



2024年報

TREMS

Annual Report

2024

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science

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。

2024 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機構長を務める「有機無機スピンサイエンス研究機構」が立ち上がったことです。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。また、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」については、2024年度の概算要求で採択された高等研究院に関連し、新たにR3センター「ホウ化水素研究センター」が立ち上がります。「ゼロ CO2 エミッション機能性材料開発研究センター」は令和7年度中にこのセンターに包含される形になるようです。今後の益々の研究の発展を祈願します。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。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～2026年度の予定で新たに開始されました。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	60
(4) マテリアル分子設計部門	75
(5) サブナノ領域評価部門	95
(6) 基礎融合グループ部門	116
4.2 競争的資金獲得状況	143
4.3 共同研究	151
4.4 研究生等の受入れ	160
4.5 受賞	160
4.6 学会活動・各種委員等	165
4.7 新聞報道・特記事項他	170

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、筑波大学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		筑波大ブ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A1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
2024年	5月	1日	客員教員1名を新たに採用
2025年	2月	1日	客員教員1名を新たに採用
2025年	4月	1日	客員教員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)
辻村清也	教授	(数理物質系、物質工学域)
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、理工工学域、部門長)
櫻井岳暁	教授	(数理物質系、理工工学域)
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、理工工学域)
都甲 薫	准教授	(数理物質系、理工工学域)

電気エネルギー制御部門

岩室憲幸	教授	(数理物質系、理工工学域、部門長)
三俣千春	教授	(数理物質系、理工工学域)
磯部高範	准教授	(数理物質系、理工工学域)
蓮沼 隆	准教授	(数理物質系、理工工学域)
矢野裕司	准教授	(数理物質系、理工工学域)
奥村宏典	助教	(数理物質系、理工工学域)

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)
久保 敦	講師	(数理物質系、物理学域)
中村貴志	助教	(数理物質系、化学域)
山岸 洋	助教	(数理物質系、物質工学域)

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)
菅又 功	准教授	(数理物質系、化学域)
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	(東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ株式会社)
客員研究員	高谷 光	客員教授	(帝京科学大学)
	新井正男		(物質・材料研究機構)
特令教授	鍋島達弥		
事務職員	太田啓一		(主任)
	福島里枝		(事務補佐員) 2024. 4. 1 ~ 2024. 9. 30
	森下由美子		(事務補佐員) 2024. 10. 1 ~

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

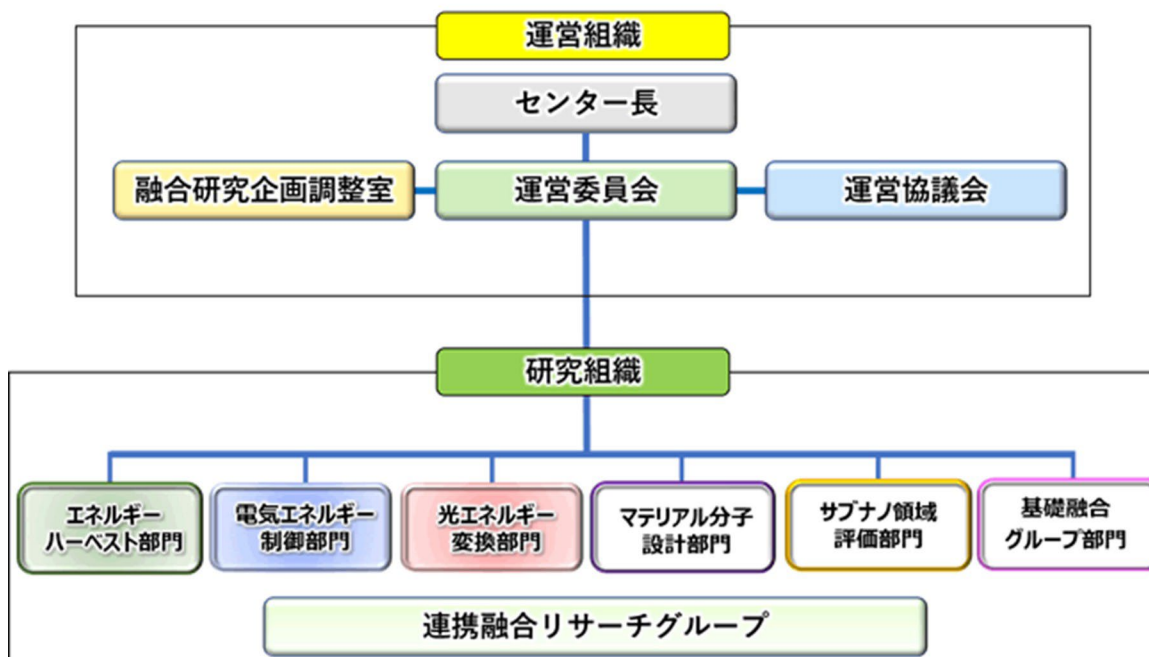
西堀英治 (センター長、部門長)	守友 浩 (部門長)
末益 崇 (部門長)	岩室憲幸 (部門長、融合研究企画調整室長)
笹森貴裕 (部門長)	山本洋平 (部門長)
初貝安弘 (数理物質系長)	吉田郵司 (産業技術総合研究所)
高田和典 (物質・材料研究機構)	

2.3 学内委員等

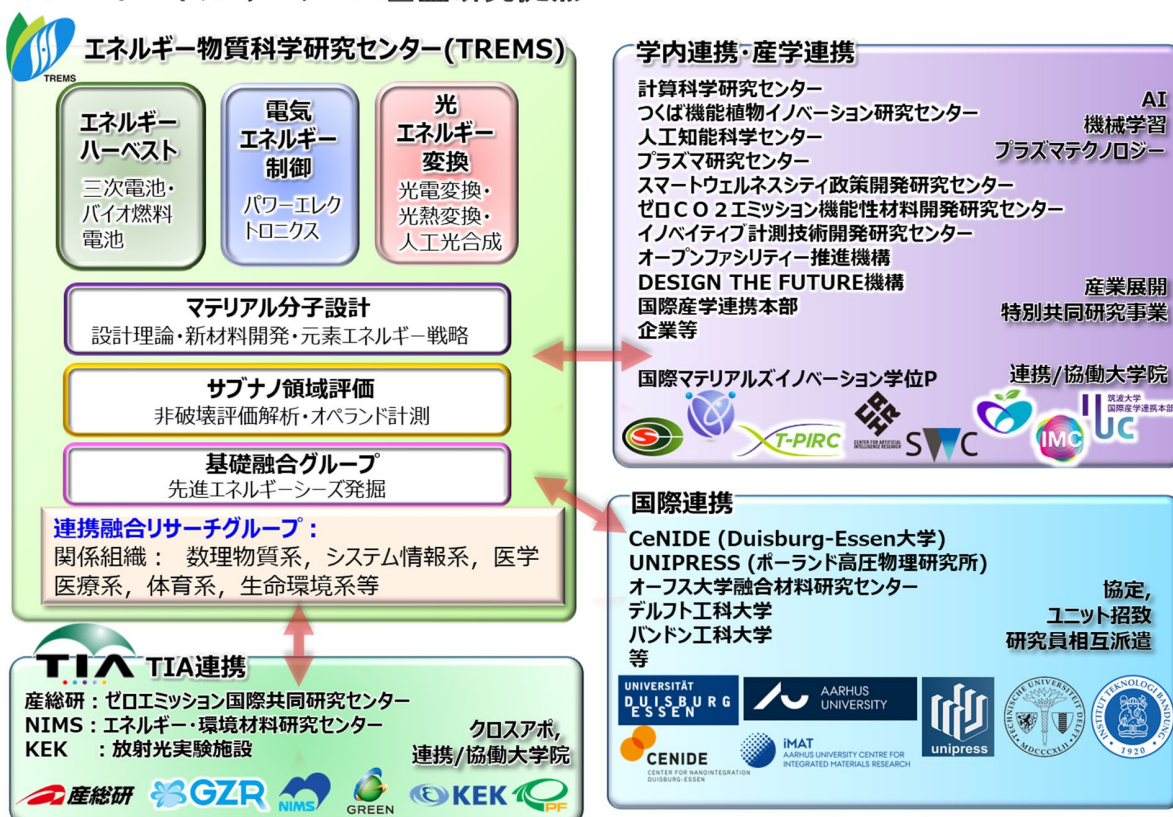
サブネットワーク管理委員会	委員長	西堀英治
---------------	-----	------

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

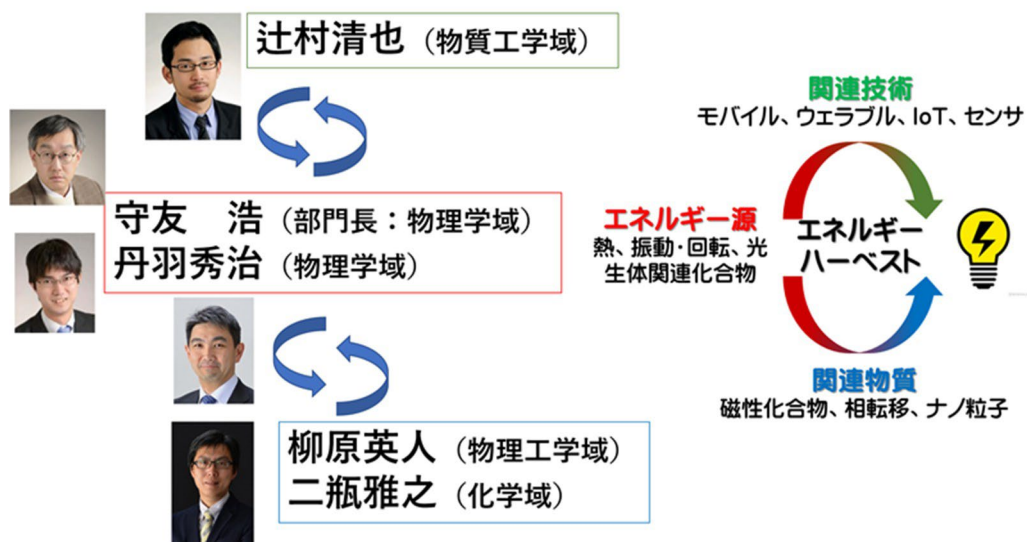


2.5 部門

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

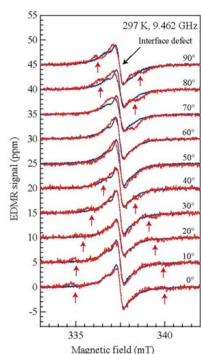


光エネルギー変換部門

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サブ THz 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

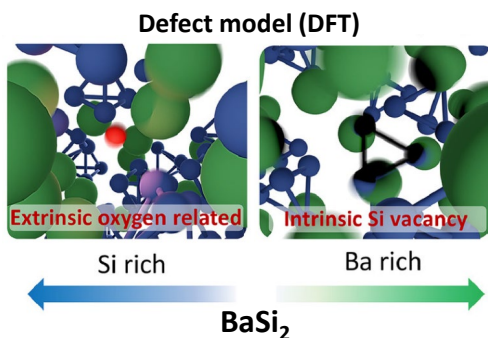
1. Wearable/Flexibleな高効率光エネルギー変換物質、デバイス
2. 光変換現象の根源的理解に基づく材料設計と新物質の創成
3. 光変換にかかわる既存材料との新しい組み合わせ
4. 光を利用した様々な物質操作、計測



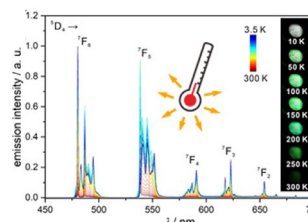
電気の検出ESR



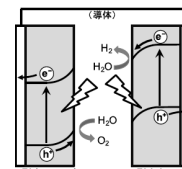
GaAs膜/plastic



New material for solar cells



Luminescent温度計



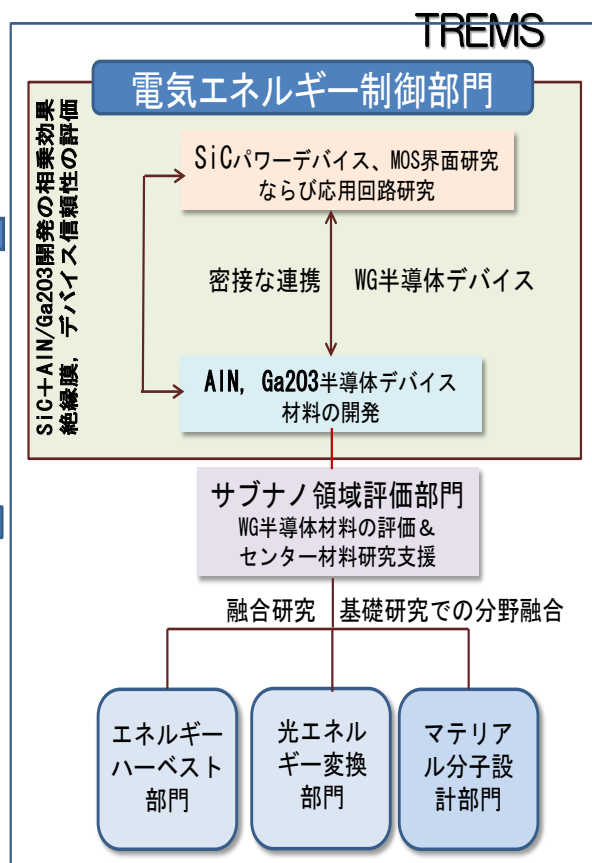
Z-scheme水分解



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。

研究成果の出口イメージ



連携している外部組織

特別共同研究事業



つくばパワーエレクトロニクス
コンステレーション (TPEC)



TOSHIBA

AIST&NIMS



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。物理化学、固体物性、電気化学、有機化学、元素化学、高分子化学、触媒化学、放射光科学、炭素材料科学などの分野融合的な共同研究チームを構成する。さらに、研究成果の産業化を目指して、産業技術総合研究所、藻類バイオマス・エネルギー開発研究センター、企業との密接な関係を保ち、シーズを実用化に導く体制を構築する。具体的には、レアメタルの白金に代わる燃料電池炭素触媒、CO₂のメタノールへの触媒的転換、高分子半導体として機能する共役高分子材料の簡便な合成手法の開発、新規な設計指針に基づく光機能をもつ分子群の合成、 π 共役有機分子マイクロ結晶共振器からのレーザー発振、生体分子の電極触媒、ホウ化水素シートの生成に関する研究を進めている。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。

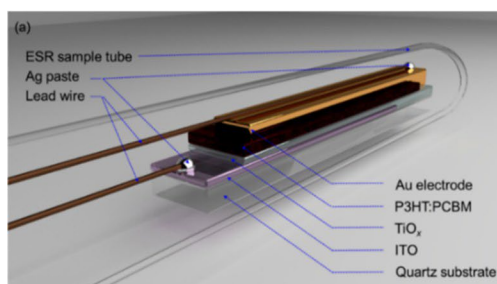
サブナノ領域評価部門

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。

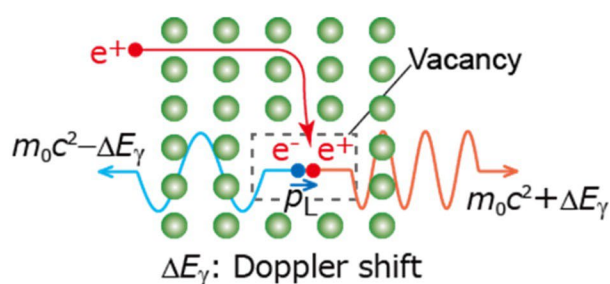
先端放射光（SPring-8/SACLA XFEL）



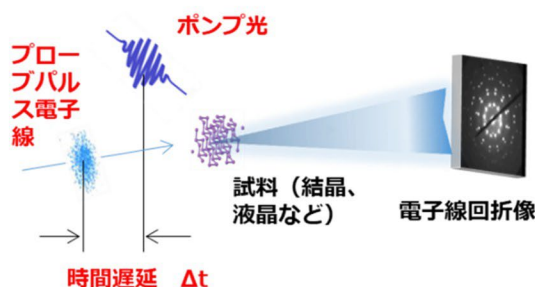
光誘起オペランドESR



陽電子消滅



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 <https://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 (センター事務局)、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

2024 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

(2025 年 3 月 3 日 (月) 開催)

- 1 2023 年度第 1 回 TREMS 運営協議会議事要旨の確認
- 2 2024 年度 TREMS 教職員について
- 3 TREMS 研究室について
- 4 2024 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 2024 年度 TREMS 活動報告

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。

2024 年度は 4/25 (木)、5/29 (水)、8/1 (木)、9/26 (木)、11/1 (金)、12/24 (火)、1/31 (金)、3/31 (月) の計 8 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

- | | |
|-----------|---|
| 2024/4/2 | 物質科学セミナー (共催) 講演者: Prof. Jer-Shing Huang (Leibniz Institute of photonics technology, Jena University) 「DNA origami-assisted unidirectional meta-emitters based on Kerker condition」
会場: プレゼンテーションルーム (3B213)
世話人: 山岸洋 |
| 2024/6/13 | 物質科学セミナー (共催) 講演者: Prof. Maciej Pieko (ストラスブール大学) 「London dispersion forces under Vibrational Strong Coupling」
会場: 3B2 階セミナー室
世話人: 山岸洋 |
| 2024/7/16 | セミナー (共催) 講演者: Prof. Shuai Wei (Materials Chemistry and Centre of Integrated Materials Research at Aarhus University, Aarhus, Denmark) 「Structure, thermodynamics, and relaxations in amorphous phase-change materials」
会場: 自然系学系棟 B118
世話人: 西堀英治 |
| 2024/8/8 | 物質科学セミナー (共催) 講演者: Prof. Petra Ágota Szilágyi (University of Oslo, Norway) 「METAL-ORGANIC FRAMEWORKS FOR SUSTAINABILITY APPLICATIONS」
会場: 総合研究棟 B310
世話人: 近藤剛弘 |

- 2024/8/30 国際マテリアルセミナー「METAL-ORGANIC FRAMEWORKS FOR SUSTAINABILITY APPLICATIONS」(共催)
 講演者: Prof. Lok Kumar Shrestha (NIMS) 「Supramolecular Assembly of Fullerenes: Zero-to-Higher Dimensions for VOC Sensing, Energy Storage and Beyond」
 講演者: Prof. Sepehri Amin Hossein (NIMS) 「Magnetic Materials for Green Energy Conversion」
 会場: 総合研究棟 B110
 世話人: 山本洋平
- 2024/9/18 第13回元素化学セミナー(共催)
 講演者: 佐藤総一(東洋大学教授)「ペンダントアーム型配位子を有する高配位 p-ブロック化学種の創製」
 講演者: Prof. Dr. Jan J. Weigand (ドレスデン工科大学)「Blueprint for a modern sustainable phosphorus chemistry」
 会場: 総合研究棟 B110
 世話人: 笹森貴裕
- 2024/9/19 物質科学セミナー(共催) 講演者: Prof. Sylvain Clair(CNRS, Aix-Marseille University)「Controlling a Chemical Coupling Reaction on a Surface: Tools and Strategies for On-Surface Synthesis」
 会場: 総合研究棟 B310
 世話人: 近藤剛弘
- 2024/10/3 超分子化学講演会(共催) 講演者: 田中真司(産業技術総合研究所触媒化学融合研究センター主任研究員)「触媒的エステル交換反応を駆使するポリエステルのケミカルリサイクル法の開発」
 会場: 総合研究棟 B110
 世話人: 中村貴志
- 2024/10/4 物質工学域セミナー(共催) 講演者: Prof. Eric Collet (Multifunctional Luminescent Materials Group (MLMG), Institut Universitaire de France, Univ Rennes, CNRS, Institut de Physique de Rennes (Rennes, France))「From photoinduced small polarons to cooperative and macroscopic charge-transfer phase transition, monitored by ultrafast X-ray and infrared techniques」
 会場: 工学系学系 3B-213
 世話人: 所裕子
- 2024/10/18 物質科学セミナー(共催) 講演者: 山口尚登研究員(Los Alamos National Laboratory)(国立ロス・アラモス国立研究所)「2D materials as protection coating for unconventional environments」
 会場: 総合研究棟 B110
 世話人: 近藤剛弘(ゼロCO₂エミッション機能性材料開発研究センター)
- 2024/10/23 物質科学セミナー(共催) 講演者: 甲田優太(筑波大学数理物質系物質工学域助教)「高分子精密創薬化学序論」
 会場: オンライン(Zoom)
 世話人: 長崎幸夫

- 2024/11/1 物質科学セミナー（共催）講演者：山口博則（大阪公立大学大学院理学研究科 量子物質開拓研究センター 研究所長）「量子有機物質群 V-QOM が創り出す 先進的量子磁性体の電子スピン共鳴」
会場：プレゼンテーションルーム（3B213）
世話人：柏木隆成
- 2024/11/19 物質科学セミナー（共催）講演者：石井智大（カナダモントリオール大学 S. Kena-Cohen 教授研究室）「Exciton-Polariton Kinetics and the Anomalous PLQY Enhancement beyond the Classical Purcell Effect」
会場：プレゼンテーションルーム（3B213）
世話人：山岸洋
- 2024/11/21 理工学域・TREMS セミナー 講演者：腰原伸也（東京科学大学（旧：東京工業大学）理学院教授）「「光誘起相転移研究の現在とこれから」光が生み出す 電子的、構造的コヒーレンスはどこまで協同現象を制御できるのか？」
会場：第3エリア F800
世話人：櫻井岳暁
- 2024/11/22 NTU 筑波大ジョイントセミナー（理工学域・TREMS セミナー）「National Taiwan University - University of Tsukuba Joint Workshop」
講演者：Y.-P. CHIU：Cross-sectional STM for investigating interface property in heterostructures and future electronics
O.TAKEUCHI：Pump-probe SPMs for investigating ultrafast nanoscale phenomena
K.-Y. LEE/P.-C. LIAO：The correlation of the third quadrant characteristics and the Schottky area ratios in a 4H-SiC SBD-embedded MOSFET
K. MATSUKI：Impact of electron irradiation on SiC power MOSFET performance
C. H. WU：High-Speed VCSELs for Optical Interconnect
会場：第3エリア F800
世話人：上殿明良
- 2024/12/3 物性論セミナー（共催）講演者：吉岡信行（東京大学素粒子物理国際研究センター）「Recent progress in Quantum Computing」
会場：自然系学系 D 棟 301
世話人：曾根和樹
- 2024/12/4 物質科学セミナー（共催）講演者：岡本翔（神戸大学分子フォトサイエンス研究センター助手）「先端スピン計測・解析手法で観る生体関連および光応答物質の電子状態」
会場：第3エリア F600
世話人：山岸洋
- 2024/12/18 物性理論セミナー（共催）講演者：濱田幾太郎（大阪大学）「HB シート上における吸着と反応の第一原理計算による研究」
会場：計算科学研究センター 会議室 B
世話人：大谷実
- 2024/12/19 物質科学セミナー（共催）
講演者：橋本綾子（NIMS 連係物質・材料工学サブプログラム物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究センター 環境制御観察グループ グループリーダー）「透過型電子顕微鏡を用いた触媒のその場観察」

講演者：佐々木泰祐（物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究センター ナノ組織解析グループ グループリーダー）「マルチスケール組織解析を基軸とした金属材料の高特性化」

講演者：高井淳朗（物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター 分子機能化学グループ）「ナノからマクロまで：動的特性をもった π 電子系材料の開発」

会場：オンライン（Zoom）

世話人：山岸洋

2024/12/25 物質科学セミナー（共催）講演者：山岸洋（筑波大学数理物質系物質工学域）
「有機化学との融合がもたらす微小光共振器の新展開」

会場：第3エリア F600

世話人：山岸洋

2025/2/13 第15回元素化学セミナー（共催）講演者：Prof. Dr. Davide Bonifazi
（Universtät Wien / University of Vienna）「Aromatic Hydrocarbons Engaging with Light: Synthetic Strategies for Tailoring Properties」

会場：総合研究棟 B110

世話人：笹森貴裕

2025/2/21 物質科学セミナー（共催）講演者：大木理（筑波大学数理物質系物質工学域）
「メゾフェーズに着目した分子集積体の開発と無機ナノ物質群との融合」

会場：Zoom ミーティング

世話人：山岸洋

2025/2/26 物質科学セミナー（共催）講演者：Junhao Wang（筑波大学数理物質系物質工学域）
「Self-temperature sensing in functional lanthanide coordination materials using hybridization of luminescence and absorption properties」

会場：第3エリア F600

世話人：山岸洋

2025/3/10 理工学域セミナー（共催）講演者：Prof. Esko I. Kauppinen（フィンランド・アールト大学）
「Studies on the role of sulphur during FC-CVD synthesis of CNTs」

会場：第3エリア F600

世話人：藤田淳一

2025/3/10 第24回キンカつくばサロン（共催）講演者：山口茂弘（名古屋大学大学院理
学研究科教授）「「典型元素+ π 」で拓く機能化学」

会場：1H棟 101 講義室

世話人：笹森貴裕

2025/3/13 物質科学セミナー（共催）講演者：藤岡淳（筑波大学数理物質系物質工学域）
「電子相関とトポロジーの視点からの量子物質開拓」

会場：Zoom ミーティング、第3エリア F600

世話人：山岸洋

シンポジウム・ワークショップ・研究会

2024/5/11 International symposium on Main-Group-Element Chemistry (ISMEC) 2024
Prof. Koichi Nagata (Tohoku University)、Prof. Pavel Zatsepin (Tokyo Institute of Technology)、Prof. Kim Baines (Western University)、Prof. Frank Uhlig

(Graz University of Technology)、Prof. Lutz Greb (Universität Heidelberg)、
 Prof. Felicitas Lips (Universität Münster)、Prof. Katharina Muenster (Saitama
 University)、Prof. Prakash Joshi (Indian Institute of Technology Delhi)、
 Prof. Moumita Majumdar、Prof. Sebastian Stigler (Technical University of
 Munich)、Prof. Timothy Su (University of California, Riverside)、
 Prof. Masayuki Gon (Kyoto University) Prof. Thomas Fässler (Technical
 University of Munich)、Prof. Takuya Kodama (Osaka University)

会場：つくば国際会議場 中ホール・中会議室

世話人：笹森貴裕

2024/8/27 第12回 TIA ナノグリーン・サマースクール (共催)

～8/29 高谷光 (帝京科学大学)、松尾豊 (名古屋大学)、則包恭央 (産業技術総合研
 究所)、竹口雅樹 (物質・材料研究機構)、筒井智嗣 (高輝度光科学研究セン
 ター)、雨宮健太 (高エネルギー加速器研究機構)、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)

会場：筑波大学総合研究棟 B112

世話人：石塚智也

2024/10/2 The 10th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials
 ～10/4 (SACSEM 10th)

Prof. Brian Yulianto (Institut Teknologi Bandung)、Prof. Azizan Ahmad
 (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Prof. Surawut Chuangchote (King
 Mongkut's University of Technology Thonburi)、Prof. Yu Denis (National
 Institute for Materials Science)、Prof. Ajayan Vinu (University of
 Newcastle)、Prof. Shaoqiang Chen (East China Normal University)、Prof.
 Hiroshi Aoki (National Institute of Advanced Industrial Science and
 Technology)、Prof. Khairulazhar Jumbri (Universiti Teknologi
 PETRONAS)、Prof. Narges Ataollahi (University of Trento)、Prof.
 Masaki Hada (University of Tsukuba TREMS) Ziwei Hu (University of
 Tsukuba)、Xorell Ivanov Monov (Institut Teknologi Bandung) Chai Kai
 Ling (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Mohammed-Ali Sheik (Universitat
 Duisburg-Essen)、Wei-Sheng, Wang (University of Tsukuba)、Syahla
 Andini Putri (Politeknik STTT Bandung)、Natsumi Noguchi (University of
 Tsukuba)、Mena-Alexander Kraenbring (Universitat Duisburg-Essen)、Prof.
 Hiroko Tokoro (University of Tsukuba TREMS)、Prof. Patiya
 Kemacheevakul (King Mongkut's University of Technology Thonburi)、Prof.
 Lee Tian Khoo (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Prof. Tang Daimin
 (National Institute for Materials Science)、Prof. Tetsuya Yokoo (High
 Energy Accelerator Research Organization)、Prof. Resty Mayseptheny
 Hernawati (Politeknik STTT Bandung)、Prof. Junji Nakamura (Kyushu
 University)、Prof. Nguyen Huy Dan (Vietnam Academy of Science and
 Technology)、Kenji Hayashida (University of Tsukuba)、Miftahul Khoiri
 (Institut Teknologi Bandung)、Ayush Kumar (University of Newcastle)、
 Nurul Akmaliah (Universiti Kebangsaan Malaysia)、Muhammad Rezki
 (University of Tsukuba)、Deyang Qin (East China Normal University)、
 Adil Amin (Universitat Duisburg-Essen)、Sota Nakayama (University of
 Tsukuba)、Kamonthip Singbumrung (King Mongkut's University of
 Technology Thonburi)、Prof. Arie Wibowo (Institut Teknologi Bandung)、
 Prof. Hayyiratul Fatimah Mohd Zaid (Universiti Teknologi PETRONAS)、
 Prof. Yukari Katsura (National Institute for Materials Science)、Prof.

Hendra (Politeknik STTT Bandung)、Prof. Muneaki Hase (University of Tsukuba)

会場：対面開催・Zoom、筑波大学 大学会館

世話人：山本洋平

2025/3/3 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）

エネルギーハーベスト部門

二瓶雅之（数理物質系化学域教授）「金属多核錯体の集積化と外部刺激による構造変換」

光エネルギー変換部門

末益崇（数理物質系物理工学域教授）「シリサイド半導体薄膜太陽電池に向けたホール輸送層の探索」

マテリアル分子設計部門

近藤剛弘（数理物質系物質工学域教授）「ホウ化水素シートが示す高い触媒機能」

電気エネルギー制御部門

三俣千春（数理物質系物理工学域教授）「CN プロジェクト報告 物質－エネルギー完全循環を目指した環境モニタリングならびにエネルギー変換システムとその社会的評価を含めた総合知の創出」

蓮沼隆（数理物質系物理工学域准教授）「酸化膜中固定電荷の膜厚方向分布評価」

サブナノ領域評価部門

羽田真毅（数理物質系物理工学域准教授）「1次元ファンデルワールスヘテロ構造体への光照射で生じるエネルギー輸送現象の観測」

基礎融合グループ部門

山岸洋（数理物質系物質工学域助教）「有機物の柔軟性を利用した光共振器の新展開」

会場：総合研究棟 B110

世話人：西堀英治

3.3 エネルギー物質科学研究センターの実績報告

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。2024 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 4 回、セミナー・講習会は（共催含む）26 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、2024 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 12 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 2024 の一環として、2024 年 8 月 27 日から 29 日までの 3 日間、第 12 回 TIA ナノグリーン・サマースクールが開催された。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講されており、今回の参加者は計 11 名で、全員が筑波大学大学院生でした。

講義では、世界第一線で活躍する 8 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、バイオマスなど、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。また参加者にはグリーンイノベーションに関する 3 つの課題から一つ選んで詳述する形のレポートを提出してもらい、筑波大学の教員で評価した。

日時：2024 年 8 月 27 日（火）～ 8 月 29 日（木）

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

会場：筑波大学総合研究棟 B 棟 112 室

実施内容：

8 月 27 日（火）

始業式、対面講座（90 分）3 コマ

8 月 28 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



8 月 29 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 2 名を選考

担当教員： 笹森貴裕 (TREMS)、石塚智也 (TREMS)、中村貴志 (TREMS)、正田浩一朗 (TREMS)

講師：

高谷光 (帝京科学大学、筑波大学客員教授)

松尾豊 (名古屋大学、筑波大学客員教授)

則包恭央 (産業技術総合研究所、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)

筒井智嗣 (高輝度光科学研究センター、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)

安田弘之 (産業技術総合研究所、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)

2025 年 3 月 3 日 (月) 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)」を総合研究棟 B110 室にて開催した。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：2025 年 3 月 3 日 (月) 13:00 ～ 16:20

会 場：総合研究棟 B110 室

参加人数：33 名

3.4 TREMS が関わるその他の活動

- ・2024年度学術センター形成支援事業：有機無機量子スピンサイエンス・テクノロジー研究センター（OIQSST）（研究代表者：丸本一弘）

本事業では、半導体材料やデバイス、複合構造材料、生体物質、地球物質等で生じる諸現象を微視的視点から統一的に解析し、これら物質・材料・デバイスの性質・機能・性能を支配する要因を解明することで、量子マテリアルへの展開も図る有機無機量子スピンサイエンス・テクノロジー研究センターを形成する。電子スピンや核スピンを活用して分子・原子・原子核レベルの視点から解析・解明する技術に革新をもたらすために、本センター内で新たな共同研究も進める。異分野融合研究によりブレークスルーをもたらし、世界最先端研究を行い、本センターを通してサイエンスを深化させて社会実装を推進する。開発した革新的技術を国内と国際で共同利用可能にするためのセンター化を進める。

令和6年度は、ミクロ解析技術、材料合成技術、マクロ解析技術・素子作製技術の異分野学際融合による革新的技術を開発し、オペランド電子スピン共鳴、核磁気共鳴、理論解析、人工知能（AI）等を活用して分子・原子・原子核レベルの微視的な視点から研究を実施した。そして、物質・材料・デバイスの現象理解と現象・機能・性能の支配要因をミクロ・マクロの視点から統一的に解明した。さらに、地球規模解析として、断層帯における鉱物の受けた熱履歴の復元、放射線損傷の蓄積を利用した年代測定等も進めた。

令和6年12月9日、「第1回有機無機量子スピンサイエンス・テクノロジー研究会」および「意見交換会」をホテル日航つくばにて開催し、約50名が参加した。中核教員を中心とした研究者の組織的な共同研究を着想し、議論する場として、また、本拠点形成から生まれた有益な有機無機量子スピンサイエンスの研究成果を内外に広く配信する場とする目的である。研究会と意見交換会においては、重田副学長、黒田研究群長、松石域長の挨拶、初貝系長、丸本センター長、小野新平東北大学教授、末益域長、石井教授、桑原准教授、藤岡准教授の講演が行われた。講演は、現在の最先端の研究発表であり、その後の議論は、今後の研究の進捗に多大な影響を与えうるものとなった。また、意見交換会では、出席した学生も交えて、カジュアルな形で、活発な意見交換を行い、有意義な会になった。

- ・筑波大学海外教育研究ユニット招致プログラム：オーフス大学融合材料研究センター研究室（西堀英治）

海外の世界トップレベルの大学、研究所機関の外国人研究者を Principal Investigator (PI) および副 PI として招致し、本学内に世界トップレベルの教育機関拠点を実現することにより国際共同研究の強化、国際共著論文の増加、海外の大学または研究機関との教育および研究の連携強化等を図ることを目的としている。2022年度にいったん終了したが2024年度7月より再開している。10月には副PIを務める Xu Zhihao 助教が着任した。

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)

丹羽秀治 (数理物質系・物理学域・助教)

大学院生：

相羽憧也 (数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2)

包 逸誠 (数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2)

坂本優貴 (数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2)

越川 竜 (数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M1)

久保貴弘 (数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M1)

羽田共晴 (数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M1)

佐藤翔哉 (数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・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】メタノール溶媒を活用した高出力な液体熱電変換

液体熱電変換は中低温熱源から電力を得ることができる低コストなエネルギーハーベスタとして注目されている。液体熱電変換素子は、電解液に電極を挿入した簡単な構造を示す。電解液を水溶液から有機溶媒溶液に置き換えると熱伝導率を低減できるので、同じ熱源環境からより大きな温度差を得ることができる。

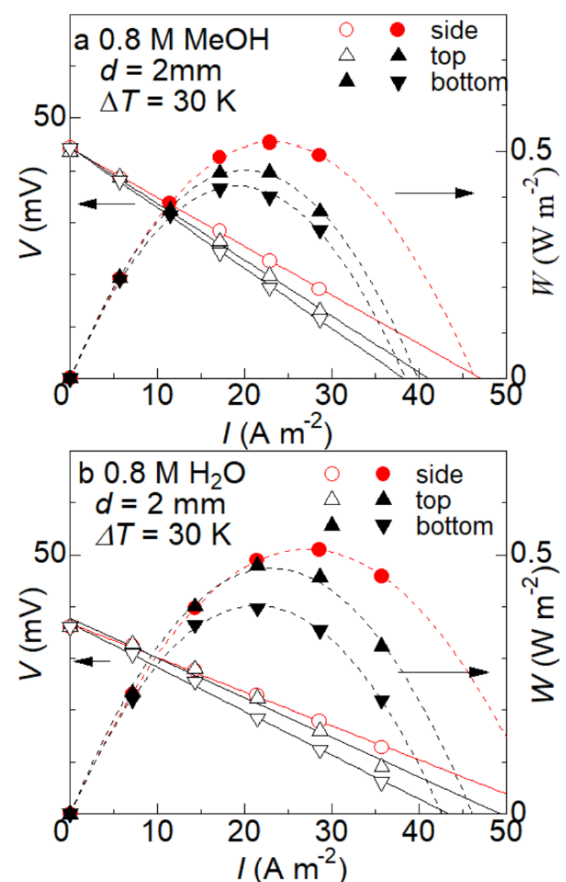


図1 (a)メタノール溶媒電解液を用いた素子と(b)水溶液電解液を用いた素子の出力特性。出力の方位依存性も示す。方位依存性は電解液の対流効果である。

そこで、グラファイト粒子を分散した塗布電極とメタノール溶媒電解液を用いた素子の抵抗成分を詳細に調べた。さらに、メタノール溶媒電解液を用いた素子の出力が、水溶液電解液を用いた素子の出力と同程度になることを実証した。

【 2 】塗布電極を活用した液体熱電変換素子

液体熱電変換素子の内部抵抗 R は、イオンが溶媒分子からうける抵抗に由来する溶液抵抗 R_s 、電極での酸化還元反応に由来する電荷移動抵抗 R_{ct} 、電極近傍での物質移動に由来する拡散抵抗 R_{dif} からなる。 R_{ct} と R_{dif} は、電極の有効表面積に反比例する。

そこで、リチウムイオン電池で実用されている塗布電極の活用を検証した。様々な炭素材料を検討し、最終的にはグラファイト粒子を分散した塗布電極が、もっとも低い R_{ct} を示すことが分かった。 R_{ct} は、電極間距離には依存せず、電極厚に反比例することが分かった。さらに、塗布電極を用いた素子の出力が、市販のグラファイトシートを用いた素子の出力より大きいことを実証した。

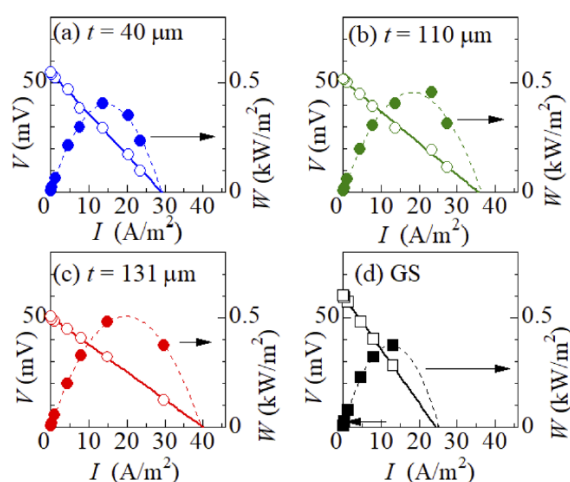


図2 (a)–(c)塗布電極を用いた素子の出力と (d)グラファイトシートを用いた素子の出力特性。(a)–(c)は電極の厚さが異なる。

【 3 】混合電極を用いた三次電池

温度変化で何度でも充電できる三次電池は、

新しいタイプのエネルギーハーベスタである。三次電池の製造過程は、(1)活物質合成、(2)電極作成、(3)初期酸化、(4)組み立てからなる。リチウムイオン二次電池の製造過程と比較すると、三次電池の製造過程では(3)初期酸化が追加されている。そのため、三次電池の製造は、プロセスが複雑でコストがかかってしまう。

そこで、(3)初期酸化の過程を省略するために混合電極の活用を検討した。混合電極とは、二種類の活物質を分散した塗布電極である。我々は、還元体粉末と酸化体粉末の混合比を変えることで、電極の酸化の度合いの制御に成功した。参加の度合いは、初期充電容量と二回目以降の充電容量の比で分かる。さらに、混合電極で作成した三次電池の熱サイクル特性を評価し、従来法で作成した三次電池の特性より優れていることを実証した。

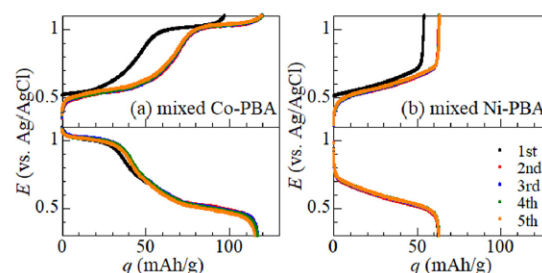


図3 (a)Co-PBA と (b)Ni-PBA 混合電極の充電および放電曲線。

【 4 】三次電池の性能に及ぼす内部抵抗の効果

温度変化で何度でも充電できる三次電池は、新しいタイプのエネルギーハーベスタである。我々は、電解液の溶質の種類と濃度を変えた一連の三次電池を作成し、熱サイクル特性と内部抵抗を調べた。内部抵抗は、溶質の種類には依存せず、濃度に反比例することがわかった。さらに、内部抵抗は熱サイクル特性の大きな影響を及ぼすことが分かった。これは、三次電池の熱起電力が数十 mV と小さいことと、三次電池の容量が熱起電力に比例するためである。電流を流すと電圧降下が起こり、(1)起電力が低下するとともに(2)容量が低下する。

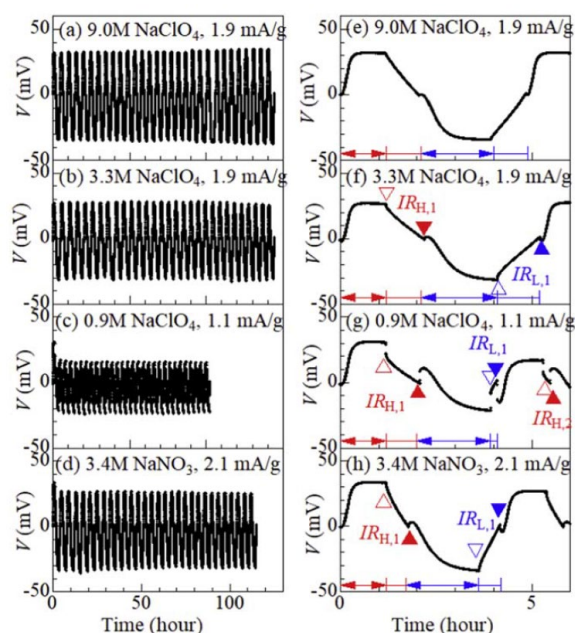


図4 (a)–(d) 三次電池の熱サイクル特性の電解液依存性。(e)–(h) 第一サイクル付近の拡大図。

<論文>

1. Y. Sakamoto and Y. Moritomo, Enhanced discharge capacity of thermorechargeable battery composed of Cd-PBA and potential-matched PBA, *Sustain. Energy Fuels* (2025). DOI: 10.1039/D4SE01843E
2. T. Aiba, H. Yamada, and Y. Moritomo, Methanol-based thermoelectric conversion device with high power, *Ind. Chem. Mater.* 3, 223 (2025).
3. T. Aiba, D. Inoue, and Y. Moritomo, Coated electrodes for liquid thermoelectric conversion devices to enhance Fe²⁺/Fe³⁺ redox kinetics, *Sustain. Energy Fuels*, 8, 2138 (2024).
4. Y. Taniguchi, T. Aiba, T. Kubo, and Y. Moritomo, Thermorechargeable battery composed of mixed electrodes”, *Future Batteries*, 3, 100004 (2024).
5. K. Furuuchi, Y. Taniguchi, Y. Bao, H. Niwa, and Y. Moritomo, Battery resistance and its effects on performance of laminate film-type Co-PBA/Ni-PBA tertiary battery, *Jpn. J. Appl. Phys.* 64, 064001 (2024),

<特許>

1. 守友 浩、柴田恭幸「熱電池」特許 7526483、筑波大学、2024/7/24

<学会発表>

国内会議

1. 相羽 憧也、山田 悠、守友 浩「高い出力を示すメタノール液体熱電変換素子」応用物理学会春季学術講演会，東京，2025 年 3 月 14 日
2. 山田 悠、相羽 憧也、守友 浩「粘度制御された電解液を用いた高出力な液体熱電変換」応用物理学会春季学術講演会，東京，2025 年 3 月 14 日
3. 坂本 優貴、守友 浩「Cd-PBA 負極を用いた三次電池」応用物理学会春季学術講演会，東京，2025 年 3 月 14 日
4. 包 逸誠、守友 浩，「電極厚制御による三次電池の抵抗低減」応用物理学会春季学術講演会，東京，2025 年 3 月 14 日

エネルギーハーベスト部門

教員：

辻村清也（数理物質系・物質工学域・教授）

大学院生：

大山真紀子（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

DING Hanlin（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

DENG Yi（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

熊 健（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

LU Jiaei（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

Rezki Muhammad（国際マテリアルイノベーション学位プログラム・D2）

WU Meng（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

大栗由希（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

坂野湧太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

菅野雅大（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

有賀古都子（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

杉本章（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

嶋田和真（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

Muhammad Hafizh Shidqi（国際マテリアルイノベーション学位プログラム・M1）

辻村清也

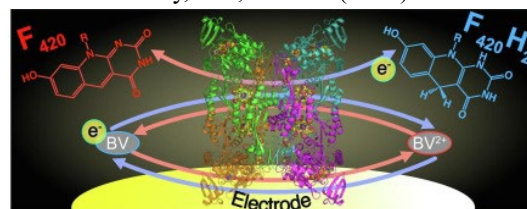
<研究成果>

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】F420 補酵素の電気化学的双方向変換を実現する酵素電極系の開発

本研究では、アーキアおよび一部の好熱菌に特有の補酵素 F420 を用いた双方向性の電気化学的酵素反応系を構築した。F420 は、低電位かつ安定な酸化還元活性を示すが、電極との直接電子移動（DET）が困難であり、電子移動媒介体（redox mediator）との組み合わせが必要である。本研究では、媒介体としてベンジルビオロゲン（BV）を選定し、F420 依存性亜硫酸還元酵素（Fsr）を用いることで、F420 の還元および酸化の両方向の電気化学的反応を実現した。電極上での BV の酸化還元反応を介して、F420 の可逆的変換が可能であることを電気化学測定および酵素活性測定により実証した。本システムは、F420 関連酵素の電気化学的解析に新たなプラットフォームを提供するとともに、F420 を利用する微生物代謝の人工制御やエネルギー変換デバイスへの応用可能性を示唆している。また、Fsr の高い触媒活性と安定性により、F420 の電気化学的利用が現実的な技術基盤に近づいたことを意味し、F420 関連バイオエレクトロニクス的发展に寄与する成果である。

Bioelectrochemistry, 164, 108922 (2025)

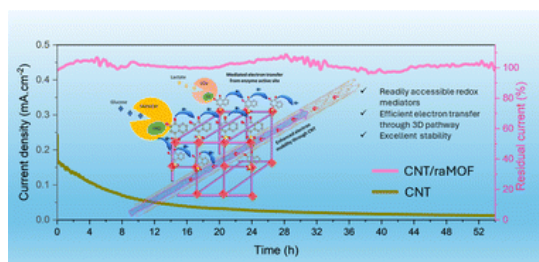


【2】酵素の電子移動を制御するためのレドックス活性 MOF の合理的設計

本研究では、酵素と電極間の媒介型電子移動（mediated electron transfer, MET）を高効率化するために、レドックス活性を有する金属有機構造体（metal-organic frameworks, MOFs）の合理的設計戦略を提案した。従来の MOF は高表面積や多孔性といった物理的特徴により酵素固定材料として注目されてきたが、本研究ではさらに、電子受容体として機能するレドックスサイトを内包する構造設計に着目した。具体的には、ナフトキノン-スルホン酸（NQS）を配位子に組み込んだ導電性 MOF を構築し、酵素と MOF 内レドックス部位との距離・拡散・結合

様式を最適化することで、安定かつ効率的な電子移動経路を創出した。実験では、乳酸酸化酵素をモデル酵素として用い、MOF 中に固定化された NQS との反応を通じて明瞭な電流応答が得られた。これにより、MOF の構造設計が酵素電極性能を左右する鍵因子であることが示された。本成果は、高性能酵素電極やバイオセンサー、バイオ燃料電池の開発に向けた新たな材料設計指針を提供するものである。

Materials Horizons, 12, 760-769 (2025).

