



2023年報

TREMS

TSUKUBA RESEARCH CENTER FOR ENERGY MATERIALS SCIENCE

ANNUAL REPORT
2023

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。2017 年の設立時には、「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、「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 部門を設置しました。2020 年からのコロナ禍など社会情勢の急激な変革がありました。その間に“つくばスマートシティ構想”が立ち上がるなど TREMS を取り巻く環境も変化しました。TREMS はつくばスマートシティ構想を支えるスマートエネルギーソースの基盤研究を推進することを目的とし 2023 年 4 月 1 日に改組を行いました。筑波大で培ってきた独創性の高い物質科学を 3 つの柱となるデバイス部門とし、それらを支え、新分野の創成への人材・研究成果の循環を目指す 3 つの基盤的部門を設置し、スマートエネルギー分野における連携拠点の核となることを目指します。

2023 年度の活動として特筆すべきことの一つは、センターのメンバーが提案した学術センター形成事業が採択されたことです。センターのメンバーが機構長を務める「有機無機スピンスイエンシス研究機構」が 2024 年度より立ち上がる予定です。この機構では、企業や研究所による物質・材料・デバイス・装置の社会実装を目指します。2022 年度に立ち上がった、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」とともに今後の活動が期待されます。「ゼロ CO₂ エミッション機能性材料開発研究センター」とは、つくば会議 2023 において合同セッションを開催しました。国際連携では、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。2022 年度までセンターメンバーが世話人教員を務めたオーフス大学とのユニット招致が 2024 年度から再開されることになりました。また、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. 設置の趣旨と沿革

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 ロゴマーク	4

2. 組織

2.1 構成員	5
2.2 委員会	6
2.3 学内委員等	6
2.4 組織図	7
2.5 部門	8
2.6 WEB	13
2.7 所在地	13

3. センター活動報告

3.1 運営協議会等	14
3.2 TREMS セミナー、シンポジウム等開催記録	14
3.3 実績報告	20
3.4 TREMS が関わるその他の活動	22

4. 研究活動報告

4.1 (1) エネルギーハーベスト部門	23
(2) 光エネルギー変換部門	37
(3) 電気エネルギー制御部門	63
(4) マテリアル分子設計部門	80
(5) サブナノ領域評価部門	102
(6) 基礎融合グループ部門	123
4.2 競争的資金獲得状況	145
4.3 共同研究	152
4.4 研究生等の受入れ	162
4.5 受賞	163
4.6 学会活動・各種委員等	167
4.7 新聞報道・特記事項他	173

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 年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
2024年 1月 1日 連携融合リサーチグループに1名を新たに採用

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 西堀英治 教授 (数理物質系、物理学域)

エネルギーハーベスト部門

守友 浩	教授	(数理物質系、物理学域、部門長)
二瓶雅之	教授	(数理物質系、化学域)
柳原英人	教授	(数理物質系、理工学域)
辻村清也	准教授	(数理物質系、物質工学域)
丹羽秀治	助教	(数理物質系、物理学域)

光エネルギー変換部門

末益 崇	教授	(数理物質系、理工学域、部門長)
櫻井岳暁	教授	(数理物質系、理工学域)
所 裕子	教授	(数理物質系、物質工学域)
梅田享英	准教授	(数理物質系、理工学域)
都甲 薫	准教授	(数理物質系、理工学域)

電気エネルギー制御部門

岩室憲幸	教授	(数理物質系、理工学域、部門長)
磯部高範	准教授	(数理物質系、理工学域)
蓮沼 隆	准教授	(数理物質系、理工学域)
矢野裕司	准教授	(数理物質系、理工学域)
奥村宏典	助教	(数理物質系、理工学域)

マテリアル分子設計部門

笹森貴裕	教授	(数理物質系、化学域、部門長)
大谷 実	教授	(計算機科学研究センター、数理物質系、物理学域)
岡田 晋	教授	(数理物質系、物理学域)
近藤剛弘	教授	(数理物質系、物質工学域)
石塚智也	准教授	(数理物質系、化学域)

サブナノ領域評価部門

西堀英治	教授	(数理物質系、物理学域、センター長、部門長)
上殿明良	教授	(数理物質系、理工学域)
丸本一弘	教授	(数理物質系、物質工学域)
羽田真毅	准教授	(数理物質系、理工学域)
笠井秀隆	助教	(数理物質系、物理学域)

基礎融合グループ部門

山本洋平	教授	(数理物質系、物質工学域、部門長)
桑原純平	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)
中村貴志	助教	(数理物質系、化学域)

連携融合リサーチグループ

神原貴樹	教授	(数理物質系、物質工学域)
初貝安弘	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)
佐々木正洋	教授	(数理物質系、理工学域)
石田政義	教授	(システム情報系、エネルギー・環境学域)
福田直也	教授	(生命環境系、農学域)
正田浩一朗	助教	(数理物質系、化学域)

客員教員	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	(高輝度光科学研究センター))
	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)
	Brian Yulianto	客員教授	(バンドン工科大学)
	守屋 剛	客員教授	(東京エレクトロン株式会社)
客員研究員	新井正男		(物質・材料研究機構)
特命教授	鍋島達弥		
事務職員	太田啓一		(主任)
	森本愛		(事務補佐員)

2.2 委員会

TREMS 運営委員会

西堀英治 (センター長、部門長、)	守友 浩 (部門長)
末益 崇 (部門長)	岩室憲幸 (部門長、融合研究企画調整室長)
笹森貴裕 (部門長)	山本洋平 (部門長)

TREMS 運営協議会

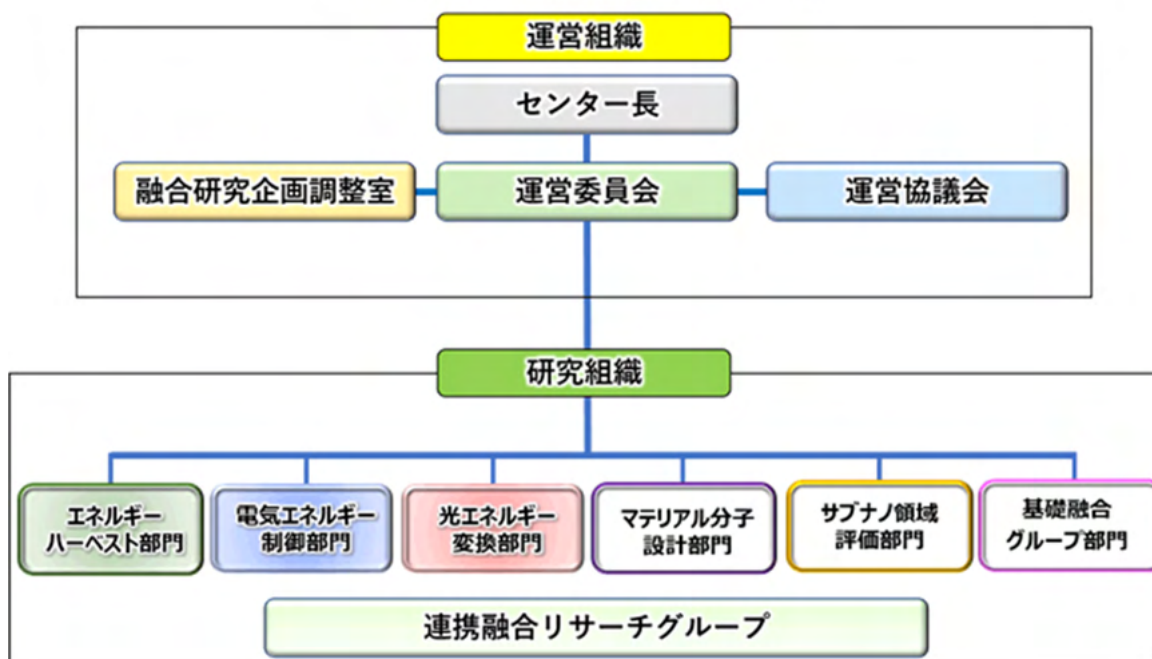
西堀英治 (センター長、部門長)	守友 浩 (部門長)
末益 崇 (部門長)	岩室憲幸 (部門長、融合研究企画調整室長)
笹森貴裕 (部門長)	山本洋平 (部門長)
服部利明 (数理物質系長)	吉田郵司 (産業技術総合研究所)
高田和典 (物質・材料研究機構)	

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
---------------	-----	------

2.4 組織図

エネルギー物質科学研究センターの組織



スマートエネルギーソース基盤研究拠点

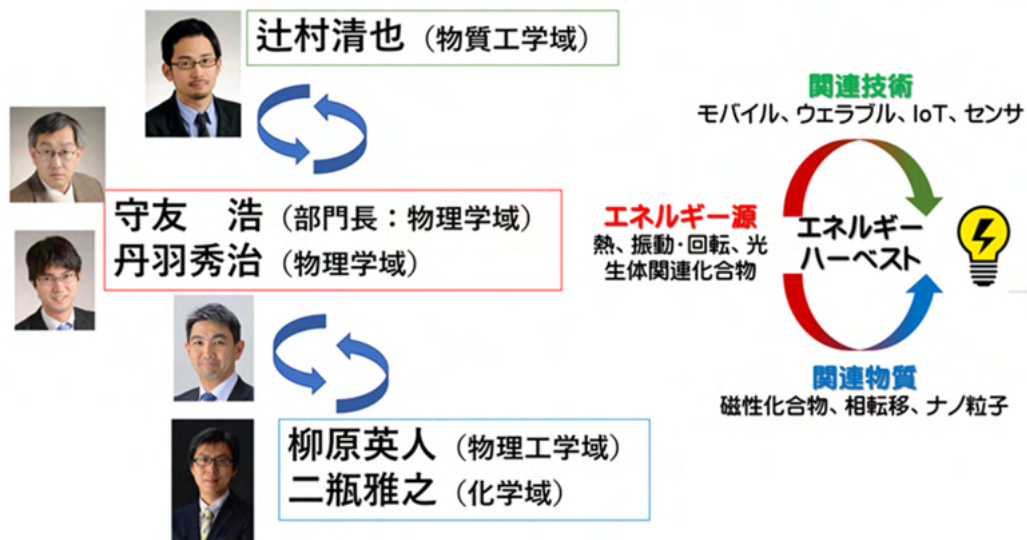


2.5 部門

エネルギーハーベスト部門

本部門の使命は、SDGs の実現や IoT 社会の構築に資する 革新的なエネルギーハーベスト物質・技術およびその関連技術を確立することです。エネルギーハーベストとは、熱、振動・回転、光、生体関連物質、等といった身近なエネルギー源から使いやすい電気エネルギーを得ることです。本部門では、(1) エネルギーハーベストの学理開拓と高性能化、(2) 関連技術の提案と実証、そして、(3) 関連物質の開拓・開発、を推進します。特に、関連物質の開拓・開発を通じて、新しいエネルギーハーベストの提案につなげます。本部門では、国プロの推進や民間企業との共同研究を通じて、創出された技術の社会実装も目指します。

エネルギーハーベスト部門の構成員

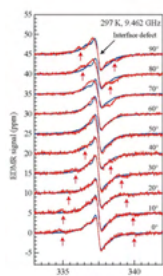


光エネルギー変換部門

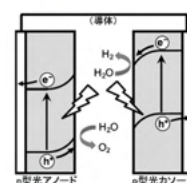
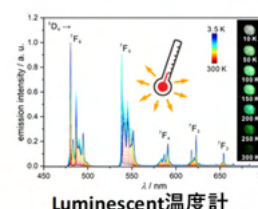
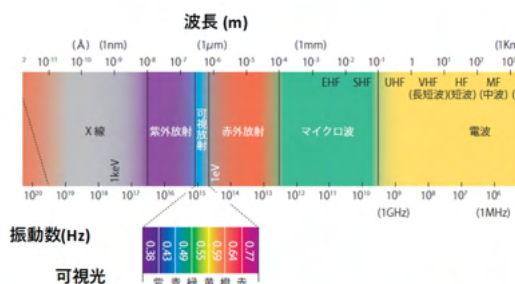
光エネルギー変換部門のミッションは、新しい光エネルギー変換物質を創成し、または既存の材料との新しい組み合わせにより、光エネルギーを高効率に変換する **wearable/flexible** なデバイスを実現することにある。光エネルギーの変換には多くの種類があり、光のエネルギーを太陽電池により電気エネルギーに直接変換することに留まらず、水の電気分解により化学エネルギーに変換したり、特定波長の光（電磁波）照射により物質の磁気構造を変えたり、半導体を金属に相転移させるなど、さまざまな現象が応用可能であり、多くの変換ルートがある。また、光（電磁波）照射により物質の電子状態が変化することを利用して、物質中の様々な欠陥の評価が可能である。さらに、光（電磁波）エネルギーを変換することとは逆方向に、磁性体中の磁化の歳差運動によるマイクロ波の発振にも注力していきたい。今後も、各研究者の自由な発想を協働の中で伸ばし、光（電磁波）にかかわる研究を推進する。

TREMS光エネルギー変換部門

1. Wearable/Flexibleな高効率光エネルギー変換物質、デバイス
2. 光変換現象の根源的理解に基づく材料設計と新物質の創成
3. 光変換にかかわる既存材料との新しい組み合わせ
4. 光を利用した様々な物質操作、計測



電氣的検出ESR



Z-scheme水分解

NIMS 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
National Institute for Materials Science

UNIVERSITÉ
Grenoble
Alpes

TU Delft

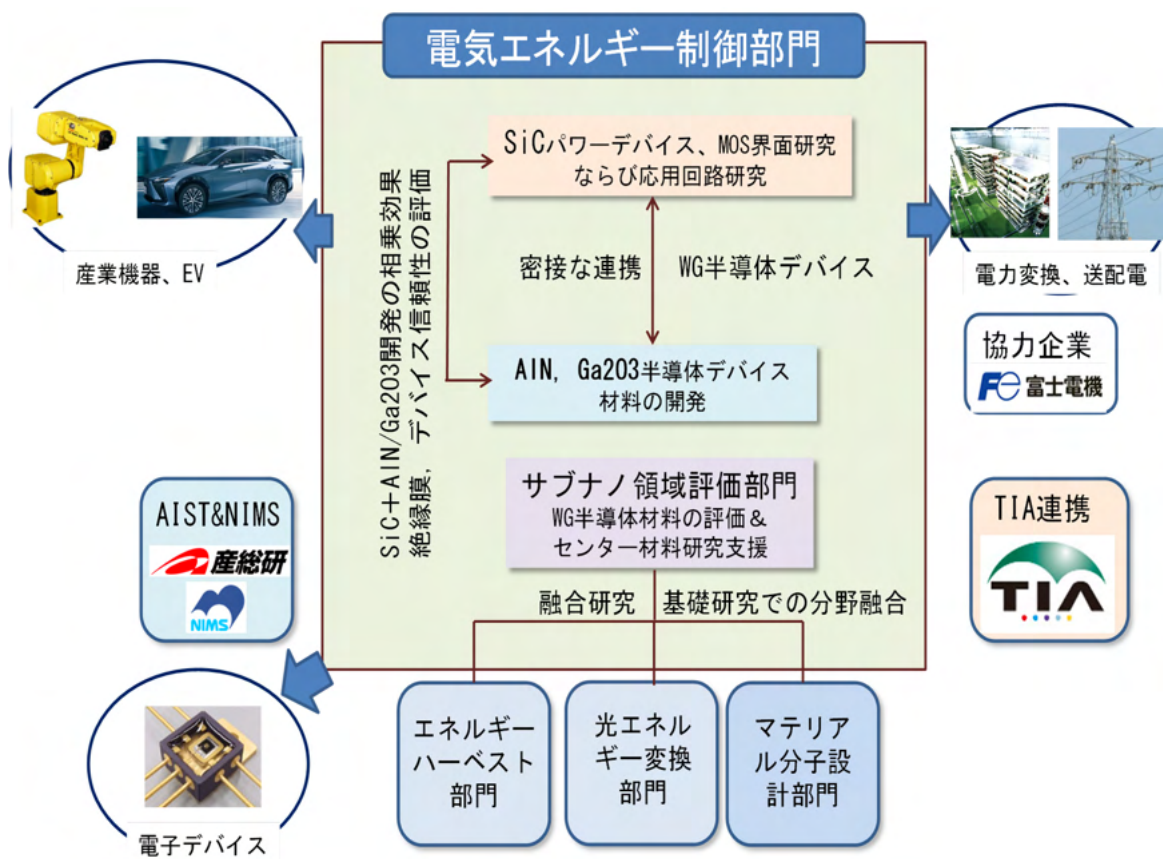
UNIVERSITI
KEMANGSAAN
MALAYSIA
National University
of Malaysia

PF
NEEL
institut

産総研
spintec
SPIN AND ELECTRONICS

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) デバイスが普及し始めるようになってきたが、SiC デバイス動作の学理に関してはわからないことが依然として多くあり、その特性改善にはまだ十分な伸びしろがある。電気エネルギー制御部門では、SiC ならびに 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、究極のパワー半導体材料と言われる超ワイドバンドギャップ半導体材料である酸化ガリウム (Ga_2O_3) や窒化アルミ (AlN) などの研究にもいち早く着手し、パワーエレクトロニクスへの応用を中心に基礎から応用までをカバーし研究を行う。



マテリアル分子設計部門

マテリアル分子設計部門

ミッション

- ・触媒反応、有機化学、有機元素化学など化学の学理を最大限に活用
👉 元素資源の活用、環境エネルギー材料創製へと繋ぐ。
- ・社会のニーズの高い環境エネルギー材料開発の学術基盤構築
👉 企業が実施できないような基礎研究に注力し、イノベーションを達成。
- ・材料機能や作用メカニズムを、原子レベル・電子レベルで研究
👉 社会からの要望に、適切・迅速に応える材料設計・物質創製。

部門長：笹森貴裕（化学） 元素科学・元素戦略

岡田晋（物理学） 量子力学に立脚した計算物質化学

大谷実（計算科学研究センター） 表面・界面の微視的な物理現象の計算物質化学

近藤剛弘（物質工学） 水素社会・カーボンニュートラルに貢献する新物質開発

石塚智也（化学） 資源枯渇問題解決のための革新的触媒開発

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製することである。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、求められる機能をもつ新物質を、迅速かつ適切に創り出すための盤石な知の基盤を形成する一方、基礎知見をイノベーションに繋げるための分子科学を推進する。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。

固体物性、物理化学、有機化学、元素化学、触媒化学、理論化学などの分野融合的な共同研究チームを構成し、実験と理論の両面から環境エネルギー材料に資するシーズを探究する。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典型元素触媒、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、ホウ化水素シートの生成に関する研究を進めている。さらには、マテリアル分子設計部門のメンバーがセンター長を務め、2022年度に設立した、筑波大学ゼロ CO₂エミッション機能性材料開発研究センターと協働し、白金などの貴金属を使わずに水素を安価に製造、貯蔵・輸送する技術や、銅など安価な卑金属を新たな触媒材料として活用する方法など、元素戦略・カーボンニュートラル社会実現に資する研究を推進する。

https://youtu.be/8n2m-_9vyZU?si=sZI9Y_4ckWjwgEQF

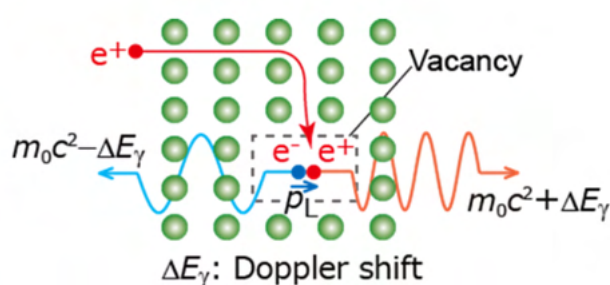
サブナノ領域評価部門

サブナノ領域評価部門は、デバイスの原子、電子スケールの構造を評価する先端的な計測研究を推進する。メンバーは、放射光計測の西堀、笠井、陽電子消滅の上殿、電子スピン共鳴の丸本、時間分解電子線回折の羽田からなる。先端放射光、陽電子消滅、デバイスの電子スピン共鳴、時間分解電子線回折の筑波大学が強みを有する特徴的な計測法の先鋭化を進めるとともに、それら手法のエネルギーデバイスへの応用研究を進めている。

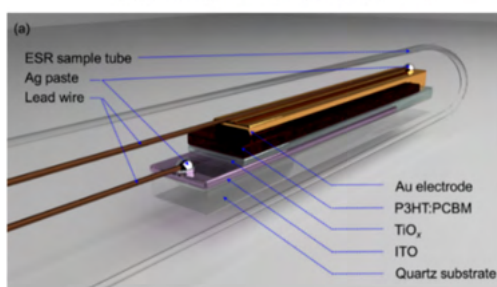
先端放射光（SPRING-8/SACLA XFEL）



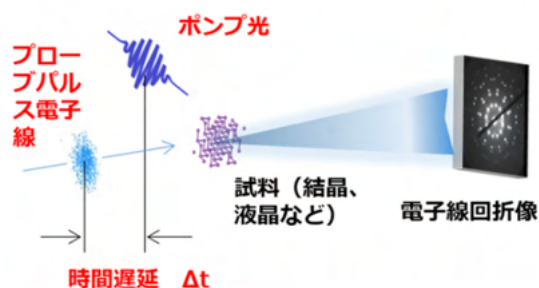
陽電子消滅



光誘起オランダESR



超高速時間分解電子線回折



基礎融合グループ部門

基礎融合グループ部門は、自己組織化による機能材料設計や超分子化学など独自の基礎研究を進展させます。加えて触媒反応の表面科学による理解など社会ニーズの高い基礎研究も推進します。他の部門の研究者との有機的な連携により、新しい分野の創成を目指します。

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 運営協議会等

運営協議会

2023 年度第 1 回エネルギー物質科学研究センター運営協議会

(2024 年 2 月 28 日 (水) 開催)

- 1 2022 年度第 1 回 TREMS 運営協議会議事要旨の確認
- 2 2023 年度 TREMS 教職員について
- 3 TREMS 研究室について
- 4 2023 年度予算執行状況について
- 5 TREMS 共用装置設置場所及び管理者について
- 6 2023 年度 TREMS 活動報告
- 7 活動計画について

運営委員会

原則として、毎月 1 回運営委員会を開催し、TREMS の運営全般に関して緊密な意見交換を行い、センター活動の活性化を諮っている。

2023 年度は 4/28 (金)、5/23 (火)、6/28 (水)、7/24 (月)、9/28 (木)、10/30 (月)、11/29 (水)、12/27 (水)、1/24 (水)、3/28 (木) の計 10 回開催した。

3.2 TREMS セミナー、シンポジウム 等開催記録

TREMS セミナー・講演会

- 2023/04/17 第 7 回元素化学セミナー (共催) 講演者: Prof. Rory Waterman University of Vermont (USA) "Advances in Photocatalytic Hydrophosphination"
会場: 筑波大学総合研究棟 B112 室
世話人: 笹森貴裕
- 2023/04/28 物質科学セミナー (共催) 講演者: Lucia Di Virgilio (Max Planck Institute for Polymer Research, (Mainz, Germany)) "Mechanism of conductivity in high-mobile organic semiconductors using THz spectroscopy"
会場: 3F600 セミナー室
世話人: 山本洋平
- 2023/05/30 トポロジ領域 合同セミナー (共催) 講演者: 初貝安弘 (筑波大学数理物質系物理学域教授)「トポロジカルなエッジ状態: その起源と安定性」、藤岡淳 (筑波大学数理物質系物質工学域准教授)「トポロジカル線ノード半金属における異方的磁気伝導・光学応答」
会場: 筑波大学筑波総合研究棟 B110 及びオンライン
世話人: 山本洋平
- 2023/06/26 第 8 回元素化学セミナー・講演会 (共催) 講演者: 山本陽介 (広島大学名誉教授)「自分の興味と偶然の発見と外部要因によって流され

- る研究の面白さ」、Shang Rong (広島大学大学院先進理工系科学研究科助教) ”Developments of main-group ligands for Transition Metal Complexes: a journey of unexpected reactivity...”
会場：自然系学系 B 棟 B601 室
世話人：笹森貴裕
- 2023/06/29 物性論セミナー (共催) 講演者：深谷英則 (大学院理学研究科物理学専攻素粒子論 (大野木) 研究室助教) ”Why monopole becomes dyon in topological insulators”
形式：オンライン
世話人：初貝安弘
- 2023/07/18 物質科学セミナー (共催) 講演者：Dr. Nathanaelle Schneider (Institut Photovoltaïque, CNRS, France) ”Atomic Layer Deposition (ALD): a versatile conformal thin film deposition method with atomic-level control for next-generation PV devices”
会場：第 3 エリア F 棟 3F600
世話人：山本洋平
- 2023/07/26 セミナー (共催) 講演者：Prof. Kung-Yen Lee (国立台湾大学) ”Structures, SPICE models and applications of SiC MOSFETs”
会場：共同研究棟 D 401-2 会議室
世話人：岩室憲幸
- 2023/08/03 エネルギー物質科学研究センター (TREMS) スタートアップミーティング
エネルギーハーベスト部門
守友浩 (数理物質系物理学教授 部門長) 「部門のミッションと構成員紹介」、二瓶雅之 (数理物質系化学教授) 「無機・錯体化学合成を駆使した相転移及びナノ物質の合成」
光エネルギー変換部門
末益崇 (数理物質系物理工学教授・部門長) 「電子輸送層およびホール輸送層を用いたシリサイド半導体薄膜太陽電池」、櫻井岳暁 (数理物質系物理工学教授) 「太陽光エネルギー変換デバイスの開発」、所裕子 (数理物質系物理工学教授) 「2 種の NiW 系オクタシアノ錯体におけるメタ磁性の観測」、梅田享英 (数理物質系物理工学准教授) 「半導体の光学特性・電気特性を決める点欠陥の電子スピン共鳴分光評価」、都甲薫 (数理物質系物理工学准教授) 「IV 族半導体薄膜の低温合成とデバイス応用」
電気エネルギー制御部門
岩室憲幸 (数理物質系物理工学教授・部門長) 「部門紹介」、蓮沼隆 (数理物質系物理工学准教授) 「Ba 導入による SiC-MOS 界面特性の向上」

マテリアル分子設計部門

笹森貴裕（数理物質系化学教授・部門長）「部門紹介」、石塚智也（数理物質系化学准教授）「四重縮環ポルフィリン誘導体の合成と機能化」

サブナノ領域評価部門

西堀英治（数理物質系物理学教授・部門長、センター長）「部門紹介」、丸本一弘（数理物質系物質工学教授）「有機無機材料およびデバイスのスピン状態解明とエレクトロニクス応用」

基礎融合グループ部門

山本洋平（数理物質系物質工学教授・部門長）「部門紹介」、桑原純平（数理物質系准教授）「自己組織化体を経由した環状 π 共役分子の合成」

場所：筑波大学総合研究棟 B112

世話人：西堀英治

2023/08/30

物性論セミナー（共催）講演者：酒井志朗（理化学研究所創発物性科学研究センター（CEMS）上級研究員）「Hyperuniformity in quasiperiodic electron systems」

会場：筑波大学自然系学系棟 B602

世話人：初貝安弘、溝口知成

2023/09/05

第9回元素化学セミナー・講演会（共催）講演者：三枝栄子（大阪公立大学大学院理学研究科講師）「発光性ランタノイド錯体の集積化および機能性材料への応用」、菅又功（立教大学理学部准教授）「MOFのガス吸着能向上を指向した有機合成的アプローチ」

会場：筑波大学総合研究棟 B110 室

世話人：笹森貴裕

2023/9/22

セミナー（共催）講演者：Prof. Sehoon Park (Department of Chemistry, Guangdong-Technion Israel Institute of Technology, China) "Double Hydroelementation of N-Heteroarenes"

会場：3B213 プレゼンテーションルーム

世話人：桑原純平

2023/09/25

物性セミナー（共催）講演者：Prof. Xuedong Hu (Department of Physics, University at Buffalo, SUNY) "Spin qubits in semiconductor heterostructures"

場所：筑波大学総合研究棟 B 512 室

世話人：都倉康弘

2023/09/26

物質工学セミナー（共催）講演者：Prof. Ernest Pastor (CNRS- Centre national de la recherche scientifique University of Rennes ((France)) "Exploiting disorder in functional solids"、講演者：Prof. Laurent Guerin (CNRS- Centre national de la recherche scientifique University of Rennes ((France)) "Advanced crystallography to study Photoinduced

Phase Transition”

会場：筑波大学総合研究棟 B110 号室

世話人：山岸洋

2023/10/02 物質科学セミナー（共催） 講演者：山口世力（筑波大学数理物質系物質工学
域助教）「高効率 n 型結晶シリコン太陽電池モジュールの電圧誘起劣化
に関する研究」

会場：第3エリア F 棟 600 号室

世話人：山岸洋

2023/10/23 第10回元素化学セミナー・講演会（共催）講演者：依光英樹（京都大学大
学院理学研究科教授）「不飽和結合への電子注入に基づく高度官能基
化法の創出」

場所：自然系学系 B 棟 601 号室

世話人：笹森貴裕

2023/12/04 物質工学セミナー（共催）講演者：Prof. Szymon Chorazy (Multifunctional
Luminescent Materials Group (MLMG), Faculty of Chemistry,
Jagiellonian University (Kraków, Poland)) “Luminescent lanthanide
molecularnanomagnets supported by non-innocentcyano transition
metal complexes”

場所：筑波大学工学系学系棟 3B-213 号室

世話人：山岸洋

2024/12/22 物質科学セミナー（共催）講演者：Dr. Jacek Kasprzak (Néel Institute, CNRS)
“Coherence in Semiconductor Nanostructures”

形式：オンライン

世話人：山岸洋

2024/01/05 物質科学セミナー（共催）講演者：大木 理 博士（アイントホーフ
ェン工科大学）「新しいマイクロ分子集積マテリアルの開拓と自己
組織化の理工学」

形式：オンライン

世話人：山岸洋

2024/01/10 物質工学セミナー（共催）講演者：辻村清也（筑波大学数理物質系
物質工学域准教授）「生体触媒電極反応の新展開」

場所：第三エリア F 棟 3 階 600 号室

世話人：山岸洋

2024/01/15 物質科学セミナー（共催）講演者：Dr. Marceline Bonvalot (Université
Grenoble Alpes & CEA/LETI-Minatec) “Recent developments in Atomic
Scale Processes for advanced semiconducting and superconducting devices”

形式：Zoom

世話人：山岸洋

2024/01/23 物質科学セミナー（共催）講演者：伊藤恵利（株式会社メニコン渉

外広報部学術広報担当部長、国立大学法人名古屋工業大学メニコン
フューチャーデバイス研究講座所長・特任准教授)「ナノスケール
の構造が操る透過機構 ヒットの先に見えるもの～「偶然」を「必
然」に導く挑戦」

場所：3B213 プレゼンテーションルーム

世話人：山岸洋

2024/02/22 物質科学セミナー（共催）講演者：Prof. Marceline Bonvalot (Univ.
Grenoble Alpes, CNRS, France) “Recent developments in atomic scale
processes for advanced quantum and nano-electronic device
fabrication”

形式：オンライン

世話人：山岸洋

2024/03/28 物質科学セミナー（共催）講演者：Prof. Eun Seon Cho (Korea
Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)) “Filling the
gap with solid-state hydrogen storage: stable metal-hydrogen structure
for the hydrogen economy”

場所：筑波大学総合研究棟 B 310 号室

世話人：近藤剛弘、山岸洋

シンポジウム・ワークショップ・研究会

2023/09/06-08 第 11 回 TIA ナノグリーン・サマースクール（共催）

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）、坂田修身（高
輝度光科学研究センター）、筒井智嗣（高輝度光科学研究センター）、
則包恭央（産業技術総合研究所）、安田弘之（産業技術総合研究所）、
竹口雅樹（物質・材料研究機構）、松尾豊（名古屋大学）

場所：筑波大学第三エリア F 棟 6 階 3F600

世話人：丸本一弘（数理物質系物質工学域教授）

2024/02/28 TREMS ワークショップ(成果報告会)

電気エネルギー制御部門

磯部高範（数理物質系物理工学域准教授）「次世代パワー半導体デ
バイスの高周波駆動のためのソフトスイッチング技術」奥村宏典
（数理物質系物理工学域助教）「酸化アルミニウムガリウムの電気
伝導制御」

光エネルギー変換部門

櫻井岳暁（数理物質系物理工学教授）「物理から見た光触媒材料」

梅田享英（数理物質系物理工学准教授）「シリコン中の水素ドナー：
水素はいかにしてドナーになるか？」

エネルギーハーベスト部門

柳原英人（数理物質系物理工学域教授）「円錐形磁気異方性を示す NiCo_2O_4 薄膜のホール効果とゼーベック効果」

マテリアル分子設計部門

岡田晋（数理物質系物理学域教授）「原子層物質複合構造による新しい電子系の予言」

大谷実 教授 「電子状態計算と古典溶液論の融合による電気化学界面シミュレーション」

サブナノ領域評価部門

笠井秀隆（数理物質系物理学域助教）「放射光その場観察の開発」

基礎融合グループ部門

武安光太郎（数理物質系物質工学助教）「速度論的理解に基づく燃料電池触媒と CO_2 還元反応系の設計」

形式：オンライン

世話人：西堀英治

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。2023 年度も引き続き対面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 3 回、セミナー・講習会は（共催含む）22 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・サマースクールも対面形式で開催し、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、2023 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 11 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 2023 の一環として、2023 年 9 月 6 日から 8 日までの 3 日間、第 11 回 TIA ナノグリーン・サマースクールが開催された。コロナウイルス感染の改善状況も考慮し、今回は対面実施となった。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 4 名で、企業社会人 1 名、筑波大学院生 3 名であった。

講義では、世界第一線で活躍する 7 名の先生方を講師としてお招きし、それぞれ 90 分間で先端計測、化学変換、放射光による分析、光機能性有機材料、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。また参加者にはレポート提出をしてもらい、筑波大学の教員で評価した。

日時：2023 年 9 月 6 日（水）～9 月 8 日（金）

主催：筑波大学大学院数理工学物質科学研究群、エネルギー物質科学研究センター（TREMS）

会場：筑波大学第 3 エリア F 棟 6 階 3F600

実施内容：

9 月 6 日（水）

始業式、対面講座（90 分）2 コマ

9 月 7 日（木）

対面講座（90 分）3 コマ、ナノグリーンプレゼンテーションセッション



9 月 8 日（金）

対面講座（90 分）2 コマ、修了式

評価：レポートにより評価し優秀賞 3 名を選考

担当教員：丸本一弘（TREMS）、桑原純平（TREMS）、武安光太郎（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）

TREMS ワークショップ（成果報告会）

2024 年 2 月 28 日（水）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。エネルギーハーベスト部門、光エネルギー変換部門、電気エネルギー制御部門、マテリアル分子設計部門、サブナノ領域評価部門、基礎融合グループ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:2024 年 2 月 28 日（水）12:40 ～ 16:00

開催形式:オンライン

参加人数:29 名

3.4 TREMS が関わるその他の活動

- ・2023 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「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（機関代表者：近藤剛弘）

2022 年度より継続している本研究では、高圧合成、構造予測、物性測定のエキスパートの連携により、新規ホウ素カルコゲナイド結晶や新規ナノシートを作成、水素貯蔵機能のほか新規機能を探索することを目指した。ホウ素と硫黄の新規物質を基軸に、ホウ素とセレンが含まれた新しい物質の合成が進んだほか、菱面体硫化ホウ素の触媒開発における共同研究が進み、共同研究体制の基盤が構築された。

- ・2023 年度 プレ戦略イニシアティブ：高機能高性能有機無機スピンエレクトロニクス開発拠点（研究代表者：丸本一弘）

本研究では、従来のマクロ解析技術に加えて、オペランドスピン解析や理論解析による分子・原子レベルのミクロ解析技術も活用し、有機無機材料やそのデバイスの解析を深化させ、その知見に基づいて更なる現象解明やデバイス性能の向上を推進するための高機能高性能有機無機スピンエレクトロニクス開発拠点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、発光デバイス等を研究し、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。

- ・2023 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 Cu(In_x, Ga_{1-x})Se₂ (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℃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った。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った。

CIGS 素子は、放射線照射により Si 素子と同様に特性が劣化するものの、90～130℃の熱光照射により特性が回復することが分かった。その後、放射線を再度照射すると特性劣化が見られるが、何度でも熱光照射により特性を回復することができた。超高放射線曝露で運用する半導体素子として最も有力と言える。また、GaN ピクセル検出器（4x4）を作製したところ、α線の位置を 2 次元で検出することができた。GaN を用いた粒子位置検出器としては世界初動作である。今回の成果は、産総研で CIGS 素子を、筑波大で GaN 素子を作製し、東北大で放射線を照射し、高エネ研で各種測定を行ったものであり、本プログラムでの連携が不可欠であった。

4. 研究活動報告

4.1

(1) エネルギーハーベスト部門

教員：

守友 浩（数理物質系・物理学域・教授）
二瓶雅之（数理物質系・化学域・教授）
柳原英人（数理物質系・物理工学域・教授）
志賀拓也（数理物質系・化学域・准教授）
辻村清也（数理物質系・物質工学域・准教授）
丹羽秀治（数理物質系・物理学域・助教）
三原のぞみ（数理物質系・化学域・助教）

大学院生：

井上 大（数理物質科学研究科・D3）
Silvia SATO SOTO（応用理工学位プログラム D3）
Motaher HOSSAIN（応用理工学位プログラム D3）
大山真紀子（応用理工学位プログラム D3）
DING Hanlin（応用理工学位プログラム D3）
DENG Yi（応用理工学位プログラム D1）
熊 健（応用理工学位プログラム D1）
LU Jiaci（応用理工学位プログラム D1）
Rezki Muhammad（国際マテリアルイノベーション
学位プログラム D1）
谷口湧雅（数理物質科学研究科・M2）
西谷開生（数理物質科学研究科・M2）
野村由仁香（数理物質科学研究科・M2）
古内健太郎（数理物質科学研究科・M2）
和氣暁大（数理物質科学研究科・M2）
田中雄大（数理物質科学研究科・M2）
小高 千洋（数理物質科学研究科・M2）
金澤 朋希（数理物質科学研究科・M2）
平原雄一（応用理工学位プログラム M2）
大栗由希（応用理工学位プログラム M2）
佐藤翔太（応用理工学位プログラム M2）

相羽憧也（数理物質科学研究科・M1）
包 逸誠（数理物質科学研究科・M1）
坂本優貴（数理物質科学研究科・M1）
田中大暁（数理物質科学研究科・M1）

阿部友樹（数理物質科学研究科・M1）
高橋大智（数理物質科学研究科・M1）
南 麟太郎（数理物質科学研究科・M1）
坂野湧太郎（応用理工学位プログラム M1）
菅野雅大（応用理工学位プログラム M1）
有賀古都子（応用理工学位プログラム 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、温度変化で充電される三次電池(TB)を提案し、その開発を推進している。また、液体熱電変換(LTE)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間企業との共同研究を精力的に推進している。

【 1 】析出による電気化学ゼーベック係数の増

近年、電解液に添加剤を加えることで電気化学ゼーベック係数が増大することが報告されている。我々はこの現象が酸化還元対の片方が析出するためであると考え、添加剤を加えない単純な系で詳細な実験を行った。対象とした電解液は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の溶解した DMF 溶液である。溶質濃度の増大に伴い、 Fe^{3+} のみが析出する。図 1 に示すように、析出に伴う電気化学ゼーベック係数 α が増大により、LTE の出力が増大した。

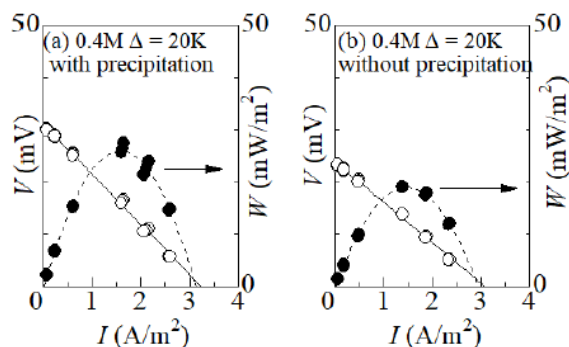


図 1 $0.4\text{M Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の溶解した DMF 溶液を用いた LTE の出力特性:(a)析出ありと(b)析出なし。

我々は、濃度勾配モデルを定式化し α の増大を定量的に評価した。 α の増大は、濃度勾配だけでは説明することができないことが分かった。 α の増大には、 Fe^{3+} の固体-溶液間の相平衡も重要な役割を担っていることが分かった。

【 2 】電解液の熱伝導度の溶質濃度依存性

熱電変換素子の変換効率は無次元性性能指数 ZT ($= \alpha^2 \sigma T / \kappa$: α 、 σ 、 κ は電気化学ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度) で決定される。我々は、LTE 用電解液溶液の κ の溶質濃度 m 依存性を調べた。図 2(a)は、 κ の m 依存性である。水溶液の κ は c とともに減少するが、有機溶液の κ は c に依存せずほぼ一定である。図 2(b)は、 ZT の m 依存性である。メタノール溶液とアセトン溶液の ZT は、水溶液の ZT を凌駕していることが明らかとなった。

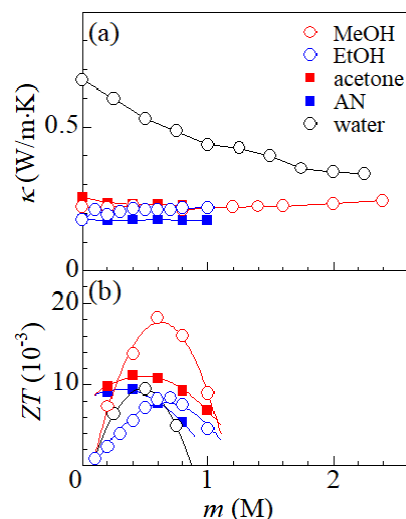


図 2 (a) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 溶解の熱伝導度 (κ) の電解質濃度 m 依存性。(b) 無次元性能指数 ZT の m 依存性。

【 3 】有機溶液の抵抗成分の濃度依存性

LTE の出力を増大するには、LTE の内部抵抗を p 低減する必要がある。その第一歩として、水溶液を含む電解液において、抵抗成分の電解

質濃度 c 依存性を系統的に調べた。酸化還元対を含む電解液の抵抗成分は、電場によるイオン移動に起因する溶液抵抗 R_s 、電極表面での電解度に起因する電荷移動抵抗 R_{ct} 、酸化体/還元体の拡散に起因する拡散抵抗 R_{dif} の和で表される。図 3 (a) は、水溶液の粘性係数 (η)、 R_s^{-1} 、 R_{dif}^{-1} の c 依存性である。簡単な考察より、 R_s^{-1} は c/η に比例し、 R_{dif}^{-1} は $c/\eta^{1/2}$ に比例することが導かれる。中段と下段の実線は、それぞれ、 c/η と $c/\eta^{1/2}$ を表す。計算は実験結果をよく再現している。図 3 (b) は、メタノール溶液の η 、 R_s^{-1} 、 R_{dif}^{-1} の c 依存性である。中段と下段の実線は、それぞれ、 c/η と $c/\eta^{1/2}$ を表す。計算は実験結果をよく再現している。以上により、 η が溶液抵抗の支配的要因の一つであることが示された。

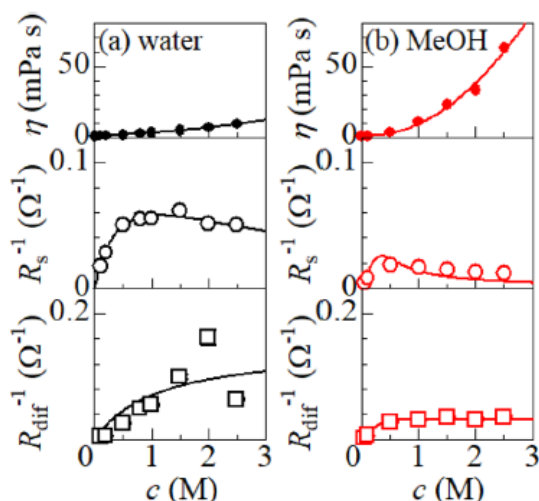


図 3 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 溶解の粘性係数 (η)、溶液抵抗 R_s の逆数、拡散抵抗 R_{dif} の逆数、の電解質濃度 c 依存性：(a) 水溶液、(b) メタノール溶液

【 4 】 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の熱起電力の濃度勾配モデルによる解析

近年、電解液に添加剤を加えることで電気化学ゼーバック係数が増大することが報告されている。我々はこの現象が酸化還元対の片方が析出するためであると $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の熱起電力を濃度勾配モデルで定量的に解析した。図 4 (a) は、11wt% メタノールを添加した 0.35M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の熱起電力である。点線は添加なしのデータであ

る。メタノールの添加により熱起電力が増大している。実線は、実測した溶解度に基づいた濃度勾配モデルの計算結果である。計算は、観測値を非常によく再現している。図 4 (b) は、11wt% アセトン添加した 0.35M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の熱起電力である。計算は、観測値を非常によく再現している。

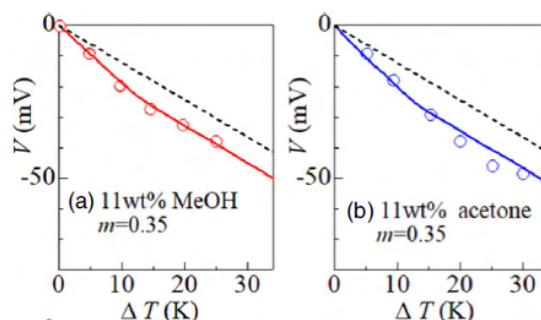


図 4 0.35M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の熱起電力：(a) 11wt% メタノール添加、(b) 11wt% アセトン添加。点線は添加なしのデータである。実線は濃度勾配モデルの計算結果。

【 5 】 抵抗成分の錯体種依存性

溶液中では鉄イオンは錯体を形成している。我々は、抵抗成分が錯体の種類にどのように依存するか系統的に調べた。図 5 は溶液抵抗 R_s の溶媒の粘性係数 (η) 依存性を示す。青丸では FeCl_4 錯体が、赤丸では FeL_6 錯体が形成されている。 R_s は η に比例し、かつ、その比例係数が錯体種に依存することが明確に示された。

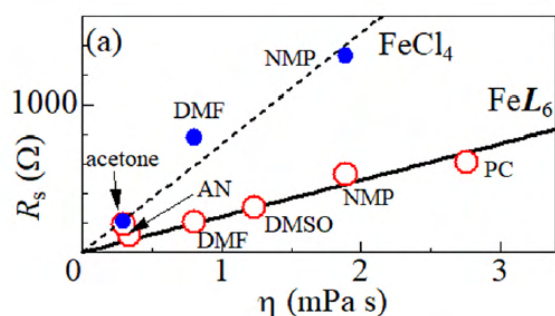


図 5：溶液抵抗 R_s の溶媒の粘性係数 (η) 依存性。青丸では FeCl_4 錯体が、赤丸では FeL_6 錯体が形成されている。

【 6 】 予備酸化プロセスを省いた三次電池

三次電池の作成では、電位の調整プロセス(予備酸化プロセス)が不可欠である。このプロセスによる、正極を負極の電位がそうだけでなく、電位の容量係数($-\beta$)を最適化されるからである。しかしながら、予備酸化プロセスは二次電池の製造プロセスではなく、三次電池の製造を複雑かつ高コストにしている。我々は、合成段階で部分酸化を行うことで、予備酸化プロセスの省略を試みた。図 6 は、(a)予備酸化プロセスを省いた三次電池、(b)予備酸化プロセスを経た三次電池の熱サイクル特性である。予備酸化プロセスを経た三次電池は良好な熱サイクル特性を示した。これにより、予備酸化プロセスを省いて三次電池を正 Z 峰できることが示された。

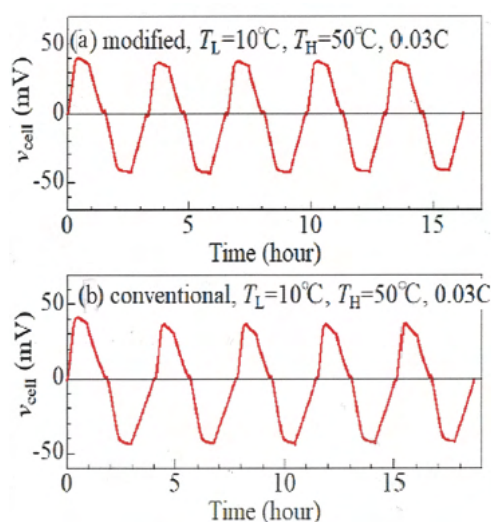


図 6 Co-PBA/Ni-PBA 三次電池の熱サイクル特性：(a)予備酸化プロセスを省いた三次電池、(b)予備酸化プロセスを経た三次電池。

< 論文 >

1. A. Wike, D. Inoue and Y. Moritomo, "Precipitation enhancement of liquid thermoelectric conversion with $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2/\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ dissolved in DMF", *Energy Adv.*, in press.
2. K. Nishitani and Y. Moritomo, "Thermal conductivity of organic solutions against solute concentration", *J. Phys. Soc. Jpn.*, in press.

3. D. Inoue and Y. Moritomo, "Concentration dependence of resistance components in solutions containing dissolved $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ", *RSC Adv.*, 14, 6292 (2024).
4. Y. Tanaka, A. Wake, D. Inoue, and Y. Moritomo, "Concentration gradient effect in liquid thermoelectric device composed of organic-solvent-added solution containing $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 014002 (2024).
5. Y. Nomura, D. Inoue, and Y. Moritomo, Resistance components in organic electrolytes containing $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ for liquid thermoelectric conversion devices", *New J. Phys.* 47, 18756 (2023).
6. Y. Moritomo, M. Sarukura, H. Iwaizumi, and I. Nagai, "Partial oxidization synthesis of Prussian blue analogues for thermo-rechargeable battery", *Batteries*, 9, 393 (2023).

< 特許 >

1. 守友 浩「液体熱電変換素子様電極、液体熱電変換素子、液体熱電変換素子用電極の製造方法」、特願 2023-185647、筑波大学、2023/10/30
2. 柴田恭幸、大貫等、石澤朋哉、守友浩「熱電池用電解液、熱電池」、特願 2023-138174、東京海洋大学、筑波大学、2023/9/28

< 学会発表 >

国内会議

1. 井上 大、守友 浩「 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 有機溶液の抵抗成分」応用物理学会春季学術講演会、東京、2023 年 3 月 23 日
2. 田中 雄大、和氣 暁大、井上 大、守友 浩「 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の熱起電力における析出効果」応用物理学会春季学術講演会、東京、2023 年 3 月 23 日
3. 西谷 開生、守友 浩「 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 有機溶液の熱伝導度」応用物理学会春季学術講演会、東京、2023 年 3 月 23 日

4. 相羽 憧也、井上 大、守友 浩「液体熱電変換素子のための塗布型電極」応用物理学会春季学術講演会、東京、2023 年 3 月 23 日
5. 谷口 湧雅、守友 浩「混合電極を用いた三次電池」応用物理学会春季学術講演会、東京、2023 年 3 月 23 日
6. 古内 健太郎、谷口 湧雅、守友 浩、丹羽 秀治「三次電池性能の電解質依存性」応用物理学会春季学術講演会、東京、2023 年 3 月 23 日
7. 尾崎 映志、柴田 恭幸、長井 一郎、大貫 等、守友 浩「 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.87}/\text{Na}_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}$ 三次電池の熱起電力を放電容量の放電レート依存性」応用物理学会秋季学術講演会、熊本、2023 年 9 月 22 日
8. 和氣 暁大、井上 大、守友 浩「 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ DMF 溶液の電気化学ゼーベック係数析出駆動効果」応用物理学会秋季学術講演会、熊本、2023 年 9 月 22 日
9. 井上 大、野村 由仁香、和氣 暁大、守友 浩「 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 溶液の抵抗成分の濃度依存性」応用物理学会秋季学術講演会、熊本、2023 年 9 月 22 日
10. 野村 由仁香、井上 大、守友 浩「 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 対を含む有機溶液の抵抗成分」応用物理学会秋季学術講演会、熊本、2023 年 9 月 22 日
11. 石澤 朋哉、柴田 恭幸、長井 一郎、大貫 等、守友 浩「ニッケルプルシヤンブルーの酸化還元電位の温度係数」応用物理学会秋季学術講演会、熊本、2023 年 9 月 22 日
12. 丹羽秀治「有機溶媒中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ イオンの配位構造」, 第 6 回日本表面真空学会若手研究会, 名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー, 2023 年 10 月 30 日

二瓶雅之、志賀拓也、三原のぞみ
 <研究成果>

当研究室では、エネルギーハーベストに資する分子性相転移材料およびナノ粒子合意性について、研究を行っている。本年度は主に、(1) 溶液中における可逆な凝集構造の形成を示す物質系の開発、および(2) 有機ケージ分子の内部空間を利用した原子スケールのナノ粒子シード合成を行った。

【 1 】溶液中における可逆な凝集構造の形成を示す物質系の開発

鉄イオンとコバルトイオンがシアン化物イオンで架橋された多核錯体においては、金属イオン間の酸化還元電位を適切に制御することで電子移動共役スピントランジション (Electron-transfer-coupled spin transition, ETCST) が観測されることが知られている。我々は、環状構造をもつ鉄コバルト四核錯体 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{bpy})_4(\text{tp}^*)_2]^{2+} = \mathbf{1}^{2+}$, bpy, tp = ビピリジン及びトリスピラゾリルボレート誘導体) が固体および溶液中で ETCST 挙動を示すとともに、末端 CN 基の塩基性に基づく低次元水素結合集積系を与えることを見出している。また、末端 CN 基の水素結合アクセプター性が、ETCST に伴う電子状態変化で可逆に半跏することを見出している。本研究では、環状四核錯体カチオン $\mathbf{1}^{2+}$ の対アニオンとして両親媒性アニオン BE_{16}^- (図 1) をもちいた新規錯体を合成し、溶液中における水素結合ドナーとの集積構造形成について検討を行った。

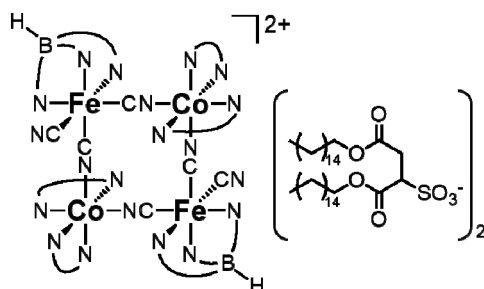


図 1 $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ の構造

$\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ のジエチルエーテル溶液を冷却したところ、 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2]$ HS 状態から $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2]$ LS 状態への熱誘起 ETCST に起因する吸収スペクトル変化が観測された。一方、水素結合ドナーとして $m\text{-PA}$ (= tetrafluorophthalic acid) 共存化で同様の測定を行った結果、ETCST 挙動によるスペクトル変化に加えて、平衡温度以下では緑色粉末の析出が観測された(図 2)。

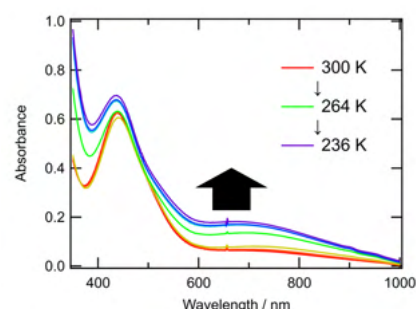


図 2 $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ の冷却によるスペクトル変化
 溶液中において $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ と $m\text{-PA}$ が形成する凝集構造について検討するため、ETCST 前後における透過型電子顕微鏡(TEM)測定を行った。その結果、HS 状態では中空状の構造体が観測されたのに対して、LS 状態では球状凝集体が観測された(図 3)。

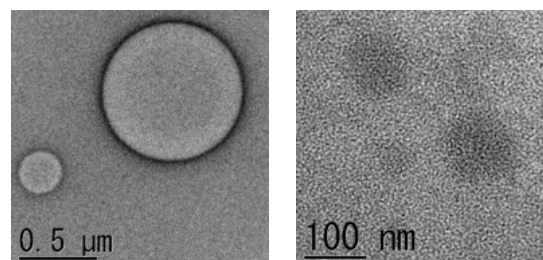


図 3 $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ と $m\text{-PA}$ を含む溶液の TEM 像
 (左 : LS 状態、右 : HS 状態)

凝集構造について知見を得るため、 $\mathbf{1}^{2+}$ と $m\text{-PA}$ からなる水素結合集積体の単結晶構造解析を行った。その結果、図 4 に示す水素結合一次元鎖を形成することが明らかになった。

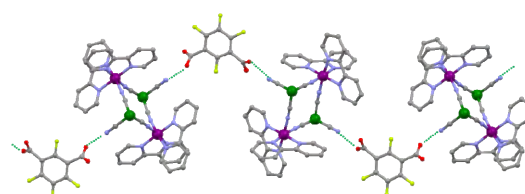


図 4 $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ と $m\text{-PA}$ からなる水素結合 1 次元鎖構造

以上より、 $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ は HS 状態においては図 5 に示す逆ベシクル構造を形成し、LS 状態にお

いてはm-PAと水素結合一次元鎖構造を形成することで球状凝集体を形成することが分かった。これは、ETCSTに伴う末端CN基の可逆な水素結合アクセプター性の変換に基づくものである。溶液中における凝集構造の可逆な変換は、大きなエントロピー変化を伴うことが期待されることから、熱電池などへの応用も期待される。

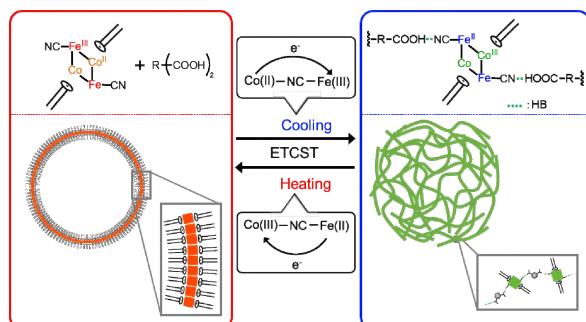


図5 溶液中におけるETCSTをトリガーとした可逆な凝集構造変換

【2】有機ケージ分子の内部空間を利用した原子スケールのナノ粒子シード合成

近年の顕微鏡技術の発展により、結晶の成長過程の直接観察が可能となってきた。その結果、カーボンナノチューブなどの特異な結晶成長場を利用することで、原子レベルでのシード形成プロセスの直接観測などが報告されている。我々は近年、有機ナノケージ分子の内部空間を反応場とした超微小金属酸化物粒子の合成について報告している。本研究では、12個のフェノール基と24個のアミノ基を内部空間に持つ有機ナノケージ分子(OC^{red})を利用することで、均一溶液中における原子スケールの金ナノ粒子シードの合成を達成した。

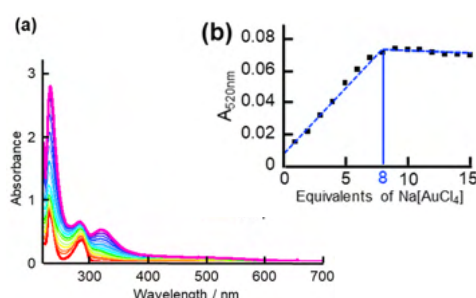


図6 OC^{red}とAu³⁺イオンとの反応による吸収スペクトル変化

OC^{red}とAu³⁺イオンとの反応を吸収スペクトル測定により観察したところ、8当量のAu³⁺を加えたところで、スペクトル変化は飽和した(図6)。質量分析の結果から、Au原子/イオンを含むAu₈@OC^{red}が主生成物として得られることが分かった。

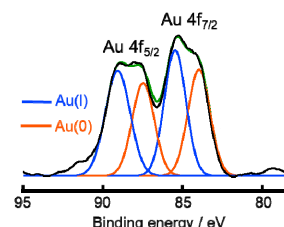


図7 Au₈@OC^{red}のXPSスペクトル

X線光電子分光(XPS)測定から、Auの酸化状態は、Au⁰:Au¹⁺=1:1であることが分かった(図7)。また、各種測定からOC^{red}のアミノ基の一部はイミンへと酸化されており、Au原子/イオンはケージ分子の内部空間に原子レベルで閉じ込められていることが明らかとなった。図8にAu₈@OC^{red}の生成機構を示す。Au³⁺とOC^{red}との反応において、Au³⁺とアミノ基との間で配位駆動電子移動反応が生じることで、ケージ分子の内部空間で選択的にAu(I)イオンが生じたと考えられる。さらに、Au(I)イオンの不均化反応が進行することでAu原子/イオンが閉じ込められたと考えられる。

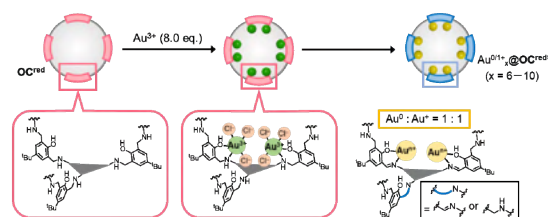


図8 Au₈@OC^{red}の生成機構

Au₈@OC^{red}をシードとし、Auナノ粒子の合成を行った。その結果、ケージ内部空間のサイズに制限された直径2.1 nmのAuナノ粒子が得られた。すなわち、空間選択的にシードを合成することで、結晶成長を溶液中の分子ナノ空間内で選択的に進行させることに成功した。(図9)

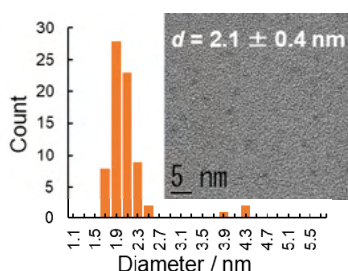


図 9 Au₈@OC^{red} をシードとした金ナノ粒子

<論文>

1. M. S. Kilic, J. Brehme, J. Pawlak, K. Tran, F. W. Bauer, T. Shiga, T. Suzuki, M. Nihei, R. F. Sindelar, F. Renz, “Incorporation and Deposition of Spin Crossover Materials into and onto Electrospun Nanofibers”, *Polymers*, **15**, 2365 (2023).
2. N. Mihara, T. Shimamura, R. Takayama, T. Shiga, M. Nihei, “Structural Conversion of Supramolecular Assembly in Solution by Thermally Induced Intramolecular Electron Transfer of [Co₂Fe₂] Complex”, *Chem. Eur. J.*, **29**, e202300954 (2023). Front Cover Picture
3. R. Takada, T. Nakazono, T. Nishimura, T. Shiga, M. Nihei, Y. Yamada, T. Wada, “Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction Catalysed by a Dinuclear Cobalt Complex with Doubly N-confused Hexaphyrin”, *Sustainable Energy & Fuels*, **7**, 3603–3608 (2023). Front Cover Picture
4. Y. Tanimura, K. Miyamoto, T. Shiga, M. Nihei, K. Kuroiwa, “Supramolecular Control of Magnetism and Morphology of Hybrid Diblock Copolypeptide Amphiphile/Cyanide-Bridged Molecular Square Complexes”, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 16525–16537 (2023).
5. N. Mihara, A. Machida, Y. Takeda, T. Shiga, A. Ishii, M. Nihei, “Formation and Growth of Atomic Scale Seeds of Au Nanoparticle in the Nanospace of an Organic Cage Molecule”, *Chem. Eur. J.*, **29**, e202302604 (2023).

<学会発表>

国際会議

1. Masayuki Nihei, “Structural conversion of supramolecular assembly by intramolecular electron transfer of [Co₂Fe₂] complex”, The 9th Asian Conference on Coordination Chemistry, Bangkok, Thailand, Feb. 21th, 2024. (Invited talk)
2. Masayuki Nihei, “Ultrasmall Nano Particle Encapsulated within an Organic Cage” The 13th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Tokyo, Mar. 6th, 2024.(Invited talk)
3. Takuya Shiga, Taisei Suzuki, Masayuki Nihei, “Multistep conversion of spin-crossover behavior of a Fe(II) mononuclear complex by desorption of lattice solvents”, International Conference on Spin Transition as Post PDSTM, Kumamoto, Dec. 2nd, 2023 (Invited Talk)

国内会議

1. 飯塚 そよか・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之「両親媒性アニオンにより形成される親水性層に存在する[Co₂Fe₂]錯体の吸・脱水応答性」、錯体化学会第 7 3 回討論会、水戸、2023.9.21-23 (oral)
2. 小田嶋欧・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之「アルキルスルホン酸イオンを対アニオンとして有する Fe(II)スピנקロスオーバー錯体の圧力応答性」、錯体化学会第 7 3 回討論会、水戸、2023.9.21-23 (poster)
3. Nozomi Mihara, Keigo Sagara, Takuya Shiga, Masayuki Nihei, “Experimental observation of quantum confinement effect of zinc oxide nanoparticle encapsulated in an organic cage molecule”, 錯体化学会第 7 3 回討論会、水戸、2023.9.21-23 (oral)
4. 三原のぞみ「多面体型分子を利用した協同的な金属イオンの捕捉と無機ナノ粒子合成」、令和 5 年度ハイブリッド材料シンポジウム、難波、2023.12.13 (oral, 招待講演)
5. 吉武 輝・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之「頂点に配位サイトを有する立方体型ポルフィリンケージ分子の合成と錯形成挙動」、日本化学会第 104 春季年会(2024)、船橋、2024.3.18-21 (oral)

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生じる様々な磁気特性を調べている。また、熱や動力から電気へのエネルギー変換の観点から、磁性材料を中心とした新奇的な材料の開拓を行っている。

【 1 】 Fe/NiO(001) 界面に生じる界面垂直磁気異方性

Fe/NiO(001)エピタキシャル界面において、垂直磁気異方性が発現することを見出した。MRAMなどの磁気メモリでは、Fe系材料の垂直磁気異方性化が不可欠であり、この発見は新たな材料選択の可能性を示している。

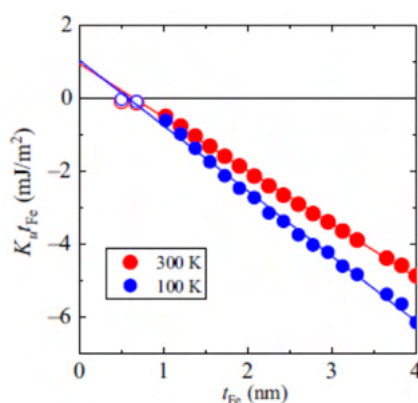


Fig. 1 Fe/NiO(001)における $K_u t$ - t プロット。傾きがバルクの磁気異方性を、 y 切片が界面磁気異方性を表す。

【 2 】 NiCo₂O₄(001)薄膜における磁気トロイダル四極子の発見

コーン型磁気容易面を示す導電性酸化物薄膜 NiCo₂O₄(001)が、低温で非等方的な磁気伝導（ホール効果）を示すことを見つけた。この現象は、磁気トロイダル四極子のスピン構造が実現していることを意味しており、これまで確認

されたことのない磁気構造であった。

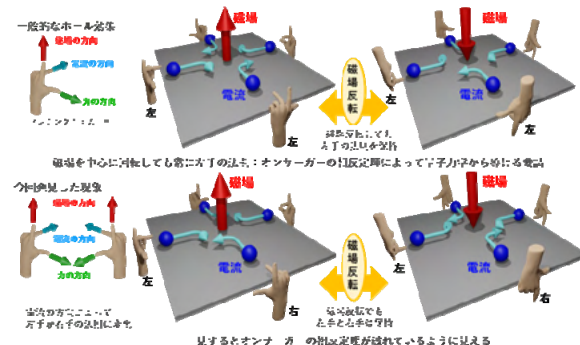


Fig. 2 NiCo₂O₄の異方的な異常ホール効果の概念図。同一面内においても電流を流す方向によってホール効果が変化する。

<論文>

1. Chihiro Kodaka, Mikio Kishimoto, Eiji Kita, and Hideto Yanagihara, “Crystal Structure and Magnetic Properties of Hexagonal FeCo Nitrides Prepared Using Ammonia Gas Nitrification”, IEEE Magnetics Letters 14, 2500105 (2023) (5 pages).
2. Keita Ito, Takumi Ichimura, Masahiro Hayashida, Takahiro Nishio, Sho Goto, Hiroaki Kura, Ryusei Sasaki, Masahito Tsujikawa, Masafumi Shirai, Tomoyuki Koganezawa, Masaki Mizuguchi, Yusuke Shimada, Toyohiko J. Konno, Hideto Yanagihara, and Koki Takanashi, “Fabrication of L1₀-ordered FeNi films by denitrifying FeNiN(001) and FeNiN(110) films”, Journal of Alloys and Compounds, 946 169450 (2023) (10 pages).
3. Atsushi Hidaka, Hiroki Koizumi, and Hideto Yanagihara, “Magnetic and electric properties of spinel oxide CoV₂O₄ (001) films”, Japanese Journal of Applied Physics, 62 053001 (2023) (5 pages).
4. Soki Kobayashi, Hiroki Koizumi, Hideto Yanagihara, Jun Okabayashi, Takahiro Kondo, Takahide Kubota, Koki Takanashi, and Yoshiaki Sonobe, “Perpendicular Magnetic Anisotropy of an Ultrathin Fe Layer Grown on NiO(001)”, Physical Review Applied, 19 064005 (2023) (8 pages).
5. Eiji Kita, Reisho Onodera, Mikio Kishimoto, and Hideto Yanagihara, “Magnetic Relaxation of

Superparamagnetic Fe Oxide Particles Studied With Mössbauer Spectroscopy”, IEEE Magnetics Letters, 14 6100205 (2023) (5 pages).

