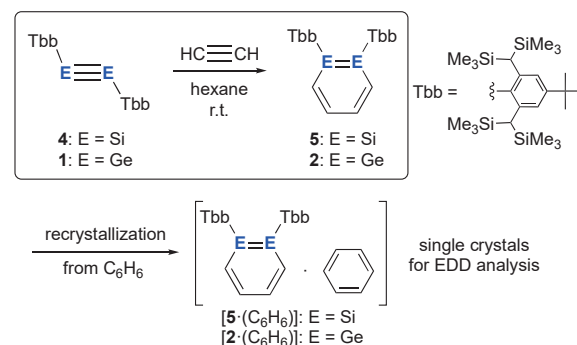
より分離・精製を行い、それぞれの分子構造を同定した。

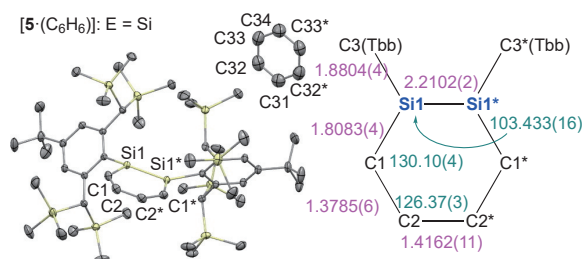
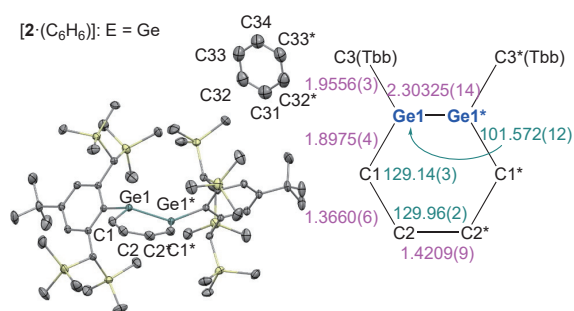


一方、同様にケイ素間三重結合化合物「ジシリン」を合成・単離し、アセチレンとの反応を行うことで、全く同じ置換基を有する 1,2-ジシラベンゼン **5** も合成・単離することに成功した。

【 2 】 1,2-ジシラベンゼンおよび 1,2-ジゲルマベンゼンの精密差電子密度解析

1,2-ジシラベンゼン **5** および 1,2-ジゲルマベンゼン **2** を上述の方法で合成し、ベンゼンから再結晶を繰り返し行うことで、ベンゼンを含む非常に良好な単結晶を作成した。これを用いて、大型放射光施設 SPring-8(BL02B1)にて、X 線回折実験を行い、回折データを収集した。

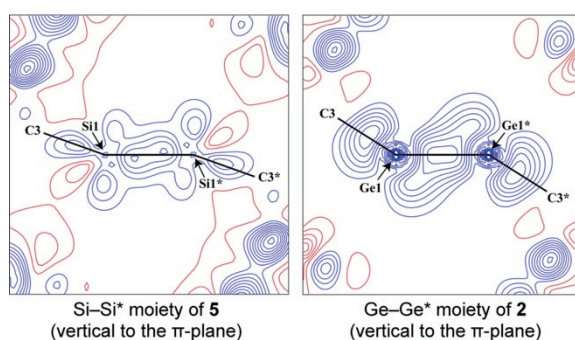
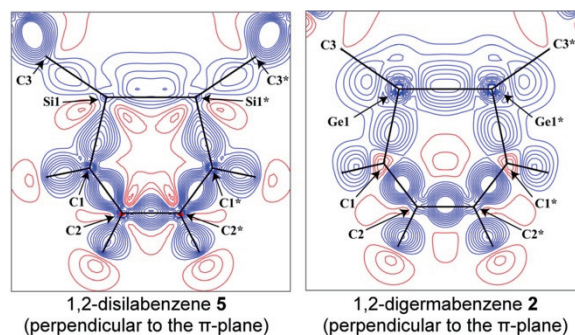
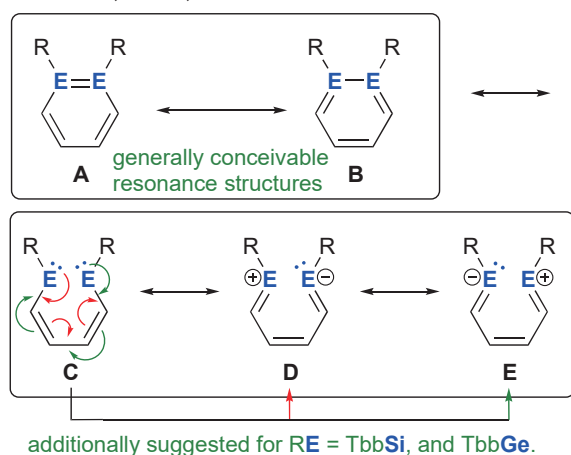




1,2-ジゲルマベンゼン **2** の Ge₂C₄ 六員環は平面から少しねじれた構造をとっていた。一方、1,2-ジシラベンゼン **5** の Si₂C₄ 六員環は完全な平面構造をとっており、対照的な結果であった。

ベンゼンと同様に考えると、図に示す **A** と **B** の 2 種類の共鳴構造の寄与が考えられる。C=C 結合長には若干の差があるという結果から、**A** と **B** では、**A** のほうがより寄与が大きい共鳴構造であると考えられた。

RE = HC, TbbSi, TbbGe



差電子密度解析の結果をみると、Si=Si および Ge=Ge 結合部分の電子密度は大きくスリップしているように見える。また、この結合状の電子密度は比較的小さく、極めて弱い結合であることがわかった。NICS 計算および ACID 計算から、Si₂C₄ および Ge₂C₄ の六員環はそれぞれある程度の芳香族性を有しているものの、ベンゼンと比較して相当弱い芳香族性であり、Si=Si および Ge=Ge 周辺の電子密度のスリップに起因して環電流が弱くなっていることが原因であることを明らかとした。これらの実験的測定および理論化学に基づく考察から、1,2-ジゲルマベンゼンおよび 1,2-ジシラベンゼンの場合には、一般的に考えられる共鳴構造式 **A** および **B** に加えて、**C**, **D**, **E** のような、高周期元素間の結合が切れた共鳴構造の寄与があるものと考えられる。1,2-ジゲルマベンゼン **2** および 1,2-ジシラベンゼン **5** の高い反応性は、共鳴構造式 **C**, **D**, **E** の寄与により説明できることがわかった。

<論文>

- Y. Oyamada, S. Yamasaki, M. Tsuzuki, T. Kitagawa, M. Kondo, T. Sasamori, S. Nakamura, "Enantioselective Allenylation of Ketimines Derived from Isatins Using Chiral Bis(imidazoline)-Palladium Catalysts", *Adv. Synth. Catal.*, **364**, 4255-4259 (2022).

2. S. A. Patra, G. Sahu, P. D. Pattanayak, T. Sasamori, R. Dinda, “Mitochondria-Targeted Luminescent Organotin(IV) Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Live Cell Imaging”, *Inorg. Chem.*, **61**, 16914-16928 (2022).
3. T. Sugahara, D. Hashizume, N. Tokitoh, H. Matsui, R. Kishi, M. Nakano, T. Sasamori, “Characterization of resonance structures in aromatic rings of benzene and its heavier-element analogues”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 22557-22561 (2022).
4. S. Lima, A. Banerjee, G. Sahu, S. A. Patra, K. Sahu, T. Sasamori, G. Sciortino, E. Garribba, R. Dinda, “New mixed ligand oxido vanadium(IV) complexes: Solution behavior, protein interaction and cytotoxicity”, *J. Inorg. Biochem.*, **233**, 111853 (2022).
5. T. Murai, Y. Xing, M. Kurokawa, T. Kuribayashi, M. Nikaido, E. E. Elboray, S. Hamada, Y. Kobayashi, T. Sasamori, T. Kawabata, T. Furuta, “One-Pot Preparation of (NH)-Phenanthridinones and Amide-Functionalized [7]Helicene-like Molecules from Biaryl Dicarboxylic Acids”, *J. Org. Chem.*, **87**, 5510–5521 (2022).
6. M. Nakamura, R. Hyakutake, S. Morisako, T. Sasamori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, K. Nakashima, H. Fukumoto, T. Agou, “Boron complexes of π -extended nitroxide ligands exhibiting three-state redox processes and near-infrared-II (NIR-II) absorption properties”, *Dalton Trans.*, **51**, 13675-13680 (2022).
7. T. Inoue, S. Hamada, R. Nakamura, Y. Kobayashi, T. Sasamori, T. Furuta, “Synthesis of Amide-Functionalized Thia[7]helicene-Like Molecule and Its Supramolecular Assembly in the Solid State”, *Heterocycles*, **104**, 786-796 (2022).
8. T. Murai, S. Hamada, Y. Kobayashi, T. Sasamori, T. Furuta, “Syntheses, and Structural and Physical Properties of Axially Chiral Biaryl Dicarboxylic Acids Bearing Chalcogen Atoms”, *Chem. Pharm. Bull.*, **70**, 605-615 (2022).
9. T. Sasamori, T. Sugahara, N. Tokitoh, “Amidinate bromogermylene resulting from carbodiimide insertion into Ar–GeBr bond”, *Mendeleev Commun.*, **32**, 63-65 (2022).
10. T. Sasamori, H. Ueno, S. Morisako, “Synthesis and Structure of a Ferrocenylsilane-Bridged Bisphosphine”, *Inorganics*, **10**, 22 (2022).

<学会発表>

国際会議

1. T. Sasamori, “1,2-Insertion Reactions of a π -Bond into a Germanium-Carbon Bond of the Arylbromogermylene” *International Symposium on Interplay of p-Block and Organometallic Chemistry (IpBOC-23)*, Murcia, Spain, 2023.3.12-15 (invited lecture).
2. T. Sasamori, “1,2-Disila- and 1,2-Digerma benzene” *The 8th Asian Silicon Symposium (ASiS-8)*, Taipei, Taiwan, 2022.7.28-31 (invited lecture).
3. T. Sasamori, “Synthesis of Ferrocenyl-substituted Low-Coordinated Heavier Group-14-element Compounds” *Workshop on New Developments in Molecular Inorganic Chemistry*, Bonn, Germany, 2022.7.15 (invited lecture).
4. S. Morisako, K. Noro, T. Sasamori, “Generation of a Biphenylene-substituted Germylene” *29th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-29)*, Prague, Czech Republic, 2022.7.17-22 (oral presentation).

国内会議

1. 森迫祥吾, 笹森貴裕「NHCが配位したビフェニレン置換ゲルミレンの合成」日本化学会第103春季年会、千葉県野田市、2023.3.22-25。(口頭発表)
2. 伊藤成海, 笹森貴裕「1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成と求電子剤としての反応性」日本化学会第103春季年会、千葉県野田市、2023.3.22-25。(口頭発表)
3. 小林傑, 飯塚公佑, 中島裕美子, 玉尾皓平, 笹森貴裕「1,6-ジシラ[4.4.4]プロペランの高効率合成とその反応性」日本化学会第103春季年会、千葉県野田市、2023.3.22-25。(口頭発表)
4. 大垣一真, 笹森貴裕, 一戸雅聡「ジシリンのヒドロシリル化反応」日本化学会第103春季年会、千葉県野田市、2023.3.22-25。(口頭発表)
5. 上野弘夢, 笹森貴裕「分子内にリン配位部位を有するビス(フェロセニル)ジプロモシランの合成と、対応するビス(フェロセニル)シリレンの合成検討」日本化学会第103春季年会、千葉県野田市、2023.3.22-25。(口頭発表)

6. 三輪和平, 青柳忍, 森迫祥吾, 笹森貴裕, 黒木堯, 依光英樹「多重メチル化コランニユレンの還元的合成」日本化学会第 103 春季年会、千葉県野田市、2023.3.22-25. (口頭発表)
7. 笹森貴裕, 菅原知紘, 青山慎, 井川和宣, 友岡克彦, 時任宣博, E. F. Arturo「アリールブロモゲルミレンの炭素-ゲルマニウム結合へ 1,2-挿入反応」第 49 回有機典型元素化学討論会、富山県富山市、2022.12.8-10. (口頭発表)
8. 笹森貴裕「高周期 14 族元素低配位化合物による小分子活性化反応」第 32 回万有福岡シンポジウム、福岡県福岡市、2022.6.4. (招待講演)

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。本年度は、(1) キラルなお椀状マイクロ単結晶の一斉成長、(2) 液滴光共振器中の光異性化に伴う析出による凝集誘起発光シフトの光制御、(3) 光ゲート動作可能なマイクロメートルスケールの蜘蛛の巣、(4) 酵素加水分解のマイクロプローブが可能な光共振器、(5) 酵素加水分解のマイクロプローブが可能な光共振器、(6) 湾曲した導波路やマイクロレーザーとしての剛直なスチリルスチルベンジカルボン酸マイクロ結晶の溶媒異存成長、(7) 共鳴光学カー効果分光法による溶質分子の超高速ダイナミクスについて研究発表を行った。以下にそれらの内容を示す。

【 1 】 キラルなお椀状マイクロ単結晶の一斉成長

結晶工学は半導体産業や機能材料開発における基盤であり、幅広い分野にわたって精密な結晶成長の制御に関する研究が行われている。一般に、結晶材料は緩やかな成長プロセスを経て制御され、多くの場合、凸多面体形状の外形が形成する。一方で、急速な成長プロセスを経た場合、結晶は時に凹んだ面で囲まれた凹多面体形状（お椀型）の「骸晶（がいしょう）」を形成する。骸晶は、結晶の対称性を反映しつつ稜や頂点が発達した凹多面体の外形で特徴付けられ、ビスマスのように壁面が発達したものはホッパー結晶、雪のように頂点が発達したものはデンドライト結晶に分類される。骸晶は、従来の緩やかな成長プロセスでは表出し得ない結晶面や複雑な形状をもつため、骸晶形成の精密な制御ができれば、結晶材料に潜在する新たな機能の発掘が期待できる。しかしながら、骸晶はその急速な成長プロセスにより、得られる形状やサイズ、配向の均一な制御が困難であり、結晶工学における大きな課題となっている。

本研究では、面キラリティをもつ4置換[2.2]パラシクロファンを骨格とする π 共役分子（(S)-CP₄）の基板表面での結晶成長について詳

細に検討した（図 1-1A）。その結果、(S)-CP₄ の過飽和溶液を石英基板上に滴下し、急速に溶媒を揮発させることで、形状、サイズ、配向が均一にそろったマイクロ結晶が形成することを見いだした。走査型電子顕微鏡でこの結晶を観察すると、基板表面には逆六角錐かつ中心に凹面を形成したお椀型のマイクロ構造体が無数に形成しており、それらは基板に対して垂直な方向へ一律に直立（一軸配向）していた（図 1-1B）。

このお椀型マイクロ構造体 1 粒子の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、明瞭な 6 回対称の回折スポットが観察され、このお椀型マイクロ構造体は空間群 $P6_3$ に帰属される(S)-CP₄ の単結晶の骸晶であることが明らかになった（図 1-1C,D）。また、マイクロ結晶が形成した基板の粉末 X 線回折パターンにおいて、 $2\theta = 27.5^\circ$ （面間距離 $d = 3.2 \text{ \AA}$ ）にのみ強い回折ピークが観測された。このピークは単結晶構造の面指数(0012)からの回折に対応し、基板上に形成したほぼ全てのお椀型マイクロ結晶が結晶格子 c 軸を基板に対し垂直に配向していることを意味している（図 1-1E）。

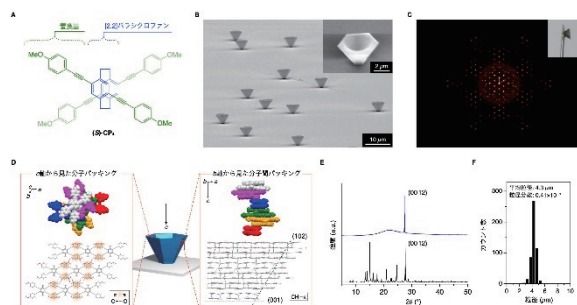


図 1-1 (A) 本研究で用いた面キラリ π 共役分子の(S)-CP₄ の分子構造. (B) 基板上に形成した(S)-CP₄ のお椀型マイクロ結晶の SEM 写真. (C) お椀型マイクロ結晶 1 粒子からの X 線回折逆格子スポット. (D) お椀型マイクロ結晶内部の分子パッキングの模式図. (E) 基板上に形成したお椀型マイクロ結晶の PXRD パターン(上)と単結晶構造から予測される粉末パターン(下). (F) 基板上に形成したお椀型マイクロ結晶の粒径の分布.

得られたお椀型マイクロ結晶は骸晶であるにも関わらず、基板上の広い範囲においてサイ

ズの均一性が極めて高いことが確認された(図 1-1E)。このような結晶成長プロセスの詳細を把握するため、蛍光顕微鏡下で(S)-CP4 の結晶成長を追跡しました。その結果、過飽和溶液の滴下から核生成、成長、停止の一連の過程が、サイズの均一性を保ちながら、わずか 10 秒程度で進行している様子が観察された。また、成長途中における構造体の SEM 観察と溶液の蛍光強度の経時変化を解析し、お椀型マイクロ結晶は、六角プレート形成、頂点の優位的成長、そして側面の充填成長という基板上的溶液過飽和度の変化に依存した階層的な成長様式の変遷を経て構築されていることを明らかにした(図 1-2A,B)。この形成メカニズムに基づき、溶液の過飽和度の依存性を利用した形状制御や面キラリティの依存性を利用した連続的なお椀結晶成長など、より精緻な骸晶の形状制御にも成功した(図 1-2C,D)。

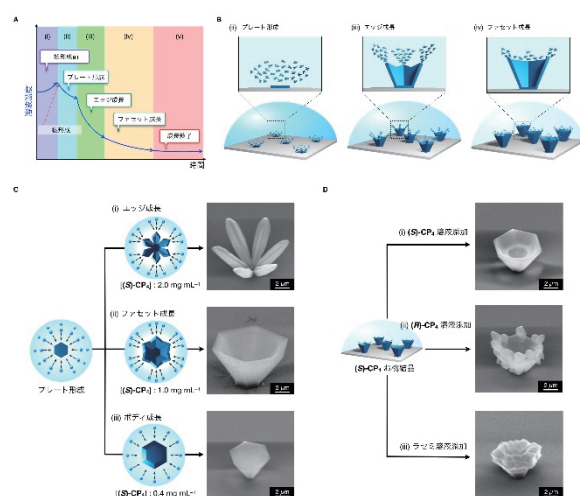


図 1-2 (A) お椀型マイクロ結晶成長における成長様式の時間変化の模式図. (B) 図 A(ii)における六角プレート形成、(iii)におけるエッジ(頂点)成長、(iv)におけるファセット(面)成長に対応する模式図. (C) 異なる初期濃度の調整によるマイクロ結晶の形状制御とその SEM 写真. (D) キラル選択的な階層的結晶成長の SEM 写真.

さらに、お椀型の形状を利用し、微小体積の液体を保つ器としての機能についても検討しました。モデル実験として、お椀型結晶内部において、紫外線照射により固体(*trans*)と液体

(*cis*) の相転移を示すアゾベンゼン誘導体の光異性化反応を行った結果、液化した誘導体がお椀内であふれることなく反応が進行することを確認した(図 1-3A)。この他にも、加熱による共役ポリマーマイクロ球体の融解や、水蒸気曝露による水溶性ポリマーの溶解に対して、それらを保持する器として利用可能であることを実証した(図 1-3B,C)。また、この単分散性の高い幾何形状により、基板上で多環芳香族炭化水素を模した結晶集積体が形成することを見いだした(図 1-4)。

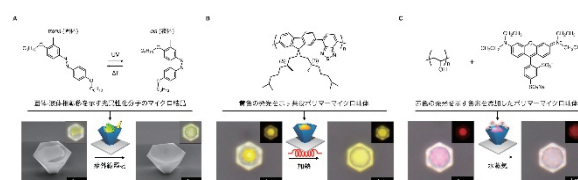


図 1-3 お椀型マイクロ結晶の空孔部における、(A) 固体-液体相転移を示す光異性化反応分子結晶の紫外線照射前後の SEM および光学顕微鏡写真、(B) 共役ポリマーマイクロ球体の加熱による熱融解前後の光学および蛍光顕微鏡写真、(C) 水溶性ポリマーマイクロ球体の水蒸気の曝露による融解の光学および蛍光顕微鏡写真.

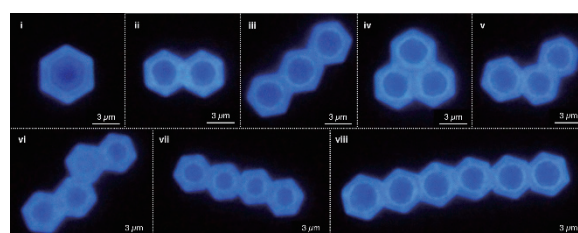


図 1-4 お椀型結晶の連結による、多環芳香族炭化水素を模した結晶集積体の蛍光顕微鏡画像.

本研究は、分子の自己組織化により凹多面体マイクロ骸晶の形成を基板表面で均一かつ精密に制御した点で先駆的であり、この 6 回対称の幾何形状(トポロジー)を利用した光機能発現の可能性はある。今後、核生成を制御した骸晶の二次元配列制御、結晶空間群に着目した骸晶の三次元構造制御、キラリティに由来する光学特性の発現など、フォトニクス、エレクトロ

ニクス、触媒などへの波及が期待される。

【 2 】 液滴光共振器中の光異性化に伴う析出による凝集誘起発光シフトの光制御

発光切り替え可能な発光体は、多くの場合、分子構造に刺激応答ユニットを含む。この戦略はうまく機能するが、適用可能な化合物は、ジアリールエテン、アゾベンゼン、スピロピランなど、数種類のフォトクロミック分子の誘導体に限定される。ここでは、色切り替え可能なフォトルミネッセンスを達成するための光応答性沈殿剤に基づく簡単な方法論を紹介する。発光色素であるシアノ置換オリゴ(フェニレンビニレン) (COPV) は、ねじれた分子内電荷移動と凝集誘起発光シフト特性の両方を備えており、沈殿時に発光色が緑色から赤色に変化する。COPV は、光異性化沈殿剤アゾベンゼン(C6) と共に、液体状態のエポキシ樹脂 (ER) の球状液滴にドープされる。UV 照射と加熱によって誘発される C6 の光異性化は、光微小共振器の特性を維持しながら、COPV を交互に沈殿させて ER に溶解し、フォトルミネッセンスの色を変化させる。この研究は、新しい発光色切り替え可能なシステムを組み立て/分解するための有望な方法を開くときたいで

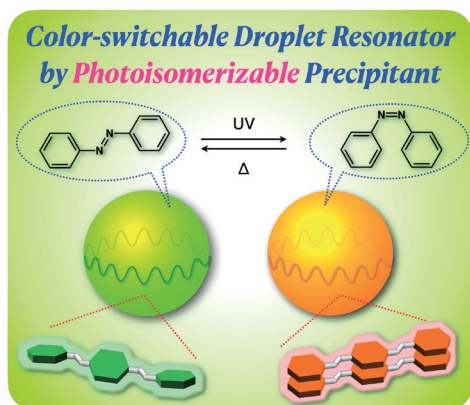


図 2 光異性化による溶解度変化に伴う分子凝集状態の変調による発光色の制御の模式図。

【 3 】 光ゲート動作可能なマイクロメートルスケールの蜘蛛の巣

クモが作り出すシルク繊維は、野生の状態でも耐久性のある構造タンパク質です。ドラッグラインシルク繊維は、優れた機械的靱性と柔軟

性、さらに光透過性を有することが知られており、テキスタイル、センサー、光学デバイスのための材料として非常に有望です。本研究では、ドラッグラインシルクマイクロファイバーが、マイクロメートルあたり 0.03 デシベルという小さな光損失係数を持つ優れた光導波特性として機能することを示す (Fig. 3)。ドラッグラインシルクファイバー内の光輸送は、吊り下げられたマイクロファイバー上にある 2 つのマイクロ球体間の蛍光エネルギー移動によって行われた。さらに、マイクロマニピュレーション装置を活用して、マイクロメートルスケールの蜘蛛の巣状構造物を作製した。実験的に観察された繊維の光導波特性は、単純な数学モデルを使用したシミュレーション結果とよく一致した。

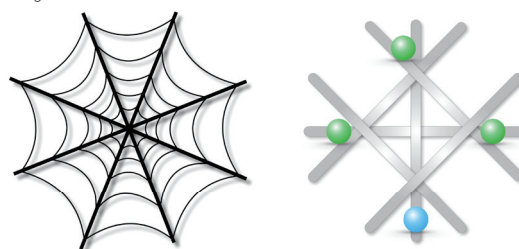


図 3 マイクロメートルスケールの蜘蛛の巣を用いた光ファイバーと論理ゲートの模式図。

【 4 】 酵素加水分解のマイクロプローブが可能な光共振器

2021 年に報告したシルク球体を用いてタンパク質の分解反応速度を分光学的に極めて高精度で測定できることを見出した。非水溶性生体高分子の分解反応は分子生物学的に極めて重要な現象であるものの、固液界面での反応を測定する手法の乏しさから、その反応速度を顕微鏡で精密に測定することは困難であった。我々は、この困難を克服した新たな測定手法の開拓に成功した。タンパク質分解酵素を含む水溶液に作成したシルク球体を浸したところ、シルク球体は表面から徐々に分解され、その直径が減少した。この直径減少量は数十 nm ほどと顕微鏡画像で解析することは極めて困難な微小さである。一方で、この球体から発せられる光共振スペクトルを確認したところ、このサイズ減少に対応したピークシフトが有意に観測された。すなわち、光共振を利用することで顕

微画像からは判別困難なサイズ減少を直接測定できることが示された。

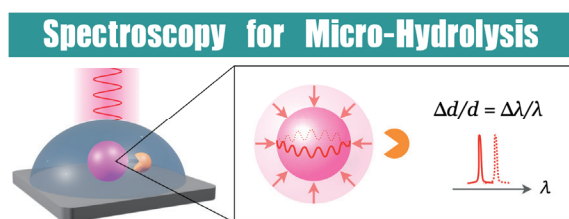


図4 シルク球体光共振器による、酵素分解モニタリングの模式図。

【5】 気流による変調が可能な液滴マイクロレーザー

電気や光を研究する分野では、曲げたり折ったりできる柔らかいデバイスが注目を集めている。デバイスが柔らかくなれば、人の体に貼り付けたり体の中に埋め込むことができる上に、デバイスを変形させることで機能を変化させることも可能になる。従来、このような柔らかいデバイスの素材としては、主にプラスチックが利用されてきたが、その柔らかさには限界があった。この限界を打ち破るための有望な素材として、液体に注目が集まっている。実際、レーザーを構成する要素の一部に液体を利用したデバイスはすでに存在している。例えば最もよく知られているものでは、レーザー光を生み出す容器（光共振器）の内部に置かれる発光材料に液体が利用されている。ただし、このタイプの装置では、レーザーを生み出す容器が硬い固体でできており、柔らかさの点では課題があった。

そこで、レーザーを生み出す容器も液体で作ろうとする試みが行われている。そのためには、光が漏れ出さないよう、真球の形状を持つ、直径数マイクロメートルほどの微小な液滴を作製することが不可欠である。しかしながら、特に、基板上で真球の液滴を作製すること、また、液体の蒸発を防ぐことが難しく、大気中で安定して利用できる微小な液滴を得ることは困難であった。例えば、グリセリンなどの水よりもはるかに蒸発しにくい有機物の液体でさえ、微小な液滴にすると数十分から数時間ほどで蒸発してしまう。また、一般的な不揮発性の液体

より更に不揮発な液体、真空状態でも蒸発しない液体である、シリコンオイルやイオン液体の場合は、表面張力が小さく、超撥水基板を用いても半球の形状しか作製することができなかった。

本研究では、大気中で安定して働く 100%液体でできたレーザー光源の開発に成功しました。不揮発性のイオン液体のうち、比較的表面張力が大きなイミダゾール塩を選び、フッ素化した微粒子を塗布した基板上へ滴下した。過去の研究と同様に、通常の滴下手法では接触角が十分に大きくなり、半球状の液滴しか形成しない。そこで、滴下する際の水滴の落下速度を抑え、かつ液滴を十分に小さくした状態で滴下すると、接触角が大きくなり、真球に近い形状の液滴を生成することができた。実験から明らかになった接触角の分散と理論的な考察を合わせて、このとき実現される接触角が準安定状態であることを明らかにした。このようにして得られた液滴は、大気中でも1ヶ月以上にわたって安定で、その蒸発速度は顕微鏡や光学的な測定では検出できないほど抑えられていた。また、基板に強く吸着し、基板を垂直に立てたり振動させたりしても、落下や移動は生じない。

この液滴にレーザー色素を添加してレーザー光源としての機能を調べたところ、およそ $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ という、最も優れた有機マイクロ球体固体レーザーと同等のしきい値でレーザー発振することが明らかになった。液滴は極めて弱い力、例えばごく微量な空気の流れによって変形し、それに伴ってレーザー発振波長が変化する。この変化量は風速によって変化させることができる (Fig. 5)。また、風による液滴変形のシミュレーション、および変形した液滴内部における電磁場のシミュレーションから、風速による液滴変形の計算結果、および変形によるレーザー波長変化の計算結果が実験結果と符合することを明らかにした。さらに、同様の滴下方法をインクジェットプリンターで実現する手法を開発した。これにより、一定の大きさの液滴を、素早く大量に決まった位置に作製することができる。

液体は、形や位置が定まらないことから、光デバイスとしての利用は限定的であった。本研

究で開発した手法により、安定な液体レーザーデバイスを構築することができる上、変形や外部刺激応答性といった液体本来の性質を十分に発揮することができる。この性質はレーザー光源およびセンシングデバイスとして有用であり、新たな柔軟い光デバイスの実現につながると期待できる。

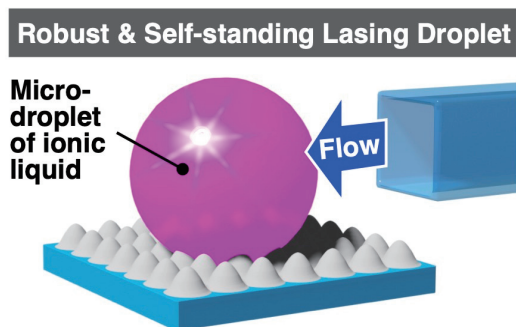


図 5 微小な気流に対して敏感に応答する液滴レーザーの模式図。

【 6 】 湾曲した導波路やマイクロレーザーとしての剛直なスチリルスチルベンジカルボン酸マイクロ結晶の溶媒異存成長

有機単結晶構造は、光子を効果的に生成および閉じ込めることができ、光回路の構成要素となる可能性がある。有機分子の設計により発光特性を調整できるが、さまざまな形態の分子集合体で効率的なレーザー発光と光共鳴を実現することは困難である。本研究では、ジカルボキシル化炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV2-(COOH)₂) を新たに合成した。COPV2-(COOH)₂ の THF/水溶液は、THF/水 = 100/0 から 40/60 の範囲で >0.90 の量子収率で緑色の PL を示した。COPV2-(COOH)₂ は、結晶化溶媒に応じて、曲がったマイクロロッド (MR) またはマイクロシート (MS) を形成した。重要なことに、PL 共鳴とレーザー発振は MS でのみ観察され、MS が MR よりも優れた光閉じ込め特性を持っていることを示した。MS は、222 μJ cm⁻² のレーザーしきい値で 1.8 × 10³ という高い Q 値を示した。MR および MS における FDTD でシミュレートされた電場分布は、実験的観測を再現した。

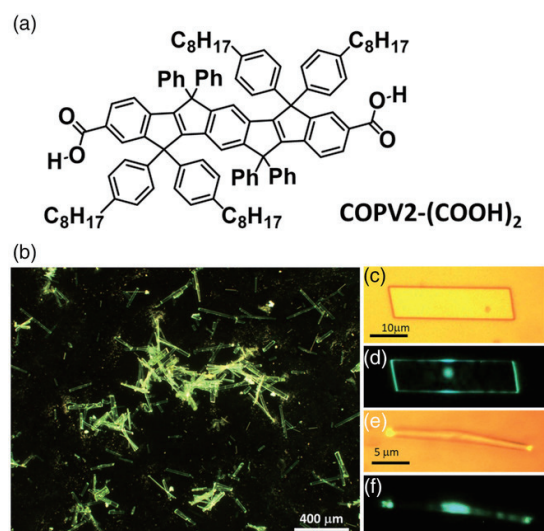


図 6 COPV2-(COOH)₂ の分子構造とマイクロロッドおよびマイクロシート結晶の発光特性。

【 7 】 共鳴光学カー効果分光法による溶質分子の超高速ダイナミクス

流体中の超高速分子動力学は、多くの生物学的・化学的システムにおいて非常に重要である。バルク液体におけるこのようなダイナミクスは様々な方法で探求されているが、溶媒和した溶質のダイナミクスを明らかにする実験ツールは限られている。本研究では、溶液中の希薄溶質の再配向緩和を測定する光学カー効果分光法を発展させた共鳴光学カー効果分光法 (ROKE) を開発した。ポンプ・プローブ光の波長を溶質の共鳴吸収帯に調整することにより、溶質の時間応答のみが識別可能となった。ROKE のヘテロダイン検出により、再配向緩和時間定数を 2.6% の精度で決定することができた。また、S/N 比は十分高く (平均約 26.7)、10 μM の溶液からでも十分な信号が得られた。このように、ROKE は幅広い用途で高感度に溶質ダイナミクスを研究するための強力なツールである。

Resonant OKE

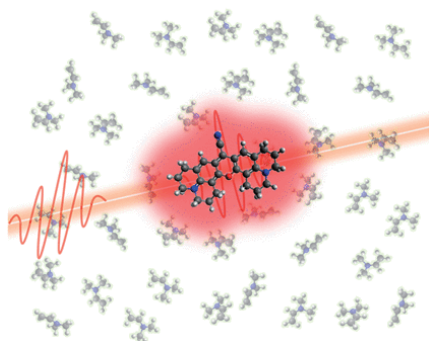


図 7 共鳴光学カー効果分光法 (ROKE) による溶液中の分子配向の誘起と緩和の模式図。

1. O. Oki, H. Yamagishi, Y. Morisaki, R. Inoue, K. Ogawa, N. Miki, Y. Norikane, Y. Yamamoto, "Synchronous assembly of chiral skeletal single-crystalline microvessels" *Science*, **377**, 673-678 (2022).
2. H. Yamagishi, "Functions and fundamentals of porous molecular crystals sustained by labile bonds" *Chem. Commun.*, **58**, 11887-11897 (2022).
3. S. Kushida, K. Wang, C. Genet, T. W. Ebbesen, "Ultrafast Dynamics of Solute Molecules Probed by Resonant Optical Kerr Effect Spectroscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 9309-9315 (2022).
4. S. Zhao, H. Yamagishi, Y. Norikane, S. Hayashi, Y. Yamamoto, "Optical Control of Aggregation Induced Emission Shift by Photoisomerizable Precipitant in a Liquid Droplet Microresonator" *Adv. Opt. Mater.*, 2202134 (2023).
5. Hendra, H. Yamagishi, W. Y. Heah, A. D. Malay, K. Numata, Y. Yamamoto, "Micrometer-Scale Optical Web Made of Spider Dragline Fibers with Optical Gate Operations" *Adv. Opt. Mater.*, 2202563 (2023).
6. A. Takeuchi, W. Y. Heah, Y. Yamamoto, H. Yamagishi, "Degradable Optical Resonator as in situ Micro-probes for Microscopy-based Observation of Enzymatic Hydrolysis" *Chem. Commun.*, **59**, 1470-1480 (2023).
7. H. Yamagishi, K. Fujita, Y. Mikami, H. Yoshioka, Y. Oki, N. Takada, Z.-H. Lin, J.-S. Huang, Y. Yamamoto, "Pneumatically Tunable Droplet Microlaser" *Laser Photon. Rev.*, 2200874 (2023).
8. D. Venkatakrishnarao, S. Hasebe, Y. Egawa, J. Tapar, R.

Paniagua-Domínguez, C. S. Lau, H. Yamagishi, H. Tsuji, Y. Yamamoto, "Solvent-Dependent Growth of Rigid Styrylstilbene Dicarboxylic Acid Microcrystals as Bent Waveguides and Microlasers", *Adv. Photon. Res.* 2200357 (2023).