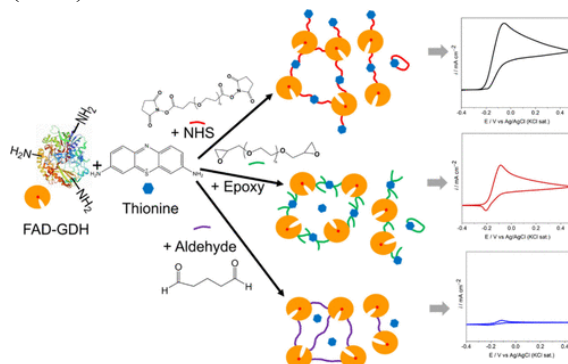


【3】 クロスリンカー化学がグルコースデヒドロゲナーゼ-トニン系バイオ電極反応に与える影響の解明

本研究では、グルコースデヒドロゲナーゼ (GDH) とレドックス色素であるトニンを架橋剤 (クロスリンカー) により固定化したレドックスハイドロゲル系において、クロスリンカーの化学構造がバイオ電極反応に及ぼす影響を系統的に検討した。酵素電極の性能を高めるためには、酵素の安定な固定化と効率的な電子移動経路の両立が不可欠であり、本研究では、種々の官能基 (アミン、アルデヒド、カルボニル基など) を有する複数のクロスリンカーを用いて、GDH とトニンの三次元ネットワークを構築した。電気化学測定の結果、クロスリンカーの構造により、電子移動効率、酵素活性保持、そして電極上での安定性に顕著な差異が生じることが明らかとなった。特に、アルデヒド基を有するクロスリンカーは高い電流応答と安定性を示し、酵素-色素間の効率的な電子伝達を促進することが確認された。本成果は、レドックスハイドロゲルにおける最適な架橋化学の選定が、バイオセンサやバイオ燃料電池の性能向上において極めて重要であることを示しており、機能性材料設計のための基盤的知見を

提供するものである。

ACS Appl. Mater. Interfaces, 16, 33, 44004-44017 (2024)



【4】 自然に学ぶ超親水性バイオスポンジを用いた発汗解析パッチの構造的プラットフォームの開発

本研究では、連続的な発汗解析を可能にするウェアラブルセンサ基盤として、自然界に着想を得た超親水性バイオスポンジ材料を開発した。発汗は重要な生理的指標であるが、少量かつ連続的に分泌される「不感蒸泄汗」の収集と分析には高い材料機能と構造的工夫が必要である。著者らは、植物の導水構造やスポンジの毛細管吸水機構を模倣し、セルロースペースの多孔質材料に表面改質を施すことで、高い親水性と迅速な液体輸送能を兼ね備えたバイオスポンジを設計した。この材料は、肌表面から分泌された微量の汗を迅速に吸収・拡散し、センサ領域への効率的な輸送を実現する。さらに、電子機能材料との高い親和性と安定性を示し、各種生体センサ (イオン濃度、pH、代謝物など) と組み合わせたパッチ型デバイスの高性能化に成功した。実証実験では、運動時や環境変化に応じた汗組成の変化をリアルタイムで記録可能であることが示された。本成果は、自然界の構造原理に基づいた素材設計が、次世代ウェアラブルバイオセンシングにおいて有効であることを示すものであり、医療・スポーツ・ヘルスケア応用に大きく貢献する技術基盤となる。Adv. Sci, 11, 2401947 (2024)



< 論文 >

1. Bidirectional Electro-enzymatic Reaction of Coenzyme F420 Using Benzyl Viologen and F420-Dependent Sulfite Reductase, Furota, S., Kaneko, M., Tsujimura, S., Takeshita, D., Nakamichi, Y., Igarashi, K., Nobu, M.K., Yoshikawa, M., Asahina, K., Fukaya, C., Ishitsuka, T., and Shimada, K., *Bioelectrochemistry*, 164, 108922 (2025)
2. Rational Design of Redox Active Metal Organic Frameworks for Mediated Electron Transfer of Enzyme Rezki, M., Hossain, Md M., Savagem T. K., Tokunou, Y., Tsujimura, S., *Materials Horizons*, 12, 760-769 (2025).
3. Effects of Crosslinker Chemistry on Bioelectrocatalytic Reactions in a Redox Crosslinked Network of Glucose Dehydrogenase and Thionine, Hossain, Md M., Rezki, M., Shalayel, I., Zebda, A., Tsujimura, S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 33, 44004-44017 (2024)
4. Nature-Inspired Superhydrophilic Biosponge as Structural Beneficial Platform for Sweating Analysis Patch, Ding, H, Yang, H., Tsujimura, S., *Adv. Sci.*, 11, 2401947 (2024)

< 著書 >

1. TiO₂ Hybrid Nanomaterials for Electrochemical Sensing and Biosensing Applications (2025), KS Shalini Devi, Xiong, Seiya Tsujimura, 2025/3/20, Titanium Dioxide-Based Multifunctional Hybrid Nanomaterials: Application on Health, Energy and Environment, pp. 339-356, Springer Nature Switzerland

< 総説・解説 >

1. Innovative bioelectrodes of MgO-templated carbons with controlled pore sizes for biofuel cell applications, Tsujimura, S., *Carbon Rep.*, 3,4, 160-168 (2024)
2. Developments in bioelectrocatalysis using rationally designed enzyme electrode materials Tsujimura, S., *Electrochem.*, 92, 10, 101002 (2024)
3. 血糖測定・コントロールの最新動向 (Latest Trends in Blood Glucose Monitoring and Control, シーエムシー出版(2024/07/22) ISBN 978-4-7813-1812-7, 第4章 血糖測定の技術動向 1 使い捨て可能な酵素燃料電池をベースにしたグルコースセンサ (pp. 41-46), 辻村清也
4. 次世代ウェアラブル発汗モニタリングデバイスの開発ー超親水性スポンジで安静時の発汗も逃さない, Ding Hanlin, 辻村清也, *機能材料*, 44(11), 52- 55 (2024)

< 特許 >

1. バイオセンサ電極形成用組成物、バイオセンサ電極およびバイオセンサ, 吉本卓司、辻村清也、日産化学株式会社, 筑波大学, 出願日 2024 年 10 月 25 日、特願 2024-188232
2. バイオセンサ、バイオセンサ用対極および対極形成用組成物, 吉本 卓司、辻村清也、菅野雅大、日産化学株式会社、筑波大学、出願日 2024 年 10 月 25 日、特願 2024-188243
3. 馬用乳酸センサ及び馬の乳酸測定方法, 辻村清也、四反田功、筑波大学、東京理科大学、出願日 2025 年、特願 2025-033930
4. バイオセンサ, 吉本 卓司、辻村清也、菅野雅大、日産化学株式会社, 筑波大学, 出願日 2024 年 11 月 29 日
5. Microfluidic device for biosensor, microfluidic chip for biosensors and kit for detection, Zenda A., Zelsmann, M., Peyrade, D., Tsujimura, S., 筑波大学, ウニヴェルシテ・グルノーブル・アルプ、25315065.0, 2025 年 2 月 27 日

<学会発表>

国際会議

1. 辻村清也, Immobilization of redox mediators for a fungal fad-dependent glucose dehydrogenase electrode, Wearable and Implantable Sensors and Electrochemical Devices, CRNL (Centre de Recherche en Neurosciences de LYON) , Lyon, France, 2024 年 11 月 27- 29 日
2. Thomas Lecourt, Abdelkader Zebda, Seiya Tsujimura, Marc Zelsmann, Optimization of implantable glucose biofuel cells (GBFCs) based on gold nanostructures, Wearable and Implantable Sensors and Electrochemical Devices, CRNL (Centre de Recherche en Neurosciences de LYON) , Lyon, France, 2024 年 11 月 27- 29 日
3. Pauline Kiefer, Chloe Aymard, Seiya Tsujimura, Nelle Varoquaux, Abdelkader Zebda, Prediction of glucose electrochemical enzymatic biosensor's sensitivity using machine learning, Wearable and Implantable Sensors and Electrochemical Devices, CRNL (Centre de Recherche en Neurosciences de LYON) , Lyon, France, 2024 年 11 月 27- 29 日
4. 大栗優希, Chloe Aymard, Seiya Tsujimura, Abdelkader Zebda, Optimization of prussian blue layers on gold and carbon electrodes for lactate biosensor development, Wearable and Implantable Sensors and Electrochemical Devices, CRNL (Centre de Recherche en Neurosciences de LYON) , Lyon, France, 2024 年 11 月 27- 29 日
5. Muhammad Rezki, Seiya Tsujimura, Rational design of redox active metal organic frameworks for improved enzyme electrode performance, Wearable and Implantable Sensors and Electrochemical Devices, CRNL (Centre de Recherche en Neurosciences de LYON) , Lyon, France, 2024 年 11 月 27- 29 日
6. Pauline Marie Stephanie Kiefer, Prediction of Glucose Electrochemical Enzymatic Biosensor Sensitivity Using Machine Learning, ACCS2024, 北九州市 小倉, 2024 年 11 月 17-19 日
7. 坂野湧太郎, Seiya Tsujimura, Optimization of Hydrogel Electrodes and Development of Novel Organic Redox Polymer, 第 70 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 (The International Meeting of the Polarographic Society of Japan) , 京都大学農学部, 2024 年 10 月 26-27 日
8. 嶋田一真, Seiya Tsujimura, Satoshi Furota, Daijiro Takeshita, Kensuke Igarashi, Redox Reaction of Coenzyme F420 in Methanogenesis on F420-Dependent Sulfite Reductase-Modified Electrodes, 第 70 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 (The International Meeting of the Polarographic Society of Japan) , 京都大学農学部, 2024 年 10 月 26-27 日
9. Jian Xiong, Yi Deng, Hiroaki Suzuki, Seiya Tsujimura, Separation of Electrochemical Signals By Ohmic Drop between Electrodes Arranged in a Matrix Configuration, PRiME 2024 (日米韓電気化学会合同大会) , ホノルル (ハワイ) , 2024 年 10 月 7-10 日
10. Yi Deng, Nurul Asyikeen Ab Mutalib, A. J. Hsueh, Jian Xiong, Hiroaki Suzuki, Seiya Tsujimura, Potential Control for Bipolar Electrochemical Systems By Closed Circuits Including Ion-Selective Electrodes, PRiME 2024 (日米韓電気化学会合同大会) , ホノルル (ハワイ) , 2024 年 10 月 7-10 日
11. 有賀古都子, Seiya Tsujimura, T. Mikawa, Evaluation of Enzyme Cascade Electrode Reactions at Nanoscale Area, PRiME 2024 (日米韓電気化学会合同大会) , ホノルル (ハワイ) , 2024 年 10 月 7-10 日
12. Seiya Tsujimura, Designing a redox mediator for a fungal FAD-dependent glucose dehydrogenase-based electrode (invited), XXVIII International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics (BES 2024), Alcalá de Henares (Madrid) , Spain, 2024 年 5 月 19-23 日
13. Seiya Tsujimura, Enzyme electrode: from fundamentals to applications, Seminar Max Planck Institute (MPI) Marburg, Marburg, Germany, 2024 年 5 月 24 日

国内会議

1. 坂野湧太郎,辻村清也,ハイドロゲル電極の最適化および新規有機レドックスポリマーの開発,日本MRS 第34回年次大会, 開港記念会館,2024 年 12 月 16- 18 日
2. Ding Hanlin, Seya Tsujimura, Bidirectionally and hierarchically structured matrix, integrated microfluidics enabled in-situ sweat monitoring,日本MRS 第34回年次大会,開港記念会館, 2024 年 12 月 16- 18 日
3. 辻村清也, 四反田功, 超スマート社会のためのリアルタイム・バイオセンシング; 総論-2,日本MRS 第34回年次大会,開港記念会館,2024 年 12 月 16 - 18 日
4. 辻村清也, 四反田功, 超スマート社会のためのリアルタイム・バイオセンシング; 総論-3,日本MRS 第34回年次大会, 開港記念会館, 2024 年 12 月 16 - 18 日
5. Jian Xiong, Yi Deng, Jialei Lu, Hiroaki Suzuki, Seiya Tsujimura, Separation of electrochemical signals by ohmic drop between electrodes arranged in a matrix configuration,日本MRS 第34回年次大会, 開港記念会館, 2024 年 12 月 16- 18 日
6. Yi Deng, Jian Xiong, Nurul Asyikeen Ab Mutalib, Jialei Lu, Hiroaki Suzuki, Seiya Tsujimura, Potential Control for Bipolar Electrochemical Systems by Closed Circuits Including Ion-Selective Electrodes, 日本MRS 第34回年次大会,開港記念会館, 2024 年 12 月 16- 18 日
7. 菅野雅大, 吉本卓司, 辻村清也, 酸素を用いない自己駆動型グルコースバイオセンサーの開発, 日本MRS 第34回年次大会,開港記念会館, 2024 年 12 月 16- 18 日
8. 有賀古都子, 美川務, 辻村清也, 酵素連結電極の性能向上に向けた酵素集積法の検討, 日本MRS 第34回年次大会,開港記念会館, 2024 年 12 月 16 - 18 日
9. 杉本章, 辻村清也, 赤松哲也,フレキシブルデバイスへの応用を目指した多孔質炭素シートの開発,日本MRS第34回年次大会,開港記念会館, 2024 年 12 月 16- 18 日

エネルギーハーベスト部門

教員：

二瓶雅之（数理物質系・化学域・教授）
志賀拓也（数理物質系・化学域・准教授）
三原のぞみ（数理物質系・化学域・助教）

大学院生：

鈴木大成（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）
小田嶋欧（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
多田結香（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
谷地中亜海（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
吉武 輝（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
青谷春佳（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
阿部 怜（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
内山颯馬（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
大澤皓成（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
鈴木有司（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
武藤美佑（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
山田知英（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

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成について、研究を行っている。本年度は主に、キラル脂質アニオンを対アニオンにもつ環状四核錯体の、単結晶中における可逆な構造次元性の変換について検討を行った。

【 1 】キラル脂質アニオンを対アニオンにもつ環状四核錯体の結晶作成

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転移 (Electron-transfer-coupled spin transition, ETCST) を示す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変化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キラル脂質アニオン $\mathbf{X}^-$ をもちいた新規錯体 $\mathbf{1X}_2$ (図 1) からなる単結晶を合成し、その構造と電子状態について検討を行った。

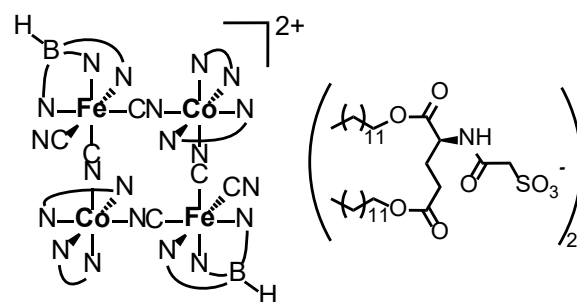


図 1 $\mathbf{1X}_2$ の化学構造

$\mathbf{1X}_2$ の緑色粉末をブタノールに溶かし、水を拡散することで $\mathbf{1X}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の緑色単結晶を得た。単結晶構造解析の結果、結晶中には非対称ユニットとして $\mathbf{1X}_2$ および 6 分子の結晶水が存在した (図 2)。 $\mathbf{1}^{2+}$ カチオンは 2 つの水分子との水素結合を介して結晶中で水素結合型一次元鎖構造を形成していることが分かった。配位結合長から、 $\mathbf{1}^{2+}$ カチオンは Fe(II) イオンと Co(III) イオンからなる反磁性低スピン状態を示すことが分かった。

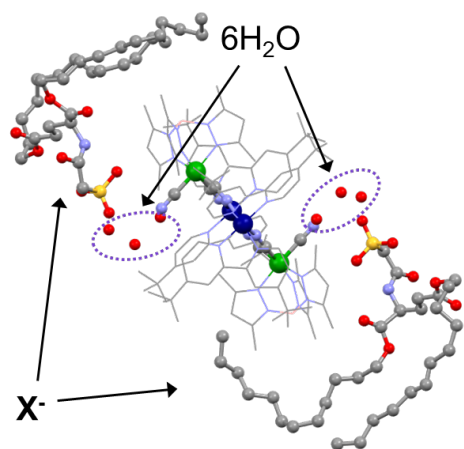


図 2 $1X_2$ の単結晶構造解析結果

結晶パッキング中では、脂質アニオン X^- のアルキル鎖間の疎水性相互作用による積層型層状構造を形成していた。それらの間の親水性二次元空間の中には 1^{2+} カチオンからなる水素結合型一次元鎖が存在し、 X^- のスルホン酸基と水素結合を形成することで安定化されていることが分かった(図 3)。

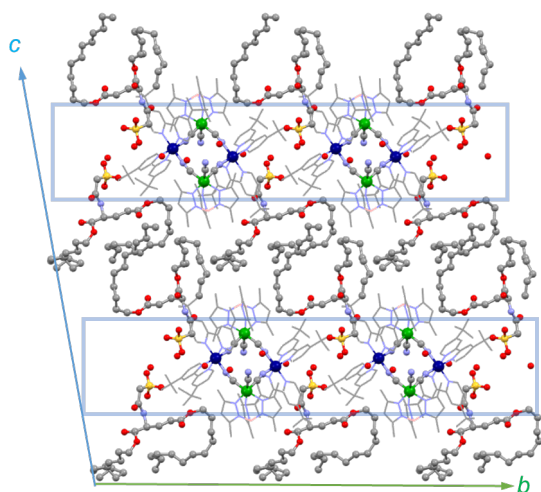


図 3 $1X_2$ の単結晶中における結晶パッキング

【 2 】 水分子の可逆的脱離による構造・電子状態変化

$1X_2 \cdot 6H_2O$ の電子状態について明らかにするために、温度可変赤外吸収スペクトル測定を行った(図 4)。273 K においては、低スピン状態

に特徴的な CN 伸縮振動ピークが観測されるとき、結晶水の OH 伸縮振動が観測された。加熱とともにこれらの吸収が消失し、 $Fe(III)$ イオンと $Co(II)$ イオンからなる常磁性高スピン状態に由来する CN 伸縮振動ピークが新たに観測された。これは、熱誘起 ETC 挙動と結晶水の脱離が協奏的に生じていることを示している。脱水後の赤色結晶の構造解析を行った結果、脱水後の $1X_2$ においては結晶水の脱離により水素結合が消失し、 1^{2+} は孤立分として存在することが分かった。すなわち、 $1X_2 \cdot 6H_2O$ は 6 つの水分子の脱離によって反磁性一次元鎖から常磁性孤立分子へと変化することが分かった。

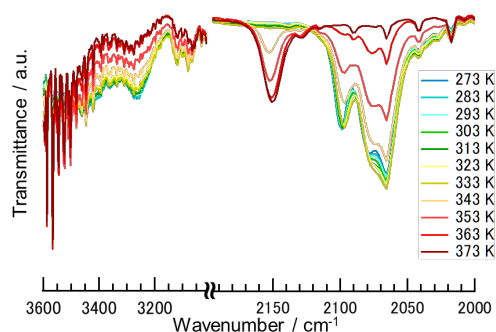


図 4 $1X_2 \cdot 6H_2O$ の温度可変赤外吸収スペクトル測定結果

$1X_2 \cdot 6H_2O$ の脱水に伴う単結晶構造の可逆性について明らかにするため、温度可変粉末 X 線回折測定を行った(図 5)。その結果、加熱による脱水によって得られた試料は、 $1X_2$ の単結晶構造解析結果とよく一致する X 線回折パターンを示した。一方、得られた試料を水蒸気暴露した試料の回折パターンは $1X_2 \cdot 6H_2O$ とよく一致した。すなわち、 $1X_2 \cdot 6H_2O$ は水分子の吸脱着によって結晶性を保ちつつ可逆に構造変化することが分かった。可逆性についてさらに明らかにするために、 $1X_2 \cdot 6H_2O$ の熱重量測定を行った(図 6)。その結果、極めて可逆性の高い重量変化が観測された。これは、脂質アニオン X^- が形成する層状構造が極めて安定であることに起因すると考えられる。以上より、 $1X_2 \cdot 6H_2O$ は電子状態の大きな変化を伴う吸脱水によって、反磁性一次元鎖と常磁性孤立分子の間の可逆な構造変換を示すことが明らかと

なった。

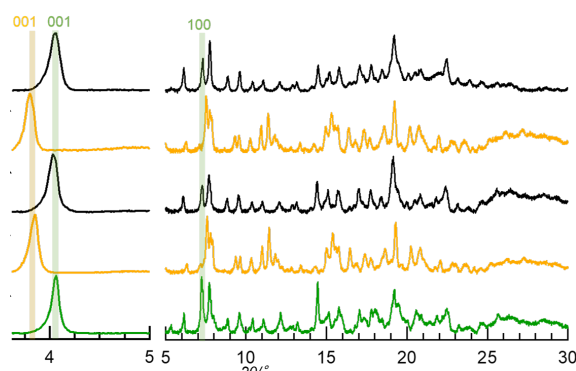


図5 $1\mathbf{X}_2 \cdot 6\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ の温度可変粉末 X 線回折測定結果(緑： $1\mathbf{X}_2 \cdot 6\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ 、黄色： $1\mathbf{X}_2$ 、黒：水蒸気暴露により生成した $1\mathbf{X}_2 \cdot 6\mathbf{H}_2\mathbf{O}$)

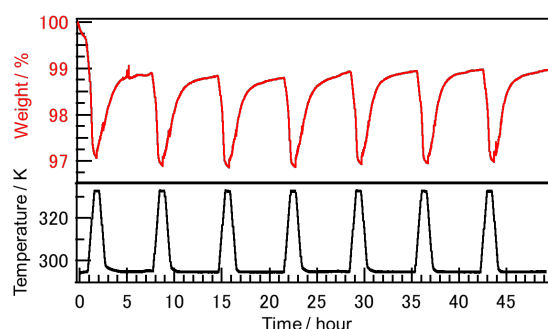


図6 $1\mathbf{X}_2 \cdot 6\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ の熱重量測定

<論文>

1. N. Mihara, S. Iitsuka, T. Shiga, M. Nihei, "Reversible structural change of $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ complexes between diamagnetic hydrogen-bonded 1D chains and paramagnetic complexes within a layered structure of amphiphilic anions" *Dalton Trans.* **2024**, 53, 7190-7196.
2. S.M. Kilic, I.M. Merchant, E. Elliott, J. Pawlak, J. Brehme, A. Sander, T. Suzuki, T. Shiga, M. Nihei, F. Renz, "Modification of the Spin Transition Properties in Hetero-Anionic Iron(II)-Triazole Complexes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **27**, e202400474 (2024).
3. T. Higaki, K. Tanaka, H. Izu, S. Oishi, T. Kawamoto, M. Tada, W. Sameera, R. Takahata, T. Teranishi, S. Kikkawa, S. Yamazoe, T. Shiga, M. Nihei, T. Kato, R. Cramer, Z. Zhang, K. Meyer, Y. Ohki, "An Icosahedral

55-Atom Iron Hydride Cluster Protected by tri-tert-Butylphosphines", *J. Am. Chem. Soc.*, **147**, 3215-3222 (2025).

4. A. Ishii, S. Sone, T. Yamada, M. Noto, H. Suzuki, D. Nakamura, K. Murata, T. Shiga, K. Ishii, M. Nihei, "Giant Bulk Photovoltaic Effect in a Chiral Polar Crystal based on Helical One-dimensional Lead Halide Perovskites", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **64**, e202424391 (2025).

<総説・解説>

1. 三原のぞみ, "イオンとの結合部位を有する分子ケージの機能開拓", *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **84**, 31-33 (2024).

<学会発表>

国際会議

1. Masayuki Nihei, "Molecular Prussian Blue Analogues: From Bulk to Molecules and Low-dimensional Aggregates", Modern Trends in Molecular Magnetism and Spins in Molecular Systems, Bangalore, India, 2024.11.4-11.9 (Keynote Lecture)
2. Miu Muto, Daiki Ito, Nozomi Mihara, Takuya Shiga, Masayuki Nihei, "Molecular encapsulation regulates a cooperative binding of lanthanum ions by a tetrahedral organic cage molecule", 3rd International Symposium on Photonic and Electronic Molecular Machines, 奈良公園バスターミナル, 2024.10.24-25 (poster)
3. Nozomi Mihara, "Nanoparticle synthesis and cooperative metal ion-binding within organic cage molecules", 3rd International Symposium on Photonic and Electronic Molecular Machines, 奈良公園バスターミナル, 2024.10.24-25, (oral, invited)

国内会議

1. 三原のぞみ、相良圭吾、志賀拓也、二瓶雅之「有機ケージ分子に内包された酸化亜鉛ナノ粒子における量子閉じ込め効果の実験的観測」日本セラミックス協会第37回秋季シンポジウム、名古屋大学、

- 2024.9.10-12 (口頭)
2. 石高永進、鈴木耀太、山下佳祐、小内貴祥、山田知英、志賀拓也、二瓶雅之、石井あゆみ、伊藤哲明「有機無機ハイブリッド 1 次元キラル磁性体 (HEP)₂MnCl₂・H₂O における交替磁性実現の可能性」日本物理学会第 79 回年次大会、北海道大学 2024.9.16-19 (口頭)
 3. 吉武輝、三原のぞみ、志賀拓也、二瓶雅之「頂点での錯形成反応が可能な立方体型亜鉛ポルフィリンケージ分子の合成と分光学的性質」錯体化学会第 74 回討論会、岐阜大学 2024.9.18-20 (ポスター)
 4. Miu Muto, Daiki Ito, Nozomi Mihara, Takuya Shiga, Masayuki Nihei, “Molecular encapsulation regulates a cooperative binding of lanthanide ions by a tetrahedral organic cage molecule”, 錯体化学会第 74 回討論会、岐阜大学 2024.9.18-20 (oral)
 5. 小田嶋欧、志賀拓也、三原のぞみ、二瓶雅之「8 つのアルキル鎖を持つ Fe(II)SCO 単核錯体の合成、構造と磁性」錯体化学会第 74 回討論会、岐阜大学 2024.9.18-20 (ポスター)
 6. 谷地中亜海、三原のぞみ、志賀拓也、二瓶雅之「四面体型有機ケージ Mn(III)₄ 核錯体の合成と物性」錯体化学会第 74 回討論会、岐阜大学 2024.9.18-20 (ポスター)
 7. 多田結香、三原のぞみ、志賀拓也、二瓶雅之「疎水性基で外面修飾した有機ケージ分子内での酸化亜鉛ナノ粒子合成」錯体化学会第 74 回討論会、岐阜大学、2024.9.18-20 (ポスター)
 8. 山田知英、三原のぞみ、志賀拓也、石高永進、小内貴祥、伊藤哲明、石井あゆみ、二瓶雅之「一次元らせん型 Mn(II)錯体の合成とキラル磁気特性」錯体化学会第 74 回討論会、岐阜大学、2024.9.18-20 (ポスター)
 9. 三原のぞみ「有機ケージ分子の内部空間における無機ナノ粒子合成」クラスター科学の新しい潮流、東京大学、2024.10.19 (口頭 (招待講演))
 10. 志賀拓也「金属錯体のスピン状態制御と熱量効果材料への展開」分子磁性研究会、東北大学、2024.12.6 口頭 (依頼講演)
 11. 藤澤藍子、飯塚そよか、中村大輝、三原のぞみ、志賀拓也、石井あゆみ、二瓶雅之「キラルな両親媒性アニオンを有する鉄-コバルト四核錯体の機械的刺激による構造変化」日本化学会第 105 春季年会(2025) 関西大学 千里山キャンパス、2025.3.26-29 (口頭)
 12. 鈴木 大成、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之「カルボキシ基で修飾した Fe(II)単核錯体の構造及びスピントロニクス特性」日本化学会第 105 春季年会 (2025)、関西大学千里山キャンパス 2025.3.26-29 (ポスター)
 13. 田中奏多、大石峻也、川本晃希、唯美津木、W.M.C Sameera、高畑遼、寺西利治、吉川聡一、山添誠司、志賀拓也、二瓶雅之、加藤立久、Roger E. Cramer、Zihan Zhang、Karsten Meyer、伊豆仁、檜垣達也、大木靖弘「PtBu₃ で保護された正二十面体型鉄 55 核ヒドリドクラスターの合成」日本化学会第 105 春季年会 (2025)、関西大学千里山キャンパス 2025.3.26-29 (口頭)

エネルギーハーベスト部門

教員：

柳原英人（数理物質系・物理工学域・教授）

大学院生：

田中大暁（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

阿部友樹（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

高橋大智（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

南麟太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

Jung Sebin（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

大沼樹生（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

竹尾昂起（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

平田充人（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

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、良質な薄膜成長のために成膜プロセスについても研究対象としています。さらに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な材料の開拓を行っている。

【 1 】プラズマ発光分析に機械学習を援用した反応性スパッタリングプロセスの精密制御手法の開発

反応性スパッタリング法による鉄酸化物薄膜の成膜過程をリアルタイムに評価するため、プラズマ発光スペクトルと機械学習（主成分分

析）を組み合わせた解析手法を開発した。成膜プロセスの初期状態（ターゲット表面の状態）に応じて生成物の価数や成膜速度が変化し、ヒステリシス現象が生じることを確認した。プラズマ発光スペクトルは主成分分析により 2 次元まで圧縮可能であり、その主成分から価数や成膜速度を高精度で推定できることを実証した。さらに、発光スペクトルの要因分析により Fe および Ar イオンの波長成分が主要因であることが示され、推定スペクトルとの比較により価数の判別も可能であることが明らかとなった。

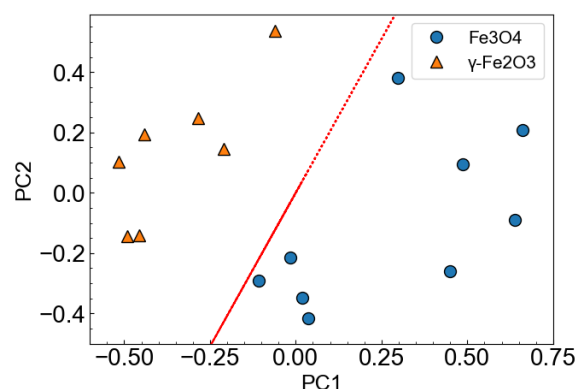


図 1 生成物と第 1 主成分と第 2 主成分の関係。プラズマ発光スペクトルから Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の区別が可能であることがわかる。

【 2 】バナジウム酸化物薄膜の成長とその熱電効果の研究

混合価数をもつバナジウム酸化物 Magneli 相 ($\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, $3 \leq n \leq 9$) の薄膜を反応性 RF スパッタリング法で系統的に成膜し、結晶相と輸送特性を評価した。基板温度および酸素流量の制御により、 V_2O_3 、 V_4O_7 、 V_8O_{15} 、 VO_2 といった多様な相の形成が可能であることを示した。中でも V_4O_7 や V_8O_{15} は、他の相に比べてやや高い Power Factor (PF) を示し、熱電材料として特段大きな値は示さなかった。今後、高温での測定や構造制御を進めることで、より大きな PF を示す可能性がある。

<論文>

1. M. Kishimoto and H. Yanagihara, "Variation of magnetic properties by heat treatment of dispersed oriented sheets using plate-shaped strontium ferrite particles" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **63**, 115503 (2024).

<特許>

1. 柳原英人, 田中大暁 “磁性材料の球体加工装置および磁性材料の球体加工方法”特願 2025-018879 (2025 年 2 月 7 日) 日本

<学会発表>

国際会議

1. Rintaro Minami, Eiji Kita, Sonia Sharmin, and Hideto Yanagihara, "Monitoring Iron Oxide Thin Film Growth by Plasma Emission Spectrometry in Reactive Sputtering Process" *Intermag 2024*, Rio de Janeiro, Brazil, 2024.05.5-10 (oral)

国内会議

1. 竹尾昂起, 柳原英人「酸素雰囲気アニールによるスピネルフェライト薄膜の磁気特性変化」 第 48 回日本応用磁気学会学術講演会、秋田、2024.9.24-27
2. 大沼 樹生, 柳原 英人「軌道フェリ磁性体 CoMnO₃ 薄膜の熱電効果」 第 48 回日本応用磁気学会学術講演会、秋田、2024.9.24-27
3. 南 麟太郎, 喜多 英治, 柳原 英人「反応性スパッタリングプロセス中に発生するプラズマ発光による 成長中の酸化鉄薄膜の価数及び成膜速度予測」 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.9.16-20
4. 阿部 友樹, 柳原 英人「バナジウム酸化物薄膜における輸送特性評価」 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.9.16-20
5. 大沼 樹生, 柳原 英人「絶縁性軌道フェリ磁性体における角運動量輸送現象」 第 72 回応用物理学会春季学術講演会、千葉、2025.3.14-17

(2) 光エネルギー変換部門

教員：

末益 崇（数理工物質系・物理工学域・教授）

大学院生：

Yuguang CAO（数理工物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D3）

Rui DU（数理工物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D3）

梶原 君円（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

佐藤 匠（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

中村 新（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

Nurfauzi Addillah（数理工物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M1）

深谷 友香（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

林 洸希（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・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)およびホモ接合型で太陽電池動作を実証しているが、いずれも分子線エピタキシー法(MBE 法)で形成したエピタキシャル膜を用いてきた。将来のガラス基板への展開を考え、近年、より大面積化が容易なスパッタ法による BaSi_2 膜の形成を進めてきた。昨年度、堆積温度 750°C で MBE 法で成長した BaSi_2 膜に匹敵する大きな分光感度を示す多結晶 BaSi_2 膜の成長に成功した。本年度は、 BaSi_2 膜堆積時の Ba/Si 比を変化させ、より良い堆積条件を探索した。さらに、 BaSi_2 よりも電子親和力が大きく、さらに、イオン化ポテンシャルが大きい Si は、 BaSi_2 の電子輸送層として期待できるため、 $\text{n}^+\text{-Si}$ とのヘ

テロ接合太陽電池をスパッタ法で形成したので報告する。

【1】 スパッタ法で形成した $\text{a-Si}/\text{BaSi}_2/\text{Si}(111)$ 試料の分光感度

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(350 nm)を $\text{n}^+\text{-Si}(111)$ 基板上に形成した。堆積時の基板温度は 750°C に固定し、 BaSi_2 ターゲットの堆積レート(R_{BaSi_2})と Ba ターゲットの堆積レート(R_{Ba})の比($R_{\text{BaSi}_2}/R_{\text{Ba}}$)を 2.9–12 の範囲で変えることで、供給する Ba/Si 比を変化させ、分光感度が大きくなる条件を調べた。 BaSi_2 膜形成後、酸化防止のため、 $\text{a-Si}(3\text{ nm})$ で覆い、その後、透明電極(ITO)を堆

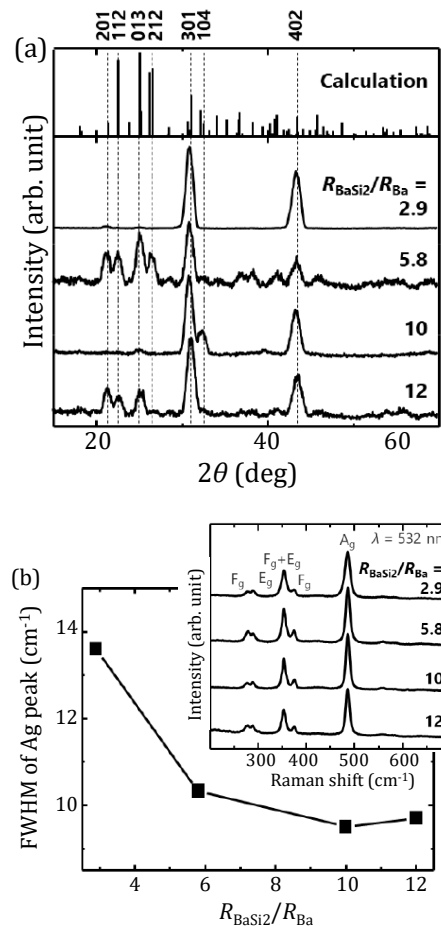


図1 (a) 薄膜X線回折パターン、(b) Raman スペクトルと A_g モードピークの FWHM 依存性

積した。

図 1(a)に試料の薄膜 X 線回折パターンを、また、図 1(b)に Raman スペクトルの全体像と BaSi₂ 中の Si 四面体の振動に由来する Ag モードのピーク強度の半値全幅(FWHM)の $R_{\text{BaSi}_2}/R_{\text{Ba}}$ 依存性を示す。X 線回折パターンおよび Raman スペクトルより、多結晶 BaSi₂ 膜の形成が確認できる。また、ピーク強度の FWHM は、Ba リッチ側で小さくなっており、結晶性が向上したといえる。

図 2 に分光感度スペクトルを示す。光照射時の生成キャリアを取り出すため、ITO と n⁺-Si(111)基板の間に 0.5V を印加して分光感度測定を行った。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 2 より、分光感度は BaSi₂ 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。特に、 $R_{\text{BaSi}_2}/R_{\text{Ba}}=5.8$ のとき、分光感度が 15 AW⁻¹ に達した。この値は、MBE 法で形成したエピタキシャル膜を含めて、これまでで最も大きな分光感度である。

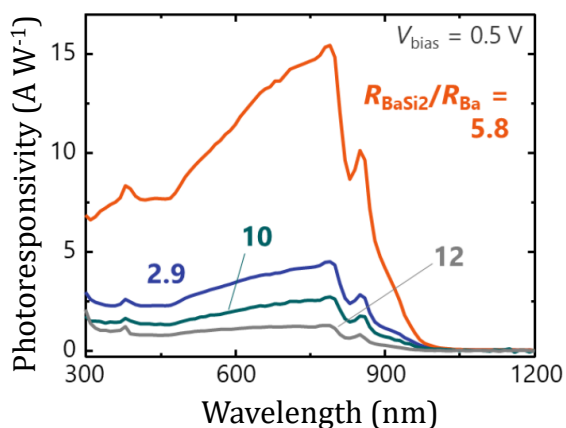


図 2 試料の分光感度スペクトル

【 2 】 BaSi₂ 膜/n⁺-Si ヘテロ構造ダイオードの電流電圧特性

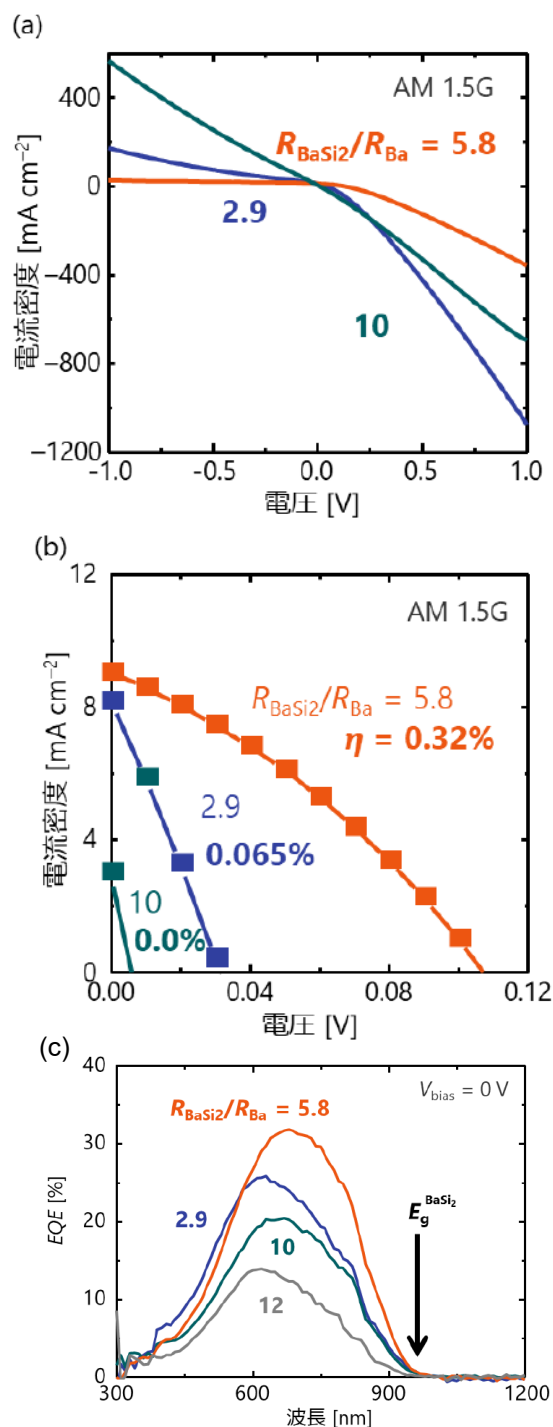


図 3 (a) (b)AM1.5G 照射下で測定した太陽電池特性電流電圧特性、(c)外部量子効率(EQE)スペクトル

図 3 に、実験【 1 】で形成した試料について、(a)(b) AM1.5G 照射下で測定した太陽電池特性、

(c)外部量子効率(*EQE*)スペクトルを示す。図 3(a)より、 $R_{\text{BaSi}_2}/R_{\text{Ba}}=5.8$ の試料で明瞭な整流性が得られている。一方、他の条件では、逆方向電流が大きいため、 $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 界面に欠陥が導入されているといえる。図 3(b)に示す AM1.5G 照射下の太陽電池特性から、 $R_{\text{BaSi}_2}/R_{\text{Ba}}=5.8$ の試料で明瞭な動作を確認した。図 3(c)の *EQE* スペクトルから、いずれの試料も短波長領域の *EQE* が小さい。この結果は、 BaSi_2 表面側で生成した電子・ホール対が、再結合しやすいといえる。現状では、 $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ ヘテロ接合型のため、 $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 界面近傍で生成したキャリアは電子輸送層として働く $\text{n}^+\text{-Si}$ 側に輸送される。一方、 BaSi_2 表面側には、キャリア輸送の仕組みがない。今後、 BaSi_2 表面側に、ホール輸送層(HTL)を堆積することで、短波長領域の *EQE* が大幅に向上すると期待される。HTL の候補材料として、 BaSi_2 のイオン化ポテンシャル (4.5eV)に近く、禁制帯幅が大きな材料を中心に探索する計画である。

<論文>

1. R. Du, H. Takenaka, T. Sato, Y. Koda, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, "Formation of high-photoresponsivity BaSi_2 films by radio-frequency sputtering and evaluation of $\text{BaSi}_2/\text{TiN}/\text{glass}$ heterojunction by transmission electron microscopy," *ACS Applied Materials & Interfaces* 16, 52595-52603 (2024).
2. A. Hatate, T. Yasuda, K. Amemiya, and T. Sueamsu, "Magnetic compensation in $\text{Mn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{N}$ films on $\text{SrTiO}_3(001)$ with noncollinear magnetic structures," *Physical Review Materials* 8, L091403 (2024). (Selected as Editors' Suggestion)
3. T. Yasuda, D. Ogawa, K. Amemiya, and T. Suemasu, "Antiferromagnetic Coupling in Ferrimagnetic Mn_4N -based bilayer structures," *Applied Physics Letters* 125, 082401 (2024).
4. T. Sato, J.-M. Mouesca, A. Barra, D. Gourier, M. Imai, T. Suemasu, and S. Gambarelli, "Point defects in BaSi_2 by electron paramagnetic resonance, photoluminescence and Density Functional Theory," *Acta Materialia* 278, 120230 (2024).
5. A. Rahman Mohmad, H. Abdullah, K. Kido, H. Hasebe, R. Du, M. Mesuda, and T. Suemasu, "Investigation of defects in BaSi_2 thin film on Si prepared by co-sputtering technique," *Journal of Luminescence*, 275, 120797 (2024).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. 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- $\text{BaSi}_2/\text{n-Si}$ heterojunction solar cells," *Materials Science in Semiconductor Processing* 175, 108296 (2024).
11. 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).
12. 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).
13. 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).