6. Mikio Kishimoto, and Hideto Yanagihara, “Characterization of plate-shaped strontium ferrite particles synthesized via co-precipitate and heat treatment in molten potassium bromide flux”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 579 170871 (2023) (5 pages).
7. Hirohisa Kubota, Mikio Kishimoto, and Hideto Yanagihara, “Evaluation of magnetic anisotropy in oriented plate-shaped strontium ferrite particles”, Japanese Journal of Applied Physics, 62 085002 (2023) (4 pages).
8. Hiroki Koizumi, Yuichi Yamasaki, and Hideto Yanagihara, “Quadrupole anomalous Hall effect in magnetically induced electron nematic state”, Nature Communications 14 8074 (2023) (7 pages).

< 著書 >

1. 佐橋政司、湯浅新治、遠藤哲郎 監修、“スピントロニクスハンドブック - 基礎から応用まで” (分担、II. 基礎編、第3章 第6節), エヌ・ティー・エス(2023).

< 学会発表 >

国際会議

1. H. Tanaka, K. Mori, Y. Kanai, T. Mannen, T. Isobe, E. Kita, and H. Yanagihara, “Development of a Measurement System for AC Magnetization Process in Several MHz”, Intermag 2023, May 15-19, 2023, Sendai, Japan (poster).
2. Hideto Yanagihara, Soki Kobayashi, Hiroki Koizumi, Jun Okabayashi, Takahide Kubota, Koki Takanashi, and Yoshiaki Sonobe, “Interfacial Perpendicular Magnetic Anisotropy at Fe/NiO(001)”, The 6th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (IcAUMS 2023) Aug 14-16, 2023 Bali, Indonesia (oral).
3. Hideto Yanagihara, “Magnetic anisotropy in magnetic

oxide films with a spinel structure”, The Korean Magnetics Society Winter Conference, November, 22-24, 2023, Busan, Korea (invited).

国内会議

1. 柳原英人、「L1₀型FeNi磁粉の合成と高保磁力化」、日本磁気学会 第247回研究会「リサイクル技術やレアアースフリー磁石を中心とした磁石開発の進展」2024年3月28日、東京都。

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 】 ビリルビンオキシダーゼを用いたバイオカソードのための金とカーボンの階層構造が制御された電極

酵素電極触媒を用いたバイオ燃料電池 (BFC) は、特にウェアラブルデバイスや埋め込み型デバイスの電源として大きな注目を集めている。空気拡散型ビリルビンオキシダーゼ (BOD) カソードを用いられている。高い比表面積を有する多孔質電極の階層構造のさらなる開発が重要である。本研究では、酸化マグネシウムテンプレート炭素 (MgOC) 上に金の多孔質層を析出させ、酸素還元反応 (ORR) 用の BOD ベースのバイオカソードを形成した。動的な水素バブル casting 法 (DHBT) による金の電気化学的析出によって、多孔質金構造が構築される。水素バブルはテンプレートとして使用され、またその発生量はクーロン数によって制御される。電気化学的析出プロセス中に多孔質金構造をもたらす。金で修飾した MgOC 電極上で、酸化還元メディエーターなしで BOD を触媒とする ORR の電流密度は、MgOC 電極上の ORR の電流密度の 1.3 倍であった。さらに、負に帯電した官能基を含む芳香族チオールで金電極を修飾し、電極表面での BOD の配向性を向上させることで、効率的な界面電子移動を促進し、pH 5、25°C で 12 mA cm^{-2} の ORR 電流を達成した。これらの結果は、DHBT が酸化還元酵素との直接電子移動を促進するナノ構造電極の効率的な作製法であることを示唆している。

【 2 】 ラッカーゼ吸着メカニズムに関する研究

酸化還元酵素の電極表面への吸着を制御することは、バイオ燃料電池の応用において効率

的で安定なバイオ電極を設計するための重要な特徴である。酸素の 4 電子還元反応を触媒するラッカーゼの多層カーボンナノチューブ (MWCNT) への吸着メカニズムの解析について、擬一次速度論による Langmuir モデルで説明できることを明らかにした。ラッカーゼの吸着は、主にラッカーゼと MWCNT 間の疎水性相互作用によって駆動される発熱プロセスであることがわかった。また、静電相互作用は、ラッカーゼ吸着における主要な駆動力ではないことも明らかになった。酵素の吸着を明確に理解し、効率的な吸着方法を考案することは、表面材料の設計だけでなく、高性能電極の吸着方法を最適化するための重要なガイドラインとなる。

【 3 】 架橋酵素-メディエーター酸化還元ネットワークに及ぼす MgO 铸型多孔性炭素電極の細孔径の影響

酸化マグネシウム铸型多孔性炭素 (MgOC) は、酵素電極プラットフォームとして有望な材料である。様々な細孔径を有する MgOC にフラビンアデニンジヌクレオチド依存性グルコースデヒドロゲナーゼ (FAD-GDH) とチオニンを適当な架橋剤を用いて固定化し検討した。MgOC の細孔のうち、新規に設計された FAD-GDH/チオニンネットワークは、100 nm の細孔サイズで 1.1 mA cm^{-2} の触媒電流を生成し、グルコース供給が著しく改善されたことを示し、ナノ構造材料内に薄い酸化還元複合体層が形成された。低担持量では、触媒電流は細孔サイズに依存しないが、高担持量では、異なる MgOC 細孔サイズに対して、さまざまな触媒電流が達成された。さらに、多孔質プラットフォームは、グラッシーカーボン (GC) 電極に比べて安定性が向上した。さらに、多孔質 MgOC 上の FAD-GDH/チオニンと非多孔質 GC をアノードとし、ビリルビンオキシダーゼをカソードとするグルコース/O₂ バイオ燃料電池を構築した。多孔質電極プラットフォームでは、非多孔質および以前に報告された固定化 FAD-GDH ベースの陽極よりも著しく高い発電効率 ($0.23 \text{ mW cm}^{-2} \mu\text{g}^{-1}$ of FAD-GDH) が示された。こ

これらの結果は、多孔質 MgOC が発電に向けた新規 FAD-GDH/チオニンネットワークのアノードとしての可能性を示している。

【 4 】 シングルチャンバー型 MFC 空気カソードにおける Fe-N-C 触媒の中性媒体での性能

微生物燃料電池 (MFC) は、微生物を利用しアノードに電子を移動させ、カソードに流れて最終的な電子アクセプターを見つける技術である。酸素 (O_2) は、単一チャンバー型 MFC の空気カソードを通して拡散することができるため、最も広く使用されている電子受容体である。しかし、微生物は中性から弱酸性の pH でないと生存できないため、酸素還元反応 (ORR) には不利である。そのため、単一室型 MFC の安定した運転を維持するためには、空気カソードに触媒が必要である。ここでは、カーボンブラックを用いた少量 (0.15 mg cm^{-2}) の Fe-N-C 触媒を空気カソードに使用することで、中性媒体中で ORR が促進され、セル電圧 0.3 V を 8 日間維持する安定した MFC 運転を維持できることを報告した。

【 5 】 ミオグロビンにおける直接電子移動のための多孔性炭素ベースの電気化学プラットフォーム

ミオグロビン (心臓バイオマーカー) の酸化マグネシウム鑄型炭素電極 (MgOC) 表面への直接的な電子トンネル移動を観察した。MgOC は、3 次元マクロ細孔構造を有している。ここで、3 次元曲率様構造の存在は、タンパク質ミオグロビンを固定するのに有利な環境を提供し、これは、電気活性カーボン内にカプセル化されたミオグロビンによる直接的な電子移動を容易にし、カーボン内部の物質移動を改善する。MgOC におけるミオグロビンの直接的な電子移動は、臨床に関連する様々なタンパク質や生体分子の酸化還元特性を研究するための効果的なプラットフォームとして、この炭素材料の有用性を実証した。提案された戦略は、ミオグロビンの酸化還元活性中心を部分的に開くために変性剤を用いる他の既知の電気化学的

戦略とは一線を画する。また、ヘム中心から電極表面への濃度依存的な電子移動も確認された。さらに、検出は迅速であり、結果が出るまでに数日から 1 週間かかる他の既存のアプローチに比べ、分析は数分で完了する。MgOC 電極はまた、ミオグロビンの検出に対して優れた安定性を示した。

< 論文 >

1. Hierarchical Structure of Gold and Carbon Electrode for Bilirubin Oxidase-Biocathode, Nakagawa, Y., Tsujimura, S., Zelsmann, M., Zebda, A., Biosensors, 13, 482 (2023)
2. Adsorption of Laccase on Multi-walled Carbon Nanotubes, Ben Tahar, A., L. Suherman, A., Boualam, A., Tsujimura, S., Shitanda, I., Zebda, A., Electrochemistry, 92, 022010 (2024)
3. Effect of pore size of MgO-templated porous carbon electrode on immobilized crosslinked enzyme mediator redox network, Hossain, M.M., and Tsujimura, S., J. Power Sources, 594, 233992 (2024)
4. Performance of a Fe-N-C catalyst in single-chamber MFC air-cathode at neutral media, Sato-Soto, S., Sato, S., Tsujimura, S., Electrochemistry, 92, 022016 (2024)
5. Porous carbon-based electrochemical platform for direct electron transfer in myoglobin, Hossain, M.M., Morshed, J., Nomoto, A., Tsujimura, S., Alwarappan, S., Electroanalysis, 36, e202300388 (2024)

< 著書 >

1. Shalini Devi, K.S., Tsujimura, S. (2023). Hybrid Semiconductor Photocatalyst Nanomaterials for Electrochemical Sensing Applications., In: Prakash, J., Cho, J., Campos Janegitz, B., Sun, S. (eds) Multifunctional Hybrid Semiconductor Photocatalyst Nanomaterials. Advances in Material Research and Technology. Springer, Cham.

< 総説・解説 >

1. Enzyme cascade electrode reactions with

nano-materials and its applicability towards biosensor and biofuel cells, Shalini devi K. S., Rezki, M., Hossain, M., Ariga, K., Tsujimura, S., Biosensors, 2023, 13, 1018

2. Graphene oxide-based nanomaterials for electrochemical bio/immune sensing and its advancements in health care applications: A review, Shalini devi K. S., Prakash, J., Tsujimura, S., Hybrid Advances
3. Emerging electrochemical biosensing strategies using enzyme incorporated metal-organic frameworks (MOFs), Shalini devi K. S., Rezki, M., S. Tsujimura, S., Talanta Open, 8, 100263 (2023)
4. Insight into continuous glucose monitoring: from medical basics to commercialized devices, Chmaysem, 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)
5. 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)

<特許>

1. 辻村清也、丁 翰林 “センサ、測定システム、測定方法、液体量の提示方法、及びスポンジの製造方法” 特願 2023-138410 (2023 年 8 月 28 日)
2. 辻村清也、レツキ ムハンマド、“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 2023-140572 (2023 年 8 月 30 日)

<学会発表>

国際会議

1. Glucose biosensor strip using FAD-dependent glucose dehydrogenase and quinone mediators, S. Tsujimura, ISE 35th Topical Meeting, 5/8-10, 2023, Gold Coast, Australia (oral)
2. Designing a redox mediator for a fungal

FAD-dependent glucose dehydrogenase-based electrode, Seiya Tsujimura, International Symposium of Biosensors and Molecular Recognition Elements, 6/13/2023, Tokyo Univ Agri Tech (invited)

3. Nature-Inspired Superhydrophilic Biosponge as a Structural Beneficial Platform for Sweating Analysis Patch, Hanlin Ding, and Seiya Tsujimura, International Symposium of Biosensors and Molecular Recognition Elements, 6/13/2023, Tokyo Univ Agri. Tech. (poster)
4. ZIF-CNT-Redox Mediator Composite as Efficient and Stable Mediated FADGDH-Glucose Sensing, Muhammad Rezki, and Seiya Tsujimura International Symposium of Biosensors and Molecular Recognition Elements, 6/13/2023, Tokyo Univ Agri Tech (poster)
5. An enzyme electrode platform for continuous glucose monitoring based on phenothiazine-type mediator monolayers on porous carbon supports by chemical grafting, Md Motaher Hossain, and Seiya Tsujimura, International Symposium of Biosensors and Molecular Recognition Elements, 6/13/2023, Tokyo Univ Agri Tech (poster)
6. Potential Control for Bipolar Electrochemical Systems by Closed Circuits Including Ion-Selective Electrodes Yi Deng, and Seiya Tsujimura, International Symposium of Biosensors and Molecular Recognition Elements, 6/13/2023, Tokyo Univ Agri Tech (poster)
7. Redox polymers with pendant phenothiazines for glucose dehydrogenase electrode, Seiya Tsujimura, Hiroto Kuriyama, 74th Annual meeting of International Society of Electrochemistry, Sep 3-8 2023, Lyon (France)
8. Improved Epidermal Skin-Mounted Microfluidic System for Wearable Biofluid Management and Continuous Biomarker Analysis, Hanlin Ding, Hao Yang, Seiya Tsujimura, MRM2023, Kyoto, Dec 11-16, 2023 (oral)
9. ZIF67 Growth on Porous Carbon as A Host Matrix for Mediated Electrochemical Reaction of FAD-dependent Glucose Dehydrogenase, Muhammad Rezki, Seiya Tsujimura, MRM2023, Kyoto, Dec 11-16, 2023 (oral)
10. Shewanella electron transfer enhancement by

polymerized phenothiazines on carbon electrode surface, Silvia Sato Soto, Seiya Tsujimura, MRM2023, Kyoto, Dec 11-16, 2023 (oral)

国内会議

1. Nature-Inspired Superhydrophilic Biosponge as a Structural Beneficial Platform for Sweating Analysis Patch, Ding Hanlin, Yang Hao, Seiya Tsujimura, 第5回フレキシブル・ストレッチャブルエレクトロニクス若手研究者の会、横浜国立大学、2023. 5. 18-19 (口頭)
2. Construction of grafted phenothiazine type mediator on porous carbon support: a hybrid material for a stable enzyme electrode performance, Motaher M Hossain, Seiya Tsujimura, 第5回フレキシブル・ストレッチャブルエレクトロニクス若手研究者の会、横浜国立大学、2023. 5. 18-19 (口頭)
3. 学会、研究会の存在意義を考える：生物工学研究会の場合、辻村 清也、電気化学会 2023 年秋季大会、九州大学、2023. 9.10-11 (口頭)
4. ZIF-CNT-Redox Mediator Composite as Efficient and Stable Mediated FADGDH-Glucose Sensing, Rezki Muhammad, Tsujimura Seiya 電気化学会 2023 年秋季大会、九州大学、2023. 9.10-11 (口頭)
5. Nature-Inspired Superhydrophilic Biosponge as a Structural Beneficial Platform for Sweating Analysis Patch, 丁 翰林、楊 昊、辻村 清也、電気化学会 2023 年秋季大会、九州大学、2023. 9.10-11 (口頭)
6. Electrochemical biosensor for microbial detection, サトウ-ソトウ シルビア、辻村 清也電気化学会 2023 年秋季大会、九州大学、2023. 9.10-11 (口頭)
7. Immunosensor for the determination of Cystatin C for Diabetic Retinopathy in Human Serum, Kalyana Sundaram Shalini devi 電気化学会 2023 年秋季大会、九州大学、2023. 9.10-11 (口頭)
8. Design and development of immunosensor for the detection of White Spot Syndrome Virus, Shalini devi KALYANA SUNDARAM, 日本 MRS 年次大会, 2023/11/14-15, 日本 MRS, 横浜
9. 酵素架橋による酵素密度の向上と電極表面処理に

よる高性能バイオカソードの設計, 大山 真紀子, 辻村清也、日本 MRS 年次大会, 2023/11/14-15, 日本 MRS, 横浜 (口頭)

10. Cobalt-2Mim-Carbon Composite Modified 1,2-Napthoquinone-4-Sulfonate as New Approach for Efficient and Stable Mediated FAD-GDH Enzymatic Reaction, Muhammad REZKI, Seiya TSUJIMURA, 日本 MRS 年次大会, 2023/11/14-15, 日本 MRS, 横浜 (口頭)
11. Nature-Inspired Superhydrophilic Biosponge as a Structural Platform for Sweating Analysis Patch, Hanlin DING, Hao YANG, Seiya TSUJIMURA, 日本 MRS 年次大会, 2023/11/14-15, 日本 MRS, 横浜 (口頭)
12. Electrode surface modification with phenothiazines in microbial electrochemical technologies, Silvia SATO SOTO, Seiya TSUJIMURA, 日本 MRS 年次大会, 2023/11/14-15, 日本 MRS, 横浜 (口頭)
13. 電気化学バイオデバイスのに向けた機能性炭素材料の開発、辻村清也、第 140 回黒鉛化合物研究会、2023 年 11 月 9 日 (招待)

(2) 光エネルギー変換部門

教員：

末益 崇（数理物質系・理工学域・教授）

櫻井岳暁（数理物質系・理工学域・教授）

所 裕子（数理物質系・物理学域・教授）

梅田享英（数理物質系・理工学域・准教授）

都甲 薫（数理物質系・理工学域・准教授）

Muhammad Monirul Islam（数理物質系・理工学域・准教授）

Aboulaye Traore（数理物質系・理工学域・助教）

王 駿豪（数理物質系・物理学域・助教）

研究員：

Yadav Anuja Arun（JSPS 外国人特別研究員）

Cheuk Kai Gary Kwok（数理物質系研究員）

大学院生：

青貫 翔（数理物質科学研究群・D3）

He Yule（数理物質科学研究群・D3）

Yuguang CAO（数理物質科学研究群・D2）

Rui DU（数理物質科学研究群・D2）

赤木 慎太郎（数理物質科学研究科・D1）

長島 俊太郎（数理物質科学研究科・D1）

石山 隆光（数理物質科学研究群・D1）

高柳 香織（数理物質科学研究群・M2）

岩井 藍（数理物質科学研究群・M2）

竹中 晴紀（数理物質科学研究群・M2）

名田部 翔（数理物質科学研究科・M2）

Akhmad Fadel Fadilla（数理物質科学研究科・M2）

浅野 捺貴（数理物質科学研究科・M2）

大川 将志（数理物質科学研究科・M2）

清木 陸（数理物質科学研究科・M2）

猪鼻伶（数理物質科学研究科・M2）

近藤蓮（数理物質科学研究科・M2）

曾弘宇（数理物質科学研究科・M2）

野沢 公暉（数理物質科学研究群・M2）

前田 真太郎（数理物質科学研究群・M2）

梶原 君円（数理物質科学研究群・M1）

佐藤 匠（数理物質科学研究群・M1）

中村 新（数理物質科学研究群・M1）

上園波耀（数理物質研究群・M1）

影山 章太（数理物質科学研究科・M1）

久保田 智子（数理物質科学研究科・M1）

横井 文吉（数理物質科学研究科・M1）

堀内 颯介（数理物質科学研究科・M1）

居倉 功汰（数理物質科学研究群・M1）

伊藤 玲音（数理物質科学研究群・M1）

末益 崇

<研究成果>

当研究室では、資源の豊富な元素で構成される半導体バリウムシリサイド(BaSi_2)の基礎物性を調べ、太陽電池への応用に取り組んできた。これまでヘテロ接合型(BaSi_2/Si , ZnO/BaSi_2)ホモ接合型で太陽電池動作を実証しているが、いずれも Si 基板を用いている。光吸収係数の大きな BaSi_2 の特徴を生かすため、ガラス基板に堆積した BaSi_2 を電子輸送層およびホール輸送層で挟み込んだデバイス構造を目指している。本年度は、 BaSi_2 よりも電子親和力が大きく、また、禁制帯幅が大きい BaSi_2 の電子輸送層として期待できる a-SiC との積層構造を作製した結果、さらに、スパッタ法で形成した BaSi_2 への不純物ドーピングによる伝導型およびキャリア密度制御について報告する。

【1】スパッタ法で形成した a-Si/ BaSi_2 /Si(111) および a-Si/ BaSi_2 /a-SiC/TiN/ SiO_2 構造

共同研究をしている東ソー(株)から提供された BaSi_2 と Ba ターゲットを同時にスパッタすることで、 BaSi_2 膜(400 nm)を Si(111)基板および TiN(400 nm)/ SiO_2 基板上に形成した。また、後述するように、基板温度 750°C で分光感度が最も大きくなったため、ガラス基板上には、電子輸送層として期待される a-SiC 層(10 nm)を含む a-SiC(10 nm)/TiN(400 nm)/ SiO_2 基板にも 750°C で堆積した。従来は、堆積時の基板温度が装置の都合上 600°C までに限られていたが、装置を改造することで、800°C まで上げられるようになった。 BaSi_2 膜形成後、酸化防止のため、a-Si(3 nm)で覆い、その後、透明電極(ITO)を堆積した。試料には内蔵電位が存在しないため、光照射時の生成キャリアを取り出すため、ITO と TiN の間に 0.5V を印加して分光感度測定を行った。

スパッタ法で得られた BaSi_2 膜は、堆積時の基板温度によらず、Si(111)基板および SiO_2 基板上のいずれにおいても、結晶粒径が 100-200nm 程度の多結晶膜であることが、X 線回折測定および断面 TEM 観察から分かっている。図 1 に堆積時の基板温度を変えた試料にお

ける分光感度スペクトルを示す。分光感度は、各波長において入射した光強度(W)に対する試料から外部回路に取り出せた電流(A)の大きさの比で表せ、試料内の少数キャリア寿命と外部から印加した電場によるキャリア走行時間の比に比例する。図 1 より、分光感度は BaSi_2 の禁制帯幅(約 1.3eV)に相当する波長 1000nm から短波長側で立ち上がっている。得られた値は、Si(111)基板上と SiO_2 基板上のどちらの試料においても、基板温度が 750°C で最も高かった。Si(111)基板上では 5 A/W を、 SiO_2 基板上では 2 A/W を超えて、それぞれの基板でこれまでの最高値であった。一方、Si 基板温度が 800°C の場合、分光感度は低下した。これは、試料内に欠陥が入ったことに起因すると考えている。

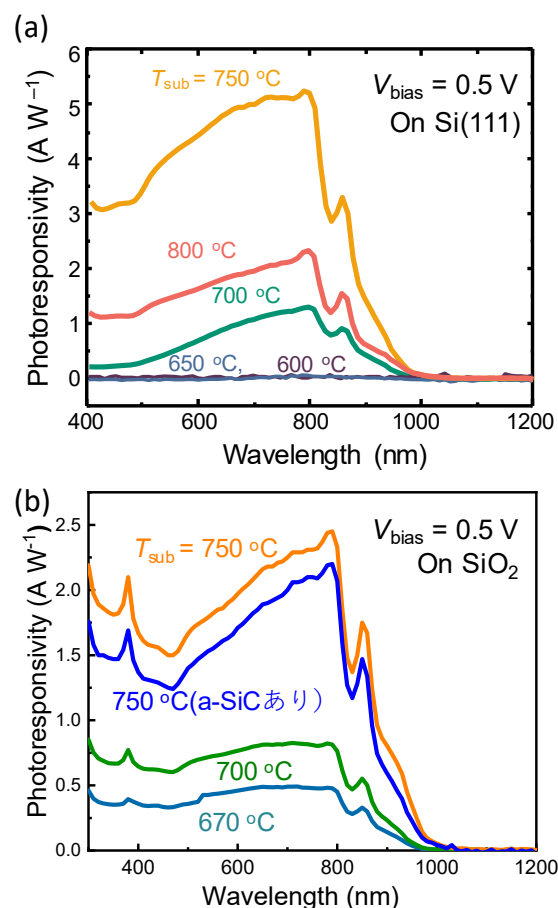


図 1 (a) Si(111)基板、(b) TiN/ SiO_2 基板上に様々な基板温度で堆積した BaSi_2 膜の分光感度スペクトル。

【 2 】スパッタ法で形成した BaSi_2 膜へのホウ素(B)のイオン注入によるキャリア密度制御

BaSi_2 の価電子帯上端は $\text{Si-}p$ 軌道が支配的であり、また、 BaSi_2 はオクテッド則に従う Zintl 相であるため、 Si の一部を 13 族または 15 族元素で置換することで、それぞれ p 型または n 型 BaSi_2 が得られることが分かっている。これまで、分子線エピタキシー法では、 BaSi_2 膜堆積時に上述の不純物元素をドーピングすることで、伝導型およびキャリア密度の制御が実証されている。一方、 BaSi_2 膜形成後に、一般的なイオン注入法でこれらを制御できた方が好ましい。そこで、スパッタ法において作製した BaSi_2 膜に B をイオン注入して、ホール密度の制御を行った。

図 2 に、ドーズ量が 10^{14}cm^{-2} と 10^{15}cm^{-2} で B をイオン注入し、 1000°C で Ar 中ポストアニールした試料の Raman スペクトルを示す。

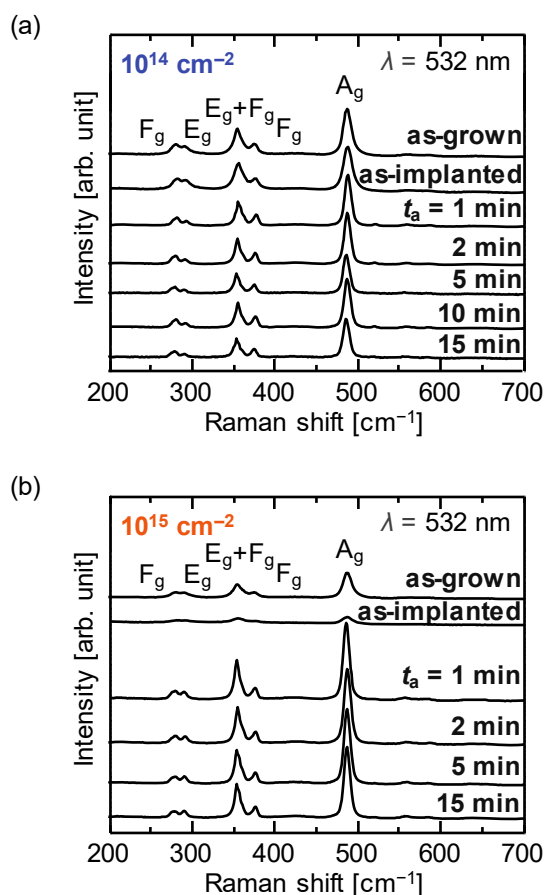


図 2 ポストアニール後の試料の Raman スペクトル

特に、ドーズ量が 10^{15}cm^{-2} の試料は、イオン注入により Raman 信号強度が減少していることから、結晶が乱れたといえる。いずれの試料も 1000°C で 1 分のポストアニールで、結晶性が改善したといえる。

図 3 に、室温での Hall 測定の結果を示す。イオン注入後の試料は、 n 型を示すが、ポストアニールにより p 型伝導に変化し、約 4 分間のアニールで飽和した。ドーズ量が 10^{14}cm^{-2} および 10^{15}cm^{-2} の試料で、飽和したホール密度は、それぞれ 10^{18}cm^{-3} 、 10^{19}cm^{-3} であった。 B が膜厚方向に均一に拡散し、100%イオン化した場合、ホール密度はそれぞれ 2×10^{18} および $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ になる。したがって、活性化率は、約 50%と見積もられる。このように、堆積方法に寄らない方法でキャリア密度の制御を実証できたことは、デバイス化に向けて大きな前進である。

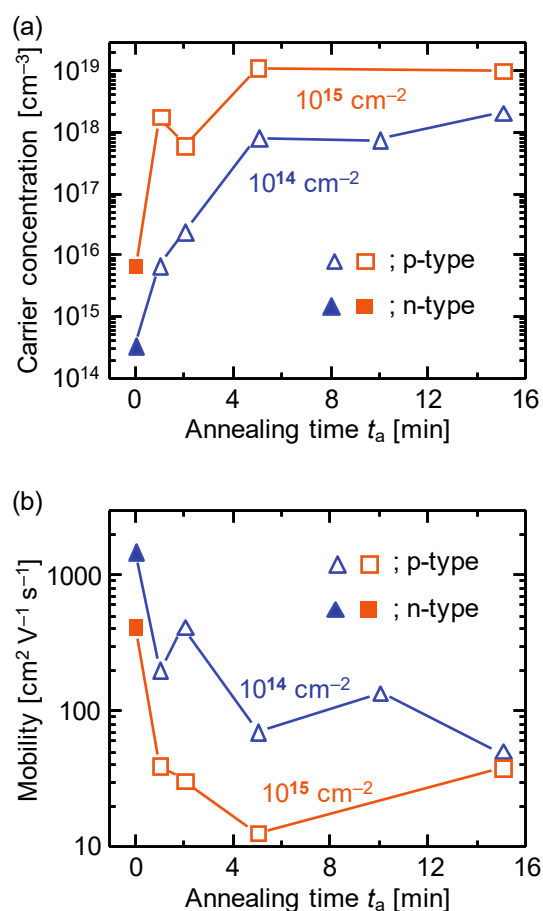


図 3 ポストアニール後の試料の室温でのキャリア密度

<論文>

1. A. Hatate, T. Horiuchi, T. Ishiyama, K. Toko, K. Amemiya, and T. Suemasu, "X-ray magnetic circular dichroism of $\text{Mn}_{4-x}\text{Ga}_x\text{N}$ epitaxial thin films confirming ferrimagnetic-ferromagnetic phase transition by nonmagnetic Ga doping," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 597, 171973 (2024).
2. S. Aonuki, K. Takayanagi, A. Iwai, K. Toko, and T. Suemasu, "Effect of template on the photoresponsivity of BaSi_2 films grown on $\text{Ge}(111)$ substrates by molecular beam epitaxy," *Journal of Vacuum Science and Technology A* 42, 032702 (2024).
3. A. Iwai, S. Aonuki, S. Narita, K. Takayanagi, K. Toko, and T. Suemasu, "Effect of high-temperature post-annealing atmosphere on the properties of BaSi_2 films," *Journal of Vacuum Science and Technology A* 42, 033404 (2024).
4. K. Kido, H. Takenaka, H. Hasebe, R. Du, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, "Film properties affecting the photoresponsivity of polycrystalline BaSi_2 films formed by radio-frequency co-sputtering," *Materials Science in Semiconductor Processing* 176, 108301 (2024).
5. T. Sato, S. Aonuki, H. Takenaka, R. Du, K. Kido, H. Hasebe, S. Narita, Y. Koda, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, "Control of hole concentration in sputter-deposited BaSi_2 films by B implantation and operation of B-implanted p- BaSi_2 /n-Si heterojunction solar cells," *Materials Science in Semiconductor Processing* 175, 108296 (2024).
6. S. Aonuki, Y. Haku, S. Narita, K. Takayanagi, A. Iwai, K. Toko, and T. Suemasu, "Mechanism of photoresponsivity reduction in BaSi_2 epitaxial films by post-annealing at moderate temperatures," *Japanese Journal of Applied Physics* 63, 020906 (2024).
7. K. Kajihara, Y. Koda, T. Ishiyama, S. Aonuki, K. Toko, S. Honda, M. Mesuda, and T. Suemasu, "Thermoelectric properties of sintered Ba_2AgSi_3 crystals and search for impurities to control conductivity type by first-principles calculation," *Journal of Applied Physics* 135, 075107 (2024).
8. T. Yasuda, K. Toko, K. Amemiya, and T. Suemasu, "Composition dependence of crystalline and magnetic properties in $\text{Mn}_{4-x}\text{Ge}_x\text{N}$ epitaxial thin films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 593, 171813 (2024).
9. T. Yasuda, T. Horiuchi, and T. Suemasu, "Anomalous Hall effect loops indicative of topological Hall effect in $\text{Mn}_4\text{N}/\text{Pt}$ epitaxial bilayer structure on $\text{MgO}(001)$," *AIP Advances* 13, 105219 (2023).
10. T. Yasuda, K. Amemiya, and T. Suemasu, "Growth of ultrathin Mn_4N epitaxial films on $\text{SrTiO}_3(001)$ and their thickness dependent magnetic structure," *Applied Physics Letters* 123, 122404 (2023).
11. S. Aonuki, K. Toko, A. B. Filonov, D. B. Migas, and T. Suemasu, "Effects of hydrogen on trap neutralization in BaSi_2 with interstitial silicon atoms," *Thin Solid Films* 773, 139823 (2023).
12. S. Aonuki, Y. Yamashita, G. Limodio, S. Narita, K. Takayanagi, A. Iwai, K. Toko, M. Zeman, O. Isabella, and T. Suemasu, "Device operation of P-ion-implanted n- BaSi_2 /p-Si heterojunction solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 31, 1360 (2023).
13. D.K. Sarkar, M. Mottakin, A.K. Mahmud Hasan, V. Selvanathan, K. Sobayel, M.N.I. Khan, A.F.M. Masum Rabbani, M. Shahinuzzaman, Mohammad Aminuzzaman, Farah H. Anuari, Takashi Suemasu, Kamaruzzaman Sopian, and Md. Akhtaruzzaman, "A comprehensive study on RbGeI_3 based inorganic perovskite solar cell using green synthesized CuCrO_2 as hole conductor," *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 439, 114623 (2023).
14. T. Horiuchi, T. Komori, T. Yasuda, T. Hirose, K. Toko, K. Amemiya, and T. Suemasu, "Ferrimagnetic-ferromagnetic phase transition in Au-doped Mn_4N epitaxial films confirmed by x-ray magnetic circular dichroism," *AIP Advances* 13, 025107 (2023).
15. T. Yasuda, T. Komori, H. Mitarai, T. Horiuchi, K. Toko, and T. Suemasu, "Sign reversal in anomalous Hall effect at two Sn compositions in $\text{Mn}_{4-x}\text{Sn}_x\text{N}$ films on $\text{MgO}(001)$ substrates," *AIP Advances* 13, 015119 (2023).
16. J. G. Nakamura, Y. Kawakita, H. Okabe, B. Li, K. Shimomura, and T. Suemasu, "Short-range spin order in paramagnetic AgCrSe_2 ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 175, 111199 (2023).

< 著書 >

T. Suemasu, "Rare-earth-free Ferrimagnetic Mn_4N Spintronics " IOP Publishing, Feb. 2024.

< 総説・解説 >

末益 崇, “ガラス上シリサイド半導体を用いた高効率太陽電池の開発,” 応用物理 92 巻, 11 号, 668-672 (2023).

< 特許 >

特許第 7304571 号、召田雅実、末益崇, "珪化バリウム系膜及びその製造方法," June 29, 2023

< 学会発表 >

国際会議

1. Takumi Sato, Haruki Takenaka, Rui Du, Yoichiro Koda, Masami Mesuda, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu, “Control of hole concentration of B implanted sputter-deposited BaSi_2 films by post annealing and its solar cell application, 34th International Photovoltaics Science and Engineering Conference (PVSEC-34), Area3 3Fr08, Shenzhen, China, Nov. 10 (2023) (Oral).
2. Sho Aonuki, Carlos Mario Ruiz Tobon, Rudi Santbergen, Olindo Isabella, and Takashi Suemasu, “Device modeling of HTL/ BaSi_2 heterojunction solar cells by optical simulations,” 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2BV.1.18, Lisbon, Portugal, Sept. 19 (2023) (Poster).
3. Yuguang Cao, Jean-Marie Mouesca, Sho Aonuki, Serge Gambarelli, and Takashi Suemasu, “Research on boron and oxygen related defects in barium disilicide thin films by Density Functional Theory method,” 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2BV.1.15, Lisbon, Portugal, Sept. 18 (2023) (poster).
4. Rui Du, Sho Aonuki, Hayato Hasebe, Kazuki Kido, Haruki Takenaka, Masami Mesuda, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu, “Construction of novel BaSi_2 solar cells by applying an a-SiC electron transport layer,” 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2AO.2_3, Lisbon, Portugal, Sept. 18

(2023) (Oral).

5. Sho Aonuki, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu “Fabrication of $\text{MoO}_x/\text{BaSi}_2$ heterojunction solar cells” China-Japan International Symposium on Photonic Materials, 01, Shanghai, China, Aug. 01 (2023) (Poster).
6. Yuguang Cao, Jean-Marie Mouesca, Sho Aonuki, Serge Gambarelli, and Takashi Suemasu, “Study on boron and oxygen related defects in barium disilicide thin films by Density Functional Theory method,” China-Japan International Symposium on Photonic Materials, 03, Shanghai, China, Aug. 01 (2023) (poster).
7. Rui Du, Haruki Takenaka, Takumi Sato, Yoichiro Koda, Masami Mesuda, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu, “Defect analysis in BaSi_2 film and $\text{BaSi}_2/\text{a-SiC}/\text{TiN}$ junction for solar cells,” China-Japan International Symposium on Photonic Materials, 03, Shanghai, China, Aug. 01 (2023) (Poster).
8. Sho Aonuki, Carlos Mario Ruiz Tobon, Rudi Santbergen, Olindo Isabella, and Takashi Suemasu, “Device modeling of HTL/ BaSi_2 heterojunction solar cells,” IEEE Photovoltaics Specialists Conference, B1, San Juan, Puerto Rico, June 15 (2023) (Poster).
9. Aoi Hatate, Taro Komori, Tomohiro Yasuda, Takumi Horiuchi, Kenta Amemiya, Kaoru Toko and Takashi Suemasu, “Epitaxial growths of $\text{Mn}_{4-x}\text{Ga}_x\text{N}$ films and their X-ray magnetic circular dichroism spectra,” E-MRS 2023 Spring Meeting, I06-2533, Strasbourg, May 30 (2023) (invited).
10. Aoi Hatate, Taro Komori, Tomohiro Yasuda, Takumi Horiuchi, Kenta Amemiya, Kaoru Toko and Takashi Suemasu, “Ferrimagnet-ferromagnet phase transition in $\text{Mn}_{4-x}\text{Ga}_x\text{N}$ epitaxial films by X-ray magnetic circular dichroism,” IEEE Intermag 2023, NOA-10, online, May 29 (2023) (Oral).

国内会議

1. Rui Du, Haruki Takenaka, Takumi Sato, Yoichiro Koda, Masami Mesuda, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu, “Effect of growth temperature on photoresponsivity of BaSi_2 formed on a-SiC/TiN/ SiO_2 , The 71th JSAP Spring Meeting 2024, 24a-12K-7, Tokyo, Mar. 24

- (2024).
2. Nurfaulzi Abdillah, Sho Aonuki, and Takashi Suemasu, "Carrier Properties Control of As-doped BaSi₂ Grown by Molecular Beam Epitaxy," The 71th JSAP Spring Meeting 2024, 24a-12K-6, online, Mar. 24 (2024).
 3. 佐藤 匠, 竹中 晴紀, Du Rui, 幸田陽一朗, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, "スパッタ法で作製した B-ion-implanted p-BaSi₂膜を用いた太陽電池," 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24a-12K-5, 東京, Mar. 24 (2024).
 4. 梶原 君円, 石山隆光, 青貫翔, 都甲薫, 幸田陽一朗, 召田雅実, 本多周太, 末益崇, "熱電応用に向けた AgBa₂Si₃ の特性評価と第一原理計算," 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-12K-1, 東京, Mar. 24 (2024).
 5. 深谷 友香, 青貫 翔, 高柳 香織, 岩井 藍, 都甲薫, 末益 崇, "BaSi₂ 太陽電池への応用へ向けた HTL の特性評価," 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24a-12K-9, 東京, Mar. 24 (2024).
 6. 林 洸希, 青貫 翔, 竹中 晴紀, 佐藤 匠, 幸田陽一朗, 召田雅実, 都甲 薫, 末益 崇, "BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池への応用に向けたスパッタ法による MoO_x 膜の導入," 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24a-12K-10, 東京, Mar. 24 (2024).
 7. Yuki Sobukawa, Tomohiro Yasuda, Kaoru Toko, Kenta Amemiya and Takashi Suemasu, "Growth of Mn_{4-x}Ag_xN epitaxial films and analysis of their magnetic structure by X-ray magnetic circular dichroism," The 71th JSAP Spring Meeting 2024, 22p-12K-5, online, Mar. 22 (2024).
 8. Tomohiro Yasuda, Horiuchi Takumi, Aoi Hatate, Yuki Sobukawa, Kenta Amemiya and Takashi Suemasu, "Magnetic compensation of Mn₄N films doped with group 11 element and interlayer exchange coupling in their heterostructures," The 27th Symposium on the Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, P-32, Tohoku Univ., Mar. 16 (2024).
 9. (招待講演) 安田智裕, 雨宮 健太, 末益 崇, Growth of ultrathin Mn₄N epitaxial films on SrTiO₃(001) and their thickness-dependent magnetic structures," 2023 年度量子ビームサイエンスフェスタ 第 41 回 PF シンポジウム (PF-UA 学生論文賞 受賞記念講演), 水戸, Mar. 5 (2024).
 10. 旗手 蒼, 雨宮 健太, 都甲 薫, 末益 崇, "Cu 添加 Mn₄N の Cu 磁気モーメントの反転と磁化補償の検討," SAT テクノロジーショーケース 2024, P-11, つくば国際会議場, Jan. 25 (2024).
 11. 梶原 君円, 石山隆光, 青貫翔, 都甲薫, 幸田陽一朗, 召田雅実, 本多周太, 末益崇, "熱電変換応用に向けた AgBa₂Si₃ の第一原理計算," 令和 5 年度 第 31 回 電気学会東京支部茨城支所研究発表会, IBK-23-020, 日立, Dec. 2 (2023).
 12. 旗手 蒼, 雨宮 健太, 都甲 薫, 末益 崇, "組成変動による Cu 添加 Mn₄N 薄膜の室温下磁化補償の実証," 第 47 回 日本磁気学会学術講演会, 28aD-2, 大阪, Sept. 28 (2023).
 13. 高柳 香織, 青貫 翔, 岩井 藍, 都甲 薫, 末益 崇, "Zn_{1-x}Ge_xO_y 界面層の作製と p-BaSi₂ 太陽電池への応用," 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-B205-3, 熊本, Sept. 23 (2023).
 14. 竹中 晴紀, Du Rui, 佐藤 匠, 梶原 君円, 幸田 陽一朗, 召田 雅美, 都甲 薫, 末益 崇, "BaSi₂ ヘテロ型太陽電池における NiO ホール輸送層の最適化," 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-B205-2, 熊本, Sept. 23 (2023).
 15. 岩井 藍, 青貫 翔, 高柳 香織, 都甲 薫, 末益 崇, "ポストアニール条件と BaSi₂ 膜の特性変化の関係," 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-B205-5, 熊本, Sept. 23 (2023).
 16. 佐藤 匠, 竹中 晴紀, Du Rui, 梶原君円, 幸田陽一朗, 召田 雅美, 都甲 薫, 末益 崇, "スパッタ法による B-ion-implanted p-BaSi₂ 膜の伝導型制御," 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-B205-4, 熊本, Sept. 23 (2023).
 17. 梶原 君円, 石山隆光, 青貫翔, 都甲薫, 幸田陽一朗, 召田雅実, 本多周太, 末益崇, "AgBa₂Si₃ の熱電応用に向けた第一原理計算による伝導型制御の検討," 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-B205-7, 熊本, Sep. 23 (2023).
 18. Tomohiro Yasuda, Kenta Amemiya, Kaoru Toko and Takashi Suemasu, "Analyzing magnetic structures of Mn_{4-x}Ge_xN films using x-ray magnetic circular dichroism measurement," The 84th JSAP Autumn Meeting 2023, 19p-C501-13, Kumamoto/online, Sept. 19 (2023).
 19. Takumi Horiuchi, Tomohiro Yasuda, Aoi Hatate, Kaoru Toko and Takashi Suemasu, "Epitaxial growth of several nm-thick Mn₄N film on MgO(001) with Pt

- buffer layer,” The 84th JSAP Autumn Meeting 2023, 19p-C501-14, online, Sept. 19 (2023).
20. Aoi Hatate, Kenta Amemiya, Kaoru Toko and Takashi Suemasu, “Demonstration of magnetic compensation at room temperature in $\text{Mn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{N}$ epitaxial films,” The 84th JSAP Autumn Meeting 2023, 19p-C501-15, online, Sept. 19 (2023).
 21. 青貫 翔, Rudi Santbergen, Olindo Isabella, 末益 崇, n-BaSi₂ 膜のデバイス応用に向けた正孔輸送層の探索,” 日本太陽エネルギー学会 2023 年度若手研究発表会, No.11, オンライン, Jul. 28 (2023).
 22. 青貫 翔, Rudi Santbergen, Olindo Isabella, 末益 崇, “BaSi₂ 太陽電池に向けた HTL 材料探索,”第 20 回 シリサイド系半導体・夏の学校, 学生公演 1, 愛知, Jul. 22 (2023).
 23. Rui Du, Haruki Takenaka, Takumi Sato, Yoichiro Koda, Masami Mesuda, Kaoru Toko and Takashi Suemasu, “The effect of a-SiC in BaSi₂/a-SiC/TiN junction on the defects of BaSi₂ film,” 第 20 回 シリサイド系半導体・夏の学校, P-1, 愛知, Jul. 22 (2023).
 24. 竹中 晴紀, Du Rui, 佐藤 匠, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “p-NiO/n-BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池の高効率化に向けた成膜プロセスの検討,” 第 20 回 シリサイド系半導体・夏の学校, P-2, 愛知, Jul. 22 (2023).
 25. 高柳 香織, 青貫 翔, 岩井 藍, 都甲 薫, 末益 崇, “n⁺-AZO/p-BaSi₂ 太陽電池における $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ 界面層の作製と挿入効果,” 第 20 回 シリサイド系半導体・夏の学校, P-3, 愛知, Jul. 22 (2023).
 26. 岩井 藍, 青貫 翔, 高柳 香織, 都甲 薫, 末益 崇, “ポストアニール条件の違いによる BaSi₂ 膜中の特性と酸素の影響,” 第 20 回 シリサイド系半導体・夏の学校, P-4, 愛知, Jul. 22 (2023).
 27. 佐藤 匠, 竹中 晴紀, Du Rui, 梶原 君円, 幸田 陽一朗, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “スパッタ法で作製した B-ion-implanted p-BaSi₂ 膜の特性評価,” 第 20 回 シリサイド系半導体・夏の学校, P-5, 愛知, Jul. 22 (2023).
 28. 青貫 翔, Carlos Mario Ruiz Tobon, Rudi Santbergen, Olindo Isabella, 末益 崇, “3D 光学シミュレーションによる HTL/n-BaSi₂ 太陽電池のデバイス設計,” 第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会, PC-9, 京都, Jun. 29 (2023).
 29. R. Du, S. Aonuki, H. Takenaka, T. Sato, M. Mesuda, K. Toko, T. Suemasu, “Effect of a-SiC electron transport layer on the performance of BaSi₂-based solar cells,” 第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会, PC-8, 京都, Jun. 29 (2023).
 30. 高柳 香織, 青貫 翔, 岩井 藍, 都甲 薫, 末益 崇, “ $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ 界面層を用いた n⁺-AZO/p-BaSi₂ 太陽電池の特性評価,” 第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会, PC-3, 京都, Jun. 29 (2023).
 31. 竹中 晴紀, Du Rui, 佐藤 匠, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “p-NiO/n-BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池の設計およびガラス基板上での動作実,” 第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会, PC-10, 京都, Jun. 29 (2023).
 32. 岩井 藍, 青貫 翔, 高柳 香織, 都甲 薫, 末益 崇, “ポストアニールの雰囲気の違いによる BaSi₂ 膜中の酸素の影響,” 第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会, PC-14, 京都, Jun. 29 (2023).
 33. 佐藤 匠, 竹中 晴紀, Du Rui, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “スパッタ法による B-ion-implanted BaSi₂ 膜の作製と評価,” 第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会, PC-12, 京都, Jun. 29 (2023).

櫻井岳暁

<研究成果>

当研究室では光触媒薄膜や薄膜太陽電池などの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。2023 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。2023 年度、当研究室では過渡光容量分光法 (TPC) と過渡電流分光法 (TPI) の計測により、バンド裾揺らぎ (図 1) がどのようにキャリアダイナミクスに影響を与えるのか調査した。

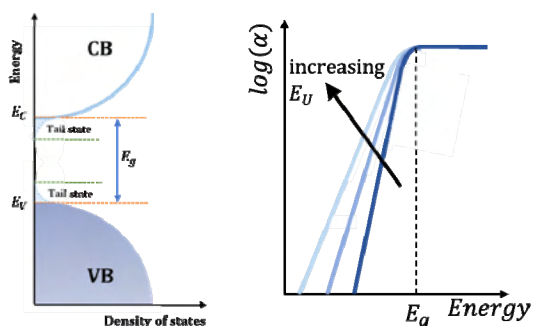


図 1. (左)バンド裾揺らぎ (Tail State) の概念図、(右) バンド裾揺らぎ (揺らぎの大きさを Urbach Energy E_U で記載) がバンドギャップ E_g 近傍の光吸収スペクトルに与える影響 (点線が理想系の光吸収)

前年度までに我々は、バンド裾揺らぎの効果が、蛍光スペクトル (輻射再結合) の変化やフェルミ準位分裂幅、すなわち太陽電池の開放起電圧に影響を与えることを示してきた。一方、バンド裾揺らぎは局所的な組成やポテンシャル変動の存在を示唆しており、キャリアの捕獲放出や、非輻射再結合を誘引するため、太陽電池のエネルギー損失につながる。

本研究で用いた、TPC と TPI は、入射する単色光の波長を掃引しながら光照射時と非照射時の電流 (電気容量) を測定し、欠陥からの光応答信号を検出する手法である。光電気容量は欠陥への電荷捕縛により空乏層幅が変化することにより検出することができ、一方光電流は試料を流れる光電流のみ検出し、捕縛された電荷は検出されない (図 2)。

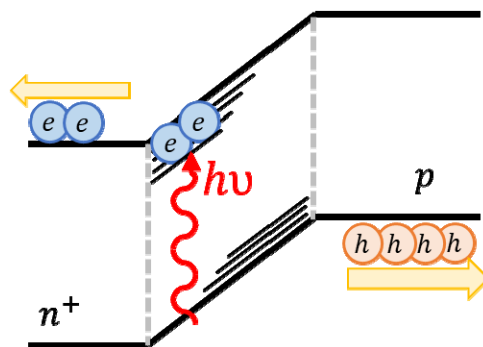


図 2. 光照射時の Tail State へのキャリア捕獲と光電流の概念図

バンドギャップ約 1.1 eV の Cu(In,Ga)Se₂ 層を有する薄膜太陽電池における、TPC と TPI の温度依存性の計測結果を図 3 に示す。これより、TPC ではバンドギャップ以下の領域に光応答信号が現れ、温度上昇とともに消失する様子が観測された。これは深い欠陥準位に捕獲されたキャリアの熱失活を表しており、室温付近で非輻射再結合を誘起することを示唆している。一方、裾揺らぎの大きさを表す E_U の値が、温度上昇に伴い減少する様子も確認された。これに対し、TPI 信号の方は、温度上昇に伴うスペクトル変化がほとんど確認できなかった。

E_U の温度依存性を TPC と TPI についてプロットした結果を図 4 に示す。これより、200 K 付近を境に、温度上昇に伴い TPC から抽出した E_U が減少し、一方、TPI から抽出した E_U については徐々に増加する様子が確認された。これは裾準位に捕獲された電荷が温度上昇に伴いバンド端に励起され、光電流へと変化する様子を示唆している。ただし、200 K 以下での TPC 観測で確認した大きな E_U は TPI では確認できなかった。これより、Tail State に捕獲された電荷の一部は光電流に寄与せず、深い欠陥準位を介した非輻射再結合を引き起こしていると

いうモデルを立てることができる。

以上の結果より、深い欠陥準位に加え、バンド裾ゆらぎが非輻射再結合を誘起し、太陽電池のエネルギー失活に影響を与える可能性が確認できた。これを抑制することが太陽電池特性の向上に不可欠であると結論づけた。

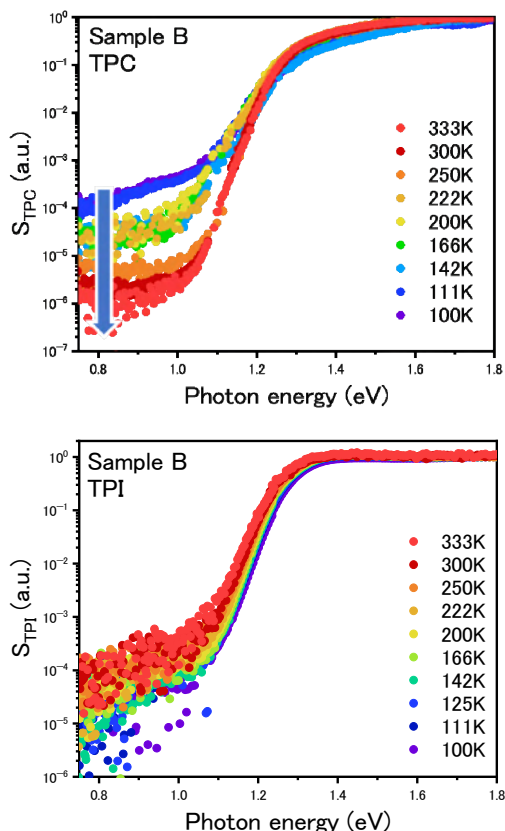


図 3. (上) 光容量過渡分光法 (TPC) と (下) 光電流過渡分光スペクトルの温度依存性

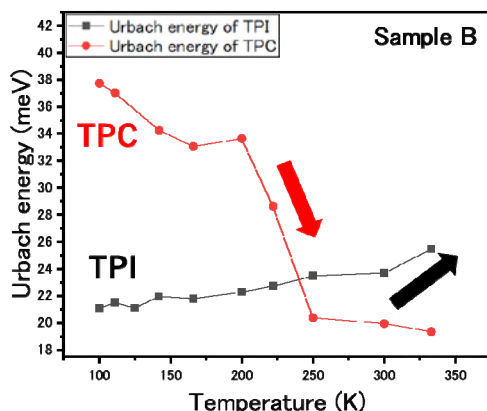


図 4. TPC, TPI から抽出した Urbach Energy の温度依存性

【 2 】 $\text{Mg}_2(\text{Sn,Ge})$ 薄膜の熱電特性制御

当研究室では、汎用材料ながら高い出力因子を示す $\text{Mg}_2(\text{Sn,Ge})$ 薄膜を対象とし、熱電特性と欠陥の相関について研究を進めてきた。1) 点欠陥を高感度に検出し、空孔型欠陥種を同定することの可能な陽電子消滅法、2) 透過電子顕微鏡、共焦点顕微分光法や X 線リートベルト解析を活用した異相検出、また、3) 電気特性評価法により検出した欠陥導入にかかわる理論を駆使することにより、熱伝導度と欠陥の相関を系統的に評価してきた。本年度は、製膜時の Mg の蒸着レートを変化させた際、結晶性の変化により熱電特性がどのように変わるか調査を行った。

サファイヤ単結晶基板に $\text{Mg}_2(\text{Sn,Ge})$ 薄膜 (Ge 5%) を形成した試料の X 線回折ロッギングカーブを図 5 に示す。これより、Mg の蒸着レートを上げると半値幅が狭くなり、結晶性が

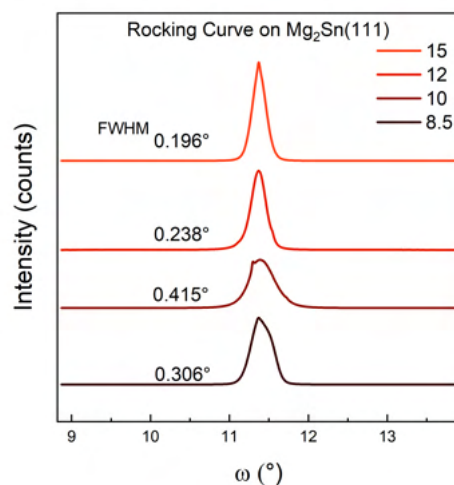


図 5. $\text{Mg}_2(\text{Sn,Ge})$ 薄膜 (Ge 5%) のロッギングカーブ

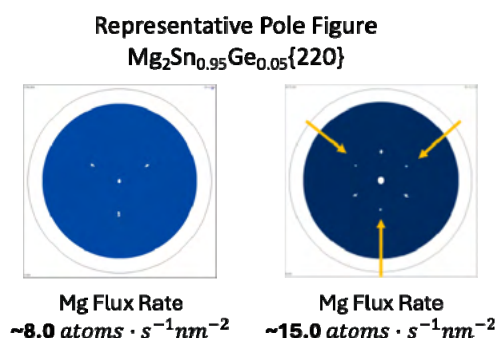


図 6. $\text{Mg}_2(\text{Sn,Ge})$ 薄膜 (Ge 5%) の極点図

向上しているように見える。ただし、極点図(図6)を見ると、低い蒸着レートでは3回対称であるのに対し、高い蒸着レートでは6回対称性を示し、双晶ドメインが発生していることがわかる。この試料の熱伝導度を調べる(図7)と、蒸着レートの上昇とともに、熱伝導度が低下した。双晶の境界でフォノンが散乱され、熱伝導度が低下していることが示された。なお、電気伝導度については双晶の影響を受けず、蒸着レートに関わらず一定であった。このため、熱電特性は蒸着レートの一番高い試料が優れており、薄膜の結晶性制御により、熱電素子の性能を高められることが示された。

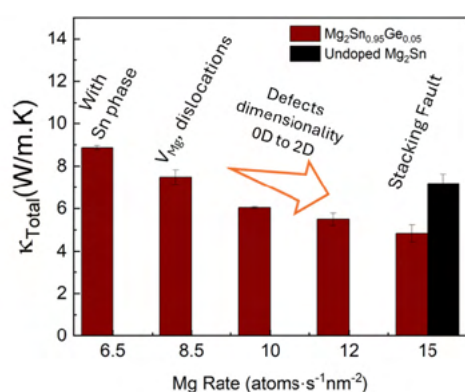


図7. 異なるMg蒸着レートで形成したMg₂(Sn,Ge)薄膜 (Ge 5%) 薄膜の熱伝導度

< 論文 >

- "Effects of quasi-fermi level splitting and band tail states on open circuit voltage towards high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells" Cheuk Kai Gary Kwok, Hamidou Tangara, Naoki Masuko, Roland Scheer, Shogo Ishizuka, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **269**, 112767, 2024.
- "Characterization of the electronic structure of sputter-deposited Mo-doped BiVO₄ thin-film photoanodes" Lingga Ghufira Oktariza, Yuta Sato, Shukur Govurof, Kenichi Ozawa, Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai, *Japanese Journal of Applied Physics* **63**, 02SP41 2024.
- "Influence of Ge to the formation of defects in epitaxial Mg₂Sn_{1-x}Ge_x thermoelectric thin films" Kenneth Magallon Senados, Mariana SL Lima, Takashi Aizawa, Isao Ohkubo, Takahiro Baba, Akira Uedono, Takeaki Sakurai, Takao Mori, *Japanese Journal of Applied Physics* **63**, 02SP40 2024.
- "Preparation and photocatalytic properties of multicomponent Nickel-containing organic-inorganic hybrid materials based on ZnCr-LDHs" Yue Meng, Yun Jia, Zhiling Huang, Chundong Liu, Bo Xie, Shengjie Xia, Takeaki Sakurai, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **183**, 111644, 2023.
- "Study of the Heat-Induced Degradation Mechanism in PbI₂-Excess Perovskite Solar Cells" Yulu He, Muhammad Monirul Islam, Hamidou Tangara, Md Abdul Karim, Md Emrul Kayesh, Towhid Hossain Chowdhury, Takeaki Sakurai, Ashraful Islam, *Solar RRL* **22**, 2300580, 2023.
- "Surface chemical states and structures of epitaxial Mg₂Sn thermoelectric thin films" Isao Ohkubo, Takashi Aizawa, Kenneth Magallon Senados, Mariana SL Lima, Takeaki Sakurai, Takao Mori, *Japanese Journal of Applied Physics* **62**, 108004 2023.
- "Electrical properties of vertical Cu₂O/β-Ga₂O₃ (001) p-n diodes" Yun Jia, Sora Sato, Aboulaye Traoré, Ryo Morita, Erwann Broccoli, Fefen Fenda Florena, Muhammad Monirul Islam, Hironori Okumura, Takeaki Sakurai, *AIP Advances* **13**, 105306, 2023.
- "Antireflection effect of high haze FTO for improving short circuit current density of perovskite solar cells" Yulu He, Chisato Niikura, Porponth Sichanugrist, Takeaki Sakurai, Makoto Konagai, Ashraful Islam, *Materials Science in Semiconductor Processing* **164**, 107605, 2023.
- "The effect of biaxial strain on the phonon-limited mobility in 4H-SiC MOSFETs" Wei Fu, Hiroshi Yano, Takeaki Sakurai, Akiko Ueda, *Applied Physics Express* **16**, 081002, 2023.
- "Numerical investigation of structural optimization and defect suppression for high-performance

perovskite solar cells via SCAPS-1D” Siliang Cao, Yulu He, Muhammad Monirul Islam, Shaoqiang Chen, Ashraful Islam, Takeaki Sakurai, *Japanese Journal of Applied Physics* **62**, SK1052 2023.

11. “Effect of sulfur doping on the photocatalytic performance of sputtered BiVO₄ thin films” Shukur Gofurov, Namiki Uezono, Lingga Ghufira Oktariza, Jiaqi Liu, Sachin Pawar, Muhammad M Islam, Takeaki Sakurai, *Japanese Journal of Applied Physics* **62**, SK1051 2023.
12. “Structural effects on the performance of microfabricated in-plane π -type thermoelectric devices composed of p-type Mg₂Sn_{0.8}Ge_{0.2} and n-type Bi layers” Isao Ohkubo, Masayuki Murata, Akihiko Ohi, Mariana SL Lima, Takeaki Sakurai, Takashi Aizawa, Takao Mori, *Appl. Phys. Lett.* **122**, 243901 (2023).
13. “Electronic Structure of Orthorhombic Bi₄V₂O₁₁ and Role of Gap States in Photoelectrochemical Water Splitting” Jiaqi Liu, Kenichi Ozawa, Namiki Uezono, Sachin A Pawar, Shugo Suzuki, Aboulaye Traoré, Muhammad Monirul Islam, Kazuhiko Mase, Takeaki Sakurai, *The Journal of Physical Chemistry C* **127**, 11195-11203 2023.
14. “Transient photocapacitance spectroscopy of deep-levels in (001) β -Ga₂O₃” Siliang Cao, Yulu He, Muhammad Monirul Islam, Shaoqiang Chen, Ashraful Islam, Takeaki Sakurai, *Japanese Journal of Applied Physics* **62**, SK0152 2023.

< 学会発表 >

国際会議

1. “The Formation of Defect State in Mo-doped BiVO₄ Photoanode to Generate a Higher Performance of PEC System” Lingga Ghufira Oktariza, Yuta Sato, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai, 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 名古屋, Sep. 5-8, 2023.
2. “Thermoelectric Properties and Defects Formation in Mg₂Sn_{1-x}Gex Epitaxial Thin Films Grown with High Mg Flux Rate” Kenneth Magallon Senados, Takashi

Aizawa, Isao Ohkubo, Takahiro Baba, Akira Uedono, Takao Mori, Takeaki Sakurai 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 名古屋, Sep. 5-8, 2023.

3. “UV Spectroscopic Characterization of ZnO_{1-x}S_x Buffer Layer for Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell” Cheuk Kai Gary Kwok, Junjie Guo, Naoki Masuko and Takeaki Sakurai The 34th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 深圳、中国, Nov. 6-10, 2023.
4. “Surface modification improves light illumination stability of Sn-Pb mixed perovskite solar cells” Yulu He, Md. Emrul Kayesh, Muhammad Monirul Islam, Wasif Chowdhury, Towhid Hossain Chowdhury, Md. Abdul Karim, Siliang Cao, Takeaki Sakurai, Ashraful Islam, The 34th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 深圳、中国, Nov. 6-10, 2023.
5. “Effective Self-Assembled Monolayer as Hole Selective Layer of Inverted All-inorganic Perovskite Solar Cells to Boost Efficiency of 8.95%” Siliang Cao, Yulu He, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai and Ashraful Islam The 34th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 深圳、中国, Nov. 6-10, 2023.
6. “Bilateral Strategy on Inverted CsPbIBr₂ Perovskite Solar Cells via Hole Selective Monolayer and Interlayer Modification” Siliang Cao, Yulu He, Md. Emrul Kayesh, Takeaki Sakurai, Ashraful Islam, The Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP24), 東京, Jan. 22-23, 2024.

国内会議

1. “Effects of Variable Zirconium Doping via Co-sputtering Into BiVO₄ Thin Film Under Visible Light Illumination” Daryl Tatsuhiro Ide, Shukur Gofurov, Lingga Ghufira Oktariza, Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール、2023 年 9 月 19 日-23 日.

2. “Effective Self-Assembled Monolayer as Hole Selective Layer of Inverted All-inorganic Perovskite Solar Cells to Boost Efficiency of 8.95%” Siliang Cao, Yulu He, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai, Ashraful Islam 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール、2023 年 9 月 19 日-23 日.
3. “Electrical properties of single-crystal p-Cu₂O/ n-Ga₂O₃ heterojunction diodes”, Yun Jia, Sora Sato, Aboulaye Traore, Muhammad Monirul Islam, Hironori Okumura, Takeaki Sakurai 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール、2023 年 9 月 19 日-23 日.
4. “Light illumination stability improvement for Sn-Pb mixed perovskite solar cells through surface modification “, Yulu He, Md. Emrul Kayesh, Muhammad Monirul Islam, Wasif Chowdhury, Towhid Hossain Chowdhury, Md. Abdul Karim, Siliang Cao, Takeaki Sakurai, Ashraful Islam、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール、2023 年 9 月 19 日-23 日.
5. “Efficiency of Li as a p-type Dopant in Epitaxial Mg₂Sn Thermoelectric Thin Films” Kenneth Magallon Senados, Takashi Aizawa, Isao Ohkubo, Takeaki Sakurai, Takao Mori、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京都市大学、2024 年 3 月 22 日-25 日.
6. “ β -(Al_{0.17}Ga_{0.83})₂O₃ 電界効果トランジスタ (MESFET) の電气的特性評価” 森田 燎、Fenda Florena Fenfen, Jia Yun、Traore Aboulaye、奥村 宏典、櫻井 岳暁、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京都市大学、2024 年 3 月 22 日-25 日.
7. “Optimizing Onset Potential in Mo:BiVO₄/TiO₂ Heterojunctions through Oxygen Partial Pressure Modulation for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting” Lingga Ghufira Oktariza, Yuta Sato, Kenichi Ozawa, Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京都市大学、2024 年 3 月 22 日-25 日.
8. “Investigation of Trap Defect States in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells via Temperature Dependent Transient Photocapacitance and Photocurrent Spectroscopy” CheukKaiGary Kwok, Naoki Masuko, Shogo Ishizuka, Roland Scheer, Takeaki Sakurai、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京都市大学、2024 年 3 月 22 日-25 日.
9. “Investigation of interface traps in β -(AlGa)₂O₃/Ga₂O₃ heterostructure by dynamic capacitance dispersion technique” Fenfen Fenda Florena, Aboulaye Traore, Ryo Morita, Yun Jia, Hironori Okumura, Takeaki Sakurai、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京都市大学、2024 年 3 月 22 日-25 日.
10. “Traps in p-Cu₂O/n-Ga₂O₃ heterojunction diodes studied by deep level transient spectroscopy” Yun Jia, Aboulaye Traore, Ryo Morita, Fenfen Fenda Florena, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京都市大学、2024 年 3 月 22 日-25 日.

所裕子、王駿豪

<研究成果>

Our lab use organic–inorganic coordination compounds as target to investigate various functional properties, phase transition phenomena, and fabrication of film materials within the scope of molecular magnetic materials. This year, we realized (1) a directly observation of magnetic domains two Prussian blue-based films, (2) wide-range overlapping between single-molecule magnetism and optical thermometry functioning temperatures, (3) metamagnetic phenomena within a 2-dimensional molecular magnet, (4) streaming powder diffraction technique to study dynamics of phase transition, and so on.