<総説・解説>

1. H. Yamagishi, "Functions and fundamentals of porous molecular crystals sustained by labile bonds" *Chem. Commun.*, **58**, 11887-11897 (2022).
2. 大木 理, 山岸 洋, 山本 洋平, "協奏的に成長するお椀型有機キラルマイクロ結晶" (月刊「化学」) **58**(2), 48-52. (2023)
3. 大木 理, 山岸 洋, 山本 洋平, "キラルなお椀型マイクロ単結晶の一斉成長" (サイエンスに載った日本人研究者 2022, 32. (2023)

<特許>

1. 山岸洋、山本洋平、宮川順乃介、竹山日南子, "光共振器とその製造方法" 特願2022-128956(2022年8月12日) 日本
2. 山岸洋、加藤 雅都、山本洋平、宮川順乃介, "超撥イオン液体基板、レーザー発振装置、ディスプレイ、レーザー発振装置の製造方法" 特願 2023-015332 (2023年2月3日) 日本

<学会発表>

国際会議

1. Noriharu Tanji, Hiroshi Yamagishi, Keitaro Fujita, Yohei Yamamoto, "An Active Nanoporous Optical Resonator for Detection of Gaseous Pollutant at ultra-low Concentration" International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2022), Glasgow, U.K. 2022.07.17-22 (poster)

2. Yohei Yamamoto, “Robust Angular Anisotropy of Circularly Polarized Luminescence from a Twisted-bipolar Conjugated Polymer Microsphere” International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2022), Glasgow, U.K. 2022.07.17-22 (oral)
3. Yohei Yamamoto, Osamu Oki, Hiroshi Yamagishi, Chidambar Kulkarni, Stefan C. J. Meskers, E. W. Meijer, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, “Robust Angular Anisotropy of Circularly Polarized Luminescence from Chiral Twisted Bipolar Conjugated Polymer Microspheres” The 15th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO-PR 2022) 2022.07.31-08.5 (oral)
4. Zhan-Hong Lin, Soh Kushida, Ching-Hang Chien, Jih-Yuan Chen, Ankit Kumar Singh, Fan-Cheng Lin, Yohei Yamamoto, Yia-Chung Chang, Jer-Shing Huang, “The influence of plasmonic substrate on the whispering-gallery modes in a π -conjugated polymer microsphere” 16th International Conference on Near-Field Optics (NFO16) 2022.08.29-09.2 (oral)
5. Kentaro Maejima, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto, “Abrupt vapor release from porous molecular crystal with visible light” (Best Student Poster Award) The 13th International Symposium of Advanced Energy Science (第 13 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム) (京都大学、オンライン) 2022.09.06 (poster)
6. Yohei Yamamoto, “Synchronous assembly of chiral skeletal single-crystalline microvessels” International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) KK 2022. 2022.11.24-27 (invited)
7. Yohei Yamamoto, “Precise Synthesis of Organic and Polymeric Microstructures for Optical and Laser Applications” (Invited Lecture) 学術振興会拠点形成プログラム (Core-to-Core) 「マテリアル知能による革新的知覚演算システム国際研究拠点」 ミニシンポジウム “Intelligence in Organic Materials” (大阪大学豊中キャンパス、大阪) 2022.11.29 (invited)
- トの添加による自己組織化楕円球体の形成」(口頭) 第 6 回 CREST チーム内ワークショップ (筑波大学、オンライン、口頭) 2022.4.25
2. 前島賢太郎、山岸洋、山本洋平、「光照射により水蒸気を放出する多孔質分子結晶」第 71 回高分子学会年次大会 (オンライン、ポスター) 2022.5.25-27
3. 中山颯大、大木理、山岸洋、山本洋平、“Self-assembled prolate micro-spheroids of achiral π -conjugated polymer with chiral dopant” キラルドーパントによる自己組織化 π 共役ポリマー楕円球体の形成 第 71 回高分子学会年次大会 (オンライン、英語口頭) 2022.5.25-27
4. 井原悠太、Chen Lin、Can-He Jhu、山岸洋、堀江正樹、山本洋平、「熱架橋性発光ポリマーの微粒子化と水熱不溶化法の開発」第 71 回高分子学会年次大会 (オンライン、口頭) 2022.5.25-27
5. 山岸洋、“Chemically Tailored Optical Resonators for Sensing and Energy Harvesting” (招待講演、日台若手シンポジウム) 第 71 回高分子学会年次大会 (オンライン、口頭) 2022.5.25-27
6. 前島 賢太郎、「可視光照射による多孔質分子結晶からの水蒸気放出」第 7 回 CREST チーム内ワークショップ (筑波大学、オンライン、口頭) 2022.6.27
7. 山本 洋平、「自己組織化による機能性材料の開発」ゼロ CO₂ エミッション機能性材料開発研究センター キックオフシンポジウム (筑波大学、オンライン、口頭) 2022.8.9
8. 前島賢太郎、山岸洋、アルブレヒト建、武田洋平、山本 洋平、「可視光照射による多孔質分子結晶からの急速な水蒸気放出」第 71 回高分子討論会 (北海道大学、口頭) 2022.9.5-7
9. 山本 洋平、「光スイッチ可能なマイクロレーザー共振器とアレイ化および光論理ゲート構築」(依頼講演) 第 71 回高分子討論会 (北海道大学、依頼講演) 2022.9.5-7
10. 山本 洋平、「お椀型キラルマイクロ単結晶の均一かつ精密な成長制御」(依頼講演) 第 3 回未来材料セミナー (JST さきがけ、オンライン、依頼講演) 2022.10.6
11. 山本 洋平、「有機・高分子マイクロ構造体の精密合成と光・レーザー機能発現」第 8 回 CREST-さきがけトポロジー領域合同セミナー (京都工芸繊維大学、口頭) 2022.10.24
12. 山本 洋平、「有機・高分子マイクロ構造体の精密合

国内会議

1. 中山 颯大、「 π 共役ポリマーへのキラルドーパ

- 成と光・レーザー機能の創出」京都大学セミナー
(京都大学、依頼講演) 2022.10.25
13. 山本洋平、「 π 共役系材料からなるマイクロ光共振器とレーザー応用」第 48 回ポリマー光部品研究会
(オンライン、依頼講演) 2022.12.8
 14. 青柳舜也、山岸洋、山本 洋平、「極小らせんリング共振器の開発」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 15. 蛭田海斗、山岸洋、山本 洋平、「光共振を用いた合成高分子の加水分解反応の高精度その場測定」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 16. 加藤雅都、山岸洋、山本 洋平、「変形に伴う液滴レーザーの電氣的スイッチング」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 17. Liao Hsin Yen, Heah Wey Yih, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto, “Self-assembly of hyaluronic acid microsphere” レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 18. 宮川順乃介、山岸洋、山本 洋平、「インクジェット法による液滴レーザーアレイの構築」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 19. 中山 颯大、山岸洋、山本 洋平、「自己組織化ねじれ双極マイクロ球体を形成するキラルポリマーの合成と基礎研究」(優秀ポスター賞) レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 20. 佐藤駿里、山岸洋、山本 洋平、「温度感受性高分子を用いた光共振器の作製」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 21. 前島賢太郎、山岸洋、山本 洋平、「可視光照射による多孔質分子結晶からの急速な水蒸気放出」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 22. 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」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 23. 井原悠太、山岸洋、山本 洋平、「決定木モデルを用いた蒸気拡散の主要因子決定と予測モデルの構築」(優秀ポスター賞) レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 24. 丹治憲治、山岸洋、山本 洋平、「無機ナノ粒子をドープした微小液滴レーザーの開発」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、ポスター) 2022.12.16-17
 25. Suharman, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto, “Stereocomplex Crystallization of PLLA/PDLA Microsphere as Heat Resistant Polymer” レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、口頭) 2022.12.16-17
 26. 櫛田創、「超高速非線形分光で見る強結合下の力学的分子ダイナミクス」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、口頭) 2022.12.16-17
 27. 山本 洋平、大木理、山岸洋、「お椀型有機マイクロ単結晶の均一かつ精密な成長制御」レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」(ホテル自治会館、鹿児島、口頭) 2022.12.16-17
 28. Yohei Yamamoto, “Precise Synthesis of Organic and Polymeric Microstructures toward Optical and Laser Applications” RIKEN Seminar (RIKEN, Wako, invited) 2022.12.19
 29. 山本洋平、「有機・高分子マイクロ構造体の精密設計と光・レーザー材料としての応用」青山学院大学セミナー(青山学院大学相模原キャンパス、依頼講演) 2023.1.16
 30. 大和田啓行、山岸洋、鳥本司、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」レーザー学会学術講演会第 43 回年次大会(ウィンク愛知、ポスター) 2023.1.18-20
 31. 宮川順乃介、山岸洋、馬場宗明、山本 洋平、「インクジェットプリントによる液滴レーザーアレイの大規模構築」レーザー学会学術講演会第 43 回年次大会(ウィンク愛知、ポスター) 2023.1.18-20

32. 山本 洋平、「有機マイクロ構造体の精密合成とマイクロ共振器による高感度センシング」(招待講演) レーザー学会学術講演会第 43 回年次大会 (ウインク愛知、招待講演) 2023.1.18-20
33. 山本 洋平、「お椀型キラル有機マイクロ単結晶の協奏的な成長」2022 年度 TREMS 成果発表会 (筑波大学、口頭) 2023.2.28
34. 加藤雅都、山岸洋、山本 洋平、「電氣的にスイッチングが可能な有機液滴レーザーの開発」第 70 回応用物理学会春期学術講演会 (上智大学、口頭) 2023.3.15-18
35. 山岸 洋、藤田 圭太郎、山本 洋平、「微小有機液滴レーザーの開発と変調」日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス、口頭) 2023.3.22-25 2023
36. 山本 洋平、「有機・高分子マイクロ構造体の精密設計と光・レーザー機能発現」(日本化学会学術受賞講演) 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス、受賞講演) 2023.3.22-25

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カーボンニュートラルに貢献する材料の開発、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、2022年度に取り組んだ研究項目のうち金属水素化物とホウ化水素シートの複合体調製と評価に関する研究成果を報告する。

【金属水素化物とホウ化水素シートの複合体調製と評価】

Mg系合金は軽量で他の水素吸蔵合金に比べて豊富に存在し入手しやすいこと、低コスト、高い水素重量密度（約7.6 wt%）、高い体積水素密度（約110 kg/m³）といった特徴がある。このため、Mg系合金（特にMgH₂）は水素を媒体としたエネルギーキャリアとして注目されている。一方、MgH₂はMgが水素と強く結合しているため、熱力学的に非常に安定（ $\Delta H = -74.5$ kJ/mol for MgH₂）である。これは安全性に優れる反面、水素放出時に573~673 Kの高温が必要であることを示している。また、Mg表面は活性が低いため水素吸蔵・放出の反応速度が遅いことも課題として挙げられている。これまでの研究により、MgH₂のナノ結晶化、遷移金属などの触媒添加、合金化、他の水素化物との複合化などが効果を示すことが報告されている。特に近年は、遷移金属などの触媒やMgH₂を微細化処理し、グラフェンやMXeneなどの細孔があり表面積が大きい材料に固定化させる技術が多く研究されるようになってきている。我々はこれまでの研究により、層状物質であるMgB₂のマグネシウムイオンを強酸性陽イオン交換樹脂を用いてプロトンとイオン交換して剥離することで、ホウ素と水素で構成される「ホウ化水素シート（HB）」が見出されている。また、HBシートは還元剤として機能し、特定の金属イオン（Ni²⁺、Pt²⁺、Pd²⁺など）をナノサイズレベルでHBシート表面に

還元させることが明らかとなっている。そこで本研究では、HBシートの還元剤機能を利用し、Niを修飾させたHBシート（Ni-HB）を合成し、MgH₂とNi-HBシートの複合体を作製し、その水素吸蔵・放出特性の評価と水素吸蔵・放出メカニズムを解明することを目的とした。

Ni含有率が2 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%の複合体を調製したところ、X線回折測定や走査電子顕微鏡観察により、ナノメートルサイズの結晶子で構成されるMgH₂粒子が観察され、

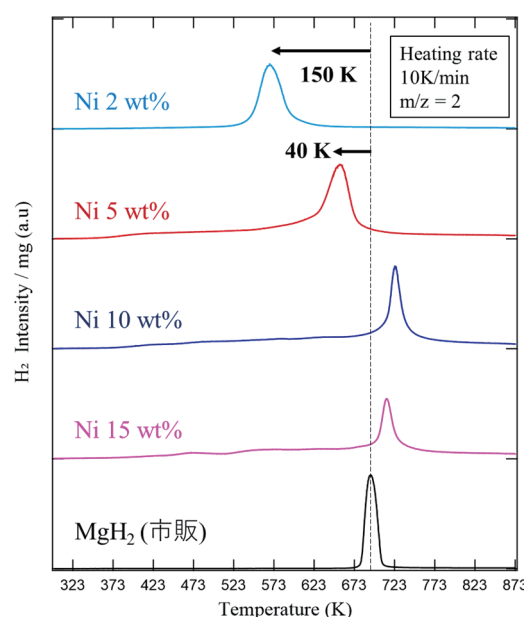


図1 MgH₂/NiH-HB複合体からの水素分子の昇温脱離測定結果

Ni金属の結晶ピークやMgH₂-Niの化合物は観察されなかった。一方でX線光電子分光測定、赤外吸収分光測定などにより、Niが観察された。これはNiがMgH₂との複合化の前の状態（2 nm程度の粒子サイズで高分散にHBシートに担持されている状態：N. Noguchi, et al., *Molecules*, 27 (2022) 8261.）を維持していることを示している。またNi含有率5 wt%以上の複合体には、Ni-HB合成時に還元されなかったNi(acac)₂が観察され、Ni含有率2 wt%の場合ではNi(acac)₂は観察されなかった。

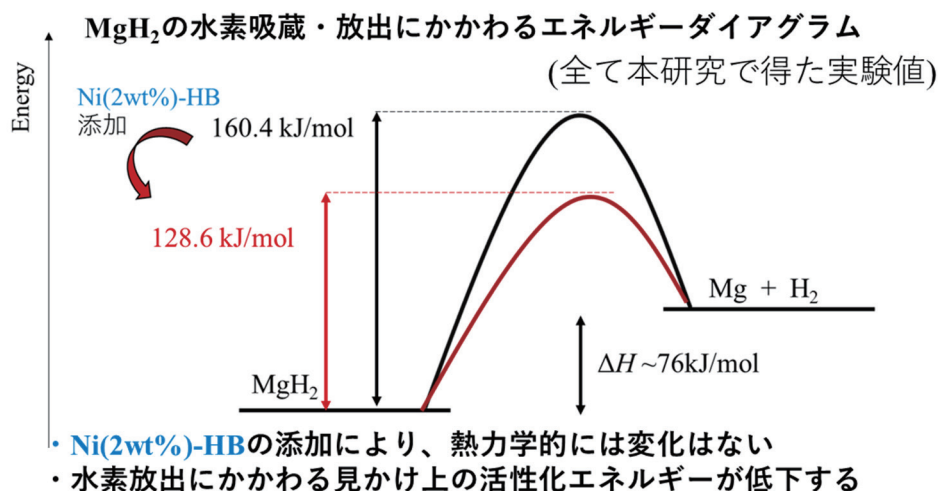


図2 MgH₂/NiH-HB 複合体での MgH₂ の水素吸蔵・放出にかかわるエネルギーダイアグラム

熱重量分析測定と同時に測定した MgH₂/NiH-HB 複合体からの水素分子の昇温脱離測定の結果を図1に示す。Ni含有率2wt%の時、水素放出ピークが約573 Kであり、市販 MgH₂に比べて約150 K低下していることがわかった。一方で、Ni含有率が増加するにつれて、水素放出ピークは高温側へシフトし、Ni含有率10 wt%以上では市販 MgH₂と同様の水素放出ピークを示した。ジーベルト法による水素圧力-組成-温度 (PCT) 曲線を最大水素圧力2 MPaの条件下で種々の温度で測定した。Ni含有率5 wt%以上の場合、水素吸蔵量は1 wt%にも満たなかったが、Ni含有率2 wt%の場合、水素吸蔵量は約5.4 wt%であり、また繰り返し吸蔵・放出しても劣化は見られないことがわかった。

詳細は割愛するが、Ni含有率2 wt%の MgH₂/NiH-HB 複合体試料について、異なる温度で行った PCT 解析結果より吸蔵、放出での平衡圧からファンツホッフの式を用いて反応に関わる反応熱やエントロピーを求めた。また、昇温脱離における昇温レートを変化させた際の示唆熱測定結果と昇温脱離結果から Kissinger 式を用いて反応における活性化エネルギーを求めた。これらの結果をまとめたエネルギーダイアグラムを図2に示す。複合体では水素放出のための活性化エネルギーが約32 kJ/mol低下することがわかり、MgH₂と同じΔHが得られることもわかった。

興味深い点は図1の昇温脱離ピーク全体が低温側にシフトする点である。MgH₂は10 nm以上の結晶子サイズである一方でNiは2 nmと非常に小さいサイズであることがわかっている。これは図3に模式的に示すような状況であり、Ni粒子がMgH₂のごく一部にしか接触していないことを意味している。図1のようにピーク全体が低温側にシフトするには、Niの接

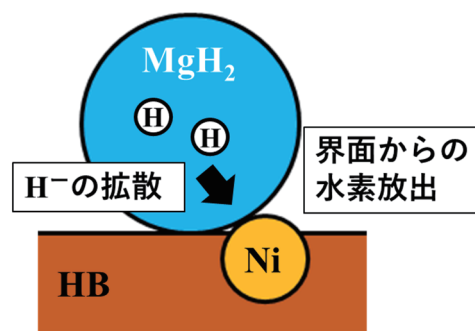


図3 MgH₂/NiH-HB 複合体の模式図

触部位だけで MgH₂ の分解と水素分子生成が起きているという描像では説明ができない。これらの結果は、MgH₂は573 Kの状態ですでに内部で水素の負イオン(ヒドリド)が拡散できる状態にあるものの、水素分子の生成が律速となっており、分解による水素分子生成が見られないという可能性を示唆している。すなわち Niはこのヒドリドイオンの酸化と結合形成を担う触媒作用をしていることが示唆される。

<論文>

1. Xiaoni Zhang, Miwa Hikichi, Takushi Iimori, Yuki Tsujikawa, Mei Yuan, Masafumi Horio, Kunio Yubuta, Fumio Komori, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Accelerated Synthesis of Borophane (HB) Sheets through HCl-Assisted Ion-Exchange Reaction with YCrB₄, *Molecules* 28 (2023) 2985. (14 pages).
2. Yuki Tsujikawa, Xiaoni Zhang, Masafumi Horio, Tetsuya Wada, Masashige Miyamoto, Toshihide Sumi, Fumio Komori, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Observing an ordered surface phase by B deposition on Cu(110), *Surface Science* 732 (2023) 122282.
3. Katsuaki Sugawara, Haruki Kusaka, Tappei Kawakami, Koki Yanagizawa, Asuka Honma, Seigo Souma, Kosuke Nakayama, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Takashi Takahashi, Shin-ichi Orimo, Masayuki Toyoda, Susumu Saito, Takahiro Kondo, and Takafumi Sato, Direct Imaging of Band Structure for Powdered Rhombohedral Boron Monosulfide by Microfocused ARPES, *Nano Letters* 23 (2023) 1673-1679.
4. Hiroshi Ando, Masafumi Horio, Yoko Takeo, Masahito Niibe, Tetsuya Wada, Yasunobu Ando, Takahiro Kondo, Takashi Kimura, Iwao Matsuda, Developing a Simple Scanning Probe System for Soft X-ray Spectroscopy with a Nano-focusing Mirror, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 21 (2023) Advance online publication
5. Norinobu Watanabe, Keisuke Miyazaki, Masayuki Toyoda, Kotaro Takeyasu, Naohito Tsujii, Haruki Kusaka, Akiyasu Yamamoto, Susumu Saito, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takashi Aizawa, Takao Mori, Masahiro Miyauchi*, Takahiro Kondo*, Rhombohedral Boron Monosulfide as a p-Type Semiconductor, *Molecules*, 28 (2023) 1896 (9 pages).
6. Yasunobu Ando, Takeru Nakashima, Heming Yin, Ikuma Tateishi, Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Masafumi Horio, Nguyen Thanh Cuong, Susumu Okada, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Prediction of a Cyclic Hydrogenated Boron Molecule as a Promising Building Block for Borophane, *Molecules*, 28 (2023) 1225 (13 pages).
7. Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Yohei Cho, Kazuho Goto, Atsushi Kubo, Iwao Matsuda, Takeshi Fujita, Masahiro Miyauchi*, Takahiro Kondo*, Highly dispersed Ni nanoclusters spontaneously formed on hydrogen boride sheets, *Molecules*, 27 (2022) 8261 (12 pages).
8. Riku Shibuya, Kotaro Takeyasu, Donghui Guo, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Chemisorption of CO₂ on nitrogen-doped graphitic carbons, *Langmuir*, 38 (2022) 14430-14438.
9. Yuki Tsujikawa, Masafumi Horio, Xiaoni Zhang, Tomoaki Senoo, Takeru Nakashima, Yasunobu Ando, Taisuke Ozaki, Izumi Mochizuki, Ken Wada, Toshio Hyodo, Takushi Iimori, Fumio Komori, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Structural and electronic evidence of boron atomic chains, *Physical Review B*, 106 (2022) 205406 (9 pages).
10. Yasunobu Ando, Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Yusuke Sato, Masafumi Horio, Jun Haruyama, Osamu Sugino, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Homotopic analysis of quantum states in two-dimensional polymorphs by a herringbone lattice model, *Physical Review B*, 106 (2022) 195106 (5 pages).
11. Taiga Goto, Shin-ichi Ito, Satish Laxman Shinde, Ryota Ishibiki, Yasuyuki Hikita, Iwao Matsuda, Ikutaro Hamada*, Hideo Hosono, Takahiro Kondo*, Carbon dioxide adsorption and conversion to methane and ethane on hydrogen boride sheets, *Communications Chemistry*, 5 (2022) 118 (10 pages).
12. Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Ikuma Tateishi, Masahito Niibe, Tetsuya Wada, Masafumi Horio, Miwa Hikichi, Yasunobu Ando, Kunio Yubuta, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Electronic Topological Transition of 2D Boron by the Ion Exchange Reaction, *Journal of Physical Chemistry C*, 126 (2022) 12802-12808.
13. Kotaro Takeyasu, Yasutaka Sawaki, Takumi Imabayashi, Septia Eka Marsha Putra, Harry Handoko Halim, Jiamei Quan, Yuji Hamamoto, Ikutaro Hamada, Yoshitada Morikawa, Takahiro Kondo, Tadahiho Fujitani, and Junji Nakamura, Hydrogenation of Formate Species Using Atomic Hydrogen on a Cu(111) Model Catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, 144 (2022) 12158-12166.

<特許>

1. 宮内雅浩, 河村玲哉, 近藤剛弘. 水素発生方法、水素発生システムおよび燃料電池システム. 特許. 登録. 国立大学法人東京工業大学, 国立大学法人筑波大学. 出願日 2018/06/22. 特願 2018-118560. 公開日 2019/12/26. 特開 2019-218251. 登録日 2022/05/26 特許第 7079932 号.
2. Yasuyuki Hikita, YOTO Hiroaki, Takahiro Kondo, Shin-ichi Ito, Hydrogen generator, 米国特許, US Patent 11,583,820, 2023 (登録日 2023/2/21)

<学会発表>

国際会議

1. Takahiro Kondo : Hydrogen boride and boron monosulfide sheets, The 8th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM 8th), Online, 2022.11.28-29 (Invited talk)
2. Hiroshi Ando, Masafumi Horio, Yoko Takeo, Masahito Niibe, Tetsuya Wada, Yasunobu Ando, Takahiro Kondo, Takashi Kimura, and Iwao Matsuda: Developing a simple scanning probe system for soft x-ray spectroscopy with a nano-focusing mirror, Asia Oceania International Conference on Synchrotron Radiation Instruments 2022 (AO-SRI 2022), Tohoku University, Sendai, Japan, 2022.11.9-12 (ポスター)
3. Takahiro Kondo : Hydrogen boride sheets and boron monosulfide sheets, The International Boron Symposium (BORON2022), Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency Boron Research Institute (TENMAK BOREN), Istanbul (Türkiye) 2022.10.5-7. (Invited talk)
4. Yuki Tsujikawa, Masafumi Horio, Xiaoni Zhang, Tomoaki Senoo, Takeru Nakashima, Yasunobu Ando, Taisuke Ozaki, Izumi Mochizuki, Ken Wada, Toshio Hyodo, Takushi Iimori, Fumio Komori, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Structural and electronic evidence of boron atomic chains on Cu boride surface, The 92nd IUVESTA workshop on Advanced Spectroscopy and Transport for 2D Materials at Surfaces and The 4th Asia-Pacific Symposium on Solid Surfaces (APSSS-4), 2022.9.18-21 (ポスター)
5. Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Takeshi Fujita, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: MgH₂ Nanoparticle-Hydrogen Boride Sheet Nanocomposites for Hydrogen Storage, The 22nd International Vacuum Congress IVC-22, Sapporo Convention Center, Sapporo (Japan), 2022.9.11-16 (ポスター)
6. Hikari Yoshioka, Satoshi Tominaka, Ben Slater, Hideo Hosono, Takahiro Kondo: Three-dimensional boron network compounds composed of B, Ca and H through proton-exchange reaction of CaB₆, The 22nd International Vacuum Congress IVC-22, Sapporo Convention Center, Sapporo (Japan), 2022.9.11-16 (口頭) (IUVESTA-Elsevier Student award 受賞)
7. Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo : Spontaneous reduction reaction of Ni ion by hydrogen boride sheets, The 22nd International Vacuum Congress IVC-22, Sapporo Convention Center, Sapporo (Japan), 2022.9.11-16 (ポスター)
8. Linghui Li, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: r-BS as a metal-free electrocatalyst for OER with high performance and strong durability, The 22nd International Vacuum Congress IVC-22, Sapporo Convention Center, Sapporo (Japan), 2022.9.11-16 (口頭) (IUVESTA-Elsevier Student award 受賞)
9. Kurt Irvin M Rojas, Nguyen Thanh Cuong, Hiroaki Nishino, Ryota Ishibiki, Shin-ichi Ito, Masahiro Miyauchi, Yoshitaka Fujimoto, Satoshi Tominaka, Susumu Okada, Hideo Hosono, Nelson B. Arboleda Jr., Takahiro Kondo, Yoshitada Morikawa, Ikutaro Hamada: Evaluating the interaction of hydrogen boride sheets and water, The 22nd International Vacuum Congress IVC-22, Sapporo Convention Center, Sapporo (Japan), 2022.9.11-16 (ポスター)
10. Kotaro Takeyasu, Ryusei Kojima, Yasutaka Sawaki, Takumi Imabayashi, Jiamei Quan, Takahiro Kondo, Tadahiro Fujitani, Junji Nakamura: Comparison of kinetics in CO₂-methanol conversion on Cu(111) model

- surface and powder catalysts, The 22nd International Vacuum Congress IVC-22, Sapporo Convention Center, Sapporo (Japan) , 2022.9.11-16 (口頭)
11. Norinobu Watanabe, Haruki Kusaka, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: Exploration of new 2D materials composed by boron and phosphorus with 1:1 stoichiometric ratio by controlling temperature and pressure, The 22nd International Vacuum Congress IVC-22, Sapporo Convention Center, Sapporo (Japan) , 2022.9.11-16 (ポスター)
 12. Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Ikuma Tateishi, Masahito Niibe, Tetsuya Wada, Masafumi Horio, Miwa Hikichi, Yasunobu Ando, Kunio Yubuta, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Electronic topological transition of 2D boron by the ion exchange reaction, The 22nd International Vacuum Congress IVC-22, Sapporo Convention Center, Sapporo (Japan) , 2022.9.11-16 (ポスター)
 13. Norinobu Watanabe, Haruki Kusaka, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi and Takahiro Kondo : To explore the synthesis condition of h-BP, 21st International Symposium on Boron, Borides and related materials (ISBB2022), Campus Pierre and Marie Curie of Sorbonne University. Paris (France) 2022.9.5-9 (ポスター)
 14. Hikari Yoshioka, Satoshi Tominaka, Ben Slater, Hideo Hosono, Takahiro Kondo : Synthesis of three-dimensional boron network compounds composed of B, Ca and H through proton-exchange reactions, 21st International Symposium on Boron, Borides and related materials (ISBB2022), Campus Pierre and Marie Curie of Sorbonne University. Paris (France) 2022.9.5-9 (口頭)
 15. Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo : Reduction reaction of Ni ions on hydrogen boride sheets, 21st International Symposium on Boron, Borides and related materials (ISBB2022), Campus Pierre and Marie Curie of Sorbonne University. Paris (France) 2022.9.5-9 (口頭)
 16. Linghui Li, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo : r-BS as a promising high performance with strong durability metalfree electrocatalyst for OER, 21st International Symposium on Boron, Borides and related materials (ISBB2022), Campus Pierre and Marie Curie of Sorbonne University. Paris (France) 2022.9.5-9 (口頭)
 17. Goto Kazuho, Shin-ichi Ito, Takeshi Fujita, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo : Highly dispersed MgH₂ nanoparticle-Hydrogen boride sheet nanocomposites for superior hydrogen storage materials, 21st International Symposium on Boron, Borides and related materials (ISBB2022), Campus Pierre and Marie Curie of Sorbonne University. Paris (France) 2022.9.5-9 (口頭)
 18. Takahiro Kondo : Rhombohedral boron monosulfide and 2D boron monosulfide sheets, 21st International Symposium on Boron, Borides and related materials (ISBB2022), Campus Pierre and Marie Curie of Sorbonne University. Paris (France) 2022.9.5-9 (Invited talk)
 19. Takahiro Kondo : New two-dimensional material of hydrogen boride sheets Hydrogen, Toyota FC research global workshop (Hydrogen Storage), (Online) 2022.9-15 (Invited talk)
 20. Takahiro Kondo : Hydrogen boride sheets and boron monosulfide sheets, 2nd Global Summit and Expo on Graphene and 2D Materials (2DMAT2022), Edinburgh (Scotland and online) 2022.8.22-24 (Invited talk)
 21. Maxime FERRER, Ibon Alkorta, Jose Elguero, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Josep M. Oliva-Enrich : Towards a 2D boron chemistry?, 12th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Vancouver (Canada) 2022.7.7. (ポスター)

国内会議

1. 辻川夕貴, 中嶋武, 堀尾眞史, Xiaoni Zhang, 和田哲也, 宮本将成, 飯盛拓嗣, 小森文夫, 田中清尚, 安藤康伸, 近藤剛弘, 松田巖 : 鎖状ホウ素を含む基板上ホウ素化合物の電子状態の研究, 日本物理学会 2023 年春季大会, オンライン, 2023.03.24 (口頭)
2. 安藤康伸, Xiaoni Zhang, 辻川夕貴, 佐藤祐輔, 堀尾眞史, 春山潤, 杉野修, 近藤剛弘, 松田巖 : ヘリング

- ボーン格子模型を用いた 2 次元トポロジカル電子状態のホモトピー解析, 日本物理学会 2023 年春季大会, オンライン, 2023.03.24 (口頭)
3. 近藤剛弘: カーボンニュートラルに貢献する材料の開発研究, 産学連携炭素材料研究会, オンライン, 2023.03.17 (Invited talk)
 4. 張小妮, 辻川夕貴, 飯盛拓嗣, 堀尾眞史, 小森文夫, 松田巖, 引地美亜, 近藤剛弘, 宮内雅浩, 湯蓋邦夫: 2D トポロジカルボロファンシートの合成と評価, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (口頭)
 5. 吉岡ひかり, 富中悟史, Ben Slater, 細野秀雄, 近藤剛弘: CaB_6 のイオン交換による B,Ca,H を含む 3 次元ホウ素ネットワーク物質, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (ポスター)
 6. 尹鶴鳴, 山口寛月, 松田巖, 近藤剛弘, 細野英司: ホウ素ベース二次元材料の電気化学研究, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (ポスター)
 7. 後藤和歩, 野口夏未, 伊藤伸一, 藤田武志, 細野秀雄, 折茂慎一, 近藤剛弘: 金属水素化物とホウ化水素シートの複合体調製と評価, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (ポスター)
 8. 山口寛月, Yin Heming, Xiaoni Zhang, 辻川夕貴, 保原麗, 秋山了太, 長谷川修司, 堀尾眞史, 松田巖, 近藤剛弘: ハニカム格子型ホウ素化水素シートの電気伝導測定, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (ポスター)
 9. 辻川夕貴, X. Zhang, 堀尾眞史, 小森文夫, 松田巖, 中嶋武, 安藤康伸, 望月出海, 和田健, 兵頭俊夫, 近藤剛弘: 一次元ホウ素原子鎖を含む表面二次元ホウ化銅の研究, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (ポスター)
 10. 野口夏未, 伊藤伸一, 引地美亜, 張葉平, 後藤和歩, 久保敦, 松田巖, 藤田武志, 宮内雅浩, 近藤剛弘: ホウ化水素シート上での Ni ナノクラスターの自発的形成, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (ポスター)
 11. 中嶋武, 安藤康伸, H. Yin, X. Zhang, 辻川夕貴, 堀尾眞史, 松田巖, 立石幾真, N.T. Cuong, 岡田晋, 近藤剛弘: 新環状水素化ホウ素分子から構成される 二次元水素化ホウ素化合物の電子状態と安定性に関する研究, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (ポスター)
 12. Linghui Li, Satoshi Hagiwara, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Fumiaki Kuroda, Minoru Otani, Takahiro Kondo: r-BS as a promising high-performance metal-free electrocatalyst for OER, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (ポスター)
 13. N. Watanabe, K. Miyazaki, M. Toyoda, K. Takeyasu, N. Tsujii, H. Kusaka, A. Yamamoto, S. Saito, M. Miyakawa, T. Taniguchi, T. Aizawa, T. Mori, M. Miyauchi, T. Kondo, 第 15 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京都市大学 二子玉川夢キャンパス, 2023.2.11 (ポスター)
 14. 堀尾眞史, 安藤寛, 竹尾陽子, 新部正人, 和田哲弥, 安藤康伸, 近藤剛弘, 木村隆志, 松田巖: ナノ集光ミラーを用いた簡易走査型軟 X 線吸収分光装置の開発, 第 36 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2023.01.07-09 (口頭)
 15. 宮崎啓佑, 山口晃, 日下陽貴, 渡邊範陳, 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, 第 27 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, Online, 2022.12.16 (口頭)
 16. 堀尾眞史, 安藤寛, 竹尾陽子, 新部正人, 和田哲弥, 安藤康伸, 近藤剛弘, 木村隆志, 松田巖: ナノ集光ミラーを用いた簡易走査型軟 X 線吸収分光装置の開発, 第 36 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2023.01.07-09 (口頭)
 17. 辻川夕貴, 堀尾眞史, Xiaoni Zhang, 妹尾共晃, 中嶋武, 安藤康伸, 尾崎泰助, 望月出海, 和田健, 兵頭俊夫, 飯盛拓嗣, 小森文夫, 近藤剛弘, 松田巖: Cu(111)基板上のホウ素原子鎖についての研究, 日本物理学会 2022 年秋季大会, 東京工業大学, 2022.9.12-15 (領域 9 学生優秀発表賞) (領域 9 学生優秀発表賞) (口頭)
 18. 近藤剛弘: 典型元素で構成される新しい機能性物質の開拓, 分子研物質分子科学研究領域研究会「物

質分子科学の研究展望」(オンライン), 2022.8.27
(Invited talk)

19. 近藤剛弘: 水素とホウ素で構成されるホウ化水素シート材料の機能と展開, 水素科学技術連携研究会第1回研究会(オンライン), 2022.6.23 (Invited talk)
20. Kazuho Goto, Takeshi Fujita, Shin-ichi Ito, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Composite of MgH_2 Nanoparticles and Hydrogen Boride Sheets for Efficient Hydrogen Storage Material, 2nd Int. Symposium "Hydrogenomics", Online, 2022.5.17. (ポスター)
21. X. Zhang, Y. Tsujikawa, I. Tateishi, M. Niibe, T. Wada, M. Horio, M. Hikichi, Y. Ando, T. Kondo, I. Matsuda: Electronic topological transition of 2D boron by the ion exchange reaction, 公益社団法人 日本表面真空学会 2022 年度 関東支部講演大会, Online, 2022.4.15 (口頭)

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 】乳酸オキシダーゼに適したオスミウム錯体を含むポリマー

電極と酵素を電極触媒とする酸化還元反応を組み合わせた酵素電極反応はバイオセンサに応用することができる．乳酸センサでは，乳酸を酸化する酵素として乳酸オキシダーゼ(LOx)を使用し，電極上に固定することで乳酸濃度に依存した電子の供給を行う．本研究の目的は，運動中の汗中の乳酸濃度を継続的に測定する乳酸センサの安定性を改善することである．そのために電極からの LOx の脱離と LOx の失活を抑制する必要がある．電極からの酵素の脱離を抑制するために，LOx とメディエータとして作用するレドックスポリマーを架橋することにより，LOx を電極上のレドックスハイドロゲルマトリックスに固定した．本研究ではレドックスポリマーとして Polyvinylimidazole-Os(bipyridine)₂Cl (PVI-Os)，架橋剤として Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGDGE)を使用した．この方法によって高濃度で LOx を電極に固定することが可能となる．平面であるグラッシーカーボン(GC)電極に比べて，電極の表面積が大きく，また細孔の内部までハイドロゲルを担持することができる．イミダゾールの3位の窒素を 2-Bromoethylamine によって四級化し，PVI-Os に正電荷を導入することで，負電荷を有する酵素とレドックスポリマー間の静電的相互作用を大きくし，酵素の電極への固定を強めた．まず，ハイドロゲル組成比の最適化を行うため，PEGDGE の割合を固定し，異なる重量比の LOx, PVI-Os からなるハイドロゲルを修飾した GC 電極と MgOC 電極の耐久性を評価した．また，四級化されているイミダゾールの割合を変化させ，それぞれの電極の安定性を評価した．四級化しない場合に比べ，四級化割合 10 %の

ときには電極が高い耐久性を示すことが分かった．PVI-Os に正電荷を導入することによって酵素の電極への固定が強まった．しかし，その後は四級化割合の増加に伴い，2 日後の残存電流率が低下した．四級化官能基の末端である NH₂ の増加が PVI-Os と PEGDGE の架橋反応に影響を及ぼしている可能性が考えられる．次のステップとして，オスミウム錯体から有機系の酸化還元分子を検討している．

【 2 】キノンを用いたディスプレイブルセンサ

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．quinoline-5,8-dione (QD) と isoquinoline-5,8-dione が有望な候補として挙げられてきた．酵素との 2 分子反応速度定数($M^{-1}s^{-1}$)は， $10^{7.7}$ 程度と非常に高いことがわかった．ディスプレイブルセンサスト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ない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．本成果は昨年，*Biosens and Bioelectronics* 誌に掲載されたが，本研究では，市販のキノン．1, 2-naphtoquinone (NQ), 9,10-phenanthrenenquinone (PQ), 1,2-naphtoquinone-4-sulfonate (NQ4S)についても本系が適用できるか検討した．結果，グルコースが低濃度域においては，低い QD や IQD のようにメディエータ担持量が少ない場合でも，センサレスポンスは直線性が得られた．しかし，グルコース濃

度が高い領域では、グルコース濃度に応じた電流が得られなかった。このことから、NQ、PQはQDと同程度の2分子反応速度定数をしめすのにも関わらず、同程度のレスポンスが得られないのは溶解度が低いから、NQ4Sは高い溶解度を示すが、2分子反応速度定数が低い。この両者が備わっていないと、グルコース拡散律速のセンサを実現することができないとわかった。このアイデアを応用することで、乳酸などの新しいセンサを実現することができる。

【 3 】自己駆動型のディスプレイブルセンサ

糖尿病治療では、自己血糖計測 (Self-Monitoring of Blood Glucose, SMBG) が推奨されている。日常生活の中での血糖値を知ることができ、よりよい血糖コントロールを目指すことができる。最近では、連続血糖計測の普及も目覚ましく、こうした計測器は糖尿病患者の日々の血糖管理に欠かすことができなくなっている。国内の糖尿病推計患者数(糖尿病が強く疑われる者)は2016年に1000万人を超えた。また、糖尿病予備軍も1000万人程度います。With/post コロナ社会においてリモートワークが進めば、運動不足などによる糖尿病の増加も懸念される。健康診断などにおいて指導が行われているが、自覚症状のない糖尿病においては容易ではない。非患者に対する自宅での血糖簡易検査を普及させる上で障壁になるのは、どのように計測するかという点である。専用の外部装置なしに、血液を付けるセンサチップだけを使い、だれもがどこでも血糖値を測ることができれば、SMBGの非患者への普及につながると期待される。また、特定のタイミングで血糖検査(例えば空腹時血糖値と食後血糖値を計測する)ができれば、糖尿病の判定精度を格段に上げることができる。これにより、健康意識の向上を促し、糖尿病患者の増加を抑えることができると期待される。これまでも尿検査試験紙などの簡易検査法はあったが、精度の点で劣り、得られる情報が限定的であった。本研究チームは、電気化学式のバイオセンサやバイオ燃料電池に関する研究を行ってきた。バイオ燃料電池は、負極(アノード)でグルコースの酸化反応

を、正極(カソード)で酸素の還元反応を行い、反応の化学エネルギーを電気に直接変換するデバイスである。電池の出力値がサンプル濃度に依存するようにデザインすることで、検体濃度を連続計測できる。本研究では、その成果を生かし、スマートフォンのような汎用機器で読み取りができる、外部電源不要で自己駆動型の使い捨てSMBGセンサチップの開発を目指した。一般的なSMBG計測器は、血液を付けるセンサチップと専用の外部装置の組み合わせでできている。専用の外部装置は、電極電位を制御するとともに流れる電流を測るポテンシオスタット、電源、メモリー、ディスプレイなどで構成されている。本研究ではこれらの機能をセンサチップに全て集約することで、自己駆動型SMBG計測を実現した。専用の測定機器を用いずに反応を進行させるために、センサチップの対極に酸素還元触媒を塗布した。これにより、バイオ燃料電池の要領で反応を進行させることができた。つまり、外部からエネルギーを供給することなく、反応が進行する電極電位を制御しながら、グルコースの検出反応を行うことができる。一方、グルコース酸化極には、FAD-GDHと、酵素と電極間の電子移動を促進させるレドックスメディエーター(Thionine)を、架橋剤(PEGDGE)を用いて固定化した。キーとなるのは、メディエータの選択と適切な組み合わせである。酸素還元極には、非白金の炭素系の酸素還元触媒を用いた。ビリルビンオキシダーゼを用いた場合よりも反応開始電位は卑である。それぞれを電極上にコートしたのちに、乾燥させてバイオセンサとした。グルコース濃度の異なる溶液を5 μ Lだけセンサに滴下し、両極を結んで得られる電流を計測したところ、グルコース濃度がゼロから30 mM (540 mg/dL)の広い範囲で比例しており、血糖値を計測するセンサとして使えることが確認した。