<学会発表>

国際会議

1. Rui Du, Haruki Takenaka, Takumi Sato, Yoichiro Koda, Masami Mesuda, Kaoru Toko, Takashi Suemasu “Formation and defect analysis of $\text{BaSi}_2/\text{a-SiC}/\text{TiN}/\text{SiO}_2$ heterojunctions deposited at high temperature by sputtering,” IEEE PVSC 52, B9-#51, Seattle, America, June. 10 (2024). (Poster)
2. Takumi Sato, Rui Du, Koki Hayashi, Yoichiro Koda, Masami Mesuda, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, “Formation of novel BaSi_2 light absorber layers on n+-Si electron transport layers by RF sputtering,” 35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-35), Tu2-P42-23, Shizuoka, Nov. 12 (2024). (Poster)
3. Yuka Fukaya, Nurfauzi Abdillah, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, “Increase in oxygen composition x of MoO_x HTL in $\text{MoO}_x/\text{BaSi}_2$ heterostructures by introduction of a-Si:H interface layers for BaSi_2 solar cells,” 35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-35), Tu2-P42-31, Shizuoka, Nov. 12 (2024). (Poster)
4. (Poster) Koki Hayashi, Takumi Sato, Rui Du, Yoichiro Koda, Masami Mesuda, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, “Effect of O_2 -to-Ar gas flow ratio on the properties of sputter-deposited MoO_x HTL and its application to BaSi_2 solar cells,” 35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-35), Tu2-P42-36, Shizuoka, Nov. 12 (2024). (Poster)
3. 深谷 友香, 青貫 翔, 都甲 薫, 末益 崇, “ BaSi_2 太陽電池への応用に向けた HTL の作製と評価” 第 21 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (第 4 回日本太陽光発電学会学術講演会), PC-12, 広島, Jul. 11 (2024).
4. 佐藤 匠, 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多結晶 BaSi_2 膜への B イオン注入による伝導型制御および太陽電池作製” 2024 年度日本太陽エネルギー学会若手研究発表会, No. 1, オンライン, Jul. 31 (2024).
5. 佐藤 匠, Du Rui, 林 洸希, 幸田 陽一朗, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “B イオン注入によるスパッタ法で作製した p- BaSi_2 膜を用いた太陽電池” 第 21 回シリサイド系半導体・夏の学校, P-2, 静岡, Jul. 20 (2024).
6. Nurfauzi Abdillah, Yuka Fukaya, Kaoru Toko, Takashi Suemasu “Carrier Properties and The Possible Cause for Low Donor Activation of As-doped BaSi_2 Thin Films” The 21st Silicide Semiconductor Summer School, P-3, Shizuoka, Jul. 20 (2024).
7. 林 洸希, 佐藤 匠, Du Rui, 幸田 陽一朗, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “ BaSi_2 太陽電池の応用に向けたスパッタ法による MoO_x 膜の検討” 第 21 回シリサイド系半導体・夏の学校, P-5, 静岡, Jul. 20 (2024).
8. 深谷 友香, Nurfauzi Abdillah, 都甲 薫, 末益 崇, “ BaSi_2 太陽電池への応用へ向けた HTL 材料の調査と界面特性評価 “第 21 回シリサイド系半導体・夏の学校, P-1, 静岡, Jul. 20 (2024).
9. 梶原君円, 石山隆光, 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 AgBa_2Si_3 の成膜と第一原理計算によるドーパントの探索” 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-B1-6, 新潟, Sep. 16 (2024).

国内会議

1. 佐藤 匠, Du Rui, 林 洸希, 幸田 陽一朗, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “スパッタ法による B-ion-implanted p- BaSi_2 膜を用いた太陽電池の作製 ” 第 21 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (第 4 回日本太陽光発電学会学術講演会), PC-11, 広島, Jul. 11 (2024).
2. 林 洸希, 佐藤 匠, 幸田 陽一朗, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “ BaSi_2 太陽電池の高効率化に向けた MoO_x 膜の検討” 第 21 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (第 4 回日本太陽光発電学会学術講演会), PC-14, 広島, Jul. 11 (2024).
10. 佐藤 匠, Du Rui, 林 洸希, 幸田 陽一朗, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “スパッタ法による $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ ヘテロ接合型太陽電池の作製” 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-B1-3, 新潟, Sep. 17 (2024).
11. Nurfauzi Abdillah, Yuka Fukaya, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, “Improvement of Carrier Concentration of As-doped BaSi_2 Grown by Molecular Beam Epitaxy” The 85th JSAP Autumn Meeting 2024, 17p-B1-2, Niigata

(Online), Sep. 17 (2024).

12. 林 洸希, 佐藤 匠, Du Rui, 幸田 陽一朗, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇, “BaSi₂ 太陽電池への応用に向けたスパッタ法による HTL の導入” 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-B1-4, 新潟, Sep. 17 (2024).
13. 深谷 友香, Nurfauzi Abdillah, 都甲 薫, 末益 崇, “BaSi₂ 太陽電池への応用に向けた HTL/BaSi₂ 構造の作製と評価” 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-B1-5, 新潟, Sep. 17 (2024).

光エネルギー変換部門

教員：

櫻井岳暁（数理工物質系・物理工学域・教授）

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

Aboulaye Traore（数理工物質系・物理工学域・助教（現ソルボンヌ・パリ・ノール大学））

研究員：

Yadav Anuja Arun（JSPS 外国人特別研究員）

Cheuk Kai Gary Kwok（数理工物質系研究員）

大学院生：

Kenneth Magallon Senados（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

Lingga Ghufira Oktariza（数理工物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D3）

佐藤勇汰（数理工物質科学研究科・応用理工学学位プログラム・M2）

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。2024 年度は以下の主要な研究成果を得た。

【 1 】水分解光電気化学セルの自立駆動を目指した photoanode 電極構造の改良

水素を生成するシステム開発は、再生可能エネルギー貯蔵の重要な研究開発テーマの一つである。当研究室では、二段階励起型の Z スキーム光電極系において酸素発生光電極で有望な BiVO_4 薄膜を、大面積化が容易な RF スパッタリング法を用いて製膜する研究に取り組んでいる。水素発生電極（photocathode）と酸素発生電極（photoanode）間に電圧を印加せず水分解を効果的に起こす「自立駆動光電極系」（図 1(a)) を実現するには、photoanode と photocathode に等量流れる電流 (J_{op}) を増加させる必要があり、図 1(b)にある photoanode の電流

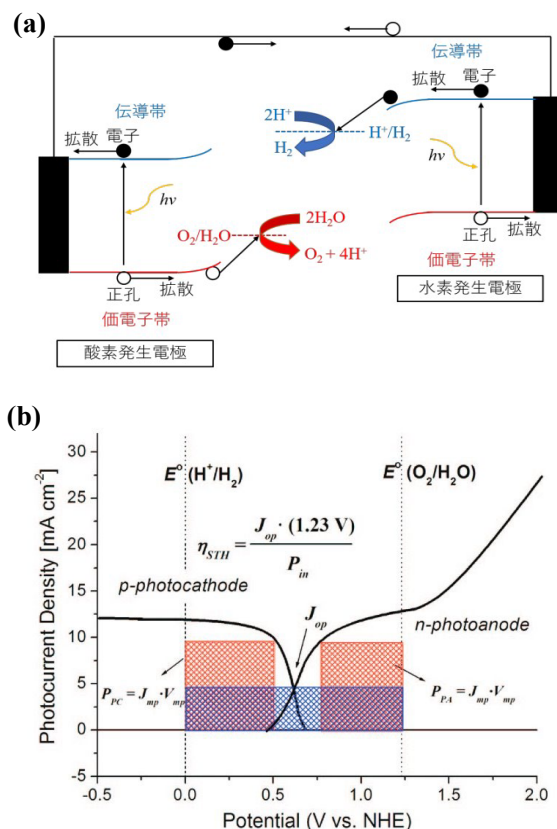


図 1. Z スキーム光電極系 ((a)システム構成、(b)電流電圧特性)



図 2. $\text{NiFeO}_x/\text{Mo-BiVO}_4$ (上段左から dip 法、drop-cast 法、spin-coat 法)及び $\text{NiFeO}_x/\text{FTO}$ (下段左から dip 法、drop-cast 法、spin-coat 法にて作製)の画像

立ち上がり（オンセットポテンシャル）を低電圧にするのが有効である。なお、オンセットポテンシャルは、材料の表面状態によってエネルギー変化するため、当研究室では異なる条件で作製したニッケルフェライト (NiFeO_x) 助触媒を BiVO_4 上に担持させ、オンセットポテンシャルの変化を調査した。図 2 にあるように dip 法、drop-cast 法、spin-coat 法で作製した膜は化

学結合状態が変化し、特に鉄の仮数変化が顕著に起こることを X 線光電子分光により確認した (図 3)。

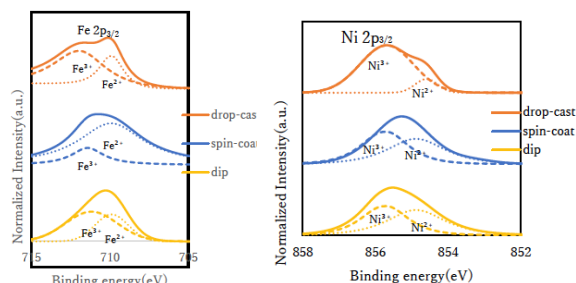


図 3. 異なる製法で形成した NiFeO_x 膜の X 線光電子スペクトル XPS (Fe、Ni)

続いて、光電流計測を行ったところ、光電流ならびにオンセットポテンシャルは NiFeO_x 膜の製法によって変化することが明らかになった。特に dip 法で形成された NiFeO_x 膜試料で低イオンセットポテンシャル、高い光電流を観測した (図 4)。また、表面バンドベンディング量とオンセットポテンシャルに強い相関が現れることを見出した (図 5)。このことは、同じ助触媒でも製法により Fe の酸化状態が変化し、その結果、ニッケルフェライトの配位子場ならびにフェルミ準位のエネルギー位置が変動することを示唆している。以上の結果より、表面の BiVO₄ のバンドベンディングを制御することが、光電極系の水分分解効率を上昇するのに効果的であると結論づけた。なお、従来は助触媒表面での反応が効率改善の主要因と考えられており、バンドベンディングとどちらが効果的なのかは、今後調査する必要がある。

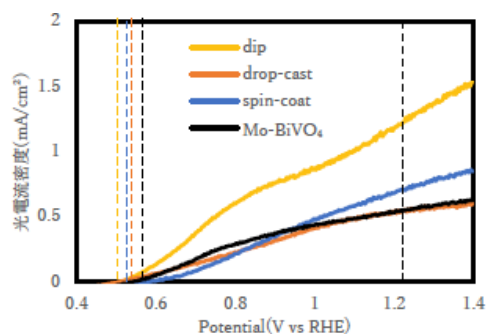


図 4. 異なる製法で担持された NiFeO_x 助触媒を用いた photoanode (NiFeO_x/Mo-BiVO₄) の光電流計測結果

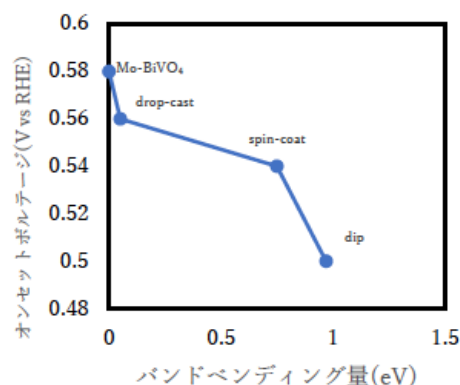


図 5. 異なる製法で担持された NiFeO_x 助触媒を用いた photoanode (NiFeO_x/Mo-BiVO₄) のオンセットポテンシャルとバンドベンディング量の比較

【 2 】 Mg₂Sn 薄膜へのリチウムドーピングによる熱電特性制御

当研究室では、汎用材料ながら高い出力因子を示す Mg₂(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 Li を Mg に置換する p 型ドーパントとして導入し、この混入量を変化させた際、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上に分子線エピタキシー法により Mg₂Sn 薄膜を形成し、同時に Li 分子線を照射することにより Li ドープ膜を形成した。X 線回折を測定したところ (図 6)、形成後無処理の試料では構成元素の Sn の析出が起こるが、473K でのアニール後に消失することが判明した。同様に薄膜の電気伝導度を計測すると、440K を境に低下し、同時にゼーベック計数が正の値で改善することが判明した (図 7)。過去の事例でも Sn の析出が起こるとゼーベック計数が負、すなわち電子濃度が増加することを確認しており、アニール工程により Sn が膜中を拡散し、析出が抑制された結果、薄膜の熱電特性が改善したと言える。この薄膜の出

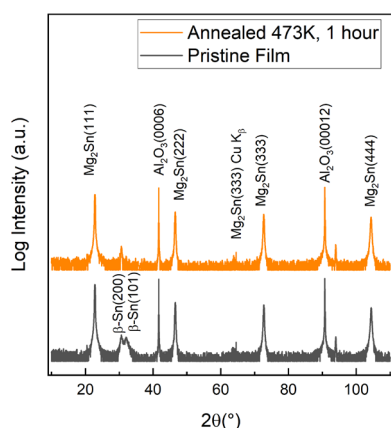


図 6. X 線回折

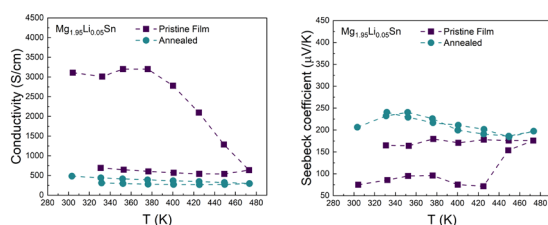


図 7. 電気伝導度とゼーベック係数

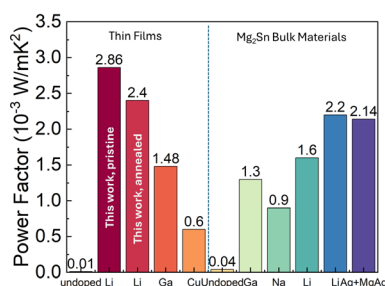


図 8. 出力因子

力因子を確認したところ、従来バルク、ならびに薄膜で確認されている値を大幅に上回る、 $2\text{--}3\text{ mW/mK}^2$ の出力を得た (図 8)。よって、Li の p 型ドーピングは極めて有効であり、薄膜 IoT デバイスのエネルギー源になりうる可能性を見出した。

< 論文 >

1. "Enhanced photoelectrochemical performance of Zr-doped BiVO_4 photoanode deposited by co-sputtering" Shukur Gofurov, Daryl Ide, Lingga Ghufira Oktariza,

Muhammad M. Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai, *Thin Solid Films* **819**, 140665, 2025.

2. "Recombination Effects of Urbach Tails as Trap States in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells Probed by Temperature-Dependent Junction-Transient Spectroscopies" Cheuk Kai Gary Kwok, Naoki Masuko, Shogo Ishizuka, Roland Scheer, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai, *Solar RRL* **9**, 2400925 2025.
3. "Enhancement of thermoelectric power factor in CaGe_2 films through interlayer atomic modulation " Zhao Hu, Kenneth Magallon Senados, Takeaki Sakurai, Takashi Aizawa, Takao Mori, *Applied Physics letters* **126**, 123102, 2024.
4. "Evaluation of electron-phonon coupling strength and average phonon energy in MoS_2 thin films" Umidakhon Rayimjonova, Daisuki Kawai, Ryu Hasunuma, Muhammad M. Islam and Takeaki Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **63** 12SP25, 2024.
5. "Investigation of interface traps in $\beta\text{-(AlGa)}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ heterostructures by dynamic capacitance dispersion technique" Fenfen Fenda Florena, Aboulaye Traoré, Hironori Okumura, Ryo Morita, Yun Jia, Takeaki Sakurai, *Applied Physics letters* **125**, 093503, 2024.
6. " Deep-level transient spectroscopy of defect states at p-type oxide/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ heterojunctions" Yun Jia, Aboulaye Traoré, Ryo Morita, Fenfen Fenda Florena, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai, *Applied Physics letters* **125**, 073504, 2024.
7. "Multiplicative rGO/Cu-BDC MOF for 4-nitrophenol reduction and supercapacitor applications" AA Yadav, Yuvaraj M Hunge, Sutripto Majumder, Abdel-Hamid I Mourad, Muhammad M Islam, Takeaki Sakurai, Seok-Won Kang, *Journal of Colloid and Interface Science* **677** pp.161-170, 2024.

< 学会発表 >

国際会議

1. (Invited) "Controlling Defects in Epitaxial Thin Film Growth of $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$ for Thermoelectric Device Applications" Takeaki Sakurai, Senados Kenneth

- Magallon, Takashi Aizawa, Isao Ohkubo, Akira Uedono, Takao Mori, 2025 TMS Annual Meeting & Exhibition, Las Vegas, USA, March 23-27, 2025.(oral)
2. “Enhanced Electrochemical Performance of Nitrogen-Doped Carbon dot/MnMoO₄ Composites for energy storage Applications” Anuja Arun Yadav, M M Islam, Takeaki Sakurai, S-W Kang 24th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-24), 広島, July. 28-Aug.2, 2024.(oral)
 3. “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 24th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-24), 広島, July. 28-Aug.2, 2024.(oral)
 4. “Evaluation of Electron-Phonon Coupling Strength and Average Phonon Energies in MoS₂ Thin Film” Umidakhon Rayimjonova, Daisuki Kawai, Ryu Hasunuma, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), 姫路、Sep. 1-4, 2024.(poster)
 5. “Demonstration of β -(Al_{0.17}Ga_{0.83})₂O₃ metal-semiconductor field-effect transistors with low contacts resistance and high drain current density” Ryo Morita, Aboulaye Traore, Hironori Okumura, Fenfen Fenda Florena, Yun Jia, Takeaki Sakurai 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), 姫路、Sep. 1-4, 2024.(oral)
 6. “Characterization of trap states in β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃/Ga₂O₃ modulation-doped field effect transistors by deep level transient spectroscopy” Yun Jia, Fenfen Fenda Florena, Ryo Morita, Aboulaye Traoré, Hironori Okumura, Takeaki Sakurai 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), 姫路、Sep. 1-4, 2024.(oral)
 7. “Controlling Onset Voltage in Mo:BiVO₄/TiO₂ Photoanode for Improved PEC Water Splitting Performance” Lingga Ghufira Oktariza, Yuta Sato, Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai, 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), 姫路、Sep. 1-4, 2024.(oral)
 8. “Bandgap engineering of Zn_{1-x}Sn_xO alloy buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂ solar cell” Cheuk Kai Gary Kwok, Genchi Inohana, Yuta Sato, Muhammad Monirul Islam¹, Takeaki Sakurai The 35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 沼津, Nov. 10-15, 2024.(poster)
 9. “Dual Interfaces Engineering for Enhanced Performance and Stability on Inverted CsPbIBr₂ Perovskite Solar Cells” Siliang Cao, Md. Abdul Karim, Shamim Ahmmed, Md. Emrul Kayesh, Takeaki Sakurai, Ashraful Islam The 35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 沼津, Nov. 10-15, 2024.(poster)
 10. (tutorial) “Solar Cells Characterization” Takeaki Sakurai The 35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 沼津, Nov. 10-15, 2024.(oral)
 11. (Best poster Award) “Controlling Defects in Epitaxial Thin Film Growth of Mg₂Sn_{1-x}Ge_x by Modulating Mg Flux Rate in MBE” Kenneth Senados Takashi Aizawa Isao Ohkubo Takahiro Baba Akira Uedono Takeaki Sakurai Takao Mori 2024 MRS Spring Meeting & Exhibit, Seattle, Apr. 24, 2024.(poster)

光エネルギー変換部門

教員：

所 裕子（数理物質系・物質工学域・教授）

王 駿豪（数理物質系・物質工学域・助教）

大学院生：

赤木慎太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

長島俊太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

清木 陸（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

影山 章太（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

横井 文吉（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

久保田智子（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

小林 大輝（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

紺野 裕生（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

佐藤 颯太（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

山口 和也（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

所裕子、王駿豪

<研究成果>

By designing and synthesizing novel organic-inorganic coordination compounds, our lab investigates various physical functionalities in magnetic, optical, and electrical aspects, as well as their interplays. One of our main target functional materials is spin crossover (SCO) material, which can exhibit spin transition between high-spin (HS) and low-spin (LS) states in response to various types of external stimuli, such as temperature, light, pressure, and chemical environment changes. In such type of materials, this year, we reported our challenge in (1) how we realized molecular alloying of three types of small organic ligands around the spin-transitional center, and (2) how we

enriched the physical switching channels within the SCO materials.

【1】 Molecular alloying of three different small ligands within a single phase spin transitional and SHG-active coordination framework

Spin crossover (SCO) materials, particularly those involving Fe^{2+} ions, are notable for their ability to switch between high-spin and low-spin states in response to external stimuli like temperature, pressure, or light. This switch can be exploited in memory, sensing, and optical applications. A relatively underexplored strategy to tune SCO behavior is molecular alloying—replacing ligands with mixtures of structurally similar ones to modulate local environments and cooperativity. While previous studies mostly focused on alloying two polydentate ligands, the incorporation of more than two small monodentate ligands remained untested due to challenges in maintaining crystal integrity.

The study reports a novel SCO-active three-dimensional coordination framework, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_{\text{mix}})_4]_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ (**FeW**), wherein Fe^{2+} centers are coordinated by a statistical mixture of three different monodentate ligands: 4-chloropyridine (4-Clpy), 4-iodopyridine (4-Ipy), and pyrazole (pz), with a ratio of 1.32:1.56:1.12 per Fe center (Figure 1a). The resulting 3-D cyanido-bridged Fe-W framework maintains structural homogeneity, and comparison of IR spectrum of **FeW** with the ones of individual ligands of 4-Clpy, 4-Ipy, and pz indicates the successful molecular alloying of the three ligands within the coordination network (Figure 1b).

All Fe^{II} centers in **FeW** stays in high spin state at room temperature; however, upon cooling, **FeW** displays gradual SCO behavior from 200 K down to 40 K, reaching about 40% conversion of high spin Fe^{II} centers to the low spin state (Figure 2a). Additionally, the chiral non-centrosymmetric crystal structure allows second-harmonic generation (SHG), although the signal is weak due

to racemic twinning of the two enantiomers (Figure 2b).

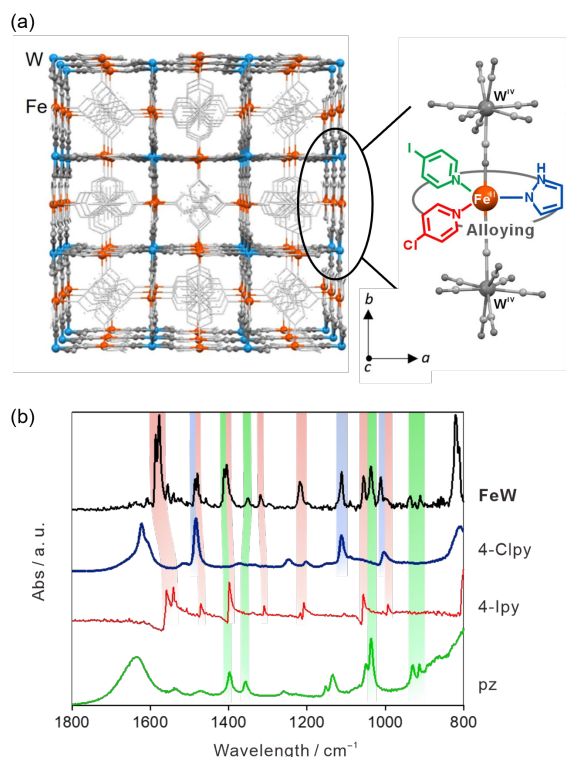


Figure 1. 3-D crystal structural view of **FeW** along the *c* axis together with an illustration of molecular alloying of three different ligands coordinated to one Fe^{II} ion of a W-Fe-W molecular fragment (a), and the comparison of IR spectrum of **FeW** with individual ligands of 4-Clpy, 4-Ipy, and pz (b).

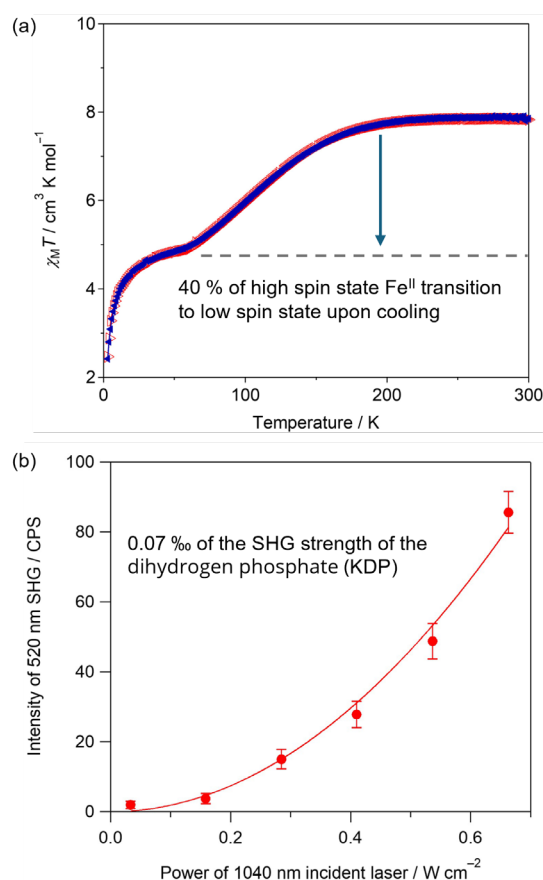


Figure 2. $\chi_{\text{M}}T(T)$ plot of **FeW** measured under $H = 5000$ Oe indicating a 40 % spin transition of high spin Fe^{II} towards low spin state upon cooling (a), and power dependence of second harmonic generation signal of **FeW**, showing a 0.07 % of the SHG strength of the reference dihydrogen phosphate (KDP) material (b).

This work pioneers the molecular alloying of three different small monodentate ligands within a single-phase crystalline SCO material. The ability to finely tune magnetic and optical properties via ligand composition broadens the scope of functional coordination frameworks. It opens new design strategies for magneto-optical materials and establishes a versatile platform for studying the interplay between molecular disorder, spin state transitions, and chirality. The approach also demonstrates how tailoring molecular interactions can create multifunctional materials, pushing the boundaries of what these systems can achieve.

[2] Simultaneous transitions of light absorption, second harmonic generation, dielectric property in a SCO-active coordination chain

In this work, our interest lies in the correlation between the spin transition (i.e. SCO) and a few additional physical properties, enabling multifunctional behavior critical for memory, sensing, and optoelectronic devices. However, integrating bistability across multiple functionalities within a single-phase crystalline material remains scarcely explored.

To expand this research area, we reported a novel cyanido-bridged Fe–Re coordination chain, (TBA){[Fe^{II}(phIN)₄][Re^V(CN)₈]}·(phIN) (TBA = tetrabutylammonium cation, phIN = phenyl isonicotinate), that crystallizes in a polar, non-centrosymmetric space group (Cc).

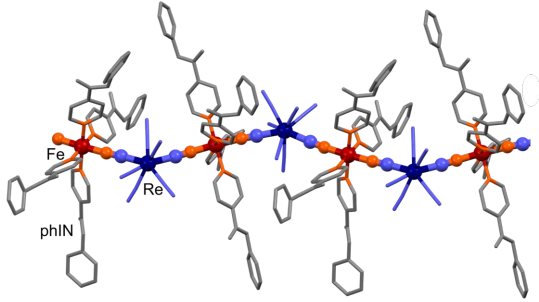


Figure 3. Crystal structural view of the Fe–Re coordination chain.

This material exhibits a thermally driven cooperative SCO behavior with a well-defined hysteresis loop (ca. 9 K wide) centered around 200 K. Upon spin transition, the system displays pronounced thermal bistability in four distinct physical properties: (1) Magnetism – $\chi_M T$ data confirm abrupt HS $\rightleftharpoons$ LS switching with thermal hysteresis; (2) Optical absorption – UV-Vis spectra show spin-state-dependent absorbance and color change; (3) Second harmonic generation (SHG) – SHG intensity dramatically increases in the LS state, reaching ca. 20% of a KDP reference; and (4) Dielectric response – Dielectric constant and conductivity switch reversibly, correlating with SCO-induced polarity shifts.

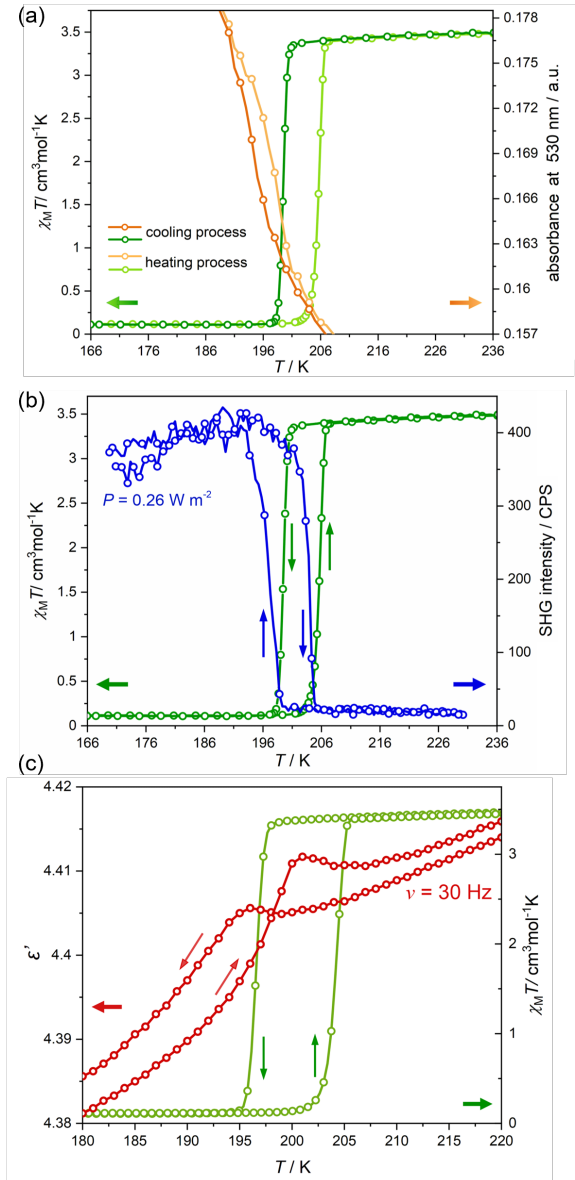


Figure 4. Plot of $\chi_M T(T)$ plot of the Fe–Re coordination chain compared with the temperature dependent optical absorbance at 530 nm extracted from UV-Vis absorption spectra (a), second harmonic generation intensity (b) and dielectric constant (c).

This work exemplifies a rare, multifunctional SCO material where the thermal spin-state transition directly controls multiple readout signals, making it a strong candidate for multichannel memory and sensing applications. The polar framework and carefully chosen ligands (bulky phIN ligand and TBA⁺ cations) play a crucial role

in symmetry breaking and property coupling. This design principle offers a versatile strategy for developing next-generation multifunctional materials.

< 論文 >

1. T. Charytanowicz, J. Wang, H. Tokoro, K. Tran, F. Renz, S. Ohkoshi, S. Chorazy, B. Sieklucka "Thermal Bistability of Magnetic Susceptibility, Light Absorption, Second Harmonic Generation, and Dielectric Properties in a Polar Spin-Crossover Iron–Rhenium Chain Material" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **64**, e202419242 (2025)
2. J. J. Zakrzewski, D. Jędrzejowski, J. Wang, H. Tokoro, S. Ohkoshi, D. Matoga, S. Chorazy "Porous Metallophilic Frameworks Incorporating Metal–Organic Chains as Humidity Sensors Exploring Uranyl Photoluminescence" *Adv. Opt. Mater.*, 2403168 (2025). In press.
3. D. Kobayashi, S. Nagashima, S. Ohkoshi, J. Wang, H. Tokoro "Molecular Alloying of Three Different Organic Ligands within a Spin-Transitional and SHG-Active $\text{Fe}^{\text{II}}\text{--W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8$ 3-D Coordination Framework" *Eur. J. Inorg. Chem.*, **27**, e202400508 (2024). **Highlighted in ChemistryViews.**
4. G. Privault, M. Hervé, N. Godin, R. Bertonni, S. Akagi, J. Kubicki, H. Tokoro, S. Ohkoshi, M. Lorenc, E. Collet "From ultrafast photoinduced small polarons to cooperative and macroscopic charge-transfer phase transition" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202408284 (2024).
5. J. MacDougall, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi "Phase Separation of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ in a Synthesis Combining Reverse-Micelle and Sol-Gel Techniques" *Eur. J. Inorg. Chem.*, **27**, e202400148 (2024).
6. M. Hervé, S. Akagi, L. Guérin, L.B. Gee, R.D. Ribson, M. Chollet, M. Cammarata, S. Nagashima, S. Ohkoshi, H. Tokoro, E. Collet "Strain-Affected Ferroelastic Domain Walls in RbMnFe Charge-Transfer Materials Undergoing Collective Jahn-Teller Distortion" *RSC*

Adv., **14**, 35081–35089 (2024).

7. Y. Hu, H. Mba, M. Picher, H. Tokoro, S. Ohkoshi, C. Mariette, R. Mandal, M. Alashoor, P. Rabiller, M. Lorenc, F. Banhart "Phase Transformations of Individual Ti_3O_5 Nanocrystals Studied by In-Situ Electron Microscopy" *J. Phys. Chem. C*, **14**, 13991–13997 (2024).
8. T. Otake, L. Wang, F. Jia, M. Yoshikiyo, K. Kawakami, A. Namai, H. Tokoro, S. Ohkoshi "Long-Term Heat-Storage Ceramics based on Zr-Substituted $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ " *Eur. J. Inorg. Chem.*, **27**, e202400047 (2024).
9. Y. Mineo, Nakabayashi, H. Tokoro, K. Imoto, A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi "Terahertz wave absorption of a rubidium manganese-iron prussian blue phase transition material" *Eur. J. Inorg. Chem.*, **27**, e202400301 (2024).
10. M. Hervé, G. Privault, E. Trzop, S. Akagi, Y. Watier, S. Zerdane, I. Chaban, R. G. T. Ramírez, C. Mariette, A. Volte, M. Cammarata, M. Levantino, H. Tokoro, S. Ohkoshi, E. Collet "Ultrafast Structural Dynamics of a Photoexcited Mn-Fe Charge-Transfer Material in the Polaronic and Phase Transition regimes" *Eur. J. Inorg. Chem.*, **27**, e202400371 (2024).