【 1 】

Direct Observation of Magnetic Domain and Magnetization Reversal on Prussian Blue-Based Magnetic Films

Understanding the magnetic domain is critical for grasping the magnetostatic characteristics of magnets. Yet, as of now, there has been no documentation of magnetic domains in molecule-based magnets. This study delves into the magnetic domains of such magnets, focusing on two iron/chromium hexacyanidochromate films, $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, with x values of 0 (**Film 1**) and 0.2 (**Film 2**) (Fig. 1). We examined the surface magnetization changes with temperature using magnetic force microscopy. **Film 1** displayed a magnetic domain below its Curie temperature (T_C), with its positive magnetic polarization consistently increasing as the temperature dropped. Conversely, **Film 2** exhibited positive magnetic polarization below T_C , but its magnetization flipped from positive to negative via a demagnetization state at 146 K. This investigation uniquely documents the temperature-dependent shifts in magnetization state at the point of magnetization reversal (Fig. 2). Monte Carlo simulations further verified the phenomenon of magnetization reversal induced by

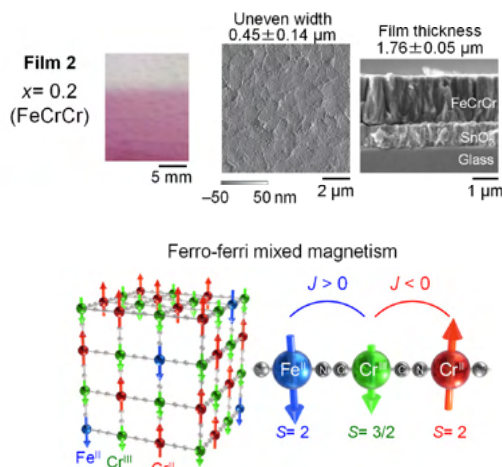


Fig. 1. Photographs, differential AFM images, and cross-sectional SEM images of **Film 2** (top), and schematic illustration of mixed ferro-ferrimagnetism with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions between $\text{Fe}^{\text{II}}(S= 2)$ and $\text{Cr}^{\text{III}}(S= 3/2)$ and between $\text{Cr}^{\text{II}}(S= 2)$ and $\text{Cr}^{\text{III}}(S= 3/2)$ of $\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in **Film 2**.

temperature changes, transitioning from positive to negative magnetization through a demagnetization phase.

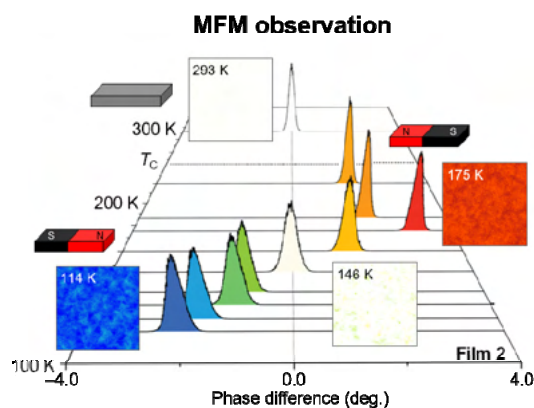


Fig. 2. Magnetic force microscopy (MFM) observation of the magnetic domains, and its temperature dependent changes of **Film 2**.

In today's world, there's a significant need for energy-efficient recording media. From this perspective, studying magnetization reversal is a critical subject. Observing temperature-induced magnetization reversal is crucial for both the

fundamental comprehension and the technological development of magnetic materials. Additionally, this research indicates the potential for the field of molecule-based magnets to evolve beyond magnetochemistry into the magnetostatic engineering of bulk magnets, thereby pioneering a new area of molecule-based magnetostatic engineering.

【 2 】

"Desolvation-Induced Highly Symmetrical Terbium(III) Single-Molecule Magnet Exhibiting Luminescent Self-Monitoring of Temperature

The integration of Single-Molecule Magnet (SMM) attributes with luminescent temperature measurement is a novel area of study focused on achieving non-contact temperature readings in future SMM-based electromagnetic devices. However, typically, the temperature range where both magnetic relaxation and temperature sensing operate effectively is nearly non-existent.

This study introduces new terbium(III)-based luminescent SMMs, structured in a three-dimensional framework linked by cyanide, which exhibit magnetic and luminescent properties due to a reversible transition between a hydrated form, $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ (**1**), and its dehydrated form, $\text{Tb}^{\text{III}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (**2**). The terbium centers in **1** have moderate magnetic anisotropy, which significantly increases upon transforming into highly symmetrical trigonal-prismatic complexes in **2** (Fig. 3). These complexes demonstrate SMM behavior up to 42 K, with one of the highest anisotropy energy barriers ($594(18) \text{ cm}^{-1}$ or $855(26) \text{ K}$) among all reported Tb^{III} -based SMMs. Both phases show UV-induced green luminescence from terbium electronic transitions, with a notable temperature-dependent emission change, enabling optical thermometry (temperature measurement) below 100 K, with sensitivity up to approximately

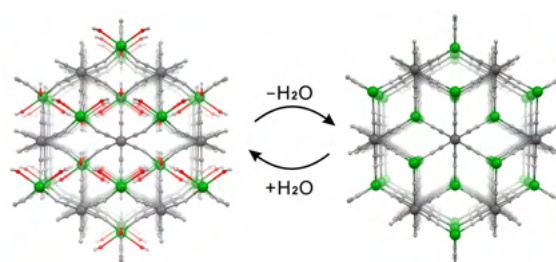


Fig. 3. Switchable structure transformation between $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ (**1**, left), and its dehydrated counterpart, $\text{Tb}^{\text{III}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (**2**, right). Terbium and cobalt atoms are indicated in green and dark grey colors, while oxygen atom of water molecule is indicated in red color.

5.5 %/K. This work showcased a true self-temperature measurement of SMMs using self-generated luminescence within a record-wide 7–42 K temperature range (Fig. 4).

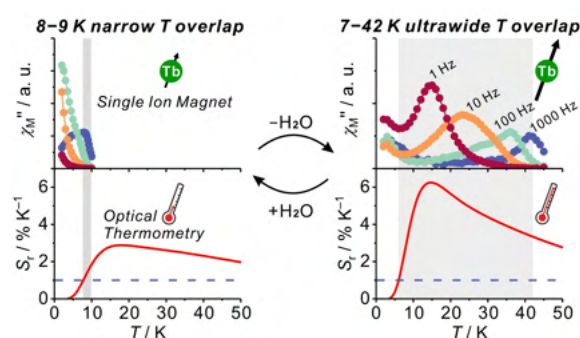


Fig. 4. Switching of the single-molecule magnet property (top) and optical thermometry properties (bottom) between solvated (left) and desolvated phase (right).

【 3 】

A $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}(\text{CN})_8$ layer magnet showing metamagnetic behavior

Exploration of novel magnetic interactions by chemical engineering of the molecular magnetic materials can provide insightful guidance for design of advanced functional magnetic materials showing modulable switching features, further addressing the growing demand for advanced high-density magnetic storage and electromagnetic devices, with controlled magnetic state transitions. In this work, we unveiled a a metamagnetic

property in a novel molecular magnet $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pz})_4]\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pz})_3][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\} \cdot 2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**NiW**, pz = pyrazole).

NiW crystalized as a supramolecular network (*Pbcn* space group) built of wavy coordination layers, comprising two distinct sizes of molecular square ladders (Fig 5a). These formations accounts for strong ferromagnetic interactions within layers. Nevertheless, magnetic measurement results indicated that **NiW** displays antiferromagnetic below a Néel temperature of 21 K, a phenomenon attributed to the relatively compact interlayer spacings. However, upon application of an external

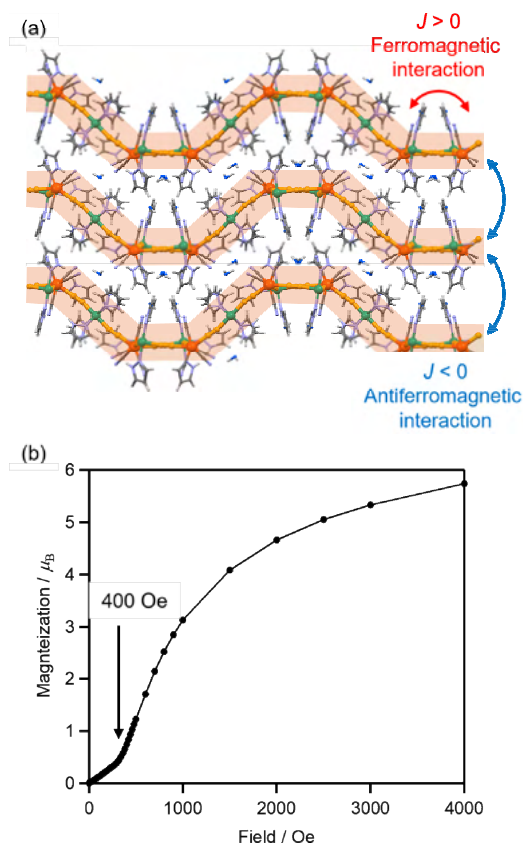


Fig. 5. Structure view of the layers of **NiW** together with the interlayer and intralayer magnetic interaction diagram (a). Super-exchange interactions between Ni and W within the two-dimensional layer are ferromagnetic ($J > 0$), whereas the magnetic interaction between layers are antiferromagnetic ($J < 0$) at low magnetic field. M-H curve of **NiW** at $T = 2$ K with indicated field for the spin-flip transition (b).

magnetic field of 600 Oe at 2 K, **NiW** transitions to a ferromagnetic state, illustrating its metamagnetic capabilities. This behavior is further substantiated by magnetization measurements that identify a critical field-induced spin-flip transition at approximately 400 Oe (Fig 5b). These findings not only enrich the understanding of metamagnetic materials but also open avenues for the development of molecular magnets with tailored magnetic properties for future technological applications.

【 4 】

Ultrafast and persistent photoinduced phase transition at room temperature monitored by streaming powder diffraction

We explored the dynamics of photoinduced phase transitions in materials, focusing on the transformation of $\text{RbMn}_{0.94}\text{Co}_{0.06}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}$. This material exhibits a thermal hysteresis of 75 K around room temperature, transitioning between $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ tetragonal and $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ cubic phases. We developed a streaming powder X-ray diffraction technique to observe the ultrafast structural and symmetry changes induced by a laser shot (Fig. 6).

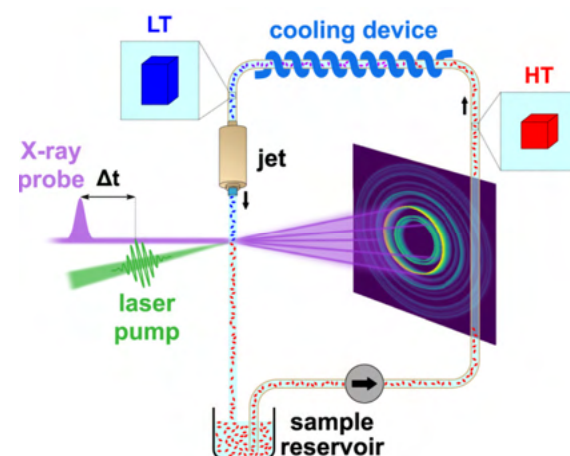


Fig. 6. Streaming powder diffraction technique used for time-resolved measurements, performed on sub- μm crystals of $\text{RbMn}_{0.94}\text{Co}_{0.06}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}$ dispersed insolution and streamed through a liquid jet.

The findings demonstrate that the photoinduced polarons are capable of expanding the lattice and that the tetragonal-to-cubic phase transition occurs within 100 picoseconds above a threshold fluence. This transition is described within the framework of the Landau theory of phase transitions as an elastically-driven and cooperative process. This work underlines the potential of the streaming powder technique for investigating non-reversible and ultrafast dynamics in materials (Fig. 7).

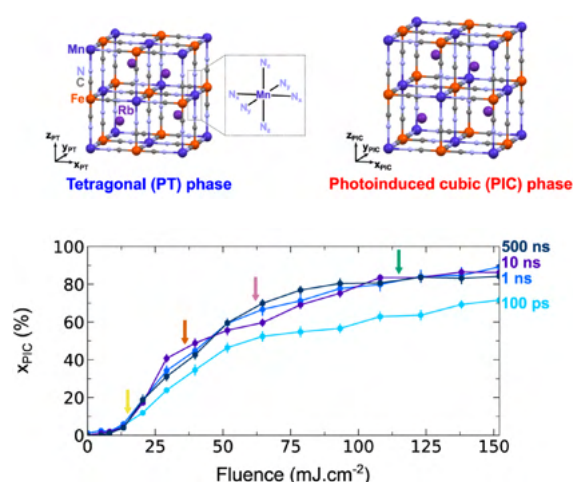


Fig. 7. Phase transition from the photoexcited tetragonal (PT) phase to the permanent photoinduced cubic (PIC) phase (top), and the fluence dependence of PIC phase fraction (χ_{PIC}) for various time delays, demonstrating the threshold fluence for photoinduced phase transitions.

This work showcased a significant advance in the understanding of ultrafast photoinduced phase transitions at room temperature. By employing a unique powder sample streaming technique, we could monitor changes in the structure and symmetry in real-time, revealing the rapid expansion of photoinduced polarons and the swift transition between different phases. The implications of these findings extend beyond the specific material studied, suggesting broad applications for the streaming powder diffraction technique in capturing the dynamics of similar transitions in other materials.

<論文>

1. S. Nagashima, Y. Yahagi, M. Nishino, T. Yamaoka, K. Nakagawa, J. Wang, S. Ohkoshi, H. Tokoro, "Direct Observation of Magnetic Domain and Magnetization Reversal on Prussian Blue-Based Magnetic Films" *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 22934–22944 (2023).
2. J. Wang, J. J. Zakrzewski, M. Zychowicz, Y. Xin, H. Tokoro, S. Chorazy, S. Ohkoshi, "Desolvation-Induced Highly Symmetrical Terbium(III) Single-Molecule Magnet Exhibiting Luminescent Self-Monitoring of Temperature" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202306372/1–10 (2023).
3. S. Akagi, J. Wang, K. Imoto, K. Kumar, S. Ohkoshi, H. Tokoro, "A Ni^{II}–W^V(CN)₈ layer magnet showing metamagnetic behavior" *Pure Appl. Chem.*, **95**, 701–705 (2023).
4. M. Hervé, G. Privault, E. Trzop, S. Akagi, Y. Watier, S. Zerdane, I. Chaban, R. G. Torres Ramírez, C. Mariette, A. Volte, M. Cammarata, M. Levantino, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Eric Collet, "Ultrafast and persistent photoinduced phase transition at room temperature monitored by streaming powder diffraction" *Nature. Commun.* **15**, 267 (2024).
5. J. Rzepiela, M. Liberka, M. Zychowicz, J. Wang, H. Tokoro, K. Piotrowska, S. Baś, S. Ohkoshi, S. Chorazy, "SHG-active luminescent thermometers based on chiral cyclometalated dicyanidoiridate(III) complexes" *Inorg. Chem. Frontiers*, **11**, 1366–1380 (2024).
6. S. Ohkoshi, K. Nakagawa, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Imoto, Y. Nagane, F. Jia, O. Stefanczyk, H. Tokoro, J. Wang, T. Sugahara, K. Chiba, K. Motodohi, K. Isogai, K. Nishioka, T. Momiki, R. Hatano, "Giant adiabatic temperature change and its direct measurement of a barocaloric effect in a charge-transfer solid" *Nature. Commun.* **14**, 8466 (2023).
7. G. Li, O. Stefanczyk, J. Fangda, S. Nagashima, K. Kumar, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi "Mechanical Exfoliation of Multilayer Pseudohalogen-Bridged Nanosheets" *J. Phys. Chem. Lett.*, **14**, 10420–10426 (2023).

< 学会発表 >

国際会議

1. Hiroko Tokoro “Development of functionality originated from thermodynamic bistability”, Workshop on Metastability from an Interdisciplinary Perspective, ISSP of the University of Tokyo (Chiba), Japan, 2023.07. 04 (invited lecture)
2. Hiroko Tokoro “Development of Pressure-Sensitive Heat Storage Materials using a Bistable Property”, 26th IUPAC International conference on chemical thermodynamics (ICCT2023), Osaka, Japan, 2023.07.30–08.04 (invited lecture)
3. Hiroko Tokoro “Correlation between the phonon frequency and long-range magnetic ordering on molecule-based magnets”, 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Nanjing, China, 2023.09.10–14 (invited lecture)
4. Hiroko Tokoro “Direct observation of Magnetic Domain and Magnetization Reversal on Prussian Blue-based magnetic film”, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023, Tokyo, Japan, 2023.11.26–30 (invited talk)
5. Hiroko Tokoro “Direct observation of Magnetic Domain and Magnetization Reversal on Prussian Blue-based magnetic film”, 13th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds 2024, Tokyo, Japan, 2024.03.05–03.08 (invited talk)
6. Junhao Wang, Jakub J. Zakrzewski, Mikolaj Zychowicz, Koji Nakabayashi, Hiroko Tokoro, Szymon Chorazy, Shin-ichi Ohkoshi “Holmium(III) single-molecule magnets showing optical thermometry”, 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Nanjing, China, 2023.09.10–14 (poster)
7. Junhao Wang, Jakub J. Zakrzewski, Mikolaj Zychowicz, Yue Xin, Hiroko Tokoro, Szymon Chorazy, Shin-ichi Ohkoshi “Self-Temperature Monitorable Terbium(III) Single-Molecule Magnet Using Luminescence in a Desolvated Coordination Framework”, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023, Tokyo, Japan, 2023.11.26–30 (poster)
8. Shintaro Akagi, Junhao Wang, Kenta Imoto, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Cyanide-Bridged Ni–W Chain Magnet Showing Spin-Flop Transition”, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023, Tokyo, Japan, 2023.11.26–30 (poster)
9. Shintaro Akagi, Junhao Wang, Kenta Imoto, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Spin-Flop Transition in a Nickel-Octacyanidotungstate Magnet”, 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Nanjing, China, 2023.09.10–14 (poster)
10. Shintaro Akagi, Wang Junhao, Kenta Imoto, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Spin-Flop Transition in a One-Dimensional Nickel-Octacyanidotungstate Magnet”, Multiscale Phenomena in Condensed Matter Conference for young researchers (YOUNG MULTIS) 2023, Kraków, Poland, 2023.07.3–5 (poster online)
11. Shuntaro Nagashima, Yuji Yahagi, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Direct observation of surface magnetization on magnetic thin films of ternary-metal-hexacyanide molecule-based magnet using magnetic force microscopy”, Multiscale Phenomena in Condensed Matter Conference for young researchers (YOUNG MULTIS) 2023, Kraków, Poland, 2023.07.3–5 (poster online)
12. Shuntaro Nagashima, Yuji Yahagi, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Observation of surface magnetization on magnetic thin films of chromium hexacyanochromate”, 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Nanjing, China, 2023.09.10–14 (poster)
13. Shuntaro Nagashima, Yuji Yahagi, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Observation of surface magnetization of spontaneous magnetization on magnetic thin films of chromium hexacyanidochromate”, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023, Tokyo, Japan, 2023.11.26–30 (poster)
14. Riku Seiki, Akito Fujisawa, Akhmad Fadel Fadilla, Jia Fangda, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, “Synthesis of λ -Ti3O5 using Titanium Chloride as starting material”, Multiscale Phenomena in Condensed Matter

- Conference for young researchers (YOUNG MULTIS) 2023, Kraków, Poland, 2023.07.3–5 (poster online)
15. Riku Seiki, Yusuke Araki, Iori Nagata, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, “One-Step Metal-Semiconductor Phase Transition Observed in Tetratitanium Heptoxide Nanocrystals”, 26th IUPAC International Conference on CHEMICAL THERMODYNAMICS, Osaka, Japan, 2023.08.1, (poster).
 16. Riku Seiki, Yusuke Araki, Iori Nagata, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, “One-step phase transition observed in nanosized tetratitanium heptoxide”, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023, Tokyo, 2023.11.26–30 (poster)
 17. Natsuki Asano, Kenta Imoto, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, “Synthesis method of tetragonal zirconium dioxide”, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023, Tokyo, Japan, 2023.11.26–30 (poster)
 18. Tomoko Kubota, Riku Seiki, Akito Fujisawa, Akhmad Fadel Fadilla, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Develop a Synthesis Method for Metal-Substituted Tetratitanium Heptoxide”, Multiscale Phenomena in Condensed Matter Conference for young researchers (YOUNG MULTIS) 2023, Kraków, Poland, 2023.07.3–5 (poster online)
 19. Tomoko Kubota, Riku Seiki, Akito Fujisawa, Akhmad Fadel Fadilla, Fangda Jia, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Synthesis method for heat storage ceramic of λ -Ti₃O₅ using titanium chloride”, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023, Tokyo, Japan, 2023.11.26–30 (poster)
 20. Bunkichi Yokoi, Junhao Wang, Jakub J. Zakrzewski, Szymon Chorazy, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Constructing Eu^{III}/Tb^{III} Luminescent Ratiometric Thermometers in Two Types of Lanthanide(4-Pyridone)-Hexacyanidocobaltate Complexes”, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023, Tokyo, Japan, 2023.11.26–30 (poster)
 21. Shota Kageyama, Shintaro Akagi, Junhao Wang, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro “Synthesis and Characterization of Cyanido-Bridged Fe^{II}(imidazole)-W^{IV}(CN)₈ Molecular Magnet”, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023, Tokyo, Japan, 2023.11.26–30 (poster)
- 国内会議
1. Junhao Wang, Jakub J. Zakrzewski, Mikolaj Zychowicz, Yue Xin, Hiroko Tokoro, Szymon Chorazy, Shin-ichi Ohkoshi 「Switchable Single-Molecule Magnet Behavior and Luminescence Thermometry in a 3D Tb(III)-Co(III) Coordination Framework」 錯体化学会 第 73 回討論会、水戸、茨城県、2023.09.21–23 (口頭発表)
 2. Junhao Wang, Jakub J. Zakrzewski, Mikolaj Zychowicz, Yue Xin, Hiroko Tokoro, Szymon Chorazy, Shin-ichi Ohkoshi 「Terbium single-molecule magnets embedded in an inorganic coordination framework showing self-thermometry using luminescence」 日本化学会第 104 春季年会(2024)、千葉県、2024.03.18–21 日 (口頭発表)
 3. Shintaro Akagi, Junhao Wang, Kenta Imoto, Kunal Kumar, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro 「Metamagnetism in Two Nickel-Octacyanidotungstate Complexes」 錯体化学会 第 73 回討論会、水戸、茨城県、2023.09.21–23 (口頭発表)
 4. 赤木慎太郎, Junhao Wang, 井元健太, Kunal Kumar, 大越慎一, 所裕子 「2 種の NiW 系オクタシアノ磁性錯体におけるメタ磁性の観測」 第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023、東京都、2023.10.17–19 (ポスター発表)
 5. Shintaro Akagi, Junhao Wang, Kenta Imoto, Kunal Kumar, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro 「Metamagnetism in Nickel-octacyanotungstate 2D magnet」 日本化学会第 104 春季年会(2024)、千葉県、2024.03.18–21 日 (口頭発表)
 6. Shuntaro Nagashima, Yuji Yahagi, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro 「Direct observation of surface magnetization on magnetic thin films of ternary metal

- Prussian blue analogue using magnetic force microscopy」錯体化学会 第 73 回討論会、水戸、茨城県、2023.09.21–23（ポスター発表）
7. 長島俊太郎、矢作祐士、大越慎一、所裕子「CrCr 系ヘキサシアノ分子磁性薄膜における 表面磁化状態の直接観察」第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023、東京都、2023.10.17–19（ポスター発表）
 8. 長島俊太郎、矢作祐士、大越慎一、所裕子「補償点を示すフェロ-フェリ混合磁性体・鉄クロムヘキサシアノ錯体薄膜における磁区と温度誘起磁化反転の直接観察」日本物理学会 2024 年春季大会、オンライン、2024.03.18–21（口頭発表 オンライン）
 9. Shuntaro Nagashima, Yuji Yahagi, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro「Direct observation of magnetic domain and magnetization reversal on prussian blue-based magnetic films」日本化学会第 104 春季年会(2024)、千葉県、2024.03.18–21 日（口頭発表）
 10. Akhmad Fadel Fadilla, Akito Fujisawa, Hiroko Tokoro, Fangda Jia, Shin-ichi Ohkoshi「Synthesis of λ - Ti_3O_5 using Titanium Chloride as Starting Material」日本セラミックス協会第 36 回秋季シンポジウム、京都、2023.09.7（ポスター発表）
 11. 清木陸、久保田智子、藤澤聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、大越慎一、所裕子、「クロム置換型七酸化四チタンの合成」日本セラミックス協会第 36 回秋季シンポジウム、京都、2023.09.7（ポスター発表）
 12. 清木陸、久保田智子、藤澤聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、大越慎一、所裕子「七酸化四チタンの異種元素置換体の合成手法の開発」日本物理学会第 78 回年次大会(2023)、仙台、2023.09.18（ポスター発表）
 13. 清木陸、藤澤聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、Jia Fangda、大越慎一、所裕子「塩化チタンを出発物質としたラムダ型五酸化三チタン」第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023、東京都、2023.10.17–19（ポスター発表）
 14. 清木陸、久保田智子、藤澤聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、Jia Fangda、大越慎一、所裕子「ラムダ型五酸化三チタンの塩化チタンを出発原料とした合成法の開発と蓄熱特性評価」日本化学会第 104 春季年会(2024)、千葉県、2024.03.18–21 日（口頭発表）
 15. 浅野捺貴、井元健太、大越慎一、所裕子「正方晶系二酸化ジルコニウムの合成方法の探索」第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023、東京都、2023.10.17–19（ポスター発表）
 16. 浅野捺貴、紺野裕生、大越慎一、所裕子「二酸化ジルコニウム正方晶の室温における安定化」日本化学会第 104 春季年会 (2024)、千葉県、2024.03.18–21 日（ポスター発表）
 17. 久保田智子、清木陸、藤澤聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、大越慎一、所裕子、「ガリウム置換型七酸化四チタンの合成手法の検討」日本セラミックス協会第 36 回秋季シンポジウム、京都、2023.09.7（ポスター発表）
 18. 久保田智子、清木陸、Akhmad Fadel Fadilla、藤澤聖斗、大越慎一、所裕子「異種金属置換型七酸化四チタンの合成法の開発」第 84 回 応用物理学会秋季学術講演会、熊本、2023.09.21（口頭発表）
 19. 久保田智子、荒木優介、大越慎一、所裕子「蓄熱材料として期待される λ - Ti_3O_5 の合成」日本科学振興協会年次大会 2023「会いに行ける科学者フェス」、東京、2023.10.7（ポスター発表）
 20. 久保田智子、清木陸、藤澤聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、大越慎一、所裕子「Ga 置換型七酸化四チタンの合成方法の開発」第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023、東京都、2023.10.17–19（ポスター発表）
 21. Tomoko Kubota, Riku Seiki, Akito Fujisawa, Akhmad Fadel Fadilla, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro「Synthesis method for gallium-substituted tetratitanium heptoxide ($\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_7$) and evaluation of its magnetic properties」日本化学会第 104 春季年会 (2024)、千葉県、2024.03.18–21 日（口頭発表）

梅田享英

＜研究成果＞

当研究室では、半導体（シリコン、炭化ケイ素 4H-SiC、窒化ガリウム GaN、ダイヤモンド、LSI 用 2 次元材料など）の高性能化に向けて、結晶欠陥や不純物の電子スピン共鳴 (ESR) 分光評価を行っている。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 (Electrically Detected Magnetic Resonance : EDMR) 実験ができることが最大の特徴となっている。本年度については、シリコンの水素ドナーの ESR 同定について報告したい。

【 1 】シリコンの水素ドナーの同定

シリコン中の水素は実験的にも理論的にも、半導体の中で最もよく調べられている不純物である。それにもかかわらず約半世紀にわたって謎となっている不思議な現象がある。それが水素ドナー (Hydrogen-related donors : HDs) である。発見は 1971 年に遡り、シリコンに水素 (プロトン) をイオン注入すると、注入した領域に浅いドナーが発生するというものだった (Jp. J. Appl. Phys. 10, 532 (1971))。その後、イオン注入以外の方法で水素を導入しても HDs が同様に発生することが分かった。以降、半世紀にわたって調べられた結果、この現象は(i)シリコンと水素だけで成立すること、(ii)図 1 のように何らかの構造体 (結晶欠陥のようなもの) と水素原子が結びついてドナーになっていること、(iii)この水素結合体がドナーとして活性化するためには 300~500℃の活性化アニールが必要であること、(iv)500℃を超えるアニールでは HDs は分解してしまうこと、(v)少なくとも 2 種類の HDs があること (イオン化エネルギーは 30~40 meV と 70~80 meV)、などが明らかにされた。現在この HDs は、デバイス中の最も深いところにイオン注入で高精度に *n* 型ドーピングを行える手段として市販シリコンデバイスに应用されている。

(c) donor forms (only unidentified)

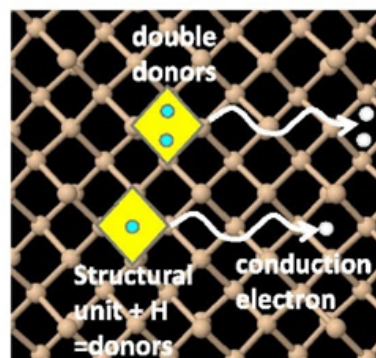


図 1. シリコン中の水素ドナー (HDs)。論文 2 より転載。

前置きが長くなったが、HDs の解明は詰まるところ、図 1 の「Structural unit」を解明することに他ならない。そこで、梅田 (ESR 担当)、三菱電機 (清井明、試料作製担当)、東工大/Quemix 社 (松下雄一郎ほか、第一原理計算担当) の三者で HDs の起源解明に取り組んできた。その成果の 1 つをここに報告したい。

HDs は浅いドナーであるので、他のドナー (P ドナーなど) と同じく極低温 (< 25K) では電子スピンを保持して、ESR 分光で見えるようになるはずである。もし見えれば ESR で原子構造が解明できる。そこで HDs の ESR 信号を初めて観測するための特殊シリコン試料を三菱電機に作製していただいた。その結果、見出された ESR 信号が図 2 である。約 25K 以下で寿命広がり解除されて可視化されるドナー信号を捉えることができた。信号強度から見積もられたスピン密度は HDs の発生密度と一致しているので、これが HDs の ESR 信号であることは間違いない。

しかし、普通のドナーであれば暗状態 (熱平衡下) で電子スピンを保持するのであるが、HDs は暗状態では 1/3~1/2 しか可視化されず、光励起下でのみ可視化されるタイプの HDs があることが分かった。これは、HDs の一部がダブルドナー (熱平衡下で 2 電子を保持し、2 電子を同時放出するタイプのドナー) であることを示している。

ESR の観察結果から、ドナーのタイプ (シングルドナー or ダブルドナー) に依らず、ど

ちらも tetragonal 対称性 ($\langle 100 \rangle$ 軸対称性) を持つこと、特徴的な ^{29}Si 核スピン超微細分裂を示すこと、 ^1H 核スピン超微細分裂は線幅に埋もれるくらい小さいことが分かった。

最終的な HDs の原子構造は図 3 のように求められた。骨格は 4 個の Si interstitials (I 欠陥) が結合した I_4 構造をシリコン格子に嵌め込んだものになっており、上端・下端の Si 原子「a」を結ぶ軸が $\langle 100 \rangle$ 軸になっている。これが $\langle 100 \rangle$ 軸対称性の起源となっている。水素は中心核の領域「c」に格納されており、ボンドセンター (Si-Si 結合の中間) に収まっているとみられる。これが ^1H 核スピン超微細分裂を小さくする原因となっている。

HDs の原子構造は ESR 解析によって判明したが、HDs の浅いドナー準位がどのようにして形成されるのかは ESR だけでははっきりとしていない。その点の解明には第一原理計算が必要と考えていて、東工大/Quemix 社の松下先生たちに第一原理計算を進めてもらっているところである。図 3 の原子構造は、一般的な点欠陥と比べると巨大すぎる構造で、さらに浅い準位 (波動関数が大きく広がっている) を計算できる精度を出そうとすると、かなりの巨大なスーパーセルが必要になる。その意味でも HDs は、現代の科学に相ふさわしいチャレンジングな系になっている。

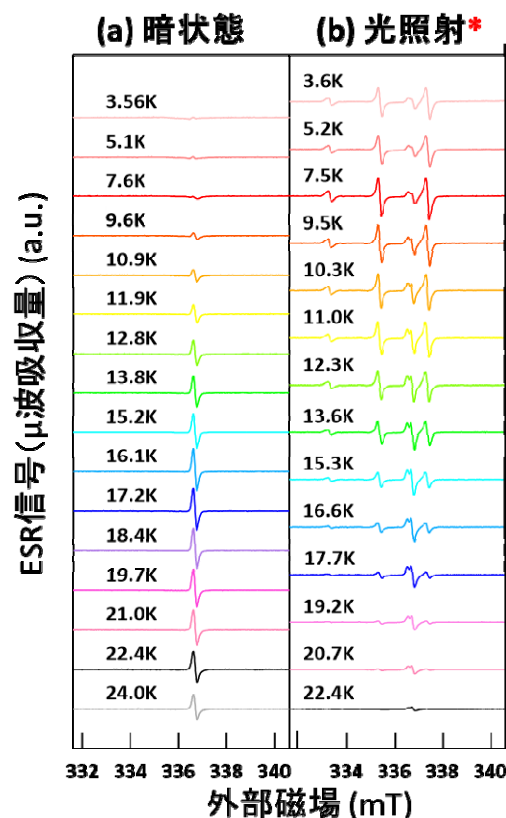


図 2. シリコンの水素ドナーの ESR スペクトル。
「光照射」はハロゲン光下での測定。

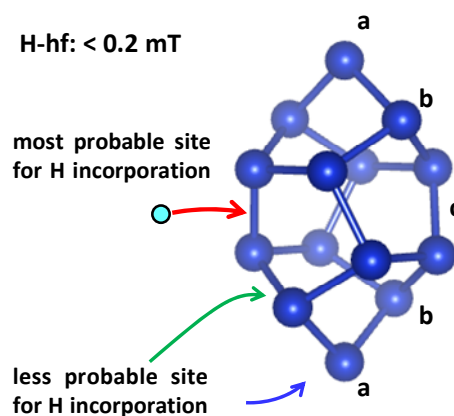


図 3. シリコン中の水素ドナーの原子構造。論文 2 より転載。

<論文>

1. M. Sometani, Y. Nishiya, R. Kondo, R. Inohana, H. Zeng, H. Hirai, D. Okamoto, Y. Matsushita, and T. Umeda, “Energy levels of carbon dangling-bond center (P_{bc} center) at 4H-SiC/SiO₂ interface”, *APL Materials* **11**, 111119 (5 pages) (2023).
2. A. Kiyoi and T. Umeda, “How does hydrogen transform into shallow donors in silicon?”, *Physical Review B* **108**, 235201 (11 pages) (2023).

<学会発表>

国際会議

1. M. Sometani, Y. Nishiya, R. Kondo, R. Inohana, H. Zeng, H. Hirai, D. Okamoto, Yu. Matsuhista, T. Umeda, “Carbon dangling-bond energy levels at 4H-SiC(0001)/SiO₂ interface determined by EDMR, C-V and first-principles calculation” Int. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM2023) Sorrento, Italy, 2023.09.17-22 (oral).
2. R. Kondo, H. Zeng, M. Sometani, H. Hirai, H. Watanabe, T. Umeda, “Comparison of polar- and non-polar faces 4H-SiC/SiO₂ interfaces revealed by magnetic resonance and related techniques” Int. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM2023) Sorrento, Italy, 2023.09.17-22 (poster).

国内会議

1. 梅田享英、清井明「シリコンの水素ドナーの同定 (1)」第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本市、2023.09.19-23 (口頭) .
2. 梅田享英、清井明「シリコンの水素ドナーの同定 (2)」第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本市、2023.09.19-23 (口頭)
3. 近藤蓮、曾弘宇、染谷満、平井悠久、渡部平司、梅田享英「 a 面 4H-SiC MOS 界面の室温～低温 ESR/EDMR 評価」先進パワー半導体分科会第 10 回講演会、金沢市、2023.11.30-12.1 (ポスター) .

<総説・解説>

1. 梅田享英、電流検出 ESR による SiC 中の欠陥検出のための $+ \alpha$ の研究技術、応用物理、2024 年 2 月号、pp.120-124.

都甲 薫

<研究成果>

多接合型太陽電池の低コスト化には、長波長光吸収材料を安価な基板上に合成することが鍵となる。Ge はその代表例であるが、多結晶薄膜においては、粒界や欠陥誘起アクセプタが原因で光励起キャリアを取り出せた例はない。我々はこれまでに絶縁基板上の固相成長において、堆積時加熱[1]、Sn 添加[2]、下地層の挿入[3,4]により、多結晶 Ge 薄膜の劇的な大粒径化を達成し、最高移動度を更新してきた。今回、これらの手法を重畳して、さらなる低欠陥化に取り組むとともに、太陽電池構造を作製し分光感度の実証を試みた。

非晶質(a-Si)下地層(~1 nm)を分子線堆積した n⁺-Si(111)基板上に、a-Ge(50 nm)を分子線で加熱堆積(基板温度:125 °C)した。次に N₂ 中にて熱処理(375 °C)して固相成長(SPC)を誘起し、ポストアニール(500 °C)を行った。さらにエピタキシャル成長(MBE)により、光吸収層(500 nm)を形成した(Type C)。また、比較のために Si 基板から直接エピタキシャル成長させた Ge 薄膜(Type A)と堆積時加熱のない従来の固相成長 Ge 薄膜(Type B)を合成した。なお、分光感度取得時には表面電極(Ge 側)に ITO を、裏面電極(Si 側)に Al を用いた。

a-Si の界面層の挿入によりエピタキシャル成長を防止した試料では、固相成長により多結晶化することが確認された。また、Type B(Fig. 1(b), (e))に対して、a-Geを加熱堆積した Type Cにおいて、大きな結晶粒(> 10 μm)が得られた(Fig. 1(c),(f))。電気的特性を評価した結果、膜中のアクセプタ欠陥によってすべて p 型伝導を示した。Type A では格子不整合に起因した欠陥により、正孔密度が高くなる(~10¹⁸ cm⁻³)と推察される。多結晶膜(Type B, C)では大粒径化により粒界密度が減少するため、アクセプタ欠陥の低減と高移動度が期待される。したがって、始めに大きな粒の多結晶膜を合成し、それを引き継ぎながら厚膜化した Type C で最も低い正孔密度と最も高い正孔移動度が得られた(Fig. 2)。この結果、少数キャリア拡散長の増加により、多結晶 Ge として初めて光励起キャリアを取得した(Fig. 3)。

- [1] K. Toko *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 16981 (2017).
- [2] K. Moto *et al.*, *Sci. Rep.* **8**, 14832 (2018).
- [3] T. Imajo *et al.*, *Appl. Phys. Express.* **12**, 015508 (2019).
- [4] T. Imajo *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **4**, 269 (2022).

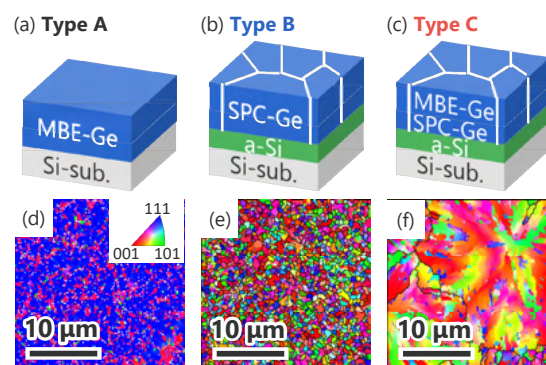


Fig. 1 Sample structure and EBSD analysis. Schematic of Ge thin film on Si substrate (a) epitaxially grown (Type A), (b) solid-phase crystallized (Type B) and (c) solid-phase crystallized and then epitaxially grown (Type C). (d)-(f) IPF images of Ge films corresponding to Type A, B and C, respectively.

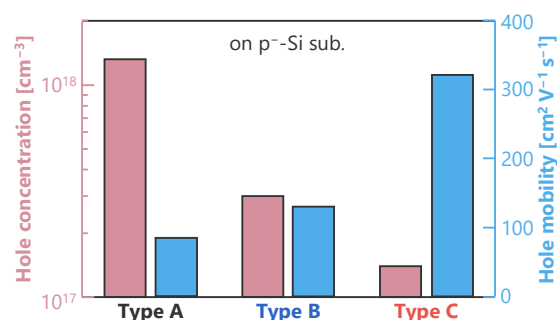


Fig. 2 Electrical property evaluation for three types of Ge thin films formed on high-resistance p-Si substrates.

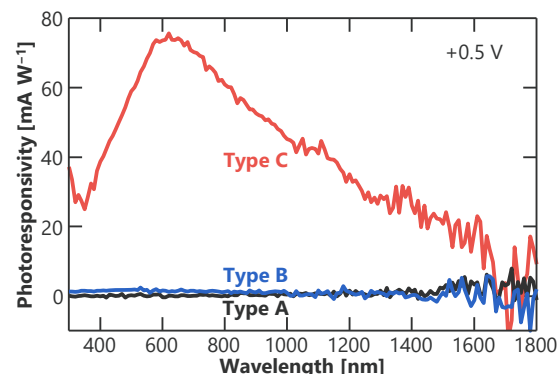


Fig. 3 Photoresponsivity for three types of samples with a bias of +0.5 V applied.

<論文>

1. T. Ishiyama, K. Nozawa, T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko
“Bayesian-Optimization-Driven Enhancement of Thermoelectric Properties of Polycrystalline III-V Semiconductor Thin Films”
NPG Asia Materials 16, 17 (2024).
2. T. Ishiyama, T. Ozawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko
“High Thermoelectric Performance in Polycrystalline Yb₃Ge₅ Thin Films”
APL Materials 12, 54848 (2024).
3. T. Nishida, T. Ishiyama, K. Nozawa, T. Suemasu, and K. Toko,
“Thermoelectric properties of low-temperature-grown polycrystalline InAs_{1-x}Sb_x films”
Applied Physics Letters 119, 132101 (2024).
4. L. Huang, K. Moto, K. Igura, T. Ishiyama, K. Toko, D. Wang, K. Yamamoto,
“Low-temperature process design for inversion mode n-channel thin-film-transistor on polycrystalline Ge formed by solid-phase crystallization”
Japanese Journal of Applied Physics 63, 02SP42 (2024).
5. T. Ishiyama, K. Igura, T. Suemasu, and K. Toko
“Metal-induced lateral crystallization of germanium thin films”
Materials & Design 232, 112116 (2023).
6. K. Moto, K. Toko, T. Takayama, T. Imajo, T. Ishiyama, K. Yamamoto
“Rectifying Schottky Contact in ZrN/Polycrystalline p-Ge”
IEEE Journal of the Electron Devices Society 11, 553 – 558 (2023).
7. K. Nozawa, T. Ishiyama, T. Nishida, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko
“High-electron mobility P-doped polycrystalline GeSn layers formed on insulators at low temperatures”
Applied Physics Letters 122, 201901 (2023).
8. S. Maeda, T. Ishiyama, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko,
“Interfacial Nucleation Control in Amorphous GeSn Thin Films Using Bilayer Structure”
Crystal Growth & Design 23, 5535 (2023).

<特許>

1. 国際特許（台湾） 登録番号 I825974、都甲薫、中村宗敦、前田郷司 “半導体装置、及び、半導体装置の製造方法” 2023 年 12 月
2. 特許第 7360180 号、都甲薫、末益崇, “半導体装置とその製造方法” 2023 年 10 月

<学会発表>

国際会議

1. T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko "Near-infrared Photoresponsivity of Polycrystalline InGaAs Films for Flexible Multi-junction Solar Cells" 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2023), M-6-02, Nagoya, Sept. 8 (2023).
2. T. Ishiyama, K. Nozawa, T. Suemasu, and K. Toko "Improvement of Thermoelectric Performance of Polycrystalline III-V Semiconductor Thin Films using Bayesian Optimization" 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2023), M-6-01, Nagoya, Sept. 8 (2023).
3. K. Igura, S. Maeda, T. Ishiyama, T. Suemasu, and K. Toko "Exploration of Underlayers for Improving Crystal and Electrical Properties of Polycrystalline Ge Thin Films" 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2023), E-8-02, Nagoya, Sept. 8 (2023).
4. R. Ito, T. Suemasu, and K. Toko "High-quality Multilayer Graphene Formed by Layer Exchange with Alloy Catalysts" 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2023), M-7-06, Nagoya, Sept. 8 (2023).
5. (L. Huang, K. Moto, T. Ishiyama, K. Toko, D. Wang, and K. Yamamoto "Inversion Mode n-channel TFT on Polycrystalline Ge Formed by Solid-Phase Crystallization" International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2023), E-7-04, Nagoya, Sept. 8 (2023).
6. K. Moto, K. Toko, T. Takayama, T. Ishiyama, and K. Yamamoto "Various Metal Contacts on Polycrystalline Ge with Amorphous Interlayer Formed by ZrN Sputter-Deposition" 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2023), M-4-04, Nagoya, Sept. 7 (2023).
7. Koki Nozawa, Takashi Suemasu, and Kaoru Toko "High carrier mobilities in polycrystalline germanium layers for flexible electronics" E-MRS 2023 Spring Meeting, I06-0775, Strasbourg, May 30 (2023).
8. Takamitsu Ishiyama, Kaoru Toko and Takashi Suemasu "Machine learning techniques for analyzing time evolution in microscope images" E-MRS 2023 Spring

- Meeting, I06-2356, Strasbourg, May 30 (2023).
9. Shintaro Maeda, Kaoru Toko and Takashi Suemasu "Thermoelectric application of Ge-based group IV semiconductor layers" E-MRS 2023 Spring Meeting, I06-2522, Strasbourg, May 30 (2023).
 10. K. Moto, K. Toko, T. Takayama, T. Ishiyama, and K. Yamamoto "Control of Schottky Barrier Height at Metal/Polycrystalline Ge Interfaces with Fermi-Level Pinning Modulation" International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures and International SiGe Technology and Device Meeting 2023 (ISTDM-ICSI 2023), Como, May 24 (2023).
 11. Koki Nozawa, Takashi Suemasu, and Kaoru Toko "Record-High Electron Mobility in Polycrystalline GeSn Thin Films on Insulators" ISTDM-ICSI2023, Como, May 23 (2023).

国内会議

1. 石山 隆光, 末益 崇, 都甲 薫 "深層学習を用いた時間発展顕微画像の自動高速解析" 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-61C-2, 東京, Mar. 25 (2024).
2. 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲 薫 "多結晶 n 型 Ge 薄膜における水素パッシベーション効果" 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-22A-1, 東京, Mar. 23 (2024).
3. 前田 真太郎, 末益 崇, 都甲 薫 "表面電位測定による多結晶 Ge 薄膜の粒界特性評価" 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-12K-10, 東京, Mar. 23 (2024).
4. Seo Jisol, 野沢 公暉, 石山 隆光, 末益 崇, 都甲 薫 "多結晶 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 薄膜物性の体系的調査" 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-22A-2, 東京, Mar. 23 (2024).
5. 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲 薫 "Ge 薄膜のリチウムイオン二次電池負極特性における異種元素添加効果" 電気化学会第 91 回大会, S8-2_1_15, 名古屋, Mar. 14 (2024).
6. 伊藤 玲音, 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲 薫 "多層グラフェンの低温層交換合成と二次電池負極特性" 電気化学会第 91 回大会, S19_1_12, 名古屋, Mar. 14 (2024).
7. 江藤 葉, 野沢 公暉, 伊藤 玲音, 末益 崇, 都甲 薫 "Si 薄膜のリチウムイオン電池負極特性における界面層挿入効果" 電気化学会第 91 回大会, S8-2_1_03, 名古屋, Mar. 14 (2024).
8. 居倉 功汰, 今城 利文, 末益 崇, 都甲 薫 "高速フレキシブルトランジスタに向けた超高移動度 Ge 層の界面制御成長" 第 6 回結晶工学×ISYSE 合同研究会, P-04, 産業技術総合研究所臨海副都心センター別館, Dec. 13 (2023).
9. 前田 真太郎, 石山 隆光, 茂藤 健太, 山本 圭介, 末益 崇, 都甲 薫 "選択的核生成による多結晶 GeSn 合成と高移動度トランジスタの実証" 第 14 回半導体材料・デバイスフォーラム, P-3, 九州工業大学 情報工学部, Dec. 9 (2023).
10. 居倉 功汰, 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫 "大粒径 InGaAs 膜による近赤外分光感度実証とプラスチック上展開" 第 14 回半導体材料・デバイスフォーラム, O-08, 九州工業大学 情報工学部, Dec. 9 (2023).
11. 石山 隆光, 末益 崇, 都甲 薫 "顕微鏡分野における機械学習応用の事例" 株式会社 日立ハイテク 電子顕微鏡セミナー, 筑波大学, Nov. 30 (2023).
12. 居倉 功汰, 末益 崇, 都甲 薫 "電子顕微鏡を用いた半導体薄膜特性評価の最先端技術" 株式会社 日立ハイテク 電子顕微鏡セミナー, 筑波大学, Nov. 30 (2023).
13. 伊藤 玲音, 末益 崇, 都甲 薫 "層交換による多層グラフェン二次電池負極構造の自己組織的低温形成" 第 50 回炭素材料学会年会, P75, 東京エレクトロンホール宮城, Nov. 29 (2023).
14. 石山 隆光, 末益 崇, 都甲 薫 "深層学習による顕微鏡像の自動時間発展解析" 第 33 回 日本 MRS 年次大会, A-O15-005, 産業貿易センター, Nov. 15 (2023).
15. 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫 "III-V 族フレキシブル太陽電池の開発に向けた多結晶 GaAs 薄膜の粒径制御" 薄膜材料デバイス研究会 第 20 回研究集会, 09p-R03, 京都, Nov. 9 (2023).
16. 石山 隆光, 末益 崇, 都甲 薫 "深層学習による時間発展画像の自動高速解析" 薄膜材料デバイス研究会 第 20 回研究集会, 09p-O02, 京都, Nov. 9 (2023).
17. 居倉功汰, 今城利文, 末益 崇, 都甲 薫 "多結晶 Ge 薄膜の固相成長における界面核発生制御と高キャリア移動度実証" 薄膜材料デバイス研究会 第 20 回研究集会, 09p-P33, 京都, Nov. 9 (2023).

18. 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫 "Polycrystalline InGaAs Films for Flexible Multi-junction Solar Cells" 第 42 回電子材料シンポジウム, We1-7, 奈良, Oct. 11 (2023).
19. 野沢 公暉, 石山 隆光, 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫 "Application of III-V Compound Semiconductors to Lithium-Ion Batteries Using Machine Learning" 第 42 回電子材料シンポジウム, We2-12, 奈良, Oct. 11 (2023).
20. 野沢 公暉, 石山 隆光, 溝口 拓人, 末益 崇, 都甲 薫 "多結晶 Ge 薄膜に与える水素パッシベーション効果" 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-A602-3, 熊本, Sept. 23 (2023).
21. 西田 竹志, 末益 崇, 都甲 薫 "Ge シード技術による多結晶 GaAs 粒径制御とフレキシブル太陽電池応用" 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-P03-7, 熊本, Sept. 22 (2023).
22. 石山 隆光, 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲 薫 "ベイズ最適化による多結晶 III-V 族半導体薄膜の熱電性能向上" 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-A311-5, 熊本, Sept. 20 (2023).
23. 前田 真太郎, 石山 隆光, 茂藤 健太, 山本 圭介, 末益 崇, 都甲 薫 "核発生制御による多結晶 GeSn 薄膜の低欠陥・高移動度化" 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-A301-2, 熊本, Sept. 19 (2023).
24. 前田 真太郎, 石山 隆光, 末益 崇, 都甲 薫 "IV 族系多接合太陽電池に向けた Si 基板上 Ge 薄膜の多結晶成長" 第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会, PD-3, 京都, Jun. 29 (2023).

(3) 電気エネルギー制御部門

教員：

岩室憲幸（数理物質系・物理工学域・教授）
矢野裕司（数理物質系・物理工学域・准教授）
磯部高範（数理物質系・物理工学域・准教授）
蓮沼 隆（数理物質系・物理学域・准教授）
奥村宏典（数理物質系・物理工学域・助教）

研究員：

神野 莉衣奈（研究員）

大学院生：

高橋光希（数理物質科学研究群・M2）
円城寺佑哉（数理物質科学研究群・M2）
森海斗（数理物質科学研究群・M2）
清水峻央（数理物質科学研究群・M2）
松木康太郎（数理物質科学研究群・M1）
菊池真矢（数理物質科学研究群・M1）

岩室憲幸、矢野裕司、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をこなすため、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。

SiC/SiO₂ 界面の研究について、SiC MOSFET はしきい値電圧変動は信頼性に関する大きな課題であり、その変動メカニズムを調査した。バイポーラ AC ストレスによりしきい値電圧変動が生じ、それは界面準位を介した正孔と電子の再結合によるフォトンの発生と、それによる電子の光励起、酸化膜注入が原因であることが分かった。

さらに半導体デバイスの研究においては、SiC MOSFET の負荷短絡耐量の温度依存性を解析、現在主流のシリコン IGBT の特性を比較した結果、高温測定時の短絡耐量の劣化度合いが小さいことを見出し、またそのメカニズムを明らかにすることができた。

またパワエレ回路の研究において、DAB コンバータにおける全負荷領域で ZVS を達成できる改良した間欠運転モードを提案した。

【 1 】 1.2 kV 耐圧 SiC MOSFET 負荷短絡耐量の温度依存性解析

(1) はじめに

SiC MOSFET は低オン抵抗特性を示し、かつ高温動作が可能であることから、次世代パワーデバイスとして期待されている。SiC MOSFET のオン抵抗ならびに破壊耐量の指標である負荷短絡耐量の解析は数多くなされてきたが、特に負荷短絡耐量の温度依存性について解析された例は少ない。今回、室温 (25°C) ならびに 175°C での負荷短絡耐量特性を評価し、その温度特性について解析したので報告する。

(2) 実験

実験には市販されている 1.2-kV プレーナゲート SiC MOSFET を用いた。図 1 に素子断面構造図を示す。また、表 1 にその静特性評価結果を示す。耐圧は、1.2-kV 素子として十分な 1500 V 以上を示し、また 175°C でのもれ電流も 100 μ A 未満と十分に低い。

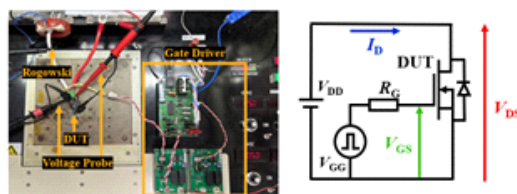


図 1. 測定装置の外観とその等価回路

負荷短絡耐量は図 1 に示す装置で評価した。ゲート・ソース間印加電圧 V_{DD} を $V_{DD} = 800$ V、ゲート電圧 V_{GS} を $V_{GS} = 20$ V に設定して実験を行った。そして、ゲートパルス幅を 0.1 μ s ごと増加させながら SiC MOSFET の短絡試験を行い、素子が破壊した直前のゲートパルス幅 (μ s) を負荷短絡耐量とした。

(3) 結果と考察

図 2 に 1.2-kV SiC MOSFET の 25°C と 175°C における負荷短絡耐量評価結果を示す。なお、測定は各条件 2 個ずつ実施した。25°C での負荷短絡耐量が 2.0 μ s に対し、175°C での負荷短絡耐量は 1.7 μ s となり、0.3 μ s (約 15 %) とわずかなのであるが SiC MOSFET の負荷短絡耐量は 175°C で劣化することが分かった。比較のために実施した 1.2-kV Si IGBT (トレンチ FS IGBT) の負荷短絡評価した結果、Si IGBT の場合、25°C での負荷短絡耐量が 12.5 μ s に対し 175°C での

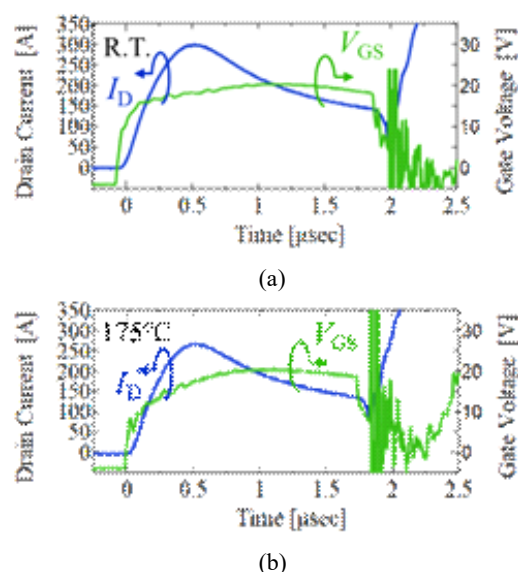


図 2. SiC MOSFET 負荷短絡実測波形
(a)室温、(b)175°C

耐量は $8.0\mu\text{s}$ となり、 $5.5\mu\text{s}$ (約 32%) も大きく劣化している。このことから SiC MOSFET の負荷短絡耐量の温度依存性は Si IGBT に比べて小さいことがわかる。

図 3 は SiC MOSFET 負荷短絡特性の TCAD シミュレーション解析した結果 (25°C) である。1.2-kV SiC MOSFET の印加電圧 $V_{\text{DD}} = 800\text{ V}$ での負荷短絡時の破壊メカニズムは熱暴走によるものであることが知られている。つまり、SiC 素子内温度が破壊臨界点近傍に達すると、熱励起によって発生した電子・正孔密度が増大し、その結果大電流が流れ素子が破壊する。こ

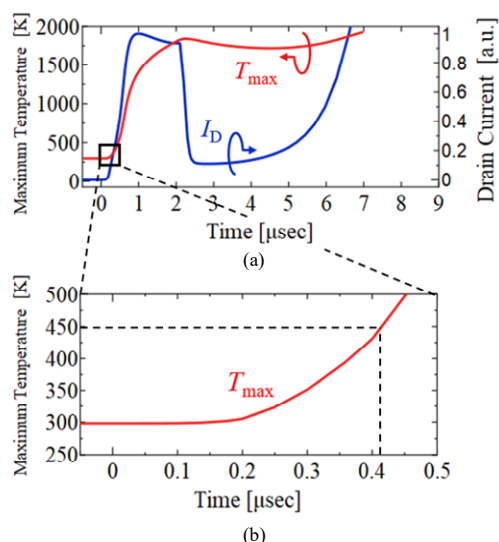


図 3. (a) SiC MOSFET 負荷短絡時の TCAD シミュレーション波形 (室温) と (b) 負荷短絡直後の SiC 素子内温度拡大図

の破壊臨界点は過去の解析結果から 1900 K 以上の高温であり、これは測定時の温度、つまり負荷短絡が開始したとき ($t = 0\mu\text{s}$) の温度には依存せず半導体素子材料によって決まると考えられる。ここで図 3 の TCAD 計算結果を見ると、破壊時の SiC 素子内温度 (T_{max}) は 1900 K を超えており (図 3 (a) 参照)、また T_{max} が負荷短絡発生時の 25°C ($t = 0\mu\text{s}$) から 175°C まで上昇するのに要した時間がほぼ $0.4\mu\text{s}$ であることがわかる (図 3 (b) 参照)。この $0.4\mu\text{s}$ という値は図 2 に示した室温と 175°C における負荷短絡耐量の差とほぼ等しい。つまり、175°C で評価した時は、破壊臨界温度に到達するまで

の時間が、25°C の場合に比べ若干ではあるが短くなり、その差が負荷短絡耐量の差になったと考えられる。一方 Si IGBT の場合は、その破壊メカニズムが寄生サイリスタのラッチアップであるため、175°C で評価することにより負荷短絡発生時 ($t = 0\mu\text{s}$) において i) 裏面コレクタ p 層からの正孔注入増大、ならびに ii) 移動度低下による p-base 層抵抗の上昇により、既に寄生サイリスタのラッチアップがより生じやすい状態になっている。そのため Si IGBT の負荷短絡耐量が高温条件下で大きく劣化することとなるのである。

(4) まとめ

SiC MOSFET 負荷短絡耐量の温度依存性について解析した。その結果、測定温度を 25°C から 175°C にすることでわずかではあるが耐量は劣化することがわかった。しかしながらその劣化の度合いは、Si IGBT に比べ小さい。これは、SiC MOSFET 破壊メカニズムが、素子内温度が破壊臨界点に達することで壊れる熱暴走であり、この破壊臨界点が測定時の温度には依存せず半導体素子材料そのものによって決まるためである。そして測定開始時 ($t = 0\mu\text{s}$) の温度 175°C から破壊臨界温度に到達するまでの時間が、25°C 測定での測定開始時から破壊臨界点に達するまでの時間に比べわずかに短くなり、その分負荷短絡耐量が劣化したと考えられる。

【 2 】 AC ゲートストレス印加による SiC MOSFET のしきい値電圧変動メカニズム解析

(1) はじめに

SiC MOSFET には酸化膜/SiC 界面に多量の界面準位や酸化膜トラップの影響により乗じるしきい値電圧 (V_{th}) 変動のため、印加可能なゲート電圧に制限があり、利便性が損なわれている。特に、矩形波の AC ゲートストレスを印加すると恒久的で大きな V_{th} 変動が生じることが問題であり、そのメカニズム解明が必要である。今回、種々のストレス試験を行い、 V_{th} 変動を調べ、 V_{th} 変動メカニズムを考察した。

(2) 実験

市販トレンチ型 SiC MOSFET (許容ゲート電圧 +22/-4V) に対し、種々の矩形波を印加し、

直後の V_{th} およびサブスレショルドスイング (SS) を測定した。ストレス印加と V_{th} 、SS を自動測定する測定系を構築し、ストレス時間と V_{th} 、SS の関係を取得した。

(3) 結果と考察

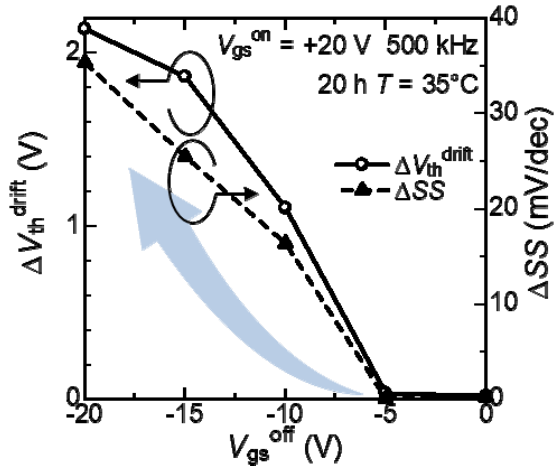


図4. ゲート AC ストレス印加における
トレンチ型 SiC MOSFET のしきい値電圧
および SS の変動量のゲートオフ電圧依存性

ゲート AC の正電圧を+20V に固定し、オフ時の負電圧 (V_{gs}^{off}) を変化させた際の V_{th} 及び SS の 20 時間後の変化量を図 4 に示す。 V_{gs}^{off} が-5V まではほとんど変動が見られないが、それ以上に大きく負にすると、 V_{th} と SS の変化量はともに正に大きくなるのが分かる。 V_{gs}^{off} を-5V 以下にすると酸化膜/SiC 界面には正孔が蓄積するため、電子の反転層形成と併せてこのようなスイッチングはバイポーラ AC と呼ばれる。 V_{gs}^{off} が負に大きいほど正孔濃度が高くなり、 V_{th} と SS の変化量は大きくなるため、界面正孔濃度に関連しているといえる。 V_{th} の増加は酸化膜への電子捕獲を表し、SS の増加は界面準位の増加を表すため、バイポーラ AC 時には酸化膜への電子捕獲だけでなく新たな界面準位の生成も起こることが分かった。

ゲートに $\pm 20V$ のバイポーラ AC ストレスを印加した際の、 V_{th} 変動量の周波数依存性を測定したところ、周波数が高いほど大きな V_{th} 変動量を示した。しかし、ストレス時間と周波数を乗じたスイッチング回数を横軸にとって V_{th} 変動量をプロットすると、図 5 に示すように、周波数に依存せずほぼ同一直線にプロット

できることが分かった。このことは、 V_{th} 変動がストレス時間ではなくスイッチング回数で決まる、すなわちスイッチング時に生じていることを意味している。さらに、AC パルスの立

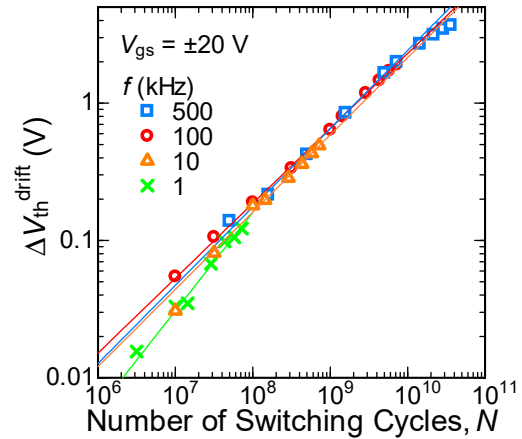


図5. バイポーラ AC ストレスにおける
しきい値電圧変動量のスイッチング回数依存性

ち上がり・立下り時間依存性を調査したところ、立下り時間依存性はほとんどないものの、立ち上がり時間が短いほど V_{th} 変動量が大きくなるという依存性が見られた。さらに、パルスのデューティ比を変えて測定したところ、ほとんど依存性が見られなかった。つまり、 V_{th} 変動量はオンもしくはオフの時間に依存しない。これらより、バイポーラ AC による V_{th} 変動は、ストレス時間やパルス幅ではなく、主にスイッチングの立ち上がり時に生じていることが分かった。

これまでの実験結果を基に、バイポーラ AC における V_{th} 変動と SS 増加を説明するメカニズムを図 6 に示す。蓄積と反転のスイッチング

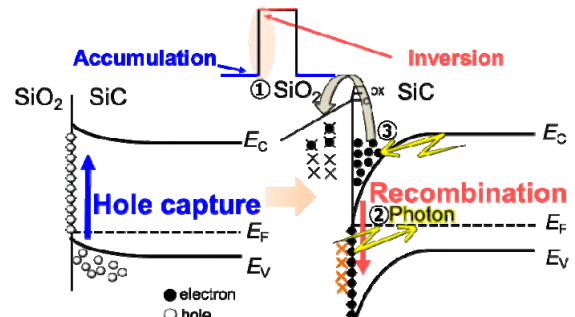


図6. バイポーラ AC における V_{th} 変動メカニズム
(光支援電子注入モデル)

の立ち上がり時 (①) には、界面準位を介した正孔と電子の再結合によりフォトンが生じる (②)。実際に、2.7~3eV の光を検出している。フォトンの光エネルギーは反転層のチャネル電子を励起し、酸化膜(SiO₂)との伝導帯オフセット (約 2.7eV) を超えた電子が酸化膜に注入され、その一部が酸化膜トラップに捕獲される (③) ことで恒久的な正の V_{th} 変動が生じたと考えられる。また、Si-MOS デバイスでは高エネルギー電子の酸化膜注入は界面欠陥を生成させることが知られており、SiC でも同様に界面欠陥生成が起こり、SS が増加したと考えられる。

(4) まとめ

SiC MOSFET のゲート印加可能な電圧、特に負電圧の制限は、バイポーラ AC 条件になるためであることが分かった。この時、正孔と電子が界面準位を介した再結合による発生したフォトンによる反転層電子の光励起が起こり、酸化膜に電子が注入される、酸化膜トラップに捕獲されることで恒久的な正の V_{th} 変動が発生する、というメカニズムを明らかにした。バイポーラ AC でも V_{th} 変動が生じないようにするには、界面準位密度の低減、酸化膜トラップの低減だけでなく、SiC と SiO₂ のバンドオフセットも重要である。

【 3 】高耐圧 SiC-MOSFET を用いた絶縁 DC-DC コンバータの ZVS による軽負荷効率の改善

(1) はじめに

双方向絶縁型 DC-DC コンバータの一方式であるデュアルアクティブブリッジコンバータ (DAB コンバータ、図 7) は大電力用途に広く研究されている。電力変換密度を向上する観点から高周波での動作を想定すると、SiC-MOSFET などのワイドバンドギャップパワー半導体デバイスを使用することが望まし

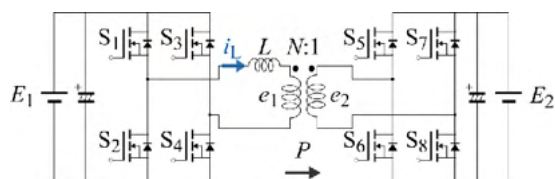


図 7. DAB コンバータの回路図

い。しかし、特に高耐圧のワイドバンドギャップパワーデバイスは、比較的大きな寄生容量を持っているため、高スイッチング周波数化すると寄生容量によるスイッチング損失が高くなると考えられる。

一般的に、DAB コンバータなど絶縁型 DC-DC コンバータは、この寄生容量による損失が発生しないゼロ電圧スイッチング (ZVS) が実現可能だが、動作条件により ZVS 範囲が制限される課題がある。そのため DC-DC コンバータの設計においては、設計や変調法によって可能な限り ZVS 範囲を拡大することが重要な要素となる。DAB コンバータに最もよく用いられている変調法である SPS (Single Phase Shift) を用いた場合、軽負荷条件においてデバイスの出力容量の完全な充放電動作ができないため、ZVS 動作が実現できなくなる課題がある。

そこで本研究グループでは、DAB コンバータの ZVS 動作範囲を軽負荷時まで拡大可能な改良した間欠運転を提案した。間欠運転を行う DAB コンバータの休止期間において、トランスに直列に接続されるインダクタ、あるいはトランスの漏れインダクタンスとデバイスの寄生出力容量の間で発生する共振を利用し、この共振電圧がゼロとなる瞬間にターンオンするようにすることで、休止期間終了時のスイッチングを ZVS とする。これは DCM で動作する系統連系インバータにおいてこれまで本研究グループで提案している「離散型オフタイム制御」を適用したものである。

(2) 提案手法

図 8 に提案制御のスイッチングパターンと電圧・電流波形を示す。インダクタ電流 i_L がゼロになった後、1 次側のデバイスはすべてオフに保たれ、共振をともなう休止期間 T_{osc} に入る。この共振は 1 次側デバイスの寄生出力容量とインダクタ L により発生する。またこの期間において、2 次側出力電圧はゼロにする (例えば、 S_5 と S_7 をオン)。このようなスイッチングパターンにより、 T_{osc} の間に 1 次側デバイスの共振電圧はゼロに到達することが可能となる。 T_{osc} は 2 つの部分に分けられ、最初の部分を T_1 とし、後半部分を共振周期が T_2 の単純な LC

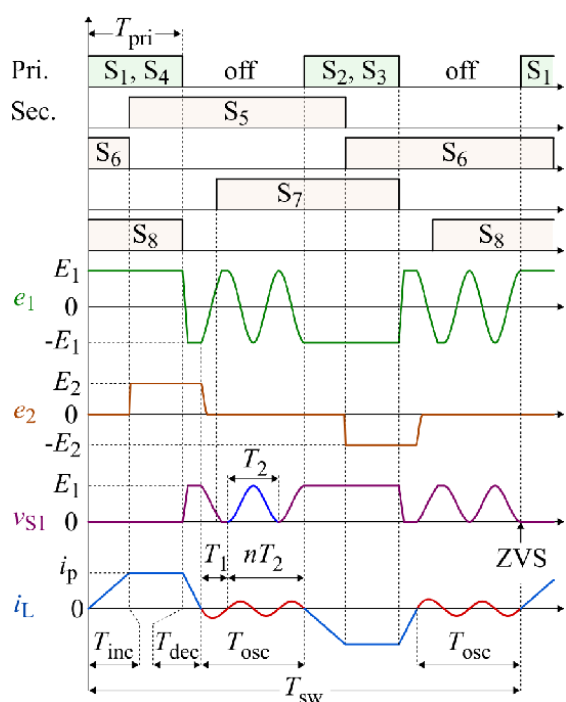


図 8. 提案制御のスイッチングパターンと定常運転時の波形

共振と仮定する。 n はその周期 T_2 の数として定義する。ZVSを実現するためには n が 0.5 の奇数倍となるように、 nT_2 を離散的に制御する。そうすることでデバイス両端電圧 v_{S1} は T_{osc} 期間の終了時にゼロになり、直後のターンオンにおいて ZVS 動作を実現可能である。このようにして提案制御は一般的に用いられている間欠運転とは異なり、1 次側と 2 次側を含めた全てのスイッチング動作において ZVS が実現可能である。

提案方式においても共振するデバイス両端電圧がゼロに到達するためにはインダクタ電流のピーク値 i_p がある値以上である必要がある。 i_p を制御するために、 i_L が直線的に増加する期間 T_{inc} を用いる。 T_{inc} の間、1 次側デバイス S1, S4 と 2 次側デバイス S6, S8 がオンである。このときインダクタにかかる電圧が E_1 であることから目標とする i_p を実現する T_{inc} は簡単に計算可能である。一方、インダクタ電流の減少のために必要な時間 T_{dec} は T_{inc} に依存し、 $T_{dec}=1/2T_{inc}$ である。すなわち提案制御による動作を支配するパラメータは T_{inc} と n の 2 つである。

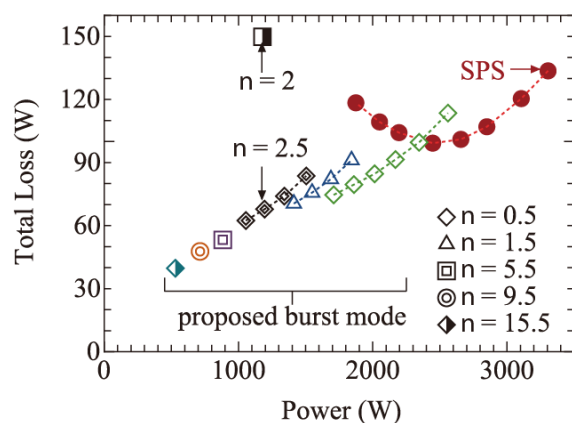


図 9. SPS 制御と提案制御による損失測定値

提案制御は回路モデルに基づいて変換電力指令値から直接 T_{inc} と n を計算可能である。また、回路動作における共振期間は寄生容量の電圧依存性を考慮する必要があるが、その方法はすでに本研究グループでは DCM のフルブリッジインバータ回路の解析で提案している[1]。

(3) 実験検証

提案方法を検証するため、高压側（1 次側）に SiC-MOSFET (3.3 kV, 33 A) を用いた 3.3 kW の DAB コンバータを試作し、実験を行った。試作した DAB コンバータはデバイスの導通損失を低減することを志向し、使用電流に対し定格電流が相対的に大きく、出力容量も大きいデバイスを使用した。また変圧器の小型化を目的として比較的高いスイッチング周波数を選択したが、このような設計ではデバイスの出力容量の影響を受けやすくなる。

図 9 に異なる制御条件における DAB コンバータの損失測定値を示す。SPS 制御では 2500 W を境に負荷が減少すると損失が増加する現象が起きる。これは ZVS が実現できなくなることで寄生出力容量による損失の増加によるものである。一方、提案制御では軽負荷時においても比較的低い損失となった。特に同じ変換電力における SPS での損失に比べ大幅に低減できていることが確認でき、提案制御の有効性が確認できた。

一方、1200 W 時に n を 2.5 から 2 に変更すると全損失が顕著に増加することが確認できた。これは休止期間終了時のスイッチングがハードスイッチングになることが原因である。実

際の運転において、 $n=2$ は大きなスイッチング損失が発生するため、使用しない運転であるが、本論文では ZVS 動作の有無による損失の低減について検証するために実施した。

(4) まとめ

本研究では、DAB コンバータの全負荷領域で ZVS を達成できる改良した間欠運転モードを提案した。提案制御は出力容量による損失が支配的となる高耐圧ワイドバンドギャップ半導体デバイスを用いた DAB コンバータに適用した場合、その軽負荷時の損失低減に貢献できることを示した。全負荷領域での ZVS 動作を実現できるため、デバイスのスイッチング損失と導通損失のトレードオフ関係が制約するコンバータの設計を改善できる。すなわち導通損失を低減するためチップ面積の大きいデバイスを使用することができる。

<論文>

1. S. Føyen, C. Zhang, Y. Zhang, T. Isobe, O. B. Fosso, X. Cai, and M. Molinas, “Frequency Scanning of Weakly Damped Single-Phase VSCs With Chirp Error Control,” in *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 38, no. 9, pp. 10692-10701, Sept. 2023, DOI: 10.1109/TPEL.2023.3281746.
2. C. Huang, T. Mannen, and T. Isobe, “Full ZVS Achievement for DCM Grid-tied Inverter with Improved Average Current Model and Considering Non-linear Parasitic Capacitance,” *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, vol. 12, no. 1, pp. 472-485, Feb. 2024, DOI: 10.1109/JESTPE.2023.3336693.
3. T. Sawada, H. Tadano, K. Shiozaki, T. Isobe, “Continuous Operation of a Half-Bridge with Multi-Parallel GaN Power Devices for Increased Current Capability,” *IEEJ Journal of Industry Applications*, vol. 12, no. 4, pp. 695-700, 2023 DOI: 10.1541/ieejia.22007958.
4. T. Mannen and K. Wada, “Overvoltage Suppression in Initial Charge Control for DC Capacitor Using Multiple Leg Short-Circuits With SiC-MOSFETs in Power Converters,” *IEEE Open Journal of Power Electronics*, vol.4, pp.703-715, 2023, DOI:10.1109/OJPEL.2023.3303255.
5. T. Tsuji and N. Iwamuro, “An investigation of avalanche ruggedness and failure mechanisms of 4H SiC trench MOSFETs in unclamped inductive switching by varying load inductances over a wide range,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 62, 041001 1-12, 2023, DOI: 10.35848/1347-4065/acb09f.
6. 姚 凱倫, 岩室 憲幸, “電気-熱一応力連成シミュレーション技術を用いたSiC MOSFET負荷短絡破壊メカニズム解析法, 電気学会論文誌C, Vol. 144, pp. 204-221, 2023, DOI: 10.1541/ieejciss.144.204.
7. W. Fu, H. Yano, T. Sakurai, and A. Ueda, “The effect of biaxial strain on the phonon-limited mobility in 4H-SiC MOSFETs”, *Appl. Phys. Express*, Vol.16, No.8, 081002 (2023). DOI 10.35848/1882-0786/aced35

< 著書 >

1. 岩室 憲幸, “パワエレ技術者のための SiC パワー半導体デバイス～高信頼性を実現する素子と実装技術～” 全 186 頁, 科学情報出版(株), 2024.