<論文>

1. Improved Stability of Continuous Operation of Lactate Oxidasehydrogel Electrodes Using Os(bipyridine)₂Cl-pendant Poly(vinyl Imidazole), Terazawa, R., Mikawa, T., Tsujimura, S., *Sensors and Materials*, 34, 8(2), 3133-3140 (2022).
2. Glucose-sensor Strip Using Flavin Adenine Dinucleotide-dependent Glucose Dehydrogenase with Quinones as Redox Mediators, Gong, Y., Tsujimura, S., *Sensors and Materials*, 34, 8(2), 3141-3146 (2022)
3. High-Performance Paper-based Biocathode fabricated by Screen-printing an improved Mesoporous Carbon Ink and by Oriented Immobilization of Bilirubin Oxidase, Loew, N., Shitanda, I., Goto, H., Watanabe, H., Mikawa, T., Tsujimura S., Itagaki, M., *Sci Rep* 12, 14649 (2022).
4. Impact of Lactic Acid and Genipin Concentration on Physicochemical and Mechanical Properties of Chitosan Membranes, Kondratowicz, I., Shalayel, I., Nadolska, M., Tsujimura, S., Yamagata, Y., Shitanda, I., and Zebda, A., *J Polym Environ*, 31, 1221-1231 (2023)
5. A disposable enzymatic biofuel cell for glucose sensing via short-circuit current, Morshed, J., Hossain M., Zebda, A., Tsujimura, S., *Biosens. Bioelectron.*, 230, 115272 (2023)

<総説・解説>

1. Insight into continuous glucose monitoring: from medical basics to commercialized devices, Chmaysssem, A., Nadolska, M., Tubbs, E., Sadowska, K., Vadgma, P., Shitanda, I., Tsujimura, S., Lattach, Y., Peacock, M., Tingry, S., Marinesco, S., Mailley, P., Lablanche, S., Benhamou, P.Y., Zebda, A., *Microchim Acta* 190, 177 (2023)
2. 酵素に適したメソ孔/マクロ孔を有する多孔質炭素を用いたバイオセンサ・バイオ燃料電池, 四反田 功, 辻村清也 *電気化学*, 91, 10-18 (2023)
3. 糖や乳酸を基質とする紙基板バイオ燃料電池, 四反田功, レーヴ ノヤ, 辻村清也, *バイオインダストリー*, 39, 11, 7-15 (2022)
4. ウェアラブルバイオ電池とヘルスマニタリングデ

バイスへの応用, 四反田功, 辻村清也, *電気学会誌*, 142, 572-575 (2022)

5. 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. バイオ電極, バイオ電極の製造方法及び電気化学デバイス, 特願 2022-088978, 辻村清也, 栗山宏斗, エムディ モタハー ホサイン, シュウアンキ, 出願日 2022 年 5 月 31 日

<学会発表>

国内会議

1. Phenothiazine type mediator functionalized porous hybrid material for the efficient electron transfer towards the enzyme electrode, Md motaher HOSSAIN, Seiya TSUJIMURA, 第 32 回日本 MRS 年次大会, 12 月 5-7 日, 横浜 (oral)
2. Redox Polymer with Phenothiazine Derivatives for Enzymatic Glucose Anode, Hiroto KURIYAMA, Yuta KODA, Yukio NAGASAKI, Seiya TSUJIMURA, 第 32 回日本 MRS 年次大会, 12 月 5-7 日, 横浜 (oral)
3. Usefulness of Carbon based materials for biosensing applications, Subbiah ALWARAPPAN, 第 32 回日本 MRS 年次大会, 12 月 5-7 日, 横浜 (招待講演)
4. 有機系メディエータを用いたグルコース脱水素酵素電極の設計, 辻村清也, 第 32 回日本 MRS 年次大会, 12 月 5-7 日, 横浜 (招待講演)
5. Electrode response of Shewanella in mediator-modified electrodes, Anqi ZHOU, Silvia SATO SOTO, Seiya TSUJIMURA, , 第 32 回日本 MRS 年次大会, 12 月 5-7 日, 横浜 (oral)
6. 電気化学バイオデバイスの高機能化に向けた材料開発, 辻村清也, 第 68 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 11/10-11, 京都 (招待講演)
7. ECarbon surface nanoarchitecture by covalent grafting

of redox mediator: Design of enzyme electrode, ホッサ
イン エムディ モッタハル, 辻村 清也, 2022 年電
気化学会秋季大会, 神奈川大, 9/11 (oral)

8. Porous carbon-mediator hybrid material by grafting
technique enhances the long-term activity of enzyme
electrode, Md Motaher Hossain, Seiya Tsujimura, 第 4
回 FSE シンポジウム, 7/14-15, 米沢 (oral)
9. Electrochemical SMBG sensor with low sample volume
that generates high power from an enzyme-based biofuel
cell, Jannatul Morshed, Seiya Tsujimura, 第 4 回 FSE
シンポジウム, 7/14-15, 米沢 (oral)

国際会議

1. valuation of flavin-modified anodes and its interaction
with *Shewanella oneidensis*, Silvia Sato-Soto, Yoshihide
Tokunou, Seiya Tsujimura, Sep 12-16, 2022, 73rd
Annual Meeting of the International Society of
Electrochemistry, Online (oral)
2. Modification of carbon electrodes with redox mediators
and its diazonium salts for MFC improvement, Silvia
Sato Soto, Kaho Yamada, Toshikazu Fukushima, Seiya
Tsujimura, ISMET8, Greece, 2022/9/21, (Oral)
3. Surface-adaptive carbon-based hybrid material by
covalent grafting of phenothiazine type-redox mediator
for an efficient enzyme electrode, Md motaher
HOSSAIN, Seiya TSUJIMURA, IUMRS-
ICYRAM2022, 8 月 4 日, 九州大 (oral)
4. Electrode response of microorganisms in surface-
modified electrodes, Anqi ZHOU, Seiya TSUJIMURA,
IUMRS-ICYRAM2022, 8 月 4 日, 九州大 (oral)
5. Polymer with Pendant Phenothiazine-type Mediator for
Enzymatic Glucose Anode, Hiroto KURIYAMA, Yuta
KODA, Yukio NAGASAKI, Seiya TSUJIMURA,
IUMRS-ICYRAM2022, 8 月 4 日, 九州大 (oral)
6. Evaluation of Redox Mediator-modified Anodes for
Microbial Fuel Cell Performance Improvement, Silvia
Sato Soto, Kaho Yamada, Toshikazu Fukushima, Seiya
Tsujimura, The Water and Environment Technology
Conference 2022, 7/9,10, online (oral)

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ことができた。

【 1 】リン酸モノエステルを水中で捕捉するアミドシクロデキストリン誘導体の分子認識機構の解明

我々は、一般的に困難であるとされる水中でのアニオン認識を実現するために、*N*-メチルピリジニウム基を有するアミドシクロデキストリン誘導体 **1**(OTf)₇ をこれまで開発した。この **1**(OTf)₇ の構造を調べるために温度可変 NMR 測定を行ったところ、278 K の水中において自己包接体と非自己包接体が、6:4 の比で存在していることがわかった。また、**1**⁷⁺は、水中においてフェニルリン酸などのアニオンと 1:1 複合体を形成することが確認できた。一方で、類似した構造をもつフェニルスルホン酸イオンや安息香酸イオンとは結合せず、リン酸モノエステルに対して高い選択性をもつことがわかった。さらに、**1**⁷⁺とフェニルリン酸の 1:1 複合体について NOESY 解析を行ったところ、ゲストのフェニル基がそのリン酸部位をピリジニウムアミド基側に向けた状態でシクロデキストリン環状骨格の内孔に包接されており、リン酸部位はアミド N-H 付近に位置していることがわかった (図 1a)。そして、1-アダマンチルリン酸をゲストとした 1:1 複合体の形成により、アニオンの包接に伴って **1**⁷⁺のアミド N-H プロトンシグナルが低磁場シフトすることを確認した (図 1b)。続いて、フェニルリン酸と 1-アダマンチルリン酸をゲストとして用いた温度

可変 ITC 測定を行った。その結果、フェニルリン酸では $\Delta H, \Delta S, \Delta C_p < 0$ となり、1-アダマンチルリン酸では $\Delta H \approx 0, \Delta S, \Delta C_p > 0$ となった。これらの結果より、1-アダマンチルリン酸では疎水効果が、フェニルリン酸ではそれ以外が包接の主な駆動力として働いていると考えられる。

これらの実験事実より、**1**⁷⁺のアニオン認識の選択性は、シクロデキストリン内孔の疎水効果と、アミド N-H プロトンによる水素結合の両方の寄与によって説明できることがわかった。

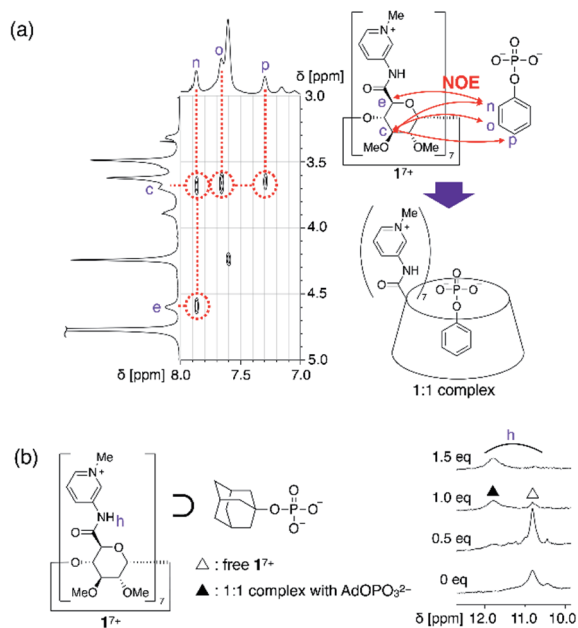


図 1 (a) アミドシクロデキストリン誘導体 **1**(OTf)₇ と PhOPO₃Na₂ の ¹H-¹H NOESY スペクトル (600 MHz, D₂O, 298 K) および NOE 相関から推定される 1:1 複合体の構造. (b) AdOPO₃Na₂ の **1**(OTf)₇ に対する ¹H NMR 滴定実験 (600 MHz, H₂O/D₂O = 9/1, 298 K).

【 2 】大環状錯体内孔の複数の配位サイト間の位置選択的な配位子架橋とコンフォメーション制御

内部空間に配位サイトを持つ金属錯体は、配位結合の方向性と可逆性を利用して、ゲスト配位子の位置や集合体の全体形状を精密に制御するポテンシャルを有する。しかし、このような配位性ホストが複数の配位サイトを持つ場

合、ゲスト配位子がどの配位サイトに結合するかを制御することは困難であることが多く、生成物はランダムで制御不能な混合物となることが問題となっていた。当研究グループで開発した大環状錯体である、6つの配位サイトを持つ hexapap のパラジウム6核錯体は、ゲストに応じて2つの異なるコンフォメーションを取ることができる。1つは、6つの配位サイトが交互に上下上下上下を向く *Alternate* 型コンフォメーションで、もう1つは、配位サイトが上中下上中下の向きになる *Twisted* 型コンフォメーションである (図2)。

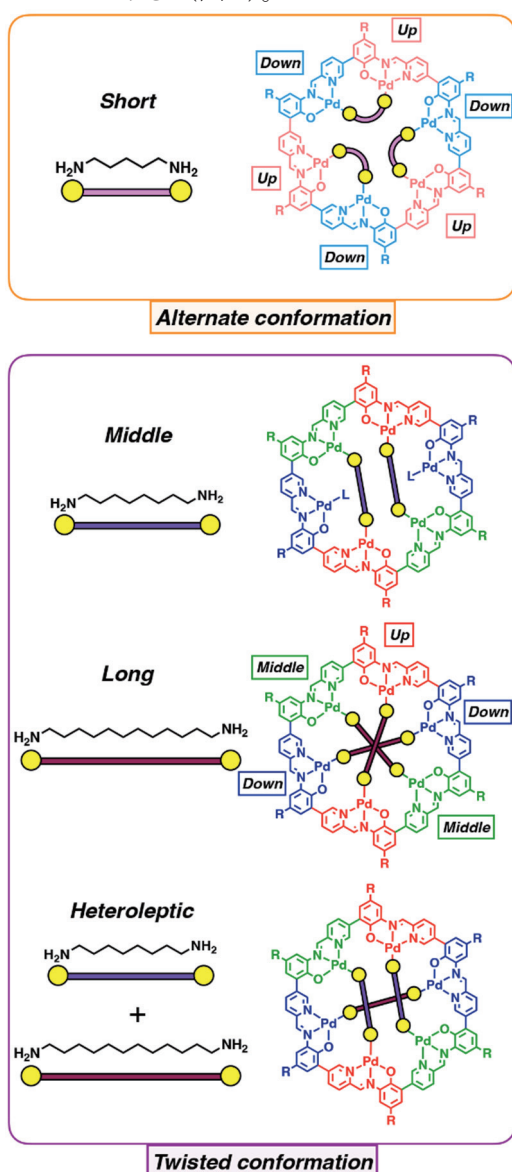


図2 大環状錯体内孔の複数の配位サイト間の位置選択的な配位子架橋とコンフォメーション制御

興味深いことに、直鎖状ジアミンが3つの異なる架橋様式で捕捉され、2つの大環状分子のコンフォメーションがジアミンの長さによって制御できることが明らかとなった (図2)。さらに、2種類のジアミンのヘテロな位置選択的架橋を達成した。ジアミンの長さのわずかな違いが、生成するホスト-ゲスト大環状錯体の構造や位置選択性に大きな違いをもたらすことが示された。

<論文>

1. Y. Chiba, Z. Jin, T. Nakamura, T. Nabeshima, "An Iron(II) Complex of a Tripodal 2,2'-Bipyridine with Perfluoroalkyl Linkers Showing Anion-Dependent *fac/mer* Isomer Ratio" *Chem. Lett.*, **51**, 1018–1021 (2022).
2. Y. Chiba, H. Fujii, T. Nakamura, T. Nabeshima, "Coordination-Driven Synthesis of a Self-Assembled Architecture Bearing Urea Groups from a Triply Helical Fe(II) Complex of a Tripodal Ligand and a Pd(II) Complex" *Chem. Lett.*, **51**, 1128–1130 (2022).
3. T. Aizawa, S. Akine, T. Saiki, T. Nakamura, T. Nabeshima, "Rotaxane Formation by an Allosteric Pseudomacrocyclic Anion Receptor Utilising Kinetically Labile Copper(I) Coordination Properties" *Dalton Trans.*, **51**, 17277–17282 (2022).

<学会発表>

国際会議

1. Takashi Nakamura, Yuya Kaneko, Akira Nagai, Rui Yun Feng, Tatsuya Nabeshima, "Hexapap: A Uniquely-Shaped Macrocyclic Possessing Inwardly Assembled Metal Coordination Sites" The 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8), Hybrid (Online/ Taipei), Taiwan, 2022.8.7–11 (poster)
2. Takashi Nakamura, Yuya Kaneko, Akira Nagai, Rui Yun Feng, Tatsuya Nabeshima, "Hexapap Macrocycles That

Capture Molecules By Multipoint Coordination" 44th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2022), Rimini, Italy, 2022.8.28–9.2 (oral)

3. Takashi Nakamura, "Synthesis of novel dipyrin ligands and their application as sensor systems for rare earth metals "Supramolecular Chemistry of Macrocycles Developed by Oligomerization of Metal Complex Units and Desymmetrization of Molecular Components" Guest Lecture, Technische Universität Dresden, Dresden, Germany, 2022.9.7 (oral)

国内会議

1. 渡部 悟、中村 貴志「三座キレート pap の環状六量体錯体の内孔配位子交換と構造変化」第 19 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2022)、2P26、岡山、2022 年 6 月 4 日–5 日 (ポスター)
2. 中村 貴志「金属配位サイトの環状配列と精密分子認識を志向した大環状分子の合成」有機合成化学協会 関東支部 2022 (令和 4) 年度若手研究者のためのセミナー、東京、2022 年 7 月 30 日 (口頭) (招待講演)
3. Takashi Nakamura, "Advanced Design of Macrocycles Utilizing Coordination Bonds for Molecular Recognition" 錯体化学会第 72 回討論会、S2-04、福岡、2022 年 9 月 26 日–28 日 (口頭)
4. 中村 貴志「水素結合と配位結合を駆使した超分子的アプローチに基づく水圏機能材料の創出」第 12 回 CSJ 化学フェスタ 2022、A3-03、東京、2022 年 10 月 18 日–20 日 (口頭) (招待講演)
5. 胡 高興、中村 貴志「6 位に置換基をもつビピリジルを導入したアミドシクロデキストリン及びその金属錯体の合成」第 12 回サブウェイセミナー、P-10、東京、2022 年 10 月 22 日 (ポスター)
6. 渡部 悟、中村 貴志「環状六量体錯体 hexapap の内孔への直鎖状二座配位子の結合と構造変化」第 12 回サブウェイセミナー、P-11、東京、2022 年 10 月 22 日 (ポスター)
7. Yuya Hokimoto, Takashi Nakamura, "Synthetic Investigation of Cyclic Oligomers of 2-[(2-Pyridinylmethylene)amino]phenol (Pap) and 2-(2-Pyridyl)benzoxazole (Pbo)" 第 12 回サブウェイセミ

ナー、P-11、東京、2022 年 10 月 22 日 (ポスター)

8. 中村 貴志「錯体ユニットを精密配置した環状多量体の合成・構造・機能」茨城大学工学部 講演会、茨城、2022 年 12 月 20 日 (口頭) (招待講演)
9. 高柳 駿斗、中畑 雅樹、渡辺 豪、中村 貴志「ピリジニウムアミド基をもつシクロデキストリン誘導体による水中でのアニオン認識機構に関する研究」日本化学会第 103 春季年会、K606-1am-02、千葉、2023 年 3 月 22 日–25 日 (口頭)
10. 黒岩 駿介、吾郷 友宏、近藤 健、福元 博基、鍋島 達弥、中村 貴志「ジピリニクトゲン錯体の合成と性質」日本化学会第 103 春季年会、K702-1am-07、千葉、2023 年 3 月 22 日–25 日 (口頭)
11. 山本 優也、中村 貴志「動的共有結合の不可逆的な変換によるピリジルベンゾオキサゾール環状多量体の合成」日本化学会第 103 春季年会、K605-2pm-05、千葉、2023 年 3 月 22 日–25 日 (口頭)
12. 渡部 悟、中村 貴志「内孔に結合する直鎖状二座配位子の長さに応じた環状六核パラジウム錯体の構造変化」日本化学会第 103 春季年会、P1-1am-15、千葉、2023 年 3 月 22 日–25 日 (ポスター)
13. 胡 高興、中村 貴志「ビピリジルアミドシクロデキストリン及びその金属錯体の置換基導入による構造制御」日本化学会第 103 春季年会、P2-3vn-06、千葉、2023 年 3 月 22 日–25 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）
藤田知樹（研究員）2022年8月まで
新井正男（材料数値シミュレータステーション
ステーション長）

大学院生：

岩泉瑞樹（数理物質科学研究科・D3）
Zheng Yanyan（数理物質科学研究群・D3）
井上大（数理物質科学研究科・D2）
葛西紘人（数理物質科学研究科・D2）
上村俊介（数理物質科学研究科・D2）
礪部拓磨（数理物質科学研究科・D2）
若尾洋正（数理物質科学研究科・D2）
高橋聖弥（数理物質科学研究群・D1）
黒田匠（数理物質科学研究科・D1）
猿倉雅都（数理物質科学研究科・M2）
井上泰斗（数理物質科学研究科・M2）
小松俊輝（数理物質科学研究科・M2）
吉野大悟（数理物質科学研究科・M2）
松岡大地（数理物質科学研究科・M2）
柏渕颯（数理物質科学研究科・M2）
伊藤亮（数理物質科学研究科・M2）
松本大輝（数理物質科学研究科・M2）
嶋山潤（数理物質科学研究科・M2）
日高温志（数理物質科学研究科・M2）

窪田寛久（数理物質科学研究科・M2）
四方諒（電子・理工学サブプログラム・M2）
矢嶋渉（電子・理工学サブプログラム・M2）
酒井和人（数理物質科学研究科・M1）
谷口湧雅（数理物質科学研究科・M1）
西谷開生（数理物質科学研究科・M1）
野村由仁香（数理物質科学研究科・M1）
古内健太郎（数理物質科学研究科・M1）
和氣暁大（数理物質科学研究科・M1）
田中雄大（数理物質科学研究科・M1）
西岡隆志（数理物質科学研究群・M1）
林美吹（数理物質科学研究群・M1）
前田和弥（数理物質科学研究群・M1）
張博文（数理物質科学研究群・M1）
山本晃大（数理物質科学研究科・M1）
齋藤貴広（数理物質科学研究科・M1）
JUNG SEBIN（数理物質科学研究科・M1）
小高千洋（数理物質科学研究科・M1）
金澤朋希（数理物質科学研究科・M1）
齋田友梨（電子・理工学サブプログラム・M1）
上野辰（電子・理工学サブプログラム・M1）
尾崎卯汰（電子・理工学サブプログラム・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、エネルギーデバイス(エネルギーハーベスト、熱電変換、太陽電池、蓄電、等)中のエネルギー現象を電子論的・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。

他方、エネルギーイノベーションを実現するために、熱-電気エネルギー変換を中心としたエネルギーハーベストデバイスの開発を推進している。本部門では、素子の温度変化で充電される三次電池を提案し、その開発を推進している。また、液体熱電変換の媒質を水溶液から有機溶液に拡張し、より広い視点からのデバイスの理解と開発を推進している。これらのデバイスを社会実装するために民会企業との共同研究を精力的に推進している。

【 1 】有機溶媒を用いた液体熱電変換

9種類の有機溶媒を用いた液体熱電変換の性能(電気化学ゼーベック係数 α と電気伝導度 σ)を評価した。酸化還元対は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ である。図1に、 α の溶質濃度依存性を示す。(a)protic 溶媒では、溶質濃度とともに α が増大した。詳細な実験の結果、溶質中の結晶水が σ 増大の原因であることが分かった。有機溶媒の中では、メタノールが高い熱電変換性能を示すことが分かった。

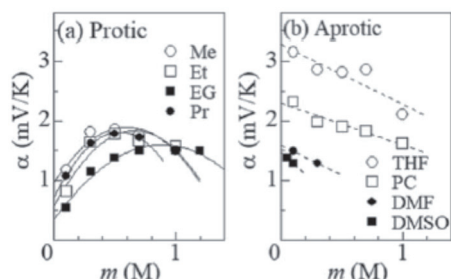


図1 電気化学ゼーベック係数 α の溶質濃度依存性:(a)protic 溶媒、(b)aprotic 溶媒。

【 2 】錯体状態の温度制御による $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 酸化還元対の電気化学ゼーベック係数 α のスイッチ

酸化還元対の配位状態は、 α に大きな影響を及ぼす。図2の点線と実験は DMSO に溶解した $[\text{FeL}_6]^{2+}/[\text{FeL}_6]^{3+}$ と $[\text{FeCl}_4]^{2-}/[\text{FeCl}_4]^{-}$ 酸化還元対の電位差と温度差の関係を示す。 $[\text{FeL}_6]^{2+}/[\text{FeL}_6]^{3+}$ の α は正であるが、 $[\text{FeCl}_4]^{2-}/[\text{FeCl}_4]^{-}$ の α は負である。我々は、 $[\text{FeL}_6]^{2+}/[\text{FeL}_6]^{3+}$ と $[\text{FeCl}_4]^{2-}/[\text{FeCl}_4]^{-}$ が競合するように、DMSO 中の塩素濃度を微妙に調整した。可視吸収スペクトルにより、 20°C 付近では $[\text{FeL}_6]^{2+}/[\text{FeL}_6]^{3+}$ が支配的であるが、 60°C 付近では $[\text{FeCl}_4]^{2-}/[\text{FeCl}_4]^{-}$ が支配的にあることが分かった。図2に示すように、錯体状態の温度制御により α をスイッチできることを実証した。

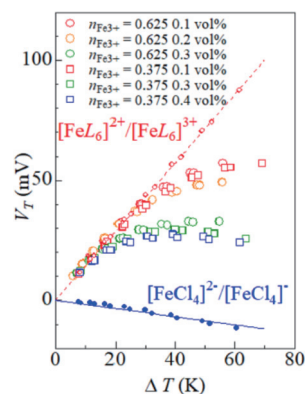


図2 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の溶解した DMSO における電位差と温度差の関係。点線と実線は $[\text{FeL}_6]^{2+}/[\text{FeL}_6]^{3+}$ と $[\text{FeCl}_4]^{2-}/[\text{FeCl}_4]^{-}$ 酸化還元対のデータを示す。

【 3 】 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 酸化還元対の配位状態と酸化還元電位

酸化還元対の配位状態は、酸化還元電位に大きな影響を及ぼす。我々は、可視吸収スペクトルを系統的に測定し、メタニール及びエタノール中の塩素イオン濃度を高めると $[\text{FeL}_6]^{2+}/[\text{FeL}_6]^{3+}$ から $[\text{FeCl}_4]^{2-}/[\text{FeCl}_4]^{-}$ へ錯体状態は変化することを見出した(図3上段)。図3の下段に、塩素イオン濃度に対して酸化還元電位の相対変化を示した。 $[\text{FeCl}_4]^{2-}/[\text{FeCl}_4]^{-}$ が支配的な濃度領域では、酸化還元電位が 200mV 程度低下することを見出した。

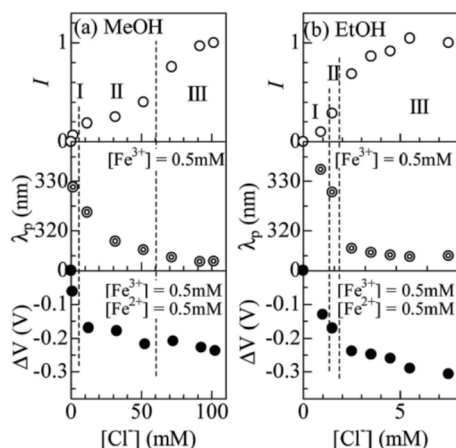


図3 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の溶解した溶液における $[\text{FeCl}_4]^-$ 吸収帯の強度、ピーク位置、酸化還元電位の相対変化:(a)メタノール、(b)エタノール。I と II は $[\text{FeL}_6]^{2+}/[\text{FeL}_6]^{3+}$ と $[\text{FeCl}_4]^{2-}/[\text{FeCl}_4]^-$ が支配的な濃度領域を示す。

【 4 】過塩素酸鉄が溶解した有機溶液における Fe まわりの EXAFS 解析

過塩素酸鉄が溶解した有機溶液における Fe まわりの EXAFS 解析を系統的に行った。 Fe^{3+} 周りの酸素の配位数(n_o)は5程度で一定であるが、炭素の配位数が(n_c)が顕著な溶媒依存性を示すことが分かった。この溶媒依存性は Fe^{3+} に配位する溶媒分子の向きの揺らぎに起因すると考えられる。

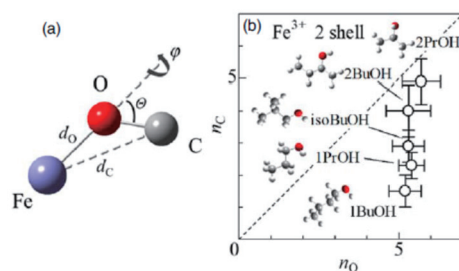


図4:(a) Fe^{3+} 周りの酸素と炭素の配位状態の模式図。(b) Fe^{3+} 周りの酸素(n_o)と炭素(n_c)の配位数。

【 5 】透過像によるマクロな Na^+ 拡散の研究

Co-PBA 薄膜の色は Na^+ 濃度に強く依存する。我々は、これを利用して Na^+ 濃度の分布の時間発展を調べた。まず、Co-PBA 薄膜に段状の Na^+ 濃度の分布を与えた。図5は、(a)0 時間後と(b)1 時間後の Co-PBA 薄膜の透過像である。(a)0 時間後では明瞭な Na^+ 濃度の境界が観測されるが、(b)1時間後では境界がボケ始めている。さらに、

画像解析より Na^+ 濃度の一次元分布を求め、一次元拡散方程式で定量的な解析を行い、マクロな拡散係数を求めた。

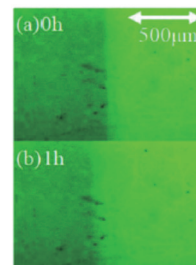


図5 Co-PBA 薄膜の透過像の時間発展:(a)0 時間後、(b)1 時間後。

【 6 】塩化鉄が溶解した有機溶液における Fe まわりの EXAFS 解析

過塩素酸鉄が溶解した有機溶液における Fe まわりの EXAFS 解析を系統的に行った。溶媒に強く依存して、 Fe^{2+} には溶媒分子または塩素イオンが配位した。 Fe^{2+} の配位状態に関して、3つの溶媒グループに分類ができた。Type I では、 Fe^{2+} に溶媒分子が配位し、配位数は6に近い。Type II では、 Fe^{2+} に溶媒分子が配位するが、配位数は6よりかなり小さい。Type III では、 Fe^{2+} に塩素イオンが配位し、配位数は4に近い。観測された溶媒依存性を、溶媒-溶質相互作用と塩素イオンの溶解度で説明した。

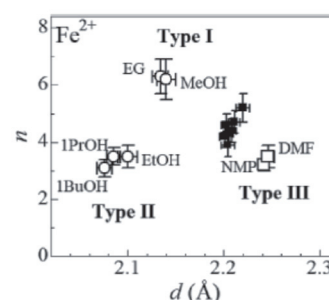


図6: Fe^{2+} 周り鉄-配位子間距離(d)と配位数(n)。

【 7 】アセトン-メタノール混合溶液における $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 酸化還元対の電気化学ゼーバック係数 α

混合溶液中の Fe^{3+} の割合($n_{\text{Fe}^{3+}}$)と FeCl_4 錯体の割合(n_{FeCl_4})を系統的に変化させ、それらが α に与える影響を調べた。 n_{FeCl_4} は混合溶液の混合

比で制御でき、その絶対値は可視吸収スペクトルで評価した。アセトン側では FeCl_4 錯体が支配的で、メタノール側では FeL_6 錯体が支配的である。図7は、メタノールの割合に対する α のプロットである。赤丸は n_{FeCl_4} である。図 7(c)を見ると、 n_{FeCl_4} と $n_{\text{Fe}^{3+}}$ が同程度になる領域で、 α に異常(くぼみ)が現れることが分かる。

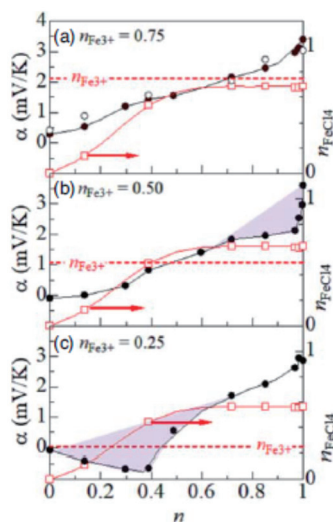


図7 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の溶解したアセトン-メタノール混合溶液における電気化学ゼーベック係数 α と FeCl_4 錯体の割合 (n_{FeCl_4}): (a) $n_{\text{Fe}^{3+}}=0.75$ 、(b) 0.50、(c) 0.25。 $n_{\text{Fe}^{3+}}$ は Fe^{3+} の割合である。

【 8 】有機溶媒を用いた液体熱電変換

アセトン、アセトニトリル、水溶液を用いた液体熱電変換の性能(電気化学ゼーベック係数 α と電気伝導度 σ)を評価した。酸化還元対は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ である。図7に、(c)無次元性能指標 ZT と(d)パワファクター PF の溶質濃度依存性を示す。アセトンとアセトニトリル溶液の ZT が水溶液の ZT を凌駕することを見出した。

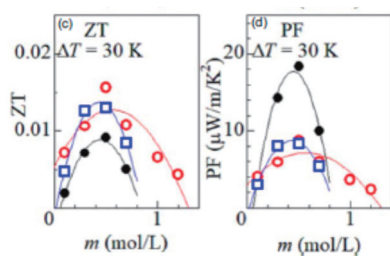


図8 (c)無次元性能指標 ZT と(d)パワファクター PF の溶質濃度依存性。赤、青、黒はアセトン、ア

セトニトリル、水溶液である。

【 9 】三次電池の熱起電力と放電容量の活物質重量比依存性

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)の酸化還元電位の容量微分と正極活物質の重量比である。

これら関係を実験的に確かめるため、 r の異なった三次電池を系統的に作成し、その V_{cell} と Q_{cell} を評価した。図9は、(a) V_{cell} と(b) Q_{cell} の r に対するプロットである。点線は電極パラメータに基づいた計算値である。計算は観測値の r 依存性を再現した。

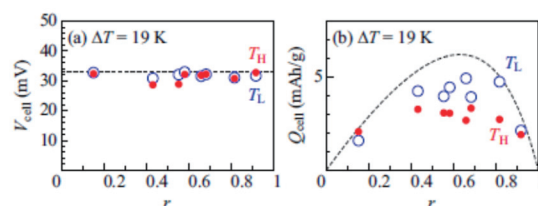


図9: (a)熱起電力(V_{cell})と(b)放電容量(Q_{cell})の活物質重量比(r)依存性。点線は電極パラメータに基づいた計算値である。

<論文>

1. A. Wake, D. Inoue, and Y. Moritomo, "Liquid thermoelectric conversion devices composed of several organic solvents" Jpn. J. Appl Phys., 62, 014002 (2023).
2. Y. Nomura, D. Inoue, and Y. Moritomo, "Temperature switch of electrochemical Seebeck coefficient of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ via formation of $[\text{FeCl}_4]^-$ ", RSC adv. 13, 3971 (2023).
3. Y. Nomura, D. Inoue, Y. Moritomo, "Control of Fe^{3+} coordination by excess Cl^- in alcohol solutions", RSC Adv. 12, 17932 (2022).
4. D. Inoue, T. Komatsu, H. Niwa, H. Nitani, H. Abe, and Y. Moritomo, "Local structure of Fe^{2+} and Fe^{3+} in

- organic solvents", Jpn. J. Appl. Phys. 61, 112003 (2022).
5. H. Iwaizumi, Y. Shibata, and Y. Moritomo, "Na⁺ diffusion in NaCo[Fe(CN)₆]_{0.90} film as investigated by transmission image", Jpn. J. Appl. Phys. 61, 120902 (2022).
 6. D. Inoue, T. Komatsu, H. Niwa, H. Nitani, T. Ina, H. Abe, and Y. Moritomo, "Coordination states of Fe²⁺ and Fe³⁺ dissolved in organic solvents", J. Phys. Soc. Jpn., 91, 094605 (2022).
 7. T. Komatsu, D. Inoue, and Y. Moritomo, "Electrochemical Seebeck coefficient of Fe²⁺/Fe³⁺ in acetone-methanol mixed solution", Jpn. J. Appl. Phys. 61, 060904 (2022).
 8. A. Wake, D. Inoue, and Y. Moritomo, "A liquid thermoelectric device composed of organic solution", Appl. Phys. Express, 15, 054002 (2022).
 9. T. Shibata, K. Nakamura, S. Nozaki, H. Iwaizumi, H. Ohnuki, and Y. Moritomo, "Optimization of electrode parameters of NaCo_x[Fe(CN)₆]_{0.88}/Na_xCd[Fe(CN)₆]_{0.99} tertiary battery", Sus. Mater. Technol. 33, e00483 (2022).
 10. D. Asakura, Y. Nanba, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, M. Okubo, H. Matsuda, Y. Harada, and E. Hosono, "Operando resonant soft X-ray emission spectroscopy of LiMn₂O₄ cathode using an aqueous electrolyte solution", Phys. Chem. Chem. Phys. 24, 19177–19183 (2022).