< 学会発表 >

国際会議

1. Hiroko Tokoro, "Direct observation of Magnetic Domain and Magnetization Reversal on Prussian Blue-based magnetic film" *The 10th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM 10th)*, Tsukuba, Japan, 2024.10.3 (oral invited)
2. Hiroko Tokoro, "Study of Magnetic Domains in Magnetization Reversal on FeCr -hexacyanide magnetic film" *Modern Trends in Molecular Magnetism and Spins in Molecular Systems (MTMM/SIMS)*, Bengaluru, India, 2024.11.5-8 (oral keynote lecture)
3. Hiroko Tokoro, "Designing thermal bistability using phonon mode calculation on cyanide-bridged coordination polymer" *70 years of the Tanabe-Sugano*

- diagrams, Tokyo, Japan, 2024.9.10-12 (oral invited)
4. Hiroko Tokoro, "Development of Switching Materials Utilizing Thermodynamic Bistability" *BreizhSavoir Lecture*, Rennes, France, 2024.9.10-12 (invited oral lecture)
 5. Junhao Wang, Jakub J. Zakrzewski, Mikolaj Zychowicz, Yue Xin, Hiroko Tokoro, Szymon Chorazy, Shin-ichi Ohkoshi "Tb(III) SMMs Showing Self-Monitoring of Temperature by Luminescence" *9th European Conference on Molecular Magnetism*, Krakow, Poland, 2024.7.18 (oral)
 6. Junhao Wang, Jakub J. Zakrzewski, Mikolaj Zychowicz, Yue Xin, Hiroko Tokoro, Szymon Chorazy, Shin-ichi Ohkoshi "Terbium(III) SMMs in a 3-D Tb^{III}[Co^{III}(CN)₆] Coordination Network Showing Self-Monitoring of Temperature by Luminescence" *3rd Asian Conference on Molecular Magnetism*, Busan, Republic of Korea, 2024.9.1 (oral)
 7. Shintaro Akagi, Junhao Wang, Kenta Imoto, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro "Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Cyanide-Bridged Ni-W Bimetallic Assemblies" *9th European Conference on Molecular Magnetism*, Krakow, Poland, 2024.7.18 (poster)
 8. Shintaro Akagi, Junhao Wang, Kenta Imoto, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro "Metamagnetic properties in two types of Ni-W cyanide assemblies" *Modern Trends in Molecular Magnetism and Spins in Molecular Systems (MTMM/SiMS)*, Bengaluru, India, 2024.11.5-8 (poster)
 9. Shuntaro Nagashima, Yuji Yahagi, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro "Observation of magnetic domain and compensation temperature on magnetic films of Prussian blue analogues" *3rd Asian Conference on Molecular Magnetism*, Busan, Republic of Korea, 2024.9.1 (poster)
 10. Riku Seiki, Tomoko Kubota, Akito Fujisawa, Akhmad Fadel Fadilla, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro "Relationship between Heat Storage Properties and Crystallite Size of Lambda-Type Titanium Pentoxide" *The 10th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM 10th)*, Tsukuba, Japan, 2024.10.3 (poster)
 11. Daiki Kobayashi, Shuntaro Nagashima, Junhao Wang, Shinichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro "Synthesis and magnetic properties of cyanide-bridged Fe^{II}-W^{IV} complex incorporated three-types of organic ligands" *9th European Conference on Molecular Magnetism*, Krakow, Poland, 2024.7.18 (poster)
- 国内会議
1. 所裕子「外部刺激応答型蓄熱材料・ラムダ型五酸化三チタンにおける粒子サイズと蓄熱特性」表面技術協会界面部会第 20 回研究会、東京、2025.1.29 (招待講演)
 2. Junhao Wang, Jakub J. Zakrzewski, Mikolaj Zychowicz, 所裕子、Szymon Chorazy、大越慎一「Luminescence-absorption hybrid thermometry towards self temperature sensing of molecule-based magnetic materials」日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.26 (口頭発表)
 3. 赤木慎太郎、Junhao Wang、大越慎一、所裕子「ピラジンで架橋された MnW 系オクタシアノ錯体の結晶構造と磁気特性」錯体化学第 74 回討論会、岐阜、2024.9.18-20 (ポスター発表)
 4. 赤木慎太郎、田中万由子、Junhao Wang、木内久雄、原田慈久、井元健太、大越慎一、所裕子「Pressure-induced water formation in a CuCr Prussian blue analog」日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.25-29 (ポスター発表)
 5. 長島俊太郎、矢作祐士、大越慎一、所裕子「FeCrCr 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 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024、東京、2024.10.22 (ポスター発表)
 6. 長島俊太郎、矢作祐士、大越慎一、所裕子「フェロ-フェリ混合磁性に基づく磁極反転材料・プルシアンブルー磁性膜における表面磁化状態の直接観察」第 72 回応用物理学会春季学術講演会、千葉、2025.3.14 (ポスター発表)
 7. 清木陸、藤澤 聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、久保田 智子、大越 慎一、所 裕子「ラムダ型五酸化三チタンの双安定性と粒子サイズの相関関係」日本物理学会 第 79 回年次大会、札幌、2024.9.17 (ポ

スター発表)

8. 清木陸、久保田智子、藤澤聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、賈方達、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の合成手法の開発と蓄熱特性評価」第14回CSJ化学フェスタ2024、東京、2024.10.22(口頭発表)、2024.10.23(ポスター発表)
9. 清木陸、藤澤聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、久保田智子、大越慎一、所裕子「ラムダ型五酸化三チタンの新規合成手法の検討と蓄熱特性評価」公益社団法人日本セラミックス協会 2025 年年会、浜松、2025.3.5(ポスター発表)
10. 清木陸、藤澤聖斗、Akhmad Fadel Fadilla、久保田智子、大越慎一、所裕子「Evaluation of heat-storage properties of lambda-type trititanium pentoxide and synthesis of metal-substituted lambda-type trititanium pentoxide」日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.27(ポスター発表)
11. 小林大輝、長島俊太郎、Junhao Wang、大越慎一、所裕子「Synthesis and magnetic properties of cyanide-bridged $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{IV}}$ complex incorporated three-types of organic ligands」錯体化学第 74 回討論会、岐阜、2024.9.18-20(ポスター発表)
12. 小林大輝、赤木慎太郎、長島俊太郎、井元健太、大越慎一、所裕子「2 次元型 $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{V}}$ オクタシアノ(3-ethylpyridine)錯体の合成と磁気特性の評価」日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.26(ポスター発表)
13. 佐藤颯太、赤木慎太郎、Junhao Wang、大越慎一、所裕子「 $\text{Cs}[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{imidazole})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ 錯体の結晶構造と磁気特性」錯体化学第 74 回討論会、岐阜、2024.9.18(ポスター発表)
14. 佐藤颯太、赤木慎太郎、Junhao Wang、大越慎一、所裕子「 $\text{Cs}[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{imidazole})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ 錯体の結晶構造と磁気特性」第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024、東京、2024.10.22(ポスター発表)
15. 紺野 裕生、浅野 捺貴、大越 慎一、所 裕子「室温で準安定な正方晶・二酸化ジルコニウムの開発」第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024、東京、2024.10.22(口頭発表)、2024.10.24(ポスター発表)
16. 紺野 裕生、浅野 捺貴、大越 慎一、所 裕子「室温

で準安定な正方晶・二酸化ジルコニウムの合成条件最適化」日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.26(ポスター発表)

光エネルギー変換部門

教員：

梅田享英（数理物質系・物理工学域・准教授）

大学院生：

堀内颯介（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

島袋聞多（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

梅田享英

＜研究成果＞

当研究室では、電子スピン共鳴（ESR）分光を用いて、次世代半導体の高性能化のための結晶欠陥や不純物の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）が本研究室の最大の特徴となっているが、この EDMR の分光分解能や検出範囲を拡張するために、本年度はスピン依存チャージポンピング分光（Spin Dependent Charge Pumping : SDCP）装置を新たに開発したので、やや詳しく報告したい。

【 1 】 スピン依存チャージポンピング（SDCP）分光

図 1 はチャージポンピング（CP）法の原理と SDCP との関係を示している。CP 法は、Metal-Oxide-Semiconductor（MOS）界面準位 D_{it} を定量するために 1970 年代に開発された分析技術で、MOSFET デバイスの MOS ゲート端子にパルス電圧を繰り返し印加して、蓄積状態と反転状態の間を行き来させる。その 1 パルスの間に D_{it} に電子と正孔が交互に入り、 D_{it} 量に比例した再結合電流が流れる。この再結合電流が CP 電流（ I_{CP} ）と呼ばれ、 D_{it} 定量に使われる。

SDCP 分光は CP 電流を使って ESR 信号を測定するものである（ESR 誘起の CP 電流変化 ΔI_{CP} を検出）。CP 電流は D_{it} 起因であるから当然、SDCP は D_{it} を選択的に検出する手段となる。さらに CP 電流が「キャリア再結合」によって発生することが重要なポイントとなる。筆

者の解説記事（応用物理 93, 120 (2024)）や、SDCP で先行する静岡大グループの論文（Phys. Rev. Appl. 11, 064064 (2019)）で論じられているように、スピン依存電流の発現はキャリア再結合に基づくと思われているので（キャリアスピンと欠陥スピンのスピン triplet 状態からスピン singlet 状態に ESR 遷移させる→キャリア再結合レート上昇→再結合電流に変化が現れる、という仕組み）、これまで検出できなかった欠陥が検出できるようになるという拡張性が SDCP には期待される。

これまでに梅田研では、炭化ケイ素 MOSFET（SiC-MOSFET）やダイヤモンド MOSFET などの D_{it} に対して EDMR 分光の適用を図ってきた。そこで度々、 D_{it} があるにもかかわらず界面に電流を流しても ESR が検出できないというケースに遭遇してきた。検出できないのは「電子-正孔再結合を起こせていないからではないか？」と考え、積極的に再結合を誘起する SDCP であれば検出範囲が広がるのではないかと考えた。CP 実験装置を手持ちの機器で構築し、CP と SDCP を SiC-MOSFET（p チャネル横型、4H-SiC(0001)面、ドライ熱酸化、電界効果移動度最大値 $1.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ）に適用したところ、それぞれ図 2、図 3 のようなポジティブな結果を得た。図 2 の CP 実験では、CP 周波数 1MHz まで比例する CP 電流を観測することができた。そこから求められた D_{it} 量は $9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。これは MOSFET の反転層チャネルのキャリア密度を 2 倍程度上回る量である。

■ Charge pumping (CP) method

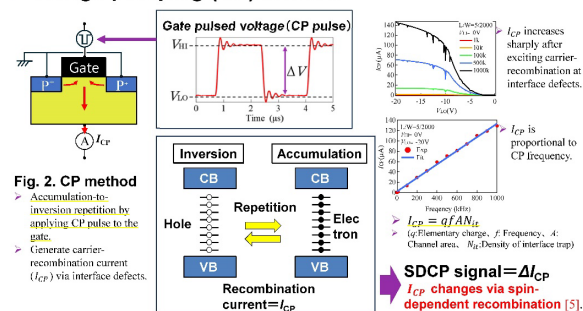


図 1. チャージポンピング法と、SDCP 分光。
国際会議発表[1]から転載。

このような D_{it} に対して SDCP を行ったらとこ

ろ、図3のようなSDCP信号を得ることに成功した。SDCPとしては世界で初めて、 ^{13}C 核スピン超微細分裂信号を観察することにも成功した。自然存在比1.1%の ^{13}C 核スピンは検出が難しいので、この検出は私達が構築したSDCPシステムの感度の高さを実証している。

さらにSDCP実験を進めて、2つの発展的なSDCP分光技術を開発した。セクションを分けて以下に紹介したい。

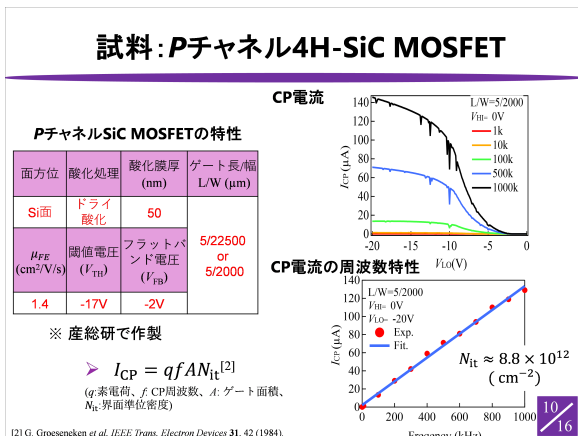


図2. チャージポンピング法をSiC-MOSFETに適用した結果。国内学会発表[4]から転載。

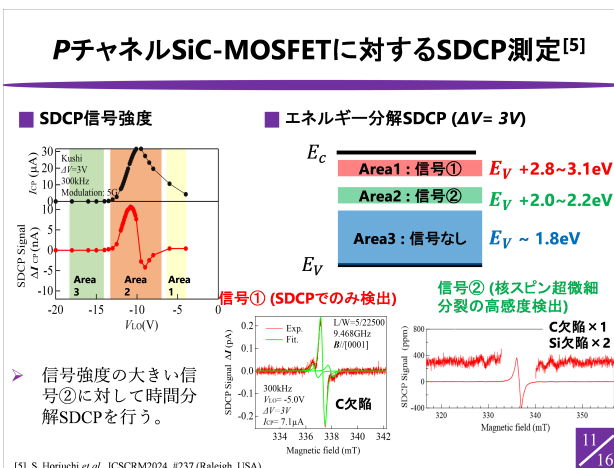


図3. SDCP分光をSiC-MOSFETに適用した結果。「エネルギー分解SDCP」についても解説している。国内学会発表[4]から転載。

【2】エネルギー分解SDCP分光

私たちの他にSDCPを実施できるグループが日、米、欧に各1組ずつ存在する(静大、ペンシルベニア州立大、IMEC)。どのグループの

SDCPでもCPパルス振幅 ΔV は、蓄積状態と反転状態を行き来するように大きく設定されている。図2・図3で使用した私たちの試料では $\Delta V = 20\text{V}$ になる。こうすることで4H-SiCのバンドギャップ3.26eVの80%以上にわたって D_{it} を捕捉できるようになる。

対して $\Delta V = 3\text{V}$ のように小さく絞れば、もっと狭いエネルギー範囲だけを調べることができて、SDCPに「エネルギー分解」という概念が与えられるのではないかと考えた。そこで実証してみたのが図3の結果である。CPパルス振幅を3Vに固定して、中心電圧をスキャンしていく。するとArea1、Area2、Area3の3つのエネルギー領域で異なるSDCP信号を検出することができた。なお、この実証実験では、産総研のご協力を得て、ゲート電圧とフェルミ準位の対応関係をMOS-CV法+デバイスシミュレーターであらかじめ決定している。

Area1のSDCP信号(炭素欠陥からの信号)は、エネルギー分解SDCPでのみ検出された。 $\Delta V = 20\text{V}$ の“通常SDCP”では検出されなかった。Area2のSDCP信号(炭素欠陥×2種+シリコン欠陥×1種の重ね合わせ信号)は通常SDCPでもEDMR法でも検出された。そしてArea3に入ると信号ゼロという結果になった。しかし本来、Area3には「 $E_v + 0.6\text{eV}$ 」「 $E_v + 1.2\text{eV}$ 」に P_{bc} センターと呼ばれる炭素界面欠陥の2つの準位がある。これは私達のnチャネルSiC-MOSFETを使った実験で明らかになっている(APL Mater. 11, 111119 (2023))。にもかかわらず、SDCPはこの準位を捉えることができていない。SDCPがなぜArea1で新しい信号を捉えることができたのか、なぜArea3で信号を捉えられなかったのかは理由不明であり、今後の研究課題となっている。

【3】時間分解SDCP分光

以上のSDCP実験や、他のグループのSDCPでは「CP電流は定常値(時間平均値)」として取り扱われている。しかし本質的に、CP電流は図4に実例を示したようにCPパルスによって瞬間的に流れるピーク電流の集まりである。

したがって、SDCP に時間分解能を持たせれば、異なる時定数をもつ D_{it} を時間領域で分解したり、 D_{it} に電子が入るときのプロセス、正孔が入るときのプロセスを分離して観察できるのではないかと考えられる。そのようなアイデアに基づき「時間分解 SDCP」の実験装置を構築して、世界初の実証実験を行ったのが図 4 である。

装置としては単純に、高速 RF スイッチを検出システム中段に配置して、前段アンプの出力信号をタイムウィンドウで切り出して、後段ロックインアンプに流すシステムとした。CP 電流の正のピーク、負のピークをそれぞれ切り出して実験をしてみたところ、正と負の位相をもつ SDCP 信号（信号の種類は同一）が観測された。これで時間分解 SDCP が実証できたと考えている。

時間分解 SDCP をフル活用するためにはシステム全体のさらなる改良・最適化が必要となっている。現時点で考えているのは、前段の電流アンプの高速化（広帯域化）、ロックイン変調周波数の高周波数化（1.5kHz→100kHz など）、CP パルス波形のチューニング（矩形波→台形波など）である。また、時間分解に適した MOSFET 試料（試料選定、ならびに、温度の選定）も重要とみている。

エネルギー分解 SDCP や時間分解 SDCP は単純なアイデアで、「今まで誰も試さなかったのか？」という疑問が湧くかもしれない。CP 法はシリコン MOSFET で発展してきた経緯があって、そこでは D_{it} は原則的に 1 種類（ P_b センター）で、その量のみが試料によって変動するような系であった。対して、SiC、ダイヤモンド、GaN などのワイドバンドギャップ半導体は、バンドギャップがシリコンに比べて 3～5 倍と大きいために、複数の種類の欠陥で D_{it} が構成されると考えられる系である。したがって、エネルギー分解というアイデアが有効になるし、また、時間領域での分解にも意味が出てくる。ワイドギャップならではの実験技術と言える。ワイドギャップ半導体では、CP そのものがまだ未知を含んでいる段階で、CP にも SDCP にも大きな発展性があるのではないかと

と見込んでいる。

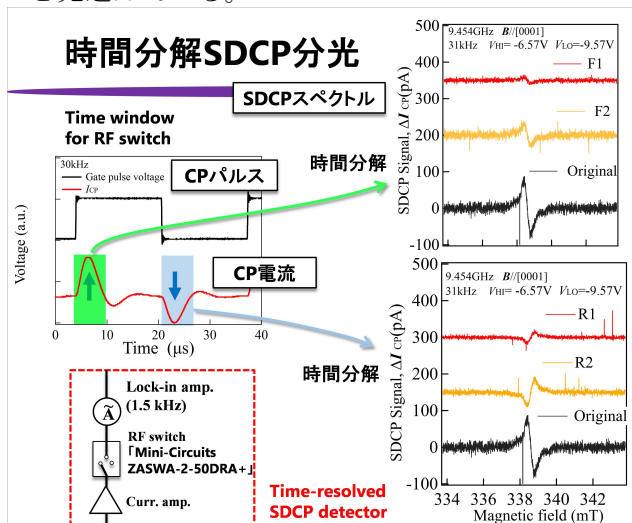


図 4. 世界初の「時間分解 SDCP 分光」。国内学会発表[4]から転載。

<学会発表>

国際会議

1. S. Horiuchi, H. Fukunaga, B. Shimabukuro, H. Yano, M. Sometani, H. Hirai, H. Watanabe, T. Umeda, "Spin-dependent-charge-pumping spectroscopy on *p*-channel 4H-SiC MOSFETs" Int. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM2024) Raleigh, USA, 2024.09.29-10.04 (poster).
2. B. Shimabukuro, S. Horiuchi, H. Zeng, M. Sometani, H. Hirai, H. Watanabe, Y. Nishiya, Yu. Matsushita, T. Umeda, "Carbon-related interface defects in *p*-channel 4H-SiC MOSFETs" Int. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM2024) Raleigh, USA, 2024.09.29-10.04 (oral).

国内会議

1. 堀内颯介、島袋開多、岡本光央、原田伸介、春山盛善、加藤宙光、牧野俊晴、梅田享英「4H-SiC MOSFET の界面単一光子源に対する光検出磁気共鳴(ODMR)の試み」第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟市、2024.09.16-20（ポスター）。
2. 堀内颯介、福永博生、島袋開多、矢野裕司、染谷満、平井悠久、渡部平司、梅田享英「P チャネル 4H-SiC MOSFETs でのスピン依存チャージポンピング分光」第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、

新潟市、2024.09.16-20（ポスター）。

3. 島袋聞多、堀内颯介、曾弘宇、染谷満、平井悠久、渡部平司、西谷侑将、松下雄一郎、梅田享英「pチャネル 4H-SiC MOSFET の界面欠陥の電流検出 ESR 分光」第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟市、2024.09.16-20（ポスター）。
4. 横山義希、堀内颯介、福永博生、島袋聞多、矢野裕司、染谷満、平井悠久、渡部平司、梅田享英「時間分解スピン依存チャージポンピング分光の開発と 4H-SiC MOSFETs への適用」第 72 回応用物理学会春季学術講演会、東京理科大野田キャンパス、2025.03.14-16（口頭）。
5. 梅田享英「ESR 分光法で見る界面欠陥：Si と SiC」第 2 回半導体分野将来基金委員会・研究会（名取研究会）、東大本郷キャンパス、2025.3.28-29（招待講演）。

光エネルギー変換部門

教員：

都甲 薫（数理物質系・物理工学域・准教授）

大学院生：

石山 隆光（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム D2）

野沢 公暉（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム D1）

前田 真太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム D1）

居倉 功汰（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム M2）

伊藤 玲音（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム M2）

江藤 葉（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム M1）

都甲 薫

<研究成果>

多接合太陽電池の低コスト化には、Geを始めとする長波長光吸収用ボトムセル材料を安価な基板上に合成することが鍵となる。しかし、絶縁体上の Ge 薄膜においては、粒界や欠陥誘起アクセプタにより分光感度が得られた例すらない。これまで我々は固相成長法において、堆積時加熱[1]、Sn 添加[2]、下地層の挿入[3,4]、核発生の制御[5]により、多結晶 Ge 薄膜の劇的な大粒径・低欠陥化を達成し、最高キャリア移動度を更新してきた。今回、これらの手法を重畳して、さらなる低粒界密度・低欠陥に取り組むとともに、分光感度の実証と太陽電池の作製を試みた。

裏面電極に Al を蒸着した Si(111)基板と、下部電極として TiN 膜を蒸着した SiO₂ 基板に、非晶質 (a-)Si 下地層 (~1 nm) と a-Ge (50 nm) を分子線堆積した。ただし、a-Ge 層は 125 °C で加熱堆積している[1]。次に、N₂ 雰囲気中にて熱処理 (375 °C) して固相成長 (SPC) を誘起し、Ar 雰囲気中でポストアニール (500 °C) を行った。さらにエピタキシャル成長 (MBE) により、二段階で光吸収層 (合計 500 nm) を形成した (Type A)。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単結晶 Ge 薄膜 (Type B) と堆積時加熱をしない従来の

固相成長 Ge 薄膜 (Type C) を合成した。分光感度測定の際、表面に ITO 透明電極を蒸着した。

Fig. 1 より、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 (Type A, C) では、固相成長により多結晶化することが確認された。特に Type A では非晶質を加熱堆積することで、大粒径化する効果[1]が発現した。結晶粒径は従来法 (Type C) と比較して一桁以上大きく、粒界密度が大きく低減したことが判る。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[6]。単結晶膜 (Type B) では Si 基板との格子不整合に起因した欠陥により、正孔密度が高く (~10¹⁸ cm⁻³)、正孔移動度は低いと考えられる。多結晶膜では粒界密度の減少により、ア

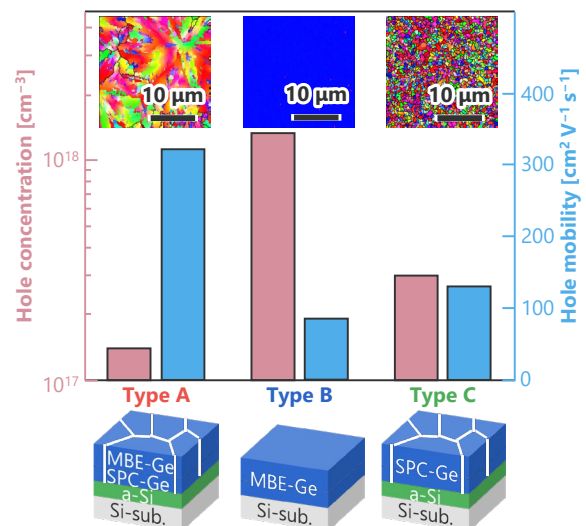


Fig. 1 Sample Structure, EBSD analysis and Hall effect characteristics for three types of Ge thin films formed on high-resistance p⁻-Si substrates.

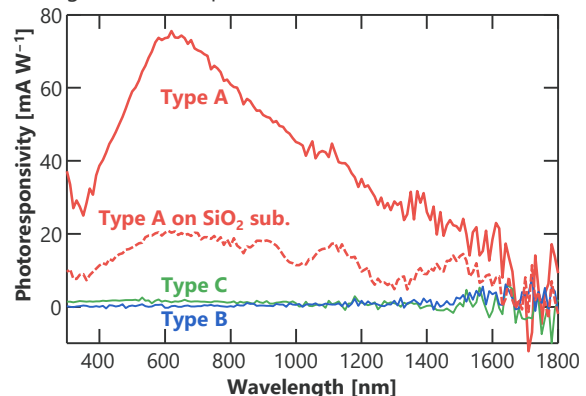


Fig. 2 Photoresponsivity for three types of samples with a bias of +0.5 V applied.

クセプタ欠陥の低減と高移動度化をもたらす[1,2,4,5]。したがって、始めに大きな結晶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 A で最も低い正孔密度と最も高い正孔移動度が得られた。分光感度特性を評価した結果、Type A において Ge 特有の長波長帯での吸収に起因する分光感度スペクトルが確認された。さらに SiO₂ 基板に展開した場合も分光感度が確認された。一方で Type B では Ge/Si 界面において、Type C では粒界においてキャリアの再結合が顕著であったため、分光感度が得られなかったと推察される。以上、ガラス基板上の多結晶 Ge 薄膜において、初めて分光感度を実証した。

- [1] K. Toko *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 16981 (2017).
- [2] K. Moto *et al.*, *Sci. Rep.* **8**, 14832 (2018).
- [3] C. Xu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 042101 (2019).
- [4] T. Imajo *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **4**, 269 (2022).
- [5] S. Maeda *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **23**, 5535 (2023).
- [6] T. Imajo *et al.*, *Sci. Rep.* **8**, 14941 (2022).

<論文>

1. R. Ito, K. Nozawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko
“Effects of annealing conditions on the battery anode properties of multilayer graphene due to layer exchange”
Energy Advances, **4**, 239 – 243 (2025).
2. H. Murata, T. Ishiyama, K. Murakami, M. Nagao, and K. Toko
“Multilayer Graphene Strips on Insulators Formed by Layer Exchange for Applications as Interconnects”
ACS Applied Nano Materials, **7**, 22329 – 22333 (2024).
3. T. Ishiyama, T. Suemasu, and K. Toko
“Semantic segmentation in crystal growth process using compressed fake micrograph machine learning”
Scientific Reports **14**, 7812 (7 pages) (2024).
4. K. Toko, S. Maeda, T. Ishiyama, K. Nozawa, M. Murata, and T. Suemasu,
“Layer Exchange Synthesis of SiGe for Flexible Thermoelectric Generators: A Comprehensive Review”
Advanced Electronic Materials, **10**, 2400130 (11 pages) (2024).
5. K. Igura, T. Ishiyama, S. Maeda, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko,
“Grain-Boundary-Aligned Ge Thin Films Formed by Au-induced Lateral Crystallization with a Multilayer Structure”
Crystal Growth & Design, **24**, 6142 – 6147 (2024).
6. K. Nozawa, T. Ishiyama, T. Suemasu, and K. Toko,
“Prediction and Elucidation of Physical Properties of Polycrystalline Materials Using Multichannel Machine Learning of Electron Backscattering Diffraction”
Advanced Electronic Materials, **10**, 2300875 (7 pages) (2024).
7. K. Igura, K. Nozawa, T. Ishiyama, T. Suemasu, and K. Toko,
“Strain-dependent grain boundary properties of n-type germanium layers”
Scientific Reports **14**, 7812 (7 pages) (2024).

<学会発表>

国際会議

1. T. Ishiyama, K. Nozawa, T. Suemasu, and K. Toko " Bayesian Optimization-Driven Improvement of Thermoelectric Properties of Polycrystalline III-V Semiconductor Films Synthesized at Low Temperature " The 31st International Display (IDW'24), FMC6-3L, Sapporo, Dec. 5 (2024).
2. S. Maeda, K. Moto, L. Huang, A. Morimoto, K. Yamamoto, T. Suemasu, and K. Toko " Record-High Mobility Polycrystalline GeSn P-Channel Thin-Film Transistors " The 31st International Display (IDW'24), FLX4-4L, Sapporo, Dec. 5 (2024).
3. K. Igura, K. Nozawa, T. Suemasu, and K. Toko " Strain Effects on Polycrystalline Germanium Thin Films for Strain Transistors " The 31st International Display (IDW'24), FLX3-4L, Sapporo, Dec. 4 (2024).
4. Koki Nozawa, Takashi Suemasu, Kaoru Toko " The Effect of Metal Doping on the Anode Characteristics of Ge Thin Films in Lithium-ion Secondary Batteries " MRS2024 Fall meeting, EN08.08.01, Boston, Dec. 4 (2024).
5. (Oral)Shintaro Maeda, Takamitsu Ishiyama, Takashi Suemasu, Kaoru Toko " Demonstration of photoresponsivity in polycrystalline Ge thin film for bottom cell application in multi-junction solar cells " 35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-35), Tu4e-O41-04, Shizuoka, Nov. 12 (2024).
6. Koki Nozawa "High Thermoelectric Performance of p/n-type Ge Films Formed by Advanced Solid-phase Crystallization " Joint Workshop LANL/NIMS

- Quantum and Functional Materials and MANA International Symposium 2024, Nanomaterials-14, Tsukuba, Oct. 17 (2024).
7. (Poster)Shintaro Maeda, Kenta Moto, Huang Linyu, Atsuki Morimoto, Keisuke Yamamoto, Takashi Suemasu, Kaoru Toko " Improved mobility in polycrystalline GeSn thin-film transistors by multilayered solid-phase crystallization " 2024 Pacific Rim Meeting on electrochemical and solid state science (PRiME2024), Z01-4646, Hawaii, Oct. 8 (2024).
 8. (Oral)Shintaro Maeda, Kenta Moto, Huang Linyu, Atsuki Morimoto, Keisuke Yamamoto, Takashi Suemasu, Kaoru Toko " High-mobility thin-film transistors based on polycrystalline GeSn formed by selectively nucleated solid-phase growth " 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), K-6-02, Himeji, Sept. 4 (2024).
 9. (Oral)A. Morimoto, L. Huang, K. Igura, T. Ishiyama, K. Toko, D. Wang, and K. Yamamoto " Tensile and Compressive Strain Effects on p- and n-Type Polycrystalline Germanium Layers " 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), K-6-03, Himeji, Sept. 4 (2024).
 10. (Oral)Yo Eto, Koki Nozawa, Reno Ito, Takashi Suemasu, Kaoru Toko " Significant improvement of Li-ion battery anode properties of Si thin films by preparing interlayer " 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), K-6-05, Himeji, Sept. 4 (2024).
 11. (Oral)L. Huang, A. Morimoto, K. Igura, T. Ishiyama, K. Toko, D. Wang, and K. Yamamoto " Effect of Channel Shape on the Electrical Performance of n-channel TFT on Solid-Phase Crystallized Polycrystalline Ge " 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), K-7-05, Himeji, Sept. 4 (2024).
 12. (Oral)Koki Nozawa, Masayuki Murata, Takashi Suemasu, Kaoru Toko " Record-High Power Factors in Polycrystalline Ge Thin Films for Flexible Thermoelectric Devices " 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), F-1-02, Himeji, Sept. 2 (2024).
 13. Kota Igura, Koki Nozawa, Takamitsu Ishiyama, Takashi Suemasu, Kaoru Toko " Tensile and Compressive Strain Effects on p- and n-Type Polycrystalline Germanium Layers " E-MRS2024 spring meeting, I, 00738, Strousbourg, France, May. 30 (2024).
 14. Koki Nozawa, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "Record-High Electron Mobility (300 cm²V⁻¹s⁻¹) GeSn Formed on Flexible Substrates " E-MRS2024 spring meeting, Strousbourg, May. 29 (2024).
 15. Takamitsu Ishiyama, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "Machine learning techniques for analyzing time evolution in microscope images" E-MRS2024 spring meeting, K05, Strousbourg, May. 28 (2024).
 16. Koki Nozawa, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "Flexible GeSn Thin Films with the Highest Electron Mobility " IUMRS-ICEM2024, PE03, Hong Kong, May. 19 (2024).
- 国内会議
1. 都甲 薫 "IV 族材料の多結晶薄膜合成とエネルギーデバイス応用" 電子情報通信学会, 東京, Jan. 27 (2025).
 2. 居倉功汰, 石山隆光, 前田真太郎, 山本圭介, 末益崇, 都甲薫 "高性能多結晶 Ge 薄膜トランジスタに向けた低温粒界制御成長" 第 30 回 電子デバイス界面テクノロジー研究会, S5-2, 静岡, Jan. 24 (2025).
 3. 居倉功汰, 石山隆光, 前田真太郎, 末益崇, 都甲薫 "機械学習を用いた金属誘起成長による Ge 薄膜の結晶粒界制御" SAT テクノロジー・ショーケース 2025, P-11, 茨城, Jan. 23 (2025).
 4. 野沢公暉, 石山隆光, 都甲薫 "多結晶 Ge 薄膜への水素照射による電気的特性の劇的向上" 第 32 回電気学会茨城支部東京支所研究発表会, IBK-24-011, 茨城, Nov. 30 (2024).
 5. 野沢公暉, 末益崇, 都甲薫 "多結晶 Ge 薄膜への水素照射による電気的特性の劇的向上" 第 21 回薄膜材料デバイス研究会, 1R-02, 京都, Nov. 28 (2024).
 6. 森本敦己, 茂藤健太, 黄林昱, 居倉功汰, 石山隆光, 都甲薫, 王冬, 山本圭介 "多結晶 p 型 Ge 上における CMOS プロセスの検討" 2024 年 応用物理学会九州支部学術講演会, 26Aa-6, 九州大学, Nov. 26 (2024).

7. 野沢公暉, 宮川仁, 谷口尚, 都甲薫 "高圧域における炭素の層交換" 第 38 回ダイヤモンドシンポジウム, 2p-01, 東京, Nov. 21 (2024).
8. 前田 真太郎, 茂藤 健太, 黄 林昱, 森本 敦己, 山本 圭介, 末益 崇, 都甲 薫 "多結晶 GeSn 薄膜を用いた蓄積型 p チャネルトランジスタの高移動度化" 2024 年度第 3 回半導体エレクトロニクス部門委員会第 2 回研究会, No.3, 京都, Nov. 16 (2024).
9. 野沢公暉, 宮川仁, 谷口尚, 都甲薫 "超高圧域における炭素の固相反応" 第 65 回高圧討論会, 1C-05, 岩手, Nov. 13 (2024).
10. 野沢公暉, 宮川仁, 谷口尚, 都甲薫 "超高圧域における Ni 薄膜の配向制御" 第 65 回高圧討論会, 1p-27, 岩手, Nov. 13 (2024).
11. 都甲 薫 "半導体ゲルマニウムデバイスー世界最高性能を引き出す薄膜合成技術" JST 新技術説明会, 東京, Nov. 11 (2024).
12. Shintaro Maeda, Kenta Moto, Linyu Huang, Atsuki Morimoto, Keisuke Yamamoto, Takashi Suemasu, and Kaoru Toko "Accumulation-mode p-channel thin-film transistors using Sn-doped polycrystalline Ge layers" 第 43 回電子材料シンポジウム, We1-14, 奈良, Oct. 2 (2024).
13. 野沢公暉, 村田 正行, 末益崇, 都甲薫 "固相成長法による p 型/n 型 Ge 薄膜の合成とフレキシブル熱電応用" 第 21 回日本熱電学会学術講演会, p-61, 新潟, Sep. 26 (2024).
14. 伊藤 玲音, 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲 薫 "多層グラフェンの層交換における合成温度の低温化と負極特性の向上" 第 15 回半導体材料・デバイスフォーラム, P3-1, 福岡国際会議場, Sep. 25 (2024).
15. 江藤葉, 野沢公暉, 末益崇, 都甲薫 "金属基板選択による Si 薄膜の Li イオン電池負極特性の向上" 第 15 回半導体材料・デバイスフォーラム, P1-5, 福岡国際会議場, Sep. 25 (2024).
16. 都甲 薫 "多結晶半導体薄膜におけるキャリア移動度向上" 応用物理学会, 新潟, Sept. 19 (2024).
17. 野沢公暉, 末益崇, 都甲薫 "フレキシブル熱電変換素子応用に向けた多結晶 Ge 薄膜の低温合成と高出力因子の実現" 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-B5-13, 新潟, Sep. 19 (2024).
18. 江藤葉, 野沢公暉, 伊藤 玲音, 末益崇, 都甲薫 "Si 薄膜の二次電池負極応用 -界面層挿入による特性向上-" 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-B5-15, 新潟, Sep. 19 (2024).
19. 石山隆光, 野沢公暉, 末益崇, 都甲薫 "深層学習による表面 SEM 像の三次元情報解析" 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A24-11, 新潟, Sep. 18 (2024).
20. 前田真太郎, 石山隆光, 末益崇, 都甲薫 "多結晶 Ge 層の厚膜合成とガラス上分光感度の初実証" 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-B5-14, 新潟, Sep. 16 (2024).
21. 森本敦己, 黄林昱, 居倉功汰, 石山隆光, 都甲薫, 王冬, 山本圭介 "ガラス基板上多結晶 Ge 薄膜への CMOS インバータの形成" 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-B1-6, 新潟, Sep. 16 (2024).
22. 都甲 薫 "無機半導体材料を用いたフレキシブル熱電素子" エネルギーハーベスティングコンソーシアム, 東京, Sept. 13 (2024).
23. 前田真太郎, 石山隆光, 末益崇, 都甲薫 "ガラス上多結晶 Ge 薄膜における分光感度の実証" 第 21 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (第 4 回日本太陽光発電学会学術講演会), PC-13, 広島, Jul. 11 (2024).
24. 都甲 薫 "機械学習による顕微鏡画像の解析: 太陽電池開発への応用" 日本学術振興会 DX プラズマプロセス研究会, 東京, Jun. 25 (2024).
25. 都甲 薫 "多結晶半導体薄膜の研究とその醍醐味" 大阪大学基礎工学セミナー, 東京, Jun. 7 (2024).

(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）

大学院生：

松木康太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）
菊池真矢（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）
鈴木一広（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）
鹿志村海音（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）
新郷諒介（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）
吉田開（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）
鈴木陽太（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・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使いこなすため、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 MOSFET の内蔵ダイオード特性の改善法として電子線照射に着目し、電子線照射が内蔵ダイオード特性と MOSFET のドリフト抵抗及びチャネル特性に与える影響を評価した。ドリフト層の抵抗の影響を排除した補正相互コンダクタンスを導入して解析したところ、SiC MOSFET では電子線照射はチャネル特性にあまり影響を与えないことが判明した。しかし、ドリフト層への影響が大きいと、逆回復特性の改善を目的とした電子線照射は 40kGy 程度が適切であることを明らかにした。

さらに半導体デバイスの研究においては、SiC MOSFET のオン抵抗と負荷短絡耐量トレードオフ特性改善するためのキーパラメータを見

出すことを目的とし、プレーナならびにトレンチ SiC MOSFET を実測評価し、さらに並行して TCAD シミュレーション解析を実施した。その結果、高ドレイン電圧印加時の MOSFET チャネル端電位の大小が、上記トレードオフ特性向上に重要な役割を果たすことを見出し、その結果、トレンチゲート構造がオン抵抗－負荷短絡耐量トレードオフ特性を実現しやすいことを明らかにした。

【 1 】SiC MOSFET のオン抵抗－負荷短絡耐量トレードオフ特性向上の研究

(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。しかしながら SiC MOSFET の低オン抵抗特性と破壊耐量の指標である負荷短絡耐量の間にはトレードオフの関係にあり、この両特性を同時に向上させることが強く望まれている。今回、このトレードオフ特性向上のためのキーパラメータを見出すことを目指し、さらに上記トレードオフ特性向上を実現するための最適ゲート構造を明らかにする。

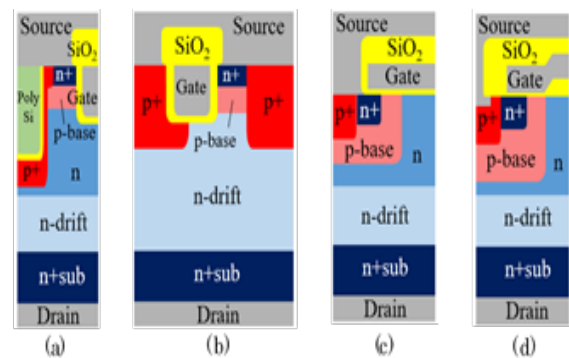


図1. 測定に用いた SiCMOSFET 断面構造
図:(a)(b) トレンチ MOSFET (Trench A, B) ,
(c),(d) プレーナ MOSFET (Planar C, D)

(2) 実験

評価には市販されている1.2-kV プレーナならびにトレンチゲート SiC MOSFET 4種類を用いた（図1参照）。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 $V_{DD} = 800 \text{ V}$ 、に設定して実験を行った。そしてゲートパルス幅を $0.1 \mu\text{s}$ 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(μs)を負荷短絡耐量とした。また、オン抵抗の値は、Trench A: $2.2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 、Trench B: $2.8 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 、Planar C: $2.7 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 、Planar D: $2.1 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ (いずれもR.T.)となった。

(3) 結果と考察

図2に今回解析した素子のオン抵抗－負荷短絡耐量トレードオフ特性実測評価結果を示す。トレンチMOSFETであるTrench AならびにTrench Bが良好なトレードオフ特性を示していることがわかる。これは、Trench Aならびに

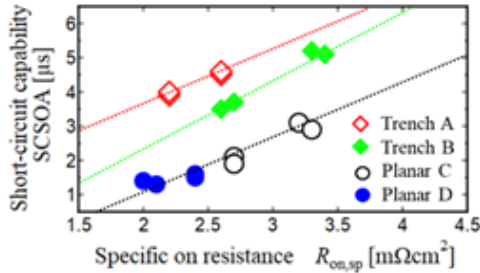


図2. オン抵抗－負荷短絡耐量トレードオフ特性

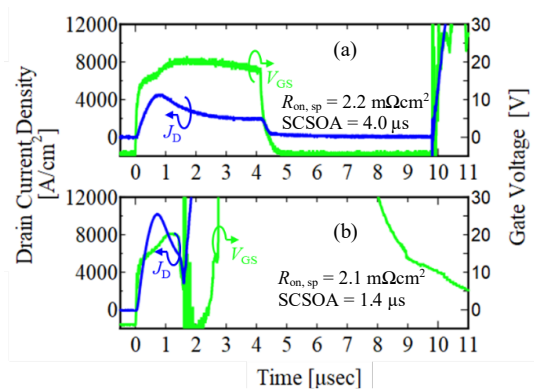


図3. 負荷短絡耐量評価結果: (a) Trench A, (b) Planar D

Trench Bが低オン抵抗を示すと同時に、高ドレイン電圧印加時の飽和電流が低く抑えられていることによる。その結果、図3に示すようにほぼ同等のオン抵抗特性を示すTrench AとPlanar D素子の負荷短絡耐量に大きな違いが生じることとなる (Trench A: 負荷短絡耐量 $4.0\mu\text{s}$ 、Planar D: 負荷短絡耐量 $1.4\mu\text{s}$)。

ここでSiC MOSFETの飽和電流値について考え

る。MOSFETのドレイン電流は以下の式で表されることが知られている。

$$I_D \approx \frac{W}{L} \mu_{\text{ch}} C_{\text{ox}} \left[(V_{\text{GS}} - V_{\text{th}}) V_{\text{ch_edge}} - \frac{1}{2} V_{\text{ch_edge}}^2 \right] \quad (1)$$

ここで、 W は総チャネル幅、 L はチャネル長、 C_{ox} はゲート容量となる。ここでMOSFETチャネル端の電位 $V_{\text{ch_edge}}$ に着目した。

図4は負荷短絡発生時 $V_{\text{DS}} = 800 \text{ V}$ での電位分布のTCADシミュレーション結果である。トレンチMOSFETであるTrench A、Bはセルピッチが短いことにより高ドレイン電圧のシールド効果が高くなるため $V_{\text{ch_edge}}$ の値がプレーナMOSFETよりも低くなっていることがわかる。最も低い値を示しているTrench A (1.55 V)はその飽和電流が低く抑えられることとなる。その結果、微細セルパターンで W が大きくなることができ、かつ高ドレイン電圧のシールド効果によりドレイン飽和電流を低く抑えることが同時に可能となるため、トレードオフ特性が向上できるのである。

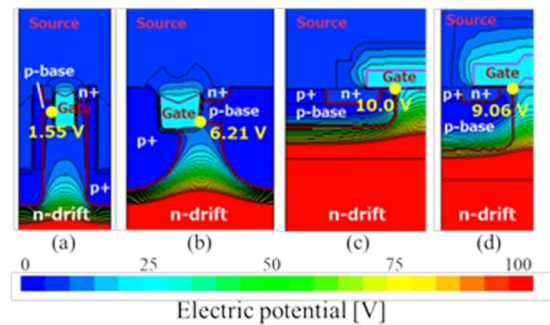


図4. 負荷短絡時のポテンシャル分布計算結果 (a) Trench A, (b) Trench B, (c) Planar C, (d) Planar D ($V_{\text{DS}} = 800 \text{ V}$, $V_{\text{GS}} = 20 \text{ V}$, R.T.)