< 総説・解説 >

1. 磯部 高範, 電気自動車用パワートレインに用いられるインバータ技術、計測と制御、Vol. 62, pp. 670-674, 2023.
2. 岩室 憲幸, MOSFET と IGBT を中心としたパワー半導体デバイスの最新動向と課題、工業材料、Vol.71, pp.2-5, 2023.
3. 岩室 憲幸, パワーデバイスの最新動向、表面技術, Vol. 74, pp. 296-300, 2023.
4. 岩室 憲幸, シリコン IGBT の最新動向と SiC パワーデバイスの現状と課題、月刊車載テクノロジー, Vol.10, pp. 27-31, 2023.
5. 矢野 裕司, チャージポンピング法による MOS 界面欠陥評価のための $+ \alpha$ の研究技術、応用物理, Vol. 93, No. 3, pp.179-183, 2024.

< 特許 >

1. 岩室 憲幸, 原田 信介, 小林 勇介, 武井 学, “炭化珪素半導体装置” 特許第 7333509 号 (2023 年 8 月 17 日登録)

< 学会発表 >

国際会議

1. M. Takahashi, H. Yano, N. Iwamuro and S. Harada, “Investigations of Residual Damage in SiC Trench MOSFETs after Single and Multiple Short-Circuit Stress,” 2023 35th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD), Hong Kong, 2023, pp.250-253, DOI:10.1109/ISPSD57135.2023.10147463(oral).
2. Atsuhiko Akiba, Noriyuki Iwamuro, and Hiroshi Yano (Invited Poster), “Trap distribution in 4H-SiC MOSFETs analyzed by a 3-level charge pumping technique”, International Conference on Silicon

Carbide and Related Materials 2023 (ICSCRM 2023), Sorrento (Italy), C.1, 2023/9/18-21 (9/17-22).

3. Yuya Enjoji, Noriyuki Iwamuro, and Hiroshi Yano, “Threshold voltage drift mechanism in SiC MOSFETs under AC gate stress” International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2023 (ICSCRM2023), Sorrento, Italy, Mo.C.11, Sept. 2023(poster).
4. Yonghyun Cho, Cheng Huang, Tomoyuki Mannen, Takanori Isobe, “Design Consideration and Demonstration of Dual-Active Bridge Converter Using 13-kV SiC-MOSFETs Packaged in TO-268,” in *Proceedings of 2023 European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'23 ECCE Europe)*“, Sep.4-8,2023, DOI:10.23919/EPE23ECCEEurope58414.2023.10264433.
5. H. Tamura, T. Isobe and T. Mannen, “Line Loss Minimization and Current Regulation in a Loop Distribution System using Full-bridge Series Compensator,” 2023 IEEE Energy Conversion Congress & Expo (ECCE2023), Nashville, TN, USA, Nov,2023,pp.1018-1024, DOI:10.1109/ECCE53617.2023.10362431.
6. C. Huang, T. Mannen and T. Isobe, “Comparative Analysis of Inductor Loss for High-Frequency DCM Grid-Tied Inverters with Modulations Strategies Achieving ZVS,” 2023 IEEE 14th International Symposium on Power Electronics for Distributed Generation Systems (PEDG), Shanghai, China, 2023, pp.241-246, DOI:10.1109/PEDG56097.2023.10215233.
7. C. Huang, T. Mannen and T. Isobe, “Improved Burst Mode Operation for DAB Converters to Achieve ZVS in Full-Load-Range by Considering Device Voltage Oscillation,” 2023 IEEE 24th Workshop on Control and Modeling for Power Electronics (COMPEL), Ann Arbor, MI, USA, 2023, pp.1-7, DOI:10.1109/COMPEL52896.2023.10221120.
8. T. Mannen, “Peak Transmitting-Power Reduction of Isolated DC-DC Converters in Solid-State-Transformer Equipped with Reduced Capacitors Utilizing Third-Order Circulating Current in Delta-Connection,” 2023 11th International Conference

on Power Electronics and ECCE Asia (ICPE 2023 – ECCE Asia), Jeju Island, Korea, Republic of, 2023, pp. 406-411, DOI:10.23919/ICPE2023-ECCEAsia54778.2 023.10213617.

9. T. Mannen, B. Seo, T. Isobe and H. P. N., “Phase-Lagging Operation in a Buck-Type Current Unfolding Converter with Discontinuous Conduction Mode,” 2023 IEEE International Future Energy Electronics Conference (IFEEC), Sydney, Australia, 2023, pp.555-559, DOI:10.1109/IFEEC58486.2023.104 58481.

国内会議

1. 趙 龍賢, 萬年 智介, 磯部 高範, 「配電網に直接連系する電力変換器実現に向けて絶縁 DC/DC コンバータへの 13 kV 耐圧 SiC-MOSFET の適用可能性の検討」, 2023 年電気学会産業応用部門大会, 名古屋工業大学, 2023 年 8 月 22 日～8 月 24 日
2. 田村快士, 磯部高範, 萬年智介, 染谷 満, 原田信介, 「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線路電流制御と送電損失最小化」, 電子デバイス/半導体電力変換合同研究会, 九州大学, 2023 年 10 月 25 日～10 月 27 日
3. Huang Cheng, 萬年 智介, 磯部 高範, 「間欠運転におけるデバイス電圧共振を活用した全負荷領域のゼロ電圧スイッチング動作が可能な DAB コンバータの実機検証」, 2023 年電気学会産業応用部門大会, 名古屋工業大学, 2023 年 8 月 22 日～8 月 24 日
4. 森海斗, 岩室憲幸, 矢野裕司, 「4H-SiC 横型 p-ch SJ-MOSFET のオン抵抗と寄生容量の関係評価」, 先進パワー半導体分科会 第 10 回講演会, IA-21, 2023 年 11 月 30 日～12 月 1 日
5. 松木康太郎, 岩室憲幸, 矢野裕司, 「SiC トレンチ MOSFET への電子線照射効果」, 先進パワー半導体分科会 第 10 回講演会, IA-22, 2023 年 11 月 30 日～12 月 1 日
6. 円城寺佑哉, 岩室憲幸, 矢野裕司, 「AC ゲートストレスによる SiC MOSFET のしきい値電圧とサブスレッショルドスイングの変動評価」, 先進パワ

一半導体分科会 第 10 回講演会, IA-23, 2023 年 11 月 30 日～12 月 1 日

7. 鈴木陽太, Cheng Huang, 磯部高範, 萬年智介, 「3.3 kV SiC-MOSFET を用いた電源 2 倍周波数で伝送電力を脈動させる SST 向け DAB コンバータの損失評価」, 電力技術/電力系統技術/半導体電力変換合同研究会, 福江文化会館, 2024 年 3 月 7 日～3 月 8 日
8. 田村快士, 磯部高範, 萬年智介, 「セル電圧不均等マルチレベル方式によるフルブリッジ型直列補償装置の高調波電圧最小化」, 令和 6 年電気学会全国大会, 徳島大学, 2024 年 3 月 14 日～3 月 16 日
9. 菊池真矢, 矢野裕司, 岩室憲幸, 「SiC-MOSFET 内蔵 PiN ダイオードの特性解析」, 令和 6 年電気学会全国大会, 徳島大学, 2024 年 3 月 14 日～3 月 16 日
10. 鈴木一広, 矢野裕司, 岩室憲幸, 「1.2-kV SiC MOSFET 負荷短絡耐量の温度依存性解析」, 令和 6 年電気学会全国大会, 徳島大学, 2024 年 3 月 14 日～3 月 16 日
11. 森海斗, 岩室憲幸, 矢野裕司, 「4H-SiC 横型 p-ch SJ-MOSFET のゲートドレイン間寄生容量特性解析」, 令和 6 年電気学会全国大会, 徳島大学, 2024 年 3 月 14 日～3 月 16 日
12. 萬年 智介, 磯部 高範, 「寄生インダクタンスを考慮した解析に基づく SiC-MOSFET のスイッチング波形算出とアクティブゲートを用いたサージ電圧のフラットトップ駆動の検討」, 2023 年電気学会産業応用部門大会, 名古屋工業大学, 2023 年 8 月 22 日～8 月 24 日

蓮沼 隆

<研究成果>

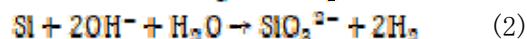
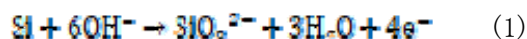
CD-SEM 観察時の電子線照射により MOS デバイスにダメージが混入する可能性がある。ここでダメージとは主に、MOS デバイスのゲート酸化膜中での欠陥生成およびその欠陥への電荷捕獲、ゲート絶縁膜/半導体界面欠陥生成、および半導体基板中での欠陥生成である。電子線の非弾性散乱によって、SiO₂ 膜においては 9eV 以上、Si 基板においては 1.1eV 以上のエネルギー吸収が起これば価電子の励起、すなわち結合破断にいたる可能性があり、高エネルギーの電子線が入射する SEM 観察時のダメージ混入が懸念されるところである。

デバイスダメージは電子線の加速エネルギー、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、デバイス上部の積層材料など、様々な要素に影響を受けると考えられる。測長時のデバイスダメージを、すべての場合について実験的に評価することは困難である。したがって、シミュレーションによってダメージ予測が行えることが望ましい。ここでは極めて単純化された系におけるデバイスダメージを実測し、ダメージ混入モデルを構築するとともに、様々な照射条件におけるダメージをシミュレーションによって予測することを目指す。2023 年度は MOS デバイスの SiO₂/Si 界面近傍の Si 中に生成する電子線照射ダメージを実験的に評価した。

【 1 】 MOS キャパシタ界面近傍 Si 基板欠陥の可視化

SiO₂/Si 界面欠陥の測定法としては、電子スピン共鳴 (ESR: Electron Paramagnetic Resonance) 法が有力であるが、その原理上、Si 中欠陥の 3 次元的な分布を測定することは難しい。また AFM (原子間力顕微鏡) や SEM など欠陥を直接観察する方法も考えられるが、原子レベルのサイズの欠陥を観察するためには、Si 表面の非常に狭い範囲を測定する必要がある。そのため、電子線照射により生成した欠陥の 3 次元的な分布を広範囲で直接観察することは困難である。そこで本研究では欠陥分

布の観察に、欠陥フリーの Si (111) 表面が低溶存酸素水 (LOW: Low Oxygen dissolved Water) によるエッチングで原子的に平坦なステップ・テラス構造が得られることを利用した。純水は室温においても OH⁻が微量に解離しており、Si 表面は以下の反応式に従ってエッチングされる。



ただし、純水中に溶存酸素が含まれる場合、Si 表面が酸化されるため上記のエッチング反応が進まない。Fig.1 に示す断面図にあるように、溶存酸素を除去した純水でのエッチング後の Si (111) 表面はほぼ完全に水素終端しているが [1]、2 個、あるいは 3 個の水素と結合している Si 原子のエッチングレートが大きいため、最も安定な Vertical monohydride で覆われた表面が現れる。実際の Si 表面はわずかに (111) から傾斜しており、結果的に Horizontal monohydride や Vertical dihydride、Trihydride で構成されるステップも混在することになる。このときのステップ密度は基板の傾斜角に依存する。Vertical monohydride で構成されるステップ表面も、そのレートは小さいもののエッチングされる。一つの表面原子がエッチングされるとそこには Horizontal monohydride や Vertical dihydride、Trihydride で構成されるステップが現れエッチングレートが大きくなり、面内方向のエッチングが急速に進行する。その場合テラス内には正

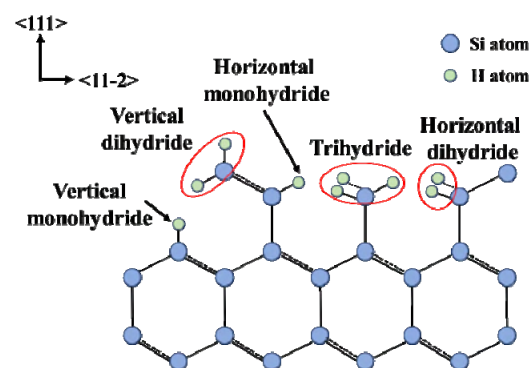


Fig.1 Schematic drawing of various H-termination structures on Si (111) surface.

三角形のエッチピットが現れる。

Si 基板表面欠陥近傍ではエッチングレートが増加するためエッチピットの数が増加すると思われる。つまり、電子線照射後の Si 基板を純水でエッチングした後に観察されるエッチピットの分布を評価することで、欠陥分布を調べることが可能であると考えられる。

なお、本実験においては純水に亜硫酸アンモニウムを添加し、その酸化作用によって溶存酸素を低減した。これにより、酸素濃度が室温での飽和濃度 8ppm から 1ppb 程度まで減少することが知られている。

【 2 】 MOS キャパシタへの電子線照射とエッチングの表面観察

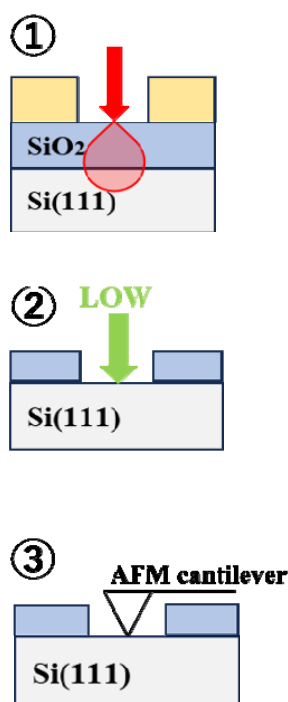


Fig.2 Experimental procedure.

Fig. 2 に、本実験の手順を示す。RCA 洗浄後の n 型 Si(111) 基板上に 150nm の熱酸化 SiO₂ 膜を形成したのち、レジストで形成した開口部に電子線を照射する。電子線の加速電圧は 3 あるいは 10kV である。ビーム電流は 1.2nA であり、SiO₂ 表面の約 2 mm x3mm の領域を 30 秒間照射した。その後開口部の SiO₂ 膜のみを HF

で除去し、現れた Si 表面を低溶存酸素水 (LOW) でエッチングした。最後に開口部を AFM で観察した。

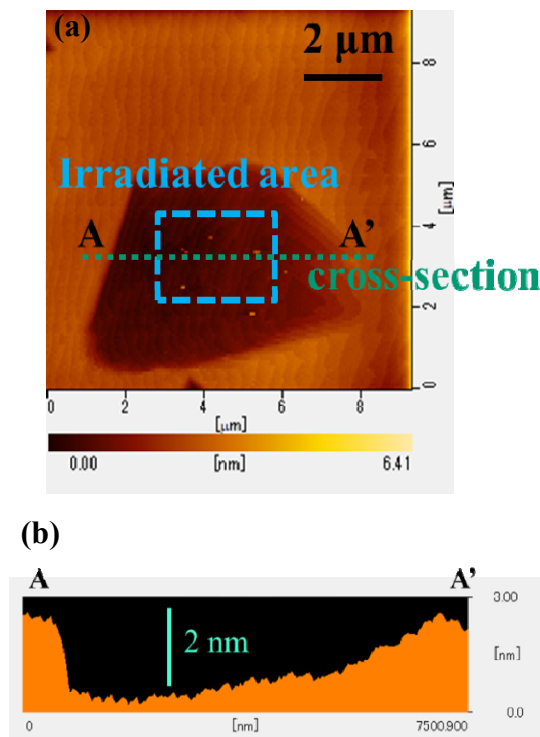


Fig.3 (a) Surface shape image of the electron beam irradiation site after 2h LOW processing and (b) its cross-sectional image of A-A'

Fig. 3 に電子線照射箇所の Si 表面像(a)、およびその断面像(b)を示す。このときの LOW 処理時間は 2 時間である。図(a)中の青い点線は電子線を照射した領域である。図より、すべての領域でステップテラス構造が観察され、上で述べたエッチピットはほとんど存在しないことがわかる。また、電子線照射領域を中心に広範囲でくぼみが形成されること、また図(a)で示した A-A' で得られた断面図 (図(b)) よりその深さ 2 nm 程度であることがわかった。くぼみの形成は電子線照射領域の Si のエッチングレートが上昇したことを意味し、電子線照射によって SiO₂/Si 界面近傍に多数の欠陥が生成したことを示唆している。電子線照射により生成した欠陥は LOW 処理によりエッチピットとなり、照射範囲において多量のエッチピットが

3 次元的に連結したために、巨大な一つのくぼみとなったと考えられる。LOW 処理の初期段階においては、照射範囲に対応するような長方形に近いくぼみが形成されたと考えられるが、その後の LOW 処理では面内方向への異方性エッチングにより、11-2 方向を向いた Horizontal monohydride をステップ面とする三角形状のエッチピットへと成長していったと考えられる。また、くぼみの底部にはエッチピットがほとんど存在せず、これは欠陥が SiO_2/Si 界面からおよそ 2nm の深さの領域のみで生成されたことを示唆する。実際、LOW 処理時間をさらに伸ばしてもくぼみの深さは変わらないことを確認している。

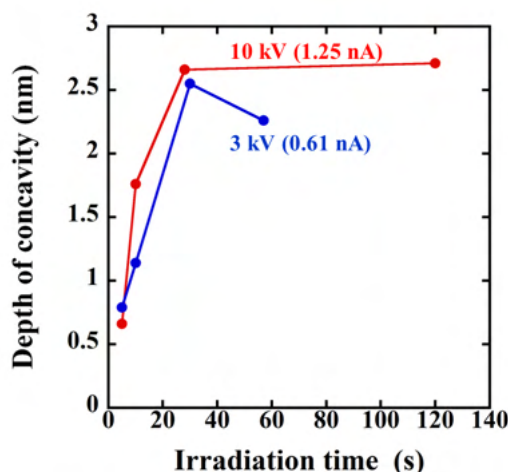


Fig.4 Relation between EB irradiation time and the depth of concavity.

Fig. 4 は、加速電圧が 3kV、10kV でのくぼみの深さの電子線照射時間依存性である。いずれの場合も 30 秒までは照射時間の増加にともなってくぼみが深くなっている、すなわち欠陥がより深いところで生成する様子が観察されるが、それ以降は照射時間によらず、深さが一定であることがわかった。ただし、くぼみの面内の大きさは加速電圧が大きいほど、また照射時間が長くなるほど大きくなることを確認している。この結果は、欠陥生成は界面からおよそ 2~2.5nm の領域でのみ起こり、それ以外の場所では電子線照射によるダメージが入らない

ことを示すものである。

【 3 】 電子線散乱シミュレーション

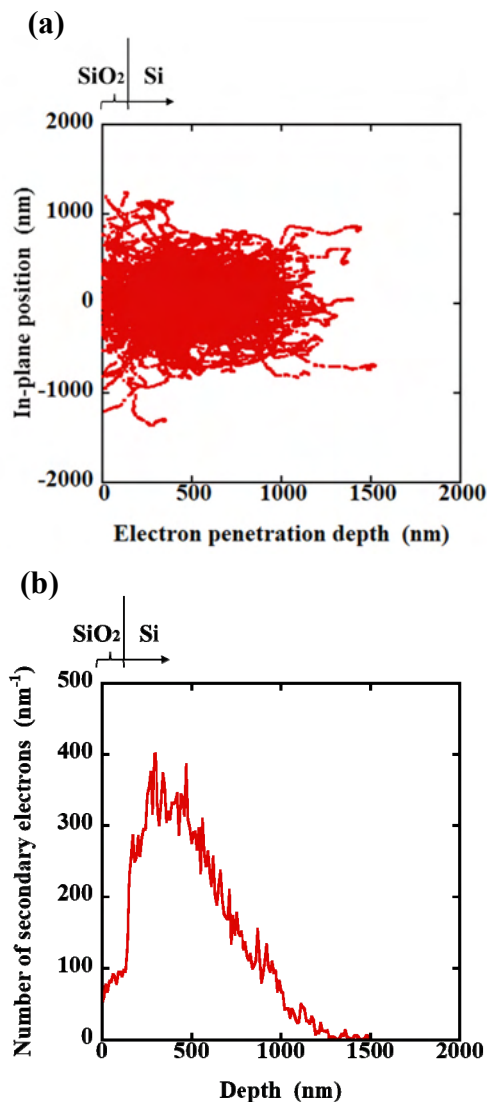


Fig.5 Trajectory of electron scattering obtained by Monte Carlo simulation. (a) Distribution of secondary electron generation points and (b) depth distribution of number of secondary electrons.

これらの結果を受け、今回の実験条件における試料内の電子線の侵入深さを見積もるために、電子線散乱シミュレーション[2]を行った。シミュレーションでは、実験で用いた試料構造を模したモデルに対して、その表面の 1 点に

10 keV の電子を 500 個注入し、その際の二次電子発生分布を解析した。シミュレーションで得られた二次電子発生地点の分布を Fig. 5(a)、二次電子発生数の深さ方向分布を Fig. 5(b)に示す。なお、Fig. 5(b)の縦軸は深さ方向 1nm あたりの二次電子発生数である。シミュレーションの結果より、今回の実験条件では電子線は SiO₂/Si 界面よりも 1000nm 以上深くまで侵入していることがわかる。一方で、実験で観察された欠陥領域は Si 表面から 2nm 程度だったことから、SiO₂/Si 界面近傍では Si 基板内部よりも電子線照射による損傷を受けやすかったと考えられる。原因としては、SiO₂/Si 界面近傍では熱酸化時に蓄積された応力による結晶構造の歪みが考えられる。今回の結果は電子線照射の影響について特に MOS デバイスのゲート直下の領域に注意を払う必要があることを意味する。

奥村宏典

<研究成果>

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

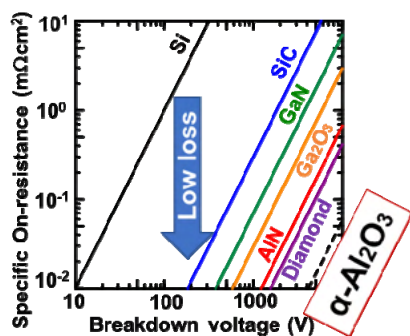


図1 絶縁破壊電圧とオン抵抗の関係

サファイア(α-Al₂O₃)は、バンドギャップエネルギーが大きく(~9 eV)、推定される絶縁破壊電界強度が高い(20 MV/cm)ため、高温・高出力素子用材料として高い潜在力を持つ。また、熔融成長によりバルク結晶を作製可能であるため、8インチサイズの高品質基板が低価格で市販されている(図2)。しかし、α-Al₂O₃は絶縁体として知られており、室温電気伝導の報告はない。

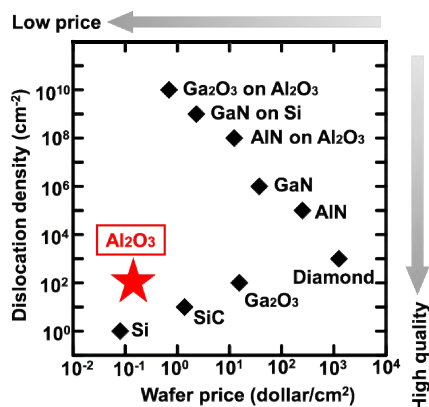


図2 各種半導体の結晶品質と価格

本年度は、α-Al₂O₃にドナー添加することで電気伝導実現を目指した。下記2点を報告する。

1. α-Al₂O₃基板へのSiイオン注入
2. Si添加α-Al₂O₃層の電気的特性

【1】サファイア基板へのSiイオン注入

2インチM面α-Al₂O₃基板(2度オフ)を購入し、5×10¹⁴ cm⁻²のドーズ量の²⁸Siイオンを表面から7°傾斜させて注入した(日新イオン機器社)。イオン注入後、窒素雰囲気下大気圧近くで30分間の高温アニール(1100~1700℃)を行った。イオン注入後の不純物濃度の深さ方向分布を図3に示す。事前にシミュレーション(SRIM)を通じて計算した通り、2×10¹⁹ cm⁻³のSi濃度が深さ100 nmに渡って均一に分布している。Si原子だけでなく、N原子やC原子が意図せず混入していた。一般的には、同じ質量であるN₂イオンやCOイオンがイオン源により発生したか、空気の混入の可能性が考えられる。しかし、イオン源内の絶縁ガイシにはAl₂O₃が用いられており、十分にエージングおよび脱ガスを行っても混入されたため、N原子とC原子の発生源は不明である。1500℃以下のアニールではどの不純物も拡散がほとんど見られなかったが、1700℃のアニール時は、Si濃度が低下し、NやC濃度が試料表面側から裾を引いていた。1700℃のアニール時は、試料表面からチャンバ内のNやC原子が拡散して混入したと考えられる。

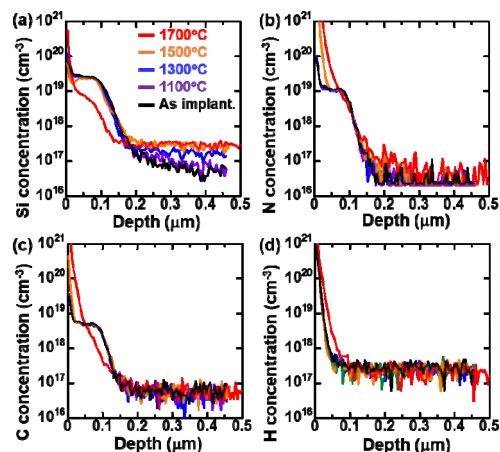


図3 Siイオン注入したM面α-Al₂O₃基板中の不純物((a)Si, (b)N, (c)C, (d)H)の深さ方向分布

Si イオン注入およびアニール後の α - Al_2O_3 表面モフォロジを図 4 に示す。1300°C 以下のアニールでは非常に平坦な表面が得られた。しかし、1500°C 以上のアニールでは表面荒れが生じ、1700°C では RMS ラフネスが 3.2 nm まで増大した。より素子をオフすることができた。 α - Al_2O_3 結晶が分解したためと考えられる。

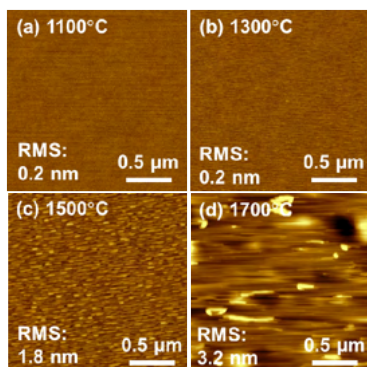


図 4 Si イオン注入した M 面 α - Al_2O_3 試料の様々な温度でアニール処理後の表面モフォロジ

Si イオン注入およびアニール前後の α - Al_2O_3 試料の室温フォトルミネッセンスを図 5 に示す。励起光源には ArF レーザー(波長 193 nm、周波数 20 Hz)を用いた。イオン注入前の試料では、熱処理温度を上げることで、O 空孔起因の F センタ(3.0 eV)と F^+ センタ(3.8 eV)の強度が増大した。一方、イオン注入後の試料では、1300°C のアニールを行うことで、F センタと F^+ センタの強度が低減した。注入損傷がアニールにより回復したためと考えられる。1500°C 以上のアニール時は強度が増大した。陽電子消滅でも同様の傾向が見られ、O 空孔だけでなく Al 空孔も 1300°C のアニールで低減したと考えられる。

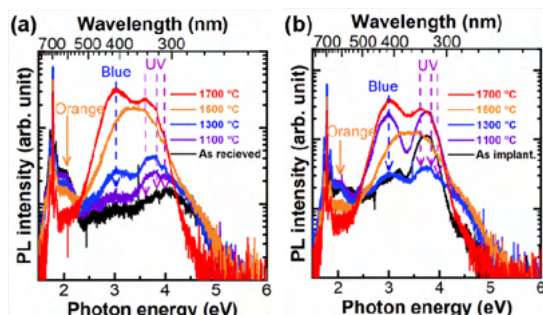


図 5 (a)イオン注入前および(b)イオン注入後に様々な温度でアニールした M 面 α - Al_2O_3 試料における室温 PL スペクトル

Si イオン注入および 1300°C アニール後の α - Al_2O_3 試料の電気的特性を図 6(a)に示す。電極には Ti/Au を用いた。接触抵抗低減のため、窒素雰囲気下大気圧近くで 1 分間の電極の合金化を行った。電極の合金化温度依存性を調べたところ、600°C 以下の温度では電気伝導性が得られなかった。700°C 以上では、合金化温度を増大するにつれて電流が大きくなった。これは世界で初めての α - Al_2O_3 結晶の室温電気伝導である。900°C では電極が劣化した。このことから 850°C を合金化最適温度として用いた。

上記の最適条件での電極構造を用いて、様々な温度でアニールした後の Si イオン注入 α - Al_2O_3 試料の電気的特性を図 6(b)に示す。1300°C で熱処理した時に最も大きな電流が得られた。この結果は室温 PL の結果と合致し、注入損傷が低減したためと考えられる。

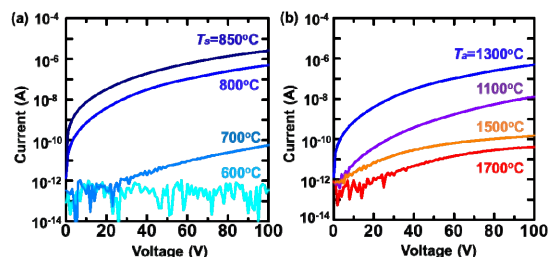


図 6 Si イオン注入した M 面 α - Al_2O_3 試料の(a)様々な温度で電極を合金化した後および(b)様々な温度でアニールした後の電流-電圧特性

850°C で合金化した Ti/Au 電極を用い、Si イオン注入および 1300°C アニール後の α - Al_2O_3 試料の電気的特性を図 7(a)に示す。測定温度を上げるにつれて電流が増大した。シート抵抗および接触抵抗の低減によるものと考えられる。接触抵抗の低減は、測定温度の上昇に伴い、金属/ α - Al_2O_3 界面のショットキー障壁を超えるキャリアが増えるためと説明できる。しかし、温度上昇に伴うシート抵抗低減の要因は複雑である。不純物半導体であればキャリア濃度の増大として説明づけられ、ホッピング伝導であれば、キャリア移動度の増大として説明できる。

抵抗率の温度依存性を図 7(b)に示す。測定結果を fitting することで電気伝導機構を議論しようとしたが、理論値と比較して妥当な結果は得られなかった。

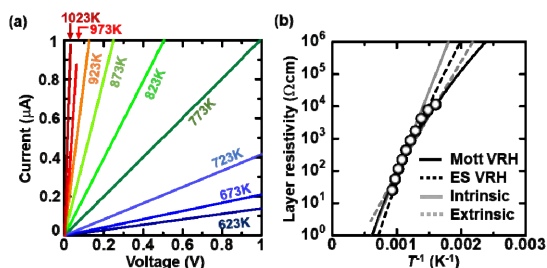


図7 Si イオン注入後 1300℃でアニールした M 面 α -Al₂O₃ 試料の(a)電流-電圧特性と(b)抵抗率の温度依存性

【 2 】 Si 添加 α -Al₂O₃ 層の電気的特性

より大きな電気伝導率を得るため、エピタキシャル成長による Si および Sn ドナー添加を試みた。プラズマ援用分子線エピタキシ(MBE)法を用いて M 面 α -Al₂O₃ 基板上に Al₂O₃ 層を成長させた。基板温度、酸素プラズマ、酸素流量および Al フラックスを、それぞれ 780℃、200 W、0.5 sccm、 2×10^{-6} Pa で一定とした。この時、成長速度は 1 nm/min であった。Si および Sn ドナーは、SiO₂ および SnO₂ 原料を用いた。Al₂O₃ 層は、 α 構造の単結晶であることを、柳原研の X 線回折および東レリサーチセンタの透過型電子顕微鏡評価により確認した。

SiO₂ および SnO₂ フラックス量と α -Al₂O₃ 層中の Si および Sn 濃度の関係を図 8(a)に示す。ドーパントのフラックス量を増大させることで取り込まれる Si および Sn 濃度が増大した。

4×10^{18} cm⁻³ の Si および Sn 濃度を含む α -Al₂O₃ 層の電流-電圧特性を図 8(b)に示す。室温で電流が流れ、Si 添加の方がやや大きな電流が得られた。Si のイオン化エネルギーが小さいためか、もしくは意図せず取り込まれた C や N 濃度が小さかったためと考えられる。

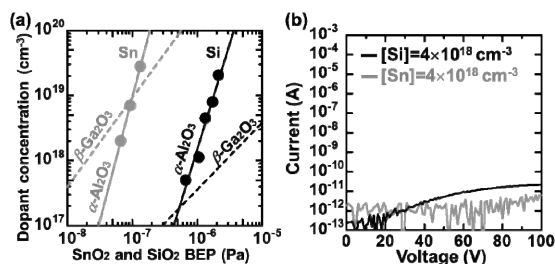


図 8 (a)フラックス量と取り込まれた量の関係 (b) Si および Sn 添加 α -Al₂O₃ 層の電流電圧特性

様々な雰囲気中で熱処理した Si 添加 α -Al₂O₃ 層の電流-電圧特性を図 9(a)に示す。高真空中 1400℃で熱処理しても電流の増大は見られなかったが、N₂ や Ar 雰囲気下大気圧近くで 1400℃熱処理することにより大幅な電流の増大が見られた。おそらく不活性ガス下での熱処理では空孔型欠陥のようなキャリアトラップが低減したと思われる。今後、更なる詳細な調査が必要である。

様々な Si 濃度の α -Al₂O₃ 層の電流-電圧特性を図 9(b)に示す。結晶成長後、窒素雰囲気下 1400℃30 分間の熱処理を行っている。Si 濃度が 1×10^{18} cm⁻³ 以上の時に電流が流れ始め、 8×10^{18} cm⁻³ の時に最大電流が得られた。更に Si 濃度を大きくすると電流が低下した。おそらく高濃度 Si 添加により補償欠陥が形成され、キャリア濃度が低下したためと考えられる。

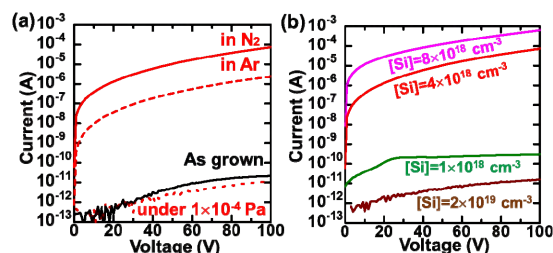


図 9 (a)SnO₂ フラックスと Sn 濃度の関係 (b) 電子濃度および電子移動度と測定温度の関係

8×10^{18} cm⁻³ の Si 濃度を持つ厚膜 α -Al₂O₃ 層の試料構造と電流-電圧特性を図 10 に示す。室温で mA 台の電流が得られ、抵抗率は 166 Ω cm を記録した。これは抵抗率の観点では半導体の水準に当たる。800℃の高温環境でも安定動作をした。もし不純物伝導により電流が流れているとすれば、今後、パワー素子や真空紫外発光素子を含む幅広い展開が期待できる。

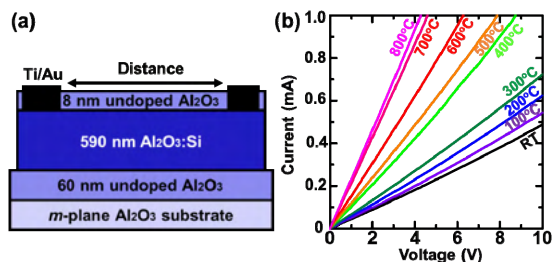


図 10 高濃度 Si 添加した α -Al₂O₃ の(a)素子構造と(b)電流-電圧特性

本研究はNEDO 未踏チャレンジ2050の援助を受けて実施されました。

<論文>

1. H. Okumura, "Pseudomorphic growth of Si-doped α -(AlGa)2O₃ on m-plane α -Al₂O₃ substrates by molecular beam epitaxy" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62**, 065504 (2023).
2. H. Okumura, " Sn and Si doping of α -Al₂O₃ (10-10) layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, 125505 (2022).
3. H. Okumura, R. Jinno, A. Uedono, and M. Imura " Optical and electrical properties of silicon-implanted α -Al₂O₃" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 106502 (2021).

<学会発表>

国際会議

1. H. Okumura, "Si doping of α -Al₂O₃ grown by molecular beam epitaxy" *The 5th international Workshop on Gallium Oxide and Related Materials*, 2024.05.26 (oral)
2. H. Okumura, R. Jinno, A. Uedono, and M. Imura, "Electrical properties of silicon-implanted α -Al₂O₃" *The 4th International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials*, 2022.10.23 (postar)
3. R. Jinno, H. Okumura, "Substrate-orientation dependence of α -Al₂O₃ homoepitaxy by PAMBE" *Compound Semiconductor Week*, 2021.5.9 (oral)
4. R. Jinno, H. Okumura, "Control of Surface Morphologies of M-plane α -Al₂O₃ Homoepitaxial Films using PAMBE" *MRS Spring Meeting*, 2021.4.18 (oral)

国内会議

1. 奥村宏典「MBE法により成長したサファイア基板上 α -(AlGa)2O₃ 層の臨界膜厚」第71回応用物理学会春季学術講演会、2024.3.23 (口頭)
2. 奥村宏典「MOCVD法により成長したサファイア基板上 α -Ga₂O₃ 層の電気的特性」第71回応用物

理学会春季学術講演会、2024.3.23 (口頭)

3. 奥村宏典「酸化アルミニウムを用いた低価格パワーデバイスの開発」イノベーションリーダーズサミット、2023.12.3
4. 奥村宏典「Cold-wall MOCVD法を用いたサファイア基板上 Ga₂O₃ 層の試作」第84回応用物理学会春季学術講演会、2023.9.20 (口頭)
5. 奥村宏典「MBE法により成長した Si ドープ α -Al₂O₃ 層の電気的特性評価」第84回応用物理学会秋季学術講演会、2023.9.20 (口頭)
6. 奥村宏典「酸化アルミニウムを用いた低価格パワーデバイスの開発」イノベーションジャパン、2022.10.4
7. 神野莉衣奈、奥村宏典「MBE法による M 面サファイア基板上 α -(AlGa)2O₃ のコヒーレント成長」第82回応用物理学会秋季学術講演会、2021.9.13 (口頭)
8. 神野莉衣奈、奥村宏典「MBE法による α -Al₂O₃ ホモエピタキシャル成長の結晶方位依存性」第68回応用物理学会春季学術講演会、2021.3.18 (口頭)
9. 奥村宏典「MBE成長 Al₂O₃ ホモエピタキシャル薄膜の表面モフォロジ制御」第81回応用物理学会秋季学術講演会、2020.9.9 (口頭)

(4) マテリアル分子設計部門

教員：

笹本貴裕（数理物質系・化学域・教授）
大谷 実（計算科学研究センター・教授）
岡田 晋（数理物質系・物理学域・教授）
近藤剛弘（数理物質系・物質工学域・教授）
石塚智也（数理物質系・化学域・准教授）
森迫祥吾（数理物質系・化学域・助教）
正田浩一朗（数理物質系・化学域・助教）

研究員：

伊藤伸一（研究員）

技術職員：

引地美亜（技術職員）

大学院生：

李 玲慧（理工情報生命学術院・D3）

石橋涼香（数理物質科学研究科・M2）
伊藤成海（数理物質科学研究科・M2）
岩崎貴紀（数理物質科学研究科・M2）
上野弘夢（数理物質科学研究科・M2）
金岡優（数理物質科学研究科・M2）
川井美羽子（数理物質科学研究科・M2）
小林傑（数理物質科学研究科・M2）
初見諒（数理物質科学研究科・M2）
康 子豪（理工情報生命学術院・M2）
渡邊範陳（理工情報生命学術院・M2）
野口夏未（理工情報生命学術院・M2）
袁 枚（理工情報生命学術院・M2）
安濟統瑚（数理物質科学研究科・M1）
飯島慶介（数理物質科学研究科・M1）
岩崎龍樹（数理物質科学研究科・M1）
薄羽慎之介（数理物質科学研究科・M1）
加藤莉子（数理物質科学研究科・M1）
川元慎也（数理物質科学研究科・M1）
木村鮎水（数理物質科学研究科・M1）
佐藤弘一（数理物質科学研究科・M1）
中村士竜（数理物質科学研究科・M1）
王峻康（数理物質科学研究科・M1）
安田幸広（理工情報生命学術院・M1）
福田弘清（理工情報生命学術院・M1）

笹森貴裕、森迫祥吾、正田浩一朗

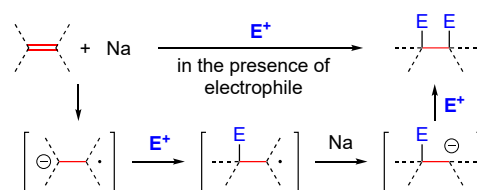
<研究成果>

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、遷移金属を用いることなく、炭素 π 結合の両側を同時にシリル化する「二重シリル化反応」を効率よく進めるケイ素求電子剤の開発を行った。その結果、新規なジベンゾ-1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体を合成することに成功し、遷移金属フリーの二重シリル化求電子剤として機能することが分かった。

【 1 】 新規なジベンゾ-1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成・単離

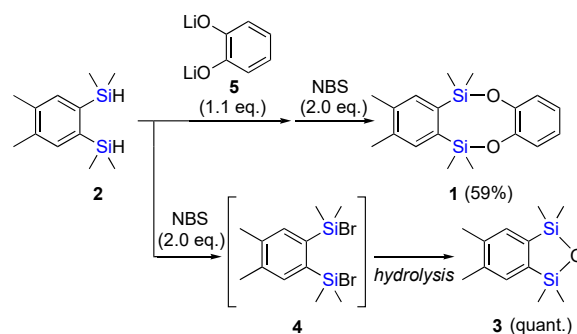
有機 π 電子系を持つ有機ケイ素化合物は、その光電子物性から大きな関心を集めており、材料化学への応用が期待されている。特に、有機 π 基質に対する二重シリル化反応は非常に重要であり、そのような反応は熊田らによってシリル化遷移金属錯体を用いて開発されてきた。しかし、こうした二重シリル化の反応には、例えば Pt などの後期遷移金属触媒の使用が必要であった。

我々は、遷移金属フリーでの二重シリル化反応の開発を目指し研究を開始した。そので着目したのが、CC π 結合に対して還元的に求電子剤を導入できるバーチ還元反応である。よく知られたバーチ型還元反応では、Scheme 1 に示すように、 π 結合が Na などの金属によって還元され、対応するアニオンラジカルが生成する。このラジカルは、求電子剤との容易な求核置換を受け、その場でラジカル種を生成する。一般的な求電子剤は Na のような金属の存在下でも容易に還元されるため、バーチ型還元反応ではほとんどの場合、求電子剤としてプロトン (H^+) が適用される。そこで我々は、C=C 不飽和結合の簡便な還元的二重シリル化反応を達成するために、耐還元性のケイ素求電子試剤の開発に着手し、ジベンゾ-1,6,2,5-ジオキサジシロシン **1** を設計した (Scheme 2)。



Scheme 1

既報の合成法に従って調製した 1,2-ビス(ジメチルシリル)-4,5-ジメチル-ベンゼン (**2**) を NBS のみで臭素化すると、1,3-ジヒドロ-2,1,3-ベンゾオキサジシロール **3** が得られた (Scheme 2)。対応するビスブロモシラン **4** が速やかに加水分解したために生じたと考えられる。最終的に、**2** とジリチオカテコール **5** の混合物に NBS を加えることにより、ジベンゾ-1,6,2,5-ジオキサジシロシン **1** が、58%の単離収率で得られた。



Scheme 2

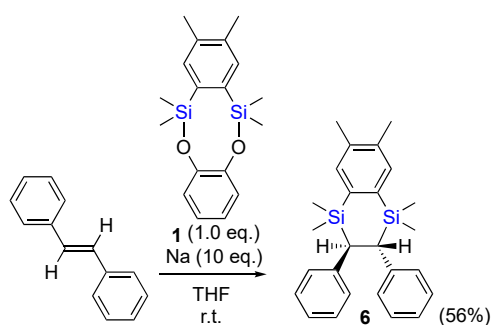
化合物 **1** は、室温では比較的安定であるが、徐々に加水分解して **3** とカテコールを生じる。化合物 **1** は、各種スペクトル測定により同定し、最終的にはその分子構造を、単結晶 X 線構造解析により明らかとした (Figure 1)。



Figure 1. 化合物 **1** の分子構造 (ORTEP 図、50% probability、水素原子は省略)

【 2 】ジベンゾ-1, 6, 2, 5-ジオキサジシロシン 1 を活用した C=C π 結合の二重シリル化反応

ジベンゾ-1,6,2,5-ジオキサジシロシン **1** の存在下、THF 中室温で、ナトリウム分散液により *trans*-スチルベンを還元したところ、対応する二重シリル化生成物 **6** が主生成物として得られた (Scheme 3)。二重シリル化スチルベン **6** は、各種スペクトル測定により同定し、最終的にはその分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかとした (Figure 2)。その結果、得られた生成物はトランスの立体化学であることが分かった。また、この反応では対応するシス付加体が形成されていないことが確認された。この結果は、**1** が耐還元性二重シリル化求電子剤として充分機能し、反応は立体選択的なシン付加で進行することを示唆している。



Scheme 3

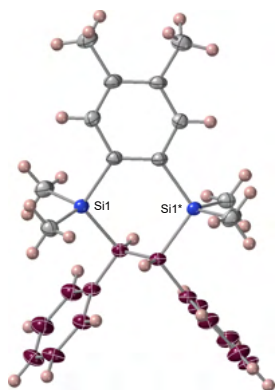
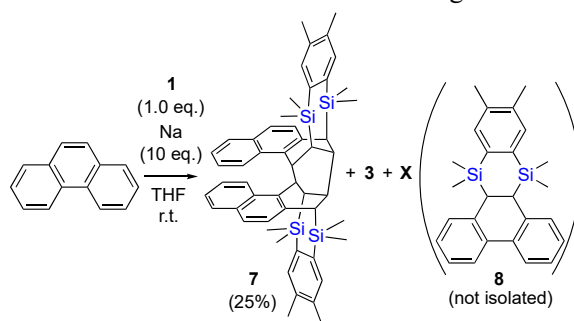


Figure 2. 化合物 **6** の分子構造 (ORTEP 図、50% probability)

【 3 】ジベンゾ-1, 6, 2, 5-ジオキサジシロシン 1 とフェナントレンとの反応：フェナントレン の特異な [3+3] 二量化反応

trans-スチルベンの場合と同様に、フェナントレンが二重シリル化できることを期待して、**1** の存在下で、ナトリウム分散液を用いたフェナントレンの還元反応を行った (Scheme 4)。しかし、予想に反して、フェナントレンのダブルシリル化生成物 **8** に加え、二量体化合物 **7** が主生成物として得られた (単離収率 25%)。二量体 **7** は、各種スペクトル測定により同定し、最終的にはその分子構造を単結晶 X 線構造解析により、その特異なフェナントレンの [3+3] 二量体骨格構造を明らかとした (Figure 3)。



Scheme 4

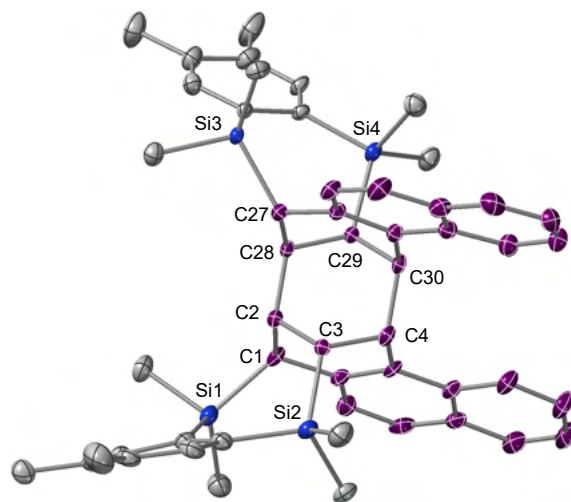


Figure 3. 化合物 **7** の分子構造 (ORTEP 図、50% probability、水素原子は省略)

【 4 】まとめ

我々は、ジベンゾ-1,6,2,5-ジオキサジシロシン **1** の合成・単離に成功し、これが不飽和有機化合物の遷移金属フリー二重シリル化反応のための耐還元性求電子剤として機能することを見出した。合成された **1** の存在下、フェナン

トレンをナトリウム分散液で還元すると、フェナントレンの[3+3]二量体骨格を持つ予想外の生成物 **7** が得られ、還元条件下でフェナントレンの特異的な[3+3]二量化反応が起こることを見出した。現在、二重シリル化求電子剤としての **1** の反応性について研究を進めている。

<論文>

1. T. Inoue, M. Ota, Y. Amijima, H. Takahashi, S. Hamada, S. Nakamura, Y. Kobayashi, T. Sasamori and T. Furuta, “Dual Chalcogen-Bonding Interactions for the Conformational Control of Urea” *Chem. Eur. J.*, **29**, e202302139 (2023).
2. K. Miwa, S. Aoyagi, T. Amaya, T. Sasamori, S. Morisako, T. Kurogi and H. Yorimitsu, “Multiply *exo*-Methylated Corannulenes” *Chem. Eur. J.*, **29**, e202301557 (2023).
3. M. R. K. Ramachandran, P. C. Brehm, G. Schnakenburg, T. Sasamori, R. T. Boéré and R. Streubel, “P-Centred redox reactions of a 1,4-dihydro-1,4-phospha-silene” *Dalton Trans.*, **52**, 7948-7956 (2023).
4. N. Itoh, K. Sugamata, S. Morisako, S. Aoyagi, H. Yorimitsu and T. Sasamori, “Synthesis of a Dibenzo-1,6,2,5-dioxadisilocene and Its Unexpected Reductive Coupling with Phenanthrene” *Chem. Lett.*, **52**, 177-180 (2023).

<総説・解説>

1. K. Sugamata and T. Sasamori, “2-Heteraallenes” *Dalton Trans.*, **52**, 9882-9892 (2023).
2. T. Sasamori, V. Y. Lee, N. Nagahora and S. Morisako, “Low-coordinate compounds of heavier group 14–16 elements” *Comprehensive Inorganic Chemistry III (Third Edition)*, Ed. by Jan Reedijk and Kenneth R. Poeppelmeier, Elsevier, 118-164 (2023).

<学会発表>

国際会議

1. T. Sasamori, “Unique Reactions of Low-coordinate

Germanium Compounds”, One-day symposium on Achievements in Molecular Inorganic Chemistry, Bonn, Germany, 2023. 9. 11 (oral, invited lecture).

2. S. Kobayashi, Y. Nakajima, K. Tamao, T. Sasamori, “1,6-Disila[4.4.4]propellane: Improved Synthetic Methodology and Its Reactivity”, *The 15th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-15)*, Kyoto, Japan, 2023. 11. 20-23 (poster).
3. K. Iijima, T. Sasamori, “Synthesis and Reactions of a Stable Bis(ferrocenyl)stannylene”, *The 15th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-15)*, Kyoto, Japan, 2023. 11. 20-23 (poster).

国内会議

1. 小林傑, 玉尾皓平, 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104春季年会、千葉県船橋市、2024.3.18-21。(口頭発表)
2. 王峻康, L. Vladimir, 竹内勝彦, 深谷訓久, 笹森貴裕「有機リチウム試薬に対するゲルマピラミダンの反応性」日本化学会第104春季年会、千葉県船橋市、2024.3.18-21。(口頭発表)
3. 飯島慶介, 笹森貴裕「ビス(フェロセニル)スタンニレンの合成・構造と反応性」日本化学会第104春季年会、千葉県船橋市、2024.3.18-21。(口頭発表)
4. 安済統瑚, 笹森貴裕「かさ高いフェロセニル基を有するハロアルマンおよびジハロアルマン誘導体の合成と構造」日本化学会第104春季年会、千葉県船橋市、2024.3.18-21。(口頭発表)
5. 上野弘夢, 笹森貴裕「分子内配位部位を有する2,2-ビス(フェロセニル)トリシランの合成と、ビス(フェロセニル)シリレンの合成への活用」日本化学会第104春季年会、千葉県船橋市、2024.3.18-21。(口頭発表)
6. 薄羽慎之介, 森迫祥吾, 笹森貴裕「9-シラフルオレニルユニットで架橋したシラ[1]フェロセノフェンの合成とその開環重合」日本化学会第104春季年会、千葉県船橋市、2024.3.18-21。(口頭発表)

7. 笹森貴裕, 潘楊「ビス (フェロセニル) シリレンの合成検討」 第 50 回有機典型元素化学討論会、埼玉県さいたま市、2023.12.7-9. (口頭発表)
8. 笹森貴裕「1,2-および 1,4-ジシラベンゼン」 第 27 回ケイ素化学協会シンポジウム、栃木県那須郡、2023.11.10-11. (口頭発表、招待講演)

大谷実（共同研究者：萩原聡、黒田文彬、近藤剛）

<研究成果>

当研究室では、電極と電解液の界面における電気化学反応をシミュレーションにより理解するための方法論及びプログラム開発を行い、それらを用いた応用研究も行なっている。本年度は、高機能酸素発生反応電極触媒における反応機構の解明を行なった。

【 1 】高機能酸素発生反応電極触媒における反応機構の解明

カーボンニュートラル社会実現のためには、再生可能エネルギーを水素に変換した「グリーン水素」の高効率運用が必要である。我々は、ZERO-EFM の実験研究グループと共同で、グラフェンナノプレートと菱形硫化ホウ素(r-BS)を複合化した r-BS+G が酸素発生反応(OER)に対する高活性電極触媒として働くことを明らかにした。r-BS+G の高性能化のためには、その活性サイトや微視的反応機構の物理理解が必須となる。

触媒活性点およびその反応機構を微視的に調べるため、第一原理計算+古典溶液理論を用いて、アルカリ水溶液/r-BS 電極界面における OER 反応機構を解析した。その結果、表面第二層のホウ素欠陥が OER を促進する活性点として働くことが示唆された。さらに OER 電位と電極電位の関係を解析したところ、表面第二層にホウ素欠陥を持つ電極は、アルカリ溶液中における OER のトリガーとなる OH⁻イオンをより積極的に電極表面に引き寄せる性質があることを示した（図 1）。この性質は、r-BS 電極が OER 電極触媒としてより有利に働く要因と考えられる。

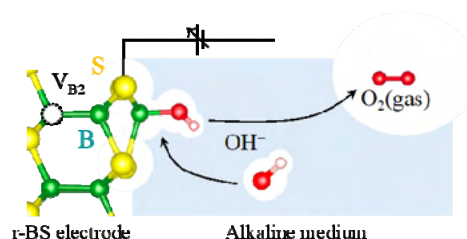


図 1 r-BS と電解液界面の模式図。溶液中の OH⁻イオンが電極の活性サイトに電子移動を伴い吸着し、酸素分子を発生する。

<論文>

1. S. Hagiwara, F. Kuroda, T. Kondo, and M. Otani, "Electrocatalytic Mechanisms for an Oxygen Evolution Reaction at a Rhombohedral Boron Monosulfide Electrode/Alkaline Medium Interface" *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 50174-50184 (2023).

岡田 晋

<研究成果>

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

【 1 】 2 層 WS₂/MoS₂ 面内ヘテロ構造の電子構造

WS₂ と MoS₂ が面内で接合したヘテロ構造遷移金属カルコゲン化合物では、その境界において比較的急峻なバンドベンディングが形成され、両者の間でタイプ II のバンド端配列が実現される。ここでは、それぞれ 1.6nm の幅を有する WS₂ 帯と MoS₂ 帯からなる 2 次元超格子構造の 2 層積層構造を考えた。積層の際、超格子の方向を互い違いにすることにより、W/W, W/M, Mo/S, Mo/Mo の 4 通りの面間遷移金属原子の配置が実現される。この 4 通りの面間金属配置を反映して、この系では拡張されたタイプ II のバンド端配置が出現する。すなわち、価電子帯におけるバンド端は、W/W 領域が最も浅く、W/Mo 領域、Mo/W 領域、Mo/Mo 領域の順で深くなる。他方、伝導帯端は Mo/Mo 領域に存在し、Mo/W 領域、W/Mo 領域、W/W 領域の順で浅くなることが明らかになった。この結果は、この系に電界効果によるキャリア注入を行うと、キャリア密度の増加に伴い、蓄積キャリアの次元性が 0 次元→1 次元→2 次元と連続的に変化することを示唆したものであり、実際、電界効果による当該系状のキャリア次元性の制御が可能であることを予言した。

【 2 】 2 層ヤヌス WSSe の物性探索

異なる上下のカルコゲン原子層により遷移金属原子層を挟まれたヤヌス遷移金属カルコゲン化合物は、新たな原子層内ヘテロ構造として注目を集めている。特に、上下の異なるカルコゲン原子に起因する原子層鉛直方向の電場は、多くのユニークな物性現象を引き起こすこ

とが知られている。ここでは、2 層ヤヌス WSSe に注目し、その積層構造と電子構造を明らかにした。特に、物性の層間カルコゲン原子配置依存性に注目した解析を行った。層間距離と層間束縛エネルギーについては、カルコゲン原子のイオン半径に依存し、WSSe が本質的に有する分極の影響は小さいことが明らかになった。他方、電子構造については、面鉛直方向の分極に起因するバンド構造の変調が誘起されることが明らかになった。特に、ヘテロ界面が存在する場合、面間で並行な分極により、上下層のバンドの混成が抑制され、上下層間でタイプ II のバンド端配置が誘起されることが明らかになった。

<論文>

1. 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, Japanese. Journal of Applied Physics 62, 015001 (2023).
2. Y. Ando, T. Nakashima, H. Yin, I. Tateishi, X. Zhang, Y. Tsujikawa, M. Horio, N. T. Cuong, S. Okada, T. Kondo, I. Matsuda, Prediction of a Cyclic Hydrogenated Boron Molecule as a Promising Building Block for Borophane, Molecules 28, 1225 (2023).
3. H. Zhang, M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, Electronic structure of covalent networks of triangular graphene flakes embedded in hBN, Japanese. Journal of Applied Physics 62, 025001 (2023).
4. S. Li, T. Nishimura, M. Maruyama, S. Okada, K. Nagashio, Experimental verification of SO₂ and S desorption contributing to defect formation in MoS₂ by thermal desorption spectroscopy, Nanoscale Advances 5, 405-411 (2023).
5. T. Mizoguchi, M. Maruyama, Y. Gao, Y. Hatsugai, S. Okada, Unconventional gapless semiconductor in an extended martini lattice in covalent honeycomb materials, Physical Review B 107, L121301 (2023).
6. R. Natsui, H. Shimizu, Y. Nakanishi, Z. Liu, N. T. Hung, Y.-C. Lin, A. Shimamura, T. Endo, J. Pu, I.

- Kikuchi, T. Takenobu, S. Okada, K. Suenaga, R. Saito, Y. Miyata, Vapor-Phase Indium Intercalation in van der Waals Nanofibers of Atomically Thin W6Te6 Wires, *ACS Nano* 17, 5561-5569 (2023).
7. H. Ogura, S. Kawasaki, Z. Liu, T. Endo, M. Maruyama, Y. Gao, Y. Nakanishi, H. E. Lim, K. Yanagi, T. Irisawa, K. Ueno, S. Okada, K. Nagashio, Y. Miyata, Fabrication and transport properties of multilayer in-plane heterostructures based on transition metal dichalcogenides, *ACS Nano* 17, 6545-6554 (2023).
 8. S. Zhang, M. Maruyama, S. Okada, M. Xue, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Hashimoto, Y. Miyata, R. Canton-Vitoria, R. Kitaura, Observation of photovoltaic effect in a van der Waals heterostructure, *Nanoscale* 15, 5948-5953 (2023).
 9. M. Maruyama, N. Ichinose, Y. Gao, Z. Liu, R. Kitaura, S. Okada, Gate-Induced Trans-dimensionality of Carrier Distribution in Bilayer In-plane Heterosheet of MoS2 and WS2 for electronics applications, *ACS Applied Nano Materials* 6, 5434-5439 (2023).
 10. M. Takei, M. Takeuchi, H. Suga, T. Wakahar, K. Wakabayashi, S. Okada, K. Tsukagoshi, Electromechanical Switching of a C60 Chain in a Nanogap, *ACS Applied Electronic Materials* 5, 3184-3189 (2023).
 11. N. Sultana, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, Electronic structure of graphene thin films under an external electric field, *Japanese Journal of Applied Physical* 62, 075001 (2023).
 12. Y. Gao, S. Okada, Energetics and electronic structure of bilayer Janus WSSe, *Applied Physics Express* 16, 075004 (2023).
 13. M. A. Rahman, Y. Yomogida, A. Ahad, K. Ueji, M. Nagano, A. Ihara, H. Nishidome, M. Omoto, S. Saito, Y. Miyata, Y. Gao, S. Okada, K. Yanagi, Synthesis and optical properties of relatively small-diameter WS2 nanotubes, *Scientific Reports* 13, 16959 (2023).
 14. N. Fang, Y. R. Chang, S. Fujii, D. Yamashita, M. Maruyama, Y. Gao, C. F. Fong, D. Kozawa, K. Otsuka, K. Nagashio, S. Okada, and Y. K. Kato, Room-temperature quantum emission from interface excitons in mixed-dimensional heterostructures, *Nature Communications* 14, 8152 (2023).