<特許>

1. 守友 浩、特願 2022-164049「三次電池用電極、三次電池、三次電池用電極の製造方法」筑波大学、2022/10/12
2. 守友 浩、特願 2022-163805「液体熱電変換素子、電気化学ゼーベック係数の制御方法」筑波大学、2022/9/9

<学会発表>

国内会議

1. 守友 浩、猿倉 雅都、岩泉 滉樹、長井 一郎「部分酸化されたプルシアンブルー類似体を用いた三次電池」応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 2023 年 3 月 17 日
2. 尾崎 映志、柴田 恭幸、大貫 等、守友 浩「三次電池の放電レート特性と内部抵抗との相関」応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 2023 年 3 月 17 日
3. 野村 由仁香、井上 大、守友 浩「FeCl₄ 錯体の形成による電気化学ゼーベック係数の制御」応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 2023 年 3 月 17 日
4. 岩泉 滉樹、柴田 恭幸、守友 浩「コバルトプルシアンブルー類似体薄膜中の Na イオン拡散の可視化」応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2022 年 9 月 22 日
5. 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」応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2022 年 9 月 20 日
6. 小松 俊輝、井上 大、守友 浩「アセトン-メタノール混合溶液中の Fe²⁺/Fe³⁺の電気化学ゼーベック係数」応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2022 年 9 月 20 日
7. 井上 大、小松 俊輝、丹羽 秀治、仁谷 浩明、阿部 仁、守友 浩「鉄イオンの配位状態の溶媒依存性」応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2022 年 9 月 20 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、X 線自由電子レーザー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。本年度は装置手法開発を中心に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 】単結晶水蒸気下 X 線回折法の開発と水吸着過程における新規構造の発見

SPring-8 で開発されてきたガス吸着装置を単結晶 X 線回折の水蒸気吸着実験に応用し、専用のサンプルホルダの開発や配管の温度管理システムを構築した。この装置を用いて蒸気圧の低い水蒸気の圧力を制御した単結晶 X 線回折に成功した。水を吸着すると UV 照射時の色が変わる Pt を含んだ金属錯体において、吸着過程を単結晶 X 線回折で調べることに成功した。その結果、これまで発見されていた 3 水和物と無水和物の間に 2 水和物が存在することを発見した。2 水和物の構造を単結晶その場観察データから決定することに成功した。この水和物における水の配置から水素結合ネットワークの変化が多段階の相転移をもたらしていることが分かった。本成果は Chem. Euro. J. 誌に掲載され Cover Picture に選ばれた。(図 1)

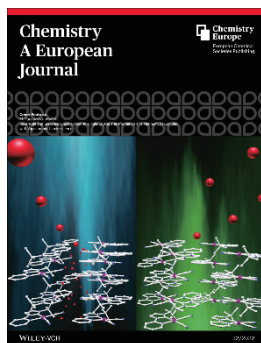


図 1

【 2 】XFEL による低分子材料のシリアルフェムト秒 X 線回折解析法の開発

X 線自由電子レーザーを利用した研究のなかでシリアルフェムト秒 X 線回折はタンパク質の構造決定に広く利用され、X 線照射時間がフェムト秒と短いことからダメージフリーの構造を明らかにできると注目されている。回折反射が 1 パルスで多数得られるタンパク質結晶では構造解析手法が確立しているが一般の低分子結晶や無機材料には解析法が開発されておらず研究が行われていない。

デンマークのオーフス大学のグループ、理化学研究所のグループと共同で低分子と無機物にシリアルフェムト秒 X 線回折を適用する手法開発を進めてきた。実験、データ処理から解析に至るシステムの開発に成功し、IUCr 誌に成果を報告した。

【 3 】ボールミル粉碎その場観察装置の開発とその応用研究

測定したデータの解析法の開発し、それらによって明らかにした機械的に誘起される自己維持反応プロセスを記述している。論文は 5 章から構成される。

粉碎による化学反応（メカノケミカル反応）や物質の微視的構造変化を追跡するその場 X 線回折を開発した。これまで欧州にしかなかったその場 X 線回折データ測定可能な装置を日本の大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 ビームラインに構築した。

粉碎中のその場回折データは、内径～10 mm の粉碎容器中を X 線が通過する領域の試料分布のために複数の検出器距離を有する。このデータを解析するため、それぞれの検出器距離の回折プロファイルを足し合わせる解析法を開発した。

この装置を用いて機械的に誘起される自己維持反応（MSR）のその場観察を行った。この反応は開始するとその反応熱によって外部エネルギーなしでも進行するため、反応の途中で試料を取り出して分析できない。開発した装置と解析法を、塩化銀とアルミニウムの混合粉末の MSR に適用した。MSR における反応物と生成物である銀の相対量の変化を初めて明らか

にすることに成功した。本成果は *Mater. Adv* 誌に掲載されインサイドカバーに選択された。

(図 2)



図 2

【 4 】 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。

最終年度となる 2022 年は活発な活動が行われた。2022 年の 6 月、7 月、12 月に SPring-8 にて共同実験を行った。また、9 月から 12 月に D1 の高橋がオーフス大学に留学した。2022 年 12 月に Iversen 教授が来日し筑波大学を訪問した。3 月には筑波大学から学生を含めた 6 名がオーフス大学を訪問し、ミニワークショップを行い活発な交流を行った。

< 論文 >

1. R. Pal, D. Jayatilaka, E. Nishibori "Structure Factors and Charge Density Description of Aluminum: A Quantum Crystallographic Study" *J. Phys. Chem. A* **126**, 2042-2049 (2022).
2. S. Sarkar, T. B. E. Gronbech, A. Mamakhel, M. Bondesgaard, K. Sugimoto, E. Nishibori, B. B. Iversen, " X-ray Electron Density Study of the Chemical Bonding Origin of Glass Formation in Metal-Organic Frameworks" *Angew.Chem.Int. Ed.* **61** e202202742 (2022).
3. D. Saito, T. Galica, E. Nishibori, M. Yoshida, A. Kobayashi, M. Kato, " Reversible and Stepwise Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of a Platinum(II) Complex with Vapochromic Luminescence." *Chem. Eur. J.* **28**, e20220073 (2022).
4. I. Inoue, V. Tkachenko, K. J. Kapcia, V. Lipp, B. Ziaja, Y. Inubushi, T. Hara, M. Yabashi, E. Nishibori, " Delayed Onset and Directionality of X-Ray-Induced Atomic Displacements Observed on Subatomic Length Scales." *Phys. Rev. Lett.* **128**, 223203 (2022).
5. . Yano, H. Kasai, Y. Zheng, E. Nishibori, Y. Hisaeda, T. Ono, " Multicomponent Crystals with Competing Intermolecular Interactions: In Situ X-ray Diffraction and Luminescent Features Reveal Multimolecular Assembly under Mechanochemical Conditions." *Angew.Chem.Int. Ed.* **61** e202203853 (2022).
6. E. S. Vosegaard, M. K. Thomsen, L. Krause, T. B. E. Gronbech, A. Mamakhel, S. Takahashi, E. Nishibori, B. B. Iversen, " Synchrotron X-ray Electron Density Analysis of Chemical Bonding in the Graphitic Carbon Nitride Precursor Melamine." *Chem. Eur. J.* **28**, e202201295 (2022).
7. S. Hattori, T. Nakano, N. Kobayashi, Y. Konno, E. Nishibori, T. Galica, K. Shinozaki, " Luminescence color change of [3,4-difluoro-2,6-bis(5-methyl-2-pyridyl)phenyl- $\kappa^3N,C1,N'$]cyanido-platinum(II) by aggregation." *Dalton Trans.* **51**, 15830–15841 (2022).
8. K. Omoto, S. Aoyama, T. Galica, E. Nishibori, S. Katao, K. Yasuhara, G. Rapenne, " Thermally responsive morphological changes of layered coordination polymers induced by disordering/ordering of flexible alkyl chains." *Dalton Trans.* **51**, 17967–17972 (2022).
9. L. J. Stockler, L. Krause, B. Svane, K. Tolborg, B. Richter, S. Takahashi, T. Fujita, H. Kasai, M. Sugahara, I. Inoue, E. Nishibori, B. B. Iversen, " Towards pump-probe single-crystal XFEL refinements for small-unit-cell systems." *IUCrJ* **10**, 103–117 (2023).
10. S. S. Leiszner, K. Chakarawet, J. R. Long, E. Nishibori, K. Sugimoto, J. A. Platts, J. Overgaard, " Electron Density Analysis of Metal-Metal Bonding in a Ni4 Cluster Featuring Ferromagnetic Exchange." *Inorg. Chem.* **62**, 192-200 (2023).
11. J. Zhang, D. Ishikawa, M. M Koza, E. Nishibori, L. Song,

- A. QR Baron, B. B. Iversen, " Dynamic Lone Pair Expression as Chemical Bonding Origin of Giant Phonon Anharmonicity in Thermoelectric InTe" *Angew.Chem.Int. Ed.* **62** e202218458 (2023).
12. Y. Zheng, H. Kasai, S. Kobayashi, S. Kawaguchi, E. Nishibori, " In situ observation of a mechanically induced self-sustaining reaction for synthesis of silver. " *Matr. Adv.* **4**, 1005–1010 (2023).

- 日～ 27 日
4. 笠井秀隆、Z. Yanyan, 西堀英治「塩化銀のメカノケミカル還元反応の放射光その場観察」令和 4 年(2022 年)度日本結晶学会年会、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス、2022 年 11 月 26 日～ 27 日

<学会発表>

国際会議

1. K. Maeda, H. Kasai, E. Nishibori, " In situ synchrotron X-ray diffraction of hydrothermal synthesis of Cu nanoparticles." *AsCA2022, Ramada Plaza, Jeju island, Korea, 30 October-2 November 2022.* (poster)
2. Y. Zheng, H. Kasai, E. Nishibori, " Development of ball mill and analytical method for in situ synchrotron X-ray diffraction under mechanochemical conditions. " *AsCA2022, Ramada Plaza, Jeju island, Korea, 30 October-2 November 2022.* (poster)
3. H. Kasai, E. Nishibori, " In-situ Synchrotron X-ray Diffraction for Mechanochemical Reduction of AgCl with Metals." *AsCA2022, Ramada Plaza, Jeju island, Korea, 30 October-2 November 2022.* (oral)

国内会議

1. 西堀英治、「ソフトクリスタルの放射光その場観察」、ソフトクリスタル研究会、鎌倉商工会議所ホール 102 会議室、2022 年 11 月 19 日～20 日。
2. Y. Zheng, H. Kasai, E. Nishibori, 「Development of mill apparatus and analytical method for in situ synchrotron X-ray diffraction during ball milling」令和 4 年(2022 年)度日本結晶学会年会、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス、2022 年 11 月 26 日～ 27 日
3. T. Galica, E. Nishibori, D. Saito, M. Yoshida, A. Kobayashi, M. Kato, 「Structural transformations of Pt(II)-complex molecule controlled by H₂O vapor system.」令和 4 年(2022 年)度日本結晶学会年会、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス、2022 年 11 月 26

岡田 晋

＜研究成果＞

【 1 】2次元炭素ネットワーク物質の物質設計と物性予測

分子集積化技術の進展に伴い、種々のネットワーク物質の合成が実現されている。特に金属表面上での炭化水素分子重合により、構造の制御されたナノスケールネットワーク物質の合成が報告されている。ここでは、スピロ[4.4]ノナテトラエンと呼ばれる2個の5員環がその頂点を共有した分子(C₉H₈)を構成単位とし、その重合相の物質設計をおこなった。当該物質は、sp²とsp³炭素が共存する、ナノスケールの凹凸を有する原子層物質である。この構造的な凹凸と蜂の巣状に配置された3配位炭素により、この物質はグラフェンと類似する電子構造をフェルミレベルに有し、かつ、そのバンドの幅が小さいことからスピン分極が発現する。また、分極スピンは強磁性的な秩序を基底状態として有し、そのキュリー温度は422Kであることを予言した。さらに、面鉛直方向の原子配列の非対称性から、面鉛直方向に静電分極を有する。このため、当該系は、磁性と強誘電性の両者を併せ持つユニークな新奇原子層物質の候補である。

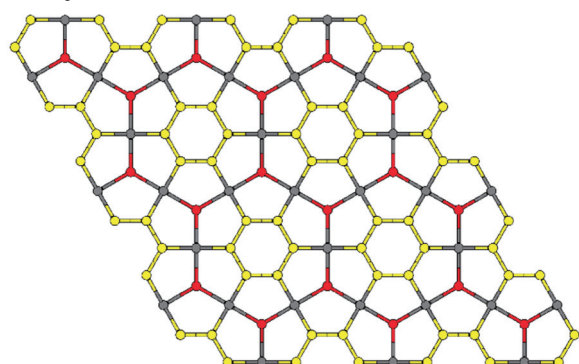


図1 新しい2次元炭素ネットワーク、六方晶スピログラフェンの構造。灰色が4配位炭素、赤が紙面に凸な3配位炭素、黄色が紙面に凹な3配位炭素を表す。

【 2 】分子ドーピングによる原子層物質のフェルミレベル制御

お椀状の炭化水素分子であるコラニユレンは分子面鉛直方向に静電的な分極を有する。このため、コラニユレン分子の原子層状物質表面へ

の吸着は原子層物質の電子構造、とくにフェルミレベルの、分極に応じたシフトを誘起する。ここでは、コラニユレンが層間に挿入された2層グラフェンに着目し、当該複合系において、上下のグラフェンに、それぞれ電子とホールがドーピングされることを明らかにした。また、上向き配向の分子が挿入された領域と、下向き配向の分子が挿入された領域からなるヘテロ複合系を構築することで、分子配向の入れ替わる境界において、電子ドーピングされたグラフェンとホールドーピングされたグラフェンの境界を構築することが可能であることを明らかにした。この結果は、コラニユレン等のお椀状炭化水素分子を半導体原子層物質に吸着させることで半導体の伝導特性の制御が可能である。

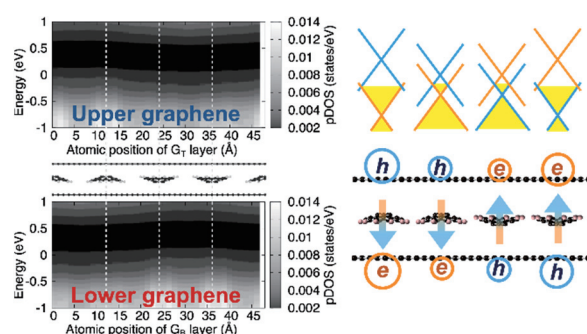


図2 コラニユレンが層間に挿入された2層グラフェンの局所状態密度 (左)、フェルミレベル近傍のディラックバンドの空間変調の模式図 (右上)、2層グラフェンに形成されるp/nドーピング境界 (右下)。

【 3 】ダイヤモンドナノワイヤの外部電場応答

ダイヤモンドは炭素間の共有結合に起因する極めて高い構造と電子構造の安定性から、パワー半導体材料として注目されている。ここでは、ダイヤモンドデバイスの微細化を念頭に置いて、ダイヤモンドナノワイヤの外部電界に対する応答特性の表面終端とワイヤ形状依存性の解明を行った。計算の結果、ダイヤモンドナノワイヤの外部電界応答は、表面修飾、ワイヤ形状に強く依存することが明らかになった。清浄表面を有するナノワイヤは、その表面で外部電界を完全に遮蔽するのに対して、水素終端されたナノワイヤでは、ナノワイヤ内に有限の電界

が分布し、遮蔽が完全でないことが明らかになった。これは、ナノワイヤの電子構造に起因する現象であり、金属的な電子構造が、清浄表面での電界遮蔽の起源である。また、ナノワイヤの鋭角なコーナにおいて、外部電界の強い集中が生じ、ナノスケール構造物に対しても古典電磁気学と同様の現象が観測されることを明らかにした。すなわち、ダイヤモンドナノワイヤの電界効果半導体デバイス応用においては、ワイヤ表面の処理と形状制御が重要であることを予言した。

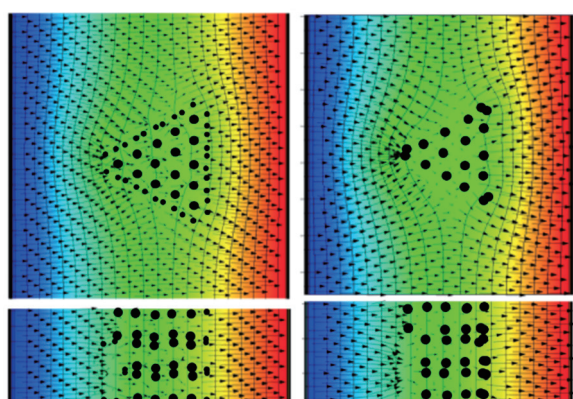


図3 水素終端表面(左図)と清浄表面(右図)を有するダイヤモンドナノワイヤ周辺の等電位面と電気力線。黒丸は原子位置を表す。各図の左右端に平行平板電極が存在する。

< 論文 >

1. M. Maruyama, Y. Gao, N. T. Cuong, S. Okada, A two-dimensional magnetic carbon allotrope of hexagonally arranged fused pentagons, *Appl. Phys. Express* 15, 035001 (2022).
2. M. Maruyama, S. Okada, All carbon p-n border in bilayer graphene by molecular orientation of intercalated corannulene, *J. Appl. Phys.* 131, 134303 (2022).
3. Y. Zhang, H. Kim, W. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, K. Shinokita, K. Matsuda, Magnon Coupled Intralayer Moire Trion in Monolayer Semiconductor and Antiferromagnet Heterostructure, *Adv. Mater.* 34, 2200301(2022).
4. Y. Gao, S. Okada, Electronic structure of diamond nanowires under an external electric field, *Diam. Relat. Mater.* 125, 109029 (2022).
5. Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, Electrostatic properties of two-dimensional C60 polymer thin films under an external electric field, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61, 075004 (2022).
6. Y. Gao, S. Okada, Field induced electron emission from graphene nanostructures, *Nano Express* 3, 034001 (2022).
7. Y. Gao, H. Nakajima, M. Maruyama, T. Taniguchi, K. Watanabe, R. Kitaura, S. Okada, Formation of a one-dimensional hole channel in MoS2 by structural corrugation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62, 015001 (2023).

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 】量子ドット系のダイナミクス

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。また、ランダムに配置されたサイト間のバリアブルレンジホッピング伝導の統計的性質を調べた。[論文 3, 6 国際会議 2, 国内会議 4,6]

【 2 】安全な量子センサネットワークの提案
多くの量子センサから送られるデータの秘匿性を担保する方法について理論的に提案した。
[論文 2]

【 3 】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。二準位系を介した熱流を量子連続測定することによる反作用を解析した。[論文 1, 4, 5 国際会議 1,3,4 国内会議 1,2]

【 3 】計算の熱力学と量子計算

CMOS を用いた NAND ゲートの熱力学的性質を確率熱力学の手法で解析した。またトランズモン量子ビットの初期化の高精度化について提案した。[国内会議 3,5]

<論文>

1. S. Kamimura, H. Hakoshima, Y. Matsuzaki, K. Yoshida, and Y. Tokura, “Quantum enhanced heat engine by superabsorption”, Phys. Rev. Lett. 128, 180602 (2022).
2. H. Kasai, Y. Takeuchi, H. Hakoshima, Y. Matsuzaki, and Y. Tokura, “Anonymous quantum sensing”, J. Phys. Soc. Jpn. 91, 074005 (2022).
3. K. Kuroyama, S. Matsuo, J. Muramoto, S. Yabunaka, S. R. Valentin, A. Ludwig, A. D. Wieck, Y. Tokura, and S. Tarucha, “Real-time Observation of Charge-spin Cooperative Dynamics Driven by a Nonequilibrium Phonon Environment”, Phys. Rev. Lett. 129, 095901 (2022).
4. Y. Ueki, S. Kamimura, Y. Matsuzaki, K. Yoshida, and Y. Tokura, “Quantum battery based on superabsorption”, J. Phys. Soc. Jpn. 91, 124002 (2022).
5. T. Yamamoto, Y. Tokura and T. Kato, “Heat transport through a two-level system under continuous quantum measurement”, Phys. Rev. B 106, 205419 (2022).
6. T. Hayashi, Y. Tokura, and K. Nishiguchi, “Statistical properties of electric potentials in a variable-range hopping regime”, J. Phys. Soc. Jpn. 92, 034001 (2023).

<学会発表>

国際会議

1. S. Kamimura, K. Yoshida, Y. Matsuzaki, and Y. Tokura, “Universal Scaling Bounds on a Quantum Heat Current”, 2nd Int. Symp. On Trans-Scale Quantum Science, Nov. 08-11 (2022) (Poster)..
2. Y. Tokura, “Rabi frequency and fidelity of strongly driven electric dipole spin resonance”, Workshop on Innovative Nanoscale Devices and Systems, Dec. 04-09 (2022).
3. S. Kamimura, K. Yoshida, Y. Matsuzaki, and Y. Tokura, “Universal Scaling Bounds on a Quantum Heat Current”, American Physical Society, March meeting Mar. 5-10 (2023).
4. T. Yamamoto, Y. Tokura and T. Kato, “Heat transport through a qubit under continuous quantum measurement”, American Physical Society, March meeting Mar. 5-10 (2023).

国内会議

1. 上村俊介、吉田恭、都倉康弘、松崎雄一郎、「GKS 開放量子系に流れる熱流の上限とそのシステムサイズに関するスケーリング解析」、日本物理学会 2022 年秋季大会 東工大、2022.9.12-15.
2. 山本剛史、都倉康弘、加藤岳夫、「連続量子測定下における二準位系を介した熱輸送現象」、日本物理学会 2022 年秋季大会 東工大、2022.9.12-15.
3. 伊藤亮、吉田恭、都倉康弘、「伝送路と強く結合したトランズモン量子ビットのダイナミクス」 日本物理学会 2023 年春季大会、online, 2023.3.22-25.
4. 林稔晶、都倉康弘、西口克彦、「バリアブル・レンジ・ホッピング伝導の平均場近似」、日本物理学会 2023 年春季大会、online, 2023.3.22-25.
5. 吉野大悟、都倉康弘、「CMOS NAND ゲートにおける計算の熱力学」、日本物理学会 2023 年春季大会、online, 2023.3.22-25.
6. 羽田野剛司、久保敏弘、天羽真一、都倉康弘、樽茶清悟、「並列結合 2 重量子ドットにおける直列電流経路の観測」第 70 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学 2023.3.15-18.

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、物質科学におけるブレークスルーを目指して、物性物理学の現代的な知見に基づき新機能環境エネルギーデバイスにつながり得る新しい機能と特性をもった物質を探索、提案することを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。

特に我々が提案してきたバルク・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、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な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物質探索に用い、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機能を開拓する。このような普遍的な立場からの「バルク・エッジ対応の科学」を構築することが我々の究極の目標である。

【 1 】電気回路をもちいたトポロジカルポンプ:ホフスタッターの蝶の実現とバルクエッジ対応（豊田中央研究所との共同研究）

電子系におけるフラクタルの典型例とされるホフスタッターの蝶（図1）は、ノーベル物理学賞の対象となった量子ホール効果の舞台でありトポロジカル相の典型例である。この新規な現象を古典系である電気回路を用いて実現し、古典系における量子相転移を電気回路で観測することに成功した。具体的には、トポロジカルポンプと呼ばれるトポロジカル現象を用いて、断熱近似下の一次元量子系を電気回路で再現し、断熱パラメータの変化に対応する電気回路のパラメータを連続に変形することでバルクのチャーン数をいわゆるストレーダ公式

に基づきスペクトル密度に対応する共鳴スペクトルを実験的に測定し、数値的に積分することでバルクのトポロジカル数を確定した。また、電気回路を周期的でなく、開放端の条件下に作成し、素子ごとの共鳴強度を測定することで電気回路におけるエッジ状態を明確に観測することに成功し、バルクエッジ対応とよばれるトポロジカル相の基本原則が成立していることを電気回路において実測に基づいて具体的に確認した。また、電気回路においては、系のパラメータを変化させることが容易であることに基づき、量子相転移に対応するトポロジカル転移を電気回路にて明確に示すことに成功した。

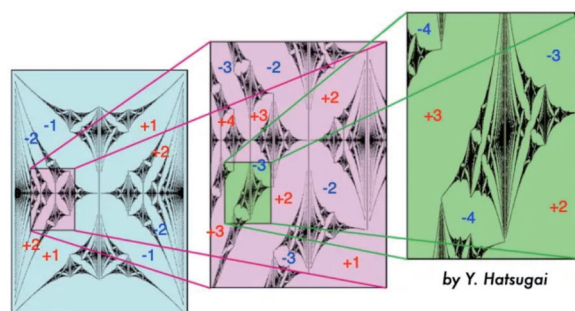


図1 ホフスタッターの蝶と呼ばれるフラクタル構造。図の一部を拡大しても、類似の構造が次ぎ次にあられる。論文[2]ではこのフラクタル現象を古典的な電気回路を用いて実現した。図の数字はチャーン数と呼ばれるトポロジカル数であり、その一部は実験により具体的に決定することに成功し、エッジ状態の観測も行い、トポロジカル相の基本原則であるバルクエッジ対応を電気回路で観測した（論文2）。

【 2 】新規二次元格子上的の平方根トポロジカル相とコーナー状態の研究

ディラック方程式は相対論的な電子を記述する量子論の方程式であるが、そこに現れるディラック演算子を二度作用させることで通常のシュレディンガー方程式が再現する。つまりディラック方程式はシュレディンガー方程式の平方根であるといってもよい。この興味深い対

応を 2 次元の格子系に対して実行することで平方根トポロジカル相の概念を見出し、その有効性をこの数年継続的に示してきた。本年は図 2 に示すようなマティーン格子とよばれる格子の平方根操作により二点修飾ハニカム格子となることに着目し、トポロジカル相の観点からコーナー状態に関して研究を行い、興味深い記述を得た。

強相関電子系のモデル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・コーナール対応を示した。(論文 3)

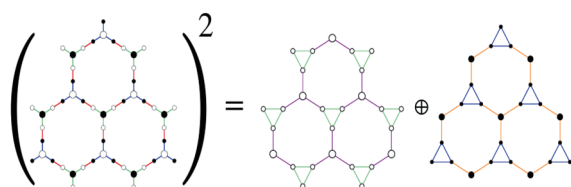
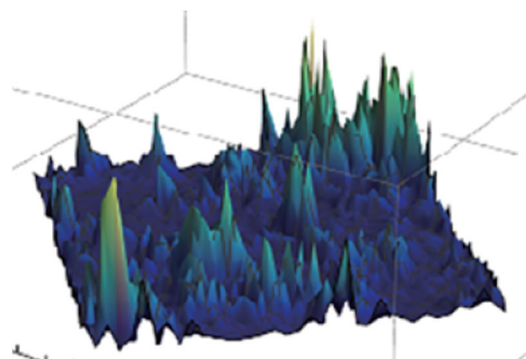


図 2 二点修飾ハニカム格子系のハミルトニアン行列を二乗することで分離したマティーン格子系のハミルトニアンが得られる。(論文 3)

【 3 】分子軌道表現を用いた乱れに起因する新しい臨界状態

飛び移り積分にランダム位相を導入した際の電子系の局在問題は、問題は古くから研究が進み、典型的な量子臨界状態を与える模型と考えられてきた。その一方で平坦バンド系の統一的記述法として分子軌道表現を我々はこの数年集中的に研究してきた。本年はこの二つのアイデアを組み合わせることで現在まで見落とされてきた乱れに起因する新しい臨界状態が存在する事を見出し、その臨界特性をマルチフラクタル解析等を持ちいて数値的に検討し、我々の議論の正当性を数値的にデモンストレーションした。

図 3 分子軌道表現とランダム位相を導入した模型における乱れに起因する新しい臨界状態(論文 4)



< 論文 >

1. K. Kudo and Y. Hatsugai, "Adiabatic continuity of the spinful quantum Hall states", Phys. Rev. B 106, 075120 (2022)
2. K. Yatsugi, T. Yoshida, T. Mizoguchi, Y. Kuno, H. Iizuka, Y. Tadokoro, and Y. Hatsugai, "Observation of bulk-edge correspondence in topological pumping based on a tunable electric circuit", Communications Physics 5, 180 (2022)
3. D. Matsumoto, T. Mizoguchi, Y. Hatsugai, "Higher-Order Topological Insulator on a Martini Lattice and Its Square Root Descendant", J. Phys. Soc. Jpn. 92, 034705 (2023)
4. T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, "Molecular-orbital representation with random U(1) variables", Phys. Rev. B 107, 094201 (2023)
5. Tsuneya Yoshida and Yasuhiro Hatsugai, "Reduction of one-dimensional non-Hermitian point-gap topology by interactions", Phys. Rev. B 106, 205147 (2022)
6. Hiromasa Wakao, Tsuneya Yoshida, and Yasuhiro Hatsugai, "Discriminant indicator with generalized rotational symmetry", Phys. Rev. B 105, 214103 (2022)
7. Tomonari Mizoguchi, Yanlin Gao, Mina Maruyama, Yasuhiro Hatsugai, Susumu

- Okada, "Unconventional gapless semiconductor in an extended martini lattice in covalent honeycomb materials", Phys. Rev. B 107, L121301 (2023)
8. Tsuneya Yoshida, Yasuhiro Hatsugai, "Fate of exceptional points under interactions: Reduction of topological classifications", Phys. Rev. B 107, 075118 (2023)

<学会発表>

国際会議（招待講演）

1. (Invited) Y. Hatsugai, "Hidden Symmetry of Metamaterial", A3 Metamaterials Forum, hybrid, Seoul National Univ., Korea June 27-29 (2022)
2. (Invited) Yasuhiro Hatsugai, "Topological pump of correlated systems", Trends in the Theory of Quantum Materials 2022, Oct 31 - Nov 2, 2022, Zurich, Switzerland
3. (Invited), Takuma Isobe, Tsuneya Yoshida, and Yasuhiro Hatsugai, "Symmetry-Protected Exceptional Rings in the System Described by the Generalized Eigenvalue Problem", 2nd Global Summit on Condensed Matter Physics (CONMAT2022) Online, Oct. 17-19, 2022

国際会議（一般講演）

1. Takumi Kuroda, Tomonari Mizoguchi, Hiromu Araki, and Yasuhiro Hatsugai, "Machine learning study on random molecular-orbital model with flat-band", The 15th Asia Pacific Physics Conference (APPC15), August 21-26, 2022
2. Takuma Isobe, Tsuneya Yoshida, and Yasuhiro Hatsugai, "Symmetry-protected exceptional rings induced by negative index",

15th Asia Pacific Physics Conference (APPC15) Online, Aug. 21-26, 2022 (Oral)

3. Takuma Isobe, Tsuneya Yoshida, Yasuhiro Hatsugai, "Emergence of the non-Hermitian topology in generalized eigenvalue problems with Hermitian matrices", APS March meeting, March 5–10, 2023, Las Vegas, Nevada, USA
4. Tsuneya Yoshida and Yasuhiro Hatsugai, "Correlation effects on non-Hermitian topological classifications", APS March meeting, March 5–10, 2023, Las Vegas, Nevada, USA
5. Takumi Kuroda, Tomonari Mizoguchi, and Yasuhiro Hatsugai, "Similarities and differences in flat-band models with randomness detected by machine learning", APS March meeting, March 5–10, 2023, Las Vegas, Nevada, USA
6. Takuma Isobe, Tsuneya Yoshida, and Yasuhiro Hatsugai, "Generalized eigenvalue problems and non-Hermitian topology without non-Hermitian matrices", Novel Quantum States in Condensed Matter 2022 (NQS2022), Japan, Kyoto, Nov. 7-11, 2022 (Poster)
7. Takuma Isobe, Tsuneya Yoshida, and Yasuhiro Hatsugai, "Non-Hermitian Topology of Optical Metamaterials with Negative Permittivity and Permeability" 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) Online, Aug. 18-24, 2022 (Poster)

国内会議（招待講演）

1. (招待講演) 初貝安弘, "バルクエッジ対応の科学：古典力学系への期待", 第83回応用物理学会秋季学術講演会, シンポジウム A307: トポロジカルフォノニクス/メカニクスとその周辺科学の展開, 2022年9月21日

国内会議（一般講演，ポスター）

1. T. Isobe, T. Yoshida, and Y. Hatsugai, "Non-Hermitian Topology of Optical Metamaterials with Negative Permittivity and Permeability", The 29th International Conference on Low Temperature Physics, LT29, Aug. 18-24 (2022)
2. T. Kawarabayashi and Y. Hatsugai, "Mss-controlled Topological Edge State in Two Dimensions", The 29th International Conference on Low Temperature Physics, LT29, Aug. 18-24 (2022)
3. T. Isobe, T. Yoshida, and Y. Hatsugai, "Symmetry-protected exceptional rings induced by negative index", The Association of Asia Pacific Physical Societies (AAPPS), Aug. 21-26 (2022)
4. T. Kuroda, H. Araki, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, "Machine learning study on random molecular-orbital model with flat-band", The Association of Asia Pacific Physical Societies (AAPPS), Aug. 21-26 (2022)
5. T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, "Gap opening and emergent critical states in a random-phase molecular-orbital model", Localisation 2022, Aug. 25-30 (2022)
6. T. Kuroda, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, "Study of disordered flat-band states by machine learning", Localisation 2022, Aug. 25-30 (2022)
7. 磯部拓磨, 吉田恒也, 初貝安弘, "固有値の非線形性を持つ系のバルク境界対応", 日本物理学会 2022 年秋季大会 13pPSB-31, 2022 年 9 月 12 日-15 日
8. 若尾洋正, 吉田恒也, 初貝安弘, "一般化された回転対称性のある系での例外点と判別式指標", 日本物理学会 2022 年秋季大会 15aH131-8, 2022 年 9 月 12 日-15 日
9. 吉田恒也, 初貝安弘, "一次元点ギャップトポロジーに対する強相関効果", 日本物理学会 2022 年秋季大会 15aH131-9, 2022 年 9 月 12 日-15 日
10. 岡田晋, 溝口知成, 高燕林, 丸山実那, 初貝安弘, "拡張マティーン格子系の物質デザイン", 日本物理学会 2022 年秋季大会 15aW611-11, 2022 年 9 月 12 日-15 日
11. 溝口知成, 初貝安弘, "ランダム位相分子軌道模型における臨界状態", 日本物理学会 2022 年秋季大会 12aH112-10, 2022 年 9 月 12 日-15 日
12. 黒田匠, 溝口知成, 初貝安弘, "機械学習によるランダム分子軌道モデルとランダムポテンシャルモデルのフラットバンド状態の比較", 日本物理学会 2022 年秋季大会 12pPSC-2, 2022 年 9 月 12 日-15 日
13. 久野義人, 初貝安弘, "梯子格子上における対称性に保護された Bosonic トポロジカル相の分数量子化", 日本物理学会 2022 年秋季大会 14aH113-2, 2022 年 9 月 12 日-15 日
14. 吉田恒也, 初貝安弘, "例外点における強相関効果", 25pA1-3 日本物理学会 2023 年春期大会 令和 5 年 (2023 年) 3 月 22 日 (水) ~25 日
15. 松本大輝, 溝口知成, 初貝安弘, "2 点修飾ハニカム格子における平方根高次トポロジカル絶縁体", 22aD1-5 日本物理学会 2023 年春期大会 令和 5 年 (2023 年) 3 月 22 日 (水) ~25 日
16. 磯部拓磨, 吉田恒也, 初貝安弘, "固有値の非線形性とカイラルゼロモード", 24pPSD-5 日本物理学会 2023 年春期大会 令和 5 年 (2023 年) 3 月 22 日 (水) ~25 日
17. 若尾洋正, 初貝安弘, "一般化された鏡映対称性がある系での弱い表皮効果", 24pPSD-7 日本物理学会 2023 年春期大会 令和 5 年 (2023 年) 3 月 22 日 (水) ~25 日
18. 青柳克, 初貝安弘, 河原林透, "異方性を持つカゴメ格子上の XXZ 模型における 3 量子ビット W 相のトポロジカルな性質", 22aL1-3 日本物理学会 2023 年春期大会 令和 5 年 (2023 年) 3 月 22 日 (水) ~25 日

19. 初貝安弘, 久野義人, "SU(Q)量子鎖のトポロジカルポンプ：対称性とディオファントス方程式", 22aL1-4 日本物理学会 2023 年春期大会 令和 5 年 (2023 年) 3 月 22 日 (水) ～25 日

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。また異なる磁性薄膜間に生じる層間交換結合の電圧制御についてもデバイスを作製しその検証を進めている。

【 1 】導電性スピネル型酸化物 CoV_2O_4 薄膜の作製と伝導特性

スピンフィルタ障壁としてスピネルフェライト薄膜を用いた磁気トンネル接合素子が報告されているが、障壁層と電極の界面における逆位相境界(APBs)の形成による MR の低下が課題となっている。APBs 抑制のため下部電極層には、スピネルフェライトあるいは基板に用いる $\text{MgO}(001)$ と同程度の格子定数を有する導電性のスピネル型酸化物が望ましい。

$\text{CoV}_2\text{O}_4(\text{CVO})$ はスピネル型酸化物で、室温で $65 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ と酸化物の中では比較的電気抵抗率が小さく、格子定数は $8.407 \text{ \AA}$ と MgO との格子ミスマッチも小さい[2]ことから上記スピンフィルタ用の導電性電極材料として有望であると考えた。本研究では、 MgO 基板(001)上に CVO を作製して結晶構造及び電気伝導特性について調査し、その電極材料としての可能性を検討した。 $(\text{Co,V})_3\text{O}_4$ 薄膜を $\text{MgO}(001)$ 基板上に Co と V の金属ターゲットを用いた 2 元同時反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により、酸素流量をパラメータとして作製した。試料評価には、X 線回折法(XRD)による結晶構造解析、四端子法による電気抵抗率の測定を行った。

Fig.1 に膜面垂直方向の XRD 結果を示す。膜面垂直方向では酸素流量の増加に伴い格子定数が小さくなる傾向が見られた。一方、膜面内方向の格子定数は MgO 基板に拘束されており、酸素流量に依らず一定であることが確認

された。

次に、Fig.2 に室温における電気抵抗測定の結果を示す。電気抵抗率は成膜時の酸素流量に依存しているが、バルクの電気抵抗率と比較するとどの試料も 1 桁以上大きい。CVO の組成のずれにより抵抗率が增大することが知られており、作製した膜の組成は $\text{Co}:\text{V}=1:2$ からずれていることが示唆された。

<論文>

1. “Magnetoelastic constant of thin films determined by a four-point bending apparatus”, Shintaro Yoshihara, and Hideto Yanagihara, Japanese Journal of Applied Physics, 61, 036502 (2021).
2. “Origin of perpendicular magnetic anisotropy in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ thin films studied by x-ray magnetic circular and linear dichroisms”, Jun Okabayashi, Masaaki A. Tanaka, Masaya Morishita, Hideto Yanagihara, and Ko Mibu, Physical Review B 105, 0134416 (2022).
3. “Structure and magnetic properties of nitrides in FeNi and FeNiCo alloy particles synthesized via coprecipitation, reduction, and nitriding”, Mikio Kishimoto, Eiji Kita, and Hideto Yanagihara, APL Materials 9, 091108 (2021).

<特許>

1. 特許第 7251772 号・柳原英人、磯部高範、喜多英治、吉田宏一・「磁気特性測定装置および磁気特性測定方法」・筑波大学

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、装置開発に注力し、時間分解能 100 フェムト秒を切る時間分解電子線回折装置の開発、サブピコ秒からサブミリ秒にわたる 9 桁のダイナミックレンジをもつ時間分解電子線回折装置の開発、及び電子線のパルス幅をテラヘルツ波によって計測するテラヘルツストリーキング法の開発に成功した。

【 1 】時間分解能 100 フェムト秒を切る時間分解電子線回折装置の開発

光励起によって、材料の構造が変わり色合いや電気特性、磁気特性が変化する光メモリー材料や光スイッチ材料の研究は、さまざまな情報処理分野の発展のカギを握るものとして、世界中で研究が競われている。現在では、こういった光励起で起きる原子分子レベルでの変化の初期過程は、10 兆分の 1 秒以下で起きていることが分光学的研究や理論計算から推測されている。それを具体的に観測するためには、構造を観測する X 線や電子線装置にも、この時間スケールより短いパルス特性を持たせることが必要になる。我々は、昨今急速に進展した 5G 技術を活用し、超高精度 RF 発振器の電磁波によって、レーザーと超小型加速器の双方を精密制御する装置を開発し、パルス幅 10 兆分の 1 秒以下（実際には 75 フェムト秒以下程度と推定）のパルス電子線発生に成功した（図 1）。

この装置の性能の確認とデモンストレーションのために、光電デバイス材料としても活用されている、典型的な半導体である Si の単結晶を対象とした観測を行った。Si 単結晶では、光学的に 50 フェムト秒以下程度の超高速構造変化が光励起で起きていると予測されている。観測では、構造変化が実際に予測通りの時間スケールで起きていることを初めて確認した。

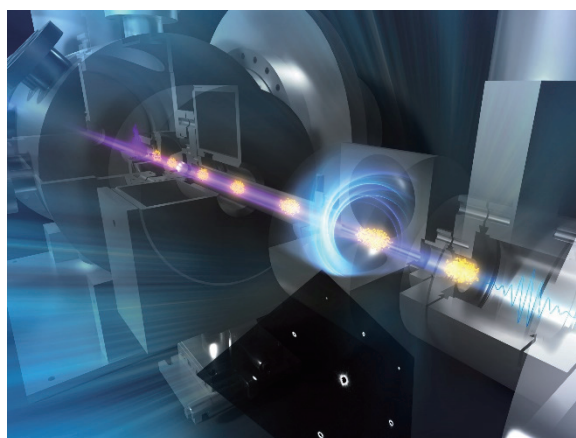


図 1. 高精度 RF 発振器を用いた時間分解能 100 フェムト秒を切る時間分解電子線回折装置の開発

【 2 】サブピコ秒からサブミリ秒にわたる 9 桁のダイナミックレンジをもつ時間分解電子線回折装置の開発

これまでの超高速時間分解電子線回折法では、サブピコ秒から 1 ナノ秒程度の時間スケールの現象しか観測することができなかった。これは、時間遅延をつける光学遅延回路がせいぜい数十 cm のものを利用しているためであり、10 ナノ秒以上の時間遅延を光学遅延回路でつけるのは非常に困難であるためである。我々は、ナノ秒レーザーをフェムト秒レーザーに電氣的に同期するシステムを開発した。サブピコ秒から数ナノ秒までを光学遅延回路を用いて、数ナノ秒からサブミリ秒までを電気遅延回路を用いることで、サブピコ秒からサブミリ秒までの物質の光励起ダイナミクスをシームレスに観測する。

このシステムを用いて、酸化グラフェンの光照射によって生じた酸素ラジカルの緩和過程の観測に成功している。酸化グラフェンのバースル面のエポキシ基は紫外線照射によって、その結合が約 40 ps で切断され酸素ラジカルとなるが、この切断された結合は約 3 μ s の時間スケールで再結合することが明らかになった。この酸素ラジカルの寿命は、他の手法で計測された酸素ラジカルの寿命と良い一致を見せており、本研究では酸化グラフェン上のラジカルの発生と消滅に関わる全体の構造ダイナミクス

を明らかにした。

【 3 】電子線のパルス幅をテラヘルツ波によって計測するテラヘルツストリーキング法の開発

1~10 兆分の 1 秒以下の時間スケールのパルス幅を持つ電子線は、物質中の原子や分子の瞬時的な運動を観測するために用いられてきた。この計測技術は、5G を上回る高速な情報通信の発展などに貢献すると期待されている。計測の時間分解能は電子線のパルス幅によって決まるが、極めて短いパルス電子線のパルス幅を評価する手法は限られており、汎用的かつ簡便に評価する手法はこれまで確立されてこなかった。

一般的に電子線パルスは、パルス幅が短くなるほど評価が難しくなると考えがちだが、テラヘルツ波（電波と光の中間的な電磁波）を用いたストリーキング法（時間的に変化する電場で電子を曲げて、そのプロファイルを計測する手法）では、10 兆分の 1 秒以下のパルス幅の電子線パルス进行评估することはできたが、それより長いパルス幅の電子線パルス进行评估することはできなかった。本研究では、テラヘルツ波を用いたストリーキング法で得られたシグナルの低周波成分をうまく解析すれば、10 兆分の 1 秒以上の電子線パルス进行评估できることを示した。さらに、本手法に必要なテラヘルツ波の強度は数 kV/cm 以下と弱く、真空装置の中に特殊な計測セットアップを構築しなくても、1 兆分の 1~10 兆分の 1 秒程度の時間スケールの電子線パルス进行评估可能な汎用的で簡便な手法であることを示した（図 2）。

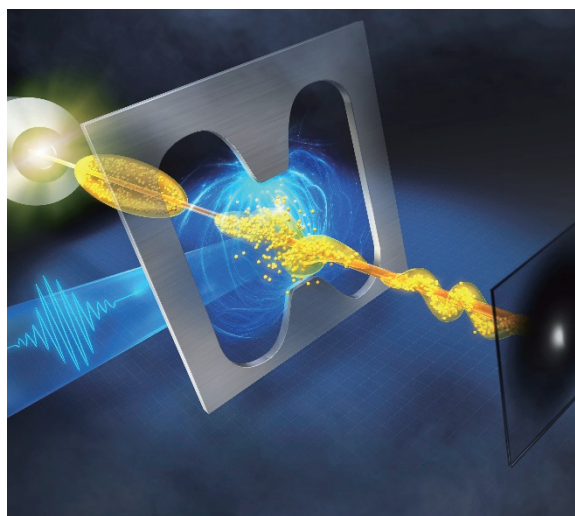


図 2. テラヘルツストリーキング法を用いたピコ秒電子線のパルス幅計測

< 論文 >

1. K. Takubo*, S. Banu, S. Jin, M. Kaneko, W. Yajima, M. Kuwahara, Y. Hayashi, T. Ishikawa, Y. Okimoto, M. Hada*, S. Koshihara*, “Generation of sub-100 fs electron pulses for time-resolved electron diffraction using a direct synchronization method.” *Review of Scientific Instruments* **93**, 053005 (2022).
2. Y. Saida, R. Shikata, K. En-ya, S. Ohmura, Y. Nishina*, M. Hada*, “Development of a Multiscale Time-Resolved Electron Diffraction Setup: Photoinduced Dynamics of Oxygen Radicals on Graphene Oxide.” *Journal of Physical Chemistry A* **126**, 6301-6308 (2022). Cover picture.
3. W. Yajima, Y. Arashida*, R. Nishimori, Y. Emoto, Y. Yamamoto, K. Kawasaki, Y. Saida, S. Jeong, K. Akada, K. Takubo, H. Shigekawa, J. Fujita, S. Koshihara, S. Yoshida, M. Hada*, “Streaking of a Picosecond Electron Pulse with a Weak Terahertz Pulse” *ACS Photonics* **10**, 116-124 (2023).