(4) まとめ

SiC MOSFET のオン抵抗－負荷短絡耐量トレードオフ特性の向上について検討を行った。トレンチ MOSFET はその微細セル構造により総チャネル幅 W が大きくなることとともに、ドレイン電圧を効果的にシールドできるため、 $V_{\text{ch_edge}}$ を低く抑えることができ、その結果低飽和電流を同時に実現できることがわかった。以上の結果から、オン抵抗－負荷短絡耐量

トレードオフ特性向上のキーパラメータは V_{ch_edge} であり、さらにトレンチ MOSFET の方がトレードオフ特性の向上が可能であることがわかった。

【 2 】SiC パワーMOSFET への電子線照射効果に関する研究

(1)はじめに

SiC パワーMOSFET の内蔵 PiN ダイオードをインバータ回路の還流ダイオードとして活用することで、Si-IGBT のように外付けのダイオードを用いる場合に比べて回路のチップ数を削減できる。しかし、還流ダイオードとして適用される外付けのショットキー障壁ダイオードに比べると、内蔵 PiN ダイオードはバイポーラ動作であるために逆回復現象に由来する損失と遅いスイッチング速度が課題である。電子線照射はドリフト層のキャリアライフタイム制御により逆回復特性が改善できる手法である。しかし、電子線照射によるゲート酸化膜

や SiC/SiO₂ 界面へのダメージが懸念される。そこで、本研究ではトレンチ型 SiC パワー MOSFET に対して種々の条件で電子線を照射し、内蔵ダイオードの逆回復特性の改善効果と MOSFET 特性に与える影響について評価した。

(2)実験

市販の 1.2kV 耐圧 SiC トレンチ型 MOSFET と 600V 耐圧 Si MOSFET に対し、4.6MeV の加速エネルギーで電子線を 20 から 400kGy まで室温にて照射した。照射後に熱処理は行っていない。これらの素子に対し、内蔵ダイオード特性の逆回復特性と MOSFET のオン抵抗(R_{on})、しきい値電圧(V_{th})、サブスレショルドスイング (SS)、相互コンダクタンス(g_m)を評価した。

(3)結果と考察

内蔵ダイオードの逆回復特性は、室温では電子線照射による明確な変化は見られなかったが、キャリア寿命が長くなる高温(175℃)では逆回復電荷量の低減が見られた。未照射時に比べて 40kGy 照射時に逆回復電荷量はほぼ半減

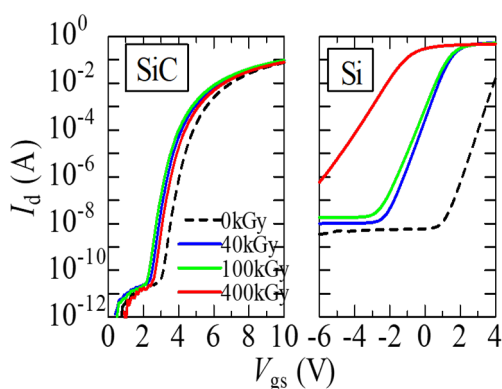


図 5 電子線照射による I_d - V_{gs} 特性の変化

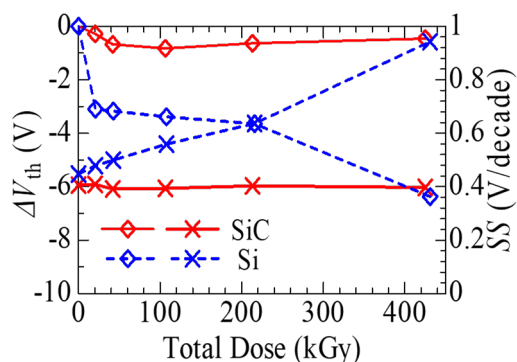


図 6 ΔV_{th} (実線)と SS (破線)の照射量依存性

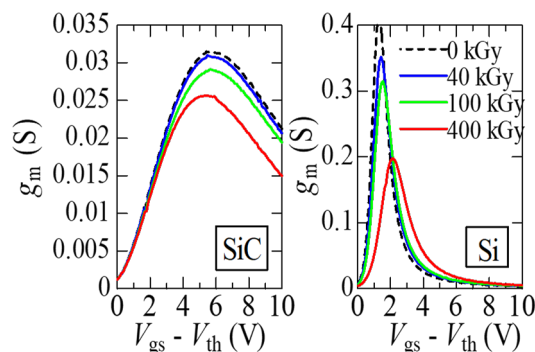


図 7 電子線照射による相互コンダクタンスの変化

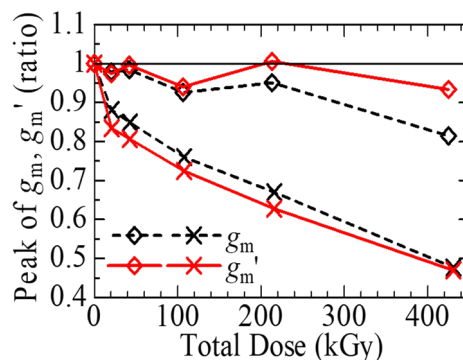


図 8 g_m および g_m' のピーク値の照射量依存性

した。それ以上の照射量を増加しても、更なる大きな改善は見られなかった。これより、電子線照射による内蔵ダイオードの逆回復特性の改善は、40kGy 程度で十分に有効であることが示された。

図 5 に、SiC 及び Si パワー MOSFET のサブスレショルド特性(I_d - V_{gs} 特性)の変化を示す。この特性から評価した V_{th} の変動量(ΔV_{th})および SS の照射量依存性を図 6 に示す。Si MOSFET では 6V 以上の大きな負の V_{th} 変動と SS の増加が見られたのに対し、SiC MOSFET では V_{th} が 1V 程度低下し、SS はほとんど変化が見られなかった。負の V_{th} 変動は、電子線照射によって酸化膜中に発生した電子・正孔対のうち、移動度の小さい正孔が酸化膜中に捕獲されて正電荷として蓄積するためと考えられる。また、図 7 に示すように、 g_m は SiC と Si でともに照射により低下したが、その変化は異なる傾向を示した。一般的に、SS の増加と g_m の低下はそれぞれ界面準位の増加とチャネル移動度の低下を示唆し、それらは密接に関係する。しかし、パワー MOSFET には LSI の MOSFET と異なりドリフト層の抵抗がチャネルに直列接続されるため、この影響を考慮する必要がある。そこで、ドリフト層の抵抗を算出し、ドリフト層における電圧降下を考慮した補正相互コンダクタンス(g_m')を導入した。ドリフト層の抵抗は電子線照射量とともに増大することが分かり、それを考慮した g_m と g_m' のピーク値の変化を図 8 に示す。Si MOSFET では g_m と g_m' はともに電子線照射とともに減少した。すなわち、Si MOSFET では電子線照射によってドリフト層抵抗の増大とチャネル移動度の劣化が同時に生じている。一方で、SiC MOSFET では g_m のみが減少し、 g_m' はほとんど変化しなかった。これは、SiC MOSFET の g_m 減少の原因がチャネル移動度の低下ではなく、ドリフト層の抵抗の増大であることを示唆しており、変化が見られなかった SS の結果と一致する。このように、SiC MOSFET では 400kGy までの電子線照射はチャネル特性にほとんど影響を与えないといえる。

(4)まとめ

SiC パワー MOSFET に電子線照射を行うと、

内蔵ダイオードの逆回復特性を改善するがドリフト層に対する影響が大きく、多量の電子線照射は R_{on} の増大や g_m の低下をもたらす。一方で、チャネル特性に与える影響は軽微であることが分かった。これらより電子線照射は 40kGy 程度が適切であるといえる。

【 3 】 SST への応用を想定した絶縁 DC-DC コンバータの効率改善

(1) はじめに

高圧配電網と低圧配電網をつなぐ商用周波数変圧器を半導体化するという Solid-State Transformer (SST) が注目されている。SST において高周波で電圧変換と絶縁をする絶縁 DC-DC コンバータは重要な要素であり、その小型化、高効率化は SST 全体の性能に大きな影響を与える。

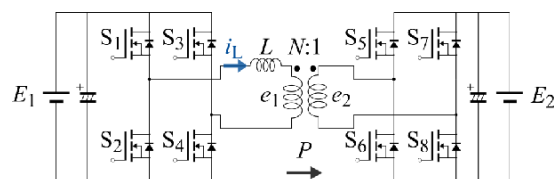


図 9 DAB コンバータの回路図

双方向絶縁型 DC-DC コンバータの一種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 9) は大電力用途に広く研究されている。一般的に、DAB コンバータなど絶縁型 DC-DC コンバータは、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。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。

一方、SST では配電網電圧という入手可能な半導体デバイスの耐圧を大きく超える非常に高い電圧に接続する必要があるため、複数の変換器を直列に接続するマルチセル構成をとることが広く検討されている。この構成では、単相交流が作る交流周波数の 2 倍の周波数で脈動する瞬時電力が発生するため、平滑コンデン

サを大きくしないために絶縁 DC-DC コンバータにおいて同時に同量の瞬時電力を変換する脈動電力制御というものを適用することができる。しかし脈動する電力を絶縁 DC-DC コンバータで実現する時、軽負荷の状態を使うことになるので全運転範囲で効率が低下する。

本研究グループでは、昨年度までに 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。本年度はこの方式を脈動電力制御される DAB コンバータに適用しその評価を行った。

(2) ZVS 動作範囲を軽負荷時まで拡大可能な変調方式

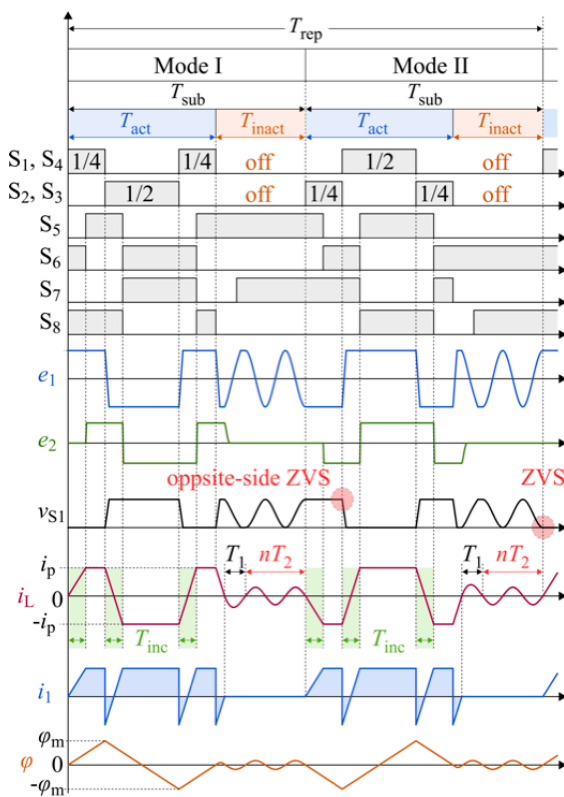


図 10 提案制御のスイッチングパターンと定常運転時の波形

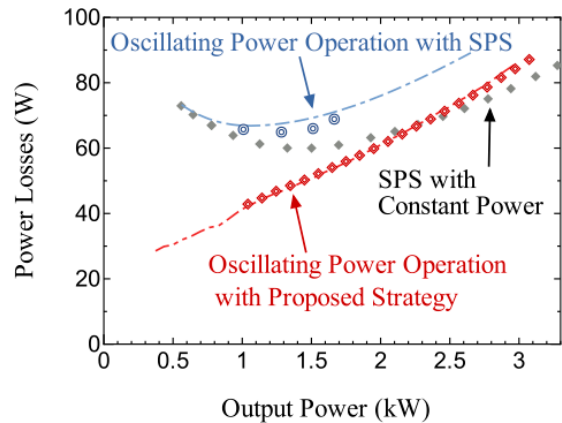


図 11 100 Hz で脈動する電力指令値を与えたときの電力損失

図 10 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、共振をとまなう休止期間 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。

共振は 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 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。目標とする i_p を実現するための i_L を増加させる区間の長さ T_{inc} は簡単に計算可能である。また、 i_L を減少させるために必要な時間なども同様である。これらを用いインダクタ電流 i_L を図 10 のように制御する。このようにすること

でトランスの錯交磁束 ϕ の波形を図 10 のようにすることができ、休止期間中の ϕ をゼロにすることができる。

(3) 実験検証

提案方法を検証するため、高圧側（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。

AC-DC 変換回路と接続した際の平滑コンデンサの低減を目的とした脈動電力を模擬し、100 Hz で脈動する電力指令値を与えた運転を行い、電力損失を測定した。提案する間欠運転と従来の SPS を用いたときの、脈動電力変換時の電力損失の実測と計算値を図 11 に示す。計算値は、別途測定した一定電力を変換する際の損失特性（測定値間は直線補間する）と与える脈動電力の特性から求めた。測定した脈動電力変換時の損失はこの計算値にほぼ一致した。損失の計算および測定結果より、提案手法によって軽負荷時の損失が低減したことはもちろん、定格電力に近い重負荷領域でも顕著な効率の改善が確認できた。SPS での脈動電力運転では無視できない損失増加が認められるのに対し、提案手法では一定電力変換時の SPS による運転に近い損失まで低減できており、脈動電力の変換によるペナルティはかなり緩和できたといえる。

(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、商用周波数の 2 倍で脈動する瞬時電力を変換する SST 向けの評価を行った。このような運転をすると受動部品であるコンデンサの大幅な小型化が実現できるが損失の増加が課題となる。このトレードオフを解決するために提案した間欠運転が有効であることを示した。

<論文>

1. K. Suzuki, H. Yano, and N. Iwamuro “A study on turn-off, and on-resistance and short-circuit capability trade-off characteristics in 1.2 kV SiC MOSFETs,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 63, pp. 12SP10, Dec. 2024, DOI: [10.35848/1347-4065/ad96c4](https://doi.org/10.35848/1347-4065/ad96c4).
2. K. Suzuki, K. Kashimura, H. Yano, and N. Iwamuro, “Unique short-circuit failure mechanisms in 1.2-kV SiC planar MOSFETs,” *Applied Physics Express*, vol. 17, pp. 124002, Dec. 2024, DOI: [10.35848/1882-0786/ad9980](https://doi.org/10.35848/1882-0786/ad9980).
3. H. Zhang, and T. Isobe, “A Verification of Applying Superjunction MOSFETs in Dual-Active-Bridge Converters Operated with Minimal RMS Current,” *IEEJ Journal of Industry Applications*, vol. 14, No. 2, pp. 240-249 (2024), DOI <https://doi.org/10.1541/ieejia.24004235>.
4. 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).
https://doi.org/10.11470/oubutsu.93.3_179

<著書>

1. 岩室 憲幸 (監修), “パワーエレクトロニクス技術の進展～脱炭素社会への貢献と期待～” 全 245 頁、シーエムシー出版(株)、2024 年 9 月。
2. 岩室 憲幸 (監修), “パワーデバイスの最新開発動向と高温対策および利用技術” 全 267 頁、(株)R & D 支援センター、2024 年 11 月。

<総説・解説>

1. 岩室 憲幸, 第 3 章 SiC パワーデバイスの開発と最新動向、次世代パワーデバイスに向けた高耐熱・高放熱材料の開発と熱対策、(株)技術情報協会、2024 年 8 月。
2. Noriyuki Iwamuro, “Chip, Mounting Techniques Shapes Future SiC Power Device,” AEI Special Issue, pp. 18, Sept. 2024.

<学会発表>

国際会議

1. T. Mannen, B. Seo, T. Isobe and N. Ha Pham, “Buck-Type Current Unfolding Converter With Discontinuous Conduction Mode in Ultra-Low Power-Factor Operation,” *PCIM Europe 2024; International Exhibition and Conference for Power Electronics, Intelligent Motion, Renewable Energy and Energy Management*, Nürnberg, Germany, 2024, pp. 831-836, doi: 10.30420/566262101 (Oral).
2. K. Matsuki, Y. Ichikawa, Y. Onozawa, N. Iwamuro, and H. Yano, “Impact of electron irradiation on SiC power MOSFET performance” *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2024 (ICSCRM2024)*, vol.8, pp 563-564, Raleigh, USA, Oct. 2024 (Oral).
3. H. Yano, Y. Enjoji, R. Shingo, and N. Iwamuro (Invited), “Threshold voltage drift mechanism in SiC MOSFETs by photon-assisted electron injection under bipolar AC gate stress,” *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2024 (ICSCRM2024)*, vol.8, pp 367-368, Raleigh, USA, Oct. 2024 (Oral).
4. S. Horiuchi, H. Fukunaga, B. Shimabukuro, H. Yano, M. Sometani, H. Hirai, H. Watanabe, and T. Umeda, “Spin-dependent-charge-pumping spectroscopy on p-channel 4H-SiC MOSFETs,” *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2024 (ICSCRM2024)*, vol.8, pp 307-308, Raleigh, USA, Oct. 2024 (Poster).
5. R. Shingo, Y. Enjoji, N. Iwamuro, and H. Yano, “Relationship between Luminescence and Threshold Voltage Shift in SiC MOSFETs under Gate AC Stress,” *The 11th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2024)*, MC2-3, Busan, Korea, Oct. 2024 (Oral).
6. C. Huang, T. Mannen, and T. Isobe, “Full-load Range ZVS Achievement by Using Both Burst Mode and PWM With Variable Frequency Modulation for DAB Converters,” *2024 IEEE Energy Conversion Congress & Expo (ECCE2024)*, Phoenix, AZ, USA, Nov, 2024, pp. 2648-2655 (Oral)
7. Y. Suzuki, C. Huang, T. Mannen, and T. Isobe, “Efficiency Improvement of DAB Converter for Double

Line Frequency Oscillating Power Operations in SST by Achieving Zero-Voltage Switching in Low Power Operations,” *2024 IEEE Energy Conversion Congress & Expo (ECCE2024)*, Phoenix, AZ, USA, Nov, 2024, pp. 3159-3166 (Oral)

8. T. Yoshizato, C. Huang, T. Mannen, and T. Isobe, “500-kHz Operated Three-Phase Grid-Tied Inverter Using GaN-HEMTs Enabled by DCM-Based ZVS Control Utilizing Device Parasitic Capacitance,” *2024 IEEE Energy Conversion Congress & Expo (ECCE2024)*, Phoenix, AZ, USA, Nov, 2024, pp. 3357-3363 (Oral)
9. K. Suzuki, H. Yano, and N. Iwamuro, “A Study of Electrical Characteristics of State-of-the-Art 1.2-kV SiC Planar and Trench MOSFETs” *International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM)*, Himeji, Japan, Sept. 2024, pp.221-222 (Oral).
10. H. Yano (Invited), “Three-Level Charge Pumping Technique for SiC-MOS Interface Characterization,” *International Conference on Solid State Devices and Materials 2024 (SSDM2024)*, Himeji, Japan, Sept. 2024, pp.507-508 (Oral).
11. T. Isobe, C. Huang and T. Mannen, “Design and Control Strategy of DAB Converter with 3.3 kV SiC-MOSFETs for SSTs,” *2024 13th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*, Nagasaki, Japan, 2024, pp. 1834-1839, doi: 10.1109/ICRERA62673.2024.10815213 (Oral).
12. T. Mannen, “Fault-Ride-Through Operation of Solid-state-Transformer Equipped with Ultra Small Capacitors in H-Bridge Cells,” *2024 13th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*, Nagasaki, Japan, 2024, pp. 1840-1843, doi: 10.1109/ICRERA62673.2024.10815268 (Oral).

国内会議

1. 井手智也、永井一真、荒木一司、平瀬祐子、磯部高範、「フィルタレスインバータを振動電源とするインピーダンス計測装置開発に関する研究」、2024年電気学会産業応用部門大会、水戸市民会館、2024年8月28日～30日(口頭)
2. Cheng Huang、萬年智介、磯部高範、「パルス幅制御と間欠運転を併用し全負荷範囲でのゼロ電圧スイッチングを実現する DAB コンバータ変調方

- 式の提案とその運転シナリオの検討」、2024 年電気学会産業応用部門大会、水戸市民会館、2024 年 8 月 28 日～30 日(口頭)
3. 萬年智介、ファムハー、「電圧制御を適用した昇圧形三相波形組み替えインバータの実験検証」、2024 年電気学会産業応用部門大会、水戸市民会館、2024 年 8 月 28 日～30 日(口頭)
 4. 鈴木陽太、Cheng Huang、萬年智介、磯部高範、「SST に適用する電源 2 倍周波数で伝送電力を脈動させる DAB コンバータの軽負荷領域でのゼロ電圧スイッチング実現による効率向上」、2024 年電気学会産業応用部門大会、水戸市民会館、2024 年 8 月 28 日～30 日(口頭)
 5. 松木康太郎、市川義人、小野澤勇一、岩室憲幸、矢野裕司、「電子線照射が SiC および Si MOSFET のチャネル特性に及ぼす影響」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、19p-C41-13、朱鷺メッセ、2024 年 9 月 16 日～20 日(口頭)
 6. 新郷諒介、円城寺佑哉、岩室憲幸、矢野裕司、「SiC MOSFET へのゲート AC ストレス印加による発光としきい値電圧変動」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、19p-C41-22、朱鷺メッセ、2024 年 9 月 16 日～20 日(口頭)
 7. 堀内颯介、福永博生、島袋聞多、矢野裕司、染谷満、平井悠久、渡部平司、梅田享英、「P チャネル 4H-SiC MOSFETs でのスピン依存チャージポンピング分光」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、18a-P06-19、朱鷺メッセ、2024 年 9 月 16 日～20 日(口頭)
 8. 松木康太郎、市川義人、小野澤勇一、岩室憲幸、矢野裕司、「電子線照射が SiC パワー MOSFET のチャネル特性に与える影響」、先進パワー半導体分科会第 11 回講演会、IA-17、G メッセ群馬、2024 年 11 月 24 日～26 日(口頭)
 9. 新郷諒介、円城寺佑哉、岩室憲幸、矢野裕司、「SiC MOSFET へのゲート AC ストレス印加時の発光としきい値電圧変動の関係」、先進パワー半導体分科会第 11 回講演会、IA-11、G メッセ群馬、2024 年 11 月 24 日～26 日(口頭)
 10. 吉田開、岩室憲幸、矢野裕司、「4H-SiC 横型 p-ch SJ-MOSFET の高温状態における性能改善」、先進パワー半導体分科会第 11 回公演、IA-15、G メッセ群馬、2024 年 11 月 24 日～26 日(口頭)
 11. 子安葵、新郷諒介、岩室憲幸、矢野裕司、「SiC MOSFET における AC-BTI の窒化時間依存性」、第 72 回応用物理学会春季学術講演会、東京理科大学野田キャンパス、16a-K301-3、2025 年 3 月 14 日～17 日(口頭)
 12. 鹿志村快音、鈴木一広、矢野裕司、岩室憲幸、「低直流電圧印加時における SiC MOSFET 負荷短絡破壊メカニズムの解析」、第 72 回応用物理学会春季学術講演会、東京理科大学野田キャンパス、16a-K301-4、2025 年 3 月 14 日～17 日(口頭)
 13. 横山義希、矢野裕司、染谷満、平井悠久、渡辺平司、梅田享英、堀内颯介、福永博生、島袋聞多「時間分解スピン依存チャージポンピング分光の開発と 4H-SiC MOSFETs への適用」、第 72 回応用物理学会春季学術講演会、東京理科大学野田キャンパス、16a-K301-10、2025 年 3 月 14 日～17 日(口頭)
 14. 阿部洸太、矢野裕司、岩室憲幸、「SiC SBD 高温・高湿バイアス試験後の周辺耐圧領域解析」、令和 7 年電気学会全国大会、明治大学中野キャンパス、2025 年 3 月 18 日～20 日(口頭)

電気エネルギー制御部門

教員：

三俣千春（数理物質系・物理工学域・教授）

三俣千春

<研究成果>

当研究室では、磁性材料の特性向上を通してモーターなどパワーマグネティクス関連機器の消費電力軽減をターゲットとしてマテリアルズ・インフォマティクス手法開発の研究を行っている。本年度は、ハード磁性材料の保磁力向上を達成するための拡張型自由エネルギーモデルの研究を実施した。

- 【 1 】磁性材料の磁区構造を数値データ化による特徴量からの磁化反転エネルギーモデルの開発

ランダウ模型における二重極小ポテンシャルをデータ駆動型の状態変数に変換することで磁区構造と反転磁場を直接接続する理論構築を実施した。

- 【 2 】カーボンニュートラル・プロジェクトの運営

分野横断型の研究体制を構築し、大学内におけるカーボンニュートラルを実施するための組織構築を目標としたプロジェクトが DTF 機構の下に設置されている。本年度は組織運営を担う研究コアに参加し、成果の取りまとめおよび今後の研究推進のための意見交換会を企画・運営した。

<論文>

1. M.Tone, S.Sato, S.Kunii, I.Obayashi, Y.Hiraoka, Y.Ogawa, H.Fukidome, A.Lira Foggianto, C.Mitsumata, R.Nagaoka, A.Varadwaj, I.Matsuda, & M.Kotsugi, "Linking structure and process in dendritic growth using persistent homology with energy analysis.", Science and Technology of Advanced Materials:Methods.,(2025).
<https://doi.org/10.1080/27660400.2025.2475735>

2. Ryunosuke Nagaoka, Ken Masuzawa, Michiki Taniwaki, Alexandre Lira Foggianto, Takahiro Yamazaki, Ippei Obayashi, Yasuaki Hiraoka, Chiharu Mitsumata, Masato Kotsugi, "Quantification of the Coercivity Factor in Soft Magnetic Materials at Different Frequencies Using Topological Data Analysis," in IEEE Transactions on Magnetics, vol. 60, no. 9, pp. 1-5(2025).
3. Alexandre Foggianto, Ryunosuke Nagaoka, Michiki Taniwaki, Takahiro Yamazaki, Takeshi Ogasawara, Ippei Obayashi, Yasuaki Hiraoka, Chiharu Mitsumata, Masato Kotsugi, "Analysis of the Excess Loss in High-Frequency Magnetization Process Through Machine Learning and Topological Data Analysis", IEEE Transactions on Magnetics PP(99):1-1(2024)
4. 三俣 千春, 小嗣 真人, 岡本 聡, "ランダウ理論から見た磁化状態の熱安定性と反転磁場" 日本磁気学会論文特集号/8 巻 p.21 (2024)

<学会発表>

国内会議

1. 三俣千春「データ駆動型ランダウ模型の検討」 日本物理学会第 79 回年次大会、札幌、2024.9.18（招待講演）
2. 三俣千春, A. Lira Foggianto, 小嗣真人「データ駆動拡張型ランダウ模型による磁性材料の保磁力解析」第 48 回日本磁気学会学術講演会、秋田、2024.9.25

電気エネルギー制御部門

教員：

蓮沼 隆（数理工学系・物理工学域・准教授）

大学院生：

渡部智也（数理工学系科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

蓮沼 隆

<研究成果>

MOS キャパシタの C - V 曲線は、酸化膜中に電荷が捕獲されると、電圧方向にシフトする。基板からの距離 x とした酸化膜中の電荷密度 $\rho(x)$ を用いて、電荷が捕獲されることによるフラットバンド電圧シフト ΔV_{FB} は以下のように表せる[1]。

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

ただし、 ε_{ox} は酸化膜の誘電率、 T_{ox} は酸化膜厚である。一方、MOS キャパシタに印加されるゲート電圧 V_g は

$$V_g = -\frac{Q_s}{\varepsilon_{ox}} T_{ox} + \Psi_s + \Delta\Phi - \Delta V_{FB} \quad (2)$$

と表される[1]。ここで式(2)の右辺の第1項は半導体に誘起された電荷 Q_s （ゲート電極には $-Q_s$ ）によって酸化膜に印加される電圧 V_{ox} 、第2項は半導体表面ポテンシャル、第3項はゲート電極と半導体の仕事関数差である。なお、 Q_s は空乏層電荷、反転電荷、蓄積電荷、および界面欠陥電荷の和である。 $\rho(x)$ を、

$$\rho(x) = \sum_{n=0}^{\infty} k_n x^n \quad (3)$$

と多項式近似すると、 V_g は式(1)-(3)より以下のように表される。

$$\begin{aligned} V_g &= -\frac{Q_s}{\varepsilon_{ox}} T_{ox} + \Psi_s + \Delta\Phi \\ &\quad - \frac{1}{\varepsilon_{SiO_2}} \left(\int_0^{T_{ox}} T_{ox} \rho(x) dx - \int_0^{T_{ox}} x \rho(x) dx \right) \\ &= -\frac{Q_s}{\varepsilon_{ox}} T_{ox} + \Psi_s + \Delta\Phi \\ &\quad - \frac{1}{\varepsilon_{ox}} \left(\frac{k_0 T_{ox}^2}{1 \cdot 2} + \frac{k_1 T_{ox}^3}{2 \cdot 3} + \frac{k_2 T_{ox}^4}{3 \cdot 4} + \dots \right) \quad (4) \end{aligned}$$

ここで、ある特定の Ψ_s が常に保たれるという条件が成り立つ場合、 T_{ox} を変数として式(4)の両辺を T_{ox} で二階微分すると

$$\begin{aligned} \frac{d^2 V_g}{dT_{ox}^2} &= -\frac{1}{\varepsilon_{ox}} (k_0 + k_1 T_{ox} + k_2 T_{ox}^2 + \dots) \\ &= -\frac{1}{\varepsilon_{ox}} \rho(x) \quad (5) \end{aligned}$$

が得られる。すなわち、実験的には V_g と Ψ_s の関係を、エッチングを繰り返しながらその都度取得し、 V_g を膜厚で二階微分する（ただし $\Psi_s = \text{const.}$ の条件下）ことによって酸化膜中電荷分布 $\rho(x)$ を直接求めることができる。ここで、二階微分の結果が Ψ_s の値に依存しないという点が重要である。

酸化膜中電荷分布 $\rho(x)$ を評価するためには酸化膜エッチングと MOS キャパシタ電極形成及び C - V 測定を繰り返す行うことが一般的である。電極形成は金属膜堆積、あるいは水銀プローブなどによって行うが、堆積時のダメージ混入や、酸化膜表面汚染制御の難しさなど、いくつかの懸念が生じる。我々はこの懸念点を払拭し、かつより簡便に行うことができる、酸化膜のエッチング作用を持つ電解液中での C - V 測定を行い、酸化膜中電荷分布を評価した。

【1】溶液中 C - V 測定による酸化膜中電荷分布評価

上述した方法で酸化膜中電荷分布を得るには、エッチング中の酸化膜の残存膜厚を常にモニターする必要がある。一般的には C - V 測定で得られる飽和容量から求めることができる。通常、飽和容量を求めるためにはある程度大きな電圧を印加する必要があるが、電解液中では電気分解が起こり、 C - V 測定に影響が出ることや気泡の発生による試料面積の変化など様々な問題がある。我々は比較的小さな電圧範囲で得られる C - V 曲線から膜厚を算出する方法を考案した。

まず、エッチング作用のない電解液中で、電気分解が起こらない電圧範囲で C - V 測定を行う。酸化膜厚 T_{ox} は予めエリプソメータで測定する。次に、得られた容量から半導体容量 C_D の電圧依存性を取得する。一方、同じ電解液中で

QS C-V 法により $\frac{\Delta Q_s}{\Delta V_g}$ を測定する。 $V_{ox} = -\frac{Q_s}{\epsilon_{ox}} T_{ox}$

であるから、各電圧での $\frac{\Delta V_{ox}}{\Delta V_g}$ を求めることができる。エッチングによって膜厚が ΔT_{ox} 減少したとする。ある特定の半導体電荷 Q_s がエッチング前後で維持される状況に着目すると、それはすなわち Ψ および C_D も維持されており、得られる容量はエッチングによって $\frac{\epsilon_{ox} S}{T_{ox}}$ と C_D の直列合

成容量から $\frac{\epsilon_{ox} S}{T_{ox} - \Delta T_{ox}}$ と C_D のそれに変化する (S は電極面積)。はじめに行った C-V 測定で得られたすべての容量値についてこの変換を行う。一方、ある特定の Q_s が維持された状態で膜厚が ΔT_{ox} 減少したとき、酸化膜にかかる電圧は $-\frac{Q_s}{\epsilon_{ox}} \Delta T_{ox}$ だけ変化する。これに応じて、上で述べた容量値変換に加え電圧シフトを導入した、 ΔT_{ox} だけエッチングしたときの仮想 C-V 曲線を得ることができる。この仮想曲線をエッチング中に実際に取得する C-V 曲線にフィッティングすることで膜厚変化を取得することが可能である。上で述べたように Q_s が維持された状態での容量値変換を行っているため、フィッティングパラメータの 1 つである仮想曲線の電圧方向の位置 V_{fit} (エッチングとともに変化する) の二階微分をすることで電荷分布を求めることができる。

溶液中 C-V 測定系を Fig. 1 に示す。テフロン製ビーカーを電解質溶液で満たし、サンプルを支えるセルと Pt 電極を浸漬する。セルの断面図を Fig. 1 (b) に示す。試料の裏面は Pt 線と電氣的に接触している。試料が溶液と触れる面積は、酸化膜上に付着させたシリコーンゴムシートに作製した円形の穴の面積で決定され、およそ 4mm^2 である。

溶液中 C-V 測定系を Fig. 1 に示す。テフロン製ビーカーを電解質溶液で満たし、サンプルを支えるセルと Pt 電極を浸漬する。セルの断面図を Fig. 1 (b) に示す。試料の裏面は Pt 線と電氣的に接触している。試料が溶液と触れる面積は、酸化膜上に付着させたシリコーンゴムシートに作製した円形の穴の面積で決定され、およそ 4mm^2 である。

試料の作製手順について説明する。まず、n-Si(100)基板上に、乾燥酸素雰囲気下において 1000°C で約 30nm の熱酸化膜を形成した。次に、酸化膜上に真空蒸着で Al を堆積し、パターンニングにより Al 電極を形成した (一部の試料は Al を全てエッチングする)。最後に試料裏面に Al を蒸着し、裏面電極とした。酸化膜

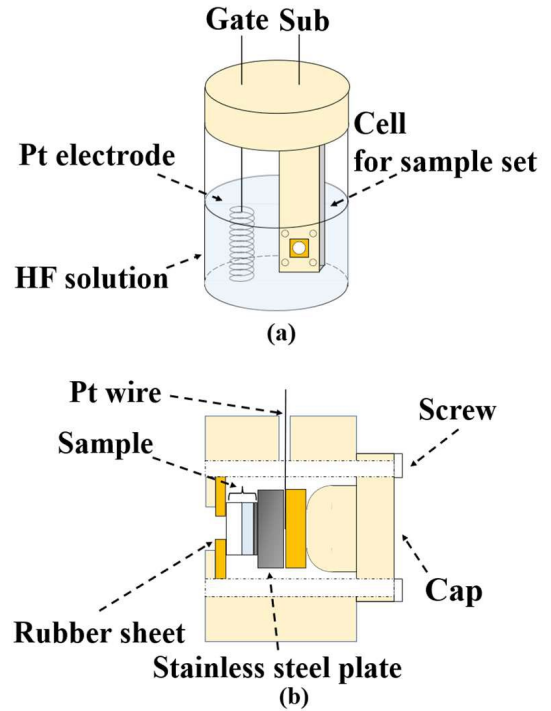


Fig. 1 Schematic view of C-V measurement system in solution.

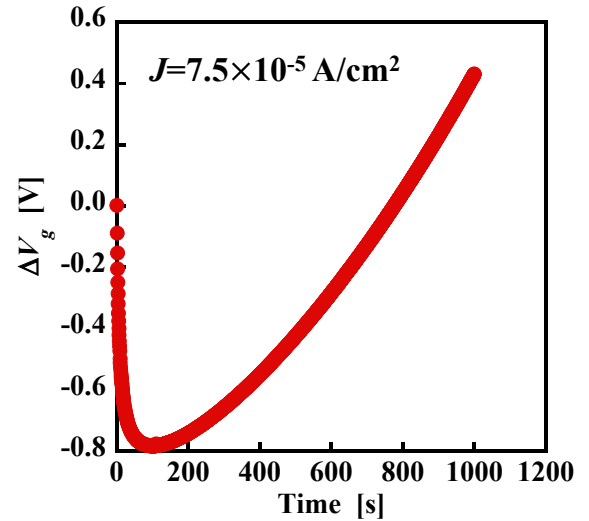


Fig. 2 V-t characteristics

中に電荷を注入するために、試料に定電流ストレスを印加した。このときの電流値は電子を基板から注入する方向に $7.5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、印加時間は 1000 s である。定電流ストレス印加時の典型的な電圧変化を Fig. 2 に示す。

ストレス初期は正孔捕獲が、後半では電子捕獲が主に観測された。電荷注入後にリン硝酸で Al 電極を除去した。

上述したように、まずエッチング作用のない電解質溶液中で C-V 測定および QS C-V 測定を行った。このときの電解液は体積比 HCl(36%):H₂O=1:19 である。C-V 測定の周波数は 10 kHz である。またこの周波数での、固液界面に存在する電気二重層容量は $1.26 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$ であることを確認している。その後、溶液のイオン濃度が変化しないように濃度調整された HF を加え、酸化膜のエッチングとともに C-V 測定を行った。エッチングレートはおよそ 0.5nm/min である。また、およそ 20~30 秒ごとに一つの C-V 曲線を取得した。測定中、常に直流電流をモニターし、電気分解による気泡生成を避けるべく掃引電圧範囲を制御した。

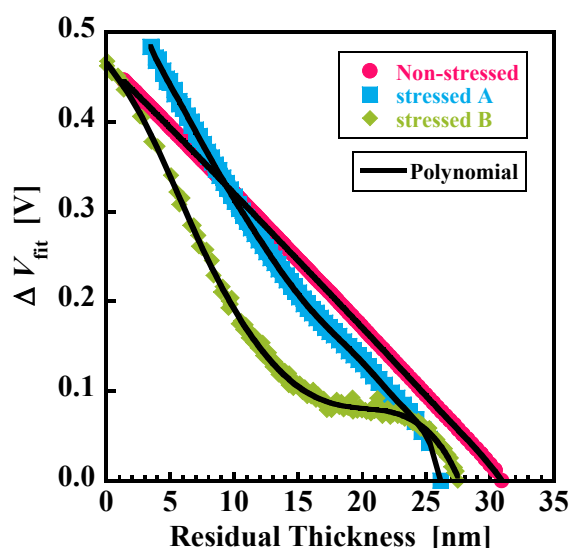


Fig. 3 Relationship between oxide thickness and gate voltage

電荷未注入試料および注入された試料について得られた残存膜厚と V_{fit} の関係を Fig. 3 に示す。ただしストレス印加時間は 300s (stressed A)および 1000s (stressed B)である。ただしエッチング開始後最初の値を 0 V とした。それぞれのプロットを 9 次の多項式で近似した上で二階微分を行い、10 点の測定点毎に表示したものを Fig.4 に示す。電荷未注入試料は、どの位置でも電荷密度が小さく、電荷未注入であることが示された。一方、電荷を注入された試料では、基板からの距離が約 6-18 nm の範囲

で負電荷が確認され、その量がストレス時間に対応している。また、基板、および表面に近い領域で正電荷が確認された。これは酸化膜中でのインパクトイオン化によって生成した正孔の捕獲を反映していると考えられる。基板近傍、および表面近傍領域で観測された正電荷の起源なども含め、インパクトイオン化による電子・正孔対生成、電荷のドリフト拡散、電荷捕獲の一連の現象を明らかにするためにはより詳細な解析が必要である。

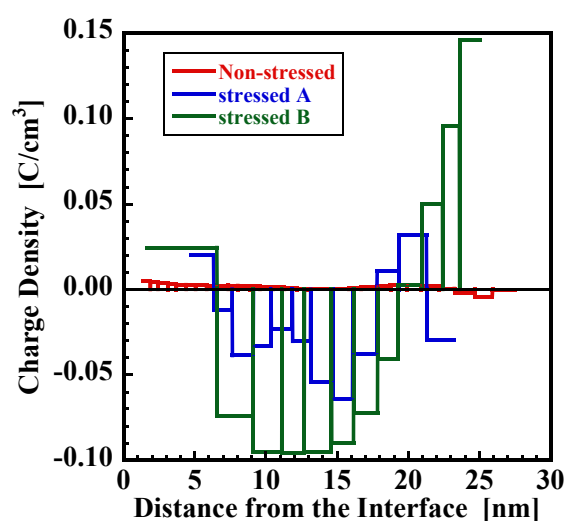


Fig. 4 Charge distribution.

HF を含む電解液中で得られる C-V 特性から酸化膜中電荷分布を容易にかつ詳細に求めることが可能であることを示した。これを実現するためには残存膜厚のモニタリングが必須であるが、我々は飽和容量を測定することなく膜厚を求めることに成功した。

本手法は電解液中でのエッチングが可能な絶縁膜すべてに適用でき、絶縁膜の高信頼化に一役を担うと期待される。

<学会発表>

国内会議

1. 渡部智也、蓮沼 隆「エッチング溶液中 C-V 測定による SiO₂ 膜中固定電荷分布評価」第 30 回電子デバイス界面テクノロジー研究会、2025.1.23-25 (ポスター)

電気エネルギー制御部門

教員：

奥村宏典（数理物質系・物理工学域・助教）

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)、窒化アルミニウム(AIN)、ダイヤモンドといったワイドギャップ半導体が有力である。

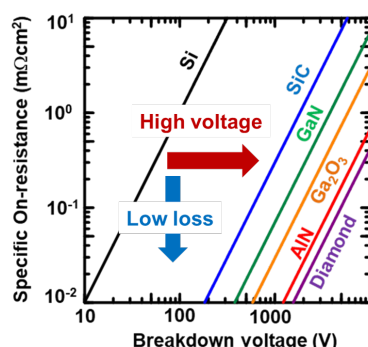


図1 絶縁破壊電圧とオン抵抗の関係

現在、最もバンドギャップの大きい半導体の一つである AIN を用いて、デバイス作製を試みた。AIN は既に 2 インチの高品質単結晶バルクが市販されており、n 型および p 型の導電性制御、PN 接合を用いた深紫外 LED の動作も報告されている。しかし、電子デバイスに関する報告は寡少であり、まだ十分に物性を活かした特性が報告されていない。

【 1 】 AIN 試料へのイオン注入

導電性 AIN 層を得る方法として、結晶成長

中にドナーやアクセプタ不純物を入れる方法と、結晶成長後にイオン注入法により不純物を結晶内部に取り込む方法がある。現在、導電性 AIN 単結晶膜はまだ市販されていないため、今回、イオン注入法による導電性 AIN 膜の作製を試みた。DOWA エレクトロニクス社より購入した 2 インチサファイア基板上 AIN 層を用いて、イオンテクノセンタ社に Si イオンを注入して頂いた。イオン注入後の試料には、高エネルギーイオンによる損傷が入っているため、高温で熱処理を行った。イオン注入した後に高温熱処理した試料の深さ方向の Si 濃度分布を図2に示す。イオン注入後は Si が適切な濃度と深さで AIN 膜中に混入している。1200℃以下の熱処理では特に変化が見られなかったが、1400℃以上の熱処理により、Si 不純物が熱拡散し、試料内部に広く分布することが分かった。

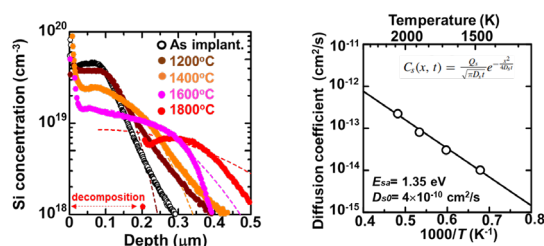


図2 AIN 層中の Si 濃度の深さ方向分布と温度と拡散係数の関係

AIN 層中における Si 不純物の拡散係数を調べたところ、活性化エネルギーが 1.35 eV であることが分かった。Al 空孔の理論的な拡散エネルギーの 2.33 eV と比べると、やや小さい。上殿先生により陽電子消滅法により点欠陥を調べて頂いたところ、1200℃以上の熱処理により、Al 空孔が低減することが分かった。これらの結果から、Al の拡散モデルとしては、図3に示すように、kick-out メカニズムが適切と思われる。

電気的特性を調べたところ、1200℃以上で電気伝導性を示した。これは Al 空孔の低減温度と同じであり、イオン注入損傷の低減により電気伝導性を得るには、1200℃以上の熱処理が必要であることを示唆する。

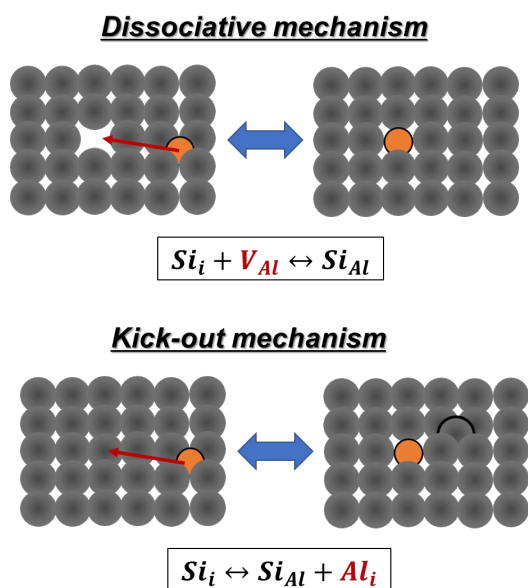


図3 AlN層中におけるSi不純物の拡散モデル

【2】Si⁺注入したAlN層の電気的特性

AlN層にSiイオンを注入し、窒素雰囲気下ほぼ大気圧1500℃で熱処理した試料の電気的特性を調べた。TLM法を用いてシート抵抗と接触抵抗率を調べたところ、図4に示すように、温度と共にシート抵抗と接触抵抗率の両方が下がることが分かった。AlN層中におけるSiドナーの活性化エネルギーは0.3 eVであり、シート抵抗の低減は、Siドナーのイオン化が進んだためと考えられる。接触抵抗率の低減は、熱電子電界放出機構が促進されたためと考えられる。

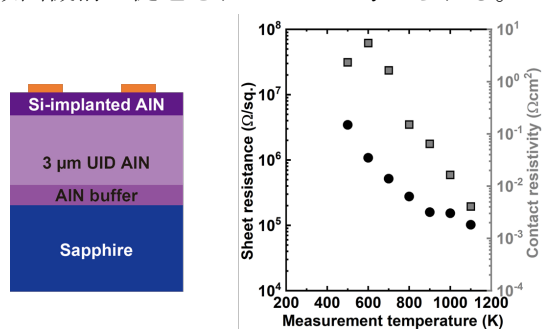


図4 Siイオン注入したAlN層の電気的特性

【3】AlNデバイス的高温特性

AlNの特徴として、バンドギャップエネルギーが大きいため、高温でも真性キャリア密度

の増加が小さく、デバイス動作が可能であることである。一般的なプローバは500℃以下までしか測定できないため、AlNデバイスの報告値も500℃以下にとどまっていた。今回、図5に示す900℃まで加熱可能なプローバを購入して、AlNデバイスの評価を行った。

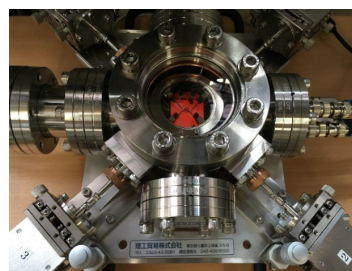


図5 900℃まで加熱可能な高温プローバ

これまでの【1】と【2】で作製した導電性AlN層を用いて、ショットキー障壁ダイオード(SBD)と電界効果トランジスタを作製した。AlN SBDの素子構造と電気的特性の結果を図6に示す。室温から827℃まで整流性を確認することができた。877℃まで測定温度を上げた時、カソード側に用いられるTi/Al/Ni/Au電極が劣化した。おそらくAlの融点を大幅に超えたためと考えられる。高融点材料を用いることで、更なる高温耐性が可能になると思われる。

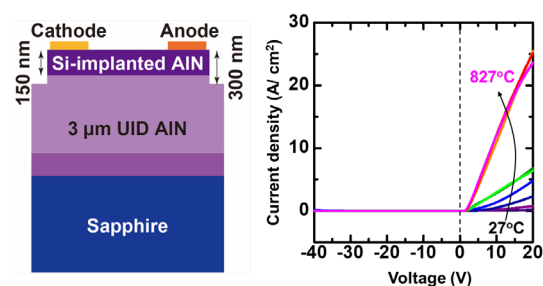


図6 AlN SBDの素子構造を電気的特性

半導体デバイスの劣化要因を図7に示す。電極や酸化膜だけでなく、温度上昇に伴い、下地層の真性キャリア密度が増大することで、リークパスを形成してしまう。今回、n型層のみを用いて素子作製を行っているが、接合型トランジスタ(JFET)のように、PN接合を用いることで、さらなる漏れ電流の低減が可能である。今後、AlNの物性を最大限生かした素子構造を用

いることで、1000℃でも動作可能なデバイスや回路の実証を目指す。

(Volume 30, Issue 1, 50-54 頁), Compound Semiconductor magazine (2024).