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、カーボンニュートラルに貢献する材料の開発やホウ素を用いた新たな二次元物質の開発に取り組んでいる。ここでは、2023 年度に取り組んだ研究項目のうちホウ素と硫黄で構成される菱面体硫化ホウ素という物質とグラフェンを複合化すると、アルカリ中での水電解における酸素発生反応(グリーン水素の生成で重要な電極触媒反応)に対する触媒活性(性能)が非常に高く、商用酸化ルテニウム触媒を上回る世界最高レベルの性能であることを見出した研究成果を報告する。

温室効果ガスの排出量と吸収量が均衡したカーボンニュートラル社会の実現のためには、化石燃料の利用率の低減だけでなく、太陽光発電や風力発電などで生成した再生可能エネルギーを効率よく利用しなければならない。さらに、再生可能エネルギーを利用して水を電気分解(水電解)することで得られる水素(グリーン水素)の活用も重要である。水電解は水素生成反応(HER)と酸素生成反応(OER)の2つの電極反応によって実現される。一般的に2電子反応である HER (アルカリ中での反応： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) よりも 4 電子反応である OER (アルカリ中での反応： $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$)の方が反応速度が遅い。このため、水電解を効率よく行うためには特に OER を促進する電極触媒が重要となる。現在、OER 触媒として酸化ルテニウムや酸化イリジウムといった希少で高価な貴金属の酸化物が使われている。しかし、安定したグリーン水素の利用と普及のためには、埋蔵資源量が豊富で安価に入手可能な元素を利用した、新しい触媒の開発が重要となっている。

このような中、我々は最近、ホウ素と硫黄で構成される菱面体硫化ホウ素(r-BS)とグラフェンナノプレート(GNP)の混合体が、市販の酸化ルテニウムを上回る高い OER 活性を示すことを見出した。その後の密度汎関数法等による解析により表面から 3 層目にあるホウ素欠損部が活性点を形成していることが示された。さらに、最近 r-BS と GNP の混合体をさらにニ

ッケルフォーム(NF)に担持すると長時間使用で電極から触媒が剥がれてしまうという問題が改善され、高電流密度での 100 時間以上の連続運転でも劣化しないことが示された。

r-BS はホウ素と硫黄の原子数比が 1:1 で構成された半導体の層状物質であり、ごく最近になり光触媒としての機能も見出されている。以下で、r-BS の合成とキャラクターゼーション結果の概略を紹介したのち、GNP と混合して構築した OER に対する触媒特性について紹介する。

本研究で用いた r-BS の合成を世界で最初に報告したのは東北大の遠藤グループであり、その後ロシアの Solozhenko グループが合成を報告している。我々はこれらの先行研究を踏まえ、アモルファスホウ素と硫黄を 1:1 の原子数比で混合し、ベルト型超高压発生装置を用いて 5.5 GPa の高压下で 1873 K まで加熱して 30 分保持したのちに急冷することで r-BS を合成し、詳細な解析を行った。さらに、r-BS を物理的に劈開すると 2 次元ナノシートとなり、バンドギャップが層数に応じて変化することを明らかにして 2021 年に報告している。その後、2022 年になり Zhang らが水熱合成で生成した同物質を世界で最初に合成した B_2S_2 であるとして報告をしており、我々と同様のバンドギャップの層数依存の計算予測を報告している。

我々が合成した r-BS 試料は放射光 X 線回折のリートベルト解析より R-3m の対称性をもち、同解析により 99.2% の純度で合成されていることが示されている。残り 0.8% は高压合成の際のカプセルや敷板として使用した BN と NaCl であった。この解析によって得られた結晶構造を図 1 に示す。r-BS は層の両表面がどちらも 3 つの硫黄で構成されているという観点で MoS₂ などの遷移金属ダイカルコゲナイドに似た層状物質である。r-BS は Ar 気流下で加熱した際、700 K までの加熱で重量に変化はなく熱的に安定であることがわかっている。また、水に対しても安定であり、水との接触後も表面に酸化物が形成しないことがわかっている。本研究の手法で合成した r-BS は p 型半導体としての性質を示すことがゼーベック係数測定、光電気化学測定、及びマイクロスケールの角度分解光電子分光測定において示されている。次項で示す OER 活性はこのような p 型半導体特性を示す r-BS を用いて行った結果である。

r-BS 粉末 5 mg を GNP10 mg とエタノール (1 mL) 中で混合し、超音波に 1 時間晒すことで複合体 (以下ではこれを r-BS+G と呼ぶ) を調製した (図 2(a))。この分散液を透過電子顕微鏡 (TEM) グリッドに滴下して乾燥させた後に測定した TEM 像を図 2(b) に示す。r-BS が GNP に担持されている様子がわかる。実際、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を使用した元素マッピングにより、カーボンによって構成されている皴のある 2 次元シート材料の GNP にホウ素と硫黄で構成される 2 次元結晶片の r-BS が担

持されている様子が明確に示された (図 2(c))。

OER に対する触媒活性は、このエタノール分散液にナフィオン 50 μL を混ぜてインクとし、よく研磨したグラッシーカーボン電極に 15 μL 滴下乾燥させた後に評価した。比較のため、r-BS のみ、GNP のみ、市販 RuO₂ のみの場合についてもそれぞれ 5 mg の試料をエタノール (1 mL) 中でナフィオン 50 μL と混ぜてインクとしてよく研磨したグラッシーカーボン電極に 15 μL 滴下乾燥させて OER に対する触媒活性評価を行った。具体的には、1 M の KOH 中で 3 電極システムを使用してリニアスイープボルタノメトリー (LSV) を行い iR 補正をした結果を比較した。図 3(a) と (b) に示すように、r-BS+G は 10 mAcm^{-2} を 250 mV vs RHE (標準水素電極) の過電圧で実現する高い OER 活性を示すことがわかった。これは市販の RuO₂ の場合よりも 50 mV 低く、これまでに報告されているほとんどの OER 電極触媒の過電圧よりも低い。また、重要な点として、r-BS のみや GNP のみではどちらの場合も OER 活性が悪いという点が挙げられる (図 3(a))。これは、GNP および合成 r-BS のいずれにおいても OER 性能に寄与するような不純物が含まれていないことを示しており、EDS や X 線光電子分光 (XPS) 分析において不純物が検出されない結果と対応している。さらに r-BS+G 触媒に対して行った 10 mV s^{-1} のサイクリックボルタノメトリー (CV) 曲線において、水溶液中に存在する可能性のある鉄が電気化学的性能に影響を与えないことも確認している。また、r-BS 合成の

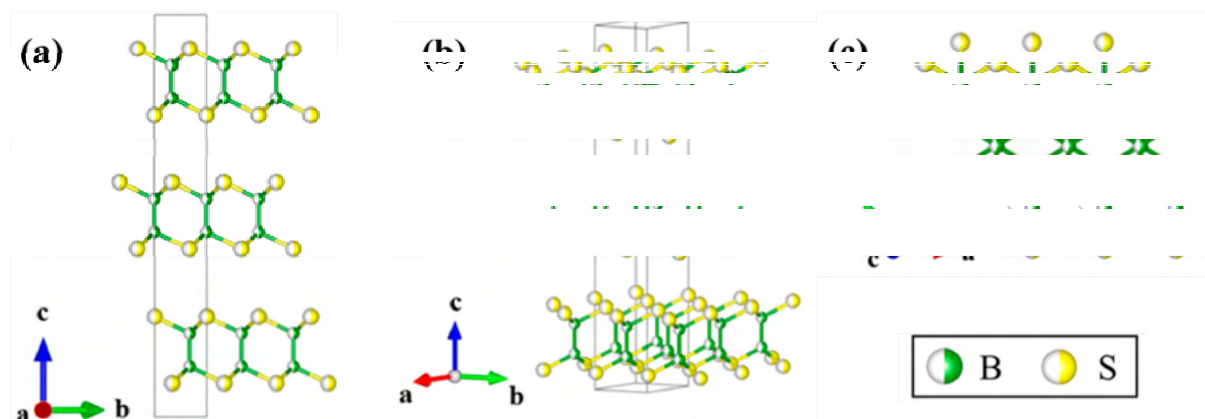


図 1 Schematic diagram of the crystal structure of r-BS ((a) front view, (b) side view, (c) top view).

原料に用いたホウ素、硫黄、GNP の混合物 (B + S + G) でも良い OER 性能は示さなかった。以上の結果より、r-BS+G が OER 活性を持つ触媒であることが示された。すなわち r-BS と GNP の混合が r-BS+G 触媒の OER 触媒活性の鍵であることが示された。実際、r-BS と GNP の混合比は触媒活性に影響を与えることが判明し、r-BS と GNP の重量比 1:2 の場合に OER 活性が最もよいことがわかった。

一方、r-BS+G 触媒は 210 mV dec^{-1} のターフェル勾配を有し、 RuO_2 の勾配と比較して非常に大きいことも示された (図 3(c))。これは律速過程が r-BS+G 触媒と RuO_2 触媒で異なること、および/またはそれぞれで異なる反応過程であることを示している (*実用的な観点からは、ターフェル勾配が低いほど高電流密度条件において過電圧を抑えられるため優位となる)。ターフェル勾配の違いの原因は定かではないが、比較のために GNP の代わりに電気伝導性のあるニッケルで構成されているスポンジ状物質の NF を担体として r-BS を担持した触媒で活性を調べた結果、NF に RuO_2 を担持

した触媒や NF のみの場合よりも活性が良く、ターフェル勾配も 61 mV dec^{-1} に減少することがわかった。この結果は、適切な担体材料を選択することにより、r-BS においても小さなターフェル勾配を実現できることを示している。

図 3(d)は r-BS+G 触媒の安定性を調べるために行った 500 回の CV ($1.20 \sim 1.53 \text{ V vs RHE}$) 前後での LSV 結果である。r-BS+G 触媒の性能に大きな変化がないことがわかる。また、500 回 CV 後の試料の XRD、ラマン分光、XPS、走査電子顕微鏡観察を行い、反応前の試料と結果を比較したところ、異なる組成の化合物や酸化物は生成しないことがわかった。

また、図 3(a)の電気化学的な電流が本当に OER に由来しているのかどうかを判断するため、回転リングディスク電極(RRDE)を使用し、ファラデー効率を測定した。この測定では RRDE のディスク電極上で OER を実現させ ($300 \mu\text{A}$ の電流を生じさせ)、RRDE の白金リング電極 (電位 0.4 V vs RHE) 上で酸素還元反応 (ORR) を起こすことで酸素の検出を行い、リング電極での電流の起源について検証する。

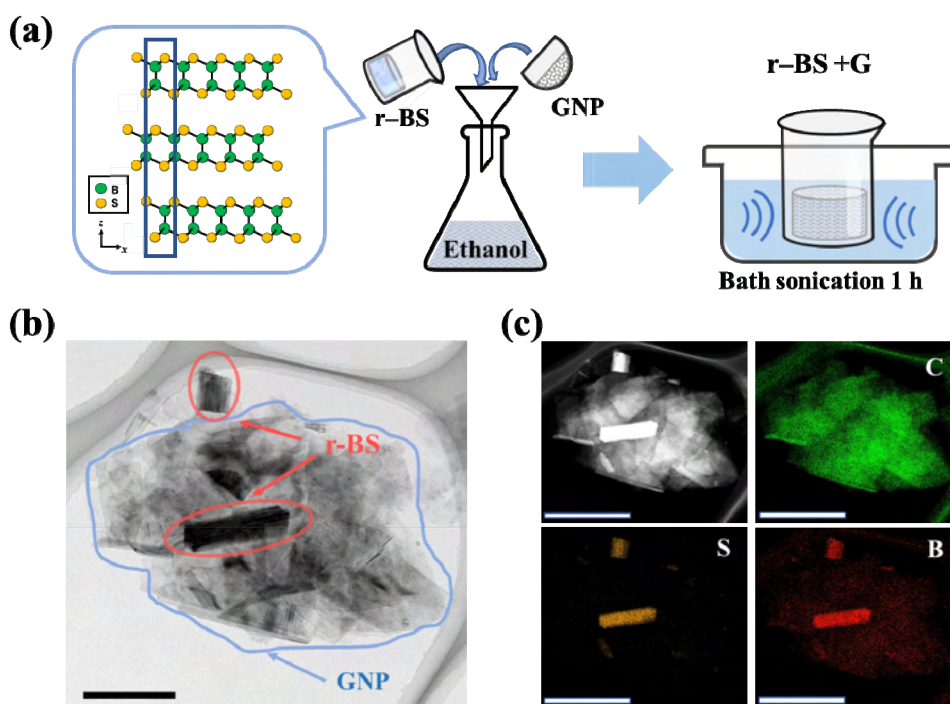


図 2 Preparation of r-BS+G catalyst. (a) Schematic of the preparation method of r-BS+G. (b) TEM image of r-BS+G. Scale bar: 500 nm. (c) High-angle annular dark-field scanning TEM (STEM) image and elemental mapping images of r-BS+G by EDS in STEM. Scale bars: 1.0 μm .

図 3(e)に示すように、ディスク電流が 300 μA に設定された場合、検出されたリング電流は約 59.3 μA であり、98.8%のファラデー効率に相

当することがわかった。この結果は、電気化学電流が主に OER から生じていることを示している。

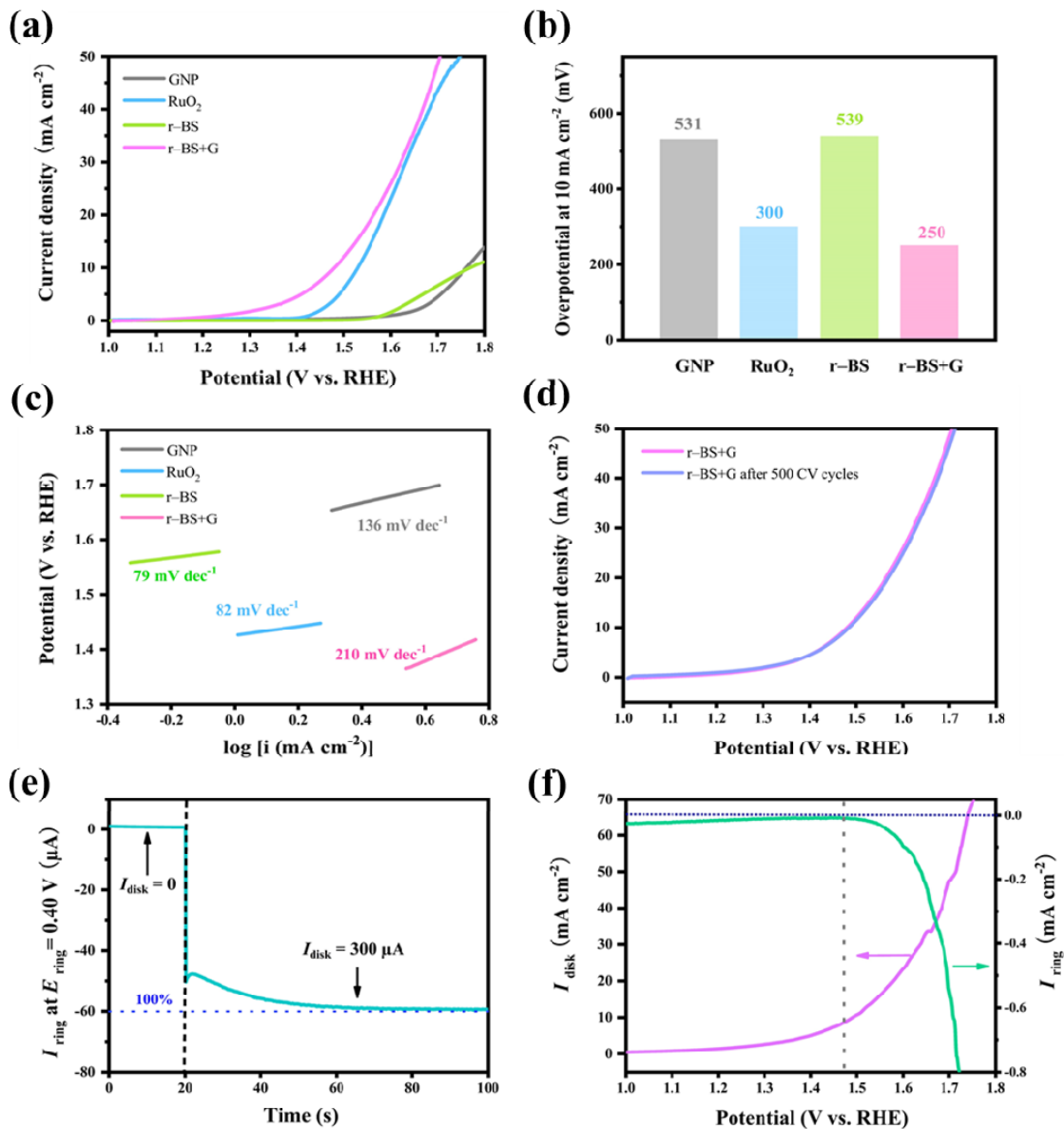


図 3 OER performances of various electrocatalysts. (a) LSV curves for the OER, (b) overpotentials at 10 mA cm^{-2} , and (c) Tafel plots of various electrocatalysts. (d) LSV curves of r-BS+G recorded before and after 500 CV cycles between 1.20 and 1.53 V. (e) Faraday efficiency testing of r-BS+G using the rotating ring-disc electrode (RRDE) technique in Ar-saturated 1 M KOH solution. The ring current (I_{ring}) was measured at the potential of ring (E_{ring}) of 0.40 V vs. RHE, meanwhile the disc current (I_{disk}) is switched from 0 to 300 μA . The vertical dashed black line points to the time at which a 300 μA current was applied to the disc electrode, while the horizontal dashed blue line corresponds to the calculated 100% efficiency (60 μA). (f) I_{disk} at the r-BS+G/glassy carbon disc electrode in Ar-saturated 1 M KOH (pink) and Pt ring (held at 0.2 V vs. RHE) current due to the ORR (green) as functions of the disc potential. The vertical dashed grey line shows the onset of the ORR at the ring electrode.

さらに、電位掃引範囲全体にわたるガスの発生を調べるため、ディスク電極の電位を掃引し、白金リング電極を 0.2 V vs RHE の一定電位に保持して測定を行った（この際、測定を開始する前に溶存酸素を除去するため、電解液をアルゴンガスで 30 分間パージした）。図 3(f)に示すようにディスク電極の電位が 1.48 V （過電位 250 mV ）を超えて掃引されると、リング電流の顕著な増加が観察された。このリング電流は ORR によって引き起こされているため、

ディスク電極に形成された気泡は酸素ガスに起因することが示された。また、掃引電位の上昇に伴ってリング電流の絶対値も増加した。以上の結果より、図 3(a)の掃引電位範囲全体において観測された r-BS+G の電気化学電流は主に OER に由来することがわかった。

図 3 で示した通り、r-BS+G は市販 RuO_2 を上回る高い活性を示すが、電極からの酸素の泡の発生量が多く、長時間連続で OER を実現させていると市販 RuO_2 の場合と同様に、徐々

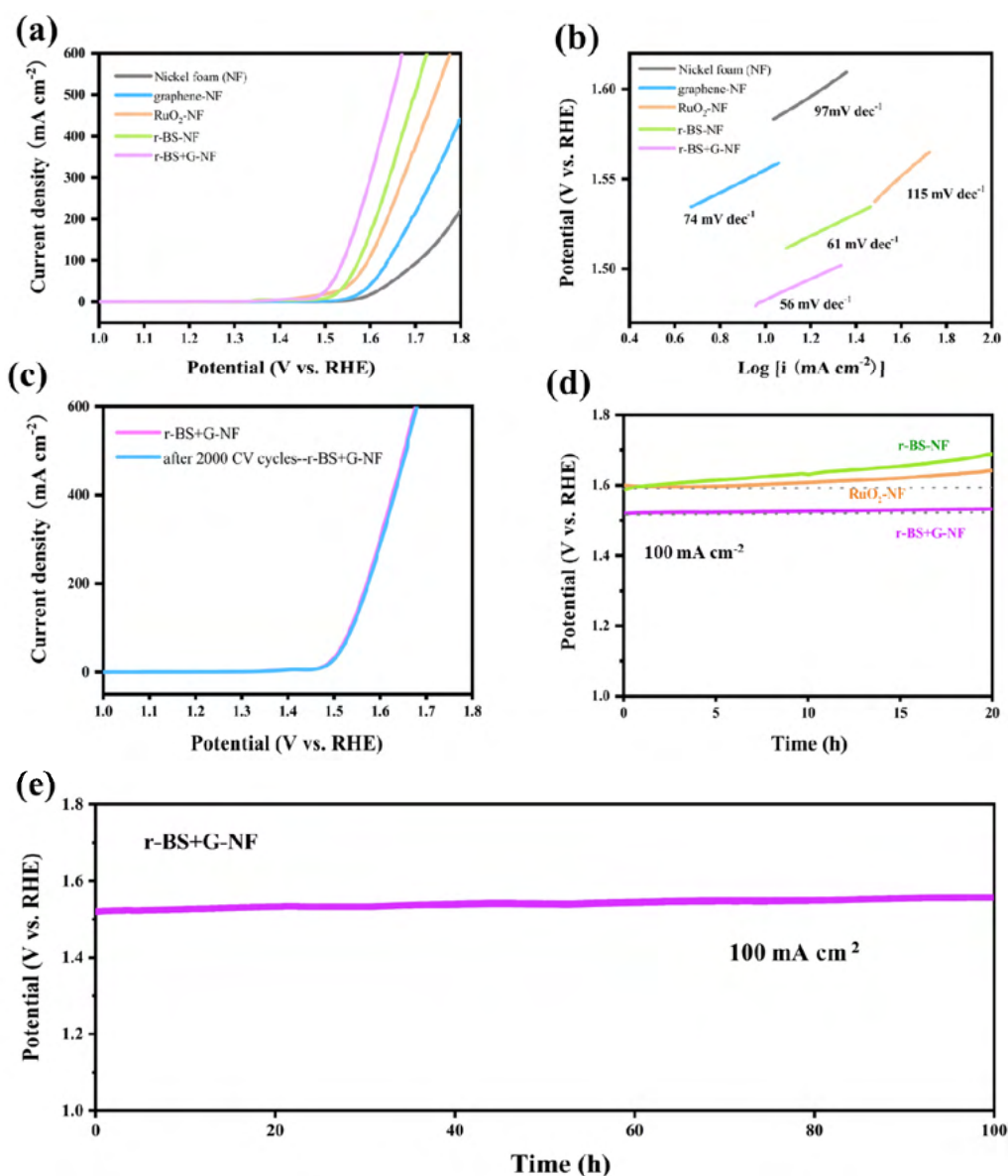


図 4 OER performance of various electrode catalysts. (a) LSV curve of OER, (b) Tafel plot, and (c) LSV curve of r-BS+G-NF taken before and after 2000 CV cycles between 1.20 and 1.53 V . (d, e) Change in potential when holding 100 mA cm^{-2} .

に電極から r-BS+G 触媒が剥がれてしまう問題があることがわかっていました。我々はこの問題を解決するために 3 次元的な隙間構造を有する NF に r-BS+G を担持して評価した。

図 4(a)に示す通り、他の触媒を同様に NF に担持した場合と比較し、r-BS+G を担持した場合 (r-BS+G-NF) が最も高い活性を示し (どの電流密度領域でも過電圧が最も低く)、一番低いターフェル勾配 (56 mV dec^{-1}) を示すことがわかった。即ちターフェル勾配は r-BS+G だけの場合の 210 mV dec^{-1} (図 4(b)) や GNP を混ぜずに r-BS のみを NF に担持した場合 (r-BS-NF) で得られた 79 mV dec^{-1} とも異なることがわかった。これらの結果は、各触媒における反応の律速段階の違い、または反応プロセス自体に違いがある可能性を示している。いずれにしても r-BS+G-NF は評価して比較した中で最も活性が高く且つ低いターフェル勾配を示すことがわかった。さらに、r-BS+G-NF は 2000 回の CV 後にも LSV の変化は認められず (図 4(c))、 100 mA cm^{-2} の電流密度を 100 時間にわたり長時間連続で保持させた場合にも電位の増加は見られなかった (図 4(d,e))。これは r-BS+G-NF が長時間の使用に対して安定であることを示している。なお、興味深いことに長時間の安定性は r-BS+G-NF の時のみ実現されており、r-BS-NF では実現されていない (図 4(e))。これは GNP が r-BS と NF の間を取り持つ重要な支持体としての機能を有していることを示唆しており、フレキシブルな GNP により r-BS と NF との間の接触面積が確保されることが電気伝導性を確保するだけでなく、担体からの剥離を防ぐ役割も担っている為であると考えられる。

r-BS と GNP のハイブリッド化により、市販の RuO_2 よりも高い性能を示す新しい OER 電極触媒が開発された。興味深いことに r-BS 単独では OER 活性は高くなく、同様に単独では活性を示さない GNP と複合化することで高い活性が発現されることが示された。また、高活性のために発生量が著しくなる酸素ガスが原因となり起こる触媒の電極面からの剥離は、スポンジ形状の NF を担体として用いることで防ぐことができ、高出力条件でも 100 時間安定に

維持することが示された。また、NF を用いる場合も GNP が混合されていた方が長時間の耐久性が良いことが示された。なお、本稿では詳細を割愛したが、ボールミルを用いた実験と computational hydrogen electrode (CHE) モデルを使用した密度汎関数計算により、OER に対する r-BS の触媒活性サイトが欠陥サイトである可能性が示されており、その後の更なる計算による解析から表面から 3 層目のホウ素欠損部が安定な活性点を形成していることが示唆されている。これは、将来的に r-BS 活性部位の数を制御することで r-BS+G や r-BS+G-NF の OER 性能をさらに向上できる可能性を示している。

本稿で紹介した r-BS+G も r-BS+G-NF も希少金属を含まない元素のみで構成されているにも関わらず高活性である点が興味深く、新しい触媒材料として今後の更なる発展が期待される。

<論文>

1. Satoshi Kawamura, Akira Yamaguchi*, Keisuke Miyazaki, Shin-ichi Ito, Norinobu Watanabe, Ikutaro Hamada, Takahiro Kondo*, Masahiro Miyauchi*, Electrolytic Hydrogen Release from Hydrogen Boride Sheets, *Small* (2024) 2310239 in press (7 pages).
2. Yuki Tsujikawa, Xiaoni Zhang, Kazuki Yamaguchi, Masahiro Haze, Takeru Nakashima, Arpita Varadwaj, Yusuke Sato, Masafumi Horio, Yukio Hasegawa, Fumio Komori, Masaki Oshikawa, Masato Kotsugi, Yasunobu Ando, Takahiro Kondo, and Iwao Matsuda*, Quasi-Periodic Growth of One-Dimensional Copper Boride on Cu(110), *Nano Letters* 24 (2024) 1160-1167.
3. Yuki Tsujikawa, Xiaoni Zhang, Masafumi Horio, Fumio Komori, Takeru Nakashima, Yasunobu Ando, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Structure and Electronic State of Boron Atomic Chains on a Noble Metal (111) Surface, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 22 (2024) 1-8.
4. Keisuke Miyazaki, Akira Yamaguchi, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Aufandra Cakra Wardhana, Satoshi Ishii, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa,

- Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo,* Masahiro Miyauchi*, Rhombohedral boron monosulfide as a metal-free photocatalyst, *Scientific Reports* 13 (2023) 19540 (10 pages).
5. Linghui Li, Norinobu Watanabe, Cheng Jiang, Akiyasu Yamamoto, Takeshi Fujita, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Takahiro Kondo*, Development of a highly stable nickel-foam-based boron monosulfide-graphene electrocatalyst with a high current density for the oxygen evolution reaction, *Science and Technology of Advanced Materials* 24 (2023) 2277681 (8 pages).
 6. Satoshi Hagiwara*, Fumiaki Kuroda, Takahiro Kondo, and Minoru Otani*, Electrocatalytic Mechanisms for an Oxygen Evolution Reaction at a Rhombohedral Boron Monosulfide Electrode/Alkaline Medium Interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 50174–50184.
 7. Miwa Hikichi, Junpei Takeshita, Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Yukihiro Yasuda, Luong Thi Ta, Kurt Irvin M. Rojas, Iwao Matsuda, Satoshi Tominaka, Yoshitada Morikawa, Ikutaro Hamada, Masahiro Miyauchi,* and Takahiro Kondo*, Controlling Photoinduced H₂ Release from Freestanding Borophane Sheets under UV Irradiation by Tuning B–H bonds, *Advanced Materials Interfaces* 10 (2023) 2300414 (8 pages). (Selected as a cover picture)
 8. Linghui Li, Satoshi Hagiwara, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Fumiaki Kuroda, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Minoru Otani, Takahiro Kondo*, Boron monosulfide as an electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *Chemical Engineering Journal* 471 (2023) 144489 (9 pages).
 9. Takahiro Kondo*, Advancements in Freestanding Hydrogen Boride Sheets: Unraveling the Novel Properties of Borophane Polymorphs, *Chem. Lett.* 52 (2023) 611–621.
 10. Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Natsumi Noguchi, Mei Yuan, Zihao Kang, Kosei Fukuda, Masahiro Miyauchi, Iwao Matsuda, Takahiro Kondo *, Effective treatment of hydrogen boride sheets for long - term stabilization, *Physical Chemistry Chemical Physics* 25 (2023) 15531-15538.
 11. Soki Kobayashi, Hiroki Koizumi, Hideto Yanagihara, Jun Okabayashi, Takahiro Kondo, Takahide Kubota, Koki Takanashi, and Yoshiaki Sonobe, Perpendicular magnetic anisotropy of an ultrathin Fe layer grown on NiO(001), *Physical Review Applied* 19 (2023) 064005 (8 pages).
 12. Ayumi Minoda, Shin-Ichi Miyashita, Takahiro Kondo, Toshihiko Ogura, Jing Sun, Yoshio Takahashi, Low-concentration palladium recovery from diluted aqua regia-based wastewater using lyophilized algal cells, *Resources, Conservation & Recycling Advances* 17 (2023) 200140.

<学会発表>

国内会議

1. 福田弘清・伊藤伸一・引地美亜・松田巖, 近藤剛弘: ホウ化水素シートへのアンモニア吸着特性評価, 日本化学会第 104 春季年会(2024), 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2024.3.18-24 (poster)
2. 李玲慧・萩原聡, 姜澄, 日下陽貴, 渡邊範陳, 藤田武志, 黒田文彬, 山本明保, 宮川仁, 谷口尚, 細野秀雄, 大谷実・近藤剛弘: 優れた安定性を持つ酸素発生反応触媒 r-BS+G, 日本化学会第 104 春季年会(2024), 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2024.3.18-24. (oral)
3. 安田幸広, 後藤知歩, 中平夕貴, 内海伶那, 齋藤寛之, 中野智志, 伊藤伸一, 引地美亜, 折茂 慎一, 近藤剛弘: 高温高圧水素処理によるホウ化水素シートの水素脱離メカニズムの探索, 日本化学会第 104 春季年会(2024), 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2024.3.18-24. (poster)
4. 竹山日南子, 伊藤伸一, 近藤剛弘: NaBH₄ を用いたホウ素を含む新規二次元物質の作製, 日本化学会第 104 春季年会(2024), 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2024.3.18-24. (poster)
5. 下里昇平, 引地美亜, 伊藤伸一, 野口夏未, 竹下幸佑, 近藤剛弘: ナトリウム添加量を変化させたホウ化水素シートの合成と評価, 日本化学会第 104 春季年会(2024), 日本大学理工学部 船橋キ

- キャンパス, 2024.3.18-24. (poster)
6. 山口寛月, 新部正人, 鷺見寿秀, Xiaoni Zhang, 中村永研, 田中清尚, 中西康次, 神田一浩, 近藤剛弘, 堀尾眞史, 松田巖, 吸収分光測定によるホウ化水素シートの電子状態研究, 日本物理学会 2024 年春季大会 (オンライン) 2023.3.18 (poster)
 7. 菅原克明, 日下陽貴, 川上竜平, 柳沢幸紀, 本間飛鳥, 相馬清吾, 中山耕輔, 宮川仁, 谷口尚, 北村未歩, 堀場弘司, 組頭広志, 高橋隆, 折茂慎一, 豊田雅之, 斎藤晋, 近藤剛弘, 佐藤宇史, マイクロ ARPES による粉状半導体 r-BS の電子状態, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学 (東京), 2023.3.15 (oral)
 8. Takahiro Kondo : New 2D boron materials of hydrogen boride and boron monosulfide nanosheets: synthesis, characterization, and application, The Ohio State University Department of Chemistry and Biochemistry's Inorganic Seminar, 2024.3.13. (Invited talk)
 9. 辻川夕貴, Xiaoni Zhang, 堀尾眞史, 中嶋武, 安藤康伸, 望出海, 和田健, 兵頭俊夫, 小森文夫, 近藤剛弘, 松田巖: TRHEPD 法による銅基板上の大面積ホウ素原子シート、ボロフェンの構造解明, 2023 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 水戸市民会館 (茨城), 2023.3.5. (poster)
 10. Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Kazuki Yamaguchi, Masashige Miyamoto, Masafumi Horio, Kunio Yubuta, Mei Yuan, Kenichi Ozawa, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: 角度分解光電子分光法によるラインノード型ディラック電子の研究, 2023 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 水戸市民会館 (茨城), 2023.3.5. (poster)
 11. Andi Mauliana, Akira Yamaguchi, Takahiro Kondo, Masahiro Miyauchi: Hydrogen Release Property of Boron-Based Material under Visible-Light Irradiation, STAC13, つくば国際会議場 (茨城), 2023.2.29. (poster)
 12. Takahiro Kondo : New 2D boron materials: hydrogen boride and boron monosulfide nanosheets, The 63rd Sanibel Symposium, Plenary talk, St. Augustine Beach, FL (USA). 2024.2.26. (Invited talk)
 13. 近藤剛弘: 新しいホウ素含有二次元物質の合成と機能, 一般社団法人水素エネルギー協会第 172 回定例研究会「最近の水素エネルギーに関する研究開発」, (オンライン). 2024.2.21(招待講演)
 14. 山口寛月、新部正人、鷺見寿秀、Xiaoni Zhang、堀尾眞史、松田巖、中村永研、田中清尚、中西康次、神田一浩、近藤剛弘: 大面積ホウ化水素シートの合成と分光測定, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17. (poster)
 15. 中嶋武、安藤康伸、立石幾真、近藤剛弘、辻川夕貴、堀尾眞史、松田巖: 擬一次元鎖を持つ Lithium Boron 化合物の熱力学安定性とそのトポロジーに関する研究, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.16 (口頭)
 16. 辻川夕貴、Xiaoni Zhang、山口寛月、土師将裕、佐藤祐輔、堀尾眞史、長谷川幸雄、小森文夫、押川正毅、中嶋武、安藤康伸、Arpita Varadwaj、小飼真人、近藤剛弘、松田巖: Cu(110)基板上の新規ホウ化銅表面の研究, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17. (poster)
 17. L. Li, S. Hagiwara, C. Jiang, H. Kusaka, N. Watanabe, T. Fujita, F. Kuroda, A. Yamamoto, M. Miyakawa, T. Taniguchi, H. Hosono, M. Otani, T. Kondo : Enhancing the Stability of rBS+G Electrocatalyst for Efficient Oxygen Evolution Reaction, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17. (poster)
 18. Xiaoni Zhang, 辻川夕貴, 山口寛月, 宮本将成, 安藤寛, 堀尾眞史, 松田巖, Mei Yuan, 近藤剛弘, 小澤健一, 湯蓋邦夫, 杉山和正: YCrB₄ 単結晶のミリスケール成長と表面の金属ホウ素状態の観察, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17. (poster)
 19. 竹山日南子, 伊藤伸一, 近藤剛弘 : NaBH₄ を用いたホウ素を含む新規二次元物質の作製, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17. (poster)
 20. 野口夏未, 後藤和歩, 伊藤伸一, 榊浩司, 藤田 武志, 細野秀雄, 折茂慎一, 近藤剛弘: MgH₂-Ni/HB の水素吸蔵・放出特性とその反応メカニズム, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17. (poster)
 21. Mei Yuan, Takahiro Kondo: Lowering the hydrogen release temperature of TiH₂ by ball milling and

- organic solvent method, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17. (poster)
22. Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Takahiro Kondo: Catalytic Property of Hydrogen Boride on Formic Acid Dehydration, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17 (poster)
 23. 安田幸広, 後藤知歩, 野口夏未, 中平夕貴, 内海伶那, 齋藤寛之, 中野智志, 伊藤伸一, 引地美亜, 折茂慎一, 近藤剛弘: 高温高压水素処理によるホウ化水素シートの水素脱離メカニズムの探索, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17. (poster)
 24. 下里昇平, 引地美亜, 伊藤伸一, 野口夏未, 竹下幸佑, 近藤剛弘: NaOH による HB シートを基軸とした新物質の合成, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17. (poster)
 25. 竹下幸佑, 引地美亜, 伊藤伸一, 野口夏未, 下里昇平, 近藤剛弘, カリウム添加量を制御したホウ化水素の合成と評価, 第 16 回日本ホウ素・ホウ化物研究会, 東京大学物性研究所 (千葉), 2024.2.17.(poster)
 26. 近藤剛弘: カーボンニュートラルに挑む新材料開発, 筑波大学オープンイノベーションシンポジウム, コングレスクエア日本橋, 2024.01.23. (招待講演)
 27. Yukihiro Yasuda, Kazuho Goto, Yuki Nakahara, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Satoshi Nakano, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: 高温高压水素処理によるホウ化水素シートの水素脱離メカニズムの探索, 表面界面スペクトロスコピー2023, (東京大学物性研究所, 千葉) 2023.12.20
 28. Yuan Mei, Takahiro Kondo: Lowering the hydrogen release temperature of TiH_2 by ball milling and organic solvent method, 表面界面スペクトロスコピー2023, (東京大学物性研究所, 千葉) 2023.12.20
 29. Linghui Li, Satoshi Hagiwara, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Fumiaki Kuroda, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Minoru Otani, Takahiro Kondo: Development of highly stable r-BS+G electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, 表面界面スペクトロスコピー2023, (東京大学物性研究所, 千葉) 2023.12.20
 30. 竹内哲大, 津田光葉, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児, Zn/Cu(111)モデル触媒表面でのフォーマートの分解挙動, 表面界面スペクトロスコピー2023, (東京大学物性研究所, 千葉) 2023.12.20. (poster)
 31. Natsumi Noguchi, Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Takeshi Fujita, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Reducing H_2 Release Temperature From MgH_2 Using Ni/HB Nanocomposite, Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.13. (oral)
 32. Linghui Li, Satoshi Hagiwara, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Fumiaki Kuroda, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Minoru Otani, Takahiro Kondo : r-BS as a promising high performance with strong durability metalfree electrocatalyst for OER, Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.13. (oral)
 33. Yuan Mei, Takahiro Kondo: The effect of ball milling on hydrogen release property of TiH_2 , Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.12.
 34. 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: Investigation of carrier properties of rhombohedral boron monosulfide and changes in properties due to impurity doping, Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.12.
 35. Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Takahiro Kondo: Investigation on the Catalytic Performance of Hydrogen Boride for the Conversion of Ethanol and Ethanol Solution, Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.12.

36. Kosei Fukuda, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Iwao Matsuda, Takahiro Kondo: Evaluation of NH_3 adsorption properties on hydrogen boride sheets, Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.12.
37. Miwa Hikichi, Junpei Takeshita, Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Luong Thi Ta, Kurt Irvin M. Rojas, Iwao Matsuda, Satoshi Tominaka, Yoshitada Morikawa, Ikutaro Hamada, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo: Controlling Ultraviolet Photo-Induced H_2 Release Rate by Tuning B-H Bonds in Free-Standing Borophane, Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.12.
38. Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Natsumi Noguchi, Mei Yuan, Zihao Kang, Kosei Fukuda, Masahiro Miyauchi, Iwao Matsuda, Takahiro Kondo: The effective treatment of hydrogen boride (HB) sheets for the long-term stabilization as the hydrogen storage, Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.12.
39. Yukihiro Yasuda, Kazuho Goto, Yuki Nakahara, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Satoshi Nakano, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Effects of High-temperature Heating of Hydrogen Boride Sheets Under High-Hydrogen Partial Pressure, Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.12.
40. Josep M. Oliva-Enrich, Maxime Ferrer, Ibon Alkorta, José Elguero, Takahiro Kondo: A New 2D Chemistry of Boron?, XLVI International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, MONTEVIDEO, URUGUAY, 2023. 11.26-30.
41. Takahiro Kondo : New intriguing properties of boron monosulfide and hydrogen boride sheets, The 9th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (Institut Teknologi Bandung, ITB, Indonesia), 2023. 11.21. **(Invited talk)**
42. Takahiro Kondo : Creating new materials for realization of carbon neutrality: hydrogen boride and boron monosulfide sheets , INSTITUTO DE QUIMICA FISICA BLAS CABRERA Seminar, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, (Madrid, Spain), 2023.11.7. **(Invited talk)**
43. 藤久裕司, 山脇浩, 中野智志, 渡邊範陳, 近藤剛弘, 宮川仁, 谷口尚, 柴崎裕樹 : DFT 計算による硫化ホウ素の圧力誘起相転移, 第 64 回高圧討論会, (さわやかちば県民プラザ, 千葉) 2023.11.3
44. Yukihiro Yasuda, Kazuho Goto, Yuki Nakahara, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Satoshi Nakano, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Effects of high-temperature heating of hydrogen boride sheets under high-hydrogen partial pressure, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.
45. Kosei Fukuda, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Iwao Matsuda, Takahiro Kondo: Evaluation of NH_3 adsorption properties on hydrogen boride sheets, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.
46. Yuan Mei, Takahiro Kondo: Improving the hydrogen release property of TiH_2 by ball milling and organic solvent method, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.
47. Natsumi Noguchi, Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Takeshi Fujita, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Reduction of hydrogen release temperature by loading MgH_2 on Ni/HB nanocomposites, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.
48. Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Kazuki Yamaguchi, Masashige Miyamoto, Masafumi Horio, Mei Yuan, Kenichi Ozawa, Yasunobu Ando, Kunio Yubuta, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Submillimeter-scale growth of a single-crystal ternary boride and observation of the B-terminated metallic surface, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.

49. 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: Experimental investigation of the carrier properties of boron monosulfide, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.
50. Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Takahiro Kondo: Investigation on the Catalytic Performance of Hydrogen Boride for Formic Acid, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.
51. Linghui Li, Satoshi Hagiwara, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Fumiaki Kuroda, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Minoru Otani, Takahiro Kondo: Boron monosulfides: a promising material used as the electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.
52. Tetta Takeuchi, Koyo Tsuda, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Kotaro Takeyasu: Reaction properties of formate hydrogenation on Zn/Cu(111) model catalysts, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.10.31.
53. 渡邊範陳, 宮崎啓介, 豊田雅之, 武安光太郎, 辻井直人, 日下陽貴, 山本明保, 斎藤晋, 宮川仁, 谷口尚, 相澤俊, 森孝雄, 宮内雅浩, 近藤剛弘: 菱面体硫化ホウ素のキャリア特性解析, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023.9.23.
54. Mei Yuan, Takahiro Kondo : The effect of ball milling on hydrogen release property of TiH_2 , 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023.9.20.
55. Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Takahiro Kondo: Investigation on the Catalytic Performance of Hydrogen Boride for the Conversion of Ethanol and Ethanol Solution, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023.9.19.
56. 福田弘清, 伊藤伸一, 引地美亜, 松田巖, 近藤剛弘: ホウ化水素シートへのアンモニア吸着特性の評価, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023.9.19.
57. 安田幸広, 後藤和歩, 中平夕貴, 内海伶那, 齋藤寛之, 中野智志, 伊藤伸一, 引地美亜, 折茂慎一, 近藤剛弘: 高温高圧水素処理が及ぼすホウ化水素シートへの影響, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023.9.19.
58. 野口夏未, 後藤和歩, 伊藤伸一, 藤田武志, 細野秀雄, 折茂慎一, 近藤剛弘: MgH_2 担持 Ni/HB ナノコンポジットにおける水素放出温度の低下, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023.9.20.
59. 伊藤伸一, 引地美亜, 野口夏未, 袁枚, 康子豪, 福田弘清, 宮内雅浩, 松田巖, 近藤剛弘: ホウ化水素シートの効果的な処理と水素貯蔵の長期安定性, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023.9.20.
60. Xiaoni Zhang, 宮本将成, 辻川夕貴, 山口寛月, 堀尾眞史, Mei Yuan, 小澤健一, 安藤康伸, 湯蓋邦夫, 近藤剛弘, 松田巖: マイクロ ARPES により得られたトポロジカル物質ホウ化水素のディラックノーダルフェルミオンの兆候, 日本物理学会第 78 回年次大会, 東北大学 (青葉山キャンパス、川内キャンパス), 2023.9.16.
61. 菅原克明, 日下陽貴, 川上竜平, 柳沢幸紀, 本間飛鳥, 相馬清吾, 中山耕輔, 宮川仁, 谷口尚, 北村未歩, 堀場弘司, 組頭広志, 高橋隆, 折茂慎一, 豊田雅之, 斎藤晋, 近藤剛弘, 佐藤宇史: 粉状半導体 r-BS のマイクロ ARPES, 日本物理学会第 78 回年次大会, 東北大学 (青葉山キャンパス、川内キャンパス), 2023.9.17.
62. 竹内哲大, 津田光葉, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: Zn/Cu(111)モデル触媒表面でのフォーマートの反応キネティクス, 日本物理学会第 78 回年次大会, 東北大学 (青葉山キャンパス、川内キャンパス), 2023.9.19.
63. 萩原聡, 黒田文彬, Linghui Li, 近藤剛弘, 大谷実: 第一原理計算+古典溶液理論による菱面体硫化ホウ素電極/アルカリ水溶液界面における酸素発生反応の研究, 日本物理学会第 78 回年次大会, 東北大学 (青葉山キャンパス、川内キャンパス), 2023.9.18.

64. 津田光葉, 竹内哲大, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: Zn/Cu(111)モデル触媒上でのフォーマートの反応特性, 第132回触媒討論会, 北海道大学, 2023.9.13
65. 近藤剛弘: 振動励起 CO₂ 分子が誘起する表面反応, 第6回 Atomic Layer Process (ALP) Workshop, 東京大学生産技術研究所 (駒場リサーチキャンパス内) コンベンションホール, 2023.8.21(招待講演)
66. Takahiro Kondo : Creating new materials for hydrogen generation, storage, and usage, The 2023 Japan Australia China Korea Singapore (JACKS) Hydrogen Forum, Aerial UTS Function Centre, University of Technology Sydney (UTS), (Sydney, Australia), 2023.8.9. (Invited talk)
67. Yuan Mei, Takahiro Kondo: Improving the hydrogen release property of TiH₂ by ball milling and organic solvent method, 2023 China-Japan International Symposium on Photonic Materials, Courtyard by Marriott Shanghai Minhang, (Shanghai, China). 2023.8.1
68. Tetta Takeuchi, Koyo Tsuda, Kotaro Takeyasu, Takahiro Kondo, Junji Nakamura: Reaction kinetics of formate hydrogenation on Zn/Cu(111) model catalyst surface, 2023 China-Japan International Symposium on Photonic Materials, Courtyard by Marriott Shanghai Minhang, (Shanghai, China). 2023.8.1
69. Takahiro Kondo: Intriguing properties of boron monosulfide and hydrogen boride sheets, 2023 China-Japan International Symposium on Photonic Materials, Courtyard by Marriott Shanghai Minhang, (Shanghai, China). 2023.8.1 (Invited talk)
70. Takahiro Kondo : Hydrogen Boride Sheets: Synthesis, Characterization, and Application, Hydrogen-Metal Systems, Gordon Research Conference, Dynamics of Hydrogen in Materials and Molecules, Les Diablerets, VD, (Switzerland), 2023.7.25-30.
71. 近藤剛弘 : 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, 第7回 TIA かけはし成果報告会, 東京大学弥生講堂一条ホール, 2023.7.13.(招待講演)
72. Takahiro Kondo : Hydrogen Boride Sheets: Synthesis, Characterization, and Application, Hydrogen-Metal Systems, Gordon Research Conference, Dynamics of Hydrogen in Materials and Molecules, Les Diablerets, VD, (Switzerland), 2023.6.29. (Invited talk)
73. 辻川夕貴, 中嶋武, 堀尾真史, 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: Cu(111)表面上の二次元ホウ化物の電子状態の研究, 日本表面真空学会 2023 年度関東支部講演大会, オンライン, 2023.4.14.

石塚智也

<研究成果>

基質還元もしくは基質酸化反応に対する触媒機能を有する新規遷移金属錯体分子の創出を目的に研究を進めている。本年度は、以下の3つの項目に関して、研究を進めた。

【 1 】 自己光増感型 CO₂ 還元触媒の創製

本研究では、三つのピリジン誘導体を共有結合により連結した六座配位子を有するルテニウム(II)二核錯体 **1** (図1) を合成し、このルテニウム錯体を用いた自己光増感型光触媒的 CO₂ 還元反応の触媒活性評価を行うとともに、その反応機構について検討した(発表論文2)。錯体 **1** の触媒活性は非常に高く、CO の生成物選択性 99.1%、量子収率 19.7%で光触媒反応が進行した。また CO₂ 濃度が低下しても、高い反応性が保たれることから、系に加えた CO₂ をすべて CO に変換できることも明らかにした。

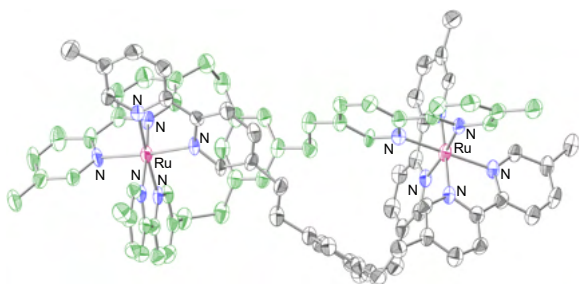


図1 Ru^{II} 二核錯体 **1** の結晶構造の ORTEP 図

【 2 】 第二配位圏に水素結合サイトを有する Ru 錯体による基質酸化反応

本研究では、第二配位圏に水素結合サイトを有する Ru^{II}-OH₂ 錯体(**2**)を、プロトン共役電子移動(PCET)機構により一電子酸化して、対応する Ru^{III}-OH 錯体(**3**)を生成させ、さらにもう一電子酸化させて、Ru^{IV}=O 錯体(**4**)を生成させた(発表論文3)。Ru^{III}-OH 錯体(**3**)において、ヒドロキソ配位子と水素結合サイトで分子内水素結合を形成していることを結晶構造により確かめた(図2)。Ru^{IV}=O 錯体 **4** においても、オキソ配位子は、同様の水素結合を形成していることが推定される。この水素結合のため

に、Ru^{IV}=O 錯体 **4** は、酸素原子移動反応が促進されていることを明らかにした。

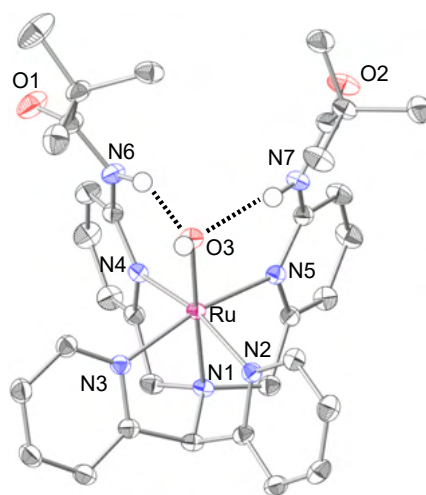


図2 Ru^{III}-OH 錯体 **3** の結晶構造の ORTEP 図

【 3 】 外周部に窒素原子を有する縮環ポルフィリン誘導体の合成と機能

β 位とメソ位を架橋する4つの縮環構造を有する四重縮環ポルフィリン(QFP)は、縮環により 30π まで芳香族サーキットが拡張されている。本研究では、QFPの外周部に sp² 窒素原子を導入することにより、その窒素をプロトン化した際に、通常の QFP に比べ還元電位をより正側にシフトさせ、高い電子受容性の発現させることを計画した。ここでは、溶解度向上のためピリジンの2位に 'Bu 基を導入した QFP 誘導体(図3)を合成し、プロトン化挙動、および酸性条件での還元電位の正側へのシフトを明らかにした。

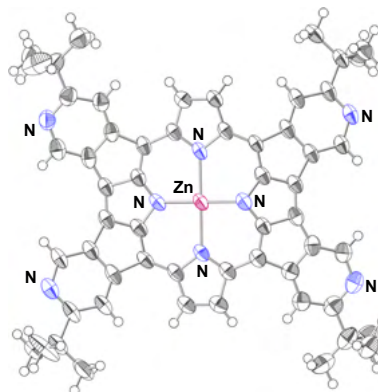


図3 縮環部位に窒素を含む四重縮環ポルフィリン誘導体 **5** の結晶構造の ORTEP 図

<論文>

1. H. Fujisaki, T. Ishizuka, H. Kotani, T. Kojima, "Selective Oxidation of Hydrocarbons by Molecular Iron Catalysts Based on Molecular Recognition through π - π Interaction in Aqueous Medium", *ACS Catal.* **2024**, *14*, 2609-2619.
2. T. Ishizuka, A. Hosokawa, T. Kawanishi, H. Kotani, Y. Zhi, T. Kojima, "Self-Photosensitizing Dinuclear Ruthenium Catalyst for CO₂ Reduction to CO", *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23196-23204.
3. T. Ishizuka, T. Kogawa, C. Ogawa, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, "Enhancement of Reactivity of a Ru^{IV}-Oxo Complex in Oxygen-Atom-Transfer Catalysis by Hydrogen-Bonding with Amide Moieties in the Second Coordination Sphere", *JACS Au* **2023**, *3*, 2813-2825.
4. H. Fujisaki, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, "Selective Methane Oxidation by Molecular Iron Catalysts in Aqueous Medium", *Nature* **2023**, *616*, 476-481.

<学会発表>

国内会議

1. 田中 陽、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「核酸塩基を導入した非平面性ポルフィリンの水素結合による集積化」、第 33 回基礎有機化学討論会、岡山、2023.9.12-14 (ポスター発表)
2. 小幡勇淳、西田梨紗、石塚智也、小島隆彦、「外周部に配位性イミン窒素を有する四重縮環ポルフィリンの合成と酸化還元特性」、第 33 回基礎有機化学討論会、岡山、2023.9.12-14 (ポスター発表)
3. 野呂航一郎、小谷弘明、石塚智也、塩田淑仁、吉澤一成、小島隆彦、「C-H 結合を脱プロトン化されたピリジルアミン配位子を有する Co(III)錯体の反応性評価」、錯体化学会第 73 回討論会、水戸、2023.9.21-23 (口頭発表)
4. 小川知里、石塚智也、粉川泰知、小谷弘明、小島隆彦、「第二配位圏に水素結合サイトを有するルテニウム(IV)-オキソ錯体による水中での基質酸化反応」、錯体化学会第 73 回討論会、水戸、2023.9.21-23

(口頭発表)

5. 西 太一郎、石塚智也、名村七星、小島隆彦、「ルテニウム錯体上の配位子のピラジン部位を活性点とする光触媒的基質酸素酸化反応の機構解明」、錯体化学会第 73 回討論会、水戸、2023.9.21-23 (口頭発表)
6. 張 雪健、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦、「鉄錯体による酸素を酸化剤とする触媒的酸化反応」、第 56 回酸化反応討論会、2023.11.11-12 (ポスター発表)
7. 石塚智也、細川敦司、河西拓也、小谷弘明、智 奕鵬、小島隆彦、「自己光増感型 Ru 複核錯体による光触媒的 CO₂ 還元反応」
8. 竹下祥太郎、石塚智也、永原彩瑚、藤崎寛人、小谷弘明、小島隆彦、「N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を配位子に有する Ru(IV)-ヒドロキソ錯体の生成とその反応性」、日本化学会第 104 春季年会、2024.3.18-21 (口頭発表)
9. 西 太一郎、石塚智也、名村七星、小谷弘明、藤塚守、小島隆彦、「ルテニウム(II)錯体上の複素環配位子を活性点とした anti-Kasha 型反応機構を経由する有機物の光触媒的酸素酸化反応」、日本化学会第 104 春季年会、2024.3.18-21 (口頭発表)
10. 田中 陽、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「核酸塩基部位を有するサドル型に歪んだポルフィリンの水素結合による超分子形成と光化学特性」日本化学会第 104 春季年会、2024.3.18-21 (口頭発表)

(5) サブナノ領域評価部門

教員：

西堀英治（数理物質系・物理学域・教授）
上殿明良（数理物質系・物理工学域・教授）
丸本一弘（数理物質系・物質工学域・教授）
羽田真毅（数理物質系・物理工学域・准教授）
笠井秀隆（数理物質系・物理学域・助教）
山口世力（数理物質系・物質工学域・助教）

研究員：

Zheng Yanyan（数理物質科学研究群・D3）

～ 2023.5.31 まで

磯谷順一（数理物質系・物理工学域・名誉教授）
下位幸弘（研究員）

大学院生：

高橋聖弥（数理物質科学研究群・D2）
鈴木貴之（数理物質科学研究群・D2）
佐藤 睦（数理物質科学研究群・D1）
陳 奕舟（数理物質科学研究群・D1）
王 佳曦（数理物質科学研究群・D1）
西岡隆志（数理物質科学研究群・M2）
林美吹（数理物質科学研究群・M2）
前田和弥（数理物質科学研究群・M2）
張博文（数理物質科学研究群・M2）
塩川凜人（数理物質科学研究群・M2）
中島美華（数理物質科学研究群・M2）
張 曄昕（数理物質科学研究群・M2）
劉 李祺（数理物質科学研究群・M2）
齋田友梨（電子・物理工学サブプログラム・M2）
上野辰（電子・物理工学サブプログラム・M2）
尾崎卯汰（電子・物理工学サブプログラム・M2）
長瀬麗央（数理物質科学研究群・M1）
井上開度（数理物質科学研究群・M1）
岡部沙代（数理物質科学研究群・M1）
南藤理花（数理物質科学研究群・M1）
何 文皓（数理物質科学研究群・M1）
塩谷海斗（電子・物理工学サブプログラム・M1）
西森亮太（電子・物理工学サブプログラム・M1）

西堀英治

<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。本年度は国際共同研究や国内共同研究を中心に複数の成果が得られた。それらのうち、いくつかについて下記に記述する。

【 1 】相変化メモリの高度化につながる、圧力下でのガラス相転移機構を解明

ガラスは結晶化していない固体のことです。液体を急速に冷却すると凝固点を過ぎても結晶化せずに過冷却液体となり、さらに冷却すると硬いガラス状態に移行します。ガラス内部の原子配列は一見無秩序ですが、さまざまな規則性を示し、ガラスの物理的・化学的性質と密接な関連を示します。不揮発性メモリやブルーレイなど光ディスクの記録膜として用いられる相変化材料でも、ガラスの性質はデバイスの性能を左右する重要な役割を果たします。これらの材料は温度や圧力の変化でガラスが大きく相転移することが知られていましたが、その背景にある原子配列の変化については未解明でした。

本研究では、デンマーク・オーフス大学や愛媛大学と共同で高輝度の放射光 X 線を使用した高圧回折実験と機械学習を用いた数値計算シミュレーションを組み合わせ、圧力の変化に伴う相変化材料の原子配列の変化を調べました。

その結果、大気圧下で見られた「パイエルス様歪（ひずみ）」と呼ばれる規則的な原子の配列が、圧力の上昇に伴って抑制されることが分かりました。また、それに伴ってガラスの体積弾性率が上昇することも明らかになりました。さらに、このようなガラスの相転移のメカニズムは、過冷却液体と呼ばれる別の状態において観測された相転移の機構と本質的に同じであ

ることも分かりました。

π 共役高分子は高分子半導体として機能することから、近年、有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池などの光電子デバイスへの応用が期待され、国内外で広範な研究が進められている。

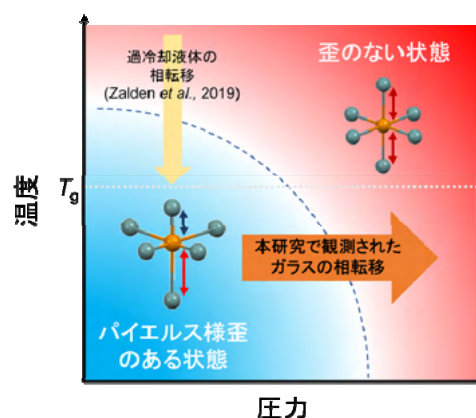


図1 パイエルス様歪と温度と圧力の関係

【 2 】酸化物初の熱的相変化を活用した電気抵抗スイッチングを実証

結晶とアモルファスの熱的相変化を活用した電気抵抗スイッチングは、GeSbTe 合金などのカルコゲナイドで実証され、不揮発性相変化メモリへの応用が期待されています。一方、酸化物では、金属絶縁体転移や超巨大磁気抵抗効果などの電気抵抗変調に関する膨大な研究があるにもかかわらず、意外にも、熱的相変化を活用した電気抵抗スイッチングは実現していませんでした。

本研究では、東北大学と共同で $(\text{Sr}_{1.5}\text{Bi}_{0.5})\text{O}_2$ 岩塩層と SrNiO_3 ペロブスカイト層で構成される層状ニッケル酸化物 $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ を大気下でアニール（熱処理）し、岩塩層の Sr/Bi 配列の秩序化した結晶相（秩序相）が、Sr/Bi 配列の無秩序化な結晶相（無秩序相）とダブルペロブスカイト構造 $\text{Sr}_2\text{BiNiO}_{4.5}$ への変化を介して、元の秩序相に戻る特異な熱的相変化を見出しました。さらに、室温の電気抵抗については、秩序相に対して、無秩序相とダブルペロブスカイト相は、それぞれ 10^2 倍と 10^9 倍もの差があり、それぞれスイッチングできることも見出し

した。本研究で実現した、3つの結晶相の熱的相変化を活用した電気抵抗スイッチングは、酸化物の電気伝導の研究に新たな視点をもたらすと同時に、多値記憶可能な酸化物を用いた相変化メモリへの発展が期待されます。

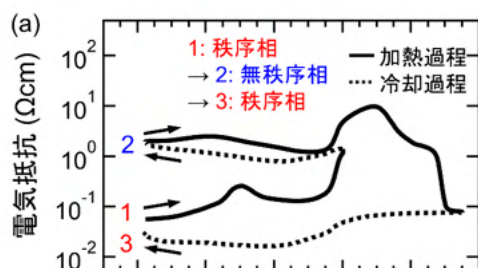


図 2 熱的相変化を活用した電気抵抗スイッチング

【 3 】 水熱合成その場観察装置を用いた、大気圧～33 MPa 下の原子配列の観測技術の開発

大気圧～33 Mpa の圧力範囲は、応力発光材料で用いられるため、発光機構解明に不可欠な領域である。この領域の結晶構造変化を調べるために装置開発を行った。水熱合成で用いる圧力であることから着想し、水熱装置を改造し、液体を圧力媒体として高圧下の粉末 X 線回折を測定可能にした。銅粉末を用いて 33 MPa までの圧力下の格子定数を $\pm 2 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ で決定できることを実証した。応力発光材料 $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ に適用し、大気圧～33 MPa で a 軸方向 $0.0048(6) \text{ GPa}^{-1}$, c 軸方向 $0.0030(9) \text{ GPa}^{-1}$ の圧縮率を決定した。

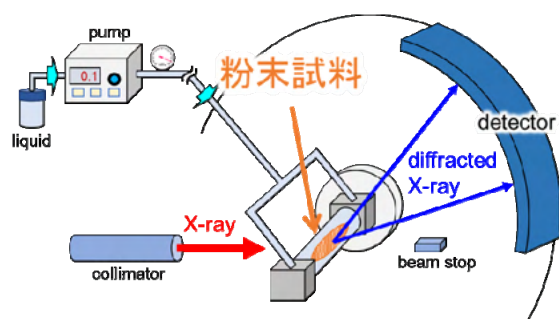


図 3 開発したその場観察装置の模式図

【 4 】 国際連携等
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 として招致は 2022 年度に終了した。終了後も継続的に国際連携を進めている。2023 年度も SPring-8 と X 線自由電子レーザー施設 SACLA で 5 回以上の国際共同実験を行った。2024 年 3 月には学生 3 名とスタッフで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。なお、2024 年度から 3 年間、オーフス大学との海外教育研究ユニット招致が採択された。来年以降はさらに活発な活動が期待される。

< 論文 >

1. C. Liu, Z. Zhang, Y. Peng, F. Li, L. Miao*, E. Nishibori, R. Chetty, X. Bai, R. Si, J. Gao, X. Wang, Y. Zhu, N. Wang, H. Wei*, T. Mori*, "Charge transfer engineering to achieve extraordinary power generation in GeTe-based thermoelectric materials." *Sci. Adv.*, **9**, adh0713 (2023).
2. Y. Zhao, T. Nakae, S. Takeya, M. Hattori, D. Saito, M. Kato, Y. Ohmasa, S. Sato, O. Yamamuro, T. Galica, E. Nishibori, S. Kobayashi, T. Seki, T. Yamada, Y. Yamanoi, "Reversible Transition between Discrete and 1D Infinite Architectures: A Temperature-Responsive Cu(I) Complex with a Flexible Disilane-Bridged Bis(pyridine) Ligand." *Chem. Euro. J.* **29** e202204002. (2023)
3. H. Kasai, J. Liu, C.-N. Xu and E. Nishibori, "Synchrotron X-ray powder diffraction under high pressures up to 33MPa for mechanoresponsive materials." *J. Synchrotron Rad.* **30**, 555-560 (2023).
4. L. J. Stockler, R. S. Christensen, M. Klove, A. D. Bertelsen, A. B. Borup, L. Krause, S. Takahashi, T. Fujita, H. Kasai, I. Inoue, E. Nishibori, B. B. Iversen, "Pair Distribution Function from Liquid Jet Nanoparticle Suspension using Femtosecond X-ray Pulses." *ChemPhysChem*, **24**, e202300407 (2023).
5. K. Matsumoto, H. Kawasoko, E. Nishibori, T. Fukumura, "Thermally Reentrant Crystalline Phase Change in Perovskite-Derivative Nickelate Enabling Reversible Switching of Room-Temperature

Electrical Resistivity.” *Adv. Sci.* **10**, 2304978 (2023)

6. T. Fujita, Y. Chen, Y. Kono, S. Takahashi, H. Kasai, D. Campi, M. Bernasconi, K. Ohara, H. Yumoto, T. Koyama, H. Yamazaki, Y. Senba, H. Ohashi, I. Inoue, Y. Hayashi, M. Yabashi, E. Nishibori, R. Mazzarello, S.i Wei, “Pressure-induced reversal of Peierls-like distortions elicits the polyamorphic transition in GeTe and GeSe.” *Nat. Commun.* **14**, 7851 (2023).

<学会発表>

国際会議

1. Hidetaka Kasai, Yanyan Zheng, Eiji Nishibori, " In situ synchrotron X-ray powder diffraction of mechanochemically induced self-sustaining reactions." *IUCr2023, Melbourne Convention & Exhibition Centre, Melbourne, Australia, October 22-29, 2023.* (oral)
2. Seiya Takahashi, Hidetaka Kasai, Lei Miao, Eiji Nishibori, "Structure analysis of superionic thermoelectric Ag₈SnSe₆ with combining Bragg and Diffuse scattering." *IUCr2023, Melbourne Convention & Exhibition Centre, Melbourne, Australia, October 22-29, 2023.* (oral)
3. Eiji Nishibori, " ime resolved charge density study of diamond in non-thermal melting." *IUCr2023, Melbourne Convention & Exhibition Centre, Melbourne, Australia, October 22-29, 2023.* (oral invited)
4. Mibuki Hayashi, Takashi Nishioka, Tomasz Galica, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, " Temperature dependence Quantum crystallography of amino acids, taurine and L-alanine." *IUCr2023, Melbourne Convention & Exhibition Centre, Melbourne, Australia, October 22-29, 2023.* (poster)
5. Takashi Nishioka, Mibuki Hayashi, Tomasz Galica, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, " Charge Density distribution during phase transition of simple perovskite oxides by single crystal X-ray diffraction." *IUCr2023, Melbourne Convention & Exhibition Centre, Melbourne, Australia, October 22-29, 2023.* (poster)

国内会議

1. 笠井秀隆, 西堀英治, 「ボールミルの容器内位置依存性」.令和5年(2023年)度日本結晶学会年会および会員総会、山口大常盤キャンパス、2023年10月27日～29日.
2. 長瀬麗央, 笠井秀隆, 小林慎太郎, 河口彰吾, 西堀英治, 「配位高分子[Cu₂I₂(pyz)]_n のメカノケミカル合成プロセス」.令和5年(2023年)度日本結晶学会年会および会員総会、山口大常盤キャンパス、2023年10月27日～29日.
3. Bowen Zhang, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, 「In situ Synchrotron X-ray Diffraction of Intercalation of Potassium into Graphite by a Vapor Phase Reaction」.令和5年(2023年)度日本結晶学会年会および会員総会、山口大常盤キャンパス、2023年10月27日～29日.
4. 林美吹, 西岡隆志, Tomasz Galica, 笠井秀隆, 西堀英治, 「L-アラニンとタウリンを用いた量子結晶学的手法の評価」,令和5年(2023年)度日本結晶学会年会および会員総会、山口大常盤キャンパス、2023年10月27日～29日.
5. 前田和弥, 笠井秀隆, 西堀英治, 「銅ナノ粒子水熱合成その場観察におけるギ酸の還元力の温度・圧力依存性」,令和5年(2023年)度日本結晶学会年会および会員総会、山口大常盤キャンパス、2023年10月27日～29日.
6. 西岡隆志, 林美吹, Galica Tomasz, 笠井秀隆, 西堀英治, 「SPRING-8を用いたペロブスカイト酸化物SrTiO₃とLaAlO₃の電子密度分布解析」,令和5年(2023年)度日本結晶学会年会および会員総会、山口大常盤キャンパス、2023年10月27日～29日.
7. 高橋聖弥, 笠井秀隆, Lei Miao, 西堀英治, 「超イオン導電体熱電変換材料Ag₈SnSe₆の構造」,令和5年(2023年)度日本結晶学会年会および会員総会、山口大常盤キャンパス、2023年10月27日～29日.
8. 太田和希, 小川瑤介, 田中萌鈴, 長瀬麗央, 高橋聖弥, 笠井秀隆, ○西堀英治「SPRING-8 BL13XU EH3の粉末X線回折データの電子密度解析」,令和5年(2023年)度日本結晶学会年会および会員総会、山口大常盤キャンパス、2023年10月27日～29日.