<学会発表>

国際会議

1. Masaki Hada, Kou Takubo, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, "Ultrafast time-resolved electron diffraction measurements for material science" *LSC2022*, Yokohama, Japan, 2022.04.10 (invited).
2. Yuri Saida, Ryo Shikata, Satoshi Ohmura, Yuta Nishina, Masaki Hada, "Multi-timescale Photoinduced Structural Dynamics Measurements of Graphene Oxide" *IVC22*, Sapporo, Japan, 2022.9.14 (poster).
3. M. Hada, "Ultrafast time-resolved electron diffraction measurements aimed at the research for dynamics of liquid crystals" *OLC2021 SWS2022*, Nago, Japan, 2022.09.27 (Invited).
4. W. Yajima, Y. Arashida, R. Nishimori, Y. Emoto, Y. Yamamoto, K. Kawasaki, Y. Saida, S. Jeong, K. Akada, K. Takubo, H. Shigekawa, J. Fujita, S. Koshihara, S. Yoshida, M. Hada, "Development of a terahertz pump and electron diffraction probe setup for the dynamics measurements of liquid crystals" *OLC2021 SWS2022*, Nago, Japan, 2022.09.27 (Poster).
5. Y. Saida, T. Konishi, R. Sato, Y. Nakaike, W. Yajima, R. Shikata, Y. Yamada, M. Hara, S. Saito, M. Hada, "Phase dependence of structural dynamics and adhesive function of light-melt adhesive materials" *OLC2021 SWS2022*, Nago, Japan, 2022.09.27 (Poster).
6. K. En-ya, Y. Saida, R. Shikata, S. Ohmura, Y. Nishina, M. Hada, "Development of a multitimescale time-resolved electron diffraction setup: from picosecond to millisecond timescale" *OLC2021 SWS2022*, Nago, Japan, 2022.09.27 (Poster).
- 保耕, 重川秀実, 藤田淳一, 腰原伸也, 吉田昭二, 羽田真毅「テラヘルツ波による極短パルス電子線のパルス幅計測」第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、仙台市、2022.09.22 (口頭発表)
3. 齋田友梨, 小西智暉, 佐藤竜馬, 中池由美, 矢嶋渉, 四方諒, 山田洋一, 原光生, 齊藤尚平, 羽田真毅、「光剥離する有機分子材料の構造ダイナミクスの相依存性」第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、仙台市、2022.09.22 (口頭発表)
4. 上野辰, 四方諒, 齋田友梨, 坂本雅典, 羽田真毅「Cu₂S ナノ粒子の光照射による超イオン伝導体相への構造変化」第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、仙台市、2022.09.22 (口頭発表)
5. 羽田真毅「超高速時間分解電子線回折法 システムとそのアプリケーション」日本顕微鏡学会 その場観察分科会 2022 年研究討論会、オンライン、2022.11.18 (招待講演)
6. Masaki Hada, "Multitimescale time-resolved electron diffraction measurements for nanocarbon materials" 第 64 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、名古屋市、2023.03.03 (招待講演)

国内会議

1. 羽田真毅「超高速時間分解電子線回折法の液晶のダイナミクス研究への展開」2022 年日本液晶討論会、オンライン、2022.9.15 (招待講演)
2. 矢嶋渉, 嵐田雄介, 西森亮太, 江本悠河, 山本祐揮, 川崎康平, 齋田友梨, 鄭サムエル, 赤田圭史, 田久

(3) 電気エネルギー制御部門

近藤蓮 (数理物質科学研究科・M1)

曾弘宇 (数理物質科学研究科・M1)

教員：

上殿明良 (数理物質系・物理工学域・教授)

岩室憲幸 (数理物質系・物理工学域・教授)

櫻井岳暁 (数理物質系・物理工学域・教授)

佐々木正洋 (数理物質系・物理工学域・教授)

磯部高範 (数理物質系・物理工学域・准教授)

梅田享英 (数理物質系・物理工学域・准教授)

蓮沼隆 (数理物質系・物理工学域・准教授)

山田洋一 (数理物質系・物理工学域・准教授)

奥村宏典 (数理物質系・物理工学域・助教)

Muhammad Monirul Islam (数理物質系・物理工学域・助教)

鶴田諒平 (数理物質系・物理工学域・助教)

磯谷順一 (数理物質系・物理工学域・名誉教授)

研究員：

磯谷順一 (数理物質系・物理工学域・名誉教授)

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)

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)

本田和広 (数理物質科学研究科・D3)

黄成 (数理物質科学研究群・D2)

Hamidou Tangara (数理物質科学研究科・D2)

Shukur Gofulov (数理物質科学研究科・D2)

He Yule (数理物質科学研究群・D1)

北村雄大 (数理物質科学研究群・M2)

名田部翔 (数理物質科学研究科・M2)

柄澤岬 (数理物質科学研究群・M2)

竹入聡一郎 (数理物質科学研究群・M2)

星野亜門 (数理物質科学研究群・M2)

南端洸輝 (数理物質科学研究群・M2)

上園波耀 (数理物質研究群・M1)

太田樹 (数理物質科学研究群・M1)

小野裕太郎 (数理物質科学研究群・M1)

清水好葉 (数理物質科学研究群・M1)

清水峻央 (数理物質科学研究群・M1)

浅井千遼 (数理物質科学研究科・M1)

猪鼻伶 (数理物質科学研究科・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、Dynamic Random Access Memory (DRAM) のための高誘電率 (high- k) 材料として用いられる ZrO_2 の空孔型欠陥と電気的特性を評価した結果を報告する。

現在、DRAM のための high- k 材料としては、 ZrO_2 や HfO_2 が用いられている。これらは高い酸素拡散定数を持つため、プロセス処理中に酸素欠陥が導入されやすく、成膜後の焼鈍等のデバイスプロセスにより酸素欠陥 (V_O) が導入され電気的特性に影響を与えることがよく知られている。また、電極材料としては TiN が多用されるが、high- k 膜と TiN 膜間の原子拡散も電気的特性を劣化させる原因となる。

本研究では、物理気相成長 (Physical vapor deposition、PVD) で、作製した $\text{ZrO}_2/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ を陽電子消滅と透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy、TEM) により評価した。Si 基板上に熱酸化により厚さ 300 nm の SiO_2 膜を形成後、PVD により厚さ 5 nm の TiN を成膜した。その後、やはり PVD により厚さ 10 nm の ZrO_2 を堆積した。作製した試料を窒素雰囲気中で 550°C の焼鈍 (5 分) を実施した。また、 ZrO_2 膜の上部に厚さ 5 nm の TiN を形成してから焼鈍した試料も用意した。これらの試料作製プロセスを図 1 (左) に、また、試料構造を図 1 (右) に示した。

試料の電流 - 電圧 (J - V) 特性は TiN 上部電極を形成後に、厚さ 100 nm の TiN を形成した後に行った。ここで、電極サイズは $250\ \mu\text{m}$ から $350\ \mu\text{m}$ まで変化させた。図 2 にその結果を示す。焼鈍前は $\text{TiN}/\text{ZrO}_2/\text{TiN}$ に典型的な J - V 特性であるが、焼鈍によりリーク電流が増大していることが分かった。ただし、TiN 膜形成後に焼鈍することによりリーク電流は抑制され

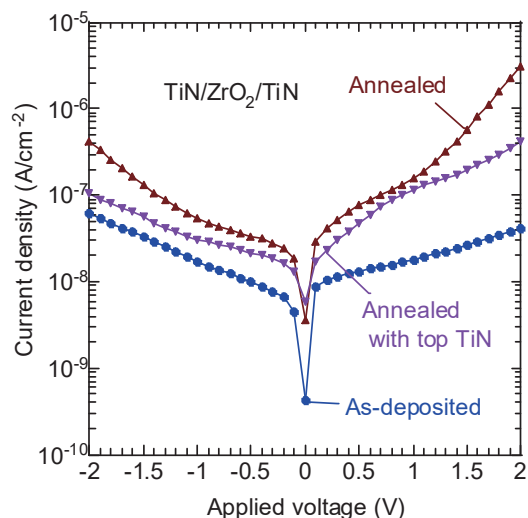


図 2. 作製した $\text{TiN}/\text{ZrO}_2/\text{TiN}$ キャパシタの J - V 特性。焼鈍することにより、リーク電流が増大するが、上部 TiN 形成後に焼鈍した場合はリーク電流が抑制されている。

ている。また、焼鈍後、リーク電流は電圧が正の場合により多く流れることがわかった。なお、電極サイズ依存性は観測されなかった。

図 3 に、 ZrO_2/TiN 構造の TEM 画像を示す。焼鈍前の試料 (図 3(a)) では、 ZrO_2 膜と TiN 膜 (下部) の間に、白く見える中間層が形成されているのがわかる。これは ZrO_2/TiN 界面近傍での原子拡散によるものであることをエネルギー分散型 X 線分析 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) で確認した。上部 TiN を形成しないで焼鈍した場合 (図 3(b))、この中間層はよりはっきり見え、また、その領域が拡大している。一方、TiN 膜を形成後に焼鈍した場合 (図 3(c)) は、中間層の拡大は抑制されている。これら中間層は TiN や ZrO_2 に比較して、欠陥に由来する電子捕獲中心の濃度が高いと考えられる。よって、図 2 で観測された、 J - V 特性の非対称性の原因となっていると判断できる。

図 4 に焼鈍前後の $\text{ZrO}_2/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の S パラメーターの陽電子打ち込みエネルギー (E) 依存性を示した。それぞれの領域で消滅した陽電子に対応する S 値の位置を矢印で示している。また、 $E=0-3\ \text{keV}$ までの拡大図を図中に示した。 $E>15\ \text{keV}$ で S 値は飽和しているが、これは陽電子が Si 基板中で消滅するためである。 $E=6-7\ \text{keV}$ の S 値の低下は、陽電子が SiO_2/Si 界面に存在する電子運動量分布が広い電子と消滅するためである。 $E=1\ \text{keV}$ で得られた S 値が

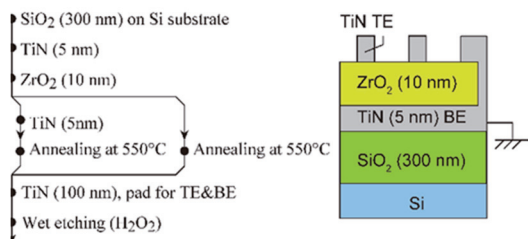


図 1. 試料作製プロセス (右) と試料構造 (左)。

ZrO₂ 膜中での陽電子消滅に対応する。焼鈍することにより S 値が増大することから、空孔型欠陥のサイズが焼鈍により増大したことがわかる。ただし、TiN 膜を形成後に焼鈍した場合は、 S 値の増大量は少なく欠陥サイズ増大が抑制されている。

図中の曲線は、試料構造を用いて解析した結果である。拡大図から、TiN 膜を形成せず焼鈍した試料では、TiN 膜を形成後に焼鈍した試料に比較して、 $E=0.6-0.8$ keV の S 値がより大きい。これは ZrO₂/TiN 界面付近でより大きな欠陥が導入されていることを示す。図 3 の TiN 膜を形成せず焼鈍した試料で観測された中間層形成に対応すると考えられる。

第一原理計算により ZrO₂ 中での陽電子寿命を計算した。図 5 には、計算で得られた Zr 空孔 (V_{Zr}) に 4 個の V_O が結合 ($V_{Zr}(V_O)_4$) した場合の原子位置を示す。図中、緑と赤がそれぞれ Zr と O を示す。また、黄色は陽電子の密度分布である。図 4 右では、図 5 左に示した $V_{Zr}(V_O)_4$ に陽電子が捕獲されていることがわかる。計算で求めた陽電子寿命は、欠陥が無い場 172 ps、 V_{Zr} に捕獲された場合は 245 ps であった。また、 V_{Zr} に V_O が結合した場合 (V_{Zr}

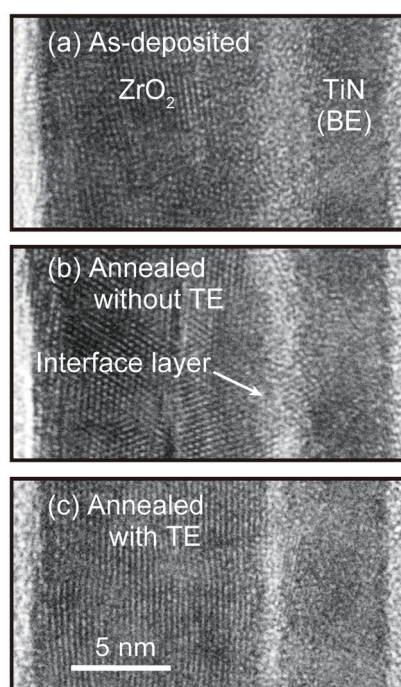


図 3.作成した ZrO₂/TiN/SiO₂/Si の (a) 焼鈍前、(b) 焼鈍後 (上部 TiN 形成なし)、及び (c) 焼鈍後 (上部 TiN 形成あり) の TEM 像。

(V_O)_n), $n=1-6$ に対応して、251, 260, 276, 294, 315, 339 ps となった。

陽電子打ち込みエネルギーを 0.6 keV に固定して測定した結果、焼鈍前では 300 ps、焼鈍後は 400-430ps の広い分布を持つ陽電子寿命スペクトルが観測された。この結果から、焼鈍前の ZrO₂ 膜に存在する欠陥サイズは、 $V_{Zr}(V_O)_4$ 程度であると推定できる。また、焼鈍により、より、大きなサイズの欠陥が導入されていると推定することができる。

これらの結果から、ZrO₂ 膜の電流リーク特性と界面近傍の空孔型欠陥が強い相関性を持つことがわかった。また、high- k 膜を用いたキャパシタの電気的特性の向上や信頼性の向上には、TEM、EDX、陽電子消滅等のサブ nm レベルの分解能を持つ評価方法が有効であることを示すことができた。

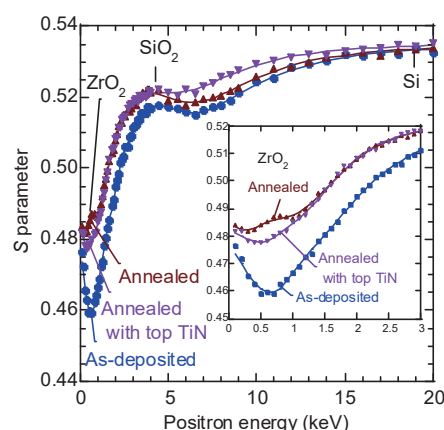


図 4. 焼鈍前後の ZrO₂/TiN/SiO₂/Si の S パラメーターの陽電子打ち込みエネルギー (E) 依存性。図中に $E=0-3$ keV までの拡大図を示した。焼鈍により S 値が増大するのは空孔型欠陥のサイズが増大するためである。

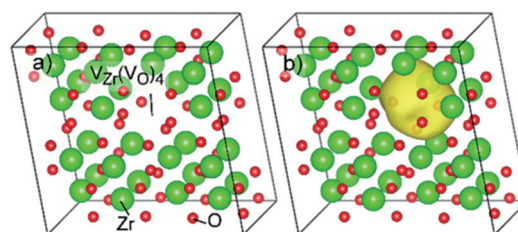


図 5. 計算シミュレーションで求めた欠陥 ($V_{Zr}(V_O)_4$) を含む ZrO₂ の原子分布と陽電子分布。緑と赤がそれぞれ Zr と O を示す。黄色は陽電子の密度分布。

<論文>

1. T. Hamada, S. Takase, A. Tanaka, K. Okada, S. Mineoi, A. Uedono, J. Ohshita, “Double-decker silsesquioxane-grafted polysilsesquioxane hybrid films as thermal insulation materials”, *ACS Appl. Polym. Mat.* 5, 743-750 (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”, *Phys. Rev. B* 105, 165201(1-13) (2022).
3. A. Uedono, N. Takahashi, R. Hasunuma, Y. Harashima, Y. Shigeta, Z. Ni, H. Matsui, A. Notake, A. Kubo, T. Moriya, K. Michishio, N. Oshima, S. Ishibashi, “Vacancy-type defects in TiN/ZrO₂/TiN capacitors probed by monoenergetic positron beams”, *Thin Solid Films* 762, 139557(1-8) (2022).
4. S. Takase, T. Hamada, K. Okada, S. Mineoi, A. Uedono, J. Ohshita, “Organic–inorganic hybrid thermal insulation materials prepared via hydrosilylation of polysilsesquioxane having hydrosilyl groups and triallylisocyanurate”, *ACS Appl. Poly. Mat.* 4, 3726-373(2022).
5. T. Narita, A. Uedono, T. Kachi, “Effects of hydrogen incorporation on Mg diffusion in GaN-doped with Mg ions via ultra-high-pressure annealing”, *Phys. Stat. Sol. (B)* 2022, 259(1-6)(2022).
6. L.Y. Li, K. Shima, M. Yamanaka, T. Egawa, T. Takeuchi, M. Miyoshi, S. Ishibashi, A. Uedono, S.F. Chichibu, “Room-temperature nonradiative recombination lifetimes in c-plane Al_{1-x}In_xN epilayers nearly and modestly lattice-matched to GaN (0.11 ≤ x ≤ 0.21)”, *J. Appl. Phys.* 132, 163102(1-10) (2022).
7. E. Kano, K. Kataoka, J. Uzuhashi, K. Chokawa, H. Sakurai, A. Uedono, T. Narita, K. Sierakowski, M. Bockowski, R. Otsuki, K. Kobayashi, Y. Itoh, M. Nagao, T. Ohkubo, K. Hono, J. Suda, T. Kachi, and N. Ikarashi, “Atomic resolution analysis of extended defects and Mg agglomeration in Mg-ion-implanted GaN and their impacts on acceptor formation”, *J. Appl. Phys.* 132, 065703(1-10) (2022).
8. N. Shoji, K. Sasaki, A. Uedono, Y. Taniguchi, K. Hayashi, N. Matsubara, T. Kobayashi, and T. Yamashita, “Effect of conversion on epoxy resin properties: Combined molecular dynamics simulation and experimental study”, *Polymer* 254, 125041(1-8) (2022).
9. Z.H. Li, T.T. Sasaki, A. Uedono, K. and Hono, “Role of Zn on the rapid age-hardening in Mg-Ca-Zn alloys”, *Scr. Mater.* 216, 114735(1-6) (2022).
10. A. Uedono, H. Sakurai, J. Uzuhashi, T. Narita, K. Sierakowski, S. Ishibashi, S.F. Chichibu, M. Bockowski, J. Suda, T. Ohkubo, N. Ikarashi, K. Hono, and T. Kachi, “Effect of ultra-high - pressure annealing on defect reactions in ion - implanted GaN studied by positron annihilation”, *Phys. Stat. Sol. B* 259, 2200183(1-12) (2022).
11. S. F. Chichibu, H. Miyake, and A. Uedono, “Impacts of Si-doping on vacancy complex formation and their influences on deep ultraviolet luminescence dynamics in Al_xGa_{1-x}N films and multiple quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61, 050501(1-14) (2022).
12. T. Hamada, T. Goto, S. Takase, K. Okada, A. Uedono, J. Ohshita, “Structure–thermal property relationships of polysilsesquioxanes for thermal insulation materials”, *Appl. Polym. Mat.* 4, 2851-2859 (2022).
13. H. Okumura, Y. Watanabe, T. Shibata, K. Yoshizawa, A. Uedono, H. Tokunaga, S. Koseki, T. Arimura, S. Suihkonen, and T. Palacios, “Impurity diffusion in ion implanted AlN layers on sapphire substrates by thermal annealing”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61, 026501(1-7) (2022).
14. Y. Harashima, H. Koga, Z. Ni, T. Yonehara, M. Katouda, A. Notake, H. Matsui, T. Moriya, M. K. Si, R. Hasunuma, A. Uedono, Y. Shigeta,

“Systematic search for stabilizing dopants in ZrO_2 and HfO_2 using first-principles calculations”, Int. Sym. Semicond. Manufact. 2022, 1-4.

15. A. Uedono, N. Takahashi, R. Hasunuma, Y. Harashima, Y. Shigeta, Z. Ni, H. Matsui, A. Notake, A. Kubo, T. Moriya, K. Michishio, N. Oshima, S. Ishibashi, “Impact of cation vacancies on leakage current on $\text{TiN}/\text{ZrO}_2/\text{TiN}$ capacitors studied by positron annihilation”, Int. Sym. Semicond. Manufact. 2022, 1-4.

< 学会発表 >

国内会議

1. 秩父重英, 嶋紘平, 小島一信, 上殿明良, 石橋章司, 渡邊浩崇, 田中敦之, 本田善央, 今西正幸, 森勇介, 生田目俊秀, 色川芳宏, 天野浩, 小出康夫, “n 型 GaN 基板・エピタキシャル薄膜の室温フォトルミネッセンス寿命”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学, 2022 年 9 月 23 日.
2. 嶋紘平, 櫻井秀樹, 石橋章司, 上殿明良, M. Bockowski, 須田淳, 加地徹, 秩父重英, “超高压アニールによる Mg イオン注入 p 型 GaN のルミネッセンス評価”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学, 2022 年 9 月 22 日.
3. 大築立旺, 狩野絵美, 片岡恵太, 埋橋淳, 櫻井秀樹, 上殿明良, 成田哲生, K. Sierakowski, M. Bockowski, 小林功季, 大久保忠勝, 宝野和博, 加地徹, 五十嵐信行, “GaN への Mg イオン注入により形成される結晶欠陥の原子分解能分析”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学, 2022 年 9 月 21 日.
4. 狩野絵美, 大築立旺, 片岡恵太, 埋橋淳, 櫻井秀樹, 上殿明良, 成田哲生, K. Sierakowski, M. Bockowski, 小林功季, 大久保忠勝, 宝野和博, 加地徹, 五十嵐信行, “GaN への Mg イオン注

入により形成される結晶欠陥と Mg 凝集のアクセプタ形成に与える影響”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学, 2022 年 9 月 21 日.

5. 李リヤン, 嶋 紘, 山中瑞樹, 江川孝志, 竹内哲也, 三好実人, 石橋章司, 上殿明良, 秩父重英, “GaN に格子整合する c 面 AlInN 薄膜の室温フォトルミネッセンス寿命”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学, 2022 年 9 月 20 日.

国際会議

1. Y. Harashima, H. Koga, Z. Ni, T. Yonehara, M. Katouda, A. Notake, H. Matsui, T. Moriya, M. K. Si, R. Hasunuma, A. Uedono, Y. Shigeta, “Systematic search for stabilizing dopants in ZrO_2 and HfO_2 using first-principles calculations”, Int. Sym. Semicond. Manufact, Tokyo, 13 Dec. 2022.
2. A. Uedono, N. Takahashi, R. Hasunuma, Y. Harashima, Y. Shigeta, Z. Ni, H. Matsui, A. Notake, A. Kubo, T. Moriya, K. Michishio, N. Oshima, S. Ishibashi, “Impact of cation vacancies on leakage current on $\text{TiN}/\text{ZrO}_2/\text{TiN}$ capacitors studied by positron annihilation”, Int. Sym. Semicond. Manufact., Tokyo, 12 Dec. 2022.
3. A. Uedono and S. Ishibashi, “Point defects in ion implanted GaN and their role of dopant activation studied by positron annihilation spectroscopy”, 19th Int. Conf. Defects-Recognition, Imaging & Phys. Semicond., on-line, 30 August 2022.
4. A. Uedono, Defect characterization by positron annihilation spectroscopy, J-FAST kick-off meeting, Grenoble, France, 22 June 2022.

招待講演

1. 上殿明良, “陽電子消滅の基礎科学・材料評価”, ナノテクノロジー国際標準化ワークショップ 2023 ～陽電子消滅法によるナノ構造分析の国際標準化と関連技術～,

- 東京ビックサイト, 2023 年 2 月 3 日.
2. S. F. Chichibu, K. Shima, H. Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, H. Sakurai, M. Bockowski, J. Suda, T. Kachi, S. Takashima, R. Tanaka, K. Ueno, M. Edo, S. Ishibashi, A. Uedono, “Impacts of vacancy clusters on the recombination dynamics in Mg-implanted GaN on GaN structures”, SPIE Photonics West, San Francisco, USA, 31 Jan. 2023.
 3. A. Uedono, H. Sakurai, J. Uzuhashi, T. Narita, K. Sierakowski, S. Ishibashi, S. F. Chichibu, M. Bockowski, and J. Suda, “Annealing properties of vacancy-type defects in ion implanted GaN during ultra-high-pressure annealing studied by using a monoenergetic positron beam”, SPIE Photonics West, San Francisco, USA, 31 Jan. 2023.
 4. 上殿明良, “陽電子消滅を用いた半導体材料の点欠陥評価”, セミコンジャパン SEMI テクノロジーシンポジウム, 東京ビックサイト, 2023 年 12 月 15 日.
 5. A. Uedono, and S. Ishibashi, “Studies of native and process induced defects in GaN using positron annihilation spectroscopy”, 19th Int. Conf. Positron Annihilation, Helsinki, Finland, 22 August 2022.

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 NV センターを用いて量子情報処理、量子通信、量子センシングに用いる量子デバイスの開発を行っている。

【 1 】量子ラジオ

アンサンブル NV を用いる磁気センサーは AC 磁場、DC 磁場検出において $\text{sub-pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ の高感度を実現し、既存の磁気センサーを代替する応用が期待されている。室温動作の磁気センサーでは、アルカリ金属蒸気セル (OPM、optically pumped magnetometer) に対して DC 磁場検出感度では及ばないが、オーディオ周波数帯域では優れている。任意の未知のオーディオ周波数信号を検出・再生するには、高感度に加えて、広いダイナミックレンジに対する線形性 (LDR, linear dynamic range) と高い周波数分解能を両立させることが求められる。AC 磁場検出の帯域幅を稼ぐために、狭帯域フィルター機能を利用するダイナミカル・デカップリングではなく Hahn echo 法を用いた。位相蓄積として磁場を検出する Hahn echo 法では、共鳴周波数を追跡してフィードバックする手法が使えないことに加えて、位相シグナルの狭い領域でのみ線形性が保たれるために磁場強度に対して容易に飽和する。Hahn echo 法のダイナミックレンジを拡げるために量子位相敏感検出 (QPSD, quantum phase sensitive detection) を導入した (図 1)。量子位相敏感検出には、ロックイン検出の原理を借りるために、同期した 2 つの異なる周波数 (周波数差 δf) のマイクロ波パルスを駆動場として得られる回転座標系の変調を用いて、蛍光強度として観測する量子位相蓄積の振幅変調 (周波数 δf) を生成した。量子位相敏感検出を用いることにより、広い周波数領域 (10-15 kHz) に対して LDR を実現できることが示された。

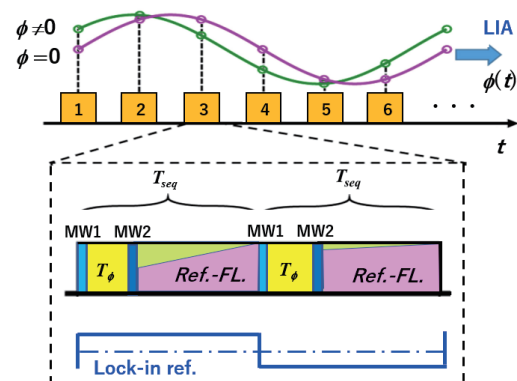


図 1 量子位相敏感検出と量子ヘテロダイン検出を組み合わせた方式

量子位相敏感検出のもつ LDR を量子ヘテロダイン読み出しのもつ高い周波数分解能と組み合わせることにより、任意の未知のオーディオ周波数領域の信号を振幅および位相の歪みなく検出・再生することができる。図 2 は AWG で生成した多数の周波数からなる信号に対して NV 量子センサーがスペクトラムアナライザとして機能すること (図 2)。

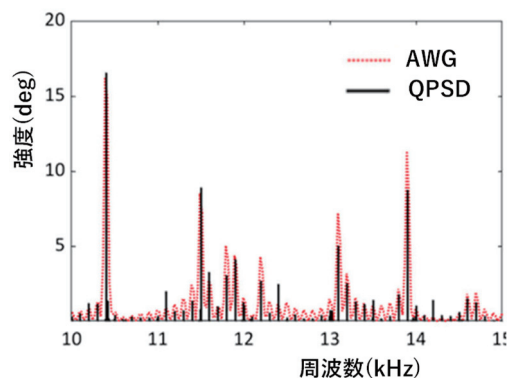


図 2 アンサンブル NV 量子センサーを用いるオーディオ周波数領域のスペクトラムアナライザ

応用として、搬送波 (10 kHz) に乗せたメロディ及びスピーチをアンサンブル NV 量子センサーの読み出しから再生できることを示した。水中や地下などラジオ波領域の無線通信が

困難な環境におけるテレコミュニケーション受信装置として、高感度とコンパクトを兼ね備えたアンサンブル NV センサーを複数の周波数帯に対応できる”量子ラジオ“として用いることができるとともに、周波数未知の信号検出への応用に通じる。

【 2 】 量子相関

非線形スペクトロスコープを用いると物理系における揺動の相関を求めることができる。通常の磁気共鳴では電磁波という古典的なプローブを用いるので、2 次のオーダーまでの相関にしかアクセスできない。量子の世界では、量子センサーとターゲット量子との量子もつれを生成したのちにセンサーを測定することにより、ターゲット量子の測定が得られる。ターゲット量子のダイナミックスの任意のオーダーの相関の抽出が可能となる。

ここでは、ダイヤモンド中の単一 NV センターの電子スピンを量子センサーに、格子中の単一 ^{13}C 核スピンをターゲット量子とした。量子測定にはセンサーからのバックアクションによりターゲットのダイナミックスが乱されるという問題がある。例えば、量子センサーをプローブとして ^{13}C 核スピンの FID を追跡すると、周波数分解能はセンサー電子スピンの T_1 で制限される。バックアクションを抑えるために核スピンの自由な時間発展の間はセンサーをアイドル状態にする方式を採用すると、FID の 1 点ごとに最初から FID を繰り返すので測定時間が大幅にかかり感度を稼ぐのが難しい。そこで、核スピンの FID を一定の時間間隔で量子センサーによる弱測定 (weak measurement) を用いてサンプリングする方式を用いれば、感度と周波数分解能を両立できる。各時点の弱測定には、初期化した電子スピンを $(\pi/2)_y$ パルスにより $|+\rangle = (|+\rangle + |- \rangle) / \sqrt{2}$ 状態にしたのち、電子スピンをダイナミカル・デカップリング (Knill DD パルス系列) で制御し、そののち電子スピン状態の読み出しに ^{14}N 核スピン・アシスト読み出しを用いる。電子スピンと核スピン

との間の弱い双極子双極子相互作用が存在するので、ダイナミカル・デカップリングは制御位相ゲート (核スピンの状態 $|\pm X\rangle$) によって電子スピンの z 軸の周りに $\pm\alpha$ 回転する、xyz は電子スピンの回転座標系、XYZ は核スピンの回転座標系) としてはたらくので、弱いエンタングルメントを生成できる。 α を十分に小さくするのが弱測定である。バックアクションの影響を減らした弱測定を用いて得られる 2 次の相関から単一 ^{13}C 核スピンの時間発展を再生することで、センサー電子スピンの $1/T_1$ 限界 (~ 80 Hz) を超える高い周波数分解能 (線幅 $\Delta\nu_{1/2}=1.9$ Hz) を獲得できることが示されている。

量子相関の量子センシングへの応用として、2 次のオーダーの相関では不可能であった異なるタイプの揺動の識別が可能であることを示す目的で、単一 NV センターの電子スピンをを用いた弱測定で得られる単一 ^{13}C 核スピンの量子ダイナミックスの 4 次のオーダーの相関の抽出を試みた。測定 $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots$ に対して、1 次モーメント $S_j = \langle \sigma_i \rangle$ は単一核スピンの検出、2 次モーメント $S_{ij} = \langle \delta\sigma_i \delta\sigma_j \rangle$, $\delta\sigma_i = \sigma_i - \langle \sigma_i \rangle$ は単一核スピンの高分解能 NMR に用いられたのに対して、3 次モーメント $S_{ijk} = \langle \delta\sigma_i \delta\sigma_j \delta\sigma_k \rangle$ から 4 次のオーダーの相関が抽出できる。4 次のオーダーの相関を用いると、2 次のオーダーの相関では識別できないガウスノイズ、AC 磁場、量子スピン (^{13}C 核スピン) をそれぞれに特異的なパターンを指紋検出として識別できる。単一 ^{13}C 核スピンと双極子双極子相互作用で結合した NV センター電子スピンの測定を $t_{ij} = t_i - t_j$, $t_{jk} = t_j - t_k$ に対して 2 次元 FT することによって得られる 2 次元スペクトル $S(\nu_{ij}, \nu_{ik})$ は 4 つのピークスポットを示す (図 3)。一方、ランダム位相の AC 磁場では 6 個のピークスポットが得られた。NV センター電子スピンと結合する単一核スピンの数によって 2 次元スペクトルのスポット数やパターンが変化するので、 ^{13}C 核スピンバスに対して Hanbury-Brown-Twiss 干渉計による二次相関関数 $g^2(\tau)$ 測定による量子エ

ミッターの数の決定に対応するという見方もできる。

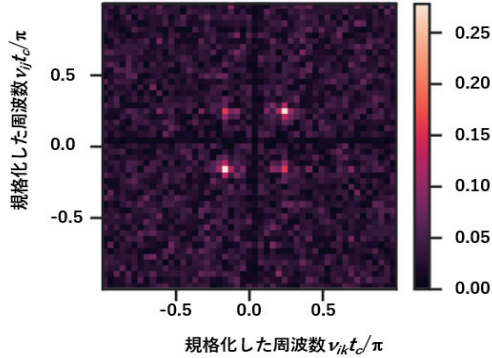


図 3 量子非線形スペクトロスコピーを用いた 4 次のオーダーの相関の抽出。単一 ^{13}C 核スピンと結合した NV センター電子スピンの 3 次モーメントの 2 次元スペクトル $S(v_{ij}, v_{jk})$

【 3 】 Leggett-Garg 不等式の破れ

量子相関は古典系と量子系の根源的な違いの実証にも用いることができる。量子系のもつ「実在性の破れ」「局在性の破れ」を検証するために考案されたのが古典系では成り立つ Bell の不等式、Leggett-Garg 不等式である。Bell の不等式は空間的に離れた 2 個の量子系の量子もつれの非古典性を検証する。一方、Leggett-Garg 不等式は単一の量子系の異なる時間における相関の非古典性の検証に用いられる。Leggett-Garg 不等式は複数の時刻での測定値の相関から得られる不等式で、異なる時刻のペアの 2 点相関関数 C_{ij} に対して

$$C_{21} + C_{32} - C_{31} \leq 1$$

となる。

量子核スピンのラーモア歳差運動などのダイナミクスの相関関数では古典系で成り立つ Leggett-Garg 不等式が破られると考えられる。ランダム位相の AC 磁場 (RF シグナル) という古典系 NV センター電子スピンをセンサーに用いた測定では、自己相関関数に対して Leggett-Garg 不等式が成り立った。一方、NV センター電子スピンをプローブとして一定時間間隔の弱測定によって得られた単一 ^{13}C 核ス

ピンの歳差運動という量子ダイナミクスの自己相関関数では「Leggett-Garg 不等式の破れ」が観測された (図 4)。

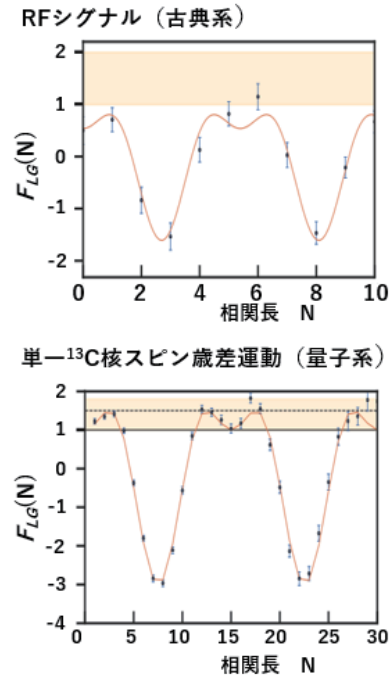


図 4 自己相関関数の LG 不等式の検証 (青色の点は実験データ、赤色の曲線は理論予測)

磯谷順一

<論文>

1. Chen Zhang, Durga Dasari, Matthias Widmann, Jonas Meinel, Vadim Vorobyov, Polina Kapitanova, Elizaveta Nenasheva, Kazuo Nakamura, Hitoshi Sumiya, Shinobu Onoda, Junichi Isoya and Jörg Wrachtrup, "Quantum-assisted distortion-free audio signal sensing", Nature Commun. **13**, 4637 (2022), DOI: <https://doi.org/10.1038/s1467-022-32150-1>
2. Jonas Meinel, Vadim Vorobyov, Ping Wang, Boris Yavkin, Mathias Pfender, Hitoshi Sumiya, Shinobu Onoda, Junichi Isoya, Ren-Bao Liu and J. Wrachtrup, "Quantum nonlinear spectroscopy of single nuclear spins", Nature Commun. **13**, 53128 (2022), DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32610-8>
3. Vadim Vorobyov, Jonas Meinel, Hitoshi Sumiya, Shinobu Onoda, Junichi Isoya, Oleg Gulinsky and Jörg Wrachtrup, "Transition from quantum to classical dynamics in weak measurements and reconstruction of quantum correlation, Phys. Rev. A **107**, 042212 (2023), DOI: 10.1103/PhysRevA.107.042212
4. Kosuke Kimura, Shinobu Onoda, Keisuke Yamada, Wataru Kada, Tokuyuki Teraji, Junichi Isoya, Osamu Hanaizumi and Takeshi Ohshima, "Creation of multiple NV centers by phthalocyanine ion implantation", Appl. Phys. Express **15** 066501, DOI:10.35848/1882-0786/ac7030