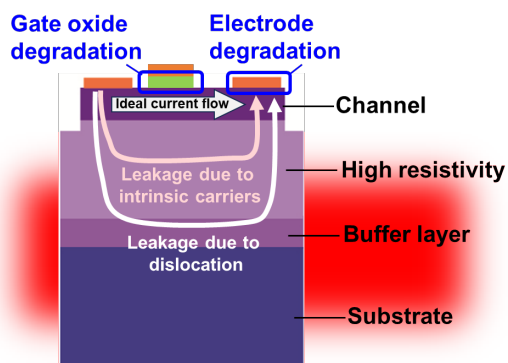


図 7 高温における半導体素子の故障箇所

本研究は、科研費（16H06424、17K14110、19H02166）の援助を受けて実施されました。

<論文>

1. Hironori Okumura, Yasuhiro Watanabe, Tomohiko Shibata, Kohei Yoshizawa, Akira Uedono, Hiroki Tokunaga, Shuuichi Koseki, Tadanobu Arimura, Sami Suihkonen, Tomas Palacios "Impurity diffusion in ion implanted AlN layers on sapphire substrates by thermal annealing" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, 026501 (2022).
2. Hironori Okumura, Akira Uedono "Mg implantation in AlN layers on sapphire substrates" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62**, 020901 (2023).
3. Hironori Okumura, Yasuhiro Watanabe, Tomohiko Shibata "Temperature dependence of electrical characteristics of Si-implanted AlN layers on sapphire substrates" *Appl. Phys. Exp.*, **16**, 064005 (2023).
4. Fully vertical AlN-on-SiC Schottky barrier diodes
H Okumura, M Imura, F Miyazawa, L Mainini
Japanese Journal of Applied Physics 63, 100903 (2024)

<著書>

1. 奥村 宏典, “半導体と絶縁体の境界” (No.4, トピックス 49-56 頁), アグネ技術センター出版 (2025).
2. Hironori Okumura, “High-temperature electronics”

<学会発表>

国際会議

1. Hironori Okumura, " High-temperature and high-power devices using AlN" *16th International Symposium on Advanced Plasma Science*, Japan, 2024.03.3-7 (invited)
2. Hironori Okumura, " 1000 K operation of SBDs and MESFETs with Si-implanted AlN channel" *The 14th International Conference on Nitride Semiconductors*, Japan, 2023.11.12-17 (oral)

(4) マテリアル分子設計部門

教員：

笹森貴裕 (数理物質系・化学域・教授)
菅又 功 (数理物質系・化学域・准教授)
正田浩一朗 (数理物質系・化学域・助教)

大学院生：

小林傑 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1)
韓子安 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1)
安済統瑚 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
飯島慶介 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
岩崎龍樹 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
薄羽慎之介 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
加藤莉子 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
川元慎也 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
木村鮎水 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
佐藤弘一 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
中村土竜 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
王峻康 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2)
荒井真由 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1)
大辻駿介 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1)
河本美玲 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1)
野元彬弘 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1)
浜野竜成 (数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1)

笹森貴裕、菅又 功、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、稀少で毒性のある遷移金属元素が広く使われてい

る小分子変換反応において、稀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小分子変換反応の開拓を目指して研究を進めている。本年度は、高周期典型元素を含む新規な高反応性アレン型分子の創製研究として、リンを中心とするアニオン性アレン型分子、ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオンの合成を達成し、その性質解明を行った。

【1】ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオンの合成

オレフィンやケトン、芳香族化合物を構成する炭素原子を高周期典型元素に置き換えた化合物がユニークな構造や極めて高い反応性を示すことから、古くから標的化合物として合成研究が行われてきた。その中で、集積多重結合化合物であるアレン類($>C=C=C<$)を高周期元素類縁体も同様に標的化合物とされ、様々な化合物が合成されてきた。一方で、アレンの中心元素を高周期典型元素に置き換えた 2-ヘテラアレン類は、効率的な合成法がないためにこれまでその報告例は極めて限られていた。最近、我々のグループでは、ビス(シリル)カルベノイド **1** を活用することで、高周期 16 族元素を中心とする 2-ヘテラアレン類であるビス(メチレン)- λ^4 -カルコゲナン ($R_2C=Ch=CR_2$, $R = Ph_2MeSi-$, $Ch = S, Se, Te$) の合成を達成している(図 1)。それらの構造は、短く等価な C-Ch 結合を有し、C-Ch-C 部位が折れ曲がっていることから特異な折れ曲がりアレン型構造であることが X 線構造解析などから明らかとなった。

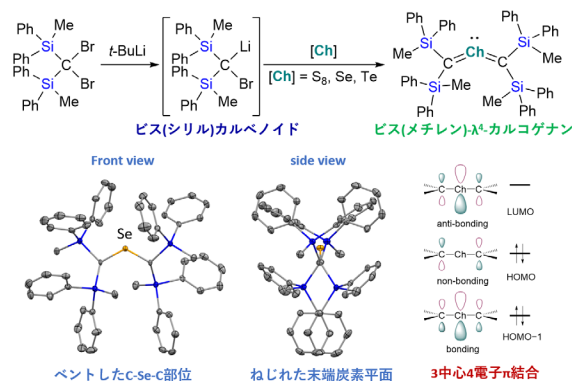
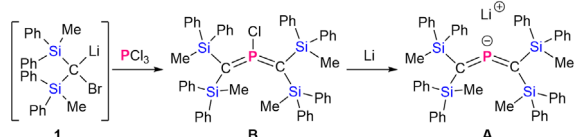


図 1. ビス(メチレン)- λ^4 -カルコゲナン。

これらの結果を鑑み、我々は新たに、高周期15 続元素を中心とする2-ヘテラアレン類の合成と性質解明を目的として研究を開始した。特に元素の特性を理解するために、硫黄を中心とする2-ヘテラアレン、ビス(メチレン)- λ^4 -スルファンと等電子構造体であるアニオン性リン原子を中心とするビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン **A** を標的分子とし、その合成を行うこととした。合成経路は、ビス(シリル)カルベノイド **1** と塩化リンとの反応によりクロロ置換ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファン **B** を合成し、それを金属リチウムなどにより還元することで得られると期待し検討を行った(Scheme 1)。



Scheme 1. 標的分子ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン **A** の合成戦略.

既報の手順に従ってビス(ジフェニルメチルシリル)ジブロモメタンをリチオ化し、鍵化合物であるビス(シリル)カルベノイド **1** を発生させた。そこへ、三塩化リンを加えた結果、予想とは異なるホスファアルケン **2** が得られた。一般的に、ホスファアルケン類は反応性が高く、水や空気とも容易に反応することが知られていたが、今回得られた **2** は、空気下でのシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製可能なほど極めて高い安定性を有していた。ホスファアルケン **2** の構造を図2に示す。

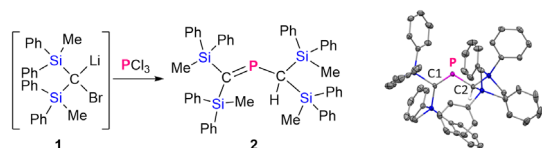
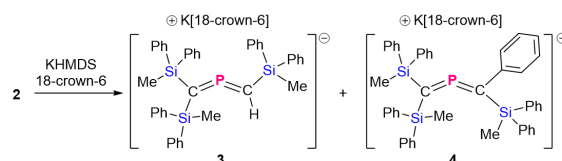


図 2. ホスファアルケン **2** の合成と構造.

得られたホスファアルケンを経脱プロトン化することで標的分子であるビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン **A** が得られると期待し、脱プロトン化反応を種々の試薬を用いて検討

を行った。その結果、カリウムヘキサメチルジシラジド(KHMDS)との反応により脱シリル化が進行し、目的とするビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン **3** を収率30%で得た(Scheme 2)。また、予想外の副生成物として、アレン末端炭素上にフェニル基が導入されたフェニル置換ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン **4** が微量得られた。



Scheme 2. ホスファアルケン **2** と KHMDS との反応.

【2】ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオンの構造

合成したビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン **3** および **4** は各種スペクトル測定および単結晶 X 線構造解析によりそれらの構造を明らかにした。化合物 **3** についての分子構造を図3に示す。その構造は、アレン末端炭素はいずれも平面であり、2つの C-P 結合は3 中心 4 電子 π 結合に起因する多重結合性を有する短い結合長を示し、ベントした C-P-C 部位を持つ2-ヘテラアレンに特有の構造であった(図3)。

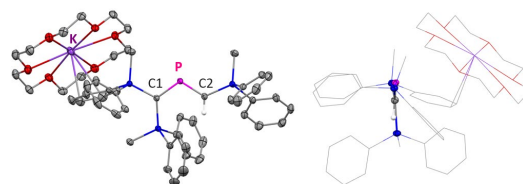


図 3. a) ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファン **3** の構造, b) 中心アレン部位の side view.

一方で、既報のビス(メチレン)- λ^4 -カルコゲナンのアレン末端炭素平面はそれぞれねじれた構造を有していたが、化合物 **3** および **4** はともに共平面に近い構造を示した。これはビス(メチレン)- λ^4 -カルコゲナンではかさ高いケイ素置換基同士の立体障害によりアレン末端

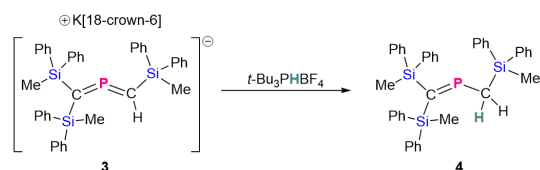
平面同士がねじれた構造をとっていたが、かさ高いケイ素置換基の脱離により立体障害が軽減された結果、**3**では2-ヘテラアレン類本来の構造である共平面に近づいたと考えられる。この化学種は複数の安定な共鳴構造が考えられるが、最も寄与の高い構造は、負電荷が2つのケイ素置換基を有するC1炭素に局在化している構造**3A**であることを量子化学計算により明らかにした(Scheme 3)。これは負電荷を2つのケイ素置換基の α 効果により非局在化することで安定化された結果と考えられる。



Scheme 3. ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン**3**の共鳴構造

【3】ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン**3**の反応性

ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン**3**は、空気や水に対して不安定であり、速やかに分解し、複雑な混合物を与えた。選択的なプロトン化を目的としてプロトン化試剤である *t*-Bu₃PHBF₄ を等量加えた(Scheme 4)。その結果、ケイ素置換基を1つ有するアレン末端炭素への選択的なプロトン化が進行し、対応するホスファアルケン**4**が得られた。これは、C1炭素上の負電荷はケイ素置換基により強く安定化されており反応性は低く、ホスファアルケン部位であるC2炭素上への付加が進行したと考えられる。この反応性から、ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン**3**は、アリルアニオンのリン類縁体としての電子状態を最も強く反映している化学種であることが明らかとなった。



Scheme 4. ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン**3**と *t*-Bu₃PHBF₄ との反応

【4】まとめ

我々は、新規 2-ヘテラアレン類であるビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン**3**の合成・単離に成功した。各種スペクトル測定および単結晶 X 線構造解析より、**3**が2-ヘテラアレン類特有のベントアレン構造を有することを明らかとした。また、**3**の反応性を調査するためプロトン化を検討し、ケイ素置換基の安定化効果の低い炭素上へのプロトン導入が確認され、ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオンの特異な性質を見出した。得られた**3**のさらなる性質解明のために、現在種々の試薬との反応性を検討している。

<論文>

1. D. Mohapatra, S. A. Patra, P. D. Pattanayak, G. Sahu, T. Sasamori, R. Dinda, Monomeric copper(II) complexes with unsymmetrical salen environment: Synthesis, characterization and study of biological activities. *J. Inorg. Biochem.* **253**, 112497 (2024).
2. R. Dinda, M. Mohanty, L. Wilson, S. Roy, D. Mohapatra, S. A. Patra, G. Schenk, J. C. Pessoa, T. Sasamori, C. Aurelien, Synthesis, characterization, and structures of mononuclear and phenoxo-/acetato-bridged trinuclear zinc(II) complexes from salan ligands: Study of their hydrolytic activity. *J. Mol. Struct.* **1308**, 138106 (2024).
3. K. Iijima, K. Sugamata, P. K. Majhi, T. Sasamori, Bis(ferrocenyl)stannylene. *Eur. J. Inorg. Chem.*, e202400198 (2024).
4. M. Sakai, S. Fujio, A. Imayoshi, T. Sasamori, K. Okada, Y. Imai, M. Hasegawa, K. Tsubaki, Synthesis and optical properties of binaphthyl derivatives with comprehensive introduction of phenylethynyl groups. *Chem. Asian J.* **19**, e202400159 (2024).
5. V. Y. Lee, J. Wang, T. Sasamori, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, K. Takeuchi, N. Fukaya, H. Gornitzka, Electrophilic behavior of the “nucleophilic” pyrimidine: Reactivity of Ge-pyrimidine towards organolithium reagents. *Chem. Eur. J.* **30**, e202401806 (2024).

6. K. Sato, T. Sasamori, Synthesis of 2,2,3,3-tetraphenyl-5,5,6,6,7,7,8,8-octamethyl-2,3,5,6,7,8-hexasilabicyclo[2.2.2]octane – a phenyl-substituted silicon-containing cage. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **650**, e202400115 (2024).
7. T. Sugahara, D. Hashizume, A. E. Ferao, K. Masada, N. Tokitoh, T. Sasamori, Experimental and theoretical characterization of 4 π -electron Möbius aromatic system of a 1,2-digermycyclobutadiene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, e202413426 (2024).
8. A. Nomoto, K. Sugamata, T. Sasamori, Bis(methylene)- λ 5-phosphane anions. *Chem. Sci.* **15**, 20509–20514 (2024).
9. T. Kuroda, P. Yang, M. Nakamura, R. Hyakutake, H. Fukumoto, T. Oshiki, Y. Nishina, K. Masada, T. Sasamori, Y. Mizuhata, K. Kubo, R. Inoue, T. Agou, Control of the electronic and optical properties of aminoxyl radicals via boron complexation. *Dalton Trans.* **54**, 951–956 (2025).
10. T. Anzai, K. Sugamata, T. Sasamori, Monomeric tri-coordinated bis(ferrocenyl)haloalumanes. *Dalton Trans.* **54**, 1360–1364 (2025).
11. A. K. Maharana, S. K. Sarkar, S. Mukherjee, R. Sarkar, G. Rambabu, K. Sugamata, S. Das, Triazole-boosted dual structured covalent triazine frameworks for ultra-stable high energy and power density aqueous supercapacitor and notable selective CO₂ capture. *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, doi: 10.1039/d5ta01351h (2025).
12. S. Usuba, S. Morisako, K. Masada, K. Sugamata, T. Sasamori, A Disila[2]ferrocenophane with a Bridging 9,9'-Bi-9H-9-Silafluorene Moiety. *Molecules* **30**, 1361 (2025).

<総説・解説>

1. K. Sugamata, T. Sasamori, Selenium-containing π -Bond Compounds of Heavier Main-Group Elements. *Metalomics Res.* **5**, rev01-rev18 (2025).
2. K. Sugamata, Hydroxamate-based metal-organic frameworks. *Chem. Eur. J.*, **31**, e202403812 (2025).

<学会発表>

国際会議

1. K. Iijima, T. Sasamori, “Synthesis of Heterocyclic Tin Polysulfides Bearing Bulky Ferrocenyl Groups”, *30th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur*, Italy, 2024. 7.28-8.2. (poster)
2. S. Kobayashi, K. Tamao, T. Sasamori, “Halogenation of 1,6-disila[4.4.4]propellane giving bicyclic cage-type bis(halosilane)s”, *GDCh conference on Inorganic Chemistry*, Munich, Germany, 2024. 9. 16-18 (poster).
3. T. Sasamori, Y. Pan, H. Ueno “Generation of bis(ferrocenyl)silylenes”, *The 20th International Symposium on Silicon Chemistry. The 9th Asian Silicon Symposium*. Hiroshima, Japan, 2024. 5. 12-17 (Invited Lecture).
4. V. Ya. Lee, J. Wang, T. Sasamori, K. Takeuchi, N. Fukaya, “Electrophilic behavior of the “Nucleophilic” pyramidane: Reactivity of Ge-pyramidane towards organolithium reagents”, *The 20th International Symposium on Silicon Chemistry. The 9th Asian Silicon Symposium*. Hiroshima, Japan, 2024. 5. 12-17 (Oral).
5. S. Nakamura, N. Itoh, T. Sasamori, “Synthesis of a 1,6,2,5-dioxadisilocene and its application as a reduction-resistant difunctional-electrophile”, *The 20th International Symposium on Silicon Chemistry. The 9th Asian Silicon Symposium*. Hiroshima, Japan, 2024. 5. 12-17 (poster).
6. S. Kobayashi, K. Tamao, T. Sasamori, “Halogenation of 1,6-disila[4.4.4]propellane giving bicyclic cage-type bis(halosilane)s”, *The 20th International Symposium on Silicon Chemistry. The 9th Asian Silicon Symposium*. Hiroshima, Japan, 2024. 5. 12-17 (poster).
7. K. Iijima, T. Sasamori, “Synthesis and reactions of a stable bis(ferrocenyl)stannylene”, *The 20th International Symposium on Silicon Chemistry. The 9th Asian Silicon Symposium*. Hiroshima, Japan, 2024. 5. 12-17 (poster).
8. K. Sato, T. Sasamori, “Synthesis of functionalized 1,2,4,5-tetrasilacyclohexanes and the attempted application towards oligosilyl-cage compounds”, *The 20th International Symposium on Silicon Chemistry*.

The 9th Asian Silicon Symposium. Hiroshima, Japan,
2024. 5. 12-17 (poster).

国内会議

1. 浜野竜成、笹森貴裕「セレン配位部位を持つかさ高いフェロセニル基を有するシリレンの合成」日本化学会第 105 春季年会、大阪府吹田市、2025.3.26-29. (口頭発表)
2. 大辻駿介、正田浩一郎、笹森貴裕「5,10-ジクロロ-5,10-ジヒドロスチバンスレンの合成、構造、反応性」日本化学会第 105 春季年会、大阪府吹田市、2025.3.26-29. (口頭発表)
3. 飯島慶介、笹森貴裕「安定なビス(フェロセニル)スタンナンセロンの合成と構造」日本化学会第 105 春季年会、大阪府吹田市、2025.3.26-29. (口頭発表)
4. 野元彬弘、笹森貴裕「ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファニアニオンの合成・構造および反応性」日本化学会第 105 春季年会、大阪府吹田市、2025.3.26-29. (口頭発表)
5. 安済統瑚、笹森貴裕「かさ高いフェロセニル基を有する三配位アルミニウムカチオン種の合成と性質」第 51 回有機典型元素化学討論会、京都府京都市、2024.12.5-7. (口頭発表)
6. 岩崎龍樹、正田浩一郎、笹森貴裕「9,10-ビス(フェロセニルシリル)アントラセン誘導体の合成と反応」第 51 回有機典型元素化学討論会、京都府京都市、2024.12.5-7. (ポスター発表)
7. 加藤莉子、笹森貴裕「かさ高いビスホスフィド配位子の合成とリン置換シリレンの合成検討」第 51 回有機典型元素化学討論会、京都府京都市、2024.12.5-7. (ポスター発表)
8. 薄羽慎之介、森迫祥吾、笹森貴裕「9-シラフルオレン骨格を有する自白[2]フェロセノファンの合成・構造と反応性」第 28 回ケイ素化学協会シンポジウム、東京都千代田区、2024.11.8. (ポスター発表)
9. 浜野竜成、笹森貴裕「セレン配位部位を持つかさ高いフェロセニル基を有するシリレンの発生と補足反応」第 28 回ケイ素化学協会シンポジウム、東京都千代田区、2024.11.8. (ポスター発表)
10. 笹森貴裕「9-シラフルオレン骨格を有する自白[2]

フェロセノファンの合成・構造と反応性」第 28 回ケイ素化学協会シンポジウム、東京都千代田区、2024.11.8. (ポスター発表)

11. 野元彬弘、菅又功、笹森貴裕「ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファニアニオンの合成と構造」第 34 回基礎有機化学討論会、北海道札幌市、2024.9.11-13. (口頭発表)
12. 川元慎也、正田浩一郎、笹森貴裕「Attempted Synthesis of a Bis(ferrocenyl)stibonium Bearing an Intramolecularly Coordinating Phosphine Moiety」第 70 回有機金属化学討論会、大阪府堺市、2024.09-11. (ポスター発表)

マテリアル分子設計部門

教員：

大谷実（計算科学研究センター・教授）

大谷実（共同研究者：黒田文彬）

<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およびプログラムの開発を行っており、それらを活用した応用研究も推進している。本年度は、 C_2 生成を選択的に促進する CO_2 還元触媒のスクリーニングとその機構解析を実施した。

【 1 】 C_2 生成を指向した電気化学的 CO_2 還元触媒の理論的スクリーニングと機構解析

カーボンニュートラル社会の実現に向けては、 CO_2 を有用な化学物質へと再資源化する技術が重要である。我々は、 C_2 生成を選択的に促進する電気化学的 CO_2 還元反応（ eCO_2RR ）の触媒設計に取り組み、第一原理計算と機械学習を融合させたスクリーニングを実施した。具体的には、三元系までの FCC および BCC 構造をもつ合金について CO および C の吸着エネルギーを計算し、証拠理論に基づく推奨システムを構築して C_2 選択的な合金触媒を理論的に特定した。

さらに、選出された候補に対し反応中間体の吸着状態や反応経路の解析を行い、 $C-C$ 結合形成に有利な電子状態を有する活性サイトの特徴を明らかにした。今後は、溶媒効果や電場効果をより精密に考慮するため、RISM 法との連携による界面反応の高精度予測を進める予定である。

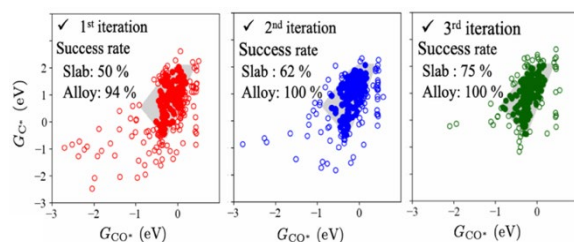


図 1 証拠理論に基づく等組成 4 元合金触媒探索の探索ステップごとの結果(塗りつぶされた点は C_2 選択的な eCO_2RR のスラブを示している)

<学会発表>

国内会議

1. F. Kuroda, M. Ibe, and M. Otani, "Screening Multicomponent Alloys Using Evidence Theory and High-Throughput DFT Calculations for C_2 -Selective eCO_2RR ", J. Phys. Chem. C 128, 17302-17312 (2024).

マテリアル分子設計部門

教員：

岡田 晋（数理物質系・物理学域・教授）

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 】 ヤヌス WSe の構造探索とスクロール構造構築の機構解明

遷移金属原子層が異なるカルコゲン原子層によって挟まれたヤヌス遷移金属カルコゲン化合物は、その構造の非対称性からスクロール状のユニークな大局構造を形成することが知られている。ここではヤヌス WSe に注目して、スクロール構造をチューブ状構造でモデル化し、スクロール構造が実現される物理的起源の解析を行った。計算の結果、Se 原子が外層にある曲がった構造では、WSe の直径が 4.5nm より大きくなると平面構造よりも安定化することが明らかになった（図 1）。また、チューブ直径が約 10nm で、曲率構造が最も安定になることを予言した。次に、詳細な原子構造の解析を行った。その結果、この高い安定性は、曲

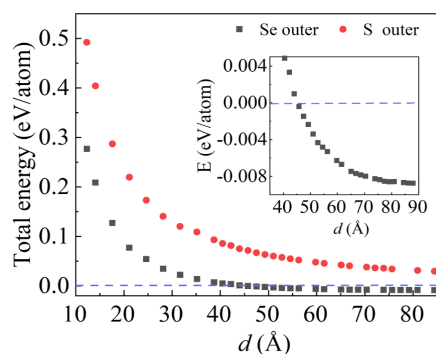


図 1. WSe ナノチューブの全エネルギーのチューブ直径依存性。エネルギーはWSeシートを原点としている。

率の印加下で Se-W 間の圧縮歪みと S-W 間の伸長歪みが解消されるためであることを明らかにした。エネルギーの曲率に対する強い依存性に比べて、曲率が WSe の電子状態に及ぼす影響はチューブ直径が極めて小さい領域に限られており、実験的に見られる直径領域では曲率の影響が小さいことが明らかになった。

【 2 】 六方晶窒化ホウ素薄膜の誘電特性の解明

二層六方晶窒化ホウ素(hBN)は、その層間の原子配置が Bernal 型(AB 積層型)の時、反転対称性が消失し層鉛直方向に有限の静電分極が誘起されることが実験的に報告されている。本研究では、hBN 薄膜に対して密度汎関数理論に基づく全エネルギー電子状態計算を行い、その誘電特性の積層構造と積層数依存性の理論解明を行った。初めに、二層 hBN に対しての

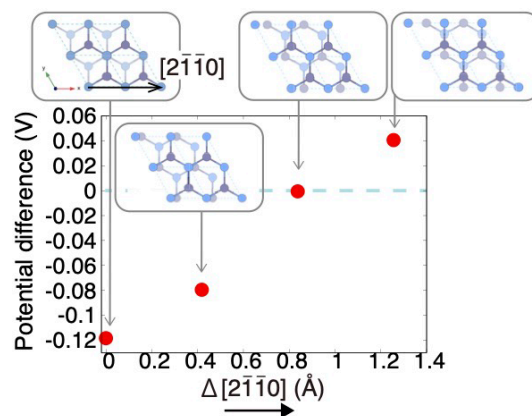


図 2. 二層 hBN 薄膜の面鉛直方向の静電分極の積層配置依存性 $\Delta=0$ が AB 積層に対応。水色、紫の円はそれぞれホウ素と窒素を表す。

解析を行った。層鉛直方向の静電分極は、層間の並進変位に対して滑らかに変化し、Bernal 積層で最大で AA' 積層でゼロとなり、ある特定の層間積層構造で分極の向きが反転することが明らかになった（図 2）。他方、層間の捻り変異に対しては、わずかな捻り（9度）で、速やかに分極が消失することが明らかになった。また、膜圧依存性については、AB 積層では分極が総数の偶奇に依存し消失／発現を繰

り返すのに対して、菱面体積層(ABC 積層)では総数の増加に伴い、分極が線形的に増加する。

<論文>

1. H. Zhang, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, Trans-dimensionality of electron/hole channels in multilayer in-plane heterostructure of graphene and hBN, *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 015004 (2024).
2. N. Sultana, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, Structural modulation of bilayer graphene under an external electric field and carrier doping, *Appl. Phys. Express* 17, 035001 (2024).
3. Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, Energetics and electronic structures of Janus WSSe by continuous chalcogen substitution, *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 065001 (2024).
4. M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, Metal-semiconductor transition in bilayer graphene by bowl inversion of monofluorosumanene, *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 065002 (2024).
5. Y. Gao, M. Kaneda, T. Endo, H. Nakajo, S. Aoki, T. Kato, Y. Miyata, S. Okada, Strain-induced scrolling of Janus WSSe, *Phys. Rev. B* 110, 035414 (2024).
6. Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, Energetics and electronic structure of graphene nanoscrolls, *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 085001 (2024).
7. M. Maruyama S. Okada, Effect of interlayer stacking arrangement on the dielectric properties of hexagonal boron nitride thin films, *FlatChem* 48, 100751 (2024).
8. M. Maruyama, N. Sultana, Y. Gao, S. Okada, Geometric structure and electronic properties of bilayer graphene with a moire superlattice by asymmetric tensile strain, *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 115003 (2024).
9. M. Kaneda, W. Zhang, Z. Liu, Y. Gao, M. Maruyama, Y. Nakanishi, H. Nakajo, S. Aoki, K. Honda, T. Ogawa, K. Hashimoto, T. Endo, K. Aso, T. Chen, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, Y. Takahashi, S. Okada, T. Kato, Y. Miyata, Nanoscrolls of Janus Monolayer Transition Metal Dichalcogenides, *ACS Nano* 18, 2772 (2024).
10. W. Zhang, Z. Liu, H. Nakajo, S. Aoki, H. Wang, Y. Wang, Y. Gao, M. Maruyama, T. Kawakami, Y. Makino, M. Kaneda, T. Chen, K. Aso, T. Ogawa, T. Endo, Y. Nakanishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, M. Koshino, S. Okada, K. Matsuda, T. Kato, Y. Miyata, Chemically-tailored semiconductor moire superlattices of Janus heterobilayers, *Small Struc.* 5, 2300514 (2024).
11. N. Fang, D. Yamashita, S. Fujii, M. Maruyama, Y. Gao, Y. R. Chang, C. F. Fong, K. Otsuka, K. Nagashio, S. Okada, Y. K. Kato, Resonant exciton transfer in mixed-dimensional heterostructures for overcoming dimensional restrictions in optical processes, *Nat. Commun.* 15, 2871 (2024).
12. K. Wakabayashi, M. Koshino, S. Okada, Topological Electronic States of 2D HexNet, *J. Phys. Soc. Jpn.* 93, 083701 (2024).
13. R. Nanae, S. Kitamura, Y.-R. Chang, K. Kanahashi, T. Nishimura, R. Moqbel, K.-H. Lin, M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, K. Qi, J.-H. Fu, V. Tung, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Nagashio, Bulk photovoltaic effect in single ferroelectric domain of SnS crystal and control of local polarization by strain, *Adv Funct. Mater.* 34, 202406140 (2024).
14. Y. Nakanishi, N. Kanda, M. Aizaki, K. Hirata, Y. Takahashi, T. Endo, Y.-C. Lin, R. Senda, K. Suenaga, S. Aoyagi, M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, Y. Miyata, Z. Liu, Superatomic layer of cubic Mo4S4 clusters connected by Cl cross-linking, *Adv. Mater.* 36, 2404249 (2024).
15. H. Uchiyama, T. Nakano, Y. Yakiyama, H. Sakurai, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, H. Kataura, Y. Ohno, Carrier doping in semiconducting carbon nanotubes with fluorosumanenes, *J. Phys. Chem. C* 128, 17668 (2024).

マテリアル分子設計部門

教員：

近藤剛弘（数理工学系・物質工学域・教授）

大木 理（数理工学系・物質工学域・助教）

辻 流輝（数理工学系・物質工学域・助教）

研究員：

伊藤 伸一（研究員）

Susmita Roy（研究員）

李 玲慧（研究員）

引地 美亜（技術職員）

大学院生：

野口 夏未（数理工学系科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D1）

袁 枚（数理工学系科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D1）

康 子豪（数理工学系科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

北川 路子（数理工学系科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

安田 幸広（数理工学系科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

福田 弘清（数理工学系科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

李 進宇（数理工学系科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M1）

内田 昂伸（数理工学系科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

上野 凜平（数理工学系科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

竹下 幸佑（数理工学系科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

下里 昇平（数理工学系科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

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、東京科学大学の宮内雅浩教授と大阪大学の濱田幾太郎准教授ら

との共同研究の成果について報告する。

【ホウ化水素ナノシートからの低電位での水素生成の発見について】

（概要）

ホウ化水素シートはホウ素と水素の組成比が 1:1 のナノシートであり、筑波大学の我々の研究グループが中心となり 2017 年に見出した物質である (*J. Am. Chem. Soc.* 139, 13761, 2017)。ホウ化水素シートは軽元素のホウ素と水素からなり、その質量水素密度は 8.5 wt% と極めて高く、爆発のリスクのある水素ガスボンベに代わる軽量で安全な水素キャリアとしての応用が期待されている。これまでホウ化水素シートから水素を放出させる手段として、加熱や強い紫外線の照射が報告されていたが、今回、電位を印加するのみで水素を放出できることを見出した。水やギ酸などの他の水素源と比較して、ホウ化水素シートは水素を放出するために必要な電気エネルギーが小さく、より低電位で水素を放出できることを実証した（図 1）。

本研究で開発した手法においては、ホウ化水素シートの分散体に電位を印加する単純な操作で、常温・常圧という穏やかな条件で水素を取り出すことができた。これを応用することで爆発性のある水素の貯蔵と放出を、高温や高圧を要する従来の方法よりも低エネルギーで安全に達成することが期待できる。

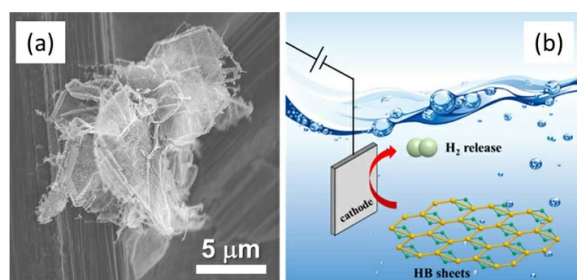


図 1 ホウ化水素シートの走査型電子顕微鏡写真 (a) と、陰極 (cathode) への電位の印加によってホウ化水素シート (HB sheets) の分散体から水素分子 (H_2) が放出される様子を示す模式図 (b)

（背景）

脱炭素化の一環でもある水素エネルギーの

普及のため、水素を安全に貯蔵・運搬、そして、低エネルギーで放出できる水素キャリアが求められている。水素キャリアとしてよく使われる高圧水素ガスボンベは、水素貯蔵密度が低く、爆発や火災のリスクがあった。一方、液体の水素キャリアとしてアンモニア、ギ酸、有機ハイドライド等が知られるが、毒性、腐食性、水素放出に高温の加熱工程が必要などの課題があった。また、固体の水素キャリアとして水素吸蔵合金等が知られるが、それらの質量水素密度は低く、軽量で貯蔵・運搬するには大きな課題があった。

一方、我々の研究グループは、水素貯蔵密度が高い固体状の二次元物質であるホウ化水素シートの合成に成功している (*J. Am. Chem. Soc.* 139, 13761, 2017)。ホウ化水素シートの質量水素密度は 8.5 wt% を誇り、水素貯蔵密度の高い有機ハイドライドとして知られるメチルシクロヘキサン の値 6.2 wt% を大きく上回る。これまで、ホウ化水素シートから水素を放出させる手段として加熱工程が知られているほか、紫外線の照射でも水素を放出できることを東工大宮内研究グループと共に報告してきている (*Nat. Commun.* 10, 4880, 2019)。しかしながら、加熱工程は化石燃料の使用を余儀なくされ、紫外線照射は光の当たる部分のみからしか水素が放出せず、効率的な水素生成に大きな課題があった。

今回の研究においては、ホウ化水素シートの分散体に電位を印加する単純な操作で、常温・常圧という穏やかな条件で水素を取り出すことができた。

(結果と考察)

ホウ化水素シートは正に帯電した水素と負に帯電したホウ素から構成されている。我々の既報 (*Nat. Commun.* 10, 4880, 2019) における第一原理計算から、ホウ化水素シートにおける水素の反結合性軌道に外部電極から電子を注入することで水素を放出できることを予想した。

我々の既報 (*J. Am. Chem. Soc.* 139, 13761, 2017) と同様にイオン交換法でホウ化水素シートを合成し、合成した粉末をアセトニトリル溶媒に分散させた。その分散溶液に電解質も溶解

させた後に、カーボン製の作用極と対極、および Ag/Ag^+ からなる参照極を挿入し、電気化学的な水素生成特性を評価した。電位を印加しない自然電位の条件では水素生成は認められなかった一方、電位を負に印加することでホウ化水素シート分散体からは水素が生成した。作用極に -1.0 V (対 Ag/Ag^+ 電極) の電位を印加した際の水素生成量は図 2 (a) に示した通りである。各電位における電流密度と水素生成速度を図 2 (b) に示す。ホウ化水素シート分散体においては、水素生成速度と電流密度が同様の傾向を示したことから、電流密度の増加は水素生成由来と理解できる。このときの水素生成のファラデー効率は 90 % 以上の高い値を示し、作用極からホウ化水素シートに電子注入することで水素が生成していることが示唆された。また、作用極に -1.0 V (対 Ag/Ag^+ 電極) の電位を 48 時間印加することで、ホウ化水素シート自身が持っている水素量をほぼ全量放出できることも確認した。

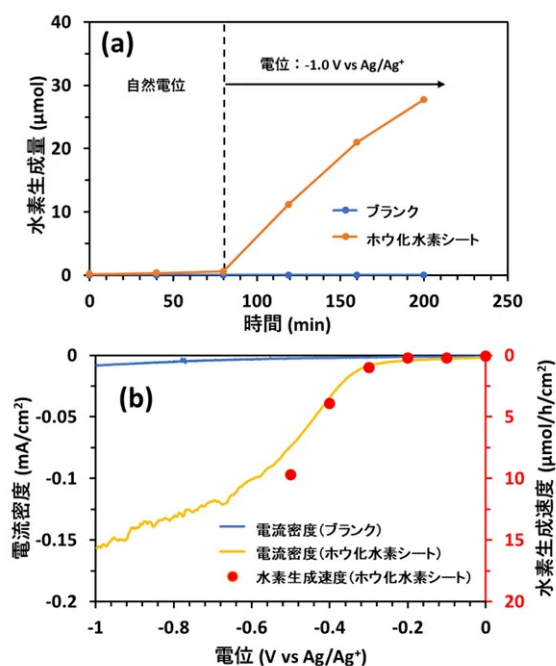


図 2 電位 (-1.0 V vs. Ag/Ag^+) を印加した場合の水素生成量 (a), 各電位における電流密度と水素生成速度 (b).