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、AlInN/AlN/GaN 構造中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、GaN を用いたパワーデバイスは広く実用化されており、今後もそのシェアを拡大してゆく見通しである。その多くは、AlGaIn/GaN 構造で構成されており、AlGaIn/GaN 界面に生じる 2 次元電子ガスがキャリアとして用いられる。しかし、AlGaIn と GaN の格子定数の違いにより、界面近傍に欠陥が導入される場合があり、その電気的特性に影響が出る。一方、AlInN/GaN 系では、格子整合させることが可能である。一方、AlInN の成膜の困難さ、また、これに起因する電気的特性劣化が AlInN/GaN 系デバイスの製造において大きなネックとなっている。しかし、AlInN/GaN 界面に AlN 薄膜を挿入することにより電気的特性が改善することが知られている。本研究では、AlN 薄膜挿入がもたらす AlInN/AlN/GaN 構造への欠陥低減効果について調べた。

測定試料の構造は、Si 基板上に MOCVD で形成した $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ (10 nm)/AlN/GaN である ($x=0.18$)。AlN 及び AlInN の成膜温度は、それぞれ 1000°C と 790°C であった。AlN の厚さは 0.5 nm から 2 nm まで変化させた。同試料の電子移動度とシートキャリア密度を図 1 に示す。AlN 膜厚が変化してもキャリア密度は変化しないが、移動度は AlN 膜厚が 1 nm の時に最大となることがわかる。

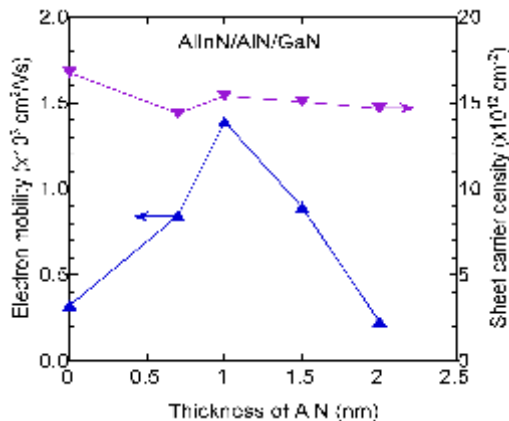


図 1. AlInN/AlN/GaN 構造の電子移動度とシートキャリア密度の AlN 膜厚依存性。

図 2 には (11 $\bar{2}$ 4) 反射に対応する逆格子マップを示す。AlN を挿入しない場合に顕著に現れる $Q_y > 0.6$ のピークは、AlInN の格子乱れに対応する。一方、AlN を挿入することにより、この現象が抑制される。

図 3 には AlInN/AlN/GaN 構造の HAADF-STEM と EDX で測定した Ga, Al, In の深さ分布を示す。STEM 像から AlN を挿入しない場合は、AlInN/GaN 界面のコントラストが不鮮明になっていることから界面構造が乱れていると判断できる。実際、GaN 側に相当量の In が、また、AlInN 側に Ga が拡散していることが確認できた。AlN を挿入することにより、GaN への In 拡散は抑制されているが、一方、AlN 層への In 拡散が生じている。Ga 拡散も同様である。

図 4 に AlInN/AlN/GaN 構造の S パラメータの陽電子打ち込みエネルギー (E) 依存性を示す。横軸上には、各エネルギーに対応する平均陽電子打ち込み深さを示した。低い E で S 値が

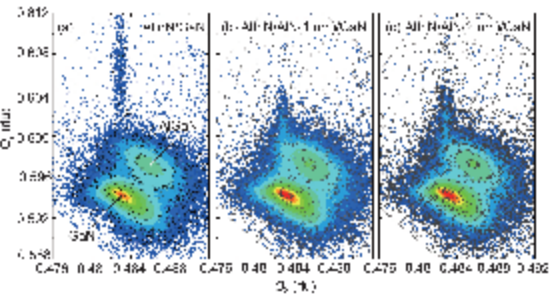


図 2. AlInN/AlN/GaN 構造の逆格子マップ。(a) AlN を挿入しない場合、(b) AlN 膜厚が 1 nm の場合、(c) AlN 膜厚が 2 nm の場合。

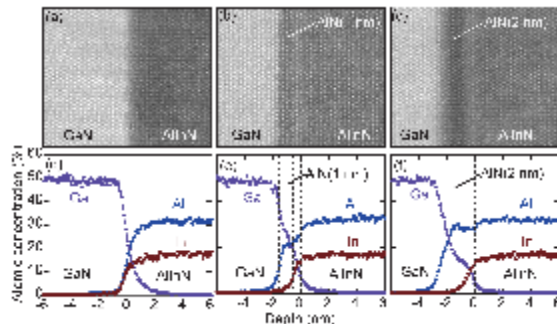


図 3. AlInN/AlN/GaN 構造の HAADF-STEM と Ga, Al, In の深さ分布。(a) AlN を挿入しない場合、(b) AlN 膜厚が 1 nm の場合、(c) AlN 膜厚が 2 nm の場合。

上昇するのは、陽電子が試料表面で消滅するからである。得られた S - E カーブを解析し、 S 値の深さ分布を求めた結果を図 4 中に示した。AlN/GaN 界面ないしは、AlInN/GaN 界面から 100 nm 程度まで S 値が上昇していることから、この程度の深さまで空孔型欠陥が導入されていることが分かった。また、AlN を挿入することで、 S 値の低下が起こるが、AlN 膜厚が 1 nm の場合に最も S 値が低下する。この領域は、キャリアが形成される領域であるので、観測された空孔が散乱センターとして働き、その移動度に影響を与えている可能性は高い。

図 5 に各試料において、 $E=3\text{--}20$ keV で測定した S 値の平均を試料焼鈍温度の関数として

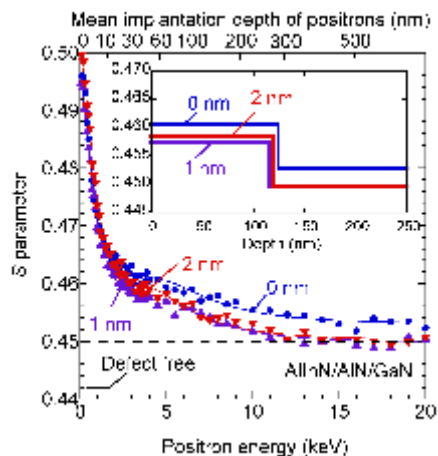


図 4. AlInN/AlN/GaN 構造の S - E カーブ。解析により得た S 値の深さ分布を図中に示した。

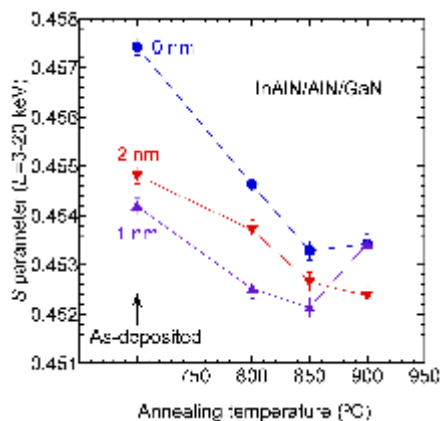


図 5. AlInN/AlN/GaN 構造の S 値の焼鈍温度依存性。

示す。焼鈍温度上昇に伴い S 値が低下するが、AlN 膜厚が 1 nm の場合、900°C 焼鈍で S 値が上昇に転じ、その値は AlN 膜を挿入しない場合と一致する。AlN 膜が薄いため、900°C 以上の温度では、界面で原子相互拡散が生じ、GaN 側に欠陥が導入されるためであると判断できる。

<論文>

1. Y. Harashima, H. Koga, Z.Y. 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 ZrO₂ and HfO₂ using first-principles calculations”, IEEE Trans. Semicond. Manuf., 36, 543-546 (2023). [DOI:10.1109/tsm.2023.3265658]
2. A. Uedono, T. Nogami, O. Gluschenkov, Y. Sulehria, J. Liu, T. Tabata, L. Lu, K. Mitsuda, I. Brown, and Y. Okuno, “Impact of nanosecond laser annealing on vacancies in electroplated Cu films studied by monoenergetic positron beams”, J. Appl. Phys., **134**, 135103(1-8) (2023). [DOI: 10.1063/5.0166145]
3. A. Uedono, Y. Kimura, T. Hoshii, K. Kakushima, M. Sumiya, M. Tsukui, K. Miyano, I. Mizushima, T. Yoda, and K. Tsutsui, “Vacancy-type defects in AlInN/AlN/GaN structures probed by monoenergetic positron beam”, J. Appl. Phys. **133**, 225301(1-6) (2023). [DOI: 10.1063/5.0153128]
4. M. Sumiya, O. Goto, Y. Takahara, Y. Imanaka, L.W. Sang, N. Fukuhara, T. Konno, F. Horikiri, T. Kimura, A. Uedono, H. Fujikura, “Fabrication of AlGaIn/GaN heterostructures on halide vapor phase epitaxy AlN/SiC templates for high electron mobility transistor application”, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, 085501(1-5) (2023). [DOI:10.35848/1347-4065/ace671]
5. K. Sierakowski, R. Jakiela, P. Jaroszynski, M. Fijalkowski, T. Sochacki, M. Iwinska, M. Turek, A. Uedono, M.A. Reshchikov, M. Bockowski, “Analysis of Zn diffusion in various crystallographic directions of GaN grown by HVPE”, Mater. Sci. Semicond. Process. **167**, 107808(1-10) (2023). [DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107808]
6. H. Okumura and A. Uedono, “Mg implantation in AlN layers on sapphire substrates”, Jpn. J. Appl. Phys.

- 62,020901(1-5)(2023).[DOI:10.35848/1347-4065/acb898]
7. F. Nagano, F. Inoue, A. Phommahaxay, L. Peng, F. Chancerel, H. Naser, G. Beyer, A. Uedono, E. Beyne, S. De Gendt, and S. Iacovo, “Origin of voids at the SiO₂/SiO₂ and SiCN/SiCN bonding interface using positron annihilation spectroscopy and electron spin resonance”, ECS J. Solid State Sci. Technol. **12**, 033002(1-5)(2023).[DOI:10.1149/2162-8777/acbe18]
 8. Y. Harashima, H. Koga, Z. Ni, T. Yonehara, M. Katouda, A. Notake, H. Matsui, T. Moriya, M. K. Si, R. Hasunuma, A. Uedono, and Y. Shigeta, “Finite temperature effects on the structural stability of Si-doped HfO₂ using first-principles calculations”, Appl. Phys. Lett. **122**, 262903(1-6) (2023). [DOI: 10.1063/5.0153188]

<学会発表>

国内会議

1. 秩父重英, 嶋紘平, 上殿明良, 石橋章司, 田中亮, 高島信也, 上野勝典, 江戸雅晴, 渡邊浩崇, 本田善央, 須田淳, 天野浩, 加地徹, 生田目俊秀, 色川芳宏, 小出康夫, “GaN 成長層・Mg イオン注入層の室温フォトルミネッセンス寿命 (III)”, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 東京都市大学, 2024 年 3 月 22 日.
2. 秩父重英, 嶋紘平, 上殿明良, 石橋章司, 田中亮, 高島信也, 上野勝典, 江戸雅晴, 渡邊浩崇, 本田善央, 須田淳, 天野浩, 加地徹, 生田目俊秀, 色川芳宏, 小出康夫, “GaN 成長層・Mg イオン注入層の室温フォトルミネッセンス寿命 (II)”, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 東京都市大学, 2024 年 3 月 22 日.
3. 嶋紘平, 上殿明良, 石橋章司, 石黒徹, 秩父重英, “低圧酸性アモノサーマル成長 GaN のミッドギャップ再結合過程”, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 東京都市大学, 2024 年 3 月 22 日.
4. 蛭子颯大, 大西洸輝, 上殿明良, Serena Iacovo, 井上史大, “プラズマ活性化接合応用に向けた SiCN 膜の特性評価”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023 年 9 月 22 日.

国際会議

1. K. Onishi, T. Iwata, A. Uedono, and F. Inoue, “Releasable direct bonding for fine pitch die to wafer hybrid bonding” Advanced Metallization Conf. Univ. of Tokyo, 12 Oct. 2023.
2. H. Kitagawa, K. Onishi, J. Fuse, A. Uedono, T. Iwata, and F. Inoue, “Low-temperature deposited SiO₂ for advanced chiplet”, 244th ECS Meeting, Gothenburg, 12 Oct. 2023.
3. S. Ebiko, K. Onishi, A. Uedono, S. Iacovo, and F. Inoue, “A Comprehensive study on chemical bonding and open spaces with silicon carbon nitride films for direct bonding”, 244th ECS Meeting, Gothenburg, 11 Oct. 2023.
4. R. Akaike, K. Uesugi, K. Shima, S. F. Chichibu, A. Uedono, and H. Miyake, “Effect on QWs Qualities of Thickness of Homoepitaxial AlN on AlN/sapphire Prepared by Sputtering and High temperature Annealing”, 14th Int. Conf. Nitride Semiconductors, Fukuoka, 15 Nov. 2023.
5. K. P. Sierakowski, R. Jakiela, P. Jaroszynski, M. Fijalkowski, T. Sochacki, M. Iwinska, M. Turek, A. Uedono, M. A. Reshchikov, and M. Bockowski, “Analysis of Zn diffusion in various crystallographic directions of GaN Grown by HVPE”, 14th Int. Conf. Nitride Semiconductors, Fukuoka, 13 Nov. 2023.
6. K. Shima, T. Narita, K. Kataoka, S. Ishibashi, A. Uedono, M. Bockowski, J. Suda, T. Kachi, and S. F. Chichibu, “Luminescence studies of Mg implanted and undoped GaN on GaN structures processed by ultra high pressure annealing”, 14th Int. Conf. Nitride Semiconductors, Fukuoka, 12 Nov. 2023.
7. M. A. Reshchikov, O. Andrieiev, M. Vorobiov, K. Sierakowski, R. Jakiela, P. Jaroszynski, A. Uedono, and M. Bockowsk, “Effect of ion implantation damage on photoluminescence from GaN”, 32nd Int. Conf. Defects in Semiconductors, Delaware, 10 Sept. 2023.
8. K. Shima, R. Tanaka, S. Takashima, K. Ueno, M. Edo, A. Uedono, S. Ishibashi, and S. F. Chichibu, “Temporary and spatially resolved luminescence studies of p-GaN segments fabricated by vacancy-guided redistribution of Mg using sequential ion implantation of Mg and N”, 21th Int. Workshop

on Junction Technology, Kyoto, 8 June. 2023.

招待講演

1. A. Uedono, “Japanese Semiconductor Revitalization Strategy and Universities”, EURAXESS Japan, Innovation day: Semiconductor Research and Innovation; EU, India and Japan Perspectives, 22 Nov. 2023.
2. S. F. Chichibu, A. Uedono, H. Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, M. Bockowski, J. Suda, T. Kachi, S. Takashima, R. Tanaka, K. Ueno, M. Edo, S. Ishibashi, and K. Shima, “Impacts of vacancy clusters on the luminescence dynamics in Mg implanted GaN on GaN structures”, 14th Int. Conf. Nitride Semiconductors, Fukuoka, 14 Nov. 2023.
3. 上殿明良, 石橋章司, “陽電子を用いたワイドギャップ半導体結晶中の点欠陥評価”, 日本結晶成長学会特別講演会「結晶評価研究の最前線」, 大阪電気通信大学, 2023 年 6 月 23 日.

磯谷順一

<研究成果>

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 】 NV センター作製プロセス

不純物窒素濃度 1 ppb のダイヤモンド単結晶を用い、室温で He イオン注入あるいは電子線照射により導入した原子空孔（以下空孔と略す）が熱処理中に格子中を拡散し、窒素に捕獲されて NV センターを生成するプロセスを検討した。深さ分布を求めるには、共焦点顕微鏡を用い、光子計数率 $I(x, z)$ の 2D ガウス曲線フィッティングから、個々の NV センターの深さを ± 10 nm の精度で決定できることを利用した。

(1) 表面近傍の空孔捕獲欠陥

10 MeV 電子線照射 ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) に続く熱処理 (950°C , 2h) では、表面近くに NV センター生成が阻害される層が存在することが見いだされた。阻害層の厚さは、電子線のフルエンスが高くなるにつれて薄くなり、高フルエンス ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) で消失する。阻害層は CVD 結晶、HPHT 結晶に共通に観測され、空孔を捕獲する構造欠陥（研磨によるダメージ？）が表面近傍に存在することに起因すると考えられる。

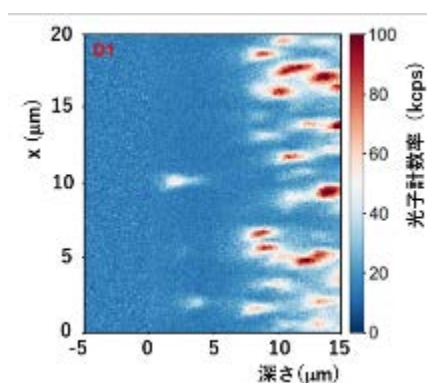


図 1. 10 MeV 電子線照射 ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)・熱処理 (950°C , 2h) で生成した NV の深さ分布

(2) 空孔拡散の活性化エネルギー

1200°C 熱処理では空孔の拡散が空孔の凝集より速く、NV センター生成は深部に広がる。測定から得られた深さ分布と結晶格子中の炭素サイトから炭素サイトへの飛び移りの確率を用いて導いたモデルから、空孔拡散の活性化

エネルギーは 1.7 eV と求まった。

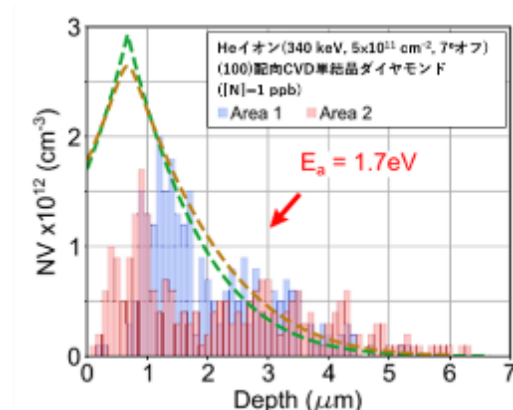


図 2. NV 深さ分布から求めた空孔拡散の活性化エネルギー

(3) 熱処理温度 (950°C , 1200°C) による違い

He (340 keV) イオン注入、 950°C (2h) 熱処理後に生成する NV センターの深さ分布は、C-TRIM から予測される高濃度空孔生成領域に対応する。一方、 1200°C 熱処理後の深さ分布は照射損傷領域（空孔源）から数 μm の深さまで拡散し窒素に捕獲されることを示している。深い位置に生成した NV センターは近傍に複空孔、空孔クラスターをもたないことからコヒーレンス時間は $\sim 500 \mu\text{s}$ まで長くなる。

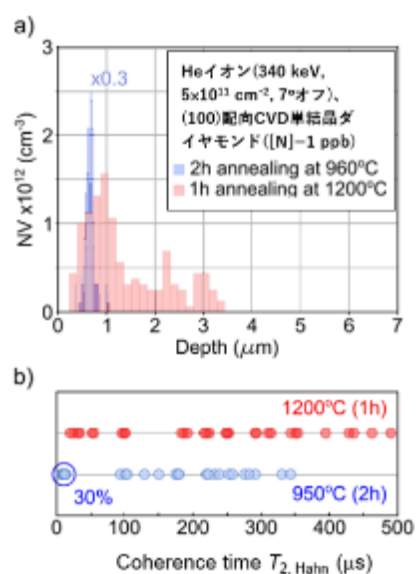


図 3. (a) 200 個及び 150 個の単一 NV センターの位置測定から得られた深さ分布, (b) コヒーレンス時間分布

(4) 捕獲断面積比 (σ_{NV}/σ_{V2})

NVの生成エネルギーは複空孔の生成エネルギーより高く、低窒素濃度の試料では、複空孔(VV)、空孔クラスター(V_n)を生成する空孔凝集が窒素による空孔捕獲と競合する。

10 MeV 電子線照射では空孔は空間的に均一に生成する。950°C(2h)熱処理後に、表面阻害層よりも深部に生成したNV濃度($[NV]/[N]_{init}$)の電子線フルエンス依存性(照射により蓄積された原子空孔濃度依存性)に空孔の飛び移りの確率から導いたモデル式を用いて、 σ_{NV}/σ_{V2} は0.1~0.5と求められた。照射により生成・蓄積された空孔のうち、熱処理後にNV生成に寄与する割合は低く、残りは空孔クラスターを形成する。窒素からNVへの変換の収率を上げるには電子線照射のフルエンスを高くする必要があるが、室温照射では空孔クラスター生成を伴うことが避けられない。

【 2 】 高磁場 NV-NMR プロトコルの開発

NVセンターの単一欠陥およびアンサンブルを量子センサーに用いて、ナノスケール(~0.1 zL)からマイクロスケール(~10 pL)の極微量試料のNMR検出が報告されている。高空間分解能とケミカルシフトやJ結合など化学構造同定の情報を引き出す高周波数分解能を両立させることが求められている。周波数分解能は自由誘導減衰(FID)などシグナルの時間発展をどれだけ長く追跡できるかで決まる。センサーのライフタイム(スピン格子緩和時間~数ms)では分解能は~kHzに制限される。アンサンブル核スピンのFIDをアンサンブルNVで追跡する場合に、外部クロックを用いて一定時間間隔のサンプリング時点ごとに、(i)XY8-Nパルス系列による試料核スピンの歳差運動とのコヒーレントな相互作用($A_{zx}S_zI_x$ による動的センシング)、(ii) NVの光読み出しと再初期化で構成される測定を繰り返すことで、~1 Hzの周波数分解能が達成されている。この方法はNMR周波数そのものではなく、XY8-Nの π パルス間隔で決まる周波数($f_0=1/2\tau$)からのずれ(Δf)として観測するのでQdyne (quantum heterodyne)あるいはCASR (coherent averaged synchronized readout)と呼ばれる。シグナル強度

(熱平衡分極)と周波数分解能(ケミカルシフトの異なるシグナルの分離)を高めるには高磁場化が役立つ。ところがQdyneを128 MHz (3 T)に用いるには4 nsの間隔のMW π パルスを繰り返す必要があり、技術的に難しい。高磁場化に適用する手法として、コヒーレントなRF源をレファレンスに用いるヘテロダイン方式(ENDOR Qdyne)を開発し、単一NVセンターと弱く結合した単一 ^{13}C 核スピンを対象に原理実証を示した。センシング・ブロックは(i)RF $3\pi/2$ パルスで読み出したい時点の $\langle I_x \rangle$ を $\langle I_z \rangle$ に変換して保持、(ii) $(\pi/2)_x$ パルスで生成したNV電子スピンの重ね合わせ状態の位相蓄積($A_{zx}S_zI_z$ 相互作用による静的センシング)(iii) RF $\pi/2$ パルスで $\langle I_x \rangle$ に戻して自由誘導減衰を継続、(iv) 電子スピンの $(\pi/2)_y$ パルス、レーザーパルスでNVの光読み出しと再初期化、から構成される。このブロックを繰り返すことにより試料核スピンの自由誘導減衰を追跡する。レファレンスのRF源と位相コヒーレントなRF $3\pi/2$ パルス、RF $\pi/2$ パルスを用いることにより、ヘテロダイン方式によりダウンコンバージョンされる。この方式は浅いNVセンターのアンサンブルを用いるアンサンブル核スピンのセンシングに拡張できる。センシングにラムゼー法を用いるので、周波数分解能は電子スピンの T_2^* で決まる。

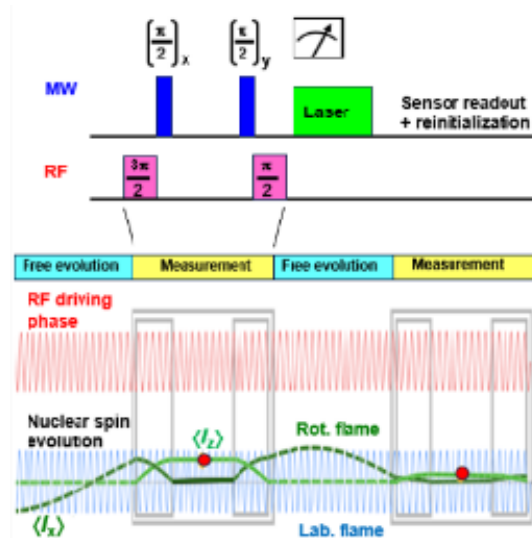


図4. NV-NMR の高磁場化に適用できる ENDOR Qdyne

<論文>

1. S. Santonocito, A. Denisenko, R. Stöhr, W. Knolle, M. Schreck, M. Markham, J. Isoya and J. Wrachtrup, "NV centres by vacancies trapping in irradiated diamond: experiments and modelling", *New J. Phys.* 26, 013954 (2024), [DOI 10.1088/1367-2630/ad202]
2. Jonas Meinel, MinSik Kwon, Rouven Maier, Durga Dasari, Hitoshi Sumiya, Shinobu Onoda, Junichi Isoya, Vadim Vorobyov and Jörg Wrachtrup, "High-resolution nanoscale NMR for arbitrary magnetic fields", *Commun. Phys.* 6, 302 (2023), [DOI 10.1038/s42005-023-01419-2]

<学会発表>

国際会議

1. K. Kimura, S. Onoda, S. Daimon, W. Kada, T. Teraji, J. Isoya, T. Baba, M. Goto, O. Hanaizumi, T. Ohshima, "Quantum state tomography with NV-NV pair for quantum sensing application", *Quantum Innovation 2023*, Tokyo Convention Hall, November 15-17, 2023, (Poster, Nov.16, 2023)

国内会議

1. 木村晃介, 小野田忍, 加田渉, 寺地徳之, 磯谷順一, 馬場智也, 後藤政哉, 花泉修, 大島武, "分子イオン注入によって形成した NV センター対の量子もつれ状態生成", 第 84 回応用物理学会 秋季学術講演会, 熊本市国際交流会館+オンライン, 2023 年 9 月 19 日-23 日, (口頭, 2023 年 9 月 21 日)
2. 木村晃介, 小野田忍, 加田渉, 寺地徳之, 磯谷順一, 馬場智也, 後藤政哉, 花泉修, 大島武, "量子もつれ NV センターを用いた量子磁場センシングへの取り組み", 第 37 回ダイヤモンドシンポジウム, 東海大学湘南キャンパス, 2023 年 11 月 14 日-16 日(口頭, 2023 年 11 月 14 日)

丸本一弘、山口世力

<研究成果>

当研究室では、新しい有機半導体や無機半導体およびそれらのデバイスの研究を通して、有機・無機半導体材料をエレクトロニクスへ応用する新しい有機・無機エレクトロニクスの研究を推進している。本年度は、ペロブスカイト太陽電池、発光電気化学セル、有機トランジスタメモリに関する研究を進めた。

【 1 】ペロブスカイト太陽電池の PEAI 界面修飾効果の光誘起 ESR 研究

近年、ペロブスカイト (Perovskite) 太陽電池が注目されている。ペロブスカイト太陽電池の作製には大規模な真空装置や高温を必要としない溶液プロセスを適用できるため、製造コストが低い。加えて、ペロブスカイト太陽電池において、シリコン系太陽電池に迫る 26.1% の変換効率が達成されている。このような優れた特徴から、ペロブスカイト太陽電池の関連技術の開発が急速に進められている。

ペロブスカイト太陽電池の変換効率は高い水準に達しているが、改善の余地はまだ残されている。また、実用化のためには、素子の安定性を改善することも重要である。ペロブスカイト太陽電池の効率と安定性を向上させる手法のひとつとして、PEAI (Phenylethylammonium iodide) を用いてペロブスカイトと電荷輸送層の界面を修飾する方法が報告されている。しかし、PEAI による界面修飾に基づくペロブスカイト太陽電池の性能向上機構はまだ十分に解明されていない。そこで、電子スピン共鳴 (electron spin resonance: ESR) 分光法を用いて、PEAI 界面修飾によるペロブスカイト太陽電池の性能向上機構を微視的な観点から調査した。

界面修飾法における PEAI の役割と試料への影響を探るため、本実験では試料のスピン状態を ESR 測定で直接検出した。PTAA 単膜試料は PEAI 処理の有無にかかわらず明瞭な信号を観測されず、すべての積層膜試料の信号強度は光照射下で時間とともに増加した。それに対して、光照射を止めると急激に減少する傾向を示した。

PTAA/Cs_{0.05}(FA_{5/6}MA_{1/6})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃/PC₆₁BM と

PTAA/PEAI/Cs_{0.05}(FA_{5/6}MA_{1/6})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃/PC₆₁BM のスペクトルを比較すると、PTAA と Cs_{0.05}(FA_{5/6}MA_{1/6})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ の間を PEAI で修飾した試料は、修飾していない試料よりも信号強度が小さいことが分かった。また、PTAA/Cs_{0.05}(FA_{5/6}MA_{1/6})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃/PC₆₁BM、

PTAA/Cs_{0.05}(FA_{5/6}MA_{1/6})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃/PEAI/PC₆₁BM と

PTAA/PEAI/Cs_{0.05}(FA_{5/6}MA_{1/6})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃/PC₆₁BM、PTAA/PEAI/PVK/PEAI/PC₆₁BM の ESR スペクトルをそれぞれ比較すると、PEAI によって電子輸送層が修飾された後、信号強度が大幅に減少していることが分かった。DFT 計算により、検出された ESR 信号は PTAA の正ポーラロンに由来することが確認された。それらの結果から、

PTAA/Cs_{0.05}(FA_{5/6}MA_{1/6})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ の PEAI 界面修飾は

PTAA/Cs_{0.05}(FA_{5/6}MA_{1/6})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 界面間の欠陥の減少をもたらし、ETL/PVK の PEAI 界面修飾は、ETL としての PC₆₁BM のエネルギーバンドの上昇をもたらすと結論づけられる。

【 2 】ハロゲン化アルキルアンモニウムを含むパッシベーション層を有する太陽電池の高性能化メカニズムの ESR 研究

鉛ペロブスカイト太陽電池は低コストかつ高変換効率を有し、次世代太陽電池として広く研究されている。これまで、鉛ペロブスカイト太陽電池のデバイス特性を向上させるために、光活性層と正孔輸送層の界面にパッシベーション層を挿入する手法が開発されてきた。しかし、このパッシベーション層の導入による太陽電池素子の性能向上の原理は、まだ十分に解明されていない。

そこで、材料内部の情報を詳しく調べることで電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いて、octylammonium iodide (OAI) パッシベーション層を用いた鉛ペロブスカイト太陽電池の素子特性向上の原因をミクロな観点から解

明することを目標とした。

FA_{0.65}MA_{0.35}PbI₃ を用いたペロブスカイト型太陽電池における OAI パッシベーション層の影響を、ESR 法を用いて微視的な視点から研究した。*J-V* および IPCE 測定から OAI パッシベーション層が性能の向上をもたらすことを確認した。その原因を解明するため、各単膜と積層膜のサンプルを作製し、擬似太陽光照射下で ESR 測定を行った。Spiro-OMeTAD 単膜の測定では、先行研究で報告された結果と一致し、光照射によって正孔と電子が生成し、光照射を停止するとそれらが再結合する現象が観察された。Spiro-OMeTAD とペロブスカイトの積層膜ではペロブスカイト層から spiro-OMeTAD へ正孔が移動し蓄積したことに起因する ESR 信号が観察された。

FA_{0.65}MA_{0.35}PbI₃/spiro-OMeTAD と
FA_{0.65}MA_{0.35}PbI₃/2D-FA_{0.65}MA_{0.35}PbI₃ +
OAI/spiro-OMeTAD の積層膜の比較により OAI の導入がペロブスカイトと spiro-OMeTAD の界面における正孔の輸送特性を改善することがわかった。Spiro-OMeTAD の自然酸化の有無に関する影響についても調査したが、自然酸性化が spiro-OMeTAD をドーピングしスピンの絶対値を増加させる一方で、界面での電荷移動にはほとんど影響しないことが確認された。この実験から、正孔の輸送特性の向上の効果が、OAI パッシベーションによるものであることが実証された。本研究で得られた OAI 導入によるペロブスカイト太陽電池の性能向上メカニズムに関する知見は、ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けたデバイスの性能や耐久性を向上させるための新たな指針を与える可能性がある。

【 3 】赤色熱活性化遅延蛍光 LEC 素子のスピン状態のオペランド ESR 研究

発光電気化学セル (light-emitting electrochemical cell: LEC) は有機発光ダイオード (organic light-emitting diode: OLED) と同様に、自発光、軽量、フレキシブル等の特徴を持つ発光デバイスである。更に、OLED と比較して LEC は素子構造が簡単であり製造コストが抑

えられる、駆動電圧が低いといった利点を持つ。しかし、その欠点として応答速度が遅い、素子の寿命が短い、性能が低いといった点が挙げられる。現在、低コスト化を目指したレアメタルフリーな熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence: TADF) 材料を用いた OLED の研究は盛んに行われ、多色発光の研究が進んでいる。しかし、OLED 研究と比較して、深赤色発光 TADF 材料を用いた LEC の研究例は少なく、微視的な視点からの研究は行われていない。深赤色発光 LEC の更なる高性能化のためには素子内の電荷状態を微視的な視点から調べるのが重要であり、電子スピン共鳴 (electron spin resonance: ESR) 法が有力な手段となる。本研究では赤色発光 TADF 材料の TPA-PZTCN を用いて LEC を作製し、ESR 法により素子駆動状態での電荷状態を非破壊かつ分子レベルの微視的な視点から研究した。

赤色 TADF-LEC 動作時のスピンの観測により動作機構を明らかにすることを目的として、TADF-LEC の動作時における ESR 測定を行った。

まず Host 材料のみを用いた PVK-LEC、PVK:OXD-7 と深赤色発光 TADF-LEC を作製した。その後、作製した LEC への印加電圧を変化させ各電圧で電流値、放射輝度、EL スペクトルと同時に ESR 測定を行った。

TADF-LEC の作製後、基本的な特性の評価を行った。*J-V-L* 測定から、最大放射輝度が 0.41 W sr⁻¹ m⁻² (40.95 cd m⁻²) となり、発光スペクトルピークは 667 nm に観測された。先行研究にて観測されたスペクトルと近く、TADF 材料による発光が起きていると確認された。

次に、各 LEC への印加電圧を変化させ各電圧で電流値、放射輝度、EL スペクトルと同時に ESR 測定を行った。電圧上昇に伴い 10 V から 20 V の間でわずかな信号形状の変化、30 V から明瞭な信号形状と強度の変化が観測された。これらの線型をフィッティング解析した結果、TPA-PZTCN のカチオン、アニオンに由来した信号であった。この結果から、電流密度の増減と ESR スペクトルの線型変化や強度変化が、電気化学ドーピングに由来していると考えられる。

フィッティング解析により得られたカチオン、アニオン由来の信号の各スピン数を算出した。電気化学ドーピングがまず p 型ドーピングから始まり、その後で n 型ドーピングが起きていることが明らかになった。また、発光開始後も観測されたスピン数が増加したことから発光後もドーピングの進行が起きていることが明らかになった。

これらの結果は、LEC の電荷ドーピング状態についてのより深い知見を与え、デバイスの性能向上に役立つことが期待される。

【 4 】有機トランジスタメモリの電荷値状態のオペランド ESR 観測と動作機構の解明

メモリデバイスと感光デバイスを組み合わせる必要がない単一デバイスによるイメージセンサの実現のためには、有機トランジスタメモリの開発が必要不可欠である。しかし、新たな材料を用いた素子開発や応用的な研究が進んでいる一方で電荷蓄積特性や詳細な動作メカニズムの理解は不十分であり、たとえば素子駆動中における電荷状態などを明らかにする必要がある。そこで、有機半導体層に Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)、電荷蓄積層に Polymethyl methacrylate と

6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene

(TIPS-pentacene) の混合膜を用いた有機トランジスタメモリを作製し、動作中の電荷状態をオペランド電子スピン共鳴 (ESR) によって観測すること、また、得られた ESR 信号を解析した結果と密度汎関数理論計算の結果から、混合膜中における TIPS-pentacene の配向性についても明らかにすることを目的とした。本研究における発見は、有機トランジスタメモリの基礎的な理解を深めるとともに、実用化に向けた今後の有機トランジスタメモリの性能向上に役立つものであると期待される。

我々は、有機トランジスタメモリの電荷状態を観測し動作機構を解明するため、素子を作製しプログラミングの前中後について ESR スペクトルを測定した。得られた ESR スペクトルのフィッティング解析により、デバイス内の電荷蓄積状態を調べた。プログラミング中におい

ては光照射によって P3HT 層内で励起された電子が電圧の印加とともに TIPS-pentacene に蓄積し、その結果として正孔が P3HT 内に蓄積することがわかった。このようにして P3HT 内に蓄積した正孔が V_{th} のシフトをもたらすことが示唆された。

ESR 測定による駆動中の有機トランジスタメモリの電荷状態の観測は世界で初めてのことであり、ESR 測定の結果から得られた電荷蓄積メカニズムは実用化に向けた今後の有機トランジスタメモリの性能向上に役立つ。

< 論文 >

1. D. Xue, T. Wakahara, K. Marumoto and K. Tsukagoshi, "High Charge Transfer from C₆₀ Pyrrolidine Tris-Acid to SnO₂ Electron Transport Layer Directly Observed by ESR Spectroscopy", *ACS Applied Energy Materials* **6** (4) 2434-2439 (2023).
2. S. Kamiya, S. Yamaguchi, T. Watanabe, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto, "Microscopic mechanism of high efficiency and stability of inverted polymer fullerene solar cells", *ACS Applied Energy Materials* **6** (11) 6299-6310 (2023).
3. K. Ansari, S. Kumar, A. Sato, R. Hattori, K. Matsuishi, K. Marumoto and N. Chouhan, "Reversible shuffling of the Ce³⁺ ↔ Ce⁴⁺ through anion(O/P) for efficient overall photocatalytic water splitting with P-doped ceria bismuth oxide", *Journal of Molecular Liquids* **383**, 122103-1-13 (2023).
4. J. Katsumata, F. Osawa, G. Sato, A. Sato, K. Miwa, S. Ono and K. Marumoto, "Investigating the operation mechanism of light-emitting electrochemical cells through operando observations of spin states", *Communications Materials* **4**, 41-1-10 (2023).
5. S. Yamaguchi, A. Sato, K. Ajiro, M. Shiokawa, Y. Hashimoto, T. Maeda, M. Sugiyama, T. Gotanda and K. Marumoto, "Performance improvement mechanisms of perovskite solar cells by modification of NiO_x hole-selective contacts with self-assembled-monolayers", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **258**, 112428-1-6 (2023).

6. S. Yumoto, J. Katsumata, F. Osawa, Y. Wada, K. Suzuki, H. Kaji and K. Marumoto, "Operando ESR observation in thermally activated delayed fluorescent organic light-emitting diodes", *Scientific Reports* **13**, 11109-1-11 (2023).
7. H. Kimata, S. Yamaguchi, T. Gotanda, D. Xue, H. Asai, A. Shimazaki, A. Wakamiya and K. Marumoto, "Open-Circuit-Voltage Improvement Mechanism of Perovskite Solar Cells Revealed by Operando Spin Observation", *ACS Applied Materials & Interfaces* **15** (50) 58539-58547 (2023).
8. T. Kobayashi, R. Nishikubo, Y. Chen, K. Marumoto and A. Saeki, "Wavelength-Recognizable SbSI:Sb₂S₃ Photovoltaic Devices: Elucidation of the Mechanism and Modulation of their Characteristics", *Advanced Functional Materials* **34**, 2311791-1-10 (2024).
9. K. Ansari, A. Sato, R. Hattori, K. Matsuishi, K. Marumoto and N. Chouhan, "B-doped CBO solid solution: Synthesis, characterization, and their application in water splitting", *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* **451**, 115475-1-13 (2024).
10. T. Suzuki and K. Marumoto, "Spin-dependent recombination affected by post-annealing of organic photovoltaic devices", *Journal of Applied Physics* **135** (7) 075002-1-10 (2024).

< 学位論文 >

1. 塩川 凜人「有機トランジスタメモリの電荷値状態のオペランド ESR 観測と動作機構の解明」(数理物質科学研究群 応用理工学学位プログラム 物性・分子工学サブプログラム 修士論文発表優秀賞)
2. 張 曄昕「ハロゲン化アルキルアンモニウムを含むパッシベーション層を有する太陽電池の高性能化メカニズムの ESR 研究」
3. 中島 美華「赤色熱活性化遅延蛍光 LEC 素子のスピン状態のオペランド ESR 研究」
4. 劉 李祺「ペロブスカイト太陽電池の PEAi 界面修飾効果の光誘起 ESR 研究」

< 著書 >

1. N. Chouhan and K. Marumoto, "Modified Graphene-Based Compound: Hydrogen Production through Water Splitting", *Graphene-based Carbocatalysts: Synthesis, Properties and Applications* (Bentham Science Publishers, Sharjah, 2023) Volume 2 (pp. 81-135).
2. 丸本一弘、「ペロブスカイト太陽電池の材料と界面 Materials and Interfaces of Perovskite Solar Cells」、ペロブスカイト太陽電池の学理と技術—カーボンニュートラルを担う国産グリーンテクノロジー、(化学同人、京都、2024) 第 6 章 (90-96 頁).
3. 丸本一弘、「有機半導体における光誘起ラジカル生成と太陽電池評価への応用」、有機半導体の開発と最新動向 Development and Recent Trends in Organic Semiconductors、(シーエムシー出版、東京、2024) 第 28 章 (287-299 頁)

< 総説・解説 >

1. 丸本一弘、「イオンゲート有機無機トランジスタの電子スピン共鳴研究」、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌：M&B E、第 34 巻 3 号 (2023) 128(14)-134(20).
2. 丸本一弘、「有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池とその材料におけるスピン観測とデバイス性能相関」、太陽エネルギー、第 50 巻第 2 号 (2024) 5-11.

< 特許 >

1. 丸本一弘 “電子スピン共鳴装置及び劣化評価方法”，PCT/JP2022/043495, CN, Inventor: Kazuhiro Marumoto, PCT Filed: Nov. 25, 2022, Date: CN, March 29, 2024
2. 丸本一弘 “電子スピン共鳴装置及び劣化評価方法”，PCT/JP2022/043495, US 18/696741, Inventor: Kazuhiro Marumoto, PCT Filed: Nov. 25, 2022, Date: US, March 28, 2024
3. 丸本一弘 “電子スピン共鳴装置及び劣化評価方

- 法”, PCT/JP2022/043495, EP 22917655.7, Inventor: Kazuhiro Marumoto, PCT Filed: Nov. 25, 2022, Date: EP, March 27, 2024
4. 丸本一弘 “電子スピン共鳴装置及び劣化評価方法”, T/JP2022/043495, KR 10-2024-7009462, Inventor: Kazuhiro Marumoto, PCT Filed: Nov. 25, 2022, Date: KR, March 21, 2024
 5. 鈴木貴之, 丸本一弘, 山口世力 “空洞共振器及び ESR 測定装置”, 特願 2023-111931, 出願日: 令和 5 年 7 月 7 日 (July 7, 2023)
 6. 丸本一弘 “電子スピン共鳴装置及び劣化評価方法”, PCT/JP2022/043495, 特願 2022-001004, 出願日: 令和 4 年 1 月 6 日 (Jan. 6, 2022), 国際出願日: 令和 4 年 11 月 25 日 (Nov. 25, 2022), 指定国移行日: 2024 年 1 月 5 日 (特願 2023-572372)

<学会発表>

国際会議

1. K. Marumoto, "Analysis of charge states and device degradation mechanisms in Sn-based perovskite solar cells by electron spin resonance", The 40th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-40), Makuhari Messe, Chiba, Japan, June 27-30, 2023. (Invited) (oral)
2. K. Marumoto, "Degradation Mechanism of Tin-based Perovskite Solar Cells Investigated by Operando Electron Spin Resonance", The 30th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices -TFT Technologies and FPD Materials-(AM-FPD23), S1_3, Ryukoku University Avanti Kyoto Hall, Kyoto, Japan, July 4-7, 2023. (Invited) (oral)
3. Y. Chen, S. Yamaguchi, A. Sato, D. Xue and K. Marumoto, "Clarification of the charge transfer mechanism at the HTL/PVK interface of RP tin-based perovskite solar cells using Operando ESR measurements", 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (ssdm2023), D-1-03, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, September 5-8, 2023. (oral)
4. S. Yamaguchi, A. Sato, K. Ajiro, M. Shiokawa, Y.

Hashimoto, T. Maeda, M. Sugiyama, T. Gotanda and K. Marumoto, "Surface-Passivation Improvement Mechanism in Perovskite Solar Cells by the Surface Modification of NiOx Hole-Selective Contacts with 2PACz SAMs", 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (ssdm2023), C-2-02, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, September 5-8, 2023. (oral)

5. A. Sato, S. Yamaguchi, M. Motohashi, Y. Wang, T. Nakamura, A. Wakamiya and K. Marumoto, "Charge States and Device Degradation Mechanisms in ICBA-containing Tin Perovskite Solar Cells Investigated by ESR Spectroscopy", 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (ssdm2023), C-2-04, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, September 5-8, 2023. (oral)
6. K. Marumoto, "Operando Spin Analysis of Performance Improvement Mechanism of Lead-Free Perovskite Solar Cells", International Conference on "Developing Trend in Chemical Sciences", Pacific Academy of Higher Education and Research (PAHER) University, Udaipur, India, October 28-29, 2023. (Invited) (oral)
7. K. Marumoto, "Performance improvement mechanism of lead-free perovskite solar cells revealed by electron spin resonance", International Symposium on "Materials for Health, Environment and Sustainable Development", XXXXII Annual Conference of Indian Council of Chemists, University of Kota, Kota, India, December 20-22, 2023. (Invited) (oral)
8. K. Marumoto, "Elucidating the Performance Enhancement Mechanism of Lead-Free Perovskite Solar Cells by Operando Spin Measurements", Recent Trends and Innovations in Applied Sciences for Sustainable Development of Environment (RTIAS-24), School of Basic and Applied Sciences, Sangam University, Sangam Auditorium, Kollam, India, January 22-24, 2024. (Keynot) (oral)

国内会議

1. 佐藤睦、山口世力、本橋真優、王奔璜、中村智也、

- 若宮淳志、丸本一弘、「ICBA を用いた Sn ペロブスカイト太陽電池 における電荷状態の解析」、第 20 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム (第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会)、PB-17、京都テルサ、京都、2023 年 6 月 29 日-30 日 (poster)
2. 陳奕舟、山口世力、佐藤睦、薛冬、丸本一弘、「RP スズペロブスカイト太陽電池の HTL/PVK 界面における電荷移動機構解析」、第 20 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム (第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会)、PB-19、京都テルサ、京都、2023 年 6 月 29 日-30 日 (poster)
 3. 井上開渡、山口世力、佐藤睦、陳奕舟、斎藤慎彦、尾坂格、丸本一弘、「電子輸送層に PDINO を用いた NFA 有機 薄膜太陽電池の電荷状態の解析」、第 20 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム (第 3 回日本太陽光発電学会学術講演会)、PB-35、京都テルサ、京都、2023 年 6 月 29 日-30 日 (poster)
 4. 丸本一弘、「鉛フリーペロブスカイト太陽電池の解析・評価と素子特性の低下・劣化機構」、技術情報協会セミナー No.307401 「ペロブスカイト太陽電池の鉛フリー化技術と劣化メカニズム」、オンライン、2023 年 7 月 10 日 (招待講演) (oral)
 5. 丸本一弘、「有機無機材料およびデバイスのスピン状態解明とエレクトロニクス応用」、エネルギー物質科学研究センター (TREMS) スタートアップミーティング、筑波大学、つくば、2023 年 8 月 3 日 (招待講演) (oral)
 6. 丸本一弘、「イオンゲート有機無機トランジスタの電子スピン共鳴研究」、M&BE 新分野開拓研究会 2023 「電子とイオンの織りなすサイエンス：材料・デバイス・センシング」、オンライン、2023 年 9 月 14 日 (招待講演) (oral)
 7. 岡部沙代、山口世力、塩川凜人、王佳曦、下位幸弘、丸本一弘、「液晶性材料を用いた有機電気化学トランジスタの ESR 研究」、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、19a-A201-1、熊本城ホール、熊本、2023 年 9 月 19 日-23 日 (oral)
 8. 陳奕舟、山口世力、佐藤睦、薛冬、丸本一弘、「RP スズペロブスカイト太陽電池 HTL/PVK 界面での逆電子移動機構解析」、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、19p-P04-15、熊本城ホール、熊本、2023 年 9 月 19 日-23 日 (oral)
 9. 下位幸弘、三浦俊明、山口世力、丸本一弘、「エポキシ樹脂の結合切断に関する分子シミュレーション:CFRP 疲労劣化メカニズムの微視的解明に向けて」、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、19p-D903-12、TKP 熊本カンファレンスセンター、熊本、2023 年 9 月 19 日-23 日 (oral)
 10. 小林泰、西久保綾佑、陳奕舟、丸本一弘、佐伯昭紀、「波長応答性単一デバイスの電荷キャリア挙動と応答機能開発」、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、20p-D902-15、TKP 熊本カンファレンスセンター、熊本、2023 年 9 月 19 日-23 日 (oral)
 11. 井上開渡、山口世力、佐藤睦、陳奕舟、斎藤慎彦、尾坂格、下位幸弘、丸本一弘、「電子輸送層に PDINO を用いた非フラーレン有機薄膜太陽電池における電荷状態の電子スピン共鳴研究」、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、21p-C601-16、熊本市国際交流会館、熊本、2023 年 9 月 19 日-23 日 (oral)
 12. 南藤理花、山口世力、中島美華、羅超然、下位幸弘、丸本一弘、「燐光 Ir 錯体を用いた発光電気化学セルの電荷状態の ESR 研究」、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、23a-A401-3、熊本城ホール、熊本、2023 年 9 月 19 日-23 日 (oral)
 13. 小島千広、中島美華、後藤博正、丸本一弘、木島正志、「アクセプター部位を導入したコポリ(カルバゾールフルオレン)の合成と電気化学発光特性」、第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023、P1-076、タワーホール船堀、東京、2023 年 10 月 17 日-19 日 (poster)
 14. 陳奕舟、山口世力、佐藤睦、薛冬、丸本一弘、「RP スズペロブスカイト太陽電池の HTL/PVK 界面における逆電子移動機構と素子性能向上との相関」、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)、J-01、神戸大学百年記念館六甲ホール、神戸、2023 年 11 月 2 日-4 日 (oral)
 15. 下位幸弘、三浦俊明、山口世力、丸本一弘、「分子シミュレーションを用いたエポキシ樹脂の分子鎖切断に関する研究:疲労 CFRP の ESR 測定に関連して」、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)、1B-05、神戸大学瀧川記念学術交流会館、神戸、2023 年 11 月 2 日-4 日 (oral)

16. 南藤理花、山口世力、中島美華、羅超然、下位幸弘、丸本一弘、「燐光 Ir 錯体をゲスト分子に用いた発光電気化学セルの ESR 研究」、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)、1B-06、神戸大学瀧川記念学術交流会館、神戸、2023 年 11 月 2 日-4 日 (oral)
17. 劉李祺、山口世力、陳奕舟、佐藤睦、丸本一弘、「PEAI を用いて界面修飾したペロブスカイト太陽電池の光誘起 ESR 研究」、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)、P-56、百年記念館ホワイエ、神戸、2023 年 11 月 2 日 - 4 日 (poster)
18. 張曄昕、山口世力、陳奕舟、佐藤睦、丸本一弘、「2D/3D 構造ペロブスカイト太陽電池における性能向上機構の ESR 研究」、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)、P-57、百年記念館ホワイエ、神戸、2023 年 11 月 2 日-4 日 (poster)
19. 佐藤睦、山口世力、薛冬、長谷川晃央、中村智也、若宮淳志、丸本一弘、「Sn ペロブスカイト/フラーレン誘導体界面における電荷移動の ESR による解析」、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)、3A-01、百年記念館六甲ホール、神戸、2023 年 11 月 2 日-4 日 (oral)
20. 井上開渡、山口世力、佐藤睦、陳奕舟、斎藤慎彦、尾坂格、下位幸弘、丸本一弘、「非フラーレン有機薄膜太陽電池における電子輸送材料 PDINO の電荷状態に関する電子スピン共鳴研究」、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)、3A-02、百年記念館六甲ホール、神戸、2023 年 11 月 2 日 - 4 日 (oral)
21. 王佳曦、山口世力、薛冬、稲井聡志、斎藤慎彦、尾坂格、下位幸弘、丸本一弘、「三元系高分子太陽電池材料における電荷蓄積状態と分子配向に関する ESR 研究」、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)、3A-03、百年記念館六甲ホール、神戸、2023 年 11 月 2 日-4 日 (oral)
22. 岡部沙代、山口世力、塩川凜人、王佳曦、下位幸弘、丸本一弘、「液晶性半導体を用いた有機電気化学トランジスタの電荷蓄積と分子配向の ESR 研究」、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)、3A-04、百年記念館六甲ホール、神戸、2023 年 11 月 2 日-4 日 (oral)
23. 小林泰、西久保綾佑、陳奕舟、丸本一弘、佐伯昭紀、「波長応答性単一デバイスの電荷キャリア挙動と応答機能開発」、第 5 回フロンティア太陽電池セミナー、P16、武雄市文化会館、武雄、2023 年 12 月 14 日-15 日 (poster)
24. 王佳曦、山口世力、薛冬、稲井聡志、斎藤慎彦、尾坂格、丸本一弘、「3 元系高分子太陽電池材料の異なる分子配向と電荷蓄積状態に関する ESR 研究」、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、22p-P03-3、東京都市大学世田谷キャンパス、東京、2024 年 3 月 22 日-25 日 (poster)
25. ZHANG YEXIN、山口世力、陳奕舟、佐藤睦、丸本一弘、「ハロゲン化アルキルアンモニウムを含むパッシベーション層を有する太陽電池の高性能化メカニズムの ESR 研究」、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、22p-P03-11、東京都市大学世田谷キャンパス、東京、2024 年 3 月 22 日-25 日 (poster)
26. 劉李祺、山口世力、陳奕舟、佐藤睦、丸本一弘、「PEAI 界面修飾型ペロブスカイト太陽電池の電荷状態の光誘起 ESR 研究」、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、22p-P03-12、東京都市大学世田谷キャンパス、東京、2024 年 3 月 22 日-25 日 (poster)
27. 佐藤睦、山口世力、薛冬、長谷川晃央、中村智也、若宮淳志、丸本一弘、「Sn ペロブスカイト/フラーレン誘導体界面における電荷移動と開放電圧向上のメカニズム」、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、23p-22C-5、東京都市大学世田谷キャンパス、東京、2024 年 3 月 22 日-25 日 (oral)

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、計測研究に注力し、CuS ナノ結晶の長寿命の局在表面プラズモン共鳴のメカニズム解明をおこなった。また、2H-MoTe₂ 単結晶の強光励起における可飽和吸収現象の発見と、2H-MoTe₂ 単結晶のダブル光パルス励起による伝導帯バンドの電子のダイナミクス計測を行った。

【 1 】CuS ナノ結晶の長寿命の局在表面プラズモン共鳴のメカニズム解明

赤外線という目に見えない領域の光は、サーモグラフィや生体認証センサーに代表されるように幅広く工業応用されている。我々は、赤外線を当てることでナノ結晶と呼ばれる極めて小さな結晶の表面で生じる電子の集団的な運動（局在表面プラズモン共鳴）を生じさせ、それが硫化銅（CuS）ナノ結晶の結晶中の原子が同じ方向に協同運動する現象を引き起こすということを発見した（図1）。赤外線照射下での電子線回折測定、超高速時間分解電子回折法、理論計算を用いて現象の解明を進めた結果、局在表面プラズモン共鳴を誘起することにより CuS 中に協同的ヤーン-テラー効果が引き起こされ、準安定構造への原子変位が起こることを明らかとなった。さらに、この原子変位により、室温での CuS ナノ結晶の電気伝導の光スイッチングが引き起こされることを実証した。この研究は、プラズモニクスを用いた結晶構造の操作という新概念を生み出し、透明な可変抵抗赤外線センサーなどの新技術へ応用できる可能性がある。

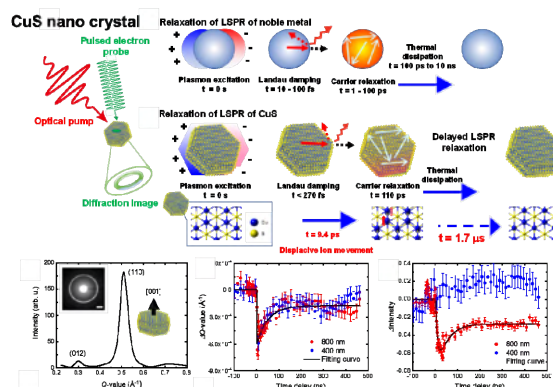


図 1. CuS ナノ粒子に生じる長寿命の局在表面プラズモン共鳴

【 2 】2H-MoTe₂ 単結晶の強光励起における可飽和吸収現象の発見

二次元層状物質の一つである遷移金属ダイカルコゲナイドは組成や構造の相違によって、金属、絶縁体から半導体など様々な相を示す。特にMX₂（M=W, Ta, X=S, Se, Te）の組成を持つ遷移金属ダイカルコゲナイドは、1層で半導体を示す物質であり、次世代の半導体材料として注目を集めている。これらの物質の相変化を光照射によって瞬時に引き起こすことができるかどうかということが現在広く議論されており、MoTe₂ においては、価電子帯の電子を5–10%程度伝導帯に励起することで半導体の2H相から金属の1T'相へと相転移することが理論的に予測されている。我々は、この相転移現象を超高速時間分解電子線回折法および超高速過渡反射率測定を用いて観測することを目的とした。結果としては、2H-MoTe₂ の価電子帯の電子を0.4%以上伝導帯に励起すると、過飽和吸収が生じるため、それ以上の励起が起これず、可視光領域のフェムト秒レーザーを用いる実験では、理論予測にあるような相転移を引き起こすことが困難であるということが分かった。

【 3 】2H-MoTe₂ 単結晶のダブル光パルス励起による伝導帯バンドの電子のダイナミクス計測

前述の通り 2H-MoTe₂ は遷移金属ダイカル

コゲナイトの 1 つで半導体の性質を持ち、エレクトロニクス、フォトンクス、あるいはバレートロンクスの分野で注目されている物質である。特に、これらの分野において、光励起直後の伝導帯中での電子の振る舞いに関心が集まっており、過渡反射率法をはじめ様々な計測手法で電子ダイナミクスが計測されている。本研究では、この伝導帯中の電子ダイナミクスをダブルパルス超高速時間分解電子線回折法によって観測した。超高速時間分解電子線回折法ではプローブのパルス電子線を用いて、物質にポンプ光を照射することによって生じる物質の構造ダイナミクスを直接的に観測可能である手法である。我々は、本手法を用いて、2H-MoTe₂ に 4~12 mJ/cm² の近紫外光 (波長 400 nm) を照射すると可飽和吸収が生じることを見出し、本研究では 2H-MoTe₂ にダブルパルス (入射フリューエンス 5 mJ/cm²、波長 400 nm、パルス幅 100 fs) を照射し、超高速時間分解電子線回折法を用いて伝導帯における励起電子のバンド内散乱の初期過程を観測することに成功した。ダブルパルス法では、1 発目のパルス光を照射して可飽和吸収を起こした後、時間遅延 (パルス間隔) をつけて 2 発目のパルス光を照射し、その変化を電子線回折で観測する。その結果、パルス間隔が 0.2 ps 以上では 2 発目のパルス光を吸収したが、パルス間隔 0.1 ps 以下では 2 発目のパルス光の吸収は不完全であった。すなわち、パルス間隔が 0.1 ps 以下では 2H-MoTe₂ の伝導帯の特定の準位にある電子の多くは散乱せず、その準位にとどまっていることが分かる。パルス幅との関係より、2H-MoTe₂ の伝導帯での電子のバンド内散乱の初期過程では、 Γ 点に励起された電子がおおよそ 0.1 ps 以下で緩和し始め K 点の方へ散乱していくと考えられる。また、過渡反射率計測の結果より、電子が伝導帯の底へ緩和する時定数が 1~2 ps であることが分かっており、伝導帯に励起された電子は、0.1 ps の時定数でバンド内散乱を生じ、その後 1~2 ps で伝導帯の底へと緩和すると考えられる。

<論文>

1. Y. Iwasaki, T. Fukuda, G. Noyama, M. Akei, H. Shigekawa, P. J. Fons, M. Hase, Y. Arashida*, M. Hada*, "Electronic intraband scattering in a transition-metal dichalcogenide observed by double-excitation ultrafast electron diffraction." *Appl. Phys. Lett.* **123**, 181901 (2023).
2. M. Sakamoto*, M. Hada*, F. Uesugi, W. Ota, T. Sato, "Localised surface plasmon resonance inducing cooperative Jahn–Teller effect for crystal phase-change in a nanocrystal." *Nat. Commun.* **14**, 4471 (2023).
3. T. Fukuda*, U. Ozaki, S. Jeong, Y. Arashida, K. En-ya, S. Yoshida, P. J. Fons, J. Fujita, K. Ueno, M. Hase, M. Hada*, "Photoinduced Structural Dynamics of 2H-MoTe₂ Under Extremely High-Density Excitation Conditions." *J. Phys. Chem. C* **127**, 13149-13156 (2023).
4. 羽田真毅「光化学のための超高速構造ダイナミクス」*光化学* **54**, 158-161 (2023).
5. 羽田真毅「時間分解電子線回折法を用いた炭素材料の構造ダイナミクス計測」*理論化学会誌 フロンティア* **5**, 212-216 (2023).
6. 羽田真毅、田久保耕、矢嶋渉、栗原真人、腰原伸也「原子の動きを「コマ撮り」する小型装置の開発」*Isotope News* **786**, 10-14 (2023).

<学会発表>

国際会議

1. Y. Saida, T. Konishi, R. Sato, Y. Nakaike, W. Yajima, R. Shikata, Y. Yamada, M. Hara, S. Saito, M. Hada, "Observing Structural Dynamics of TP-FLAP – Development of High-Coherence Ultrafast Time-Resolved Electron Diffraction Setup." (oral) LSC 2023, 2023/04, Yokohama Japan.
2. U. Ozaki, T. Fukuda, K. Ito, K. Ueno, S. Yoshida, M. Hase, M. Hada, "Ultrafast Time-Resolved Electron Diffraction Measurements on Single Layer and Bulk Transition-Metal Dichalcogenide MoSe₂." (oral) LSC 2023, 2023/04, Yokohama Japan.
3. K. En-ya, Y. Saida, M. Saigo, K. Miyata, Y. Yamada, M.

Kuwahara, H. Nakanotani, K. Onda, C. Adachi, M. Hada, "Photoinduced Structural Dynamics of a 4CzIPN Single Crystal Investigated by Multi-Timescale Time-Resolved Electron Diffraction Measurements." (oral) LSC 2023, 2023/04, Yokohama Japan.

4. M. Hada, "Development of Ultrafast Time-Resolved Electron Diffraction Setups Combined with Terahertz Streaking Technique." (invited) LSC 2023, 2023/04, Yokohama Japan.