<総説・解説>

1. 木村晃介、加田渉、花泉修、小野田忍、山田圭介、大島武、寺地徳之、磯谷順一、
"フタロシアニンイオンビーム注入によるダイヤモンド中への Multiple-NV センターの形成と観測", 放射線化学 第 114 号, 19-26 (2022)

<学会発表>

国際会議

1. S. Onoda, K. Kimura, N. Kosuge, T. Baba, W. Kada, K. Yamada, T. Teraji, J. Isoya, O. Hanaizumi, T. Ohshima, "Development of molecular ion beam for fabrication of multiple NV centers in diamond", 14th International Symposium on Atomic

Level Characterizations for New Materials and Devices '22, Bankoku Shinryokan, October 16-21, 2022 (招待, Oct.19, 2022)

2. Kosuke Kimura, Onoda Shinobu, Yamada Keisuke, Wataru Kada, Tokuyuki Teraji, Junichi Isoya, Kosuge Nozomu, Baba Tomoya, Osamu Hanaizumi, Ohshima Takeshi, "Attempts to generate entanglement state between dipolar coupled NV centers created by molecular implantation", The 5th International Forum on Quantum Metrology and Sensing, Online, December 29, 2022 (Oral, Dec.29, 2022)

国内会議

1. 小野田忍、磯谷順一, "Nano-NMR technique based on NV center in diamond", 日本磁気学会第 46 回学術講演会シンポジウム講演, 信州大学, 2022 年 9 月 6 日-8 日, (招待, 2022 年 9 月 7 日)
2. 木村晃介, 小野田忍, Roberto Sailer, Timo Joas, Ressa Said, 山田圭介, 加田渉, 寺地徳之, 磯谷順一, Fedor Jelezko, 花泉修, 大島武, "窒素ドーピングによる NV センターの電子スピン特性への影響" 第 83 回応用物理学会秋春季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス+オンライン, 2022 年 9 月 20 日-23 日(口頭, 2022 年 9 月 23 日)

岩室憲幸、磯部高範

<研究成果>

当研究室では、次世代パワー半導体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。回路・制御技術においては、デバイスの寄生容量に起因するトレードオフを解消し、より高いスイッチング周波数で駆動できる方式の研究を進めた。さらに半導体デバイスの研究においては、SiC MOSFET 内蔵 pin ダイオードの順方向サージ耐量向上のため、その破壊メカニズムの解析並びに耐量向上策を提案し、産総研の協力の下、実際の素子を試作した結果、他の特性を犠牲にすることなく順方向サージ耐量を向上させる方策を、実測により確認することができた。

【 1 】寄生容量に起因する損失を発生しないゼロ電圧スイッチング方式の更なる高効率化

(1) はじめに

半導体電力変換システムの小型化を実現するためには高周波スイッチングが必要であるが、スイッチング損失の発生がそれを妨げる。スイッチング損失は寄生容量によって発生する成分があり、GaN-HEMT をはじめとする次世代半導体デバイスにおいても従来より高いスイッチング周波数で駆動する際には寄生容量によるスイッチング損失がボトルネックとなる。本研究グループではこれまで、寄生容量の発生しないゼロ電圧スイッチングを特徴とする駆動方式を提案し、その特性の改良を進めている。今年度は、電流リップルの低減によるインダクタ損失の低減に取り組んだ。

(2) 提案する電流不連続モードによる駆動

電流不連続モードにおける変調法にはバイポーラ変調、ユニポーラ変調が知られている。ユニポーラ変調のほうが同じ電流を出力する際に電流リップルが小さく、インダクタ損失が低減できるメリットがある。提案するゼロ電圧スイッチングの実現法はどちらにも適用可能であるが、ユニポーラスイッチングではゼロ電圧スイッチングができない条件がある。そこでバイポーラ変調とユニポーラ変調の中間の特性

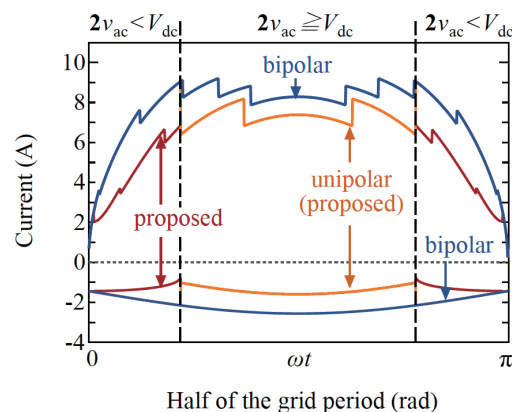


図 1 提案方式 (proposed) とバイポーラ変調の電流リップルの試算結果

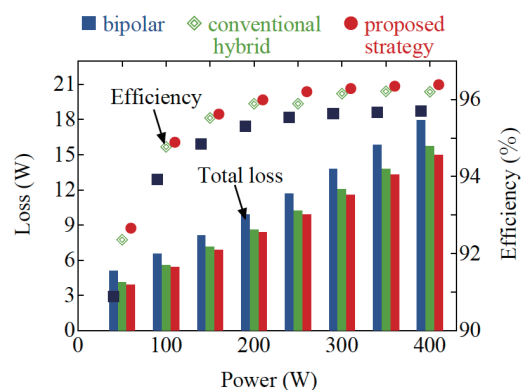


図 2 提案方式 (proposed strategy) と従来方式 (bipolar, conventional hybrid) の損失および効率

を持つ新たな変調方法である四角形電流モード (TPCM) を提案し、ゼロ電圧スイッチングを実現しつつ最小の電流リップルになる駆動条件を求め、またその実装方法を提案した。

(3) 結果

GaN-HEMT を用い 1 MHz でスイッチングする単相系統連系インバータにおいて、提案手法による電流リップルの低減を見積もった。図 1 のように提案方式は従来のバイポーラ変調よりも電流リップルの低減ができることを確認した。

さらに実際に変換器のプロトタイプを作成し、全損失および効率の測定を行った結果を図 2 に示す。提案方式はゼロ電圧スイッチングの実現と電流リップルの低減により従来方式に比べて損失の低減が可能であることを示した。

【 2 】 1.2 kV 耐圧 SiC トレンチ MOSFET 内蔵ダイオード順方向サージ電流耐量の解析

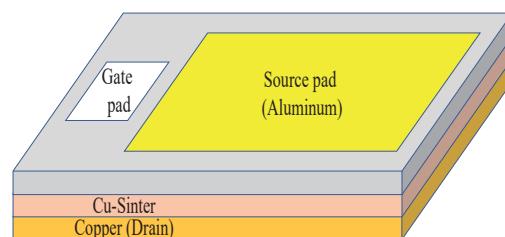
(1) はじめに

近年、次世代パワー半導体デバイスとして、SiC-MOSFET が期待されている。SiC-MOSFET は内蔵 PiN ダイオードを還流ダイオードとして利用できるため外付けダイオードを必要とせず、パワエレ回路の小型軽量化が実現できる。SiC-MOSFET のさらなる普及に向けては、事故時における破壊耐量を確保することが極めて重要となる。そのような破壊耐量の一つに内蔵ダイオードの順方向サージ電流耐量: I_{FSM} がある。これは 50 Hz の半波正弦波電流導通時において、素子が破壊しない最大値、で表される。順方向サージ電流耐量はインバータ回路などにおいてアクティブショートサーキット

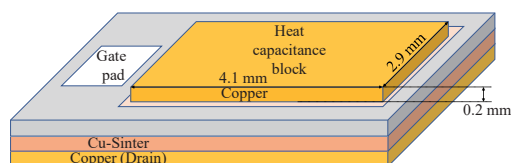
(Active Short Circuit: ASC) 制御が作動した際の還流ダイオード保護のために必要とされる。ASC 制御は主に負荷となるモータが高速で回転しており、その逆起電力がバッテリーの DC 電圧より高い状況でパワエレ装置が故障した際などに適用される。そのため、回路内の還流ダイオードにはこの大電流に耐えられるだけの順方向サージ電流耐量が必要となる。そこで本研究では、デバイス表面に熱伝導率の高い Cu を付加することでデバイス内部の温度上昇を抑制し、順方向サージ電流耐量の向上を図ったので、その結果を報告する。

(2) 測定デバイスならびに測定装置

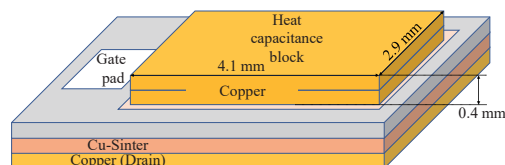
本研究では、1.2 kV 耐圧 SiC トレンチ MOSFET: IE-UMOSFET を測定デバイスとして用いた。デバイス表面からの放熱性改善が順方向サージ電流耐量に与える影響を解析するために、IE-UMOSFET のデバイス表面に厚い Cu ブロックを付加したものを作製した。従来構造の IE-UMOSFET (Normal IE-UMOSFET: Type I) ならびに Cu ブロック付きの IE-UMOSFET (Cu IE-UMOSFET: Type II ならびに Type III) はチップサイズが $4.0 \times 6.4 \text{ mm}^2$ であり、基板厚さは $350 \text{ }\mu\text{m}$ である。ここで、Type II IE-UMOSFET および Type III IE-UMOSFET はそれぞれ $2.9 \times 4.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ならびに $2.9 \times 4.1 \times 0.4 \text{ mm}^3$ の Cu ブロックを有しており、デバイスの活性面積に対する Cu ブロックの被覆率は 64%である。各



(a)



(b)



(c)

図 3 SiC MOSFET 構造図 (a)Type I,(b)Type II, (c) Type III

Type の IE-UMOSFET の定格電流は 75 A ($J \sim 425 \text{ A/cm}^2$) と設定した。図 3 に各 Type の IE-UMOSFET の模式図を示す。各デバイスは TO-247 パッケージで組み立てた。各素子の静特性を評価したところ特性に差はなく、デバイス表面に Cu ブロックを付加することによる静特性への影響はないと言える。本研究では、順方向サージ電流耐量測定装置 ((株)キャッツ電子設計製) のものを使用した。測定の際は MOSFET のゲート・ソース間電圧 V_{GS} を -5 V に設定し、IE-UMOSFET のソース電極に時間幅 10 ms の半波正弦波電流を印加した。測定中は印加する半波正弦波電流のピーク値 (I_{peak}) を徐々に増加させ、デバイスの破壊が確認されるまで測定を行った。今回の測定では I_{peak} はデバイスの定格電流の約 3.3 倍となる 250 A ($J \sim 1418 \text{ A/cm}^2$) を初期値とし、以降 50 A ずつ増

加させながら測定を行った。また、各測定の間には MOSFET の各端子間抵抗を測定し、破壊・異常の有無を確認した。測定はすべて室温で行い、各測定のために 5 分間の冷却時間を設けた。

(3) 結果ならびに破壊メカニズム解析

図 4 に各 Type の IE-UMOSFET における順方向サージ電流耐量の測定結果を示す。ここで、(a)、(b)、(c) は横軸に時間、縦軸に印加電流ならびに対応する順方向電圧を示す。図に示した通り、Type I は $I_{peak} = 400$ A ($J \sim 2269$ A/cm²) でデバイス破壊が生じたのに対し、Type II では $I_{peak} = 550$ A ($J \sim 3120$ A/cm²)、Type III では $I_{peak} = 600$ A ($J \sim 3403$ A/cm²) で破壊が確認された。加えて、Type II 及び Type III では、破壊直前の測定 (Type II: $I_{peak} = 500$ A、Type III: $I_{peak} = 550$ A) において数百 μ A のゲート漏れ電流が確認された。以上の結果より、Cu ブロックを付加したことによる放熱性改善の効果が順方向サージ電流耐量の向上に寄与していること、及び破壊直前にゲート酸化膜または層間絶縁膜 (Interlayer dielectric: ILD) に何らかの異常が発生していることが示唆された。また、図 4 から、すべての IE-UMOSFET において $t=2 \sim 3$ ms の試験前半において電圧上昇が抑制されている一方で、 I_{peak} が大きくなるとともに電圧は $t=5$ ms 付近の試験中盤から再度上昇し、破壊時には $t=6$ ms 付近で電圧がピーク値に達していることがわかる。図 5 に $I_{peak} = 350$ A ($J \sim 1985$ A/cm²) の順方向サージ電流特性シミュレーションにおける Type I 及び Type III の IE-UMOSFET の SiC 内部温度分布を示す。(a) 及び (b) は SiC トレンチ MOSFET 断面図(c)の線 A の部分の温度分布を示しており、図中

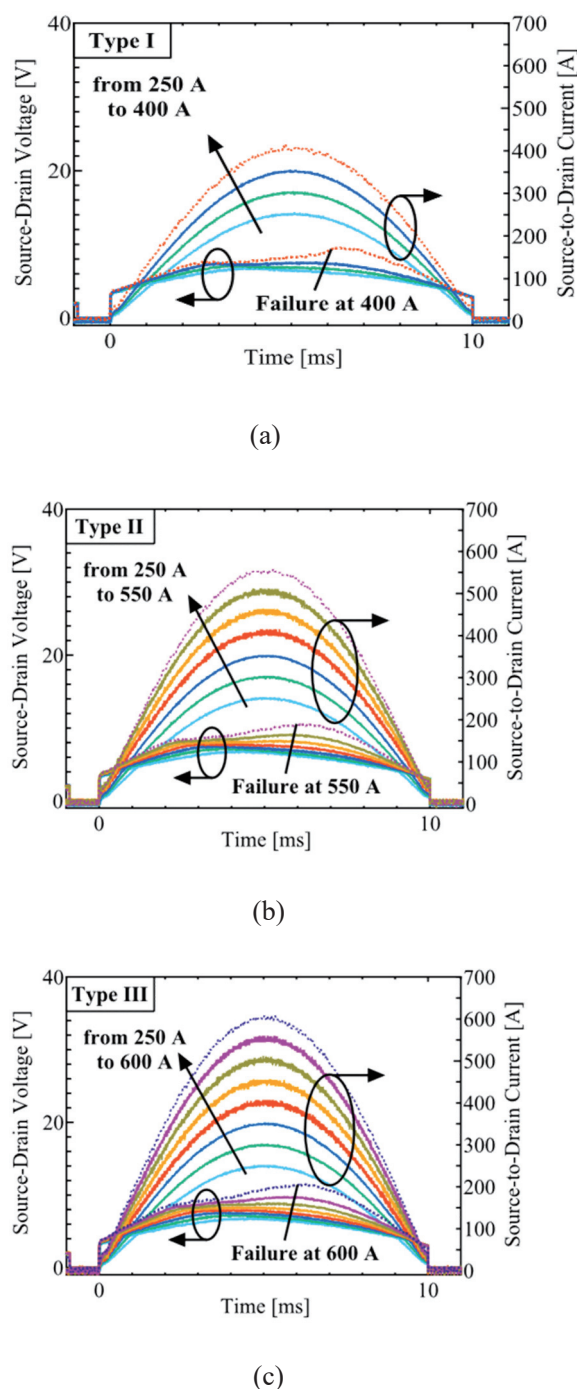
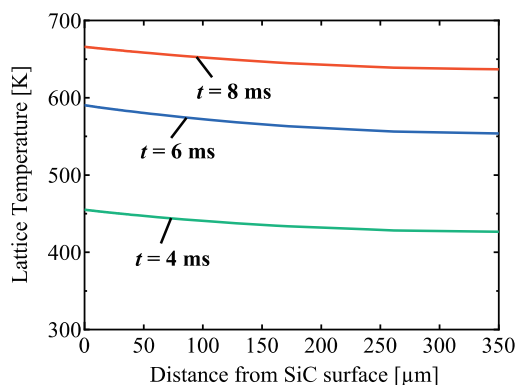
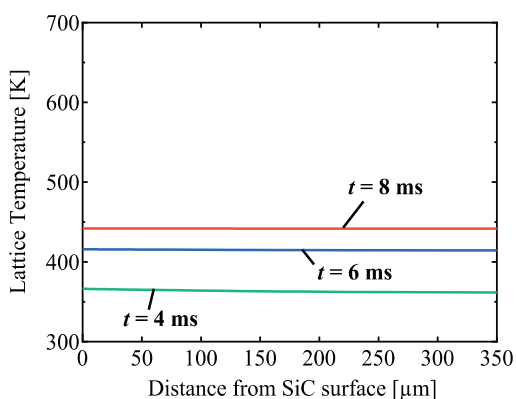


図 4. 印加電流ならびに対応する電圧波形
($@V_{GS} = -5$ V, R.T.)

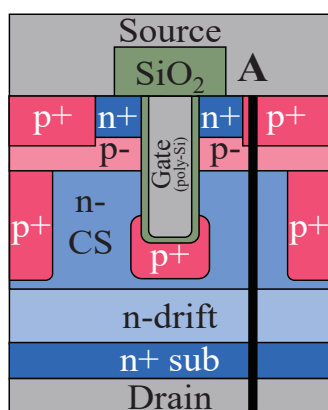
の時間 t は半波正弦波電流の導通開始時を $t = 0 \text{ ms}$ としたときの経過時間である。図 5 から、Cu ブロックを 0.4 mm 付加した Type III



(a)



(b)



(c)

図 5. (a)Type I, (b)Type III の(c)線 A 部分の SiC 内部温度分布シミュレーション結果

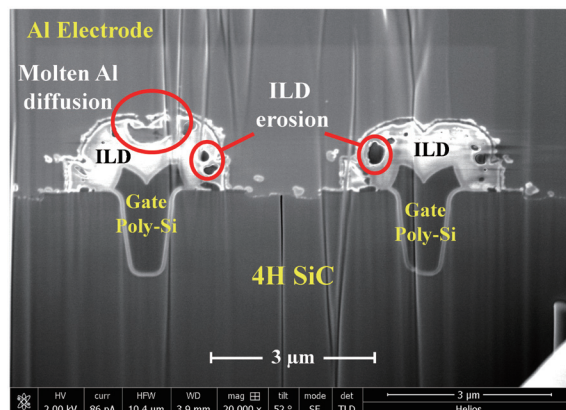


図 6. 順方向サージ電流試験による破壊後の Type I IE-UMOSFET の焼損痕から $20 \mu\text{m}$ 離れた箇所の断面 SEM 画像

では、Cu ブロックを付加していない Type I と比較して SiC 内部温度の上昇が大幅に抑制されていることがわかる。したがって、デバイス表面への Cu ブロック付加が順方向サージ電流耐量向上において非常に効果的であることがシミュレーションからも確認された。各 IE-UMOSFET の破壊後のデバイス表面写真（樹脂剥離後）及び破壊時の各端子間抵抗の測定結果を示す。Type I の表面写真から、ソース電極の Al が溶融していること、及びソースワイヤの直下に特に激しい焼損痕が見られることがわかる。一方 Type II 及び Type III では Cu ブロックの影響で Al 電極表面の様子は観察できないものの、周辺に溶融した Al が浸潤していることがわかる。したがって、順方向サージ電流特性におけるデバイス破壊は Cu ブロック付加の有無にかかわらず、溶融した Al によって引き起こされると考えられる。図 6 に破壊後の Type I の断面 SEM 画像を示す。図は焼損痕から $20 \mu\text{m}$ 離れた箇所の断面を観察したものである。図から、溶融したソース電極の Al が ILD に浸潤しているものの、ゲート酸化膜を含むトレンチセルはほとんど損傷せず残存していることがわかる。以上の結果から、順方向サージ電流試験中の温度上昇によって溶融したソース電極の Al が ILD に浸潤することでゲート漏れ電流が生じ、この異常を

起点にして最終的なゲート・ソース間の短絡及びデバイス破壊が生じたと考えられる。SiC-MOSFET において、熔融 Al の ILD への浸潤は約 500°C で生じることが知られている。順方向サージ電流特性シミュレーションにおいてデバイス内部温度が約 500°C (～770 K) に達した際の半波正弦波電流のピーク値を計算した結果、デバイス内部温度が約 500°C に達した際のピーク電流値は実測で得られた各 IE-UMOSFET の破壊時の I_{peak} と結果とよく一致することがわかった。以上の結果より、順方向サージ電流試験中の温度上昇によって熔融した Al が ILD に浸潤することでゲート漏れ電流が生じ、最終的なデバイス破壊の起点となるという上記考察は各 IE-UMOSFET の破壊原因として妥当であると結論付けた。

(4)まとめ

本研究では、Cu ブロックを付加することでデバイス表面からの放熱性を改善した IE-UMOSFET (Cu IE-UMOSFET) の順方向サージ電流特性を評価した。その結果、従来構造と比較してデバイス表面に Cu ブロックを 0.4 mm 付加した素子の IFSM は 200 A (57%) 向上し、定格電流の約 7.3 倍という高耐量を実現した。また、破壊直前のゲート漏れ電流導通及び断面 SEM 画像の観察から、デバイス破壊は熔融した Al が層間絶縁膜に浸潤することによるゲート・ソース間短絡に起因して生じることが示唆された。

謝辞

本研究の一部は共同研究体「つくばパワーエレクトロニクスコンステレーション (TPEC)」の事業として実施され、また文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (JPMXP1222BA0028)の支援を受けた。

<論文>

1. 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, Sept. 2022, DOI: [10.1109/TASC.2022.3158350](https://doi.org/10.1109/TASC.2022.3158350).

2. 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*, vol. 32, no. 6, Sept. 2022, Art no. 4401105, DOI: [10.1109/TASC.2022.3161888](https://doi.org/10.1109/TASC.2022.3161888).
3. K. Matsui, T. Tawara, S. Harada, S. Tanaka, H. Sato, H. Yano, and N. Iwamuro, “Significant Improvement of Switching Characteristics in a 1.2-kV SiC SWITCH-MOS by the Application of Kelvin Source Connection,” *IEEJ Transaction on Electrical and Electronic Engineering*, 2022, doi:10.1002/tee.23727
4. Y. Kitamura, F. Kato, S. Tanaka, T. Tawara, S. Harada, H. Sato, H. Yano and N. Iwamuro, “Study on Enhancing of the Surge Current Capabilities of Embedded SBDs in SWITCH-MOSs and Body-PiN-Diodes in SiC Trench MOSFETs,” 2022 Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 62, pp. SC1007/1-9, Dec., 2022, DOI: [10.35848/1347-4065/aca61b](https://doi.org/10.35848/1347-4065/aca61b).
5. K. Kashiwa, M. Takahashi, Y. Kitamura, H. Yano and N. Iwamuro, “Comparative study on short-circuit and surge current capabilities of 1.2 kV SiC SBD-embedded MOSFETs,” 2022 Jpn. J. Appl. Phys., Feb., 2023, DOI: [10.35848/1347-4065/acb8bf](https://doi.org/10.35848/1347-4065/acb8bf).

<著書>

1. Noriyuki Iwamuro, Silicon Power Devices, In: Rudan, M., Brunetti, R., Reggiani, S. (eds) Springer Handbook of Semiconductor Devices, pp.423-490. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-79827-7_13
2. 岩室憲幸監修 「次世代パワーエレクトロニクスの課題と評価技術」, S&T 出版, 2022 年 7 月

<総説・解説>

1. 岩室憲幸 「パワー半導体デバイスの現状と将来動向」、光技術コンタクト, Vol.60, no.7, pp.3-10, 2022.

< 学会発表 >

国際会議

1. Y. Kitamura, F. Kato, S. Tanaka, T. Tawara, S. Harada, H. Sato, H. Yano and N. Iwamuro, “Demonstration of the Surge Current Capability of Embedded SBDs in SiC SBD-Integrated Trench MOSFETs with a Thick Cu Block,” in *Proc. of Int. Symp. Power Semiconductors and ICs (ISPSD 2022)*, pp. 109-112, 2022 (Poster).
2. C. Huang, T. Mannen and T. Isobe, “Current Ripple Reduction with Enhanced ZVS Operation Based on Off-time Discrete Control for DCM Inverters to Achieve High efficiency,” *2022 International Power Electronics Conference (IPEC-Himeji 2022- ECCE Asia)*, Himeji, Japan, May 2022 (Oral).
3. S. Uesugi, C. Huang, T. Mannen and T. Isobe, “Experimental Verification of Interleaved Grid-Tied Inverter Using Discontinuous Current Mode with Magnetically Coupled Inductor,” *2022 International Power Electronics Conference (IPEC-Himeji 2022- ECCE Asia)*, Himeji, Japan, May 2022 (Oral).
4. T. Sawada, H. Tadano, K. Shiozaki and T. Isobe, “Continuous Operation of High-Power Half-Bridge with 12 Paralleled GaN Power Devices,” *2022 International Power Electronics Conference (IPEC-Himeji 2022- ECCE Asia)*, Himeji, Japan, 2022 (Oral).
5. S. Føyen, C. Zhang, M. Molinas, O. Fosso and T. Isobe, “Impedance scanning with chirps for single-phase converters,” *2022 International Power Electronics Conference (IPEC-Himeji 2022- ECCE Asia)*, Himeji, Japan, 2022 (Oral).
6. K. Yao, F. Kato, S. Satoshi, S. Harada, H. Sato, H. Yano and N. Iwamuro, “Enhanced Short-Circuit Capability for 1.2 kV SiC SBD-Integrated Trench MOSFETs using Cu Blocks Sintered on the Source Pad,” in *Proc. of Int. Symp. Power Semiconductors and ICs (ISPSD 2022)*, pp. 297-300, 2022 (Oral).
7. K. Kashiwa, K. Yao, H. Yano and N. Iwamuro, “Investigation of the Short-circuit Failure Mechanisms in 1.2-kV SiC Trench MOSFETs with Thin N⁺ Substrates Using Electro-thermal-mechanical Analysis,” in *Proc. of Int. Symp. Power Semiconductors and ICs (ISPSD 2022)*, pp. 113-116, 2022 (Poater).
8. B. Seo, T. Isobe and T. Mannen, “Suppression Method of DC Capacitor Currents in a Three-Phase Current Unfolding Inverter Equipped With Ultra-Small DC Capacitors,” *2022 International Symposium on Industrial Electronics (ISIE 2022)*, June, 2022(Oral).
9. Y. Kitamura, T. Tawara, S. Harada, H. Yano and N. Iwamuro, “Experimental Demonstration of the Surge Current Capability of Embedded SBDs in 1.2-kV SiC SBD-integrated Trench MOSFETs with Ti and Ni as Schottky Metals,” in *Ext. Abstr. Solid State Devices and Materials (SSDM 2022)*, pp. 701-702, 2022(Oral).
10. K. Kashiwa, M. Takahashi, H. Yano and N. Iwamuro, “Experimental and Numerical Investigations of the Electrical Characteristics of SiC SBD-Integrated MOSFETs by Varying the Area Occupied by Embedded SBDs,” in *Ext. Abstr. Solid State Devices and Materials (SSDM 2022)*, pp. 703-704, 2022 (Oral).
11. C. Huang, T. Mannen and T. Isobe, “Inductor Core Loss Estimation and Comparison of Modulations Achieving ZVS for High-Frequency DCM Grid-tied Inverters,” *2022 IEEE Energy Conversion Congress & Expo (ECCE 2022)*, Detroit, MI, USA, Oct, 2022 (Oral).
12. Y. Fujisaki, T. Isobe and T. Mannen, “Analysis and Design of Gate Controlless Hybrid Circuit Breaker Utilizing SiC-JFET for Low Voltage DC System,” *2022 IEEE Energy Conversion Congress & Expo (ECCE 2022)*, Detroit, MI, USA, Oct, 2022(Oral).
13. S. Kohno, T. Isobe and T. Mannen, “Current Control for Multi-phase Machine under Multiple Open-Faults condition using Gram-Schmidt Orthonormalization,” *2022 IEEE Southern Power Electronics Conference (SPEC 2022)*, Nadi, Fiji, Dec 2022(Oral).

国内会議

1. 松岡亨卓, 磯部高範, 加藤史樹, 先崎純寿, 佐藤弘, 岩室憲幸, “電気熱連成解析によるモータ駆動時の SiC MOSFET の温度推定”, 2022 年電気学会産業応用部門大会, 上智大学, 2022 年 8 月 30 日～9 月 1 日
2. 藤崎祥弘, 磯部高範, 萬年智介, “SiC-JFET のノーマリーオン特性を活用したゲート制御不要ハイブリッド遮断器の動作解析”, 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 種子島, 2022 年 9 月 21 日～9 月 22 日
3. Huang Cheng, 萬年智介, 磯部高範, “高周波 DCM 系統連系インバータにおける ZVS を可能とする変調の比較とインダクタコアロスの推定”, 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 種子島, 2022 年 9 月 21 日～9 月 22 日
4. 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 4H-SiC MOSFET の界面近傍酸化膜トラップの 酸化膜内密度分布の検討」, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022 年 9 月 22～26 日
5. 円城寺佑哉, 岩室 憲幸, 矢野 裕司, 「AC ゲートストレス印加による SiC-MOSFET のしきい値電圧変動評価」, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022 年 9 月 22～26 日
6. 岩室憲幸, 「SiC MOSFET 高性能化・高信頼化の進展」, WideG 半導体学会特別公開シンポジウム, 2022 年 10 月 7 日(招待講演).
7. 河野舜生, 磯部高範, 萬年智介, “グラムシュミット直交化法を拡張クラーク変換行列に適用した多相電動機複数相オープン故障状態の非対称電動機電流制御”, 半導体電力変換/家電・民生/自動車合同研究会, 東京海洋大学越中島キャンパス, 2022 年 12 月 12 日～13 日
8. 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 の界面特性評価: 酸化膜窒素処理と界面欠陥量の関係」, 先進パワー半導体分科会 第 9 回講演会, 2022 年 12 月 20～21 日
9. 円城寺佑哉, 岩室憲幸, 矢野裕司, 「バイポーラ AC ゲートストレス印加による SiC-MOSFET のしきい値電圧変動評価」, 先進パワー半導体分科会 第 9 回講演会, 2022 年 12 月 20～21 日
10. 森海斗, 岩室憲幸, 矢野裕司, 「モノリシック相補型インバータに向けた 4H-SiC 横型 p-ch SJ-MOSFET の構造設計」, 先進パワー半導体分科会 第 9 回講演会, 2022 年 12 月 20～21 日
11. SEO BOSEUNG, 磯部高範, 萬年智介, “電流不連続モードを適用した波形組み換えインバータの低力率運転の検証”, 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2023 年 1 月 26 日～1 月 27 日
12. 田村快士, 磯部高範, 萬年智介, “フルブリッジ型直列補償装置を用いたループ配電系統における潮流制御の検討”, 電力技術/電力系統技術/半導体電力変換合同研究会, 名護市産業支援センター, 2023 年 3 月 6 日～3 月 7 日
13. Cheng Huang, 萬年智介, 磯部高範, “ZVS 動作を実現可能な高周波 DCM 系統連系インバータのインダクタ銅損の評価”, 令和 5 年電気学会全国大会, 名古屋大学, 2023 年 3 月 15 日～3 月 17 日
14. 藤崎祥弘, 磯部高範, 萬年智介, “低しきい値カスコードデバイスを適用したゲート制御不要ハイブリッド遮断器の実験検証”, 令和 5 年電気学会全国大会, 名古屋大学, 2023 年 3 月 15 日～3 月 17 日
15. 田中大暁, 森 賢太郎, 金井雄平, 萬年智介, 磯部高範, 喜多英治, 柳原英人, “数 MHz の交流磁化過程測定装置の開発”, 令和 5 年電気学会全国大会, 名古屋大学, 2023 年 3 月 15 日～3 月 17 日
16. 柏佳介, 矢野裕司, 岩室憲幸, “SBD 占有面積割合の異なる 1.2 kV SBD 内蔵 SiC-MOSFET の UIS 耐量解析”, 令和 5 年電気学会全国大会, 名古屋大学, 2023 年 3 月 15 日～3 月 17 日
17. 北村雄大, 俵武志, 原田信介, 矢野裕司, 岩室憲幸, “SBD 内蔵 SiC トレンチ MOSFET におけるショットキー障壁高さが順方向サージ電流耐量に与える影響の解析”, 令和 5 年電気学会全国大会, 名古屋大学, 2023 年 3 月 15 日～3 月 17 日

18. 北村雄大, 原田信介, 佐藤弘, 矢野裕司, 岩室憲幸“1.2 kV 耐圧 SiC トレンチ MOSFET 内蔵ダイオード順方向サージ電流耐量の解析”, 令和 5 年電気学会電子デバイス研究会, 東京, 2023 年 3 月 27 日
19. 北村雄大, “SiC デバイスの耐量向上”, 第 21 回 TPEC バリユー・戦略会議, 2023 年 1 月 20 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、デバイス特性改善を目標に研究を進めている。2022年度は以下の主要な研究成果を得た。

【 1 】 CIGS 太陽電池のエネルギー損失解析

Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池は変換効率が 23% を超え、軽量建築物の屋根等、薄膜の特性を活かした建材用途等への適用が期待されている。一方、この素材は多元系半導体材料で構成され、組成を薄膜中均一に保つことが難しいため、欠陥が形成されやすい。2022 年度、当研究室では欠陥がどのように太陽電池エネルギー損失に結びつくか、定量評価を試みた。

太陽電池に太陽光が入射すると、光励起により光吸収層内で少数キャリアが生成する。電極でこれを捕集することで、エネルギー抽出が可能になるが、電極を配線で繋がらない場合、光吸収層に残留した少数キャリアは、輻射再結合もしくは非輻射再結合により暗状態のキャリア分布に戻ろうとする。このキャリア生成と再結合が等速度で起こり（定常状態）、かつ試料が室温状態に保たれる場合、少数キャリアと多数キャリアの化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ （フェルミ準位分裂）ならびに理論的な蛍光スペクトル $\phi_{PL}(E)$ は、

$$\phi_{PL}(E) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (1)$$

で記述することができる（ k_B : ボルツマン定数、 c : 光速、 T : 温度）。当研究室は、電極を結線しない状態で計測した蛍光スペクトルを(1)式を用いて解析し、フェルミ準位分裂幅を抽出した（図 1）。その結果、フェルミ準位分裂幅と開放起電圧には強い相関があり、非接触で太陽電池特性を評価する（特に非輻射再結合の評価）のに有効であることが示された。一方、抽出した温度パラメータは室温よりもはるかに高く、実験条件を再現しなかった。そこで、我々はバ

ンドギャップの裾準位の影響を繰り込み、再度

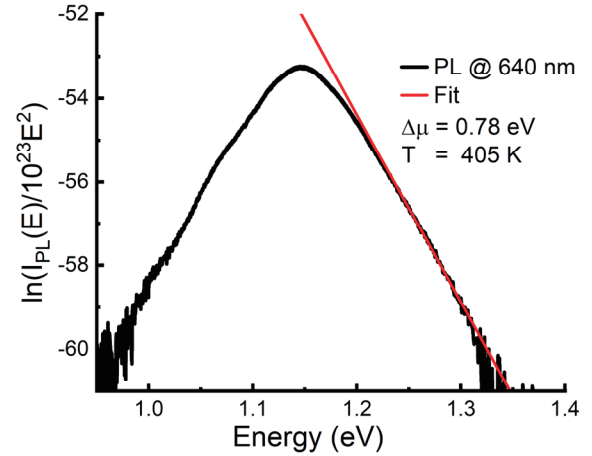


図 1. 蛍光スペクトルの(1)式による解析結果。温度 T が 405 K と実測よりかなり高い。

パラメータの検出を行った。裾準位 $T(E)$ は

$$T(E) = N \exp\left(-\left|\frac{E - E_1}{\gamma}\right|^\theta\right) \quad (2)$$

でパラメータ化し（状態数 N 、揺らぎエネルギー γ 、係数 θ （吸収機構に依存して 1-2 の値を取る））、これを(1)式に繰り込み評価を行った（(3)式の後半部が裾準位による蛍光吸収の効果を含んでいる）。

$$\phi_{PL}(E) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{k_B T}\right) - 1} \times \left\{ 1 - \exp\left[-G(\Delta E) \alpha_0 d \left(1 - \frac{2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{2k_B T}\right) + 1}\right)\right]\right\} \quad (3)$$

$$G(\Delta E) = \frac{1}{2\gamma\Gamma(1+1/\theta)} \int_{-\infty}^{\Delta E} \exp\left(-\left|\frac{E}{\gamma}\right|^\theta\right) \times \sqrt{\Delta E - \Delta E * d\Delta E} \quad (4)$$

その結果、温度の抽出パラメータが実測に近づき、かつ時間分解蛍光寿命の傾向など他計測結果とも合致し、実験結果をよく再現することが判明した（図 2）。このことは、Cu(In,Ga)Se₂ は組成揺らぎによる裾準位の影響が大きく、この影響を繰り込んだ上で太陽電池（特に開放起電

圧) 損失を解析する必要があることを示唆している。数式より見積もった裾準位の揺らぎと開

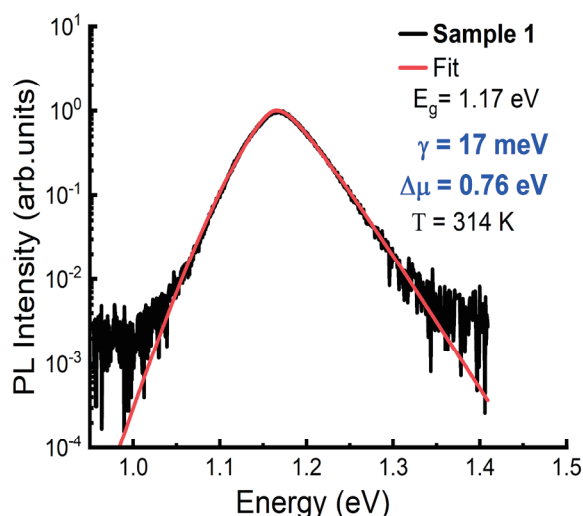


図 2 蛍光スペクトルの(2)式による解析結果。裾準位を考慮した結果、実測条件をよく反映した温度パラメータが得られた。

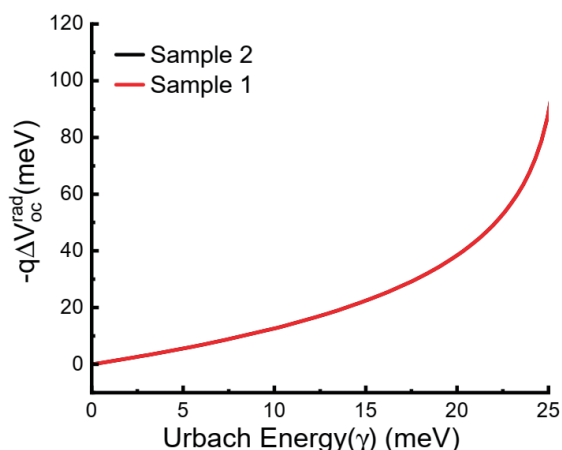


図 3. γ と開放起電圧損失 ($-q\Delta V_{oc}$) の相関図

放起電圧損失の関係性を図 3 に示すが、 γ が 25 meV に近づくのに従い、急速に損失量が増える様子がわかる。以上、太陽電池のエネルギー変換効率が理想値に近づくに従い、開放起電圧損失は小さな効果も無視できなくなり、その原因の一つにバンド裾揺らぎの効果が影響することを示した。

【 2 】 相制御した BiVO_4 のスパッタリング製膜

太陽光のエネルギーを水分解反応に利用し、水素を生成するシステム開発は、再生可能エネルギー貯蔵の重要な研究開発テーマの一つである。当研究室では、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 BiVO_4 薄膜を、大面積化が容易な RF スパッタリング法を用いて製膜する研究に取り組んでいる。以前の報告で、RF 出力 50~200 W 条件下での製膜で、出力に応じて元素のスパッタリング効率の変化する様子を報告しているが、今回さらに低 RF 出力下での製膜を試みた。

図 4 に(a) RF 出力(P_{RF}) = 50 W, 基板温度(T_{sub}) = 600 °C, (b) P_{RF} = 25 W, T_{sub} = 600 °C, (c) P_{RF} = 25 W, T_{sub} = 550 °C の条件下で製膜した BiVO_4 膜のラマンスペクトルを示す。従来、最適な製膜条件とされてきた RF 出力 50W を 25W に変化すると、tetragonal zircon (t-z) 相が出現し、低温製膜では単相 t-z、600°C では t-z と monoclinic scheelite (m-s)混合相が出現した。

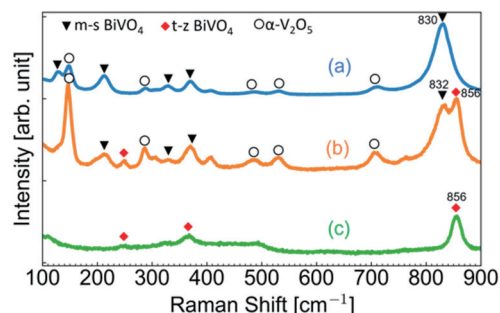


図 4. BiVO_4 薄膜のラマン分光 (製膜条件 : (a) P_{RF} = 50 W, T_{sub} = 600 °C, (b) P_{RF} = 25 W, T_{sub} = 600 °C, (c) P_{RF} = 25 W, T_{sub} = 550 °C)

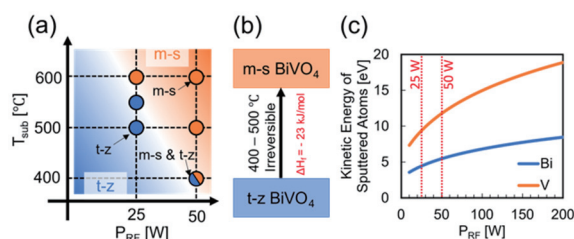


図 5. BiVO_4 の成長概念図 ((a) 出現相の RF 出力依存性, (b) 相図, (c) RF 出力と運動エネルギーの関係式

以上の結果を踏まえ、成長モデルを図 5 に示す。従来 BiVO_4 は低温で t-z 相、400°C を超え

ると m-s 相に相転移すると報告されてきたが、過去の RF スパッタリング法による製膜では t-z 相が出現しなかった。これは RF 出力の変化により飛来する元素の運動エネルギーが高くなり (図 5(c))、RF 出力 50W 以上の製膜条件では高温で安定な m-s 相が低温でも出現しやすくなっていたことを示唆している。

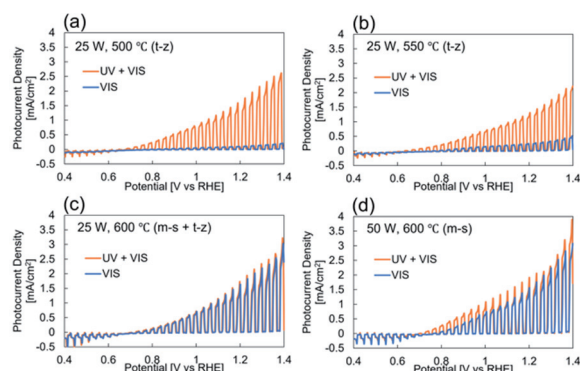


図 6. 光電流-電圧特性 (異なる条件で作製した BiVO₄ を光アノード電極に採用して計測)

この試料を光アノード電極に活用し、キセノンランプ光源 (UV+VIS) とソーラーシミュレータ (VIS) 光で光電流値を評価した (図 6)。その結果、バンドギャップ (E_g) の小さな m-s 構造 ($E_g=2.4\text{ eV}$) の生成する RF 出力 50W で製膜した試料では、光電流値がどちらの光源でも変わらなかった。一方、RF 出力 25W で製膜したバンドギャップの大きな t-z 試料 ($E_g=2.9\text{ eV}$) では、可視領域の光に対する応答が少ないため、UV+VIS の条件下で光電流値が大きく上回った。以上の結果は、本手法による m-s 構造と t-z 構造の作り分けが試料の電気・光学特性に反映されることを示唆しており、相制御した良質な大面積膜の生産に適用可能であると結論づけた。

< 論文 >

1. "Crystalline phase control of BiVO₄ thin films using RF sputtering" Namiki Uezono, Jiaqi Liu, Sachin A Pawar, Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** SK1001, 2023.
2. "Transient photocapacitance spectroscopy of deep-levels in (001) β -Ga₂O₃" F Fenda Florena, A Traoré, T

Sakurai, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **41**, 033205 (2023).