観測された水素分子の生成がホウ化水素シート自身に含まれる水素原子由来であることを確認するため、同位体を用いた追跡実験も行

った。すなわち、ホウ化水素シートの水素原子を重水素原子に置換した試料を用いて同様の電気化学反応を行い、生成するガスを質量分析で解析した。その結果、質量数が3や4の重水素分子が生成することが確認できた。これらの実験結果からも、外部電極からホウ化水素シートに電子が注入される機構で水素が放出されることが明らかになった。

次に、ホウ化水素シートから水素を放出させるために必要な電気エネルギーについて、他の水素源である水やギ酸と同一の電気化学反応条件で比較した。図3に、各種水素源に対して電位を-1.0 V (対 Ag/Ag⁺電極) に設定した場合の水素生成速度とオンセット電位を示す。その結果、ホウ化水素シートは同じ電位の条件でも水分子やギ酸より水素生成速度が速く、オンセット電位も低かった。すなわち、ホウ化水素シートはギ酸などの他の水素キャリアと比べ、より大量の水素を低エネルギーで放出することが示された。水素生成特性は溶媒中の水素イオン濃度と関連すると考えられたが、ホウ化水素シートの酸解離定数 (pKa) は 3.5 ± 0.2 であって、ギ酸の pKa = 3.25 とほぼ同様の値である (Commun. Mater. 2, 81, 2021)。これらの結果から、ホウ化水素シートにおける優れた水素放出性能は単純に溶液中の水素イオン濃度では説明できず、その特異な二次元構造が水素生成に有利であったことを示唆している。

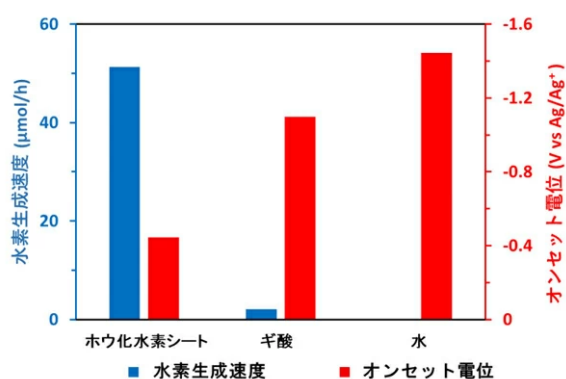


図3 各種水素源の水素生成速度 (at -1.0 V vs. Ag/Ag⁺) とオンセット電位 (at -0.01 mA/cm²)。

水素放出後のホウ化水素シートの構造解析を行った結果、二次元のナノシート状の形状は維持され、負に帯電したホウ素種も確認できた。

これらの結果は、水素放出後のホウ化水素シートに水素イオン源を添加することで、持続的に水素が生成する可能性を示唆している。

(今後の展開)

ホウ化水素シートが軽量・安全、そして、常温・常圧条件下でも低エネルギーで水素放出が可能な水素キャリア材料であることが分かった。今回はホウ化水素シートの分散体に対して評価を行ったが、本研究成果は分散体のシステムに限定されるものではなく、膜構造体や基板への担持体等にも適用できる汎用的な技術と成り得る。今後、ホウ化水素シートの大量合成、製造プロセスの低コスト化、膜構造体の開発を進め、更に、繰り返し使用可能な持続的水素生成システムの構築に向けた研究開発を行う予定である。

<論文>

1. F. Mei Yuan, Natsumi Noguchi, Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Osamu Oki, Ryuki Tsuji, Xiaoni Zhang, Iwao Matsuda, Kouji Sakaki, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo*, Effects of Ball Milling on Hydrogen Release Performance of Titanium Dihydride, *J. Phys. Chem. C* 129 (2025) 6340–6351.
2. Ryuki Tsuji*, Takaya Shioki, Naonari Izumoto, Shunsuke Oshita, Takahiro Kondo, Seigo Ito*, Hysteresis in Carbon-Based Multiporous Layered Electrode Perovskite Solar Cells with 5-AVA-MAPbI₃ and CsFAPbI₃, *ACS Energy Letters* 10 (2025) 1275 (9 pages).
3. Michiko Kitagawa, Hiromi Matsushashi, Masanori Kidera, Kazuya Takahashi, Takahiro Kondo*, Removal of HCl from a gas phase by MgO under atmospheric conditions, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 26 (2025) 2454215 (10 pages).
4. Jiamei Quan, Takahiro Kondo, and Junji Nakamura*, CO₂ Desorption Dynamics Reveal Structure Insensitivity in Formate Decomposition on Copper Surfaces, *J. Phys. Chem. C* 128 (2024) 21438-21446. Selected as "ACS Editors' Choice" (国際共同研究)
5. Shin-ichi Ito, Kurt Rojas, Yukihiro Yasuda, Natsumi

- Noguchi, Kosei Fukuda, Miwa Hikichi, Zhihao Kang, Mei Yuan, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Susmita Roy, Yasuyuki Hikita, Iwao Matsuda, Masahiro Miyauchi, Ikutaro Hamada*, Takahiro Kondo*, Inter-layer Hydrogen Recombination from Hydrogen Boride Nanosheets Elucidated by Isotope Labeling, *J. Phys. Chem. Lett.* 15 (2024) 10965-10976.
6. Jumpei Takeshita, Hayato Tsurugi, Andi Mauliana, Akira Yamaguchi, Takahiro Kondo*, Masahiro Miyauchi*, Visible-light-induced hydrogen generation from mixtures of hydrogen boride nanosheets and phenanthroline molecules, *Advanced Science*, 11 (2024) 2405981 (7 pages) (in press).
 7. A. Mauliana, A. Yamaguchi, T. Kondo*, M. Miyauchi*, Hydrogen boride sheets and copper nanoparticle composites as a visible-light-sensitive hydrogen release system, *Small*, 20 (2024) 2404986 (9 pages) (in press).
 8. Kazuki Yamaguchi, Masahito Niibe, Xiaoni Zhang, Toshihide Sumi, Masafumi Horio, Yasunobu Ando, Jun-ichi Yamaura, Eiken Nakamura, Kiyohisa Tanaka, Takahiro Kondo, and Iwao Matsuda, Macroscopic sheets of hydrogen boride and their spectroscopic evaluation, *Phys. Rev. Materials* 8 (2024) 074005 (8 pages).
 9. Xiaoni Zhang, Masashige Miyamoto, Mei Yuan, Yuki Tsujikawa, Kazuki Yamaguchi, Masafumi Horio, Kenichi Ozawa, Kunio Yubuta, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Fermi Edge of Semimetallic Borophane Sheets and its Reduction by a Porous Structure, *J. Phys. Chem. Lett.* 15 (2024) 9349–9355.
 10. Yuki Tsujikawa, Takeru Nakashima, Xiaoni Zhang, Kazuki Yamaguchi, Masafumi Horio, Masahiro Haze, Yukio Hasegawa, Fumio Komori, Takahiro Kondo, Yasunobu Ando, Iwao Matsuda, Dimensional crossover and chirality of boron adsorbates on copper (110) surfaces, *Phys. Rev. Materials* 8 (2024) 084003 (7 pages).
 11. Heming Yin, Jingmin Tang, Kazuki Yamaguchi, Haruto Sakurai, Yuki Tsujikawa, Masafumi Horio, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Adsorption of Atomic Hydrogen on Hydrogen Boride Sheets Studied by Photoelectron Spectroscopy, *Materials* 17 (2024) 4806 (12 pages).
 12. Chika Shimada, Akira Yamaguchi, Andi Mauliana, Yue Yang, Hayato Tsurugi, Takahiro Kondo*, and Masahiro Miyauchi*, Visible-Light-Driven Hydrogen Release from Dye-Sensitized Hydrogen Boride Nanosheets, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16 (2024) 35225–35231.
 13. Linghui Li, Satish Laxman Shinde, Takeshi Fujita, Takahiro Kondo*, Ball-milled MoS₂ with graphene shows enhanced catalytic activity for hydrogen evolution reaction, *Science and Technology of Advanced Materials* 25 (2024) 2359360 (10 pages). (国際共同研究)
 14. Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Kazuki Yamaguchi, Masashige Miyamoto, Masafumi Horio, Kunio Yubuta, Hiroshi Ando, Mei Yuan, Kenichi Ozawa, Kazumasa Sugiyama, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Millimeter-scale growth of YCrB₄ single crystals and observation of the metallic surface state, *Phys. Rev. Mater.* 8 (2024) 054001 (6 pages).
- < 著書 >
1. Linghui Li, Takahiro Kondo, 「第4節 硫化ホウ素とグラフェンを用いた高活性・高寿命アルカリ水段階触媒」(水素利用技術集成 Vol.6 ～炭素循環社会に向けた製造・貯蔵・利用の最前線～、(株) エヌ・ディー・エス、ISBN 978-4-86043-893-7 C3043)、37～45 頁、2024 年。
- < 総説・解説 >
1. 近藤剛弘, 菱面体硫化ホウ素の合成と評価及び高い水電解触媒活性, *鉱山*, 78 (2025) 17-25.
 2. 近藤剛弘, 菱面体硫化ホウ素と BS ナノシート, *表面と真空*, 68 (2025) 110.
 3. Linghui Li, 近藤剛弘, 菱面体硫化ホウ素とグラフェンの複合体が示す酸素生成反応に対する高い触媒活性, *触媒*, 66 (2024) 7-12.
 4. 李玲慧, 近藤剛弘, 菱面体硫化ホウ素を用いた高活性酸素生成反応触媒, *表面と真空* 67 (2024) 333-339.

5. 李玲慧, 近藤剛弘, 典型元素を利用した高活性アルカリ水電解触媒の開発, *月刊機能材料* 5 (2024) 44-50.

<特許>

1. 李西濠, 近藤剛弘: 二次電池, 出願人: トヨタ自動車株式会社, 国立大学法人筑波大学, **特許 07636378 号, 登録日 2025/2/17**
2. 疋田育之, 世登裕明, 近藤剛弘, 伊藤伸一: 水素発生装置, 出願人: 株式会社デンソー, 国立大学法人筑波大学, 国立大学法人東京工業大学 **中国特許: ZL202111149808.2, 登録日 2024.03.29**
3. 宮内雅浩, 河村玲哉, 近藤剛弘, 石引涼太: 二次元ホウ化水素含有シートの製造方法、二次元ホウ化水素含有シート組成物およびその製造方法, 出願人: 国立大学法人東京工業大学, 国立大学法人筑波大学, **特許 07578961 号, 登録日 2024.10.29,**
4. 近藤剛弘, 石引涼太, 後藤大河, 伊藤伸一, 木下喜裕: 水素貯蔵放出材料およびその製造方法, 出願人: 国立大学法人筑波大学, 国立大学法人東京工業大学, **特許 07606707 号, 登録日 2024.12.18**
5. 近藤剛弘, 中村潤児, 西野弘晃, 藤野朝日, 藤森智博, 細野秀雄, 宮内雅浩: 二次元ホウ化水素含有シート、二次元ホウ素化合物含有シートの製造方法, 出願人: 国立大学法人筑波大学, 国立大学法人東京工業大学, **EU 特許(ドイツ・トルコ) 3514114, 登録日 2024.12.4**

<学会発表>

国際会議

1. Takahiro Kondo: New 2D boron materials of boron monosulfide and hydrogen boride nanosheets, Boron in the Americas (BORAM) 18, UCLA (USA), 2024.12.19. (**Invited talk**)
2. Natsumi Noguchi, Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Kouji Sakaki, Kohta Asano, Takeshi Fujita, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Evaluation of Hydrogen Desorption and Absorption Properties of MgH₂ - Ni/HB composites by DSC under Hydrogen Pressure, 5th International Conference on Emerging

Advanced Nanomaterials ICEAN 2024, The NEX, Newcastle (Australia), 2024.11.4. (poster) (**Womens in Materials Science Award 受賞**)

3. Takahiro Kondo: New 2D boron materials for hydrogen creation, storage, and usage, 5th International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials ICEAN 2024, The NEX, Newcastle (Australia), 2024.11.4. (**Invited talk**)
4. Kazuki Yamaguchi, Masahito Niibe, Xiaoni Zhang, Toshihide Sumi, Masashige Miyamoto, Yuki Tsujikawa, Heming Yin, Jing Min Tang, Masafumi Horio, Yasunobu Ando, Jun-ichi Yamaura, Eiken Nakamura, Kiyohisa Tanaka, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Evaluation of electronic structure of large-area HB sheets by soft X-ray absorption spectroscopy ISSP International Workshop "Materials Science of Solids and Surfaces using Radiation Field Controlled in Time/Space Domain" (ISSPWS), 2024.10.29.
5. Kosuke Takeshita, Miwa Hikichi, Shin-ichi Ito, Natsumi Noguchi, Shohei Shimozato, Kazuki Yamaguchi, Iwao Matsuda, Shin-ichi Orimo, Ryuki Tsuji, Takahiro Kondo: Synthesis of New Materials with Potassium Added to Hydrogen Boride Nanosheets, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyushu (Japan), 2024.10.24. (poster)
6. Takeru Nakashima, Yuki Tsujikawa, Masafumi Horio, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Yasunobu Ando: Analysis of Copper Boride Layer on Cu(111) Substrate Based on ESM-RISM, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyushu (Japan), 2024.10.24. (poster)
7. Shohei Shimozato, Miwa Hikichi, Shin-ichi Ito, Natsumi Noguchi, Yukihiro Yasuda, Kosuke Takeshita, Kazuki Yamaguchi, Iwao Matsuda, Shin-ichi Orimo, Ryuki Tsuji, Takahiro Kondo: Synthesis of New Material Using Neutralization Reaction of NaOH and HB Sheets, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyushu (Japan), 2024.10.24. (poster)
8. Kenji Hayashida, Arsyad Rafiq, Shota Saito, Shusaku Fujita, Miho Isegawa, Takahiro Kondo, Yasuo Yoshida,

- Junji Nakamura, Kotaro Takeyasu: Activation mechanism of fuel cell carbon catalysts based on spin structure, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyusyu (Japan), 2024.10.24. (oral)
9. Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Masashige Miyamoto, Kazuki Yamaguchi, Masafumi Horio, Mei Yuan, Kenichi Ozawa, Kunio Yubuta, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Millimeter-scale growth of YCrB₄ single crystals and observation of the metallic state by Angle resolved Photoelectron Spectroscopy, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyusyu (Japan), 2024.10.23. (oral)
 10. Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Natsumi Noguchi, Mei Yuan, Iwao Matsuda, Tadahiro Fujitani, Ryuki Tsuji, Takahiro Kondo: High Selectivity Catalytic Decomposition of Formic Acid on Hydrogen Boride, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyusyu (Japan), 2024.10.22. (oral)
 11. Natsumi Noguchi, Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Kouji Sakaki, Kohta Asano, Takeshi Fujita, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Evaluation of hydrogen desorption and absorption properties of MgH₂-Ni/HB composites by DSC under hydrogen pressure, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyusyu (Japan), 2024.10.22. (oral)
 12. Kosei Fukuda, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Iwao Matsuda, Ryuki Tsuji, Takahiro Kondo: Adsorption Properties of NH₃ on Hydrogen Boride Sheets, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyusyu (Japan), 2024.10.22. (oral)
 13. Yukihiro Yasuda, Kazuho Goto, Natsumi Noguchi, Yuki Nakahira, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Satoshi, Nakano, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Ikutaro Hamada, Ryuki Tsuji, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Exploration of Hydrogen Desorption from HB Sheets, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyusyu (Japan), 2024.10.22. (oral)
 14. Yuki Tsujikawa, Takeru Nakashima, Xiaoni Zhang, Kazuki Yamaguchi, Masahiro Haze, Masafumi Horio, Yuki Hasegawa, Fumio Komori, Takahiro Kondo, Hiroshi Kondoh, Yasunobu Ando, Iwao Matsuda: The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyusyu (Japan), 2024.10.22. (oral)
 15. Kazuki Yamaguchi, Masahito Niibe, Xiaoni Zhang, Toshihide Sumi, Masafumi Horio, Yasunobu Ando, Junichi, Yamaura, Eiken Nakamura, Kiyohisa Tanaka, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Macroscopic sheets of hydrogen boride and their spectroscopic evaluation, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyusyu (Japan), 2024.10.22. (oral)
 16. Tetta Takeuchi, Koyo Tsuda, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Kotaro Takeyasu: Hydrogenation of formate on Zn/Cu(111) model catalyst, The 10th international symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu international conference center, Kitakyusyu (Japan), 2024.10.21. (oral)
 17. Takahiro Kondo : New 2D materials for hydrogen generation, storage, and usage, The 12th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (VASSCAA-12), 2024 Taipei, (Taiwan) 2024.10.14. **(Invited talk)**
 18. Li Jinyu, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: Exploration and evaluation of new elements of non-metallic substances r-BS by high-pressure synthesis, The 10th Southeast Asia Collaborative Symposium in Energy Materials (SACSEM 10th) 2024.10.4. (poster)
 19. Kenji Hayashida, Shusaku Fujita, Shota Saito, Rafiq Arsyad, Kaito Homma, Yasuo Yoshida, Takahiro Kondo, Satoru Takakusagi, Junji Nakamura, and Kotaro Takeyasu: Activation mechanism of carbon catalyst for oxygen reduction reaction, The 10th Southeast Asia Collaborative Symposium in Energy Materials (SACSEM 10th) 2024.10.3. (Oral)
 20. Natsumi Noguchi, Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Kouji Sakaki, Kohta Asano, Takeshi Fujita, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Evaluation of Hydrogen Desorption and Absorption Properties of MgH₂-Ni/HB composites by DSC under Hydrogen Pressure, The 10th Southeast Asia Collaborative

- Symposium in Energy Materials (SACSEM 10th) 2024.10.3. (**Student Award 受賞**)
21. Takahiro Kondo : Key materials for hydrogen creation, storage, and utilization, Tsukuba Global Science Week 2024, Hybrid Challenge of materials science toward solutions for global environmental problems, 2024.10.2. (**Invited talk**)
 22. Takahiro Kondo : New intriguing properties of boron monosulfide and hydrogen boride nanosheets, The Japan Australia China Korea Singapore (JACKS) 2024 hydrogen forum (JACKS 2024), MAISON GLAD JEJU, 2024.9.23. (**Invited talk**)
 23. Mei Yuan, Natsumi Noguchi, Zihao Kang, Xiaoni Zhang, Iwao Matsuda, Shin-ichi Orimo, Ryuki Tsuji, Takahiro Kondo: Performance of nanoscale hydrogen storage materials titanium hydride supported by graphene and hydrogen boride sheets, The 22nd International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2024), İstanbul, (Turkey), 2024.9.9. (poster)
 24. Yukihiro Yasuda, Kazuho Goto, Natsumi Noguchi, Yuki Nakahira, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Satoshi Nakano, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Ikutaro Hamada, Ryuki Tsuji, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Exploration of hydrogen desorption from HB sheets, The 22nd International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2024), İstanbul, (Turkey), 2024.9.12. (Oral)
 25. Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Natsumi Noguchi, Mei Yuan, Iwao Matsuda, Tadahiro Fujitani, Ryuki Tsuji, Takahiro Kondo: High selectivity catalytic decomposition of formic acid on hydrogen boride, The 22nd International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2024), İstanbul, (Turkey), 2024.9.10. (Oral)
 26. Kosei Fukuda, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Iwao Matsuda, Ryuki Tsuji, Takahiro Kondo: Adsorption properties of NH₃ on hydrogen boride sheets, The 22nd International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2024), İstanbul, (Turkey), 2024.9.12 (Oral)
 27. Takahiro Kondo : New 2D boron materials for hydrogen creation, storage, and usage, International Conference on Nanotechnology and Smart Materials (SmartNano2024) In Conjunction with Advances in Materials Research for Sustainable Development (AMRSD) & 2nd International Conference on Sensor Technology (2nd INCOST), Bali (Indonesia), 2024.7.17. (**Invited talk**)
 28. N. Noguchi, K. Goto, S. Ito, K. Sakaki, T. Fujita, H. Hosono, S. Orimo, and T. Kondo: Hydrogen storage-release property and mechanism of MgH₂-Ni/HB composite, The 18th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, (MH2024), Saint-Malo, (France), 2024.5.26. (Poster)
 29. Mei Yuan, Takahiro Kondo: Exploring different approaches to reduce the hydrogenation temperature of titanium hydride, The 18th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, (MH2024), Saint-Malo, (France), 2024.5.26. (Poster)
 30. 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 r-BS+G Electrocatalyst for Efficient Oxygen Evolution Reaction, The 18th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, (MH2024), Saint-Malo, (France), 2024.5.26. (Poster)
 31. Yukihiro Yasuda, Kazuho Goto, Natsumi Noguchi, Yuki Nakahira, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Satoshi Nakano, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Exploration of Hydrogen Desorption Mechanism of HB Sheets by High-Temperature and High-Pressure Hydrogen Treatment, The 18th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, (MH2024), Saint-Malo, (France), 2024.5.26. (Poster)
 32. Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Natsumi Noguchi, Takahiro Kondo: Catalytic Property of Hydrogen Boride/Metal-Hydrogen Boride for Formic Acid, The 18th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, (MH2024), Saint-Malo, (France), 2024.5.26. (Oral)
 33. Takahiro Kondo : Synthesis, characterization and application of new 2D material of hydrogen boride sheets derived from MgB₂, 9th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2024) & 2nd International Conference on Quantum Materials and Technologies (ICQMT2024), Fethiye-Oludeniz (Türkiye) 2024.5.1. (**Invited talk**)

国内会議

1. 上野凜平, 大岩香凜, 李进宇, 宮川仁, 谷口尚, 辻流輝, 大木理, 近藤剛弘: 異種元素ドーブ菱面体硫化ホウ素 (r-BS) の合成と評価, 日本化学会 第 105 春季年会 (2025), 関西大学千里山キャンパス, 2025.3.28 (poster)
2. 中山佳汰, 大木理, Roy Susmita, 伊藤菜緒子, 辻流輝, 野口夏未, 伊藤伸一, 引地美亜, 古川翔一, 折茂慎一, 近藤剛弘: 有機多孔質材料の室温水素吸蔵特性の評価, 日本化学会 第 105 春季年会 (2025), 関西大学千里山キャンパス, 2025.3.28 (poster)
3. 川瀬心優, 野口夏未, Shraddha Gupta, 伊藤伸一, 引地美亜, 辻流輝, 大木理, 坂牛健, 近藤剛弘: ホウ化水素(HB)シートを用いた Ni-Cu ナノクラスターの合成と特性評価, 日本化学会 第 105 春季年会 (2025), 関西大学千里山キャンパス, 2025.3.28. (口頭)
4. 野口夏未, 後藤和歩, 安田幸広, 伊藤伸一, 引地美亜, 辻流輝, 大木理, 榊浩司, 浅野耕太, 藤田武志, 細野秀雄, 折茂慎一, 近藤剛弘: MgH_2 の水素放出温度低下への Ni ナノ粒子担持ホウ化水素シートの寄与, 日本化学会 第 105 春季年会 (2025), 関西大学千里山キャンパス, 2025.3.27. (口頭)
5. 大岩香凜, 上野凜平, 李进宇, 李玲慧, 辻流輝, 大木理, Susmita Roy, 宮川仁, 谷口尚, 近藤剛弘: 菱面体硫化ホウ素とカーボン担体の相互作用が酸素発生反応特性に及ぼす影響, 日本化学会 第 105 春季年会 (2025), 関西大学千里山キャンパス, 2025.3.27. (口頭)
6. Li Jinyu, 大木理, Yuan Mei, 野口夏未, 引地美亜, 辻流輝, 宮川仁, 谷口尚, 近藤剛弘: 菱面体硫化ホウ素(r-BS)の液相剥離による二次元 BS ナノシート化, 日本化学会 第 105 春季年会 (2025), 関西大学千里山キャンパス, 2025.3.28. (口頭)
7. 内田昂伸, 福田弘清, 安田幸弘, 伊藤伸一, 引地美亜, 野口夏未, Susmita Roy, 辻流輝, 大木理, 近藤剛弘: HB ナノシートとアンモニアボランの相互作用, 日本化学会 第 105 春季年会 (2025), 関西大学千里山キャンパス, 2025.3.28. (口頭)
8. 櫻井歩, 竹内哲大, 武安光太郎, 中村潤児, 近藤剛弘: Zn/Cu(111)におけるフォーメート中間体の反応特性, 日本化学会 第 105 春季年会 (2025), 関西大学千里山キャンパス, 2025.3.28. (口頭)
9. 辻流輝, 塩木貴也, 泉本直也, 大下舜介, 近藤剛弘, 伊藤省吾: 5-AVA-MAPbI₃ と CsFAPbI₃ を用いた炭素系ペロブスカイト太陽電池におけるヒステリシスの影響, 電気化学会第 93 回大会, 東京理科大学 野田キャンパス, 2025.3.17. (口頭)
10. 三輪和利, 佐藤豊人, 近藤剛弘, 折茂慎一: LaMg₂Ni-H 系材料の熱伝導率予測, 日本金属学会 2025 年春期(第 176 回)講演大会, 東京都立大学 南大沢キャンパス, 2025.3.9. (口頭)
11. Xiaoni Zhang, 藤野智子, Tianle Wang, 辻川夕貴, 櫻井遥大, 山口寛月, 堀尾眞史, 森初果, 吉信淳, 松田巖, 近藤剛弘, 安藤康伸, 中嶋武: 二環式ボラン分子 B₁₄H₂₆ の発見, 第 17 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 物質・材料研究機構, 2025.2.22. (poster)
12. 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, 大木理, 伊藤伸一, 引地美亜, 辻流輝, 濱田幾太郎, 折茂慎一, 近藤剛弘: ホウ化水素シートの水素放出特性に関する研究, 第 17 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 物質・材料研究機構, 2025.2.22. (口頭)
13. Heming Yin, Jingmin Tang, Kazuki Yamaguchi, Haruto Sakurai, Yuki Tsujikawa, Masafumi Horio, Takahiro Kondo, and Iwao Matsuda: Adsorption of Atomic Hydrogen on Hydrogen Boride Sheets Studied by Photoelectron Spectroscopy, 第 17 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 物質・材料研究機構, 2025.2.22. (poster)
14. Mei Yuan, Natsumi Noguchi, Zihao Kang, Xiaoni Zhang, Iwao Matsuda, Shin-ichi, Orimo, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Kouji Sakaki, Takahiro Kondo: Performance of synthesized hydrogen storage materials titanium hydride combined with hydrogen boride sheets, 第 17 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 物質・材料研究機構, 2025.2.22. (poster)
15. 福田弘清, 伊藤伸一, 引地美亜, 松田巖, 辻流輝, 大木理, 近藤剛弘: アンモニア修飾ホウ化水素シートの熱的特性, 第 17 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 物質・材料研究機構, 2025.2.22. (poster)
16. 野口夏未, 後藤和歩, 安田幸広, 伊藤伸一, 引地美亜, 辻流輝, 大木理, 榊浩司, 浅野耕太, 藤田武志, 細野秀雄, 折茂慎一, 近藤剛弘: DSC を用いた MgH_2 -Ni/HB の水素放出・吸蔵特性の解明,

- 第 17 回 日本ホウ素・ホウ化物研究会, 物質・材料研究機構, 2025.2.22. (poster)
17. 近藤剛弘: 菱面体硫化ホウ素が示す高い酸素発生反応触媒活性, GX 講演会「GX の電気化学」, 大分大学 (大分), 2025.2.5. (Invited talk)
 18. 山口寛月, 新部正人, Zhang Xiaoni, 鷺見寿秀, 宮本将成, 辻川夕貴, Yin Herming, Tang Jing Min, 堀尾眞史, 安藤康伸, 山浦淳一, 中村永研, 田中清尚, 近藤剛弘, 松田巖: 軟 X 線吸収分光による大面積 HB シートの電子状態評価, 第 38 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (JRS2025), 2025.1.12. (口頭)
 19. 近藤剛弘: 典型元素を利用した高活性アルカリ水電解触媒, JMIA 日本鉱業協会 2024 年度 第 4 回講演会 (新材料部会研究会), JMIA 日本鉱業協会 (東京), 2024.11.26. (Invited talk)
 20. 中野智志, 渡邊範陳, 近藤剛弘, 藤久裕司, 山脇浩, 柴崎裕樹, 亀卦川卓美: 層状化合物 r-BS の圧力誘起相転移における静水圧性の影響, 第 65 回高压討論会, いわて県民情報センターアイーナ (岩手) 2024.11.13. (口頭)
 21. 近藤剛弘: 新規非貴金属系触媒のキャラクタリゼーションと反応活性, 第 15 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 高活性と高耐久性を両立する触媒を目指して (Ⅷ), 東レ総合研修センター (三島), 2024.10.26. (Invited talk)
 22. 近藤剛弘: Boron monosulfide nanosheets and rhombohedral boron monosulfide: synthesis, characterization, and intriguing properties, JVSS-2024 (Annual Meeting of Japan Society of Vacuum and Surface Science 2024) 北九州国際会議場 (福岡), 2024.10.22. (Invited talk)
 23. Xiaoni Zhang, 辻川夕貴, 宮本将成, 山口寛月, 堀尾眞史, Mei Yuan, 小澤健一, 湯蓋邦夫, 近藤剛弘, 松田巖: Millimeter-scale growth of YCrB₄ single crystals and observation of the metallic state by Angle resolved Photoelectron Spectroscopy, 日本物理学会 第 79 回年次大会 (2024 年), 北海道大学 (札幌キャンパス), 2024.9.18. (口頭)
 24. 北川路子, 松橋博美, 近藤剛弘: 高表面積 MgO を用いた気相塩化水素の除去, 第 134 回触媒討論会, 愛知県名古屋市, 2024.9.18. (口頭)
 25. 近藤剛弘: 水素の利活用に貢献する新材料の開発, 一般社団法人 近畿化学協会エレクトロニクス部会 2024 年度第 1 回研究会, 大阪科学技術センター 6 階 605 号室 (大阪), 2024.6.18. (Invited talk)
 26. 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第 13 回 JACI/GSC シンポジウム 東京都千代田区 2024.6.17. ポスター
 27. 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 13 回 JACI/GSC シンポジウム 東京都千代田区 2024.6.17. ポスター
 28. 近藤剛弘: アルカリ水電解での酸素生成反応を促進する新規電極触媒, 第 38 回ライラックセミナー・第 28 回若手研究者交流会, 北海道大学理学部大講堂, 2024.6.16. (Invited talk)

マテリアル分子設計部門

教員：

石塚智也（数理解物質系・化学域・准教授）

大学院生：

李 天忱（数理解物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

小幡 勇淳（数理解物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

竹内 将貴（数理解物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

石塚智也

<研究成果>

基質還元もしくは基質酸化・還元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と、ポルフィリン分子の光学特性を目的に研究を進めている。本年度は、以下の2つの項目に関して、研究を進めた。

【 1 】anti-Kasha 型の光触媒基質酸化反応(*J. Am. Chem. Soc.* **146**, 33022-3303 (2024))

酸素を末端酸化剤とする光触媒的基質酸化反応は、環境に優しい反応であることから近年注目されているが、 $^1\text{O}_2$ の生成と競合するなどの問題点がある。本研究では、配位子内に活性点としてピラジン部位を有する Ru^{II} 錯体 **1** のプロトン化体 $\mathbf{1-H}^+$ を光触媒とし、酸素を末端酸化剤とする有機基質の光触媒酸化反応系を構築することに成功した。錯体 $\mathbf{1-H}^+$ による光触媒反応は、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態ではなく、さらに上の励起状態である錯体 $\mathbf{1-H}^+$ の補助配位子上の一重項 $\pi-\pi^*$ 励起状態 ($^1\pi-\pi^*$) を利用して進行することを明らかにした。したがって、この反応は **Kasha** 則を破る光触媒反応だと考えられる。また、補助配位子上の $^1\pi-\pi^*$ を利用しているために、酸素へのエネルギー移動が起らず、 $^1\text{O}_2$ の生成が抑制される結果となった。またこの反応は、 ^1H NMR 測定から基質と触媒 $\mathbf{1-H}^+$ の会合を経由して進行していることがわかり、そのため $^1\pi-\pi^*$ の短い励起寿命でも反応が進行することが示された(図 1)。

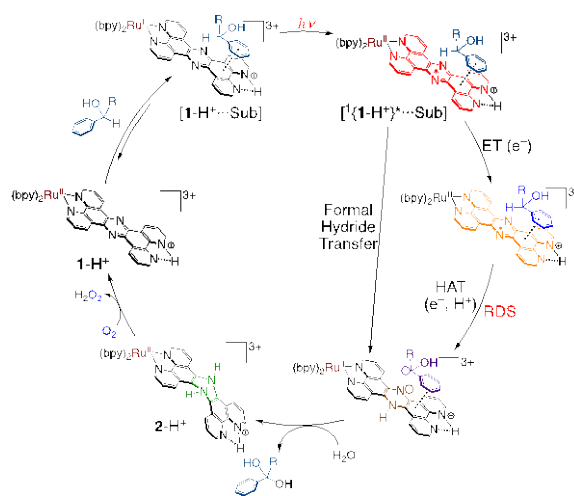


図 1 錯体 $\mathbf{1-H}^+$ による光触媒基質酸化反応の推定反応機構

【 2 】第二配位圏にルイス酸捕捉サイトを有する 3d 遷移金属触媒を用いた光触媒 CO_2 還元反応(*Dalton Trans.* **54**, 5319-5326 (2025))

光エネルギーを駆動力として、 CO_2 を CO へと高効率に変換する還元反応系の開発は、環境・エネルギー問題を解決する上で重要である。近年、我々は、天然の CO_2 固定化酵素、 $[\text{NiFe}]\text{CODH}$ ($\text{CODH} = \text{Carbon monoxide dehydrogenase}$) を規範とした、 S_2N_2 型の配位子を有する四座配位子に、ルイス酸受容部位としてピリジンペンダントを2つ導入した Ni 錯体触媒(図 2; **1-Ni**)を開発した。**1-Ni** 錯体を触媒に用い、ルイス酸として Mg^{2+} イオンを添加して光触媒的 CO_2 還元反応を行ったところ、高効率・高選択的に CO 発生を達成した。

本研究では、このルイス酸受容部位としてのピリジンペンダント有する S_2N_2 型配位子をもつ3種類の3d遷移金属錯体(図 2; **1-Mn**, **-Co**, and **-Fe**)を新たに合成し、光触媒的 CO_2 還元反応を行った。上記の錯体の溶液に、ルイス酸として Zn^{2+} イオンを加え、光増感剤である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ および犠牲還元剤である BIH の存在下、450 nm の光を照射して光触媒的 CO_2 還元反応を行ったところ、 Zn^{2+} イオンの非存在下と比較して4種類の錯体すべてにおいて CO 生成の促進効果が認められた。特に **1-Co** 錯体では、 CO 生成の選択性が73%から98%へ向上し、また **1-Mn** 錯

体では、4時間の光照射における TON は 875 ま
で増大した。

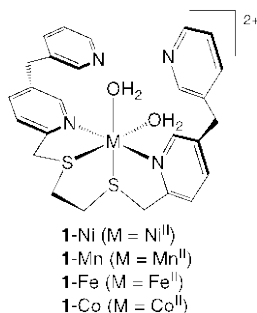


図2 ピリジンペンドントを有する S₂N₂ 型 3d 遷
移金属錯体 1-M の構造。

<論文>

1. T. Ishizuka, A. Hamaguchi, Y. Hayashi, Y. Tsukakoshi, H. Kotani, T. Kawanishi, T. Kojima, “Photocatalytic CO₂ Reduction Catalyzed by 3d Transition Metal Complexes Bearing an S₂N₂ Ancillary Ligand Equipped with Pyridine Pendants as Binding Sites for Lewis Acids”, *Dalton Trans.* **54**, 5319-5326 (2025).
2. T. Ishizuka, T. Nishi, N. Namura, H. Kotani, Y. Osakada, M. Fujitsuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Photocatalytic Substrate Oxidation Catalyzed by a Ruthenium(II) Complex with a Phenazine Moiety as the Active Site Using Dioxygen as a Terminal Oxidant”, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 33022-3303 (2024).
3. H. Ochiai, T. Ishizuka, H. Tanaka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Solvatochromism of a Saddle-distorted Cationic Zn(II)-Porphyrin Complex”, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **28**, 151-156 (2024).

<総説・解説>

1. T. Ishizuka, T. Kojima, “Oxidative and Reductive Manipulation of C1 Resources by Bio-Inspired Molecular Catalysts to Produce Value-Added Chemicals”, *Acc. Chem. Res.* **57**, 2437-2447 (2024).

<学会発表>

国際会議

1. Tomoya Ishizuka, Shogo Tanaka, Lianyu Wei, Takahiko

Kojima, “Selective Atropisomerization of a Porphyrin Derivative and Its Supramolecular Applications”, International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines 13, Niagara Falls (USA), 2024.6.23-28 (Invited lecture).

国内会議

1. 竹内将貴、石塚智也、魏 蓮玉、田中翔悟、小島隆彦、「疎水性キャビティをもつ Compound I モデル錯体を用いた基質酸化反応の速度論的研究」、日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.25-26 (口頭)
2. 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、「脱プロトン化 Co(III)錯体とセミキノンラジカルアニオン誘導体とのラジカルカップリング反応における置換基効果」、日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.25-26 (口頭)
3. 小椋準也、石塚智也、小島隆彦、「五座 N-ヘテロ環状カルベン配位子を有する 3d 遷移金属錯体を触媒とする光触媒的 CO₂ 還元」、日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.25-26 (口頭)
4. 小川知里、石塚智也、小谷弘明、塩田淑仁、吉澤一成、小島隆彦、「第二配位圏に水素結合部位を有する Ru(V)-イミド錯体による水中におけるアルケンのアジリジン化の反応機構」、日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.25-26 (口頭)
5. 竹下祥太郎、石塚智也、永原彩瑚、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)-ヒドロキソ錯体を用いたガス状アルカンの酸化反応」、日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.25-26 (口頭)
6. 小幡勇淳、西田梨沙、石塚智也、小島隆彦、「外周部にイミン窒素を有する四重縮環ポルフィリンのプロトン共役電子移動特性」、日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.25-26 (口頭)
7. 田中陽、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「外周部にアニリン部位を有するサドル型歪曲ポルフィリンによるソルバトクロミズム」、日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.25-26 (口頭)
8. 竹下祥太郎、石塚智也、永原彩瑚、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}-ヒドロキシ錯体による水溶液中での基質酸化反応」、錯体化学会第 74 回討論会、岐阜、2024.9.18-20 (口頭)

9. 小川知里、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「第二配位圏に水素結合部位を有するルテニウム(V)-イミド錯体による水中でのアルケンのアジリジン化反応」、錯体化学会第 74 回討論会、岐阜、2024.9.18-20 (口頭)
10. 小椋準也、石塚智也、小島隆彦、「*N*-ヘテロ環状カルベン配位子を有するコバルト錯体を触媒とする光触媒的 CO₂還元反応」、錯体化学会第 74 回討論会、岐阜、2024.9.18-20 (ポスター)
11. 野呂航一郎、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦、「メチレン鎖部位の脱プロトン化に伴う Co(III)ピリジルアミン錯体の反応性評価」、錯体化学会第 74 回討論会、岐阜、2024.9.18-20 (口頭)
12. 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プロトン共役電子移動特性」、第 34 回基礎有機化学討論会、札幌、2024.9.11-13 (ポスター)

(5) サブナノ領域評価部門

教員：

西堀英治（数理工物質系・物理学域・教授）

笠井秀隆（数理工物質系・物理学域・助教）

Xu Zhihao（数理工物質系・物理学域・助教）

2024.10.1～

大学院生：

高橋聖弥（数理工物質科学研究群・物理学学位プログラム・D3）

長瀬麗央（数理工物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

太田和希（数理工物質科学研究群・物理学学位プログラム・M1）

小川瑤介（数理工物質科学研究群・物理学学位プログラム・M1）

田中萌鈴（数理工物質科学研究群・物理学学位プログラム・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 】 1～10 nm の超微細金属酸化物粒子の合成法を開発

流通式超臨界水熱合成法における反応制御・高度化を研究し、反応時間を変える簡便な操作により 1～10 nm の金属酸化物ナノ粒子を精密に合成する手法を開発した。さらに、放射光X線回折データを精密に解析することで、超微細 CeO₂ ナノ粒子は粒子の融合によって高速成長することを明らかにした。また、放射光軟X線分光を駆使することで、2 nm 程度の

CeO₂ は酸素欠損をとまわず構造歪が誘起する特異な電子状態を取ることを初めて発見した。超微細な CeO₂ は酸化還元能を超える新たな機能を有しえることを示しており、今後、超微細金属酸化物粒子を用いた新たな機能性材料の開発が進むことが期待される。

本研究では、東北大学と共同で、流通式超臨界水熱合成法による有機修飾金属酸化物ナノ粒子の合成過程での反応機構の理解に取り組み、1～5 nm の超微細金属酸化物粒子を精密に制御して合成する手法の開発に至った。放射光X線回折データを詳細に解析するとともに、ナノ粒子の大きさに応じて構造がどのように変化するかのシミュレーションを行ったところ、超微細粒子は積層欠陥を含んでいることを突き止めた。これにより、流通式超臨界水熱合成法では粒子が融合成長を起こしながら高速成長し、超微細粒子を形成することを明らかにした。

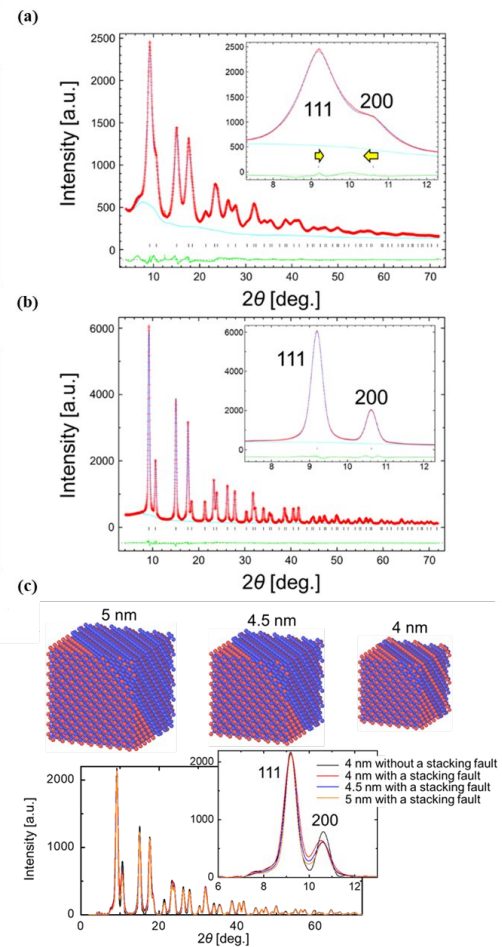


図1 X線回折の解析と積層欠陥の解明

【 2 】安定な 1 価酸素イオンを含む結晶を発見

酸素が安定してマイナス 1 価 (O^-) の状態を保てることを発見し、これまでの常識を覆した。従来、酸素イオンは通常、安定したマイナス 2 価 (O^{2-}) の状態で存在するため、他の価数で安定させることは非常に難しいと考えられてきた。

力を加えると発光する「応力発光機能」をもつ材料の開発を進める過程で、偶然、新しい応力発光物質を発見し、これを調べるために放射光を用いた X 線吸収分光実験を行い、新しい物質 Sr_2AlO_4 を発見した。さらに、東北大学金属材料研究所計算材料学センターのスーパーコンピュータ「MASAMUNE」で電子の密度計算を行い、この物質の酸素イオンが安定したマイナス 1 価の O^- の状態で存在すること確認した。

通常酸素イオン状態である O^{2-} では、外殻の電子配置が $2s^2 2p^6$ となり、電子がすべて対をなしているため磁性が消失する。しかし、 O^- 状態では外殻の電子配置が $2s^2 2p^5$ となり、不対電子が p 軌道に残る。この不対電子はスピンを持っており、 p 軌道で強磁性を生み出すことが確認された。この強磁性は、 p 軌道が安定して存在できることにより、900K (627℃) の高温環境下でもその強磁性が維持されることが確認された。

【 3 】パーコレーション理論を新規量子磁性体で初実証

新規の結晶構造の磁性体 $Cu_4(OH)_6Cl_2$ を合成し、従来にない特異な磁気的な性質を示すことを発見した。この物質は、磁気秩序を形成するスピンのカゴメ格子と呼ばれる特定の配置を取り (図 2 左)、低温になるとスピンの整然とした秩序構造 (長距離秩序) を形成する (図 2 右)。

具体的には、従来の磁気転移では、スピン同士が短い距離でクラスターを形成する際、クラスター同士は固定されず、スピンの流動的に揺らぐ動的な短距離秩序が一般的である。これ

は、原子間距離が長距離秩序を成す氷結晶に移る前の水の流動的な状態に相似する。しかし、この新しい磁性体では、図 3 に示すように、スピンの一部のみが短距離秩序化し、残りのスピンはカゴメ格子に起因するスピン液体と呼ばれる量子力学的な状態にある。温度低下に従い、短距離秩序のスピンクラスターが成長しますが、スピン液体を侵食するような形でその割合が増加する。このスピン液体が量子力学的にもつれた多くの状態が重なりあった状態にあるため、隣接しているスピン液体が全体の後押しを受けるような形で短距離秩序の成長を抑える方向に働く (ピン留め効果)。この働きにより、短距離秩序のスピンクラスター集団が固定されていると考えられ、特異な静的短距離秩序をもたらす。この特異な静的短距離磁気秩序はこれまでに観測されておらず、本研究によって初めて発見された。

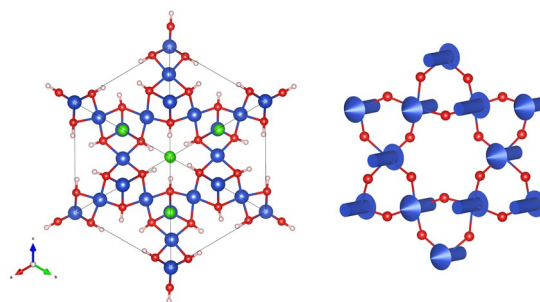


図 2 発見された新規量子磁性体 $Cu_4(OH)_6Cl_2$ の結晶構造 (左) と磁気構造 (右)。青い丸は Cu イオンを示し、右図の青い矢印は Cu イオンの持つ電子スピンを表している。

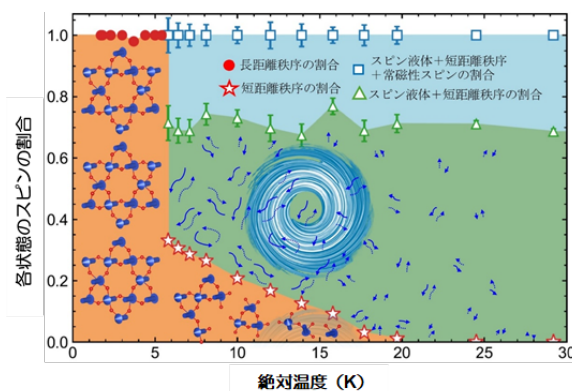


図 3 図 2. スピン液体 (青い矢印ペア) とせめぎ合いながら、線形的に成長するスピンクラ

スター（短距離秩序）（白抜き赤★）の様子。
5.5K の温度でスピクラスターの割合がスピン液体と等しくなり、すべてのスピが一気につながった長距離秩序（塗りつぶし赤●）へ転移する。