国内会議

1. 羽田真毅「超高速構造ダイナミクス計測の現在と今後の展望」(招待講演) 第7回超高速光エレクトロニクス研究会 2023年4月 徳島市
2. 齋田友梨, 小西智暉, 佐藤竜馬, 中池由美, 矢嶋渉, 四方諒, 岩崎ゆい, 山田洋一, 原光生, 齊藤尚平, 羽田真毅「光剥離分子材料の超高速構造変化の計測と高コヒーレンス時間分解電子線回折装置の開発」(口頭発表) 日本顕微鏡学会 第79回学術講演会 2023年6月 松江市
3. 西森亮太, 野山豪大, 矢嶋渉, 嵐田雄介, 田久保耕, 腰原伸也, 吉田昭二, 羽田真毅「テラヘルツストリーキング法による高周波キャビティ圧縮した電子線パルス幅の計測」(口頭発表) 第84回応用物理学会秋季学術講演会 2023年9月 熊本市
4. 塩谷海斗, 西郷将生, 五十幡康弘, 宮田潔志, 桑原真人, 木幡真太郎, 齋田友梨, 山田洋一, 石川忠彦, 腰原伸也, 後藤仁志, 中野谷一, 恩田健, 安達千波矢, 羽田真毅「熱活性遅延蛍光材料 4CzIPN 単結晶の光誘起構造ダイナミクス」(口頭発表) 第84回応用物理学会秋季学術講演会 2023年9月 熊本市
5. 齋田友梨, Gauthier Thomas, 鈴木弘朗, 大村訓史, 四方諒, 岸淵美咲, 田中佑一郎, 矢嶋渉, Godin Nicolas, Privault Gael, 腰原伸也, 鶴田健二, 林靖彦, Bertonni Roman, 羽田真毅「カーボンナノチューブ窒化ホウ素ナノチューブヘテロ構造体における超高速キャリア・フォノンのダイナミクス計測」(口頭発表) 第84回応用物理学会秋季学術講演会 2023年9月 熊本市
6. 野山豪大, 齋田友梨, 岩崎ゆい, Thomas Gauthier, Nicolas Godin, Gael Privault, 鈴木弘朗, 林靖彦,

Roman Bertonni, 羽田真毅「広帯域ポンプ・プローブ分光法による多層カーボンナノチューブの超高速キャリア緩和の観測」(口頭発表) 第84回応用物理学会秋季学術講演会 2023年9月 熊本市

7. 岩崎ゆい, 嵐田雄介, 福田拓未, 野山豪大, 明井水希, 重川秀実, 長谷宗明, 羽田真毅「ダブルパルス超高速電子線回折法を用いた 2H-MoTe₂ 単結晶の電子のバンド内散乱の観測」(口頭発表) 第84回応用物理学会秋季学術講演会 2023年9月 熊本市
8. 尾崎卯汰, 福田拓未, 岩崎ゆい, 嵐田雄介, 吉田昭二, 上野啓司, 長谷宗明, 羽田真毅「超高速かつロバストな遷移金属ダイカルコゲナイド過飽和吸収体」(口頭発表) 第84回応用物理学会秋季学術講演会 2023年9月 熊本市
9. 岩崎ゆい, 嵐田雄介, 福田拓未, 野山豪大, 明井水希, 重川秀実, 長谷宗明, 羽田真毅「ダブルパルス超高速電子線回折法を用いた遷移金属ダイカルコゲナイドの電子の光誘起ダイナミクスの観測」(ポスター発表) 第二回ソフトクリスタル研究会 2023年11月 横浜市
10. 野山豪大, 齋田友梨, 岩崎ゆい, Thomas Gauthier, Nicolas Godin, Gaël Privault, 鈴木弘朗, 林靖彦, Roman Bertonni, 羽田真毅「多層カーボンナノチューブ中で生じるキャリアのバンド遷移ダイナミクスの観測」(ポスター発表) 第二回ソフトクリスタル研究会 2023年11月 横浜市
11. 塩谷海斗, 西郷将生, 木幡真太郎, 五十幡康弘, 宮田潔志, 桑原真人, 齋田友梨, 山田洋一, 石川忠彦, 腰原伸也, 後藤仁志, 中野谷一, 恩田健, 安達千波矢, 羽田真毅「熱活性化遅延蛍光材料 4CzIPN の超高速構造ダイナミクス」(ポスター発表) 第二回ソフトクリスタル研究会 2023年11月 横浜市
12. 羽田真毅「光化学のための超高速構造ダイナミクス計測」(招待講演) 第5回広帯域極限電磁波生命理工連携研究会「光エネルギー変換の最先端と展望」2023年12月 神戸市

(6) 基礎融合グループ部門

教員：

山本洋平（数理物質系・物質工学域・教授）
桑原純平（数理物質系・物質工学域・准教授）
山岸 洋（数理物質系・物質工学域・助教）
櫛田 創（数理物質系・物質工学域・助教）
Vishal Kumar（数理物質系・物質工学域・助教）
武安光太郎（数理物質系・物質工学域・助教）
中村貴志（数理物質系・化学域・助教）

研究員：

Heah Wey Yih（研究員）
佐々木史雄（非常勤研究員）

大学院生：

Nuning Anugrah Putri Namari（数理物質科学研究群・D3）
Mo Yan（数理物質科学研究群・D3）
Suharman（数理物質科学研究群・D2）
单元戎（数理物質科学研究群・D2）
Kun Li（数理物質科学研究群・D1）
Kariana Kusuma（数理物質科学研究群・D1）
林田健志（数理物質科学研究群・D1）
Singh Ravi（数理物質科学研究群・D1）
Mads Nybo Sørensen（数理物質科学研究群・D1）
佐藤駿里（数理物質科学研究群・M2）
中山颯大（数理物質科学研究群・M2）
前島賢太郎（数理物質科学研究群・M2）
宮川順乃介（数理物質科学研究群・M2）
Liao Xinyen（数理物質科学研究群・M2）
山田康平（数理物質科学研究群・M2）
片根優太（数理物質科学研究群・M2）
清水玲（数理物質科学研究群・M2）
関根七海（数理物質科学研究群・M2）
津田光葉（数理物質科学研究群・M2）
藤田翔子（数理物質科学研究群・M2）
Arsyad Rafiq（数理物質科学研究群・M2）
胡高興（数理物質科学研究群・M2）
渡部悟（数理物質科学研究群・M2）
青柳舜也（数理物質科学研究群・M1）
加藤雅都（数理物質科学研究群・M1）
蛭田海斗（数理物質科学研究群・M1）

Sundas Rani（数理物質科学研究群・M1）
神澤昆豊（数理物質科学研究群・M1）
盛哲（数理物質科学研究群・M1）
熊天雅（数理物質科学研究群・M1）
胡紫薇（数理物質科学研究群・M1）
岡本悠真（数理物質科学研究群・M1）
齋藤詳太（数理物質科学研究群・M1）
竹内哲大（数理物質科学研究群・M1）
藤田周作（数理物質科学研究群・M1）
王雪晗（数理物質科学研究群・M1）
上坂守（数理物質科学研究群・M1）
高柳駿斗（数理物質科学研究群・M1）
趙佳晨（数理物質科学研究群・M1）
張浩洋（数理物質科学研究群・M1）
陳暄友（数理物質科学研究群・M1）
川本優也（数理物質科学研究群・M1）
劉譯夫（数理物質科学研究群・M1）

山本洋平、山岸洋、櫛田創、Vishal Kumar

<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) レンズ不要のリモート光検出に向けた等方的に放射するシクロデキストリンによる包括された蛍光色素を含む液滴レーザー、(2) 高い耐熱特性をもつポリ乳酸マイクロ球体光共振器、(3) 毛包の成長を促進する有効なツールとしてのケラチン球体、(4) プラズモニック基板上での自己組織化発酵ポリマー球体からのウィスパーリングギャラリーモード発光、(5) ナノチューブ状超分子重合の経路複雑性、(6) ナノインプリントプロセスによる高屈折率平面反射マイクロ構造有機共振器、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 】レンズ不要のリモート光検出に向けた等方的に放射するシクロデキストリンによる包括された蛍光色素を含む液滴レーザー

光センサーの特徴の一つに、配線を必要としない点が挙げられる。一般的な電気的なセンサーやその他の原理を利用するセンサーとは異なり、センサーチップを小型かつ分離した状態で作成できるため、特にバイオ用途や環境中での測定での活躍が期待されている。本研究では、光センサーの中でも特に優れた感度と精度を持つことが知られている光共振器センサーを利用した、リモートな化学センサー実現を目指し、その素子の光特性の向上を進めた。

我々が過去に報告したイオン液体の液滴で構成される液滴レーザーに対して、シクロデキストリンに包摂される有機色素を添加した。包摂効果によって色素の耐久性が高まり、高強度の励起光により、強いレーザー発光を等方的に放射することに成功した。この成果は、厳密な角度調整をすることなく光センサーからの信号を受信するためのデバイス構築への重要な要素技術となる。

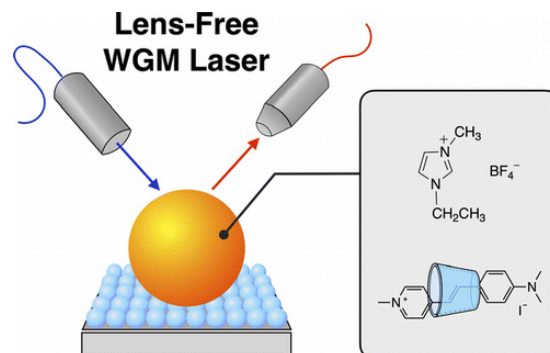


図1 イオン液体からなるレーザー発振子に、シクロデキストリンに包摂した色素を添加し、リモートで光センシングを行うデバイスの模式図。

【 2 】高い耐熱特性をもつポリ乳酸マイクロ球体光共振器

耐熱性ポリマー光共振器は、水中油型ミニエマルジョン法によりポリ(L-乳酸)とポリ(D-乳酸)のステレオコンプレックスから作製される。ステレオコンプレックスポリ乳酸 (SC-PLA) のマイクロ球体の熱安定性は、ホモキラルポリ乳酸 (HC-PLA) のマイクロ球体よりも優れている。高い熱安定性の結果、SC-PLA マイクロ球体の光共振器特性は、HC-PLA から形成されたマイクロ球体よりも 70 °C 高い 230 °C までの高温でも維持されることを明らかにした。

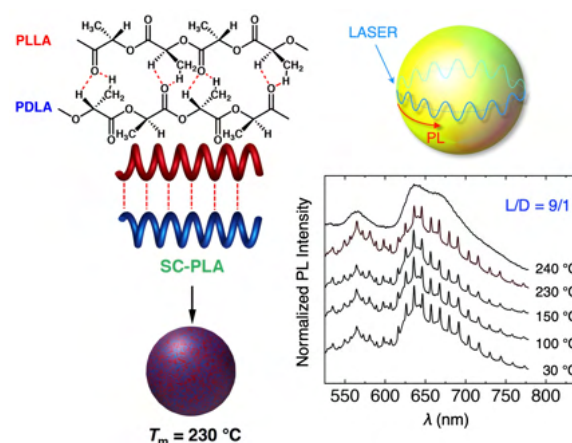


図2 ステレオコンプレックスポリ乳酸マイクロ球体からなる光熱耐性光共振器の模式図。

【 3 】毛包の成長を促進する有効なツールとしてのケラチン球体

毛髪成長には、成長サイクルの調整が重要な

役割を果たします。毛包の成長サイクルは、成長期 (成長)、退行期 (退行)、休止期 (休止期) の3段階に分かれている。毛包の複雑な三次元構造には、独特の生化学的、代謝的、免疫学的特性が含まれており、毛包は、物質が皮膚のより深い層に入る経路として機能する。従って、発毛・育毛を促進するには、毛包に有効成分を届けることが重要である。

現在、利用可能な脱毛治療薬としては、アメリカ食品医薬品局が承認したミノキシジルなどがあるが、これらは部分的な治療効果しか見られない上、副作用が大きな問題となっており、特に女性や子供への投与は大きく制限されている。一方、皮膚と毛包の機能は、ケラチン発現の制御に依存していることから、広範囲の皮膚および毛髪疾患における新規治療戦略の開発において、ケラチンに大きな関心が寄せられている。ケラチンは、上皮細胞および表皮のさまざまな層に見られるタンパク質である。皮膚と毛包細胞の両方の生理学的および病理学的状態を反映する独特の遺伝子発現パターンを示し、表皮のタンパク質の約30%、毛包タンパク質の90%以上を構成する。毛包前駆細胞の維持と活性化は、さまざまなケラチン発現パターンのホルモン調節の影響を受けることが知られている。近年、毛髪由来のケラチンから作られたマイクロニードルパッチが毛髪の再生を促進するために使用されている他、組換えヒト毛髪ケラチンナノ粒子が皮膚の創傷治癒を促進することが報告されている。そこで本研究では、マイクロ球体化したケラチンを用いて、その発毛・育毛効果を調べた。

本研究では、水溶性酸化ケラチンから成る粒径数ミクロンのマイクロ球体を水中に分散させたマイクロ球体ゲルに、発毛および育毛効果があることを世界で初めて実証した。羊毛由来の水溶性酸化ケラチンをスプレーミスト法でマイクロ球体化し、これを水中に再分散させた球体ゲル (ケラチンマイクロ球体ゲル) を用いて、剃毛したマウスの背中に塗布したところ、塗布2日目には発毛が観測され、約2週間の塗布でほぼ完全に毛が生えそろうた。この発毛・育毛のペースは、ミノキシジルの水溶液を使用したときに観察される効果とほぼ同等です。一

方で、水に不溶なケラチン粉末の水分散液を塗布した場合には、発毛・育毛の効果はほとんど観測されなかった。

発毛したマウスの背中の細胞について遺伝子診断を行った結果、毛包の発達やケラチノサイトの分化に関与する Notch 1、メラノサイト幹細胞分化や毛包形態形成、毛周期過程、線維芽細胞増殖のポジティブ因子に関与する Ctnnb1、毛髪成長サイクルやメラノサイト・ケラチノサイトの接着・分化に関与する Cadherin、細胞周期や増殖、Notch 1 および AKT 経路の制御に関与する K14 など、発毛・育毛に関連する遺伝子の発現が、対照実験に使用したマウスと比較して、優位に促進されていることが明らかになった。さらに、ヒト由来の培養表皮モデル LabCyte EPI-MODEL を上側、ヒト初代毛乳頭細胞を下側で共培養した皮膚モデルを構築し、ケラチンマイクロ球体ゲルの皮膚透過性を介した毛乳頭細胞の活性化作用を、遺伝子発現解析により確認した。

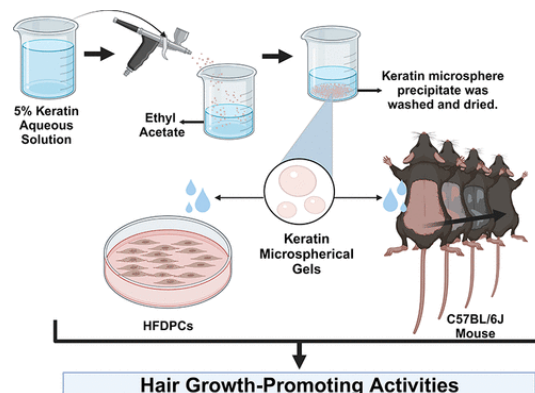


図3 ケラチンマイクロ球体ゲルによる発毛・育毛効果をマウスで実証。

【 4 】プラズモニック基板上での自己組織化発酵ポリマー球体からのウィスパリングギャラリーモード発光

本研究では、半導体 π 共役系高分子微小球のささやき回廊モード(WGMs)に対する金属および誘電体導電性基板、金およびインジウムスズ酸化物(ITO)コーティングガラスの影響を調べた。ハイパースペクトルマッピングを行い、微小球の励起位置依存発光スペクトルを得た。モード偏光に敏感な WGM の基板依存消光が観察され、説明された。ガラス基板上では、横電型(TE)と横磁型(TM)の両方の WGM が、フラストラート全反射によって消光される。しかし、金基板上では、TM WGM のみが対称的に表面プラズモンに漏れる。サブ波長スリットを持つ原子レベルで平坦な金基板を用いて、表面プラズモンポラリトン (SPP) への WGM の漏れを実験的に検証した。この研究により、金属および誘電体基板上の微小球における WGM の減衰メカニズムに関する知見が得られた。

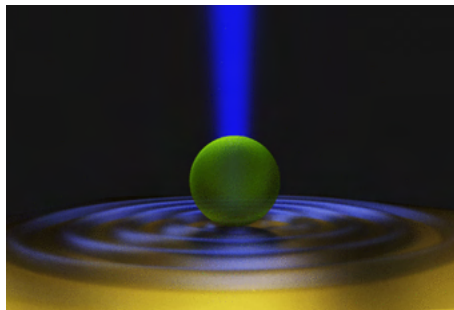


図4 金フレイク上の WGM 球体と表面プラズモンとのカップリングの模式図。

【 5 】ナノチューブ状超分子重合の経路複雑性: 面不斉モノマーからなる金属-有機ナノチューブ

有機分子の鏡像異性体混合物が集合することで構築される分子集合体は、鏡像異性体の混合割合に応じて非線形な構造変化を示すことがある。それらの非線形応答は通常、“chiral self-sorting”か“majority rule”の 2 種類に分けられる。本研究では、面不斉構造をもつフェロセン誘導体が銀イオンを介して構築するナノチューブ形状の分子集合体に発現するらせん不斉選択性において、上記の 2 種類に従わない非

線形構造変化を発見した。この非線形性は、鏡像異性体混合比に応じてナノチューブの形成過程が切り替わることに由来するものであることを見出した。

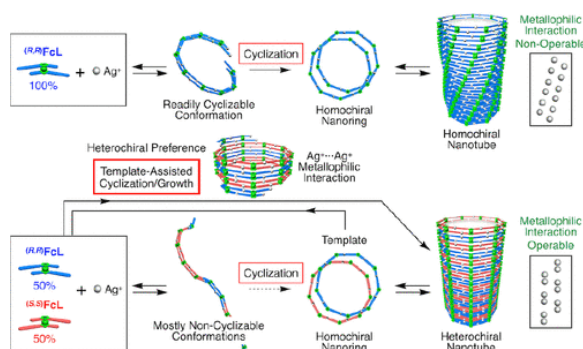


図5 フェロセン誘導体の鏡像異性体混合比に応じて、ナノチューブ形成過程が切り替わることを示す模式図。

【 6 】ナノインプリントプロセスによる高屈折率平面反射マイクロ構造有機共振器

有機マイクロキャビティへのフォトニック微細構造の統合は、キャビティまたはポラリトンモードの固有状態を操作するための効果的な戦略を示す。しかし、微細構造の有機マイクロキャビティの確立された製造プロセスはまだ不足している。本研究では、微細構造の有機マイクロキャビティの新しい製造方法として、ナノインプリント接合プロセスを提案する。このプロセスは、2 つの異なるフォトポリマー樹脂を利用した UV ナノインプリント技術に依存しており、それぞれの精度を損なうことなく、高反射リフレクターとフォトニック微細構造を独立して製造することができる。得られた有機マイクロキャビティは、ドット構造内の空間的に局在化したフォトニックモードと、ポンピングフルエンスに対するその非線形応答を示す。さらに、ナノインプリント接合プロセスで実現可能なキャビティの高い品質係数により、ハニカム格子構造内に高精度のフォトニックバンドが確認された。さらに、ジグザグ格子構造内でもトポロジカルエッジ状態が観察可能であった。これらの結果は、レーザーやポラリトンデバイスなどの有機ベースのフォトニックデバイスを進歩させるための製造方法の大きな可能性を強調する。

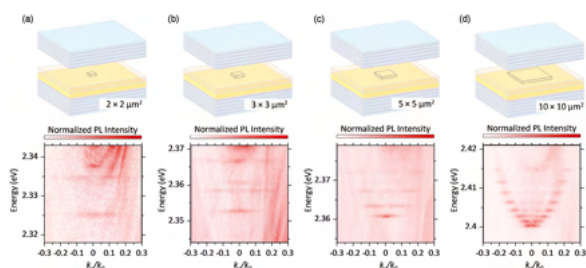


図6 ドット構造の有機マイクロキャビティの角度分解発光スペクトル。

<論文>

1. Zhan-Hong Lin, Soh Kushida, Fan-Cheng Lin, Jih-Yuan Chen, Ankit Kumar Singh, Yohei Yamamoto, Jer-Shing Huang, Impact of Plasmonic and Dielectric Substrates on the Whispering-Gallery Modes in Self-Assembled Fluorescent Semiconductor Polymer Microspheres, *Nano Lett.* **23**, 6512–6519 (2023).
2. Noriharu Tanji, Junnosuke Miyagawa, Yohei Yamamoto, Takuya Nakashima, Hiroshi Yamagishi, Inclusion of dye in cyclodextrin for isotropically radiative robust droplet laser toward lens-free remote optical detection, *Chem. Lett.* **52**, 696–699 (2023).
3. Suharman, Wey Yih Heah, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto, Poly(lactic acid) stereocomplex microspheres as thermally tolerant optical resonators, *Nanoscale* **15**, 19062–19068 (2023).
4. Yingluo Zhao, Hiroko Kawano, Hiroshi Yamagishi, Saya Otake, Yoshimitsu Itoh, Hubiao Huang, E. W. Meijer, Takuzo Aida, Pathway Complexity in Nanotubular Supramolecular Polymerization: Metal–Organic Nanotubes with a Planar-Chiral Monomer, *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 13920–13928 (2023).
5. Takuya Enna, Yuji Adachi, Tsukasa Hirao, Shun Takahashi, Yohei Yamamoto, Kenichi Yamashita, Microstructured organic cavities with high-reflective flat reflectors fabricated by using a nanoimprint-bonding process, *Adv. Opt. Mater.* accepted (Jan. 23, 2024).
6. Meriem Bejaoui, Wey Yih Heah, Aprill Kee Oliva Mizushima, Mitsutoshi Nakajima, Hiroshi Yamagishi,

Yohei Yamamoto, Hiroko Isoda, Keratin Microspheres as Promising Tool for Targeting Follicular Growth, *ACS Appl. Bio Mater.* **7**, 1513–1525 (2024). (カバーピックアップチャー)

<著書>

1. 山本 洋平, “ポリマー球体およびイオン液滴マイクロ光共振器による高感度センシング”(分担, 「有機半導体の開発と最新動向」第2編 第31章 324–332, シーエムシー出版 (2024).

<総説・解説>

1. Yohei Yamamoto, Hiroshi Yamagishi, Jer-Shing Huang, Axel Lorke, Molecular and Supramolecular Designs of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Advanced Optical and Laser Applications, *Acc. Chem. Res.* **56**, 1469–1481 (2023). (カバーピックアップチャー)
2. Yohei Yamamoto, Soh Kushida, Daichi Okada, Osamui Oki, Hiroshi Yamagishi, Hendra, Self-assembled π -Conjugated Organic/Polymeric Microresonators and Microlasers, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **96**, 702–709 (2023). (カバーピックアップチャー)
3. Seunghyun Sim, Nobuhiko Hosono, Zhang Wei, Donglin Jiang, Yohei Yamamoto, Professor Takuzo Aida – A Visionary Leader in Polymer Science, *J. Polym. Sci.* **2023**,

<学会発表>

国際会議

1. Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto "Anisotropic Circularly Polarized Luminescence from Self-assembled Prolate Microspheroids of Conjugated Polymer with Chiral Dopant" Gordon Research Conference, Mt. Snow, USA, 2023.6.4-9 (poster)
2. Masato Kato, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Electrically Switchable Organic Droplet Laser” Gordon Research Conference, Mt. Snow, USA, 2023.6.4-9 (poster)

3. Hiroshi Yamagishi, Keitaro Fujita, Yohei Yamamoto “Highly robust and pneumatically tunable organic droplet laser” Gordon Research Conference, Mt. Snow, USA, 2023.6.4-9 (poster)
4. Yohei Yamamoto “Precise Design of Organic/Polymeric Microstructures for Optical and Laser Applications” Gordon Research Conference, Mt. Snow, USA, 2023.6.4-9 (Invited)
5. Shunya Aoyagi, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Development of Helical Ring Resonators with π -Conjugated Polymers” China-Japan International Symposium on Photonic Materials (Shanghai, China) 2023.7.31-8.01 (poster)
6. Kun Li, Shuyu Chen, Xuefeng Zhu, Huahua Fan, Li Zhang, Minghua Liu “Reaction induced supramolecular gelation with the evolution of circularly polarized luminescence” China-Japan International Symposium on Photonic Materials (Shanghai, China) 2023.7.31-8.01 (poster)
7. Soh kushida, Uwe H. F. Bunz, Yohei Yamamoto “Organic Electrochemical Transistors using π -ion Gels” China-Japan International Symposium on Photonic Materials (Shanghai, China) 2023.7.31-8.01 (oral)
8. Yohei Yamamoto “Self-assembled π -Conjugated Organic/Polymeric Microresonators and Lasers” China-Japan International Symposium on Photonic Materials (Shanghai, China) 2023.7.31-8.1 (oral)
9. Dan Kyotani, Soo-Han Oh, Yasuhiro Fujii, Suguru Kitani, Yohei Yamamoto, Tatsuya Mor “Quantitative Analysis of Boson Peak Dynamics of Glass Formers Based on Heterogeneous Elasticity Theory” 48th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (Montreal, Canada) 2023.9.17-22 (poster)
10. Dan Kyotani, Soo-Han Oh, Yasuhiro Fujii, Suguru Kitani, Yohei Yamamoto, Tatsuya Mori “Terahertz Time-Domain Spectroscopic Study of Boson Peak of Hydrogen-Bonded Glass-Forming Glycerol” 48th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (Montreal, Canada) 2023.9.17-22 (poster)
11. Soo-Han Oh, Dan Kyotani, Yasuhiro Fujii, Suguru Kitani, Yohei Yamamoto, Tatsuya Mori “Terahertz Spectroscopic Study of Vibrational Density of States in $\text{LiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ” 48th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (Montreal, Canada) 2023.9.17-22 (poster)
12. Hsin Yen Liao, Yohei Yamamoto, Hiroshi Yamagishi, Heah Wey Yih “Self-assembly microsphere WGM sensor based on hyaluronic acid” SACSEM 9th (Bandung, Indonesia) 2023.11.20-21 (oral)
13. Kentaro Maejima, Hiroshi Yamagishi, Ken Albrecht, Youhei Takeda, Yohei Yamamoto “Photo-responsive ultrafast water vapor release from porous molecular crystal for space humidification and actuation of plain film” SACSEM 9th (Bandung, Indonesia) 2023.11.20-21 (oral)
14. Suharman, Heah Wey Yih, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Poly(lactic acid) Stereocomplex Microspheres as Thermally Tolerant Optical Resonators” SACSEM 9th (Bandung, Indonesia) 2023.11.20-21 (oral)
15. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Advanced Optical and Laser Applications” SACSEM 9th (Bandung, Indonesia) 2023.11.20-21 (oral)

国内会議

1. 野口俊一郎、大木理、山岸洋、山本 洋平「共役ポリマーの共集合によるパッチ状マイクロ構造体の形成」第 72 回高分子学会年次大会、G メッセ群馬、2023.5.24-26 (ポスター)
2. 青柳舜也、山岸洋、山本 洋平「共役ポリマーによる極小螺旋リング共振器の開発」第 72 回高分子学会年次大会、G メッセ群馬、2023.5.24-26 (ポスター)
3. 中山颯大、大木理、山岸洋、山本 洋平「キラロドーパントを混合した共役ポリマー自己組織化楕円球体からの異方的な円偏光発光」第 72 回高分子学会年次大会、G メッセ群馬、2023.5.24-26 (口頭)
4. 佐藤駿里、山岸洋、山本 洋平「温度応答性高分子を用いたマイクロ光共振器の作製」第 72 回高分子学会年次大会、G メッセ群馬、2023.5.24-26 (ポスター)

5. Suharman, Wey Yih Heah, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Stereocomplex Crystalization of PLLA/PDLA Microsphere as Heat Resistant Microresonator” 第 72 回高分子学会年次大会、G メッセ群馬、2023.5.24-26 (英語口頭)
6. Wey Yih Heah, Hsinyen Liao, Junnosuke Miyagawa, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “High monodispersity microspheres through inkjet technique for whispering gallery mode resonator fabrication” 第 72 回高分子学会年次大会、G メッセ群馬、2023.5.24-26 (poster)
7. Hiroshi Yamagishi, Akihide Takeuchi, Yohei Yamamoto “Microscopic observation of hydrolysis reaction of polymer particles by optical resonance” 第 72 回高分子学会年次大会、G メッセ群馬、2023.5.24-26 (英語口頭)
8. 山岸洋、丹治憲治、山本 洋平「微小液滴共振器を利用した光センサーの開発」 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール、2023.9.19-23 (口頭)
9. 野口俊一郎、山岸洋、山本 洋平「共役ポリマーの共集合によるパッチ状コロイド粒子の自発形成と経時モニタリングによる形成機構の解明」 第 72 回高分子討論会、香川大学高松キャンパス、2023.9.26-28 (口頭)
10. 櫛田創、加藤雅都、山本 洋平「 π イオンゲルを用いた有機電気化学トランジスタ」 第 72 回高分子討論会、香川大学高松キャンパス、2023.9.26-28 (口頭)
11. 山本 洋平、大木理、山岸洋、Wenbo Lin、岩本敏「キラル π 共役ポリマーからなるねじれ双極マイクロ球体における方位選択的な光閉じ込め」 第 72 回高分子討論会、香川大学高松キャンパス、2023.9.26-28 (依頼講演)
12. 村上公一、櫛田創、山岸洋、山本洋平“Chiral interactions of amino acids viewed by ultrafast spectroscopy” 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (ポスター)
13. 野口俊一郎、三輪俊介、山岸洋、山本洋平 “Spontaneous formation of hollow crystals” 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (ポスター)
14. 野口俊一郎、大木理、山岸洋、桑原純平、神原貴樹、山本洋平「共役ポリマーの共集合によるパッチ状コロイド粒子の自発形成と経時モニタリング」 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (口頭)
15. 蛭田海斗、山岸洋、山本洋平「タンパク質光共振器を用いた細胞内での加水分解反応測定」 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (ポスター)
16. Liao HsinYen, Wey yih heah, Yohei Yamamoto “Self-assembly humidity sensor based on hyaluronic acid microsphere” 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (ポスター)
17. 宮川順乃介、山岸洋、山本洋平「電場下で変形する微小液滴による空間光変調」 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (口頭)
18. 前島賢太郎、山岸洋、山本洋平「多孔性分子結晶からの光応答性水蒸気脱離による空間の高速加湿とフィルムの遠隔駆動」 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (口頭)
19. 佐藤駿里、山岸洋、山本洋平 “Mono-dispersed WGM resonators for proteomics analysis” 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (ポスター)
20. 中山 颯大、山岸 洋、山本 洋平「キラルポリマー末端基及び分子量がもたらす異方的なキラル構造の発現条件」 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (口頭)
21. Li Kun, Yohei Yamamoto “Circularly Polarized Luminescence Lasing from an Organic Microsphere” 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (ポスター)
22. Suharman, Wei Yih Heah, Hiroshi Yamagishi, and Yohei Yamamoto “Poly(lactic acid) Stereocomplex Microspheres as Thermally Tolerant Optical Resonators” 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30 (ポスター)
23. 佐々木史雄、水野斎、櫛田創、山岸洋、山本洋平「TPCO 系有機半導体の LEC 動作」 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンス

- ホテル、2023.9.29-30（口頭）
24. Vishal Kumar “Lasing in Atoms Green: a New Phenylene-Based Conjugated Polymer” 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30（口頭）
25. 山岸洋、山本洋平「有機光共振器を用いた機能性光センサーの開拓」 第 579 回有機コヒーレントフォトンクス研究会、高知プリンスホテル、2023.9.29-30（口頭）
26. Suharman, Wei Yih Heah, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Poly(lactic acid) stereocomplex microspheres as thermally tolerant optical resonators” CREST 合同セミナー、東京大学駒場キャンパス、2023.11.09（ポスター）
27. 野口 俊一郎、三輪 俊介、山岸 洋、山本 洋平 “ Spontaneous Formation of Toroidal Organic Crystals” CREST 合同セミナー、東京大学駒場キャンパス、2023.11.09（ポスター）
28. 中山 颯大、山岸 洋、山本 洋平「キラルポリマー自己組織球体を示す円偏光発光特性の平均分子量最適値」 CREST 合同セミナー、東京大学駒場キャンパス、2023.11.09（ポスター）
29. 山本洋平「次世代マイクロレーザー共振器・マイクロ光デバイスのための分子集積構造デザイン」高分子学会 フォトンクスポリマー研究会、慶應義塾大学、2023.11.13（依頼講演）
30. 中山 颯大、山岸 洋、山本 洋平「キラルポリマー自己組織化球体からの円偏光発光に対する平均分子量最適値」 「キラル光物質科学」領域会議、東北大学片平キャンパス、2023.12.04 （ポスター）
31. 山本 洋平、大木 理、中山 颯大、山岸 洋「キラル共役ポリマー球体からのトポロジカル光機能」 「キラル光物質科学」領域会議、東北大学片平キャンパス、2023.12.04 （ポスター）
32. 高橋 定洋、大木 理、山本 洋平、宮本 克彦、尾松 孝茂「ねじれ双極型配向構造を有する有機微小球の光渦モード変換特性」 レーザー学会学術講演会第 44 回年次大会、日本科学未来館、東京、2024.01.16-19 （口頭）
33. 山岸 洋、山本 洋平「機能性有機材料を用いた微小光共振器の開発」 レーザー学会学術講演会第 44 回年次大会、日本科学未来館、東京、2024.01.16-19（口頭）
34. 山本 洋平、大木 理、中山 颯大、山岸 洋、Wenbo

Lin、岩本 敏「キラル共役ポリマーマイクロ球体における方位選択的な光閉じ込め」 レーザー学会学術講演会第 44 回年次大会、日本科学未来館、東京、2024.01.16-19 （口頭）

桑原純平

<研究成果>

当研究室では、有機半導体材料の効率的な合成手法の開拓と、その手法を用いた材料開発を推進している。

【 1 】 C-H 直接アリール化反応を用いた電子輸送材料の合成と材料特性評価

これまでに、フルオロベンゼン類の C-H 結合の直接アリール化反応を用いた材料合成を行ってきた。本研究では、2,6-ジフェニルアントラセンが高性能なホール輸送材料であることに着目し、アントラセンにペンタフルオロフェニル基を導入することで、電子輸送材料として機能することを期待して合成と評価を行った。結合位置がもたらす影響を調べるために、図 1 に示すような各種誘導体の合成を行った。

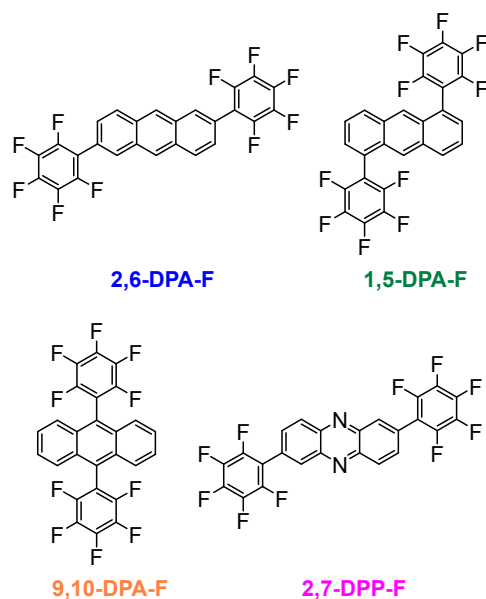


図 1. 検討したジアリールアントラセン誘導体

得られた誘導体を昇華精製によって高純度化した後に、真空蒸着によって薄膜を作成した。まず HOMO/LUMO レベルを評価したところ、ペンタフルオロフェニル基の結合位置が及ぼす影響は小さく、全ての化合物において HOMO レベルが -6.6 eV、LUMO レベルが -3.7 eV 程度であった。一方で真空蒸着膜の結晶性は、結合位置に強く依存しており、2,6 位にペンタフルオロフェニル基を有する誘導体が

高い結晶性を有することが明らかになった (図 2)。分子全体の平面性が高く、積層しやすい構造であるために、高結晶薄膜となったものと予想される。

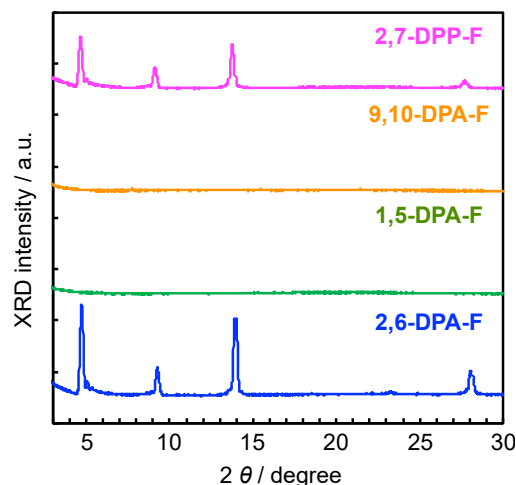


図 2. 各誘導体の XRD パターン

次に、高結晶薄膜を形成する 2,6-DPA-F および 2,7-DPP-F を、有機電界効果型トランジスタ (OFET) の n 型半導体材料として評価した (表 1)。その結果、2,6-DPA-F は、良好な電子移動度 ($0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示した。これに対して、9,10 位に窒素原子が導入された 2,7-DPP-F は、低い電子移動度であった。HOMO/LUMO レベル、面外方向の結晶性は同程度であったものの、2,6-DPA-F は面内方向における結晶性が高いことが別の測定から明らかになっており、これが高移動度の要因であると考えている。

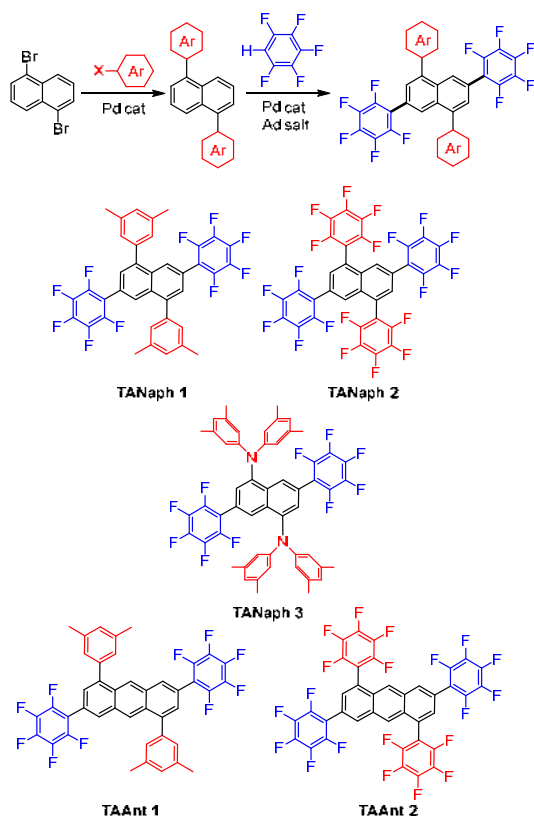
表 1. OFET 特性

	Electron mobility (cm^2/Vs)	On/off ratio
2,6-DPA-F	0.12 ± 0.02	$>10^6$
2,7-DPP-F	$1.4 \pm 0.02 \times 10^{-3}$	$>10^4$

直接アリール化反応を利用することで、市販の原料から一段階で合成できるシンプルな構造ながら、比較的高い電子移動度を示す材料が得られた。また一連の研究から、導入するアリール基の結合位置が結晶性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

【 2 】アントラセンへの4つのアリール基の導入

C-H 結合の直接官能基化反応において、2つの C-H 結合同士をクロスカップリングさせる脱水素型クロスカップリング (CDC) 反応は、最も難易度が高い。これは、双方の反応点が C-H 結合となるために望まないホモカップリングを抑制する必要があることに加え、高い反応位置選択性が求められるためである。これまでに、ナフタレンやアントラセンなどの多環芳香族化合物 (PAHs) とフルオロベンゼンの CDC 反応を開発してきている。この反応と従来型のクロスカップリング反応を組み合わせることで、異なるアリール基を位置選択的に短工程で導入する方法を開発した (式 1)。



式 1. テトラアリール PAHs の合成

まず、市販のジブロモアントラセンに従来型のカップリング反応を用いて一つ目のアリール基を導入した。その後、CDC 反応を行うことで、位置選択的にペンタフルオロベンゼンを導入することができた。これは、開発した CDC 反応が立体障害の小さな位置にて選択的に進

行するという特徴を生かしたものである。また、アントラセンにおいても同様の戦略でアリール基を導入可能となった。このように、アントラセンに異なるアリール基を位置選択的に導入した事例はなく、様々な誘導体を合成するための新たな手法を確立することができた。また、TAAnt 1 は、電子豊富なキシリル基と電子不足なペンタフルオロフェニル基が相互作用することで、一次元に積層した構造を形成することを単結晶 X 線構造解析から明らかにした (図 3)。

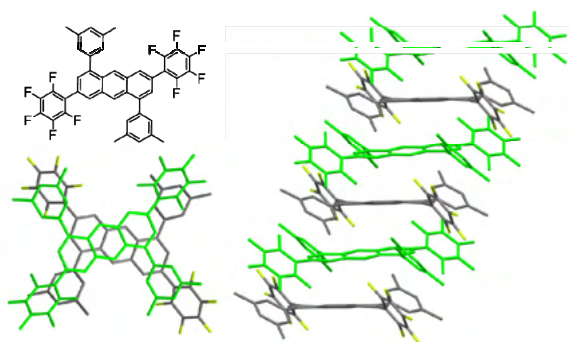
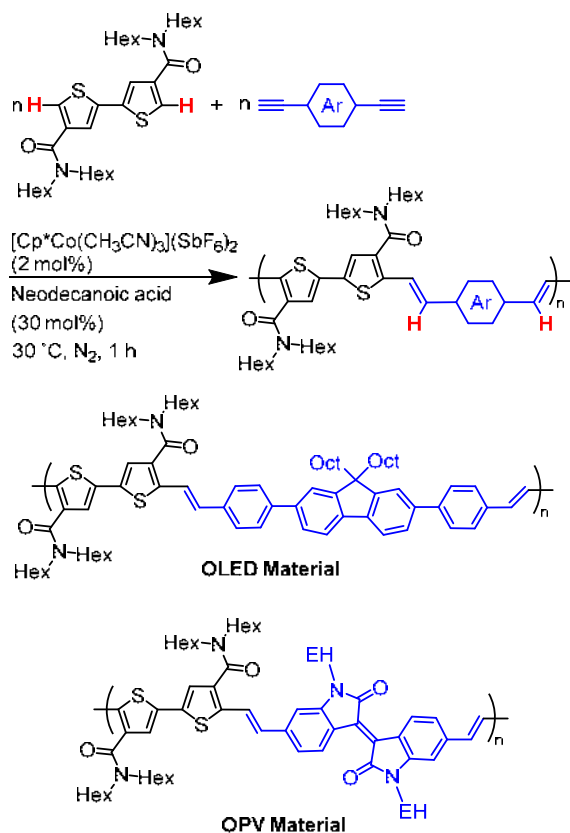


図 3. TAAnt 1 の結晶構造

【 3 】重付加による共役高分子材料の合成

共役高分子は一般に重縮合によって合成されるため、脱離成分が生じる。これに対し、C-H 結合の直接官能基化を経由する重付加反応は、脱離成分を副生することなく共役高分子を合成できるため、簡便に高純度材料を得る方法論となる。これまでに、Co 触媒を用いた重付加反応を開発してきたが、用いることができるモノマーは特殊なピロールモノマーに限定されていた。本研究では、本合成の一般性を高め、材料合成へと展開するためにチオフェン系モノマーへと基質適応範囲の拡大を行った (式 2)。この反応の進行には、C-H 結合の切断を補助する置換基の選定が重要となる。種々検討した結果、アミド基が適切な置換基であることが明らかになった。この結果を基に、ビチオフェンに二つのアミド基を導入したモノマーを設計、合成した。重合条件の最適化により、このモノマーと種々のジアルキンモノマーの重付加反応が効率的に進行する条件を確立した。この合成法は、高発光性のフルオレンを含

む有機 EL 材料や、イソインジゴ色素を含む太陽電池材料の合成に用いることができる。



式 2. Co 触媒による重付加反応による π 共役高分子の合成

< 論文 >

1. Ryota Sato, Kunfeng Chen, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, "Straightforward and regioselective synthesis of 1,3,5,7-tetra-arylated acene bearing different aryl groups" *Org. Chem. Front.*, 10, 2955–2962 (2023).
2. Lisa Takimoto, Taiki Goto, Junhui Chen, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, "Nonstoichiometric Direct Arylation Polymerization of Octafluorobiphenyl with 2,7-Diiodofluorene for Regulating C-H Terminals of π -Conjugated Polymer" *Macromol. Rapid Commun.*, 44, 2300225 (5 pages) (2023).
3. Sachie Yamamoto, Naruki Ishida, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, Junpei Kuwabara "Synthesis of Triazatriphenylene Derivative Through Multi-Component Reaction of Aryl-amine, Aldehyde,

and Alkyne" *Asian J. Org. Chem.* 12, e202300181 (7 page) (2023).

4. Takumi Matsuo, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara and Shotaro Hayashi "Flexible and Red-Emissive Organic Single-Crystal Microresonator for Efficient Active Waveguides" *J. Phys. Chem. Lett.*, 14, 6577–6582 (2023).
5. Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara "Regioselective synthesis of thiophene-based poly(arylenevinylene)s via Co-catalyzed hydroarylation polyaddition" *Macromolecules*, 56, 5407–5414 (2023).
6. Katsuhiko Takeuchi, Kei Takahashi, Yusuke Ishizaka, Hiroki Koizumi, Haruki Nagae, Kazuhiro Matsumoto, Norihisa Fukaya, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Jun-Chul Choi "Effect of Substituent Introduction on Phenanthroline Ligands in the Zinc Complex-catalyzed Synthesis of Organic Carbamate from CO_2 Using Tetramethyl Orthosilicate" *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 66, 185–188 (2023).

< 総説・解説 >

1. Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara "Synthesis of Organic Optoelectronic Materials Using Direct C-H Functionalization" *ChemPlusChem*, 89, e202300400 (10 page) (2024).

< 学会発表 >

国際会議

1. Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, "Synthesis of regioselective thiophene-based poly(arylenevinylene)s via Co-catalyzed hydroarylation polyaddition" The 13th SPSJ International Polymer Conference, 札幌, 2023.7.21 (口頭発表)
2. Hu Ziwei, Junpei Kuwabara, Kota Hiyaji, Shuyang Guo, Xin Jiang, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara. "Short-step synthesis of high-performance solar cell materials (PBDB-T) using direct arylation reaction" China-Japan international Symposium on Photonic Materials, China, 2023.7.31 (ポスター発表)

国内会議

1. 岩森 涼太、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「ヒドロアリアル化重付加を用いたチオフエン骨格を有するポリアリーレンビニレンの合成と光電子機能の調査」第 72 回高分子学会年次大会、2023.5.24-26 (口頭発表)
2. 小林 響也、安田 剛、神原 貴樹、桑原 純平「ヒドラジンとジホルミル化合物の脱水縮合による重合反応と環化反応」第 72 回高分子学会年次大会、2023.5.24-26 (ポスター発表)
3. 宮田 健太、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「コバルト触媒によるヒドロアリアル化重付加を利用した狭バンドギャップを有するポリチエニレンビニレンの設計と合成」第 72 回高分子学会年次大会、2023.5.24-26 (ポスター発表)
4. 寺内 大智、岩森 涼太、飯田 智希、桑原 純平、神原 貴樹「求電子的な協奏的メタル化-脱プロトン化(eCMD)に基づく直接的アルケニル化重縮合」第 72 回高分子学会年次大会、2023.5.24-26 (ポスター発表)
5. 後藤 泰樹、瀧本 梨紗、桑原 純平、神原 貴樹「チオフエン系モノマーを用いた非等モル下での直接的アリアル化重縮合」第 72 回高分子学会年次大会、2023.5.24-26 (ポスター発表)
6. 盛 哲、五十嵐大也、神原貴樹、桑原純平「フルオレン骨格を有する含フッ素シクロパラフェニレンの合成」第 33 回基礎有機化学討論会、2023.9.12-14 (ポスター発表)
7. 五十嵐大也、神原貴樹、桑原純平「環状 Pd 錯体を経由する含フッ素シクロパラフェニレンの合成」第 33 回基礎有機化学討論会、2023.9.12-14 (ポスター発表)
8. 岩森 涼太、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「ヒドロアリア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を指向したモノマー設計」第 72 回高分子討論会、2023.9.26-28 (口頭発表)
9. 後藤 泰樹、瀧本 梨紗、桑原 純平、神原 貴樹「Pd 触媒の分子内移動を利用した非等モル下での直接的アリアル化重縮合による π 共役高分子の合成」第 72 回高分子討論会、2023.9.26-28 (口頭発表)
10. 笹 敦貴、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「ヒドロアリアル化重付加を利用したインディゴ骨格を有するポリアリーレンビニレンの合成と光学特性」第 72 回高分子討論会、2023.9.26-28 (ポスター発表)
11. 岩森 涼太、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「コバルト触媒を利用したナフタレンの β 位選択的なヒドロアリアル化重付加」第 13 回 CSJ 化学フェスタ、2023.10.17 (口頭発表) (ポスター発表)
12. 飯田 智希、佐藤 亮太、吉越 裕介、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における溶媒効果」第 13 回 CSJ 化学フェスタ、2023.10.17 (ポスター発表)
13. 陳 昆豊、黄 錦嫻、神原 貴樹、桑原 純平「Aza-Diels-Alder 反応を用いた平面性の高いジアザクリセン誘導体の合成及びその基礎物性」第 13 回 CSJ 化学フェスタ、2023.10.17 (ポスター発表)
14. 胡 紫薇、桑原 純平「末端封止剤となるチエニル基を有する Pd(II)触媒による直接アリアル化重縮合反応」第 13 回 CSJ 化学フェスタ、2023.10.17 (ポスター発表)
15. 岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「ナフタレンの位置選択的なヒドロアリアル化重付加によるポリアリーレンビニレンの合成」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
16. 李 博雅、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「ヒドロアリアル化重付加によるビチアゾール骨格を持つポリアリーレンビニレンの合成」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
17. 小野 快時、寺内 大智、桑原 純平、神原 貴樹「求電子的な協奏的メタル化-脱プロトン化反応(eCMD)を経由する直接的アルケニル化重縮合におけるチオフエン誘導体の反応性」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
18. 胡 紫薇、神原 貴樹、桑原 純平「直接アリアル化反応による末端修飾法の開発」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
19. 笹 敦貴、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「ヒドロアリアル化重付加によるインディゴ骨格を持つポリアリーレンビニレンの合成」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)

20. 寺内 大智、桑原 純平、神原 貴樹「求電子的な協奏的メタル化-脱プロトン化反応 (eCMD) を經由する直接的アルケニル化重総合の開発」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
21. 塚原 翔、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「マンガン錯体触媒を用いるヒドロアリアル化重付加の開発」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
22. 宮田 健太、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「ヒドロアリアル化重付加による狭バンドギャップを有するポリアリーレンビニレンの設計と合成」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
23. 熊 天雅、飯田 智希、神原 貴樹、桑原 純平「二置換ベンゼンの脱水素型クロスカップリング反応における位置選択性と反応性の評価」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
24. 山田 康平「CPL 特性を志向した二核ピンサー型白金錯体の開発」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
25. 尾根田 龍吾、盛 哲、五十嵐 大也、神原 貴樹、桑原 純平「チエニレンユニットを含むフッ素化シクロパラフェニレンの合成法の確立」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
26. 盛 哲、五十嵐 大也、神原 貴樹、桑原 純平「フルオレンユニットを含むフッ素化シクロパラフェニレンの合成」第 35 回茨城地区若手の会交流会 2023.10.30-31 (ポスター発表)
27. 岩森 涼太、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「位置選択的なヒドロアリアル化重付加 におけるナフタレンモノマーの分子設計」関東高分子若手研究会 学生発表会・交流会 2023、2024.3.13 (口頭発表)
28. 山田 康平、神原 貴樹、桑原 純平「キラルなイソシアニド配位子によって連結されたピンサー型 Pt 錯体の合成と光学特性」日本化学会 第 104 春季年会 (2024) 2024.3.18-21 (口頭発表)
29. 熊 天雅、飯田 智希、神原 貴樹、桑原 純平「二置換ベンゼンとポリフルオロアリーンの脱水素型クロスカップリング反応における位置選択性と反応性の評価」日本化学会 第 104 春季年会 (2024) 2024.3.18-21 (ポスター発表)
30. 盛 哲、五十嵐 大也、神原 貴樹、桑原 純平「異なるアルキル基を有するフルオレンを含むシクロパラフェニレンの合成」日本化学会 第 104 春季年会 (2024) 2024.3.18-21 (口頭発表)
31. 単 元戎、神原 貴樹、桑原 純平「ポヴァロフ反応による新規テトラアリアルジアザクリセンのワンポット合成」日本化学会 第 104 春季年会 (2024) 2024.3.18-21 (口頭発表)

武安光太郎

＜研究成果＞

2023 年度は、【1】 混成電位駆動型触媒反応という新しい不均一系触媒反応システムの理論的枠組みを構築し、その検証を実験的に行った。また、混成電位駆動触媒反応を含むミトコンドリア内の呼吸鎖反応系において、エネルギー分配を解析し、熱産生が電気化学的過電圧に由来していることを明らかにした。

【 1 】

熱化学触媒反応のなかでアノード反応とカソード反応の電気化学過程が含まれるシステムを「混成電位駆動型触媒反応」として体系化し、触媒要素がどのようにアノード反応とカソード反応を見分けるのかについての速度論に基づいた理論的枠組みを構築した。それをグルコース酸化反応を用いて検証し、さらに CO の室温酸化反応へ応用した。

不均一系触媒は伝統的に「熱触媒」と「電気触媒」に分けられるが、熱触媒反応のなかに電気化学的アノード反応とカソード反応が含まれる反応系が存在することが明らかになってきている。この反応系では、混成電位と呼ばれる電位が形成され、反応が低温で効率的に進行することが明らかになってきている。しかし、触媒の構成要素がどのようにアノード反応と

カソード反応を区別し、それぞれが同時に進行するのか明示した理論的枠組みがなかった。この理論的枠組みを反応速度論に基づいて構築するべく、まず、電気化学系の反応速度式である Butler-Volmer 式と電荷中立性を連立し、適切な近似を適用することによって、反応駆動のための過電圧へのエネルギー分配が触媒活性（交換電流密度）によって定まる式を導出した。得られた式は、触媒構成要素の活性が、アノード反応とカソード反応の起きる成分を決め、電子移動の方向を決定することを意味している。さらに、Prigogine の非平衡理論を拡張し、定常状態における Gibbs 自由エネルギーが反応駆動力として働き、それが反応系内部の電気エネルギー、最終的にはジュール熱へとエネルギー変換されることを示した。

グルコース酸化をモデルとして、混成電位駆動型触媒反応の反応およびエネルギー分配の理論的枠組みの検証を行った。グルコース酸化は、グルコースからの高付加価値生成物の生成および燃料電池への応用可能性から注目される反応である。実験では、Au/C からなる電極と、電解質溶液を隔てて空間的に分離した Pt/C、Pd/C、または窒素ドープ還元型酸化グラフェン触媒を担持した電極を電氣的に接続することにより、反応のモデル化を行った。二つの電極間に流れる反応電流を検出し、混成電

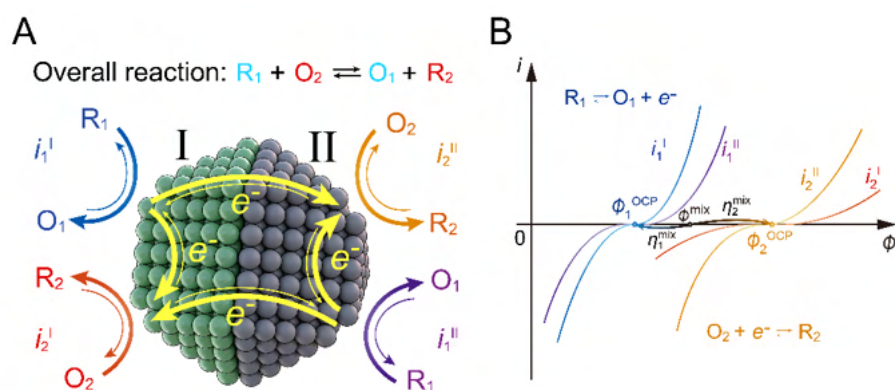


図 1. 提案されている混合ポテンシャル駆動触媒反応モデル。(A) コンポーネント I と II からなる触媒上で起こる混合電位駆動触媒反応の模式図。成分 I と II のそれぞれでカソード反応とアノード半反応が起こりうる。電子は成分 I と II 内と成分 II 間で移動する。(B) 触媒成分 I と II のカソードとアノード半反応の 4 つの分極曲線の図。混合電位は、4 つの電流の和がゼロになる点である。

位を測定した。一方で、各電極で進行する半反応の分極曲線から予想される混成電位と実際に測定した混成電位の相関をとることによって、各触媒成分の触媒活性が混成電位の値を決定することを確認した。得られた結果は、複数の反応から構成される混成電位駆動型触媒反応の選択性を設計するための指針となる。

さらに、金担持触媒を用いた室温 CO 酸化反応が、混合電位駆動触媒機構を介して進行することが示した。CO 酸化プロセス全体は、電気化学的な CO 酸化反応と酸素還元反応の同時進行で構成される。CO 酸化触媒と想定される Au と酸素還元反応触媒として想定される窒素ドーパ還元型酸化グラフェンを電解質溶液を隔てて設置したモデル反応系において、二つの触媒電極間で反応電流が観測された。これより、室温 CO 酸化反応が混成電位駆動型触媒反応によって駆動されることが明らかとなった。

【 2 】

ミトコンドリアの呼吸鎖におけるオーバーポテンシャルが主要な熱発生源であるという

仮説を立証することを目指した。呼吸鎖の反応は燃料電池に類似しており、酸化還元反応が電気回路の一部として機能している。オーバーポテンシャルは、反応を進行させるために必要なエネルギーを提供し、この過程で熱が発生する。この研究では、呼吸鎖の酵素の電気化学的特性に基づいて、オーバーポテンシャルを推定し、熱発生と呼吸率の関係を解析した。

まず、ミトコンドリア呼吸鎖の熱発生メカニズムを、燃料電池のそれと類似したものとして提案する。ミトコンドリア内部の酵素複合体 I から IV までの連続した電子の流れが、電気回路のように機能し、最終的には酸素の還元反応 (ORR) で利用される。各酸化還元反応はオーバーポテンシャルを伴い、それが熱を発生させる原因となる。

理論的な分析では、非平衡現象に焦点を当て、古典的な熱力学が主に平衡の自由エネルギー変化に関与しているのに対し、反応速度が熱生成に依存する非平衡モデルを導入する。このモデルでは、電気化学的な駆動力がオーバーポテンシャルとして作用し、反応を前進させながら

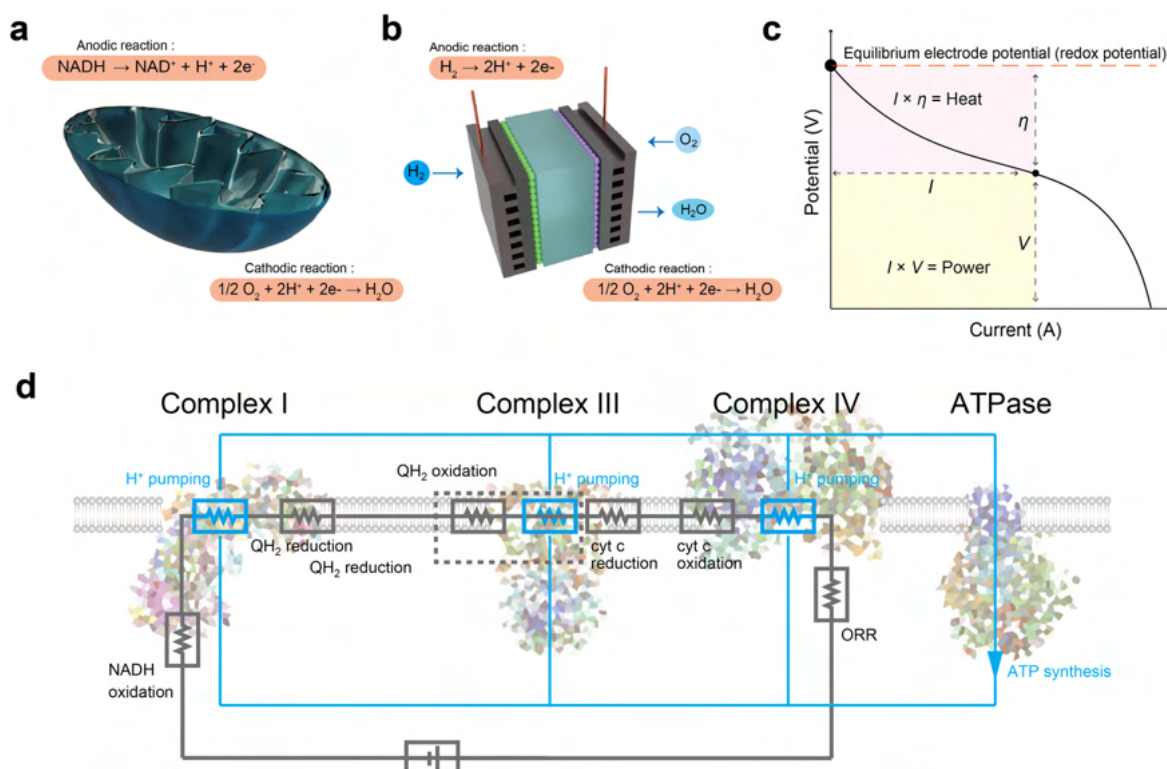


図 2. ミトコンドリア呼吸鎖の電気化学的過電位に基づく熱発生モデル。c、水素燃料電池の典型的な電圧-電流曲線。d、ミトコンドリア呼吸鎖の反応回路モデル。

熱を発散する。

具体的には、ミトコンドリアの酵素の電流-電圧特性を利用して、呼吸鎖全体のオーバーポテンシャルを推定し、それが直接熱発生に関連していることを明らかにする。このオーバーポテンシャルと熱発生の比率は、40-60%であることが確認され、これは既存の文献値と一致している。また、ミトコンドリアの呼吸鎖での熱発生の主要部分が複合体 IV において発生していることが判明した。

ミトコンドリアの呼吸鎖機能の速度論的な解析を通じて、呼吸鎖における熱産生の大部分が電気化学的過電圧に由来することが明らかになった。今後、モデル系を使うなどして、このメカニズムの直接的な検証を行っていく。

<論文>

1. Mo Yan, Nuning Anugrah Putri Namari, Junji Nakamura, Kotaro Takeyasu, “Theoretical framework for mixed-potential-driven catalysis,” *Communications Chemistry*, Vol. 7, p. 69, 2024.
2. Kotaro Takeyasu*, Yuta Katane, Naoto Miyamoto, Mo Yan, Junji Nakamura*, “Experimental Verification of Mixed-potential-driven Catalysis,” *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 22, pp. 164-168, 2023.
3. 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*, Vol. 28, p. 1896, 2023.
4. Hiromasa Sato, Atsushi Ishikawa, Hikaru Saito, Taisuke Higashi, Kotaro Takeyasu, Toshiki Sugimoto*, “Critical impacts of interfacial water on C–H activation in photocatalytic methane conversion,” *Communications Chemistry*, Vol. 6, p. 8, 2023.

<招待講演>

1. 「酸化グラフェンを基盤とした窒素ドーピンググラフェン酸素還元反応触媒の疎水性籠状構造とプロトン伝導粒子による高性能化」武安光太郎、第 19 回

酸化グラフェンナノシートシンポジウム、熊本大学工学部百周年記念館及びオンライン、2023 年 6 月 23 日。（招待講演）

2. 武安光太郎, 「表面科学に基づいた不均一系触媒反応と生体内反応系の相乗的理解」(触媒科学研究所コロキウム), 2022 年 12 月 19 日
3. Kotaro Takeyasu, “Mechanism-based design of metal-free nitrogen-doped carbonelectrocatalyst for oxygen reduction reaction,” 9th Asian Conference on Colloid and Interface Science 2023, Hong Kong, December 2023
4. 武安光太郎, 「ミトコンドリア呼吸鎖における熱産生, 酸素消費, ROS 発生の電気化学的關係」(第 96 回日本生化学会大会), 2023 年 11 月, 福岡国際会議場

<学会発表>

国際会議

1. “Elucidation of reaction mechanism on carbon catalysts and its application to catalyst design and understanding of biological reactions”, Kotaro Takeyasu, 2023 China-Japan International Symposium on Photonic Materials, Minhang Campus of East China Normal University (China), July 31, 2023. (Oral)
2. “Kinetic framework of mixed-potential-driven catalysis”, Mo Yan, 2023 China-Japan International Symposium on Photonic Materials, Minhang Campus of East China Normal University (China), August 1, 2023. (Poster)
3. “Role of pyridinic nitrogen in nitrogen-doped carbon electrocatalysts”, Kenji Hayashida, 2023 China-Japan International Symposium on Photonic Materials, Minhang Campus of East China Normal University (China), August 1, 2023. (Poster)
4. “Development of in-situ CARS device for reaction analysis of electrode catalysts”, Shota Saito, 2023 China-Japan International Symposium on Photonic Materials, Minhang Campus of East China Normal University (China), August 1, 2023. (Poster)
5. “Reaction kinetics of formate hydrogenation on Zn/Cu(111) model catalyst surface”, Tetta Takeuchi, 2023 China-Japan International Symposium on Photonic Materials, Minhang Campus of East China Normal University (China), August 1, 2023. (Poster)
6. “Overpotential Model for Heat Generation in Mitochondrial Respiratory Chain”, Nuning Anugrah

Putri Namari, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura, 11th International Conference on Biological Physics (2023 ICBP), Seoul Olympic Parktel (Korea), August 18, 2023. (Oral)

国内会議

1. 「Zn/Cu(111)モデル触媒上でのフォーメートの反応特性」津田光葉、竹内哲大、武安光太郎、近藤剛弘、中村潤児、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 13 日。(口頭発表)
2. 「Kinetic framework of mixedpotential-driven catalysis」YAN, Mo、TAKEYASU, Kotaro、NAKAMURA, Junji、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 13 日。(口頭発表)
3. 「窒素ドーブカーボン電極触媒反応解析のための in-situ CARS 装置の開発」齋藤詳太、林田健志、中村潤児、武安光太郎、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 13 日。(ポスター発表)
4. 「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速度論的解析」清水玲、林田健志、武安光太郎、中村潤児、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 14 日。(口頭発表)
5. 「窒素ドーブカーボン電極触媒におけるピリジン型窒素の役割」林田健志、清水玲、中村潤児、武安光太郎、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 14 日。(口頭発表)
6. 「電気化学インピーダンス法による籠状窒素ドーブグラフェン電極触媒の評価」藤田周作、藤田翔子、本間海斗、武安光太郎、中村潤児、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 14 日。(口頭発表)
7. 「高圧条件下での混成電位駆動型触媒反応による CO₂ 転換」岡本悠真、片根優太、武安光太郎、中村潤児、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 14 日。(ポスター発表)
8. 「酵母細胞における ROS 生成速度の定量解析」関根七海、ヌーニングアヌグラフトリナマリ、中村潤児、武安光太郎、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 15 日。(口頭発表)
9. 「New mechanism of thermogenesis due to overpotential in mitochondrial respiratory chain」NAMARI, Nuning Anugrah Putri、TAKEYASU, Kotaro、NAKAMURA, Junji、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 15 日。(口頭発表)
10. 「籠状グラフェン触媒の高活性化」藤田翔子、本間海斗、伊藤滋啓、森永隆志、BRIAN, Yulianto、武安光太郎、中村潤児、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 15 日。(口頭発表)
11. 「Cu 系触媒による混成電位駆動型 CO₂ 水素化反応のメカニズム解析」片根優太、岡本悠真、武安光太郎、中村潤児、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 15 日。(口頭発表)
12. 「Fullerene-derived carbon nanocage catalyst for oxygen reduction reaction」CHEN, Guoping、NAKAMURA, Junji、TAKEYASU, Kotaro、ARIGA, Katsuhiko、HILL, Jonathan、SHRESTHA, Lok Kumar、HARANO, Koji、HOMMA, Kaito、第 132 回触媒討論会、北海道大学札幌キャンパス、2023 年 9 月 15 日。(口頭発表)
13. 「Zn/Cu(111)モデル触媒表面でのフォーメートの反応キネティクス」竹内哲大、津田光葉、武安光太郎、近藤剛弘、中村潤児、日本物理学会第 78 回年次大会、東北大学川内キャンパス、2023 年 9 月 19 日。(口頭発表)
14. 「窒素ドーブカーボン電極触媒反応解析に向けた in-situ CARS 装置の開発」齋藤詳太、林田健志、中村潤児、武安光太郎、日本物理学会第 78 回年次大会、東北大学川内キャンパス、2023 年 9 月 19 日。(口頭発表)
15. 「窒素ドーブカーボン電極触媒反応におけるピリジン型窒素の機能」林田健志、清水玲、中村潤児、武安光太郎、日本物理学会第 78 回年次大会、東北大学川内キャンパス、2023 年 9 月 19 日。(口頭発表)
16. “Enhancement of Proton Conduction on Hydrophobic Nitrogen-doped Graphene Catalysts”, 藤田翔子、第 14 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー、東レ総合研修センター、2023 年 10 月 27 日。(ポスター発表)
17. “Function of pyridinic nitrogen in nitrogen-doped

- carbon electrocatalysts”, Kenji Hayashida, Rei Shimizu, Junji Nakamura, Kotaro Takeyasu, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 (2023 年日本表面真空学会学術講演会), 名古屋国際会議場、2023 年 10 月 31 日。(口頭発表)
18. “Mechanistic analysis of mixed potential-driven-catalysis for CO₂ reduction”, Yuta Katane, Yuma Okamoto, Junji Nakamura, Kotaro Takeyasu, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 (2023 年日本表面真空学会学術講演会), 名古屋国際会議場、2023 年 10 月 31 日。(口頭発表)
19. “Reaction properties of formate hydrogenation on Zn/Cu(111) model catalysts”, Tetta Takeuchi, Koyo Tsuda, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Kotaro Takeyasu, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 (2023 年日本表面真空学会学術講演会), 名古屋国際会議場、2023 年 10 月 31 日。(口頭発表)

中村貴志

<研究成果>

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

【 1 】 Pbo (ピリジルベンゾオキサゾール) をもつ非対称な大環状分子の合成

非対称な大環状分子やその錯体は特異な分子認識能や触媒能をもつことが期待されるが、その合成には異なるユニットの逐次的な連結による多段階反応や低収率などの課題がある。我々は、環化・不可逆変換・非対称化の3ステップによるシンプルかつ高収率な非対称環状分子の合成に成功した。まず、イミン結合形成の動的な特性を活かし、アセタール保護した *o*-アミノフェノール部位と 2-ホルミルピリジン部位を持つ両官能性単量体 **1** を環化してピリジルメチレンアミノフェノール (pap) の環状3量体 **2** を得た。次に、不可逆な酸化反応によって3つの pap ユニット全てをピリジルベンゾオキサゾール (pbo) へと変換して pbo の環状3量体 **3** を合成した。そして、**3** の3つの pbo ユニットのうち2つだけを酸性条件での選択的な水付加反応によりピリジルカルボキサミドフェノール (pcap) へと変換することで **4** を得た。**4** は異なる種類のキレート配位部位を内側にもつ非対称な大環状分子であり、ユニークな構造の金属錯体を形成する配位子としての機能が期待される。

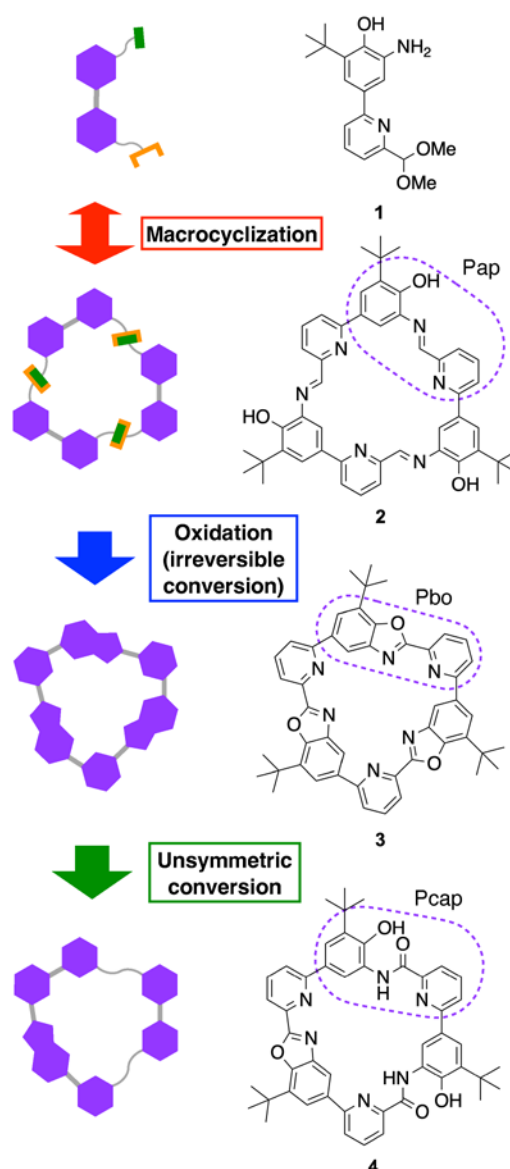


図 1 不可逆結合からなる非対称な大環状分子を得るための3段階合成

【 2 】 Sap (サリチリデンアミノフェノール) 環状多量体の合成と多核錯体形成

内孔に複数の配位サイトをもつ環状多核錯体は、多点での配位結合によって精密な分子認識を実現できる。サリチリデンアミノフェノール (sap) は、*o*-アミノフェノールとサリチルアルデヒドから得られる *O,N,O* 型の三座キレート配位子である。本研究では、*o*-ニトロフェノール部位とアセタール保護したサリチルアルデヒド部位とを有するビフェノール型両官

能性単量体 **5** から水素還元反応・環化反応を経ることにより sap 環状四量体 **H₈6** を合成した。さらに、イミン結合が動的であることを利用して、1,1,2,2-テトラクロロエタン-*d*₂ を溶媒に用いることにより、sap 環状四量体 **H₈6** から環状三量体 **H₆7** へ変換できることを見出した。また、**H₈6** の 4 つのキレート配位部位を用いて、パラジウム四核錯体 [**6Pd₄L₄**] (L: 交換可能な配位子) を合成した。[**6Pd₄L₄**] はその複数の配位サイトを利用した多点配位結合による分子認識などの機能が期待される。

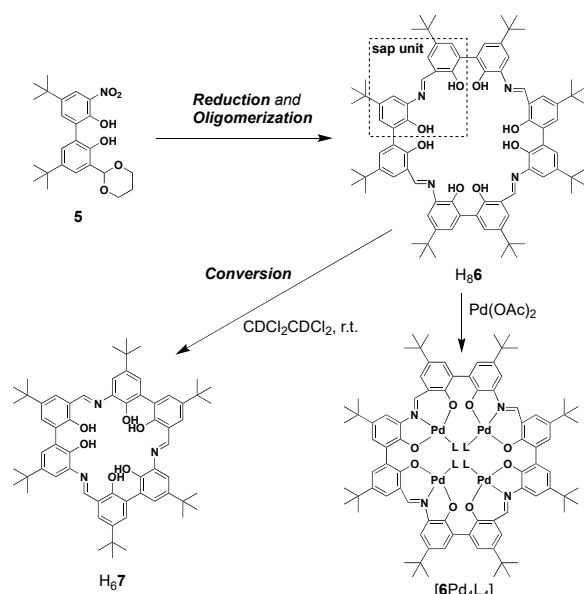


図 2 ビフェノール骨格をもつ両官能性単量体 **5** を用いた sap 環状 3,4 量体の合成と多核錯体形成

<論文>

1. T. Nakamura and S. Watanabe. "Site-Selective Ligand Bridging among Multiple Internal Coordination Sites of a Metallomacrocyclic and Its Conformational Regulation" *Inorg. Chem.*, **62**, 12886–12894 (2023). Supplementary Cover
2. Y. Hokimoto and T. Nakamura. "Synthesis of a Macrocyclic Oligomer of Pyridylbenzoxazole Utilizing Dynamic Covalent Bonds and Its Unsymmetric Conversion" *Chem. Commun., ACS Nano*, **60**, 1281–1284 (2024).