3. "A Simple Method to Produce an Aluminum Oxide-Passivated Tungsten Diselenide/n-Type Si Heterojunction Solar Cell with High Power Conversion Efficiency" Malik Abdul Rehman, Minjae Kim, Sachin A Pawar, Sewon Park, Naila Nasir, Dong-eun Kim, Mohammad Farooq Khan, Van Huy Nguyen, Akendra Singh Chabungbam, Yongho Seo, Takeaki Sakurai, Seung-Hyun Chun, Do Hyoung Koo, Chul-Ho Lee, Seong Chan Jun, Hyung-Ho Park, *International Journal of Energy Research*, **2023** 8195624, 2023.
4. "SnOx as Bottom Hole Extraction Layer and Top In Situ Protection Layer Yields over 14% Efficiency in Sn-Based Perovskite Solar Cells" Liang Wang, Mengmeng Chen, Shuzhang Yang, Namiki Uezono, Qingqing Miao, Gaurav Kapil, Ajay Kumar Baranwal, Yoshitaka Sanehira, Dandan Wang, Dong Liu, Tingli Ma, Kenichi Ozawa, Takeaki Sakurai, Zheng Zhang, Qing Shen, Shuzi Hayase, *ACS Energy Letters* **7**, 3703-3708, 2022.
5. "A new lock-in amplifier-based deep-level transient spectroscopy test and measurement system for solar cells" Yun Jia, Xiaolei Ding, Rui Wang, Youyang Wang, Shiqi Zheng, Xiaobo Hu, Guoen Weng, Shaoqiang Chen, Takeaki Sakurai, Hidefumi Akiyama, *Solar Energy* **244**, 507-515, 2022.
6. "Cobalt-based metal oxide coated with ultrathin ALD-MoS₂ as an electrode material for supercapacitors" Sachin A Pawar, Dipali S Patil, Dip K Nandi, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai, Soo-Hyun Kim, Jae Cheol Shin, *Chemical Engineering Journal* **435**, 135066, 2022.
7. "Miniaturized in-plane π -type thermoelectric device composed of a II-IV semiconductor thin film prepared by microfabrication" Isao Ohkubo, Masayuki Murata, Mariana SL Lima, Takeaki Sakurai, Yuko Sugai, Akihiko Ohi, Takashi Aizawa, Takao Mori, *Materials Today Energy* **28**, 101075, 2022.
8. "Photoconductivity buildup and decay kinetics in unintentionally doped β -Ga₂O₃" Aboulaye Traoré, Hironori Okumura, Takeaki Sakurai, *Japanese Journal of Applied Physics* **61**, 091002, 2022.
9. Facile Fabrication of N-Type Flexible CoSb₃-xTex Skutterudite/PEDOT:PSS Hybrid Thermoelectric

- Films" Jiaqi Liu, Kazuya Tajima, Imane Abdellaoui, Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai, POLYMERS 14, 1986, 2022.
10. "Self-Flux Method in Sputtered BiVO₄ Films for Enhanced Photoelectrochemical Performance" J Liu, N Uezono, K Tajima, SA Pawar, MM Islam, S Ikeda, T Sakurai, ACS APPLIED ENERGY MATERIALS 5, 4191-4201, 2022.
 6. (Poster) "Investigation for defect suppression of high-performance perovskite solar cells via SCAPS simulation" Siliang Cao, Muhammad Monirul Islam, Shaoqiang Chen, Takeaki Sakurai, The 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 名古屋, Nov. 13-17, 2022.

<学会発表>

国際会議

1. (Invite) "Mg₂Sn Epitaxial Thin Film for Thermoelectric Application." Takeaki SAKURAI, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 2023: 152nd Annual Meeting, San Diego, USA, March 20, 2023.
2. (Oral) "How band tail recombination and quasi-fermi level splitting influence the open-circuit voltage loss in CIGS solar cells" Hamidou TANGARA, Yulu He, Muhammad Monirul Islam, Shogo Ishizuka, Takeaki Sakurai, The 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 名古屋, Nov. 13-17, 2022.
3. (Poster) "Effect of sulfurization for BiVO₄ thin film grown by RF sputtering deposition" Shukur Gofurov, Namiki Uezono, Jiaqi Liu, Lingga Ghufira Oktariza, Sachin Pawar, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai, The 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 名古屋, Nov. 13-17, 2022.
4. (Poster) "Fabrication of monoclinic-scheelite and tetragonal-zircon BiVO₄ photoelectrode by single target RF sputtering method" Namiki Uezono, Jiaqi Liu, Shukur Gofurov, Lingga Ghufira Oktariza, Sachin Apparao Pawar, Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai, The 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 名古屋, Nov. 13-17, 2022.
5. (Poster) "Analysis of PL peak shift after Au evaporation in perovskite solar cells" YULU HE, Muhammad Monirul Islam, Hamidou Tangara, Ashraful Islam, Takeaki Sakurai, The 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 名古屋, Nov. 13-17, 2022.

国内会議

1. (口頭) "微細加工技術を用いた薄膜型熱電デバイスの開発", 大久保 勇男、村田 正行、大井 暁彦、Mariana S. Lima、櫻井 岳暁、相澤 俊、森 孝雄、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2023 年 3 月 15 日-18 日。
2. (口頭) "Robust p-type Behavior of Epitaxial Mg₂Sn_{1-x}Ge_x Thermoelectric Thin Films", Kenneth Magallon Senados, Takashi Aizawa, Isao Ohkubo, Akira Uedono, Takao Mori, Takeaki Sakurai 第 70 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2023 年 3 月 15 日-18 日。
3. (ポスター) "Rough surface texture of high haze FTO improves the short circuit current density of Perovskite solar cells", Yulu He, Chisato Niikura, Porponth Sichanugrist, Takeaki Sakurai, Makoto Konagai, Ashraful Islam 第 70 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2023 年 3 月 15 日-18 日。
4. (口頭) "Transient Photocapacitance Spectroscopy of Deep-levels in (001) β -Ga₂O₃", Fenfen Fenda Florena, Aboulaye Traore, Takeaki Sakurai, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2023 年 3 月 15 日-18 日。
5. (口頭) "Oxygen Partial Pressure Dependence Effect to Mo-doped BiVO₄ Thin-Film Photoanode Performance Sputtered by Single Target Radio Frequency" Lingga Ghufira Oktariza, Namiki Uezono, Yuta Sato, Shukur Gofurov, Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2023 年 3 月 15 日-18 日。

6. (ポスター) “Improvement of Photoelectrochemical Water Splitting by Bridging Strategy of P-N Heterojunction Using Co-catalyst” Lingga Ghufira Oktariza、Namiki Uezono、Jiaqi Liu、Shukur Gofurov、Sachin A. Pawar、Muhammad Monirul Islam、Shigeru Ikeda、Takeaki Sakurai、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、仙台、2021 年 9 月 20 日-23 日.
7. (ポスター) “Quantifying the influence of band tail recombination and quasi-fermi level splitting on the open-circuit voltage loss in CIGS solar cells” Hamidou Tangara、Yulu He、Guo Junjie、Muhammad Monirul Islam、Shogo Ishizuka、Takeaki Sakurai、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、仙台、2021 年 9 月 20 日-23 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。2022年度は、多様な半導体有機分子の軌道の実時間・実空間での可視化を試み、分子をあたかも原子核とした原子のような軌道である超原子分子軌道 (superatom molecular orbital; SAMO) が観測される事、さらに、これらの軌道が分子の置かれた環境の変化に応じて変化する事、さらに、軌道の動的過程の計測が可能であることを示した。

【 1 】走査トンネル顕微鏡(STM)の発明で分子軌道の実空間イメージングが実現したことにより、分子軌道を直感的に把握でき、分子の関わる現象の理解が深まったことは周知の通りであるが、STM を用いた実時間で動的変化を直接に計測するには大きな困難を伴う。

これまで、放出電子をスクリーン上に拡大投影する電界放出顕微鏡(FEM)は、先端表面の面方位に対応した仕事関数分布や、ファセットの幾何学的な配置を把握するために用いられてきた。その中で、tip 先端に分子を吸着させると、分子の形状に関係するようなパターンが観測されることがあり、時々議論されたものの、数十年にわたってその機構は明らかになっていなかった。最近になり、我々は、C₆₀ 分子を吸着させた tip 先端の FEM 像に明確な水素原子の電子軌道に類似したパターンを観測した。これまでの STM 計測から C₆₀ 分子は、あたかも C₆₀ を原子核とした原子軌道のような非占有準位をもつことが示されていたが、FEM でこれが画像化されることを実験的に明らかにしたことになる。すなわち、FEM で、吸着分子の軌道の実空間・実時間で可視化が可能であることを示唆している。

本研究では、対称性が高い C₆₀ 以外の多様な形状の有機分子でも、FEM を用いて、同様に SAMO を含む電子軌道を実時間・実空間で可

視化が可能か検討した。

本研究では、図 1 に示した、形状の大きく異なる 5 種類の分子、すなわち、Coronene、C₆₀、Li@C₆₀、Rubrene、4CzIPN を tip 先端に吸着させ、その場合に生じる FEM 像を計測した。その結果、ここで用いた全ての分子で、同様に、SAMO 軌道が画像化されることが明らかになった。図 1 には、併せて、ここで観測された代表的な FEM 像を示す。

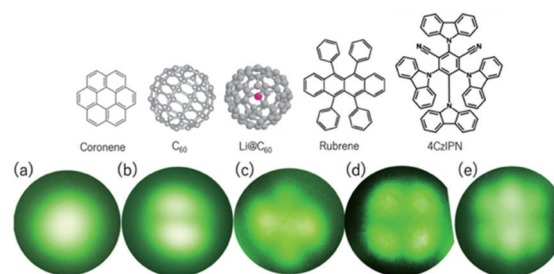


図 1. 本研究で計測した分子と、そこで観測された代表的な FEM パターン。これらのパターンは分子に関係なく図 2 に対応した軌道が画像化された。

図 2 は画像化に関わるエネルギーダイアグラムである。tip のフェルミ準位から放出された電子が、吸着分子の SAMO に共鳴し放出されることを示す。ここで、探針への印加電圧変化、あるいは吸着位置変化があるとそれに対応して現れる軌道の変化することが観測された。このことは、ここでの軌道の可視化が軌道の動的変化計測に利用できることを示している。

これら軌道の可視化には何らかの選択性がありそうであるが、その解明は今後の課題である。

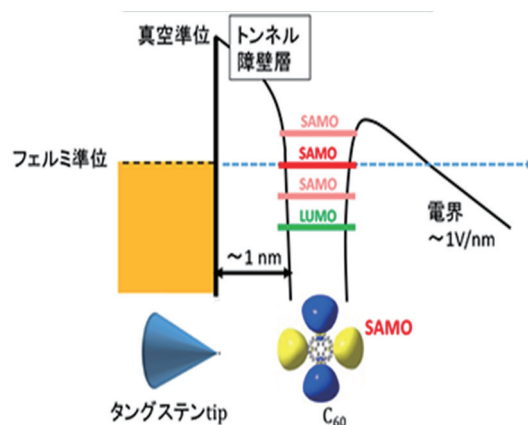


図 2. FEM における吸着分子に関わるエネルギーダイアグラム。

<学会発表>

国際会議

1. Yuho Yamamoto, Ryohei Tsuruta, Yoichi Yamada and Masahiro Sasaki, "Real-time and real-space visualization of molecular orbitals by means of field emission microscopy (FEM)" *The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22)*, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, 2022.09.11-16 (poster)

国内会議

1. 山本勇帆、鶴田諒平、佐々木正洋、山田洋一「電界放射顕微鏡(FEM)における分子パターンの起源に関する研究」 2022 年 第 83 回 応用物理学会秋季学術講演会、東北大学 仙台、2022.9.22-23

梅田享英

<研究成果>

当研究室では、主にパワーエレクトロニクス材料（シリコン、炭化ケイ素 4H-SiC、窒化ガリウム GaN、ダイヤモンドなど）の高性能化に向けて、結晶欠陥・不純物の電子スピン評価を電子スピン共鳴（ESR）分光を行ってきた。実デバイス中の電子スピンを検出することができる電流検出 ESR 分光（EDMR）装置を有していることが本研究室の最大の特徴となっている。昨年度はそのリニューアルのための装置設計と機材調達を進めてきたので、本年度は EDMR 装置リニューアルの仕上げと、性能チェックを兼ねた EDMR 応用実験を行った。

【 1 】リニューアルされた EDMR 分光装置

リニューアル前の EDMR 装置は簡単に言って、市販の ESR 分光装置（ブルカー・ジャパン社 E500 X バンド分光システム）+オリジナルの電流検出系から成り立っていた。しかし市販装置の心臓部となるマイクロ波ブリッジユニットが予備も含めて相次いで故障し、かつ、修理ができなくなったので根本から装置構成を見直すことになった（コメント：メーカーは明言していないが、ドイツ本社が日本市場へのコミットメントを著しく縮小したと推測。既存装置の修理がほとんど叶わなくなった。ドイツ本社は中国シフトを決断したのだろう）。

紆余曲折の結果、電磁石とマイクロ波共振器以外の構成要素を総入れ替えすることになった。新たな心臓部（電子スピン励起用のマイクロ波ソース）はアンリツ社のシグナルジェネレーター MG3692（出力 0.01~20GHz、26dBm）+ベクトルネットワークアナライザ MS46131 という構成になった。ここは日本企業製品を意識している。これをマイクロ波スイッチでつないで、マイクロ波回路のインピーダンス計測+共振周波数計測と、共振周波数でのマイクロ波発振の 2 つの実験モードを実現している。

図 1 が EDMR 装置構成で、電磁石・共振器・電流検出系は以前と変わっていないが、それ以外はユニットと制御プログラムが更新されている。リニューアルされた装置の性能を確かめ

るために、以前に測ったことのある 4H-SiC MOSFET の MOS 界面欠陥「 P_{bc} センター（界面炭素ダングリングボンド欠陥）」の EDMR スペクトルを測定し、その微弱な ^{13}C 核スピン超微細分裂信号が検出できることを確認した（図 2）。これはリニューアル前の装置で私達が検出に成功して報告したもので（T. Umeda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **116**, 071604 (2020)）、現在でも私達だけが検出できている微弱信号である。

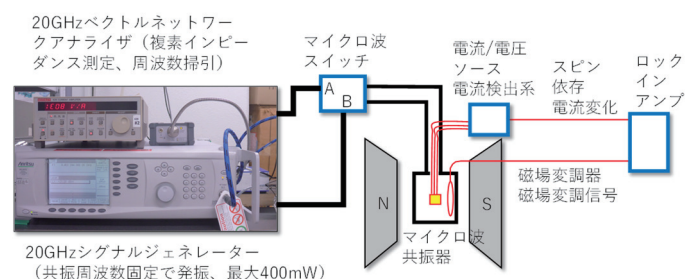


図 1 リニューアル EDMR 装置の構成。

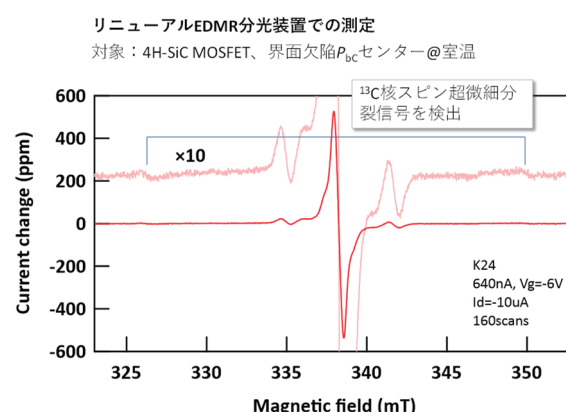


図 2 リニューアル EDMR 装置での界面欠陥「 P_{bc} センター」の ^{13}C 核スピン超微細分裂信号の検出。

【 2 】リニューアルされた EDMR 分光装置の応用 ～ SiC-MOS 界面 P_{bc} センターのエネルギー準位の決定

リニューアル EDMR 装置の立上げが完了したところで、次に、実際の応用も行ってみた。先述の「 P_{bc} センター」のエネルギー準位の計測である。

EDMR は ESR と同様に 1 電子準位（電子ス

ピン)のみに反応するので、MOS ゲート電圧をふって界面準位の荷電状態を変化させれば、未占有 ~ 1 電子占有 (この状態のみ EDMR 信号が出る) ~ 2 電子占有の 3 つの状態を観測することができるはずである。MOSFET のゲートスタックと同一構造をもつ MOS キャパシタ試料で電気容量-MOS ゲート電圧 (CV) 評価をあらかじめ行って、MOS ゲート電圧 vs. 界面フェルミ準位の関係を明らかにしておく。次に EDMR 信号の MOS ゲート電圧依存性を測定すれば、未占有/1 電子占有のしきい値と、1 電子/2 電子占有のしきい値を実験的に求めることができる。

産業技術総合研究所の染谷満さん等によって MOS-CV 評価とフェルミ準位決定が行われ、私達の手で EDMR 信号 vs. ゲート電圧の測定が行われた。結果、図 3 のように界面欠陥 P_{bc} センターの準位が求められた。(+/0)準位 (未占有/1 電子占有のしきい値) は価電子帯端 E_v から $E_v+0.6\text{eV}$ 、(0/-1)準位 (1 電子/2 電子占有のしきい値) は $E_v+1.2\text{eV}$ となった。このようなデータは、これまでは Si/SiO₂ 界面の有名な「 P_b センター (Si ダングリングボンド欠陥)」でのみ得られていた (同 $E_v+0.4\text{eV}$ 、 $E_v+0.8\text{eV}$ 、E. H. Poindexter *et al.*, J. Appl. Phys. **56**, 2884 (1984)等)。4H-SiC の P_{bc} センターを使って、ワイドギャップ半導体では初めてシリコン P_b センター並みの情報を求めることができた。この結果は前述の染谷氏によって学術誌に投稿されている。

なお界面準位の実験値が初めて出てきたので、共同研究者の東工大・松下雄一郎グループにエネルギー準位の計算精度が高い第一原理計算 (HSE06 汎関数計算) を行ってもらった。結果、(0/-1)準位は $E_v+1.2\text{eV}$ と正確に計算されたが、(+/0)準位は $E_v+0.0\text{eV}$ となって実験値と大きく合わない結果になった。HSE06 汎関数計算はバルク計算では高い定量性が得られるものの、界面計算ではまだ未知の誤差ファクターがあることが分かった。これは第一原理計算の課題として、東工大で引き続き詳しく解析される予定である。

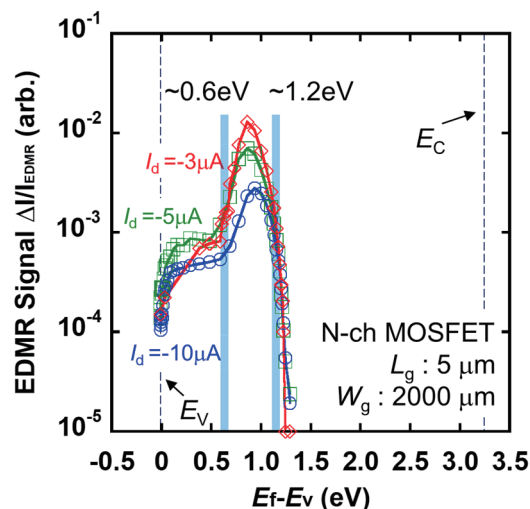


図 3 4H-SiC MOS 界面欠陥「 P_{bc} センター」のエネルギー準位の決定。横軸の $E_f - E_v$ は界面フェルミ準位。2 つのエネルギー準位 $E_v+0.6\text{eV}$ 、 $E_v+1.2\text{eV}$ が実験的に求められた。(M. Sometani *et al.*, to be submitted)

<学会発表>

国内会議

1. 梅田享英「SiC 中点欠陥および MOS 界面欠陥とデバイスへの影響」ワイドギャップ半導体学会第 9 回研究会、金沢市、2022.12.14-15 (招待講演)
2. 染谷満、西谷侑将、近藤蓮、猪鼻伶、曾弘宇、平井悠久、岡本大、松下雄一郎、梅田享英「EDMR と CV 測定の組み合わせによる SiO₂/SiC 界面欠陥のエネルギーレベルの推定」先進パワー半導体分科会第 9 回講演会、福岡市、2022.12.20-21
3. 近藤蓮、染谷満、渡部平司、梅田享英「4H-SiC(11-20)面 (a 面) MOS 界面欠陥の電子スピン共鳴分光 (ESR/EDMR) 評価」第 70 回応用物理学会春季学術講演会、上智大、2023.3.15-18

蓮沼 隆

<研究成果>

CD-SEM 観察時の電子線照射により MOS デバイ스에 Damage が混入する可能性がある。ここで Damage とは主に、MOS デバイ스의ゲート酸化膜中の欠陥生成およびその欠陥への電荷捕獲、ゲート絶縁膜/半導体界面欠陥生成、および半導体基板中の欠陥生成である。電子線の非弾性散乱によって、SiO₂ 膜においては 9eV 以上、Si 基板においては 1.1eV 以上のエネルギー吸収が起これば価電子の励起、すなわち結合破断にいたる可能性があり、高エネルギーの電子線が入射する SEM 観察時の Damage 混入が懸念されるところである。本年度は電子線照射による MOS キャパシタ、MOSFET への Damage を評価した。

【 1 】 MOS キャパシタ Damage

電子線照射によるデバイス Damage を実験的に評価するため、これまで Al/SiO₂/Si MOS キャパシタの C-V 特性を評価してきた。Al、SiO₂ 膜の厚さはそれぞれ 35、20 nm である。電極サイズは 40 mm×40 mm である。電子線を電極全面においてスキャンし、 1×10^{-5} C/cm² の電荷注入を行った前後で得られた C-V 曲線を図1に示す。加速電圧は 1.0-30 kV の範囲で変化させた。加速電圧は 1.0-30 kV の範囲で変化させた。図より、電子線照射

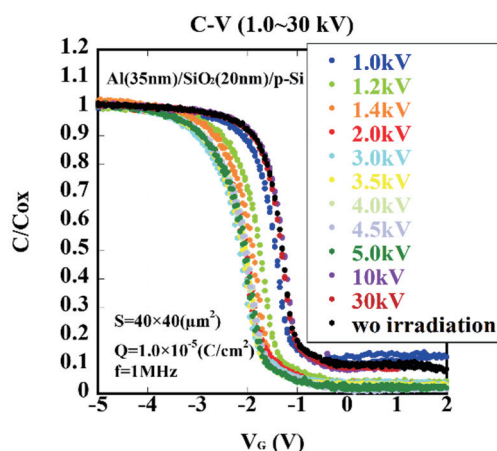


図1 電子線照射前後の C-V 曲線

後の C-V 曲線は全て負方向シフトしており、SiO₂ 膜中に正電荷が捕獲されたことがわかる。また、

曲線の傾きはほとんど変化しておらず、このケースでは界面準位形成が無視できる程度であった。さらに、図2に示すようにフラットバンド電圧シフトは加速電圧がおよそ 3 kV で最大となることもわかった。これは加速電圧が大きくなるにつれて電子の散乱断面積が減少し、電子のエネルギー損失分布がより深い箇所に移動するためである。このことは、ゲート電極上に厚さ 700 nm のレジスト膜を堆積した MOS キャパシタへの電子線照射においては Damage 量と加速電圧との関係が高電圧側にシフトすることからも明らかである (図3)。

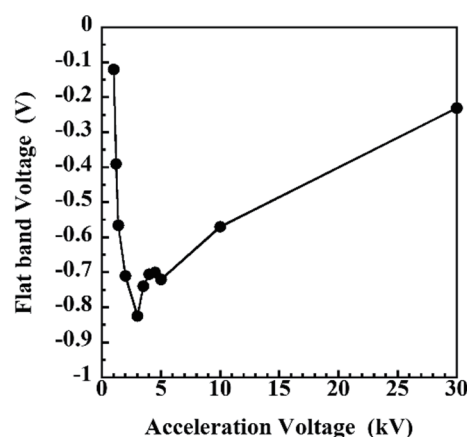
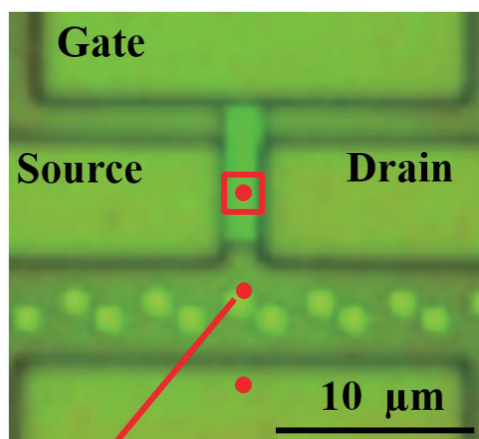


図2 フラットバンド電圧シフトの加速電圧依存性

【 2 】 MOSFET Damage

本研究では、デバイスの電子線照射点からのデバイスの深さ方向、面内方向距離依存性を評価することを目的としている。第1節で用いた MOS キャパシタは、絶縁膜が比較的厚く、絶縁膜中の捕獲電荷分布の議論に適していた。ただし電極サイズが大きく、電子線照射位置からの距離依存評価には不向きであった。ここでは絶縁膜中の捕獲電荷分布形状が無視できるほど絶縁膜厚が薄く、かつ電極サイズが十分に小さいデバイスを用いることとした。具体的にはチャネル幅、長ともに 2 mm、厚さ 3 nm の HfAlO をゲート絶縁膜とする n チャネル MOSFET を用いた。加速電圧 30 kV で、 5.0×10^{-8} C の電子線を1点に照射した。図3で、



irradiation point

図3 MOSFETの光学顕微鏡写真

赤い点で示したように、照射点を変化させ、デバイスの照射点からの面内距離を変化させた。また、デバイス上にレジスト膜を堆積させ、ダメージの深さ方向距離依存もあわせて評価した。なお、ダメージの指標として閾値電圧を用いた。図4はMOSFETのアクティブ領域の中心に電子線を照射したときの閾値電圧シフトを、デバイス上部のレジスト膜厚に対してプロットしたものである。図中、すべての場合において正方向シフトを示した。閾値電圧シフトが絶縁膜中の捕獲電荷によるものとする、この結果は膜中に負電荷が捕獲されたことを意味し、第1節でのMOSキャパシタでの結果と異なる。絶縁膜が極めて薄いことを考慮すると、この閾値電圧は界面準位や界面近傍欠陥への電荷捕獲により移動度が低下したためであると考え

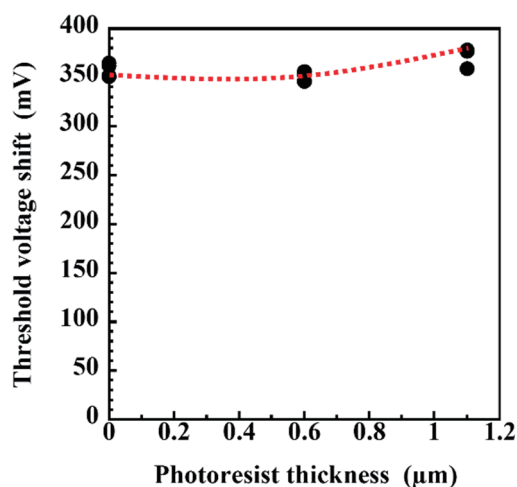


図4 閾値電圧シフトのレジスト膜厚依存性

られる。レジスト膜厚が1 mm程度以下においては閾値電圧シフト量に差は見られず、この深さでは30 kVの高加速電子のエネルギー損失分布が平坦であったためであると考えられる。一方、図5に示すように、電子線照射位置を中心から面内方向に離して照射した場合、距離に応じて閾値電圧シフトが低減し、10 mm離れるとダメージがほとんど観測されなかった。ダメージの指標として閾値電圧を用いた。今後はレジスト膜厚を増やしていくことに加え、面内距離依存をより詳細に調べていく。

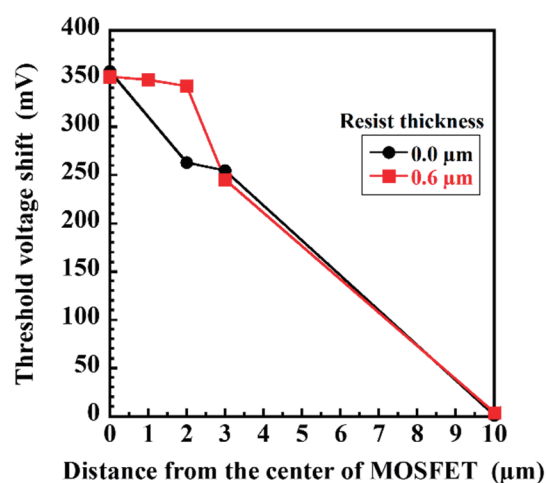


図5 閾値電圧シフトの面内距離依存性

<学会発表>

国内会議

- 第28回電子デバイス界面テクノロジー研究会 清水 凜太郎、蓮沼 隆 「電子線照射による半導体デバイスダメージに関する研究」(Poster)

奥村宏典

<研究成果>

高い放射線環境下で長期動作可能な小型検出器ができれば、修理や交換が難しい環境、つまり、人工衛星搭載用撮像素子や原子炉廃炉ロボット用撮像素子、高強度ビーム実験下における粒子飛跡検出器や、放射線治療などへの応用が期待できる。150 μm 厚の Si 放射線検出器に 7 MGy の陽子線を照射した場合、生成される結晶欠陥により特性が徐々に劣化し、1 粒子を検出するのに必要な逆バイアスが 600 V を超えてくる。7 MGy のエネルギー損失量(TID)は、福島第一原子力発電所原子炉の压力容器内 10 か月分に相当する。高い積算線量下でも優れた検出感度を長期間持続できる半導体素子を実現出来れば、原子力炉内における作業効率の向上に繋がる。

半導体材料に放射線を照射すると、構成原子が周期的な結晶位置からはじき出され、点欠陥を生成する。点欠陥は、電子または正孔の補償による電流低下や熱エネルギーにより生じる暗電流増大を引き起こし、低 S/N 比化による検出感度および位置分解能低下をもたらす。Si に代わる新たな半導体材料を用いることで、はじきだし損傷の低減が期待できる。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(Ga_2O_3)、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。中でも GaN は、Si と比べて、強い原子間結合によるはじきだし損傷の低減だけでなく、大きいキャリア移動度による高速応答性、大きい原子密度による高い放射線検出効率が期待できる (表 1)。

高エネルギーの放射線に対する電荷収率効率を増大させるには、ショットキー障壁ダイオード

(SBD)と比べて、より大きい空乏層幅が得られる PN ダイオードが好ましい。導電性 GaN 基板上の低不純物濃度 GaN 層を用いることで、放射線検出効率の更なる向上が期待できる。縦型 GaN PiN ダイオードを用いた放射線検出の報告はこれまでにない。

【 1 】放射線損傷のリアルタイム測定装置

我々は、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター(CYRIC)にて、n型GaN SBDに陽子線(70 MeV、NIEL: 1×10^{16} MeV $\text{n}_{\text{eq}}/\text{cm}^2$)を照射しながら電流-電圧(I - V)特性評価を行ってきた。逆バイアスをかけながら積算線量に対する特性劣化の時間推移を調べるため、図1に示すシステム

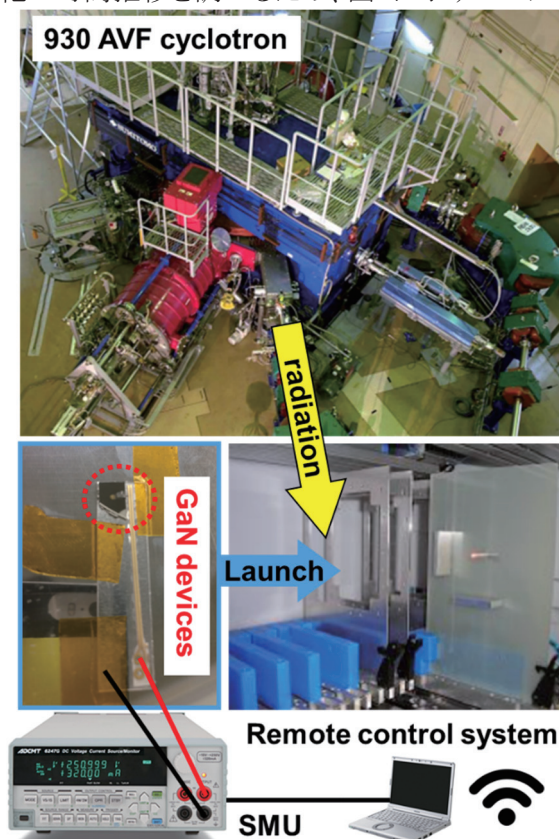


図1: 縦型GaN PiNダイオードの試料構造

	Bandgap energy (eV)	Critical electric field (MV/cm)	Mean excitation	Density (g/cm^3)	Normalized number of e-h pairs to Si	Lattice constant (nm)	Ionizing dose (MGy J/kg)	Energy loss* (J/cm^2)
Si	1.1	0.3	3.6	2.33	1	0.543	6.0	140
CIGS	1.2	-	3.0	5.7	2.93	0.560	4.4	255
SiC	3.2	3.0	7.8	3.21	0.64	0.307	6.3	203
GaN	3.4	3.3	8.9	6.15	1.07	0.320	5.2	320
Ga_2O_3	4.8	8	12	6.44	0.83	0.300	5.3	344
Diamond	5.5	5.6	12	3.50	0.45	0.357	6.9	241
AlN	6.1	12	15	3.26	0.33	0.311	6.2	203

表1: 各種半導体の物性値、電子正孔対生成数およびエネルギー損失

を独自に構築した。ビームサイズ3 mm程度の陽子線を、ホルダに固定された試料にS時にスキャンしながら照射する。試料は、ケーブルを経て、別室にあるSMUとPCに接続されており、 I - V 特性を遠隔からモニタできる。本システムを用いてn型GaN SBDの特性を調べたところ、図2に示すように、1 MGy程度までは大きな特性の劣化がなく、その後、徐々に特性が劣化した。Ga空孔のような電子を補償する点欠陥が高密度で形成されたと考えられる。

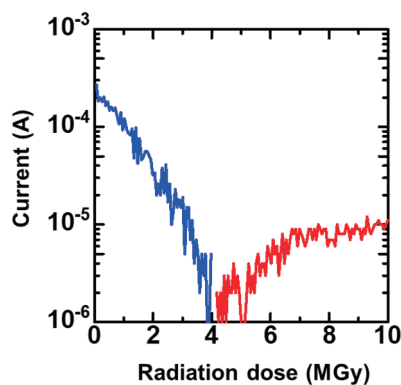


図2: Reverse current of n-GaN SBD at reverse bias of 20 V during 70 MeV proton irradiation.

【 3 】 GaNシングルストリップ検出器

窒化ガリウム(GaN)は、はじき出し損傷エネルギーが大きく、電子正孔対の生成確率が高いことから、長寿命の放射線検出器用材料の一つに挙げられる。しかし、実際にGaN材料を用いた1次元検出の報告は寡少である。本研究では、GaN 縦型P-i-Nダイオード(PND)構造を用いてシングルストリップ検出器(SSD)を作製し、Xe重粒子線および α 線を照射した。

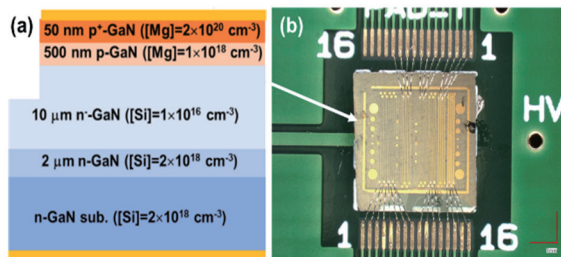


図3: Signal from an alpha particle using single strip detector with GaN PND structure.

PND構造を用いてSSDを作製した(図3a)。カソード電極として裏面にTi/Al/Ni/Au電極を蒸着し、窒素雰囲気800度1分で熱処理を行った。ライン状(幅2-60 μ m, 間隔80 μ m, 長さ3.5 mm)にメサ加工(深さ600 nm)した後、アノード電極としてNi/Au電極を蒸着し、酸素雰囲気500度10分で熱処理を行った。各ライン電極に対して、2 μ m幅を8 channel, 20 μ m幅を12 channel, 10 μ m, 40 μ m, 60 μ m 幅をそれぞれ4 channelずつ計32 channelをASD読み出し回路に接続した(図3b)。アメリカウム241 (5.48 MeV)を用いて α 線照射を行った。また、Xe重粒子線照射 (400 MeV/n, 5×10^6 particles/cm², 3.3 sec pulse cycles) をHIMACにて行った。このとき、GaN中の平均LETは6.3 MeV cm²/mgである。

逆バイアス3Vにおける α 線照射に対する20 μ m幅ライン8 channelの検出結果を図4に示す。同時刻において1 channelのみ検出できており、他のライン電極には信号が現れていない。これは、 α 線照射により電子正孔対が生成され、その電荷がバイアス印加により一つのライン電極に到達したためと考えられる。同様にXe重粒子線照射でも1 channelのみ検出できており、今回作製したGaN SSDにより、1次元検出器としての動作に成功したと言える。

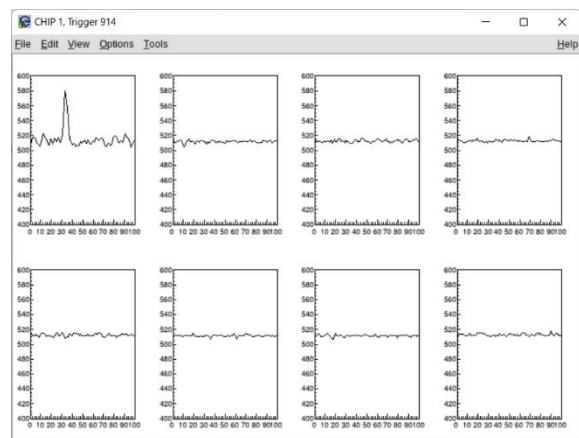


図 4: Signal from an alpha particle using single strip detector with GaN PND structure.

< 論文 >

1. J. Nishinaga, M. Togawa, M. Miyahara, K. Itabashi, H. Okumura, M. Imura, Y. Kawakami, and S. Ishizuka, "Annealing effects on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells irradiated by high-fluence proton beam" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62**, SK1014 (2023).
2. M. Imura, M. Togawa, M. Miyahara, H. Okumura, J. Nishinaga, M. Liao, and Y. Koide, " Highly tolerant diamond Schottky barrier photodiodes for deep-ultraviolet xenon excimer lamp and protons detection" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**, 167 (2022).

< 学会発表 >

国際会議

1. Hironori Okumura, Yohei Ogawara, Manabu Togawa, Masaya Miyahara, Jiro Nishinaga, Imura Masataka, Tadaaki Isobe, "Alpha-particle detectors with GaN PiN homoepitaxial layer", SSDM2021, D-1-08 (2021) (oral).

国内会議

1. 西永慈郎, "Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の放射線耐性", 第 156 回結晶工学分科会研究会、招待講演、2022 年 4 月 15 日 (口頭)
2. 外川学、藤井翔也、井村将隆、磯部忠昭、宮原正也、西永慈郎、奥村宏典, "高放射線耐性をもつ CIGS 半導体位置検出器の開発" 日本物理学会 (口頭)
3. 板橋浩介、磯部忠昭、奥村宏典、外川学、西永慈郎、藤井翔也、宮原正也, " 粒子検出器開発に向けた CIGS 半導体の放射線量耐性評価" 日本物理学会 (口頭)
4. 奥村 宏典、藤井 翔也、板橋 浩介、外川 学、宮原正也、磯部 忠昭、西永 慈郎, "GaN 一次元検出器を用いた α 線および重粒子線の検出", 第 70 回応用物理学会春季学術講演会、16a-D311-11、2023 年 3 月 16 日 (口頭)

4.2 競争的資金獲得状況（2022 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	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	11,000	
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	1,500	
武安光太郎	科学研究費 補助金	基盤研究（C）	窒素ドーピンググラフェンの酸素還元反応 活性における π 電子系のスケール効果	1,200	
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	フロー タイプ 混成電位駆動型 CO ₂ 還 元反応 システムの構築	1,000	
武安光太郎	研究助成金	世界で活躍で きる研究者戦略育 成事業	触媒・生体内の表面反応におけるエネ ルギーの形態変化・散逸構造の学理	450	
神原貴樹	共同研究	N 社	高分子固体電解質の開発	9,600	
神原貴樹	学術指導	L 社	バイオマス原料の機能性化成品化	2,000	
神原貴樹	寄付金	B 社	有機－無機ハイブリッドプラスチック の開発研究	300	
神原貴樹	研究助成金	つくば産学連携 強化プロジェクト	含フッ素ポリイミドの開発	1,000	
桑原純平	科学研究費 補助金	基盤研究（C）	可逆な Pd－C 結合を利用した自己組織 化体の構築と環状および球状共役分子 への変換	1950	
桑原純平	JST	A-STEP トライ アウト	紫外発光有機 EL の実用化に向けた電 子輸送材料の開発	450	
桑原純平	共同研究	S 社	有機 EL 用材料の開発	600	
桑原純平	研究助成金	つくば産学連携 強化プロジェクト（合わせ技フ ァンド）	励起光源としての応用を指向した紫外 発光有機 EL の開発	1,000	
笹森貴裕	NEDO	グリーンイノベ ーション基金事 業（再委託・分 担）	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	16,600	
笹森貴裕	JST	CREST [革新的 反応]	不安定アニオン種の単離と構造解析	3,000	
笹森貴裕	科学研究費 補助金	国際共同研究加 速基金（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	1,000	

森迫祥吾	科学研究費補助金	国際共同研究加速基金 (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	1,500	
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	1,900	
山本洋平	受託研究費	科学技術振興機構 CREST	自己組織化トポロジカル有機マイクロ共振器の開発	28,910	
山岸 洋	受託研究費	科学技術振興機構 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	2,500	
山岸 洋	科学研究費補助金	若手研究	イオン液滴レーザー共振器による革新的光モジュレータの開発	1,800	
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	834	
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	8,290	
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	
櫛田 創	科学研究費補助金	研究奨励費	振動光物質強結合が及ぼす分子誘電性への影響	3,000	
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	2,470	2022 年度分
近藤剛弘	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	硫化ホウ素シートを用いた新しい触媒材料群の創出	2,080	2022 年度分
近藤剛弘	JST A-STEP	研究成果最適展開支援プログラム産学共同(育成型)	水電解電極として世界最高活性を示す非金属触媒の技術革新	7,490	2022 年度分
近藤剛弘	NEDO	グリーンイノベーション基金事業/燃料アンモニアサプライチェーンの構築/アンモニア供給コストの低減/グリーンアンモニア電解合成	常温、常圧下グリーンアンモニア製造技術の開発	572	2022 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	3,600	2022 年度分(直接経費：筑波大配分額のみ)
近藤剛弘	JST CREST	未踏探索空間における革新的物質の開発	2 次元ホウ素未踏マテリアルの創製と機能開拓	9,308	2022 年度分(筑波大配分額のみ)
近藤剛弘	学術指導	企業	2 次元物質機能膜を使ったデバイス	1,090	2022 年度分
近藤剛弘	共同研究	企業	ホウ化水素シートによる持続的な水素生成システム開発	4,760	2022 年度分
近藤剛弘	共同研究	企業	室温の高圧下で高い水素吸蔵量を示す新規材料の開発	5,500	2022 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	32,200	2022 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	3,960	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	1,760	2022 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	2022 年度分
近藤剛弘	連携プログラム探索推進事業	TIA かけはし	3 次元構造を持つホウ化水素関連物質群の合成と構造解析	2,000	
近藤剛弘	連携プログラム探索推進事業	TIA かけはし	二次元ホウ素カルコゲナイド材料の水素貯蔵機能および機能性ホウ化物の探索	700	
近藤剛弘	筑波大学	つくば産学連携強化プロジェクト「筑波大学・農研機構・茨城大学 合わせ技フアンド」	高密度水素貯蔵材料としてのホウ化水素シート誘導体の合成と構造決定	1,000	
辻村清也	研究助成金	八洲環境技術振興財団	バイオ系に幅広く適用可能な酸素還元カソードの開発	1000	
辻村清也	研究助成金	池谷科学技術振興財団	自己駆動型バイオ電気化学デバイスの開発	1500	

辻村清也	共同研究	宇宙探査イノベーションハブ	微生物電気化学技術を活用した尿処理デバイス	3000	
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	300	
辻村清也	科学研究費補助金	挑戦的研究 (開拓)	地下生命圏における炭素循環研究の深化ー微生物代謝速度の定量化ー	1500	
辻村清也	科学研究費補助金	挑戦的研究 (萌芽)	カーボン系非白金酸素還元触媒のバイオ電気化学デバイスへの展開	1300	
辻村清也	科学研究費補助金	特別研究員奨励費	使い捨て紙電極を使用した微小流体デバイスでの細胞外神経伝達物質の分析	1200	
辻村清也	NEDO	先導研究プログラム	I o Tシステムを革新する酵素電池の開発	7700	
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	100	
辻村清也	学術指導		新規電気化学バイオセンサに関する研究	500	
辻村清也	共同研究		電極表面修飾による微生物 CCU の反応速度向上	2,000	
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	3,200	2022 年度分
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	2,300	2022 年度分
中村貴志	科学研究費補助金	新学術領域研究 (公募)	水素結合と配位結合を駆使した超分子的アプローチに基づく水圏機能材料の創出	1,800	2022 年度分
中村貴志	研究助成金	旭硝子財団	配位捕捉に基づく位置選択的反応を実現する環状多量体錯体の創出	6,000	2022 年～2024 年度
鍋島達弥 中村貴志 (分担)	科学研究費補助金	基盤研究 (C)	ユニークな構造をもつ大環状ジピリン錯体の合成と機能創出	1,300	2022 年度分
守友 浩	委任経理金	矢崎学術振興記念財団	温度で充電される『三次電池』の開発	2,000	継続
丹羽秀治	科学研究所補助金	基盤研究 (B)	充放電特性解明に向けたナトリウム二次電池正極活物質の複合的電子状態解析	4,000	2022 年度分
西堀英治	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))	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	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	3,800	2022-2023 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
西堀英治 (分担者)	科学研究費 補助金	学術変革研究 A (総括班)	2.5 次元物質科学の総括	1,100	2022 年 度分
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	32,900	
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	8,500	
柳原英人	科学研究費 補助金	基盤研究 (B) (分担)	バリスティックスピン伝導制御による 巨大トンネル抵抗変化の発現	1,000	
柳原英人	科学研究費 補助金	基盤研究 (B) (分担)	トンネル磁気抵抗効果の新展開：軌道 対称性効果の解明と新規量子デバイ スの創出	2,900	
羽田真毅	科学研究費 補助金	特別推進研究	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	5,500	
羽田真毅	科学研究費 補助金	基盤研究 (B)	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	2,000	
羽田真毅	科学研究費 補助金	挑戦的研究 (萌芽)	Beyond5G 時代に向けたトポロジカル・ ナノフォニクス開拓	950	
羽田真毅	科学技術振 興機構	創発的研究支援	高コヒーレンス・極短パルス電子線創 出によるナノ構造体の動的構造解析の 新展開	8,100	
羽田真毅	寄付金	公益信託分子技 術研究奨励森野 基金	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	926	
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	
上殿明良	科学研究費 補助金	基盤研究 (A) (分担)	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) (分担)	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	3,300	
上殿明良	科学研究費 補助金	基盤研究 (B) (分担)	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	600	
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	2,200	

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	20,000	
上殿明良	NEDO	NEDO	ポスト 5G 情報通信システム基盤強化研究開発事業」における「先端半導体製造技術の開発	3,569	
上殿明良	連携プログラム探索推進事業	TIA かけはし	陽電子とアトムプローブ法による半導体プロセス後工程材料の評価手法の開発	1,000	
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	3,900	
岩室憲幸 磯部高範	受託研究費	NEDO 受託研究（産総研再委託）	SiC スーパー Junction、ハイレートデバイス要素技術開発、高耐圧モジュール及び電力制御の要素技術開発	3,542	
矢野裕司	科学研究費補助金	基盤研究（B）	SiC 横型超接合パワー MOSFET によるワンチップ相補型電力変換器の開発	3,120	
磯部高範	NEDO	官民による若手研究者発掘支援事業	GaN-HEMT デバイスの高周波駆動による超小型系統連系インバータの開発	10,000	
磯部高範, 萬年智介	文部科学省（東京都立大学再委託）	科学技術試験研究委託事業	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	11,500	
磯部高範	連携プログラム探索推進事業	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II	400	
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（重量制約のある屋根向け）（軽量基板上化合物薄膜太陽電池の高効率化技術開発）」	電気的光学的欠陥解析による軽量 CIS 系太陽電池開発支援	6,500	
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	300	

櫻井岳暁	受託研究費	JST 未来社会創造事業	磁性を活用した革新的熱電材料・デバイスの開発	3,500	
佐々木正洋	研究助成金	TIA かけはし	部分窒化無酸素無炭素チタン蒸着膜の産業応用に関する調査研究	300	
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)	
松下雄一郎	科学研究費補助金	基盤研究 (A)	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	TIA かけはし	高放射線耐性半導体を用いたピクセル検出器実証に向けた調査研究	1700	

4.3 共同研究

研究者	相手先	期間	内 容	備考
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 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	
神原貴樹 桑原純平	茨城大学	2022～現在	含フッ素ポリイミドの開発に関する研究	
笹森貴裕	京都大学化学研究所	2021～	ペロブスカイト太陽電池の研究	
笹森貴裕	ドレスデン大学 (ドイツ)	2021～	リンおよびケイ素を含む電子受容分子の研究	
笹森貴裕	京都大学	2020～	電子移動反応に関する研究	
笹森貴裕	茨城大学	2020～	励起子制御に立脚した有機ラジカル青色発光体の開発研究	
笹森貴裕	ボン大学 (ドイツ)	2014～	リンおよび硫黄ラジカルバッテリーの開発研究	
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 dendrimer 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	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	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	産業技術総合研究所	2022～現在	液滴レーザーの外場応答	
山本洋平	京都大学	2022～現在	TADF 分子の光機能	
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	炭素ドーピング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	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	岡山大学	2015～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	微生物燃料電池を活用した廃水処理に関する研究	
辻村清也	グルノーブル・アルプ大 (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	
中村貴志	Lincoln 大学 (英国)	2022～現在	大環状錯体の分子認識に関する研究	
鍋島達弥	Nanoview 株式会社	2016～現在	機能性色素材料の開発	
鍋島達弥	Nanoview 株式会社	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	2020～	ペロブスカイト型太陽電池	
守友 浩	上海交通大学	2020～	ペロブスカイト型太陽電池	
守友 浩	SPRING-8	2020～	強相関化合物	
守友 浩	JASRI	2016～	X 線マイクロビームの利用	
守友 浩	東京海洋大学	2020～	三次電池の開発	
丹羽秀治	高エネルギー加速器研究機構	2020～	EXAFS	
丹羽秀治	産業技術総合研究所	2016～	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～	同上	
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	桂林電子科技大学 (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	2014～現在	金属錯体の機能と構造相関	
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	九州大学	2020～現在	グラフェンインタカレーションその場観察	

西堀英治	東京工芸大学	2022～現在	グラフェンインタカレーションその場観察	
西堀英治	大阪大学	2022～現在	グラフェンインタカレーションその場観察	
西堀英治	東京大学	2022～現在	2.5 次元物質デバイスの構造評価	
西堀英治	東京大学	2022～現在	2.5 次元物質デバイスの構造評価	
西堀英治	東京都立大学	2022～現在	TMD 薄膜デバイスの構造評価	
都倉康弘	NTT 物性科学基礎研究所	2014～現在	バリアブルレンジホッピング伝導の研究	
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	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	
柳原英人	物質・材料研究機構	2016～現在	スピントロニクス材料開発	
柳原英人	物質・材料研究機構	2016～現在	スピントロニクス材料開発	
柳原英人	東京大学	2020～現在	XMCD 測定	
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	ハイドープナノ粒子の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	University of Toronto	2018～現在	時間分解電子線回折法を用いたスピントロスオーバー物質の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	University of Surrey	2020～現在	カーボンナノチューブのダイナミクス計測	
羽田真毅	University of Rennes 1	2022～現在	カーボンナノチューブと窒化ホウ素ナノチューブの界面におけるエネルギー輸送計測	
上殿明良	ニューフレアテクノロジー	2018～現在	次世代先端薄膜技術に関する研究	
上殿明良	東京エレクトロン	2020～現在	半導体前工程材料に関する研究	
上殿明良	Interuniversity Microelectronics Centre	2021～現在	半導体後工程材料に関する研究	
上殿明良	Institute of High Pressure Physics - High Pressure Scientific Research	2021.05～現在	高圧物理学に関する研究	
上殿明良	物質・材料研究機構	2021～現在	陽電子とアトムプローブ法による半導体プロセス後工程材料の評価手法の開発	
岩室憲幸 磯部高範	富士電機株式会社	2022.04～2025.03	富士電機パワーエレクトロニクス特別共同研究事業	
岩室憲幸	東芝デバイス&ストレージ(株)	2022.04～2023.03	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	
岩室憲幸	東芝デバイス&ストレージ(株)	2022.04～2023.03	AC ストレス印加による SiC パワー MOSFET のしきい値電圧変動とメカニズム解析	
岩室憲幸 磯部高範	Tsukuba Power Electronics Constellation (TPEC)	2021.04.01 2022.03.31	～ SBD 内蔵 MOSFET の評価, Z ソースインバーター開発など	
岩室憲幸	三菱重工(株)	2022.02.27 2023.10.31	～ 半導体内部構造を考慮した短絡挙動解析技術に関する研究	
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	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	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	
梅田享英	産業技術総合研究所	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	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	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	総合研究大学院大学	2022～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
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				
近藤剛弘	筑波大学	現在	CO ₂ からのメタノール合成過程の解明	
神原貴樹 桑原純平	丸本一弘	2020～現在	有機無機スピニエレクトロニクス 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ニエレクト ロニクス開発拠点	
笹森貴裕	丸本一弘	2021～現在	ペロブスカイト太陽電池の研究	
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 ープ炭素触媒、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	白金代替窒素ドープ炭素触媒、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	
守友 浩	伊藤良一	2022～	エネルギーハーベスト	
西堀英治	近藤剛弘	2015～現在	ボロン新材料の構造評価に関する研究	
西堀英治	羽田真毅	2021～現在	TADF 物質の単結晶構造解析	
磯部高範	電子・物理工学	2017～現在	高周波磁場発生装置の開発	
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）	
羽田真毅	西堀英治	2020～現在	熱活性遅延蛍光物質の超高速構造ダイナミクス計測	
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	
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	
奥村宏典		2020～現在	P 型酸化物半導体膜の作製	
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	陳愷欣 (外国人研究生)	中国	2022 年 04 月～2023 年 03 月	
神原貴樹	熊天雅 (外国人研究生)	中国	2022 年 04 月～2023 年 03 月	
神原貴樹	蔡天翊 (外国人研究生)	中国	2022 年 10 月～2023 年 03 月	
笹森貴裕	王峻康 (外国人研究生)	中国	2021 年 10 月～2023 年 03 月	
山本洋平	Firda Apriyani (M2 (ITB))	インドネシア	2022 年 10 月～2022 年 12 月	Campus Asia 6

山本洋平	Kun Li (外国人研究生)	中国	2022 年 10 月～2023 年 03 月	
山本洋平	野口俊一郎 (B3)	日本	2022 年 05 月～2023 年 02 月	先導的研究 プログラム
山本洋平	竹山日南子 (B3)	日本	2022 年 05 月～2023 年 02 月	先導的研究 プログラム
山本洋平	Dr. Ankit Kumar (Leibniz Institute for Photonic Technolog、博 士課程研究員)	ドイツ	2022 年 12 月～2023 年 01 月	共同研究
山本洋平	Dr. Jer-Shing Huang (Principal Investigator, Leibniz Institute for Photonic Technology、Jena 大学教授)	ドイツ	2022 年 12 月～2022 年 12 月	共同研究
近藤剛弘	松山英治 (研究生)	日本	2021 年 04 月～2022 年 3 月	共同研究
辻村清也	Jialei Lu (外国人研究生)	中国	2022 年 10 月～2023 年 03 月	
辻村清也	Raihan Muhanmad (外国人研究生)	インドネシア	2022 年 10 月～2022 年 12 月	
中村貴志	陳暄友 (外国人研究生)		2022 年 04 月～2023 年 03 月	
中村貴志	Nadiia Varzhel (外国人研究生)		2022 年 10 月～2023 年 03 月	
岩室憲幸	HSU FENG CHI (特別聴講生・M1)	台湾	2022 年 10 月～2023 年 02 月	
櫻井岳暁	Meng Yue (外国人受託研究員)	中国	2022 年 10 月～2023 年 11 月	
櫻井岳暁	Fabien Pineau (TSSP 交流学生)	フランス	2022 年 04 月～2022 年 08 月	
櫻井岳暁	Mekan Toyjanov (外国人受託研究員)	トルクメニス タン	2023 年 01 月～2023 年 03 月	

4.5 受賞

受賞者	賞	受賞理由	受賞年月 日	備考
武安光太郎	日本物理学会 若手奨励賞	表面反応におけるエネルギーの流れと制御因子の研究	2023.03.15	

林田健志	第 49 回炭素材料学会学生優秀口頭発表賞	窒素ドーピングカーボン触媒の酸素還元活性と pH 依存性	2022.12.08	
本間海斗	表面・界面スペクトロスコピー2022 ステューデントプライズ	疎水性効果とプロトン伝導の両立による窒素ドーピンググラフェン酸素還元反応触媒の活性向上	2022.12.10	
岩森涼太	第 12 回化学フェスタ 2022 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	2022.10.18	
飯田智希	第 12 回化学フェスタ 2022 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	2022.10.18	
佐藤亮太	数理物質研究群長表彰	C-H 結合活性化を経る位置選択的なマルチアリアル化アセン誘導体の合成手法の確立	2023.03.24	
山本洋平	2022 年度 日本化学会学術賞	有機・高分子マイクロ構造体の精密設計と光・レーザー機能発現	2022.12.21	
山岸 洋	第 17 回 PCCP Prize	Chemically Functional Optical Resonators and Lasers Made by the Self-assembly of Organic Materials	2023.03.17	
井原悠太	レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトリクス」, 優秀ポスター賞	決定木モデルを用いた蒸気拡散の主要因子決定と予測モデルの構築	2022.12.16	
中山颯大	レーザー学会第 572 回研究会「有機コヒーレントフォトリクス」, 優秀ポスター賞	自己組織化ねじれ双極マイクロ球体を形成するキラルポリマーの合成と基礎研究	2022.12.16	
前島賢太郎	The 13th International Symposium of Advanced Energy Science (第 13 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム), Best Student Poster Award	Abrupt vapor release from porous molecular crystal with visible light	2022.09.06	
丹治憲治	修士論文優秀発表賞	有機光共振器の高性能化と揮発性有機物質の高感度センシング	2023.02.17	
加藤雅都	筑波大学校友会賞		2023.03.24.	
三輪俊介	応用理工学類 主専攻表彰(学生優秀賞)		2023.03.24.	
野口俊一郎	2022 年度 ARE 研究発表会 優秀賞	共役高分子からなるパッチ状コロイドのボトムアップ構築と形成メカニズムの解明	2023.01.16.	

竹山日南子	2022 年度 ARE 研究発表 会 優秀賞	有機液滴レーザーのサイズ制御	2023.01.16	
近藤剛弘	日本ホウ素・ホウ化物研 究会 学術賞	ホウ素・ホウ化物の科学と技術の発展 に対する多大の功績	2023.02.11	
Linghui Li	IUVSTA-Elsevier Student award	THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22 におい て優れた講演を行った	2022.09.15	指導学生
Hikari Yoshioka	IUVSTA-Elsevier Student award	THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22 におい て優れた講演を行った	2022.09.15	指導学生
近藤剛弘	公益社団法人日本表面真 空学会 フェロー	新規ホウ素含有二次元物質の生成と 機能の開拓	2022.05.21	
辻村清也	日本ポーラログラフ学会 志方メダル	電気化学バイオデバイスの高機能化 に向けた材料開発	2022.11.10	
辻村清也	2022 Best Faculty Member	研究	2023.02.20	
中村貴志	令和 4 年度 科学技術分 野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞	機能性ユニットを精密配置した大環 状分子に関する研究	2022.04.20	
中村貴志	筑波大学 若手教員特別 奨励賞		2022.06.07	
中村貴志	ACCC8 2022 Best Poster Award	Hexapap: A Uniquely-Shaped Macrocyclic Possessing Inwardly Assembled Metal Coordination Sites	2022.08.11	
鍋島達弥	第 9 回 基礎有機化学会 賞	特異的分子構造の精密制御と協同的 機能の創出	2022.09.22	
鍋島達弥	The 8th Kim Yong Hae Lecture at KAIST	Design and Synthesis of Molecular and Supramolecular Systems with Cooperative Functions	2023.03.29	
前田和弥	AsCA2022 ポスター賞	優秀なポスター発表を行った	2022.11.02	
齋田友梨	EBARA Student Prize	IVC22 において優秀な発表を行った ため	2022.09.27	
上殿明良	ISSM 2022 Best Paper	International Symposium on Semiconductor Manufacturing 2022 にお ける受賞	2022.12	

上殿明良	ISSM 2022 Best Paper	International Symposium on Semiconductor Manufacturing 2022 における受賞	2022.12	
黄 成	IPEC 2022 Second Prize Paper Award	IPEC2022 発表論文”Current Ripple Reduction with Enhanced ZVS Operation Based on Off-time Discrete Control for DCM Inverters to Achieve High Efficiency”	2021.08.03	
北村雄大	TPEC 奨励賞	SiC デバイスの耐量向上	2022.03.17	

4.6 学会活動・各種委員など

氏名	役職など	組織	任期	備考
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・eJSSNT 編集委員	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	常任理事	ケイ素化学協会	2022.10～現在	
笹森貴裕	理事	基礎有機化学会	2022.10～現在	
笹森貴裕	代表正会員	日本化学会関東支部	2021.10～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	トータルバイオメティクス研究会企画幹事	応用物理学会	2020～現在	
山岸洋	Section Editor	Optik, Elsevier	2023～2025	

近藤剛弘	次世代エネルギーシステム タスクフォース委員	筑協「つくば3Eフォーラム」 委員会	2022.06～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	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	Topical Editor	Molecules, MDPI	2020.10～現在	
近藤剛弘	35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2022) Program Committee Members	日本応用物理学会	2022.04 ~ 2022.12	
辻村清也	電気化学会関東支部監事	電気化学会	2022.02～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	理事	日本ポーラログラフ学会	2022.02～	
辻村清也	客員研究員	産業技術総合研究所	2017.04～現在	
辻村清也	運営委員	TIA-EXA	2017.11～現在	
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 ~ 2022.06	
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 ~ 2022.09	

鍋島達弥	幹事	有機合成化学協会関東支部	2016～現在	
鍋島達弥	客員教授	東京理科大学薬学部	2021～現在	
鍋島達弥	非常勤講師	東京理科大学理学部	2021～現在	
鍋島達弥	客員研究員	産業技術総合研究所	2021～現在	
守友 浩	茨城県中性子ビームライン 運営委員	茨城県	2020～2023	
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	会長	SPring-8 ユーザー協団体	2022.04 ～ 2024.03	
西堀英治	校長	SPring-8 秋の学校	2022.04 ～ 2024.03	
西堀英治	委員	放射光学会データ構造化委員 会	2022.05 ～ 2023.03	
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	2014.05.01 ～ 2023.03.31	
初貝安弘	Member of Editorial Board	Progress of Theoretical and Experimental Physics	2013～現在	
初貝安弘	Member of Editorial Board	Scientific Reports	2022～現在	
柳原英人	国際担当理事	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	2023.09	
羽田真毅	特定准教授	東京工業大学	2024. 03	
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 ISPSD2023 論文委員会委員	パワー半導体国際学会 ISPSD2023 組織委員会	2022.04 ～ 2023.03	
岩室憲幸	IEEE Power Devices and ICs Committee	IEEE Electron Device Society	2015.10～現在	
岩室憲幸	IEDM2022 Power Device Systems sub-committee member	IEEE IEDM2022	2022.04 ～ 2023.03	
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	委員長	電気学会産業応用部門大会論文委員会	2021.09 2022.12	～	
磯部高範	1号委員	電気学会自動車技術委員会	2017.04 2023.03	～	
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	Associate Editor	IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics	2021.12～現在		
磯部高範	副委員長	IPEC2022 論文委員会	2019.12～現在		
矢野裕司	編集委員	APEX/JJAP Editorial Board	2021.04～現在		
矢野裕司	幹事	応用物理学会先進パワー半導体分科会	2020.04～現在		
矢野裕司	Member	ICSCRM 2022 Technical Program Committee	2021.12 2022.10	～	
矢野裕司	Member	ICSCRM 2023 Technical Program Committee	2022.10～現在		
矢野裕司	Member	ICSCRM International Steering Committee	2022.09～現在		
矢野裕司	JJAP Special Issues Editors	SSDM 2022 Program Committee	2022.01～現在		
矢野裕司	JJAP Special Issues Editors	SSDM 2023 Program Committee	2022.10～現在		
矢野裕司	Member	EDTM 2023 Technical Program Committee	2022.07 2023.03	～	
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	2013.04～現在		
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	～	
櫻井岳暁	委員	光産業技術振興協会 光技術動向調査委員会	2022.04～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	～	

4.7 新聞報道・特記事項他

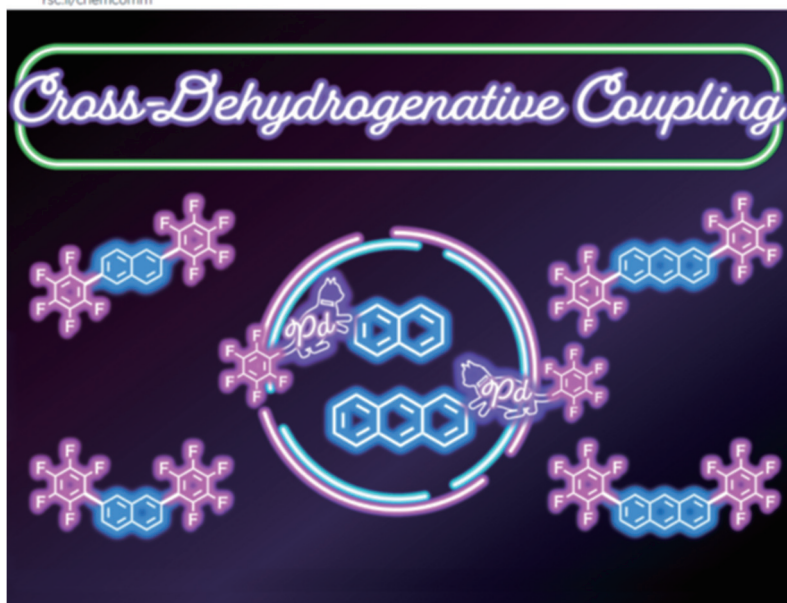
日 付	新聞・雑誌名	報道内容	備考
2022.11.14	Chem Comm 誌	裏表紙に採択 (神原貴樹、桑原純平)	①
2022.08.05	筑波大学プレス リリース	お椀型多面体マイクロ単結晶の均一かつ精密な成長制御に成功 (山本洋平、山岸洋)	
2022.08.05	日本経済新聞電 子版	筑波大と関西学院大、お椀型多面体マイクロ単結晶の均一かつ精密な成長制御に成功 https://www.nikkei.com/article/DGXZRSP637795_V00C22A8000000/?au=0 (山本洋平)	Web 版 の み
2022.08.05	OPTRONICS ONLINE	筑波大ら、お椀型多面体マイクロ単結晶を成長制御 https://optronics-media.com/news/20220805/78172/ (山本洋平)	Web 版 の み
2022.08.10	筑波大学ポッド キャスト	「研究室サイドストーリー」 #013 ミクロの器ができました！形も作り方も珍しい結晶をご覧ください／ (山本洋平)	
2022.09.02	Chem-Station	分子集合の力でマイクロスケールの器をつくる (山本洋平)	
2023.02.04	筑波大学プレス リリース	液体でできた微小なレーザー光源の開発に成功～大気中で安定かつ気流で形状を制御可能～ (山本洋平)	
2023.03.02	日本経済新聞	東北大・筑波大・JST など、マイクロメートルサイズの微小な粉状結晶の電子構造測定に成功 (近藤剛弘)	②
2022.06.10	日本経済新聞	原子の動き「コマ撮り」 東工大などが卓上型装置 https://www.nikkei.com/article/DGXZQOUC0926S0Z00C22A6000000/ (羽田真毅)	Web 版 の み
2022.06.10	日本経済産業新 聞	原子の動き「コマ撮り」 (羽田真毅)	③
2022.09.15	J. Phys. Chem. A 誌	Supplemental Cover に採択 (羽田真毅)	④

① 神原貴樹、桑原純平

Volume 58
Number 82
21 October 2022
Pages 11465–11598

ChemComm

Chemical Communications
rsc.li/chemcomm



ISSN 1359-7345



ROYAL SOCIETY
OF CHEMISTRY

COMMUNICATION

Takaki Kanbara, Junpei Kuwabara et al.
Unique regioselectivity of the Pd-catalysed
cross-dehydrogenative coupling reaction of simple
polyaromatic hydrocarbons with polyfluoroarenes

東北大・筑波大・JSTなど、マイクロメートルサイズの微小な粉状結晶の電子構造測定に成功

2023年3月2日 13:30



発表日:2023年03月02日

マイクロメートルサイズの微小な粉状結晶の電子構造測定に初めて成功

ー次世代半導体開発や微粒子の物性解明のブレークスルーにー

【発表のポイント】

- 高輝度放射光（注1）を用いて層状半導体である菱面体硫化ホウ素（以下、r-BS）（注2）の微小粉状結晶における電子バンドのピンポイント計測に成功し、「粉状材料の測定は困難」という常識を覆した。
- r-BSが異方的有効質量（注3）を持つp型半導体（注4）であることを明らかにし、新たなエレクトロニクスデバイス開発への道を拓いた。
- 本手法は広範な粉状材料にも適用可能で、電子計測による材料研究の対象を飛躍的に拡大する。

【概要】

近年、高輝度放射光を用いた電子状態（注5）の観測により、高温超伝導体やトポロジカル絶縁体などに代表される量子材料における物性解明が大きく進展しています。一方、これまで電子状態の観測対象は大面積の試料（大型単結晶など）に限られるという問題があり、様々な材料の物性研究における障害となっていました。

東北大学、筑波大学、物質・材料研究機構、高エネルギー加速器研究機構、量子科学技術研究開発機構、東京工業大学の共同研究グループは、マイクロメートル（ μm ）サイズに集光された放射光を用いて、これまで困難とされてきた微小な粉状結晶における電子状態の直接観測に世界で初めて成功しました。具体的には、近年発見され2次元材料としての応用が期待されている層状半導体であるr-BSの微小粉状結晶に μm 程度に集光された紫外線をピンポイントで照射して、放出された電子のエネルギー状態を新たに開発したマイクロ集光角度分解光電子分光（注6）（マイクロARPES（注7））装置を用いて精密に観測しました。その結果、r-BSが異方的な有効質量を持つp型半導体であることを突き止めました。今回の成果は、r-BSを用いたエレクトロニクスデバイスの開発に貢献するだけでなく、これまで計測が困難だった様々な粉状材料や微粒子における物性研究へのブレークスルーとなります。

本研究結果は、アメリカ化学会発行の学術雑誌 Nano Lettersの2023年2月28日号で公開されました。

③羽田真毅



原子の動き「コマ撮り」

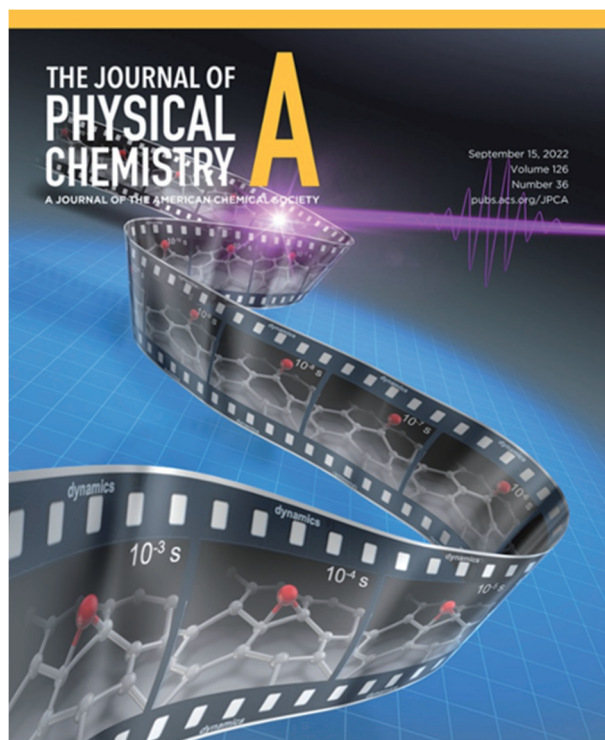
東京工業大学や筑波大学などの研究チームは原子の「く」短い時間内の動きを「コマ撮り」のように観測できる卓上サイズの装置を開発した。シリコンの結晶に光を当てたときに生じる、50 μ s（ μ sは1000兆分の1）秒以下の結晶構造の変化を捉えることができた。こうした測定には大型の加速器が必要だったが、研究室に収まるサイズに小型化できる。将来の光集積回路の材料開発などに役立つ。信号処理を光が担うメモリやスイッチの材料内では、100 μ s以下といったきわめて短い時間で原子レベルの変化が起きると考えられている。こうした速さで動く原子を簡単に解析できる装置があれば、デバイス

開発した装置は大型の加速器を使わずに高速で動く原子を観測できる—腰原伸也・東工大教授提供

東工大が小型装置、材料開発に

開発した装置は3 μ m四方のスペースに置ける卓上サイズで、大学などの研究室でも利用しやすい。これまでは原子の動きを観測するには高エネルギーの電子線を照射する手法が一般的だったが、大型の加速器が必要だった。サンプルがダメージを受けて1回の測定で壊れてしまったりする問題があった。今回は10 μ m以下の低いエネルギーで電子線を加速させる方式を採用した。加速器を小型化できることに加え、測定時にサンプルに与えるダメージが少なく、何回も測定できる。さらに、こうした小型装置では従来実現が難しかったパルス幅が100 μ sを切るパルス電子線を発生させる技術も開発した。半導体集積回路や光集積回路の最も基本的な材料である単結晶シリコンで性能を確かめた。シミュレーションで予想された通り、結晶に光を当てたときに50 μ s以下の時間内に生じる結晶構造の変化を観測できた。研究チームの腰原伸也・東工大教授は「高速で動作する光スイッチの開発などに役立てるため、より短いパルス幅で測定する技術を確認したい」と話す。（遠藤智之）

④羽田真毅



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

www.acs.org

2022 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)

2022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/>