<学会発表>

国際会議

1. Takashi Nakamura, Sota Yonemura, Shunya Akatsuka, Tatsuya Nabeshima, "Amide Cyclodextrins that Form Single Isomeric Complexes with Dissymmetric Structures for Precise Anion Recognition" The 17th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC–2023), M141, Harpa Conference and Concert Centre, Reykjavik, Iceland (June 25th–29th, 2023). (poster)
2. Takashi Nakamura, "A Multinuclear Complex of Hexapap Macrocyclic that Captures Molecules with Assembled Metal Coordination Sites" 13th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 1B-J6, Chuo University, Tokyo, Japan (March 5th–8th, 2024). (Oral) (Invited)

セミナー (海外)

3. Takashi Nakamura, "Schiff-Base Macrocyclics That Assemble Metal Coordination Sites for Multi-Point Coordination" Guest Lecture, University of Nottingham, Nottingham, United Kingdom (June 20th, 2023). (Oral) (Invited)
4. Takashi Nakamura, "Supramolecular Structures and Molecular Recognition by Macrocyclics with Precisely Arranged Metal Complex Units" Guest Lecture, Loughborough University, Loughborough, United Kingdom (June 21st, 2023). (Oral) (Invited)
5. Takashi Nakamura, "Synthesis, Structures, and Complexation Behaviours of Macrocyclic Oligomers of Sales and Pap Units" Guest Lecture, University of Lincoln, Lincoln, United Kingdom (June 22nd, 2023). (Oral) (Invited)
6. Takashi Nakamura, "Supramolecular Chemistry of Macrocyclics Based on Assembly of Metal Coordination Sites and Desymmetrization" Guest Lecture, University of Oxford, Oxford, United Kingdom (June 23rd, 2023). (Oral) (Invited)
7. Takashi Nakamura, "Approaches toward New Macrocyclic Receptors: Assembly of Coordination Sites and Desymmetrization of Homooligomers" Guest Lecture, Freie Universität Berlin, Berlin, Germany

(November 3rd, 2023). (Oral) (Invited)

8. Takashi Nakamura "Structural and Functional Complexity of Macrocycles and Metallomacrocycles" Guest Lecture, Technische Universität Dortmund, Dortmund, Germany (November 6th, 2023). (Oral) (Invited)

国内会議

1. 川本 優也、中村 貴志「ピリジルベンゾオキサゾール環状三量体とその多核錯体の合成」第 20 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2023)、2P11、東京都立大学南大沢キャンパス、八王子、2023 年 6 月 17 日-18 日 (ポスター)
2. 高柳 駿斗、中畑 雅樹、渡辺 豪、中村 貴志「リン酸モノエステルを水中で認識するアミドシクロデキストリン誘導体」第 20 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2023)、2P30、東京都立大学南大沢キャンパス、八王子、2023 年 6 月 17 日-18 日 (ポスター)
3. 中村 貴志、高柳 駿斗、中畑 雅樹、渡辺 豪「5 位にアミド基を導入したシクロデキストリン誘導体によるモノリン酸認識機構の研究」第 17 回バイオ関連化学シンポジウム、10B-03、東京理科大学野田キャンパス、野田、2023 年 9 月 8 日-10 日 (口頭)
4. 中村 貴志、渡部 悟「内側に多数の配位サイトをもつ大環状分子に対する位置選択的架橋反応」第 33 回基礎有機化学討論会、2C01、岡山コンベンションセンター、岡山、2023 年 9 月 12 日-14 日 (口頭)
5. 高柳 駿斗、中畑 雅樹、渡辺 豪、中村 貴志「水中でアニオンを選択的に認識するアミドシクロデキストリン誘導体」第 33 回基礎有機化学討論会、2P154、岡山コンベンションセンター、岡山、2023 年 9 月 12 日-14 日 (口頭)
6. 川本 優也、中村 貴志「ピリジルベンゾオキサゾール環状多量体の合成とその非対称変換」第 33 回基礎有機化学討論会、1P075、岡山コンベンションセンター、岡山、2023 年 9 月 12 日-14 日 (ポスター)

7. Kenichiro Omoto, Ryosuke Sato, Takashi Nakamura, Kazuma Yasuhara, Gwénaél Rapenne "Metal-mediated folding of flexible linear triterpene via metal- π coordination" 錯体化学会第 73 回討論会、2Aa-02、水戸市民会館、水戸、2023 年 9 月 21 日-23 日 (口頭)
8. 渡部 悟、中村 貴志「六核パラジウム錯体内孔への位置選択的な直鎖状アルキルジアミンの架橋反応と環状構造の制御」錯体化学会第 73 回討論会、1PA-06、水戸市民会館、水戸、2023 年 9 月 21 日-23 日 (ポスター)
9. 中畑 雅樹、角谷 歩惟、池本 夕佳、中村 貴志、山本 暁久、境 慎司、Stefan Kaufmann、田中 求「重金属イオン認識タンパク質を範とする生物着想型合成高分子の設計と水圏環境浄化への応用」第 72 回高分子討論会、1R14、香川大学幸町キャンパス、高松、2023 年 9 月 26 日-28 日 (口頭)
10. 高柳 駿斗、中畑 雅樹、渡辺 豪、中村 貴志「水素結合による水中でのアニオン認識を目指したアミドシクロデキストリン誘導体の合成と認識機構に関する研究」第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023、P9-042、タワーホール船堀、東京、2023 年 10 月 17 日-19 日 (ポスター)
11. Takashi Nakamura "Supramolecular Chemistry of Macrocyclic Oligomers of Metal Chelating Units" 日本化学会第 104 春季年会 アジア国際シンポジウム、A1423-2am-04、日本大学船橋キャンパス、2024 年 3 月 18 日-21 日 (招待講演)
12. 川本 優也、中村 貴志「ピリジルベンゾオキサゾール環状多量体を経由する非対称な大環状分子の 3 ステップ合成」日本化学会第 104 春季年会、E1123-2am-02、日本大学船橋キャンパス、2024 年 3 月 18 日-21 日 (口頭)
13. 菅原 孝太郎、中村 貴志「ビフェノール骨格をもつ両官能性単量体を用いた sap 環状多量体の合成と多核錯体形成」日本化学会第 104 春季年会、E1123-2am-03、日本大学船橋キャンパス、2024 年 3 月 18 日-21 日 (口頭)
14. 高柳 駿斗、中畑 雅樹、石井 良樹、渡辺 豪、中村 貴志「アミドシクロデキストリンが疎水基に応じてリン酸アニオンを認識する機構」日本化学会

- 第 104 春季年会、E1131-2vn-02、日本大学船橋キャンパス、2024 年 3 月 18 日-21 日（口頭）
15. 趙 佳晨, Nadiia Varzhel, 川本 優也、中村 貴志「接近した 3 つの N,N,O 三座キレート配位部位をもつ大環状配位子 trispap の合成」日本化学会第 104 春季年会、P2-3am-03、日本大学船橋キャンパス、2024 年 3 月 18 日-21 日（ポスター）
16. 劉 譯夫, Guzman Gil-Ramirez, 中村 貴志「サレン大環状配位子の構造変化を伴うランタノイド多核錯体の合成」日本化学会第 104 春季年会、P2-3am-06、日本大学船橋キャンパス、2024 年 3 月 18 日-21 日（ポスター）
17. Mads Nybo Sørensen, Masaru Kondo, Takashi Nakamura "Synthesis of azobenzene-containing salen-based macrocycle" 日本化学会第 104 春季年会、P2-3am-09、日本大学船橋キャンパス、2024 年 3 月 18 日-21 日（ポスター）
18. 上坂 守, Sara Machleit, 中村 貴志「 O,N,O 三座キレート配位部位を内孔に集積した大環状配位子 hexasap の合成」日本化学会第 104 春季年会、P2-3am-14、日本大学船橋キャンパス、2024 年 3 月 18 日-21 日（ポスター）
19. 遠藤 智也、中村 貴志「イミン結合を利用したアミドシクロデキストリン多量体の合成検討」日本化学会第 104 春季年会、P2-3am-31、日本大学船橋キャンパス、2024 年 3 月 18 日-21 日（ポスター）
- セミナー（国内）
20. 中村 貴志「配位サイトの集積と構造の非対称化に着目した環状多量体の超分子化学」舎密会講演会 筑波大学数理物質系化学域、筑波大学つくばキャンパス、2023 年 9 月 29 日（招待講演）
21. 高柳 駿斗「水中でアニオンに応じた認識様式を示すアミドシクロデキストリン誘導体」第 13 回サブウェイセミナー、筑波大学つくばキャンパス、つくば、2023 年 10 月 14 日（口頭）
22. 渡部 悟「2 種類のコンフォメーションをとる環状六量体パラジウム錯体の直鎖状二座配位子による位置選択的架橋」第 13 回サブウェイセミナー、P11、筑波大学つくばキャンパス、つくば、2023 年 10 月 14 日（ポスター）
23. 川本 優也「動的共有結合を利用したピリジルベンゾオキサゾール環状多量体の合成とその非対称変換」第 13 回サブウェイセミナー、P22、筑波大学つくばキャンパス、つくば、2023 年 10 月 14 日（ポスター）
24. 中村 貴志「イミンの動的性質と変換を利用した大環状配位子の合成と多核錯体の形成」第 340 回化学コロキウム、東京都立大学南大沢キャンパス、2023 年 12 月 15 日（招待講演）
25. 中村 貴志「配位結合による構造固定と多点認識に着目した大環状分子の化学」錯体化学若手の会 九州・沖縄支部 2023 年度勉強会、福岡大学、2023 年 12 月 16 日（招待講演）

4.2 競争的資金獲得状況（2023 年度）

研究者	予算区分	種目	研 究 課 題	予算額 (千円)	備考
守友 浩	研究助成金	公益財団法人岩谷直治記念財団	温度変化を電気に変換する三次電池によるビーコン駆動	200,000	
守友 浩	共同研究	株式会社フォーカスシステムズ	三次電池による IoT センサー駆動電源への適用に向けた研究	630,000	
守友 浩	共同研究	大成ロテック株式会社	三次電池・熱電変換に関する研究	220,000	期間延長再契約
丹羽秀治	科学研究費補助金	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	3,200	2023 年度分
二瓶雅之	科学研究費補助金	基盤研究 (B)	金属イオン内包孤立分子ナノ空間の精密化学修飾による物質・機能創出	3,900	2023 年度分
二瓶雅之	科学研究費補助金	基盤研究 (S) (分担)	2 次元性を基盤とするソフトマテリアルサイエンスの開拓	2,000	2023 年度分
志賀拓也	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 A)	プロトン-電子協奏錯体の機能化とデバイス化	11,700	2020 ～ 2024 年度 課題番号 19KK0358
志賀拓也	科学研究費補助金	基盤研究 (C) 一般	分子スピンを利用した熱量効果材料の開発	3,600	2023 ～ 2025 年度 課題番号 23K04774
志賀拓也	研究助成金	公益財団法人旭硝子財団 2022 年度採択・2021 年度募集「研究奨励」	動的電子状態を示すプロトン応答性金属有機構造体の構築と固体電解質膜への展開	2,000	2022 ～ 2023 年度
志賀拓也	研究助成金	公益財団法人池谷科学技術振興財団 単年度研究助成	分子スピンを利用した熱量効果材料の開発	1,800	2023 年度
志賀拓也	研究助成金	公益財団法人東電記念財団 研究助成 (一般研究)	水素液化を指向した分子性磁気冷凍材料の創成	1,000	2023 年度
三原のぞみ	科学研究費補助金	若手研究	有機分子ケージを利用した金属酸化物ナノ粒子の形状・サイズ制御合成	4,550	2022 ～ 2024 年度 課題番号: 22K14690
三原のぞみ	筑波大学/研究基盤支援プログラム	S タイプ	カゴ型分子を利用した超微小金属ナノ粒子のサイズ・形状制御合成による高活性触媒の構築	3,000	2021 ～ 2023 年度
柳原英人	科学研究費補助金	基盤研究 (B) (代表)	酸化物/金属強磁性層間に生じる交換結合の電氣的制御	9,750	
柳原英人	科学研究費補助金	基盤研究 (S) (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	15,730	

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	910	
辻村清也	研究助成金	日本競走馬協会	競走馬用ウェアブル汗センサの開発	3,000	
辻村清也	研究助成金	電気化学会関東支部	酵素電極系に適した有機系レドックスポリマーの開発	500	
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	1,500	
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	1,300	
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	1,100	
辻村清也	共同研究		新規電気化学バイオセンサに関する研究	1,000	
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	
末益 崇	科学研究費補助金	基盤研究（A）	界面層によるキャリア再結合抑制効果を用いたガラス上シリサイド半導体高効率太陽電池	9,880	
末益 崇	科学研究費補助金	国際共同研究強化（B）	電流駆動超高速磁壁移動を実現する窒化物スピントロニクス材料	3,640	
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	コンポジット電極を用いた太陽光発電スーパーキャパシタの開発	200	
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	
櫻井岳暁	科学研究費補助金	基盤研究（B）	液相フラックス制御スパッタリング法を利用した可視光応答水分解光電気化学セルの開発	7,930	

櫻井岳暁	科学研究費補助金	基盤研究 (B)	半導体粒子表層へのバンド勾配の導入を基軸とする可視光利用型水分解光触媒の開発	300	
所 裕子	科学研究費補助金	基盤研究 (B)	分子磁性体を舞台とした磁区エンジニアリングの開拓	2,800	
所 裕子	受託研究費	JST 創発	ナノと双安定性の相関による新奇機能性物質の探索機構の創出	7,000	
赤木慎太郎	補助金	JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム	分子磁性体を基盤としたゼロ次元系・強磁性錯体の開発	500	
長島俊太郎	補助金	JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム	分子磁性体を舞台とした光磁気ドメインの初観測	500	
Junhao Wang	運営費交付金	研究基盤支援プログラム (S タイプ)	Creation of new-type optical thermometers for lanthanide molecular nanomagnets	1,000	
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	6,000	
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	
都甲 薫	科学研究費補助金	基盤研究 (B)	狭ギャップ半導体の量子輸送制御による高環境調和型熱電変換シートの開発	4,400	
都甲 薫	科学研究費補助金	挑戦的研究 (萌芽)	パーティカル・グラフェンの創製とフレキシブル薄膜電池への応用	1,600	
都甲 薫	受託研究費	NEDO 先導研究プログラム	低消費電力フレキシブル CMOS の創製	8,400	
都甲 薫	受託研究費	JST 創発的研究	ハイブリッド・チャネル相補型薄膜トランジスタ	7,660	
都甲 薫	研究助成金	公益財団法人東電記念財団	高移動度 IV 族半導体をベースとした高速フレキシブル・トランジスタの開発	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	4,700	
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	3,800	
岩室憲幸 磯部高範	受託研究費	NEDO (産総研再委託)	SiC スーパー Junction、ハイボルテージ要素技術開発、高耐圧モジュール及び電力制御の要素技術開発	3,542	
岩室憲幸	寄付金	東芝デバイス&ストレージ株式会社	SiC MOSFET セル間特性ばらつきが素子破壊耐量に与える影響の研究	500	
矢野裕司	寄付金	東芝デバイス&ストレージ株式会社	AC ゲートストレス印加による SiC MOSFET のしきい値電圧変動の面方位依存性	500	

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	10,000	
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	1,110	
奥村宏典	科学研究費 補助金	基盤研究 (B)	縦型窒化アルミニウム素子の作製技 術の確立	18,590	
笹森貴裕	受託研究費	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	8,000	継続
笹森貴裕	受託研究費	JST CREST[革 新的反応]	不安定アニオン種の単離と構造解析	10,000	継続
笹森貴裕	科学研究費 補助金	国際共同研究強 化 (B)	分子空孔を活用した 9,10-ホスファシ ラフェナントレン誘導体の合成と性 質の解明	1,500	継続
笹森貴裕	科学研究費 補助金	挑戦的研究(開 拓) (分担)	含窒素複素環シリレンの特異な反応 性に基づく不活性結合切断と合成反 応の開拓	1,000	継続
笹森貴裕	科学研究費 補助金	基盤研究 (B)	小分子変換反応の典型元素触媒を指 向した新規高周期 14 族元素芳香族化 合物の創製	8,400	
岡田 晋	科学研究費 補助金	学術変革 (A)	2.5 次元構造体のための物質創製	155,000	
近藤剛弘	受託研究費	JST GteX 革 新的 GX 技術創出 事業(基金)革新 水素貯蔵—水素 反応の精密解析 とデジタル技術 の援用—	革新水素貯蔵に向けた材料特性向上	19,500	2023 年度分
近藤剛弘	科学研究費 補助金	基盤研究 (B)	3 次元フレームワーク構造を持つ新規 ホウ化水素関連物質群の創出	4,030	2023 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	2,210	2022 年度分
近藤剛弘	受託研究費	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	14,990	2022 年度分

近藤剛弘	受託研究費	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	4,048	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	2023 年度分(直接経費：筑波大配分額のみ)
近藤剛弘	受託研究費	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	13,270	2023 年度分（筑波大配分額のみ）
近藤剛弘	企業との共同研究		アルミニウム関係（詳細記載不可）	40,030	2023-2026 年度分
近藤剛弘	企業との共同研究		ホウ化水素シート関係（詳細記載不可）	34,890	2023 年度分
近藤剛弘	企業との共同研究		ホウ化水素シート関係（詳細記載不可）	1,760	2023 年度分
近藤剛弘	企業との共同研究		ホウ化水素シート関係（詳細記載不可）	7,200	2023 年度分
近藤剛弘	企業との共同研究		ホウ化水素シート関係（詳細記載不可）	4,760	2023 年度分
近藤剛弘	企業との共同研究		ホウ化水素シート関係（詳細記載不可）	6,000	2023-2024 年度分
近藤剛弘	企業との共同研究		ホウ化水素シート関係（詳細記載不可）	4,000	2023 年度分
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	科学研究費補助金	学術変革研究 A(計画研究) (分担)	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	科学研究費補助金	学術変革研究 A(総括班) (分担)	2.5 次元物質科学の総括	分担金 1,100	2022 年度分
西堀英治	科学技術研究助成金	公益財団法人スズキ財団	ミクロンサイズ単結晶構造解析に基づく物質科学研究	3,000	
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	1,640	

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	470	
上殿明良	受託研究費収入	革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業（パワーデバイス領域）	a. HVPE による低コストデバイス活性層エピタキシャル成長技術の開発、 b.高制御性・産業適格イオン注入技術の開発、 c.高信頼性 MOS 界面技術の開発	6,999	
上殿明良	受託研究費	NEDO	ポスト 5 G 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	5,575	
丸本一弘	受託研究費	科学技術振興機構／未来社会創造事業	CFRP 複合材劣化のオペランドマイクロ計測分析法と余寿命推定モデル	14,304	
丸本一弘	受託研究費	科学技術振興機構／未来社会創造事業	電子スピン共鳴による太陽電池材料・素子の電荷・スピン状態解析と材料探索	5,840	
丸本一弘	受託研究費	新エネルギー・産業技術総合開発機構／グリーンイノベーション基金事業	設置自由度の高いペロブスカイト太陽電池の実用化技術開発	6,200	
丸本一弘	共同研究	東芝エネルギーシステムズ株式会社	ペロブスカイト太陽電池の研究	4,382	
丸本一弘	研究助成金	東芝エネルギーシステムズ株式会社	ペロブスカイト／シリコンタンデムの接合	1,133	
丸本一弘	研究助成金	筑波大学 研究戦略イニシアティブ推進機構	高機能高性能有機無機スピンエレクトロニクス開発拠点	1,375	
WANG JIAXI	補助金 教研	フェローシップ	有機電気化学トランジスタ構造を用いた高分子太陽電池材料の電荷蓄積状態と分子配向の ESR 研究	260	
陳 奕舟	補助金	JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム	ESR 分光法による RP スズペロブスカイト太陽電池の動作機構解明と性能向上	500	
佐藤 睦	補助金	JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム	非フラーレンアクセプタを用いた高効率有機薄膜太陽電池の劣化解析	500	
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	5,700	
羽田真毅	科学研究費補助金	基盤研究(B)	THz 波ポンプ電子線回折プローブ実験系の開発と物質の強電場誘起現象の開拓的研究	7,100	

羽田真毅	科学研究費補助金	挑戦的研究(開拓)	水系と非水系の両方で高速輸送機能を発現するロバストなナノチャンネル輸送膜の開発	1,000	
羽田真毅	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(A))	超高速回折法と分光法の相補利用で見るファンデルワールスヘテロ構造のエネルギー輸送	11,900	
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	32,000	
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	10,000	
櫛田 創	受託研究費	科学技術振興機構 ACT-X	分子振動ポラリトン凝縮によるトランススケール材料創成	6,500	
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	科学研究費補助金	国際共同研究加速基金(分担)	低しきい値有機固体レーザーを指向した剛直平面有機分子の開発	500	
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	156	
佐々木史雄	科学研究費補助金	基盤研究(B)(分担)	TPCO 自己キャビティにおける励起子フォノンポラリトンレーザー発振	100	
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	1100	
桑原純平	受託研究費	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	1300	
桑原純平	研究助成金	公益財団法人住友電工グループ社会貢献基金	反応位置特異的な C-H/C-H クロスカップリング反応を用いた材料合成	1800	
桑原純平	共同研究	R 社	有機 EL 用材料の開発	600	
桑原純平	共同研究	K 社	Pd 触媒の開発	500	
桑原純平	学術指導	K 社	Ni 触媒の開発	500	

桑原純平	学術指導	S 社	共役高分子材料の開発	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	1,300	代表
武安光太郎	科学研究費補助金	基盤研究 (S)	窒素ドーピングカーボン触媒の機能解明とエネルギー材料への応用	5,000	分担
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	代表
武安光太郎	筑波大学ベンチャー起業支援事業	つばさ事業	高耐久・低価格な窒素ドーピングカーボン触媒を用いた白金フリー燃料電池セル	6,500	代表
武安光太郎	共同研究費	本田技研工業	CO ₂ からのエタノール、酢酸合成に関する研究	5,200	代表
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	2023 年度分
中村貴志	科学研究費補助金	新学術領域研究 (公募研究)	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	2023 年度分
中村貴志	若手継続グラント	公益財団法人旭硝子財団	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	科学研究費補助金	基盤研究 (C) (分担)	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	1,000	2023 年度分

4.3 共同研究

研究者	相手先	期間	内 容	備考
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	PF	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	
二瓶雅之	東京工業大学	2022～	金属多核錯体の磁性解明	
二瓶雅之	京都大学化学研究所	2022～	鉄クラスターの磁性解明	
二瓶雅之	ハノーファー大学 (ドイツ)	2021～	スピントロニクスオーバー錯体の電子状態 解明	
柳原英人	株式会社デンソー	2022～	FeNi 超格子磁石材料の研究開発	
柳原英人	株式会社ダイセル	2023～	次世代高温駆動ハード磁石材料	
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	物質・材料研究機構	2018 ～現在	微生物電気化学に関する研究	
末益 崇	企業 A	2022～現在	BaSi ₂ 太陽電池	

末益 崇	企業 B	2019～現在	酸化物半導体素子のシミュレータを用いた研究	
末益 崇	企業 C	2022～現在	先端半導体デバイスの放射線照射効果のシミュレーションに関する研究	
末益 崇	University of Grenoble Alpes	2018～現在	EPR を用いた BaSi ₂ 膜内の欠陥評価	
末益 崇	University of Grenoble Alpes	2017～現在	Mn ₄ N 系スピントロニクス材料の特性評価	
末益 崇	Delft University of Technology	2018～現在	BaSi ₂ 薄膜太陽電池	
末益 崇	National University of Malaysia	2021～現在	フォトルミネッセンスによる BaSi ₂ 膜の欠陥評価ペロブスカイト太陽電池	
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	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	2020～現在	ペロブスカイト太陽電池の欠陥の研究	
大越慎一	東京大学	2013～現在	光誘起相転移、蓄熱、バロカロリック効果を示す機能性相転移材料の研究	
Eric Collet	University of Rennes (France)	2018～現在	相転移の超高速ダイナミクスとその制御に関する研究。	
Szymon Chorazy	Jagiellonian University (Poland)	2021～現在	発光、磁性、非線形光学特性を示す機能性材料の研究。	
Dawid Pinkowicz	Jagiellonian University (Poland)	2020～現在	光磁性体の物質開発に関する研究	
Fengxia Hu	Chinese Academy of Sciences (China)	2022～現在	バロカロリック効果を示す機能性相転移材料の研究	
Kosmas Prassides	京都先端科学大学 (KUAS)	2017～現在	磁気秩序と結晶構造の相関に関する研究	
西野正理	物質・材料研究機構	2020～現在	スピンドダイナミクスに関する研究	
Rodolphe Clérac	Université de Bordeaux (France)	2022～現在	新規な分子磁性体の開発に関する研究	
Saioa Cobo	Université de Toulouse (France)	2022～現在	金属錯体の薄膜合成手法の開発に関する研究	

梅田享英	三菱電機、東京工業大学 /Quemix 社	2023 年度	シリコン中の水素関連ドナーに関する研究	
都甲 薫	九州大学	2020～現在	ゲルマニウム薄膜トランジスタの研究開発	
都甲 薫	産業技術総合研究所	2021～現在	新規グラフェンデバイスの研究開発	
都甲 薫	物質・材料研究機構	2023～現在	IV 族材料の高圧合成技術の研究開発	
都甲 薫	東洋紡株式会社	2021～現在	フレキシブルデバイスの研究開発	
岩室憲幸 矢野裕司 磯部高範 萬年智介	富士電機株式会社	2022.4～2025.3	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 矢野裕司 磯部高範 萬年智介	TsukubaPower Electronics Constellation (TPEC)	2023.4.1～2024.3.31	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	三菱重工株式会社	2022.2.27～2024.1.31	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	
岩室憲幸 磯部高範	株式会社村田製作所	2021.10.1～2024.3.31	ダイナミック可変容量素子のパワエレ応用を見据えたデバイス基礎評価	
矢野裕司	産業技術総合研究所、大阪大学	2021～現在	炭化ケイ素 MOS 界面科学に基づく革新的製造技術の基盤構築	
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	
笹森貴裕	京都大学化学研究所 若宮淳志教授	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) Jan Weigand 教授	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	京都大学理学研究科 依光英樹教授	2020～	電子移動反応に関する研究	
笹森貴裕	茨城大学工学研究科 吾郷友宏准教授	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） Rainer Streubel 教授	2014～	リンおよび硫黄ラジカルバッテリーの 開発研究	
笹森貴裕	ムルシア大学 （スペイン） Arturo Espinosa Ferao 教授	2014～	高周期 14 族元素を含む芳香族化合物の 構造・物性研究	
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	Consejo Superior de Investigaciones Científicas(スペイン)	2023～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	KAIST（韓国）	2023～現在	ホウ化水素シートと金属水素化物を用 いた水素貯蔵材料の研究	
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	高知工科大学	2015～現在	ホウ素含有物質の構造解析に関する研 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	炭素ドープ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	
下山祥弘	産業技術総合研究所	2023.11～2024.3	外周部にヘテロ元素を有する四重縮環 ポルフィリンの合成と触媒活性	触 媒 科 学 計 測 共 同 研 究 拠 点 (研 究 費 10 万円)
下山祥弘	産業技術総合研究所	2023.6～2023.10	剛直なH会合構造を示す対面型ポルフィ リン二量体の電子移動挙動と触媒活性	触 媒 科 学 計 測 共 同 研 究 拠 点 (研 究 費 10 万円)

吉澤一成	九州大学先導物質科学研究所	2023.4~2024.3	位結合で形成されたカゴ状構造を有する対面型ポルフィリン二量体の機能化	物質・デバイス領域共同研究拠点(研究費15万円)
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	
上殿明良	東京エレクトロン株式会社	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	2021.5~現在	高圧物理学に関する研究	

上殿明良 梅田享英 磯谷順一	ウルム大学・シュツット ガルト大学 (ドイツ)	2018～現在	量子技術のためのスピン欠陥生成最適化	
磯谷順一	ヨハネス・グーテンベル グ大学マインツ (ドイツ)	2018～現在	ダイヤモンドの NV センター・アンサン ブルを用いた高感度磁気センサーの開 発	
梅田享英 磯谷順一	量子科学技術研究開発 機構	2023～2026	磁気共鳴によるワイドギャップ半導体 中のスピン欠陥評価	
丸本一弘	産業技術総合研究所	2008～現在	有機半導体材料の理論解析に関する研 究	
丸本一弘	東京大学	2010～現在	ESR 法を用いた有機トランジスタ等のミ クロ評価に関する研究	
丸本一弘	産業技術総合研究所	2011～現在	ESR 法を用いた有機系太陽電池材料のミ クロ評価および素子の劣化機構に関す る研究	
丸本一弘	株式会社 JEOL	2022～現在	電子スピン共鳴装置の開発に関する研 究	
丸本一弘	住友化学株式会社	2015～現在	有機系太陽電池および発光ダイオード の劣化解析に関する研究	
丸本一弘	京都大学	2017～現在	ESR 法を用いた有機発光電気化学セルの 動作機構解明に関する研究	
丸本一弘	広島大学	2016～現在	ESR 法を用いた有機太陽電池の劣化機構 に関する研究	
丸本一弘	東芝エネルギーシステ ムズ株式会社	2019～現在	ペロブスカイト太陽電池の研究	
丸本一弘	京都大学	2016～現在	ESR 法を用いたペロブスカイト太陽電池 の電荷状態に関する研究	
丸本一弘	九州大学	2021～現在	ESR 法を用いた有機発光電気化学セルの 動作機構解明に関する研究	
羽田真毅	東京工業大学 (腰原伸也教授)	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 (松尾二郎准教授)	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 (恩田健教授)	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 (仁科勇太研究教授)	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 (齊藤尚平准教授)	2016～現在	FLAP の構造ダイナミクス計測	

羽田真毅	東京大学 (加藤隆史教授)	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 (林靖彦教授・鈴木弘朗助教)	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 (前田理教授)	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 (坂本雅典准教授)	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 (R.J.Dwayne Miller 教授)	2018～現在	時間分解電子線回折法を用いたスピncrossオーバー物質の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	University of Surrey (S. Ravi P. Silva 教授)	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 (Roman Bertoni 准教授)	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	
山本洋平	物質・材料研究機構	2012～現在	ペプチド固相合成と自己組織化	
山本洋平	物質・材料研究機構	2014～現在	高分子マイクロディスクアレイ	
山本洋平	九州大学	2014～現在	π 共役デンドリマーの自己組織化	
山本洋平	大阪大学	2016～現在	ドナーアクセプター分子の集合化	
山本洋平	産業技術総合研究所	2015～現在	高分子マイクロ球体のフェムト秒分光	
山本洋平	産業技術総合研究所	2018～現在	フォトクロミック分子の応用	
山本洋平	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	キラルシクロファンの結晶化	
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	
山岸 洋	産業技術総合研究所	2022～現在	液滴レーザーの外場応答	
山岸 洋	京都大学	2023～現在	有機光共振器のバイオ応用	
山岸 洋	神奈川大学	2023～現在	低しきい値有機レーザーの開発	
山岸 洋	京都大学	2023～現在	有機材料の赤外線応答の測定	
山岸 洋	University of Malaga (スペイン)	2023～現在	分子振動の計算	
櫛田 創	京都大学	2022～現在	TADF 分子の光機能	
櫛田 創	University of Heidelberg (ドイツ)	2023～現在	有機半導体ゲルのデバイス化	
櫛田 創	University of Strasbourg (フランス)	2023～現在	光物質強結合	
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	
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	
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	
桑原純平	茨城大学大学院 理工学研究科	2022～現在	含フッ素ポリイミドの開発に関する研究	
武安光太郎	九州大学	2023～現在	CO ₂ -アルコール転換反応触媒の研究	
武安光太郎	本田技研工業株式会社	2024～現在	CO ₂ からのエタノール、酢酸合成に関する研究	
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	

センター内連携				
守友 浩	伊藤良一	2022～	エネルギーハーベスト	
柳原英人	磯部高範	2017～	次世代高性能軟磁性材料探索用磁化測定装置開発	
丸本一弘		2022～現在	分子磁性体のスピン状態に関する研究	
近藤剛弘		2023～現在	金属酸化物材料における電子状態の解析	
羽田真毅		2023～現在	相転移の高速ダイナミクスに関する研究	
梅田享英	蓮沼隆、櫻井岳暁	2023 年度	次世代シリコン LSI 用の 2 次元チャネル材料の研究	
奥村宏典 岩室憲幸		2023～現在	Ga ₂ O ₃ 素子の特性評価	
奥村宏典 武安光太郎		2023～現在	Smart lens の作製	
笹森貴裕	丸本一弘	2021～	ペロブスカイト太陽電池の研究	
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	
西堀英治	山本洋平	2023～現在	デンドリマーの粉末構造解析	
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	
丸本一弘 神原貴樹 桑原純平		2017～現在	ESR 法を用いた有機太陽電池の電荷状態に関する研究	
丸本一弘 所 裕子		2022～現在	ESR 法を用いた金属錯体のスピン状態に関する研究	
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	
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	
山岸 洋	山本洋平 西堀英治	2023～現在	分子結晶の構造解析	
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	
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	
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	
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	

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
二瓶雅之	Maximilian Kilic Seydi・短期研修生・博士課程 2 年	Germany	2023.9.15 ～ 2023.10.18	
二瓶雅之	Rene Lucka・短期研修生・博士課程 2 年	Germany	2023.9.15 ～ 2023.10.18	
志賀拓也	Kieran Jones・博士研究員・Post-doctoral Research fellow	Australia	2023.12.15 ～ 2024.1.31	
辻村清也	Abdullatief Zuhdy	インドネシア	2023.10.1～2023.12.15	
櫻井岳暁 (物理工学域)	Enezhan Dovranova (外国人受託研究員)	トルクメニスタン (オグズハン工科大学)	2023.10～2023.12	
櫻井岳暁 (物理工学域)	KURNIA ROBBY (特別聴講学生)	インドネシア (バンドン工科大学)	2023.10～2023.12	
岡田 晋	Nadia Sultana (外国人研究生)	バングラディシュ	2023.10～2024.3	
近藤剛弘 (物質工学域)	李 进宇	中国	2023.4～2024.3	
丸本一弘 (物質工学域)	Joan Rafols Ribe (外国人博士研究員)	スウェーデン	2024.3～2024.3	

丸本一弘 (物質工学域)	張 旭波 (外国人研究生)	中国	2022.4～2024.3	
丸本一弘 (物質工学域)	楊 彦秋 (外国人研究員)	中国	2021.10～2024.3	
山本洋平	日野翔午, B2	日本	2023.5～2024.2	先導的研究 プログラム
山本洋平	Xinyue Sun・華東師範大 学・M2	中国	2023.10～2023.12	Campus Asia 6プログラム
山本洋平	高 秦堯 (外国人研究生)	中国	2023.10～2024.3	
中村貴志 (化学域)	Nadiia Varzhel (外国人研究生)		2022.10～2023.4	
中村貴志 (化学域)	Sara Machleit (特別研究学生)		2023.10～2024.2	

4.5 受賞

受賞者	賞	受賞理由	受賞年月日	備考
田中大暁	電気学会全国大会優秀論文 発表賞	数 MHz の交流磁化過程測定装置の開 発	2024.3.15	
辻村清也	電気化学会 学術賞	「生体触媒電極反応の新展開」に関す る顕著な業績をあげた	2024.3.15	
青貫 翔	筑波大学学生表彰	優れた研究業績	2024.3.25	
青貫 翔	日本太陽エネルギー学会 2023 年度若手研究発表会 講演奨励賞	イオン注入法による n-BaSi ₂ /p-Si ヘテ ロ接合型太陽電池の作製と動作実証	2023.7.28	
梶原君円	第 31 回 電気学会東京支部 茨城支所研究発表会 オー ラルセッションの部優秀発 表賞	熱電変換応用に向けた AgBa ₂ Si ₃ の第 一原理計算	2023.12.2	
安田智弘	PF-UA 学生論文賞	放射光を利用した卓越した研究成果	2024.3.5	
旗手 蒼	SAT テクノロジーショーケ ース 2024 ベスト・アイデア 賞	Cu 添加 Mn ₄ N の Cu 磁気モーメントの 反転と磁化補償の検討	2024.1.25	
益子尚希, Cheuk Kai Gary Kwok, Melina Kristen, Roland Scheer, 石塚尚吾, 西永慈郎, 櫻井岳暁	講演奨励賞	2023 年度 応用物理学会多元化合物・ 太陽電池研究会年末講演会にて優れ た発表を行った。	2023.12.1	

赤木慎太郎	Best Poster Presentation Prize at YOUNG MULTIS 2023 Multiscale Phenomena in Condensed Matter, conference for young researchers 2023	Spin-Flop Transition in a One-Dimensional Nickel-Octacyanidotungstate Magnet	2023.7.5	
Junhao Wang	Poster prizes at ICMM 2023	Holmium(III) single-molecule magnets showing optical thermometry	2023.9.14	
野沢公暉	数理物質科学研究群長賞	研究業績優秀のため	2024.3.25	
前田真太郎	数理物質科学研究群長賞	研究業績優秀のため	2024.3.25	
Seo Jisol	理工学群応用理工学類学修優秀賞	卒業研究発表優秀のため	2024.3.25	
江藤 葉	理工学群応用理工学類学修優秀賞	卒業研究発表優秀のため	2024.3.25	
伊藤玲音	電気化学会第 91 回大会 優秀学生講演賞	学会発表優秀のため	2024.3.16	
野沢公暉	応用物理学会シリコン系半導体エレクトロニクス若手奨励賞 b	研究業績優秀のため	2024.3.22	
野沢公暉	応用物理学会秋季学術講演会 講演奨励賞	学会発表優秀のため	2023.11.10	
居倉功汰	半導体材料・デバイスフォーラム口頭発表最優秀賞	学会発表優秀のため	2023.12.9	
前田真太郎	半導体材料・デバイスフォーラム ポスター発表優秀賞	学会発表優秀のため	2023.3.11	
居倉功汰	第 6 回結晶工学×ISYSE 合同研究会 講演奨励賞	学会発表優秀のため	2023.12.13	
石山隆光	薄膜材料デバイス研究会 Student Award	学会発表優秀のため	2023.11.9	
西田竹志	薄膜材料デバイス研究会 Best Paper Award	学会発表優秀のため	2023.11.9	
野沢公暉	電子材料シンポジウム EMS 賞	学会発表優秀のため	2023.10.13	

前田真太郎	SSDM Young Researcher Award	学会発表優秀のため	2023.9.27	
西田竹志	日本太陽エネルギー学会論文賞	論文内容優秀のため	2023.5.29	
都甲 薫	矢崎奨励賞	研究業績優秀のため	2023.4.1	
正田浩一郎	Sigma-Aldrich Rising Star Award	大学院博士課程における顕著な研究業績	2024.3.22	
Linghui Li	筑波大学 校友会 江崎賞	優秀な学業業績を上げたため	2024.3.25	指導学生
野口夏未	Best Thesis Award とスカラシップ	優秀な学業業績を上げたため	2024.3.25	指導学生
渡邊範陳	数理物質科学研究群長賞	優秀な学業業績を上げたため	2024.3.25	指導学生
竹下幸佑	優秀賞	優秀な学業業績を上げたため	2024.3.25	指導学生
竹山日南子	優秀賞	優秀な学業業績を上げたため	2024.3.25	指導学生
Natsumi Noguchi	JVSS Student Award	Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 において優れた講演を行った	2023.12.8	指導学生
Linghui Li	SACSEM 9th Best Student Presentation Award	The 9th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials において優れた講演を行った	2023.11.21	指導学生
Linghui Li	Student presentation award	2022 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science において優れた講演を行った	2023.5.20	指導学生
Hikari Yoshioka	Student presentation award	2022 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science において優れた講演を行った	2023.5.20	指導学生
林 美吹	Quantum Crystallography Prize	Temperature dependence Quantum crystallography of amino acids, taurine and L-alanine	2023.8.29	
林 美吹	ポスター賞	日本結晶学会	2023.10.28	
塩川凜人	修士論文発表優秀賞	発表題目：「有機トランジスタメモリの電荷値状態のオペランド ESR 観測と動作機構の解明」	2024.03.25	

王 佳曦	筑波大学フェローシップ創設事業	研究題目：「有機電気化学トランジスタ構造を用いた高分子太陽電池材料の電荷蓄積状態と分子配向の ESR 研究」	2023.4.28	
陳 奕舟	科学技術振興機構 次世代研究者挑戦的研究プログラム	研究題目：「ESR 分光法による RP スズペロブスカイト太陽電池の動作機構解明と性能向上」	2023.4.28	
佐藤 睦	科学技術振興機構 次世代研究者挑戦的研究プログラム	研究題目：「非フラーレンアクセプタを用いた高効率有機薄膜太陽電池の劣化解析」	2023.4.28	
羽田真毅	山崎貞一賞	超高速動的構造の開拓的研究	2024.2.28	
岩崎ゆい	筑波大学学生表彰（学長表彰）	優秀な研究成果	2023.3.25	
山岸 洋	第 47 回 2023 年レーザー学会奨励賞	光捕集デンドリマーを用いた単結晶レーザー	2023.6.13	
Shunya Aoyagi (M1)	China-Japan International Symposium on Photonic Materials Student Poster Award	Development of Helical Ring Resonators with π -Conjugated Polymers	2023.8.1	
野口俊一郎 (B4)	有機コヒーレントフォトンクス研究会学生講演賞	共役ポリマーの共集合によるパッチ状コロイド粒子の自発形成と経時モニタリング	2023.9.30	
中山颯大 (M2)	有機コヒーレントフォトンクス研究会学生講演賞	キラルポリマー末端基及び分子量がもたらす異方的なキラル構造の発現条件	2023.9.30	
Kentaro Maejima (M2)	SACSEM 9th Best Student Presentation Award	Photo-responsive ultrafast water vapor release from porous molecular crystal for space humidification and actuation of plain film	2023.11.21	
Suharman (D3)	SACSEM 9th Best Student Presentation Award	Poly(lactic acid) Stereocomplex Microspheres as Thermally Tolerant Optical Resonators	2023.11.21	
山岸 洋	筑波大学 Best Faculty Member 2023		2024.2.16	
武安光太郎	TCI ベンチャーシーズアワード	低価格・高耐久な白金フリー燃料電池触媒	2024.1.26	
林田健志	第 50 回炭素材料学会 学生優秀発表賞	窒素ドーパカーボン燃料電池電極触媒におけるピリジン型窒素の役目	2023.11.29	
高柳駿斗	第 33 回基礎有機化学討論会ポスター賞	水中でアニオンを選択的に認識するアミドシクロデキストリン誘導体	2023.9.14	
川本優也	第 13 回サブウェイセミナー優秀ポスター賞	動的共有結合を利用したピリジルベンゾオキサゾール環状多量体の合成とその非対称変換	2023.10.14	

4.6 学会活動・各種委員など

氏名	役職など	組織	任期	備考
守友 浩	茨城県中性子ビームライン 運営委員	茨城県	2020～2023	
二瓶雅之	企画委員	錯体化学会	2023～	
柳原英人	国際学会開催担当理事	日本磁気学会	2023.6.1～ 2025.5.31	
辻村清也	電気化学会 理事	電気化学会	2024.3～現在	
辻村清也	電気化学会関東支部 事務 局長	電気化学会	2024.2～現在	
辻村清也	電気化学会関東支部監事	電気化学会	2022.2～2024.2	
辻村清也	電気化学会 代議員	電気化学会	2022.2～2024.3	
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	2019.2～現在	
辻村清也	生物工学研究会 副主査、 運営委員	電気化学会	2021.2～現在	
辻村清也	評議員	日本ポーログラフ学会	2005.1～現在	
辻村清也	理事	日本ポーログラフ学会	2022.2～現在	
辻村清也	客員研究員	産業技術総合研究所	2017.4～現在	
辻村清也	シンポジウムオーガナイザ ー	日本 MRS	2018.4～現在	
末益 崇	専門研究員（工学）	日本学術振興会学術システム 研究センター	2022.4.1～現在	
末益 崇	プログラム委員	応用物理学会	2015.1.1～現在	
櫻井岳暁	幹事	応用物理学会多元系化合物・太 陽電池研究会	2013.4～現在	
櫻井岳暁	副委員長	応用物理学会多元系化合物・太 陽電池研究会	2019.4～現在	
櫻井岳暁	チュートリアル担当委員	35th International Conference on Photovoltaic Science and Engineering (PVSEC-35)	2023.9～現在	
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	2022.4～現在	

所 裕子	理事	日本物理学会	2022.4～2023.3	
所 裕子	男女共同参画推進委員	日本物理学会	2021.4～現在	
所 裕子	Division I・正委員	国際純正応用化学連合 (IUPAC)	2018.1～2023.12	
所 裕子	連携会員	日本学術会議	2017.10～現在	
所 裕子	委員長	日本学術会議 IUPAC 分科会	2020.10～現在	
所 裕子	委員	日本学術会議 物理化学・生物物理化学分科会	2020.10～現在	
所 裕子	委員	日本学術会議 無機化学分科会	2014.10～現在	
所 裕子	委員	日本学術会議 物理学委員会物性物理学・一般物理学分科会	2020.10～現在	
都甲 薫	幹事	薄膜・表面物理分科会	2024.2～現在	
都甲 薫	機関誌企画・編集委員	応用物理学会	2023.4～現在	
都甲 薫	論文総務	電子材料シンポジウム	2023.4～現在	
都甲 薫	Area Chair	SSDM	2022.11～現在	
都甲 薫	組織委員	薄膜材料デバイス研究会	2021.12～現在	
都甲 薫	Editorial Board Member	Scientific Reports	2021.11～現在	
岩室憲幸	電気学会論文委員会幹事	電気学会電子デバイス技術委員会	2022.2～2024.3	
岩室憲幸	電子・情報・し捨て身部門編集委員	電気学会	2022.2～2024.3	
岩室憲幸	パワー半導体国際学会 ISPSD2024 論文委員会委員	パワー半導体国際学会 ISPSD2024 組織委員会	2023.10～2024.6	
岩室憲幸	半導体分野将来基金委員	応用物理学会	2023.10～2024.9	
矢野裕司	International Steering Committee Member	ICSCRM	2022.9～現在	
矢野裕司	Technical Program Committee Member	ICSCRM2023	2022.10～2023.10	
矢野裕司	Technical Program Committee Member	APWS2024	2023.10～現在	
矢野裕司	JJAP Special Issues Editors	SSDM2023 Program Committee	2022.10～2024.3	

矢野裕司	JJAP Special Issues Editors	SSDM2024 Program Committee	2023.10～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	2020.4～現在	
矢野裕司	代議員	応用物理学会	2024.2～現在	
矢野裕司	委員	TIA パワーエレクトロニクス MG	2019.4～2023.9	
矢野裕司	グループリーダー	SiC アライアンス 技術・普及ワーキンググループ	2023.4～現在	
磯部高範	幹事	電気学会半導体電力変換技術委員会	2019.6～現在	
磯部高範	幹事補佐	電気学会自動車技術委員会	2023.9～現在	
磯部高範	幹事	応用物理学会先進パワー半導体分科会	2019.4～現在	
磯部高範	Chair	IEEE Tokyo-Japan Joint Sections Industry Applications Society Chapter	2024.1～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 実行委員会	2023.3～現在	
蓮沼 隆	幹事	シリコンテクノロジー分科会	2012.4～現在	
蓮沼 隆	プログラム委員	電子デバイス界面テクノロジー研究会	2006.4～現在	
蓮沼 隆	論文委員	マイクロプロセス・ナノテクノロジー国際学会	2010.4～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	
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	2023.9	
羽田真毅	特定准教授	東京工業大学	2024. 3	

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	2017.5～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	2022.4～2023.3	
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	2022.4～2023.3	
磯部高範	幹事	電気学会半導体電力変換技術 委員会	2019.6～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	2021.9～2022.12	
磯部高範	1 号委員	電気学会自動車技術委員会	2017.4～2023.3	
磯部高範	幹事	応用物理学会先進パワー半導 体分科会	2019.4～現在	
磯部高範	Secretary and Treasurer	IEEE Tokyo-Japan Joint Sections Industry Applications Society Chapter	2020.1～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	2021.4～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	2020.4～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	2022.9～現在	
矢野裕司	JJAP Special Issues Editors	SSDM 2022 Program Committee	2022.1～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	2022.7～2023.3	

近藤剛弘	The 10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10) プログラム委員会副委員長	日本表面真空学会	2022.9~現在	
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	2022.6~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	2014.4~現在	
近藤剛弘	フェロー	日本表面真空学会	2022.5~現在	
近藤剛弘	出版委員	日本表面真空学会	2018.5~現在	
近藤剛弘	広報・会員増強委員	日本表面真空学会	2018.5~現在	
近藤剛弘	教育委員	日本表面真空学会	2018.5~現在	
近藤剛弘	関東支部幹事	日本表面真空学会	2019.5~現在	
近藤剛弘	Topical Editor	Molecules, MDPI	2020.10~2023.5	
近藤剛弘	36th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2023) Program Committee Members	日本応用物理学会	2023.4~2023.12	
石塚智也	錯体化学会第73回討論会実行委員	錯体化学会	2023.4~2023.10	
西堀英治	客員研究員	理化学研究所	2014.5~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	2012.4~現在	
西堀英治	会長	SPring-8 ユーザー協同体	2022.4~2024.3	
西堀英治	校長	SPring-8 秋の学校	2022.4~2024.3	
西堀英治	評議員	放射光学会	2023.10~2025.9	
上殿明良	委員	応用物理学会 半導体の結晶成長と加工および評価に関する産学連携委員会	無し	
丸本一弘	代議員	電子スピンスサイエンス学会	2024.02.~2026	
丸本一弘	International Advisory Board	International Conference on “Recent Trends and Innovations in Applied Sciences for Sustainable development of Environment (RTIAS-24)	2023.12~2024.1	

丸本一弘	12th Asia-Pacific EPR/ESR Society (APES) Symposium, Organizing Committee	Asia-Pacific EPR/ESR Society (APES)	2024.1 ～現在	
丸本一弘	Special issue in Physica Status Solidi (a) for Nano-Molecular Electronics (ICNME2022), Guest Editors	Physica Status Solidi (a) for Nano-Molecular Electronics	2022.5 ～現在	
丸本一弘	応用物理学会 プログラム編集委員	応用物理学会	2022.03 ～現在	
丸本一弘	Organizing Committee Members	2022 International Conference on Nano Molecular Electronics (ICNME2022)	2022.01 ～現在	
丸本一弘	学識委員 (学識会員)	フィルム型太陽電池研究コンソーシアム	2020.10 ～現在	
丸本一弘	Editorial Board Member	Scientific Reports	2017.02 ～現在	
丸本一弘	世話人	フロンティア太陽電池セミナー	2016.11 ～現在	
丸本一弘	協力メンバー	有機太陽電池研究コンソーシアム	2013.03 ～現在	
羽田真毅	特定准教授	東京工業大学	2023.4.1 ～ 2024.3.31	
山本洋平	客員研究員	物質・材料研究機構	2011～ 現在	
山本洋平	客員研究員	産業技術総合研究所	2013～ 現在	
山本洋平	奨学生選考委員	藤井国際奨学財団	2016～ 現在	
山本洋平	関東支部常任幹事	高分子学会	2018～ 現在	
山本洋平	関東支部代議員	日本化学会	2019～ 現在	
山本洋平	12.3 プログラム編集委員	応用物理学会	2019～ 現在	
山本洋平	トータルバイオミメティクス研究会企画幹事	応用物理学会	2020～ 現在	
山岸 洋	Section Editor	Optik, Elsevier	2023～2025	
中村貴志	実行委員	錯体化学会第 73 回討論会	2022.10 ～ 2023.9	
中村貴志	Organizing Committee Member	International Symposium on Main-group Element Chemistry (ISMEC-2024)	2023.6～2024.5	
中村貴志	実行委員	第 18 回バイオ化学関連シンポジウム	2023.9 ～ 2024.9	
鍋島達弥	常任理事	基礎有機化学会	2001.9 ～現在	
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	

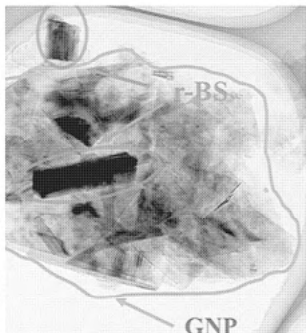
4.7 新聞報道・特記事項他

日 付	新聞・雑誌名	報道内容	備考
2023.5.11	日経新聞	血糖値、指先大チップで気軽に測定 筑波大学が開発 (辻村清也)	
2023.7.24	Yahoo ニュース	クリーンエネルギーをテーマにシンポジウム (辻村清也)	
2023.7.31	東京新聞	どき時サイエンス 15 バイオの力で発電する (辻村清也)	
2024.3.6	Nature Communications	Most read Nature Communications articles (top 25 article) in chemistry and materials in 2023 に選出 (所 裕子)	
2023.7.3	PC watch	800℃環境でも動作する半導体、筑波大が開発 https://pc.watch.impress.co.jp/docs/news/1513288.html (奥村宏典)	Web 版
2023.7.3	fabcross	800℃を超える高温下でも利用可能な、半導体素子を開発 筑波大学 https://engineer.fabcross.jp/archieve/230703_tukubauniv.html (奥村宏典)	Web 版
2023.7.4	EE Times Japan	半導体素子、800℃を超える環境でも安定に動作 https://eetimes.itmedia.co.jp/ee/articles/2307/04/news042.html (奥村宏典)	Web 版
2023.9.11	応用物理学会注目講演プレスリリース	サファイア半導体を実現か!? 酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃) の電気伝導に世界で初めて成功 https://www.jsap.or.jp/docs/pressrelease/JSAP-2023autumn-chumoku-11.pdf (奥村宏典)	Web 版
2023.10.16	日刊工業新聞	筑波大、サファイアの電気伝導に室温で成功 半導体デバイスに期待 https://www.nikkan.co.jp/articles/view/689062 (奥村宏典)	Web 版
2023.10.17	ニュースイッチ	“究極”のパワー半導体実現へ、筑波大がサファイアの電気伝導に室温で成功 https://newsswitch.jp/p/38885 (奥村宏典)	Web 版
2023.7.13	日本経済新聞	筑波大、「グリーン水素」製造の新触媒 貴金属不要に https://www.nikkei.com/article/DGXZQOUC132U20T10C23A7000000/ (近藤剛弘)	①
2023.10.1	日経サイエンス	グリーン水素を安価に合成 (近藤剛弘)	②
2024.2.13	マイナビニュース	常温・常圧かつ電気のみで水素生成が可能な二次元物質、東工大などが確認 https://news.mynavi.jp/techplus/article/20240213-2882469/ (近藤剛弘)	Web 版のみ
2023.6.2	TSUKUBA JOURNAL	有機 EL より低コストな発光電気化学セルの動作メカニズムを解明 (丸本一弘)	③
2023.6.2	Research News	Operation Mechanism of Light-Emitting Electrochemical Cells: A Cheaper Alternative to Organic Light-Emitting Diodes Operation Mechanism of Light-Emitting Electrochemical Cells: A Cheaper Alternative to Organic Light-Emitting Diodes Research News - University of Tsukuba (丸本一弘)	Web 版のみ

2023.7.28	TSUKUBA JOURNAL	TSUKUBA FRONTIER #042: 分子を集積して材料の機能を最大限に引き出す (山本洋平)	Web 版のみ
2024.2.16	TSUKUBA JOURNAL	ケラチンマイクロ球体ゲルによる発毛・育毛効果をマウスで実証 (山本洋平)	Web 版のみ
2024.2.16	日本の研究.com	ケラチンマイクロ球体ゲルによる発毛・育毛効果をマウスで実証 (山本洋平)	Web 版のみ
2024.2.28	EurekAlert! (AAAS)	Effect of keratin microsphere gel on hair growth in mice (山本洋平)	Web 版のみ
2024.3.11	JST Science Portal	ケラチンの球体ゲルで発毛・育毛 産後の抜け毛対策にも活路 筑波大 (山本洋平)	Web 版のみ
2024.3.11	Yahoo news	ケラチンの球体ゲルで発毛・育毛 産後の抜け毛対策にも活路 筑波大 (山本洋平)	Web 版のみ
2024.2.28	日刊工業新聞	TCI ベンチャーアワード シーズ部門優秀賞受賞 (武安光太郎)	④
2023.8.14	Inorganic Chemistry	Supplementary Cover へ掲載: 大環状錯体の複数の内部配位サイト間の位置選択的配位子架橋とその立体構造制御 (中村貴志)	⑤

①近藤剛弘

「グリーン水素」の新触媒



硫化ホウ素とグラフェンナノプレートを複
合化した触媒を開発した―筑波大学提供

筑波大学の近藤剛弘教授らは、水を電気分解して水素をつくる際に利用する新触媒を開発した。安価なホウ素や硫黄を主成分とし、従来のように貴金属を使わなくても機能を高めることに成功した。原材料費は数百分の1に抑えられる利点を生かし、実用化を目指す。

水を再生可能エネルギー由来の電力で分解して得られる「グリーン水素」は脱炭素化に向けて需要が増している。研究グループによると、グリーン水素を

つくる触媒は主にイリジウムやルテニウムなどの貴金属が使われている。普及を目指すには安価な材料で代替することが不可欠とされている。

研究グループは硫化ホウ素とシート状の構造をした「グラフエナノプレート」という炭素材を複合化した触媒を開発した。水を電気分解して酸素と水素を発生させる「アルカリ水電解」の反応に適用したところ、従来の触媒を上回る性能を示した。耐久性も十分あることを確認し、企業との連携も探る。

ニッケルや鉄といった安価な素材を触媒に使う事例もあるが、新触媒はより少ない量で反応を促進できる可能性がある。今後、反応メカニズムを分析して高効率化を目指す。

硫化ホウ素を高温高圧で合成している点が実用化で課題になるとみている。硫黄とホウ素を約5万気圧の圧力でセ氏1500度に加熱し、急冷してつくることから特殊な装置が必要になるなど作製コストがかさむ。投入エネルギーを低減する合成方法を開発するなど実用化に向けて、企業との連携も探る。

②近藤剛弘

化学

グリーン水素を安価に合成

水を電気分解する触媒を貴金属を使わずに実現した

筑波大学の近藤剛弘教授らは水を電気分解して水素をつくる際に利用する新触媒を開発した。安価なホウ素や硫

黄を主成分とし、従来のような貴金属を使わなくても機能を高めることに成功した。原材料費を数百分の1に抑え

られる利点を生かし、実用化を目指す。

水を再生可能エネルギー由来の電力で分解して得られる「グリーン水素」は、脱炭素化に向けて需要が増している。研究グループによると、グリーン水素をつくる触媒は主にイリジウムやルテニウムなどの貴金属が使われている。普及を目指すには安価な材料で代替することが不可欠とされる。研究グループは硫化ホウ

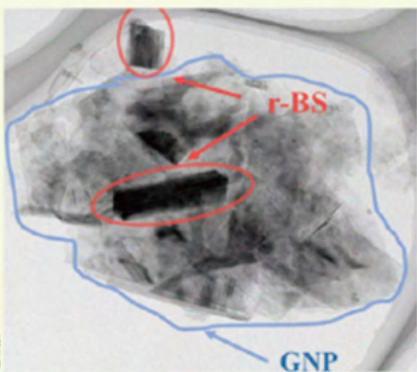


図1-15

硫化ホウ素（r-BS）とグラフェンナノプレート（GNP）を組み合わせた触媒を開発した。

素と「グラフェンナノプレート」というシート状構造の炭素材を複合化した触媒を開発した。水を電気分解して酸素と水素を発生させる「アルカリ水電解」の反応に適用したところ、従来の触媒を上回る性能を示した。耐久性も十分あることを確かめた。

ニッケルや鉄といった安価な素材を触媒に使う事例もあるが、新触媒はより少ない量で反応を促進できる可能性がある。今後、反応メカニズムを分析して高効率化を目指す。

硫化ホウ素を高温高压で合成している点が実用化で課題になるとみている。硫黄とホウ素を約5万気圧の圧力で1500℃に加熱し、急冷してつくことから特殊な装置が必要になるなど作製コストがかさむ。投入エネルギーを低減する合成方法を開発するなど、実用化に向けて企業との連携も探る。NBS（日本経済新聞サイエンスチーム・土屋丈太）

有機 EL より低コストな発光電気化学セルの動作メカニズムを解明

次世代の省エネ発光素子として注目されている発光電気化学セルの動作メカニズムを、電子スピン共鳴法を用いて解析しました。有機発光材料への正孔と電子の注入の進行と輝度の上昇が相関していることから、注入された電荷が発光層上に分布していることが動作メカニズムとして支持されました。

発光電気化学セル（LEC）は有機性発光素子の一つです。有機発光ダイオード（有機 EL）と比べて構造が簡単で柔軟性にも富むことから、印刷技術を活用するなど低コストでの製造が可能です。また、有機 EL より低い電圧で駆動できることなども利点で、次世代の省エネ発光素子として注目されています。しかし、その動作メカニズムが微視的なレベルでは未解明のままで、このことが実用化に向けた研究の障壁となっていました。

本研究では、代表的な有機発光材料のスーパーイエローを用いた LEC について調べました。電子スピン共鳴（ESR）法を用い、LEC が動作している状態で電荷のスピン状態を観察したところ、LEC に加える電圧が高くなるにつれて発光も ESR も増えることが分かりました。さらに、観測した信号の理論解析から、ESR の増加の起源は、スーパーイエローに電気化学的にドーブ（注入）された正孔と電子であることを突き止めました。また、ドーピングの進行が輝度の上昇と相関していることから、電気化学的にドーブされた電荷が発光層上に分布していることが動作メカニズムとして示唆されました。

本研究チームの開発した手法により、発光電気化学セルの動作機構について、これまでにない分子レベルの情報を提供することが可能となりました。その情報を基にすることで、低コストでより環境負荷の少ない発光素子の製品開発が効率良く進むことが期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系／エネルギー物質科学研究センター

丸本 一弘 教授

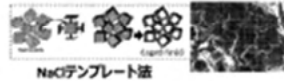
TCI-VENTURE AWARD 2023 第4回 TCIベンチャーアワード

低価格・高耐久な白金フリー燃料電池触媒

IoT機器や輸送機器の電源として、放電容量が大きく、グリーン水素による稼働が可能な水素燃料電池の利便性が期待されている。現行の燃料電池では白金系触媒が使われており、劣化の克服が課題となっている。さらに、白金の供給量は限られており、今後、需要の逼迫が見込まれる。私たちは最近、メタルフリーとして世界最高レベルの活性を持つ燃料電池電極用触媒を開発した。当

窒素ドーパカーボンの性能を上げるために

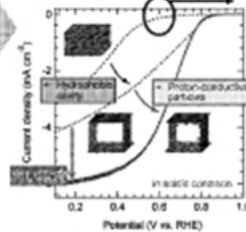
水をはじく疎水構造（電圧向上）



プロトン運ぶ粒子（電流向上）

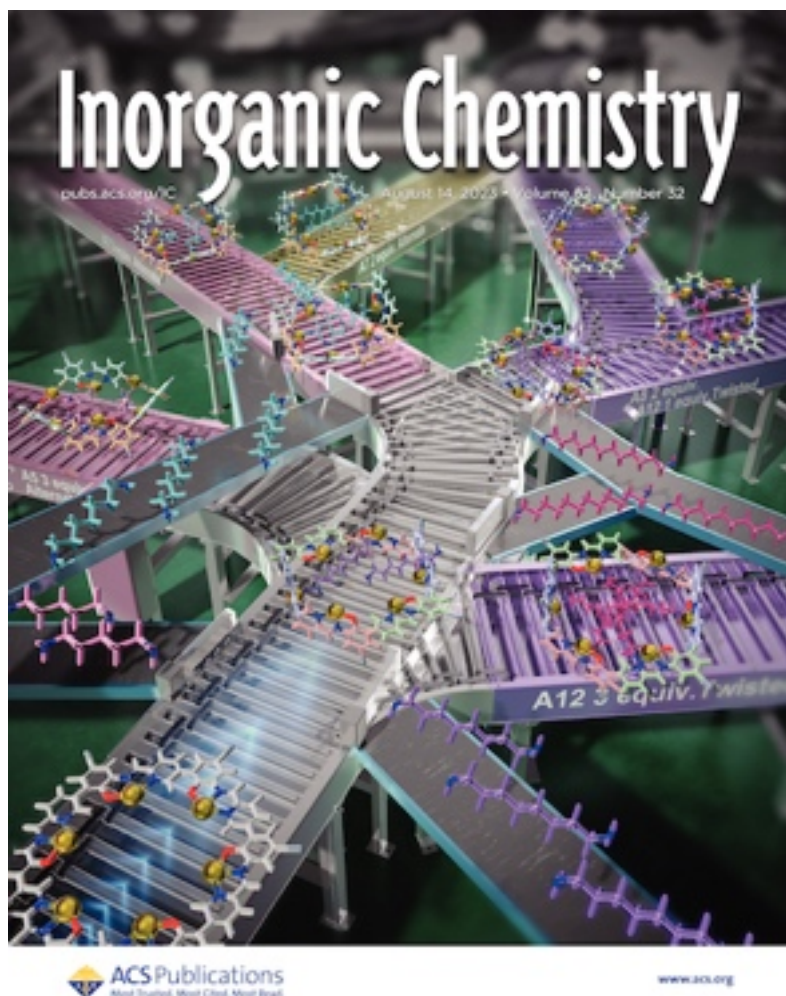


白金フリー触媒として
世界最高レベルの性能



該触媒の耐久性は白金系触媒を上回っており、簡単に合成できる利点もある。当該触媒およびその触媒を搭載した電極の販売の事業化を目指す。

⑤中村貴志



2023 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)



2023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/>