【 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 として招致を 2024 年度 7 月から再開した。10 月には Xu 助教が着任した。2025 年 3 月には学生 4 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。また、2024 年 8 月には筑波大学の修士学生がオーフス大学に 2 週間の短期留学、2025 年 1-2 月にはオーフス大学の博士学生が筑波大学に 2 週間の短期留学を行った。

< 論文 >

1. K. Suekuni, T. Hagiwara, S. Fujii, S. Ochi, S. Takahashi, E. Nishibori, H. Kasai, P. Sauerschnig, M. Ohta, E. Guilmeau, K. Naemura, M. Yoshiya, and M. Ohtaki, Interaction between Cu-S-Based Sphalerite-like Frameworks and Interstitial Cations in Colusite-Based Thermoelectric Materials, *ACS Appl. Energy Mater.* 2025,8,3563-3569, <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c03142>
2. S. Kozai, K. Suekuni, S. Takahashi, E. Nishibori, H. Kasai, I. Siloi, M. Fornari, H. Saito, P. Sauerschnig, M. Ohta, P. Lemoine, E. Guilmeau, B. Raveau and M. Ohtaki, A new quaternary sphalerite-derivative compound for thermoelectric applications: Cu₇VSnS₈, *J. Mater. Chem. A*, 2025, DOI:10.1039/d4ta08137d
3. K. Maejima, H. Zen, H. Sato, E. Nishibori, T. Enjou, Y. Takeda, S. Minakata, E. Hisamura, K. Albrecht, Y. Ikemoto, I. Baida- Dominguez, J. Sanchez-Rincon, M. C. RuizDelgado, Y. Yamamoto, H. Yamagishi, A van der Waals porous crystal featuring conformational flexibility and permanent porosity for ultrafast water release, *Commun. Chem.* 7 (2024) 282. <https://doi.org/10.1038/s42004-024-01366-1>
4. X.-G. Zheng*, I. Yamauchi, M. Hagihala, E. Nishibori, T. Kawae, I. Watanabe, T. Uchiyama, Y. Chen, C.-N. Xu, Unique magnetic transition process demonstrating the effectiveness of bond percolation theory in a quantum magnet, *Nature Commun.* 15 (2024) 9989. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-54335-6>
5. H. Kasai, E. Nishibori, Position-independent product increase rate in a shaker mill revealed by position-resolved in situ synchrotron powder X-ray diffraction, *J. Appl. Cryst.* 57 (2024) 1852-1858. <https://doi.org/10.1107/S1600576724010057>
6. X.-G. Zheng, C.-N. Xu, T. Uchiyama, I. Yamauchi, T. Galica, E. Nishibori, Y. Chen, p-Orbital Ferromagnetism Arising from Unconventional O-Ionic State in a New Semiconductor Sr₂AlO₄ with Insufficiently Bonded Oxygen, *Adv. Sci.* (2024) 2410977. <https://doi.org/10.1002/advs.202410977>
7. I. Inoue, V. Tkachenko, Y. Kubota, F. Dorchies, T. Hara, H. Houppner, Y. Inubushi, K. J. Kapcia, H. J. Lee, V. Lipp, P. Martinez, E. Nishibori, T. Osaka, S. Toleikis, J. Yamada, M. Yabashi, B. Ziaja, P. A. Heimann, Interplay of thermal and nonthermal effects in x-ray-induced ultrafast melting, *Phys. Rev. B* 110,(2024)L100102.doi.org/10.1103/PhysRevB.110.L100102
8. S. Takahashi, H. Kasai, C. Liu, L. Miao and E. Nishibori*, Rattling of Ag Atoms Found in the Low-Temperature Phase of Thermoelectric Argyrodite Ag₈SnSe₆, *Cryst. Growth Des.* 24, (2024), 6267-6274 <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00511>
9. T. Nishioka, M. Hayashi, H. Kasai and E. Nishibori*, Multiscale structure of LaAlO₃ from single-crystal X-ray diffraction, *Acta. Crystallogr. B* 80 (2024) 275-280. <https://doi.org/10.1107/S2052520624004104>
10. A. Yoko*, Y. Omura, K. Ninomiya, M. Nishibori*, T. Fujita, H. Kasai, E. Nishibori*, N. Chiba, G. Seong, T. Tomai, and T. Adschiri*, Fusion Growth and Extraordinary Distortion of Ultrasmall Metal Oxide Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 146, (2024), 16324-16331, doi.org/10.1021/jacs.4c05106

11. T. B. E Grounbech, H. Kasai, J. Zhang, E. Nishibori, B. B. Iversen, Weak Bonding and Anharmonicity in Thermoelectric ZnSb, *Adv. Funct. Mater.* 2024, 2401703, DOI: 10.1002/adfm.202401703
12. K. A. H. Stouckler, N. Roth, A. A. Feidenhans'l, S. Takahashi, E. Nishibori, B. B. Iversen, Models of polaron fluctuations in LuFe2O4, *Phys. Rev. Mater.* **8**, 034409, DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.8.034409

<学会発表>

国際会議

1. E. Nishibori, Effects of twinning for charge density study from high-resolution synchrotron single crystal diffraction data. SagamoreXX-2024, SHIV NADAR University Delhi, India, November10-15,2024(**Invited**)
2. E. Nishibori, T. Nishioka, M. Hayashi, H. Kasai, Domain Resolved Multiscale Structure Analysis of LaAlO3 Perovskite. AsCA2024, Kuala Lumpur Convention Centre, Malaysia, December1-6, 2024
3. S.Takahashi, H.Kasai, L.Miao, E.Nishibori, Rattling of Ag Atoms Found in Low Temperature Phase of Thermoelectric Argyrodite Ag8SnSe6, AsCA2024 Kuala Lumpur Convention Centre, Malaysia, December1-6, 2024
4. Y. Ogawa, H. Kasai, M. Sakano, S. Akatsuka, K. Ishizaka, T. Matsunaga, H. Ago, E. Nishibori, Atomic Scale Structure of 2D Atomic Layer Materials, WSe2 and Graphene, Using SR Micro-Focused X-Ray Beam. AsCa2024, Kuala Lumpur Convention Centre, Malaysia, December1-6, 2024
5. K. Ota, T. Galica, S. Takahashi, T. Fujita, H. Kasai, M. Sugahara, J. Kang, I. Inoue, L. J. Stöckler, B. B. Iversen, E. Nishibori, Serial Femto-second Crystallography of simple inorganics with CCTBX. AsCa2024, Kuala Lumpur Convention Centre, Malaysia, December1-6, 2024
6. Z. Xu, T. Matsui, H. Sai, Stability Evaluation of structural colored PV modules for BIPV applications. PVSEC-35, Numazu, Shizuoka, Japan, November10-15,2024

国内会議

1. 西堀英治 2.5 次元構造の放射光構造計測 2.5 次元物質科学第 8 回領域会議 東京大学山上会館 2024 年 12 月 8 日～9 日
2. 笠井秀隆、西堀英治 複層グラフェンの積層方向の熱膨張および K インターカレーション放射光その場観察 2.5 次元物質科学第 8 回領域会議 東京大学山上会館 2024 年 12 月 8 日～9 日
3. 小川瑤介、笠井秀隆、西堀英治 放射光マイクロビーム X 線マイクロ散乱によるグラフェンの積層構造 2.5 次元物質科学第 8 回領域会議 東京大学山上会館 2024 年 12 月 8 日～9 日
4. 西堀英治 LaAlO3 双晶結晶における双晶比を含めたマルチスケール構造解析 第 3 回ソフトクリスタル研究会 東京ビッグサイト（お台場）2024 年 11 月 22 日～23 日
5. E.Nishibori, T.Fujita, S.Wei, 圧力誘起のパイエルス様歪の抑制がもたらす GeTe と GeSe のアモルファス-アモルファス相転移第 36 回相変化研究会シンポジウム(PCOS2024) 篝火の湯緑会亭（宮城県仙台市）2024 年 11 月 28 日～29 日 (**招待講演**)
7. 笠井 秀隆、西堀 英治ギ酸銅前駆体からの銅ナノ粒子水熱合成における中間体の発見と機能 令和 6(2024)年度日本結晶学会 名古屋大学 東山キャンパス 2024 年 11 月 8 日～10 日

サブナノ領域評価部門

教員：

上殿明良（数理物質系・物理工学域・教授）

研究員：

磯谷順一（数理物質系・物理工学域・名誉教授）

<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、陽電子消滅の原理について説明した後、イオン注入した GaN の空孔型欠陥の焼鈍特性を評価した結果について紹介する。

イオン注入による半導体の伝導度制御はデバイス作製プロセスにおける必須の技術である。GaN はパワーデバイス材料として確固たる地位を築いているが、イオン注入技術はいまだ開発余地を残している。本稿では、エネルギー可変単色陽電子ビームを用いて Mg イオン注入に伴う空孔型欠陥の形成、焼鈍過程を評価した結果を報告する。Mg の分布を表面から 700 nm までの箱型とするため、Mg イオンを 10-70 keV で加速し注入した。箱型領域の Mg 濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。イオン注入後、試料を 1000℃ から 1400℃ まで圧力 1 GPa の N₂ 雰囲気中で焼鈍した。図 1 に測定結果を示す。陽電子の欠陥検出限界以下の GaN の S 値 (S_F) は 0.442 程度であり（本稿では便宜上、欠陥フリーとする：DF）、イオン注入後の試料で観測された S 値の増大が空孔型欠陥中で消滅した陽電子による効果である。1000℃ 焼鈍後、 S 値は焼鈍前の試料の S 値より大きくなるが、1100℃ 焼鈍から減少し 1400℃ で S_F とほぼ等しくなる。図中の曲線は、欠陥分布を含む領域で陽電子拡散モデルを解き、実験結果へフィットした結果である。得られた欠陥分布は焼鈍により大きく変化せず、1300℃ 焼鈍後においても Mg の深さ分布と一致した。

試料中の欠陥種を S と W の相関を取ることでより推定できる。図 2 の青で示されたシンボルは理論計算により得られた典型的な欠陥に対応する (S, W) 値である。欠陥フリーの場合の値

を“DF(cal.)”として示した。(S, W) 値は欠陥種により異なり、例えば Ga 空孔 (V_{Ga}) と N 空孔 (V_{N}) の複合体 [$V_{\text{Ga}}(V_{\text{N}})_n$] では結合する V_{N} の数が多いほど図中右上に移動する。一般に、陽電子が捕獲される欠陥が 1 種類であるとき、観測される S 値 (S_{obs}) は S_F と全ての陽電子が欠陥で捕獲された場合の S 値 (S_V) の重み平均として与えられる ($S_{\text{obs}} = S_F(1 - F_V) + S_V F_V$)。 F_V は陽電子が欠陥で消滅する割合である。 W 値 (W_{obs}) についても W_F , W_V を用いて同様の式で与えられる。よって、 S - W プロットでは、陽電子が任意の F_V で消滅するときに得られる ($S_{\text{obs}}, W_{\text{obs}}$) は (S_F, W_F) と (S_V, W_V) を結ぶ直線上に存在することになる。図 2 には暗黒下で測定した (S, W) 値を茶色で、また He-Cd レーザー (325 nm) を照射しながら測定した値を赤で示した。欠陥の S 値、 W 値は欠陥フリーの値に相対的であること、また、実験により得た欠陥フリーの値 (“DF” として図示) と理論値の違いを考慮すると、焼鈍前の主な欠陥は V_{Ga} ないしは $V_{\text{Ga}}V_{\text{N}}$ であり、1000℃ 焼鈍により空孔集合体 [例: ($V_{\text{Ga}}V_{\text{N}}$)₃] が導入されることがわかる。

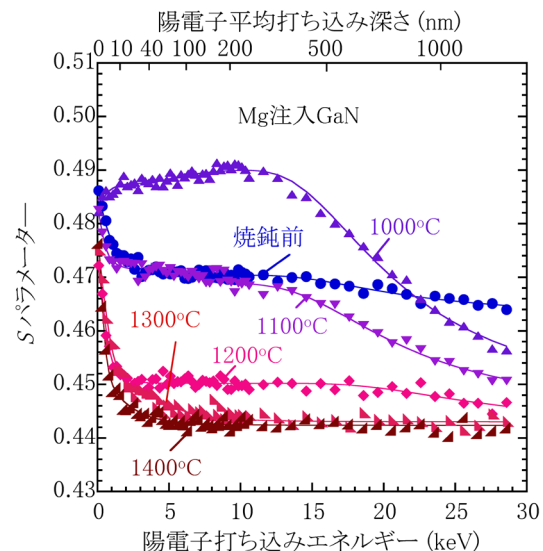


図 1. Mg 注入した GaN の S パラメータの陽電子打ち込みエネルギー依存性。1400℃ 焼鈍後の試料について $E > 10 \text{ keV}$ で得られる S 値が陽電子の欠陥検出濃度以下の GaN の S (S_F) に相当する。1100℃ 以上の焼鈍により S 値が下がるのは欠陥密度の低下に加えて、Mg の活性化に伴うフェルミ準位の低下により空孔が正に荷電し、陽電子捕獲率が下がるためである。

1100℃以上の焼鈍により $(V_{Ga}V_N)_3$ に対応する値と (S_F, W_F) を結ぶ直線に対して平行に値が移動した。これは焼鈍による欠陥濃度の低下が起こっているように見えるが、N や Si 等を GaN に打ち込んだ場合、1400℃焼鈍後においても大量の残留欠陥が観測されているので[1,2]、Mg 注入のときだけ欠陥濃度が低下するのは奇妙である。一方、焼鈍温度が上昇すれば、Mg が部分的に活性化しフェルミ準位が価電子帯に近づくので、正に荷電した欠陥の濃度は上昇すると予想される。1000～1200℃焼鈍後の試料では、光照射により (S, W) 値は右下へ移動した。正に荷電した欠陥への陽電子の捕獲率は中性ないしは負に荷電した欠陥に比較して小さい。よって、光照射により励起された電子が正に荷電した欠陥に捕獲された結果、陽電子はその欠陥に捕獲されるようになり (S, W) 値が移動したと解釈できる。また、その挙動から、電子を捕獲する空孔集合体は、捕獲しない欠陥に比較してより多くの V_N と結合していると考えられる。

図 3(a)及び(b)には、1100℃焼鈍後の試料の室温及び 13K で測定したフォトルミネッセンス

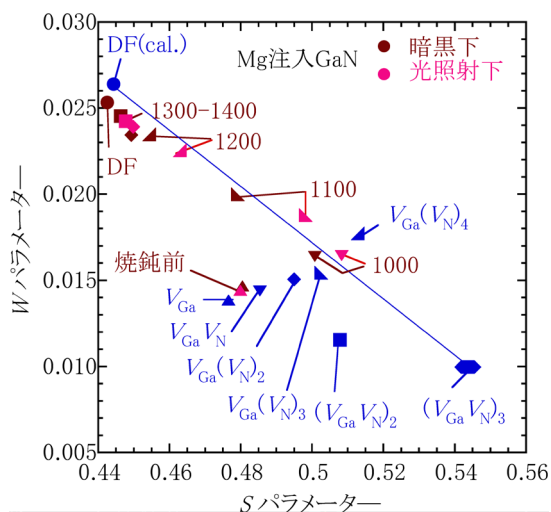


図 2. Mg 注入した GaN の欠陥領域に対応する S 値と W 値の相関図。図中青いシンボルで書かれた点は、理論計算により得られた欠陥フリー (DF) と典型的な空孔型欠陥の (S, W) 値である。図より焼鈍前の主な欠陥は V_{Ga} ないしは $V_{Ga}V_N$ であり、1000℃焼鈍により空孔集合体が導入されることがわかる。光照射により (S, W) 値は右下へ移動するため、光照射により電子を捕獲する空孔複合体は照射により電荷が変わらない欠陥に比較して、より多くの V_N と結合していると考えられる。

(PL) スペクトルと室温で測定した欠陥領域の S 値の照射光エネルギー依存性を示す。 S 値の上昇は 2.6 eV 付近から始まり 3.4 eV (GaN のバンドキャップ) で飽和する。よって、上述の電子捕獲に対応するエネルギー準位は価電子帯から 2.6 eV 以上にあると推定される。一方、このエネルギー領域は、低温で PL 測定した場合の紫外領域と一致する。この領域の発光は室温では観測されないため、陽電子で観測している空孔集合体への電子捕獲と室温における非発光性が関係していると考えられる。イオン注入により導入された空孔型欠陥は、注入イオンの活性化を妨げ、あるいはドナーやアクセプターとして働く可能性もあり、それらを制御することは重要である。陽電子による欠陥種の同定や位置の確定に係る情報はイオン注入に関わるプロセス開発に有効であると考えられる。

文献

1. A. Uedono *et al.*, Sci. Rep. 11, 20660 (2021).
2. A. Uedono *et al.*, Phys. Stat. Sol. B 259, 2200183 (2022).

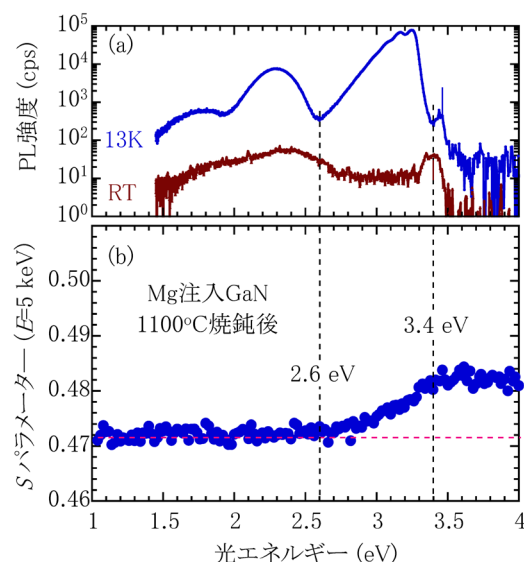


図 3. 1100℃焼鈍後における Mg 注入した GaN の (a) PL スペクトルと (b) S 値の照射光エネルギー依存性。 S 値の上昇が観測されるエネルギー範囲に空孔集合体のエネルギー準位が存在する。

<論文>

1. A. Uedono, R. Hasunuma, K. Onishi, H. Kitagawa, F. Inoue, K. Michishio, and N. Oshima, “Annealing behaviors of open spaces and gas desorption in chemical vapor deposited SiO₂ studied with monoenergetic positron beams”, *J. Appl. Phys.* 136, 045304(1-8) (2024). [DOI: 10.1063/5.0217760]
2. A. Uedono, C. Fleischmann, J.-P. Soulié, M. Ayyad, J.E. Scheerder, C. Adelman, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, K. Michishio, N. Oshima, and S. Ishibashi, “Vacancy-Type Defects and Oxygen Incorporation in NiAl for Advanced Interconnects Probed by Monoenergetic Positron Beams and Atom Probe Tomography”, *ACS Appl. Elect. Mat.* 6, 5894-5902 (2024). [DOI: 10.1021/acsaelm.4c00877]
3. S. F. Chichibu, K. Shima, A. Uedono, S. Ishibashi, H. Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, R. Tanaka, S. Takashima, K. Ueno, M. Edo, H. Watanabe, A. Tanaka, Y. Honda, J. Suda, H. Amano, T. Kachi, T. Nabatame, Y. Irokawa, and Y. Koide, “Impacts of vacancy complexes on the room-temperature photoluminescence lifetimes of state-of-the-art GaN substrates, epitaxial layers, and Mg-implanted layers”, *J. Appl. Phys.* 135, 185701(1-20) (2024). [DOI:10.1063/5.0201931]
4. K. Onishi, H. Kitagawa, S. Teranishi, A. Uedono, F. Inoue, “Temporary direct bonding by low temperature deposited SiO₂ for chiplet applications”, *ACS Appl. Elect. Mat.* 6, 2449-2456 (2024). [DOI: 10.1021/acsaelm.4c00114]
5. A. Uedono, R. Tanaka, S. Takashima, K. Ueno, M. Edo, K. Shima, S.F. Chichibu, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, S. Ishibashi, K. Sierakowski, and M. Bockowski, “Vacancy - type defects and their trapping/detrapping of charge carriers in ion - implanted GaN studied by positron annihilation”, *Phys. Stat. Sol. B* 261, 240060(1-10) (2024). [DOI: 10.1002/pssb.202400060]
6. K. M. Senados, M. S. L. Lima, T. Aizawa, I. Ohkubo, T. Baba, A. Uedono, T. Sakurai, and T. Mori, Influence of Ge to the formation of defects in epitaxial Mg₂Sn_{1-x}Ge_x thermoelectric thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 02SP40(1-6) (2024). [DOI:10.35848/1347-4065/ad1259]
7. T. Kimura, H. Shimazu, K. Kataoka, K. Itoh, T. Narita, A. Uedono, Y. Tokuda, D. Tanaka, S. Nitta, H. Amano, and D. Nakamura, “Impurity reduction in lightly doped n-type gallium nitride layer grown via halogen-free vapor-phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* 124, 052104(1-6) (2024). [DOI:10.1063/5.0191774]
8. K. Shima, K. Kurimoto, Q. Bao, Y. Mikawa, M. Saito, D. Tomida, A. Uedono, S. Ishibashi, T. Ishiguro, and S. F. Chichibu, “Improved midgap recombination lifetimes in GaN crystals grown by the low-pressure acidic ammonothermal method”, *Appl. Phys. Lett.* 124, 181103 (2024). [DOI: 10.1063/5.0208853]
9. C. Fleischmann, A. Uedono, J. E. Scheerder, J.-P. Soulié, S. Park, C. Adelman, and Z. Tökei, “Resolving nanoscale composition fluctuations and defects in advanced interconnects: a crucial step to comprehend thin film resistivity”, *IEEE Int. Interconnect Tech. Conf. (IITC)*, 2024. [DOI: 10.1109/IITC61274.2024.10732594]
10. S. Ebiko, S. Iacovo, S.-A. Chew, B. Zhang, A. Uedono, and F. Inoue, “Exploring bonding mechanism of SiCN for hybrid bonding”, *IEEE 74th Elect. Components & Tech. Conf. (ECTC)*, 2024, 1953. [DOI:10.1109/ECTC51529.2024.00331]
11. K. Mihara, T. Hare, H. Sakai, S. Aoki, T. Terada, M. Murugesan, H. Hashimoto, H. Kino, T. Tanaka, T. Fukushima, F. Inoue, and A. Uedono, “D2W hybrid bonding system achieving high-accuracy and high-throughput with minimal configurations”, *IEEE 74th Elect. Components & Tech. Conf. (ECTC)*, 2024, 420. [DOI: 10.1109/ectc51529.2024.00074]

<学会発表>

国際会議

1. A. Uedono, K. Kawakami, T. Kuribara, R. Hasunuma, Y. Harashima, Y. Shigeta, Z. Ni, Y. Ruolin, H. Nakamura, A. Notake, T. Moriya, K. Michishio, and S. Ishibashi, “Vacancy-type defects in thin HfO₂ layers probed by monoenergetic positron beams”, *Int. Sym. On Semiconductor Manufacturing*, Tokyo, Japan, 9 Dec. 2024.
2. S. F. Chichibu, K. Shima, A. Uedono, S. Ishibashi, H.

- Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, R. Tanaka, S. Takashima, K. Ueno, M. Edo, H. Watanabe, A. Tanaka, Y. Honda, Jun Suda, H. Amano, T. Kachi, T. Nabatame, Y. Irokawa, and Y. Koide, “Minority carrier capture coefficients of major midgap recombination centers in the state-of-the-art GaN substrates, epilayers, and Mg-implanted layers” 12th Int. Workshop on Nitride Semiconductor, Hawaii, USA, 6 Nov. 2024.
3. S. F. Chichibu, K. Ohnishi, H. Watanabe, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, A. Uedono, S. Ishibashi, and K. Shima, “Room-temperature photoluminescence lifetimes of Mg-doped p-type GaN layers grown by halide vapor phase epitaxy” 12th Int. Workshop on Nitride Semiconductor, Hawaii, USA, 6 Nov. 2024.
 4. A. Uedono, C. Fleischmann, J.-P. Soulie, M. Ayyad, J. E. Scheerder, C. Adelman, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, K. Michishio, N. Oshima, and S. Ishibashi, “Point Defects in NiAl Interconnects Probed by Positron Annihilation Spectroscopy and Atom Probe Tomography”, Advanced Metallization Conf., Tokyo, Japan, 3 Oct. 2024.
 5. S. Ebiko, S. Iacovo, S.-A. Chew, B. Zhang, A. Uedono, and F. Inoue, “Exploring bonding mechanism of SiCN for hybrid bonding”, IEEE 74th Elect. Components & Tech. Conf. (ECTC), Colorado USA, 29 May 2024.
 6. K. Mihara, T. Hare, H. Sakai, S. Aoki, T. Terada, M. Murugesan, H. Hashimoto, H. Kino, T. Tanaka, T. Fukushima, F. Inoue, and A. Uedono, “D2W hybrid bonding system achieving high-accuracy and high-throughput with minimal configurations”, IEEE 74th Elect. Components & Tech. Conf. (ECTC), Colorado USA, 28 May 2024.
- 会, 東京都市大学, 2024 年 3 月 16 日.
3. 秩父重英, 菊地清, Moody Baxter, 三田清二, Collazo Ramon, Sitar Zlatko, 熊谷義直, 石橋章司, 上殿明良, 嶋 紘平, “HVPE 成長 Si 添加ホモエピタキシャル AlN の発光特性”, 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 16 日.
 4. 藤井知, 島袋颯馬, 上殿明良, “イオン注入された Si 基板のマイクロ波加熱”, 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 16 日.

招待講演

1. 上殿明良, “陽電子消滅を用いた材料の欠陥, 自由体積の検出”, 第 38 期 Computer Aided Materials and Moleculer Desgin Forum, 東京, 2025 年 3 月 7 日
2. 上殿明良, “堂山先生と陽電子消滅”, 日本 MRS 堂山昌男先生 追悼シンポジウム, 横浜, 2024 年 12 月 18 日
3. A. Uedono, “Characterization of vacancy-type defects in semiconductor materials using positron annihilation spectroscopy”, National Inst. Mater. Sci./Univ. Tsukuba/National Chung Hsing Univ. Joint Workshop: Advanced Materials and Nanostructures for Future Science and Technologies, Taichung, Taiwan, 24 Oct. 2024.
4. C. Fleischmann, A. Uedono, J. E. Scheerder, J.-P. Soulié, S. Park, C. Adelman, and Z. Tókei, “Resolving nanoscale composition fluctuations and defects in advanced interconnects: a crucial step to comprehend thin film resistivity”, IEEE Int. Interconnect Tech. Conf. (IITC), 4 June 2024.

国内会議

1. 嶋紘平, 田中亮, 高島信也, 上野 勝典, 石橋章司, 上殿明良, 秩父重英, “超高压アニール処理した Mg イオン注入 GaN の時間分解フォトルミネッセンス評価”, 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 17 日.
2. 秩父重英, 大西一生, 渡邊浩崇, 新田州吾, 本田善央, 天野浩, 上殿明良, 石橋章司, 嶋紘平, “HVPE 成長 Mg 添加 p 型 GaN のフォトルミネッセンススペクトル(II)”, 第 71 回応用物理学会春季学術講演

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、量子シミュレーションに用いる量子デバイスの開発を行っている。低転位密度（低ストレイン）の高圧高温（HPHT）ダイヤモンド結晶中に作製した NV センターを用いて室温スピン遷移および低温光遷移の不均一広がりを低減することに成功した。

【1】室温スピン遷移

NV センターの集団（アンサンブル）を用いる室温動作の固体磁気センサーの DC 磁場感度（ η_B ）の向上に取り組んできた。既存の磁気センサーを代替するポータブル DC 磁場センサーの試作においては、2019 年に $\eta_B=31$ nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 、2021 年に $\eta_B=344$ pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ を実現した。実験室装置では 2021 年に DC~200 Hz の広帯域において数 pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ の高感度を実現した。これらは 99.97%¹² 濃縮ダイヤモンド結晶（ $T_2^*=8.5$ μs ）を用いたものであり、実用には天然存在比試料による高感度化が望まれる。DC 磁場感度を決める主要な要素が線幅 [$\Delta\nu_{1/2} = 1/(\pi T_2^*)$] である（ $\eta_B \propto (1/T_2^*)^{1/2}$ ）。材料面から感度改善を図るには、線幅の諸要因を分離する評価が欠かせない。天然存在比（ ^{13}C 同位体比 1.07%）の HPHT 結晶に作製した NV センター・アンサンブルについて、パルス電子スピン共鳴法を用いて線幅（ $1/T_2^*$ ）への諸要因を分離した（表 1）。

$$\frac{1}{T_2^*} \approx \left[\frac{1}{T_2^*} \right]_{^{13}\text{C}} + \left[\frac{1}{T_2^*} \right]_{N_s^0} + \left[\frac{1}{T_2^*} \right]_{\text{X}} + \left[\frac{1}{T_2^*} \right]_{\text{NV-NV}} + \left[\frac{1}{T_2^*} \right]_{\text{strain}} + \left[\frac{1}{T_2^*} \right]_{\text{charges}} + \left[\frac{1}{T_2^*} \right]_{B\text{-inhom}} + \frac{1}{T_{2,\text{Hahn}}}$$

[N_s^0] の測定には 2 パルスエコー減衰の励起パルス強度依存性（instantaneous spectral diffusion）を用いた。天然存在比の ^{13}C 核スピンによる寄与を $T_2^*=1.48$ μs （ $\Delta\nu_{1/2}=216$ kHz）と決定した。天然存在比の低ストレイン（低転位密度）結晶に高温電子線照射を組み合わせることにより、その値に迫る $T_2^*(1.28$ μs , $\Delta\nu_{1/2}=248.7$ kHz) を実現した（図 1）。

	$\Delta\nu_{1/2}$ (kHz)
^{13}C (1.07%)	216(6)
N_s^0 (47 ppb)	1.51(4)
X	~ 0
NV(19 ppb)	< 1.48
Strain	15(6)
Local charges	2.15(8)
B-inhomo.	12(5)
$T_{2,\text{Hahn}}$	<0.75
$\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2^*$	248.7(3.1)

表 1. 線幅 $\Delta\nu_{1/2}=1/(\pi T_2^*)$ への諸要因の寄与

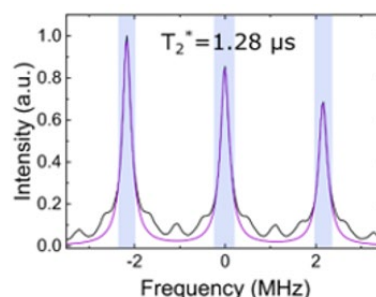


図 1. 室温 NV センターアンサンブルの FID の FFT スペクトル ($M_s=0 \leftrightarrow M_s=1$ 遷移, $I=1$ の ^{14}N により 3 本に分裂)

^{13}C 核スピンの線幅への寄与を理解するには不対電子の波動関数の広がりの情報が必要となる。狭い線幅のおかげで、アンサンブル NV としては初めて、 ^{13}C 超微細相互作用によるサテライト線を 8 種[A(6), B(3), C(3), D(6), E(6), F(3), G(6), H(3)]の炭素サイトに対して観測した（括弧内は等価なサイトの数）。

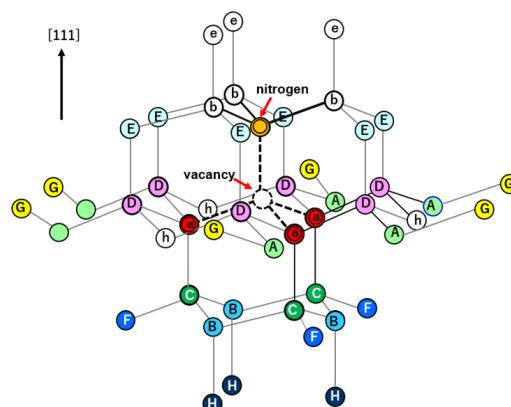


図 2. サテライト線を観測した炭素のサイト

【2】低温光遷移

低温(<10K)では基底状態 3A_2 と励起状態 3E の間のスピン許容遷移であるゼロフォノンライン(ZPL, 637 nm)は、スピン軌道相互作用、スピンスピン相互作用、ストレインによって 6 本に分裂する (図 3)。結晶格子中で個々の NV センターの受けるストレインが異なるために ZPL 周波数が個々の NV センターごとに異なる。単一 NV センター (低温) の初期化・読み出し、スピン光子インターフェイスを高忠実度に行うには、低ストレインの環境 (ストレイン分裂 $2\delta_L < \sim 2$ GHz) が求められる。量子情報ネットワークには離れた NV センターから同時に識別できない光子の発生が必要である。したがって、転位密度・不純物窒素濃度の低い結晶格子中に NV センターを作製することが求められる。

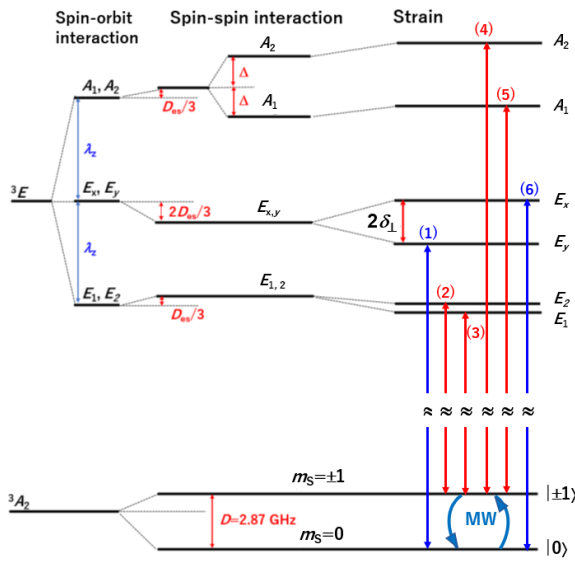


図 3 低温 ZPL の 6 本への分裂

低ストレイン HPHT 結晶 ($[N_s^0] \sim 4$ ppb) に低線量電子線照射・熱処理 (1000°C, 2h) を用いて単一 NV センターを作製した。共焦点顕微鏡を用いて、個々の単一センターについて PLE (photoluminescence excitation) スペクトルを測定し、ストレイン分裂を求めた。637 nm レーザーの波長を掃引し、共鳴励起を PSB(フォノン・サイドバンド) への PL で検出した。(図 4)。基底状態にマイクロ波励起を加えることによ

り、6 本すべての光遷移を観測することができる。

2つの HPHT 結晶に対して、ストレイン分裂 ($2\delta_L$) が小さいことに加えて、スペクトル拡散がない、電荷が安定を有する単一 NV を高い割合で作製できることを実証することができた。(図 5)。

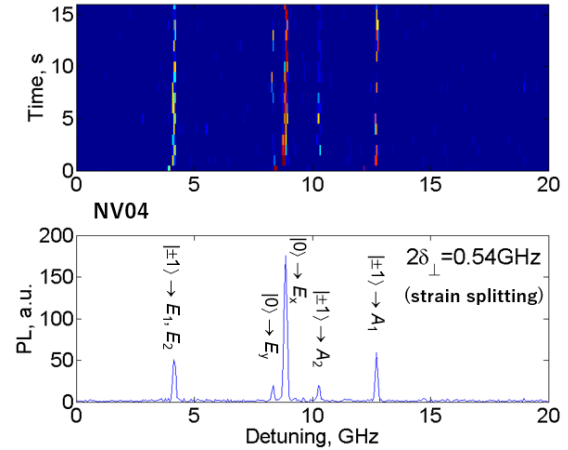


図 4 PLE スペクトルの例

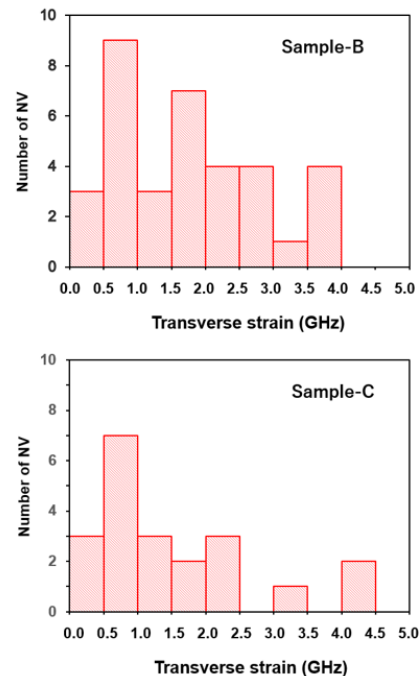


図 5 ストレイン分裂の分布を示すヒストグラム (60%を超える単一 NV センターが $2\delta_L < \sim 2$ GHz を示した)

<論文>

1. Rémi Blinder, Yuliya Mindarava, Thai Hien Tran, Ali Momenzadeh, Sen Yang, Petr Siyushev, Hitoshi Sumiya, Kenji Tamasaku, Taito Osaka, Norio Morishita, Haruki Takizawa, Shinobu Onoda, Hideyuki Hara, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup and Junichi Isoya, “Reducing inhomogeneous broadening of spin and optical transitions of nitrogen-vacancy centers in high-pressure, high-temperature diamond”, Commun. Mater. 5, 224 (1-10) (2024)
[doi.org/10.1038/s43246-024-00660-8]

<学会発表>

国際会議

1. Kitamura, G. Genov, H. Sumiya, S. Onoda, J. Isoya, F. Jelezko, “Concatenated continuous dynamical decoupling of ensemble NV centers in diamond for GHz- range AC magnetometry “, APS Global Physica Summit, Anaheim Convention Center, March 16-21, 2025, (Oral, Mar. 20, 2025)
2. R. Paul, T. Kitamura, O. Rezyntkin, H. Sumiya, S. Onoda, J. Isoya, F. Jelezko, "Vector Magnetometry with NV Ensembles in Diamond", Defects in solids for quantum technologies 2024, Eötvös Loránd University, June 10-14, 2024, (Poster, Jun. 13, 2024)

サブナノ領域評価部門

教員：

丸本一弘（数理物質系・物質工学域・教授）

山口世力（数理物質系・物質工学域・助教）

研究員：

下位幸弘（研究員）

大学院生：

鈴木貴之（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

佐藤 睦（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

陳 奕舟（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

王 佳曦（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

劉 李祺（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

井上開度（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

岡部沙代（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

南藤理花（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

何 文皓（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

内海雄太（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

金子慎太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

坂口泰基（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

高橋優羽（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

張 旭波（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

楊 彦秋（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

宗宮若葉（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

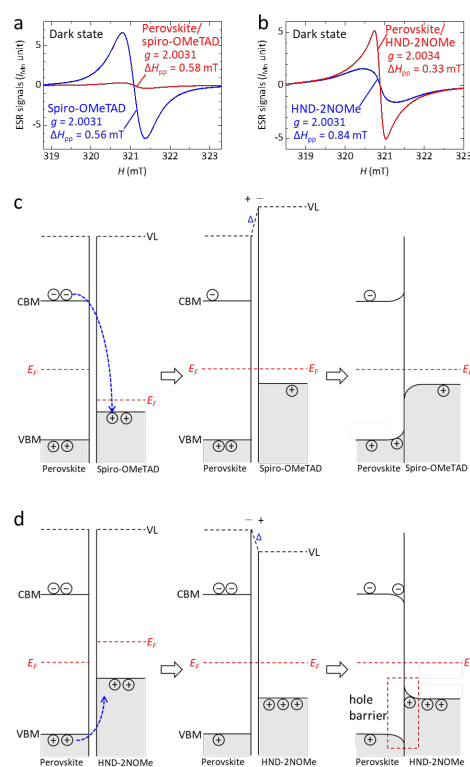
丸本一弘、山口世力

<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、有機太陽電池、有機トランジスタ、有機光電気化学トランジスタ、発光電気化学セルに関する研究を進めた。

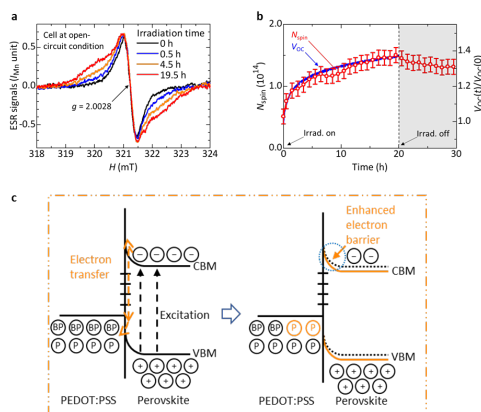
【 1 】ペロブスカイト太陽電池向け低コスト材料の性能が低い原因の解明

高効率な太陽電池として注目されているペロブスカイト太陽電池に使われる低コスト材料の内部状態を電子スピン共鳴（ESR）でミクロな視点から調べ、局所的な電荷移動度は高いのにデバイス性能が低くなる理由を解明した。



【 2 】スズペロブスカイト太陽電池の性能向上機構の解明

次世代の太陽電池として注目されている RP スズペロブスカイト太陽電池内部の電荷の状態や動きを電子スピン共鳴技術で観測し、従来の 3 次元スズペロブスカイト太陽電池に比べて性能が向上する仕組みを解明した。



【 3 】電子輸送層に PDINO を用いた有機太陽電池の電荷状態のオペランド ESR 観測と性能低下機構の解明

電子輸送層に PDINO を用いた有機太陽電池 (OSC) の電荷状態のオペランド ESR 観測と性能低下機構の解明を行うために、ITO/PEDOT:PSS/PNBTz1:Y6/PDINO/Ag 素子の ESR オペランド測定、および PEDOT:PSS/PNBTz1:Y6/PDINO/Ag、PNBTz1:Y6/PDINO/Ag、PNBTz1:Y6/PDINO 積層膜の ESR 測定を行った。素子の ESR オペランド測定から、開放電圧の低下とスピン数の増加に相関があることが確認された。

またフィッティング解析の結果、素子の ESR スペクトルは 4 つのローレンツ成分 (Signal x ($x = 1, 2, 3, 4$)) から構成されることが分かった。それらの成分を同定するため、積層膜の ESR 測定および PDINO アニオンの DFT 計算を行ったところ、Signal 1 が PDINO のエッジオン配向由来、Signal 2 が PDINO のアモルファス由来、Signal 3 が PDINO と Ag の相互作用による界面準位、Signal 4 が PEDOT:PSS 由来であることが分かった。

Ag が不在状態では光照射に伴って Signal 1 のスピン数が Signal 2 に比べて増加したことが

ら、エッジオン配向はアモルファス領域と比較してエネルギー的に安定であり、電子が蓄積しやすいことが分かった。また Ag がある状態では、光照射に伴って Signal 1 のスピン数が減少する一方で、Signal 3 のスピン数が増加した。Signal 3 は PDINO と Ag の界面に局在化していると考えられる。PDINO と Ag の界面に電子が蓄積することで、Ag の方を向く PDINO の双極子が減少する。それにより界面真空準位シフトが弱まり開放電圧の低下につながったと考えられる。Ag との相互作用が小さい分子の開発により、開放電圧の低下は抑制できるのではないかと考えられる。

今回の研究により ESR を用いることで、ノンフラーレン系の太陽電池においてもミクロな視点から電荷蓄積を観測できることが分かった。このことはほかの最先端の材料を用いた OSC にも適用でき、さらなる OSC の高性能化に繋がると考えられる。

【 4 】液晶性有機半導体を用いたトランジスタのスピン状態の ESR 研究

液晶性有機半導体を用いたトランジスタのスピン状態の研究を行うために、液晶性有機半導体である Ph-BTBT-10 を用いて、OECT を作製し、このデバイスでオペランド ESR 測定を実施した。これにより、電界誘起されたホールに由来する ESR 信号を直接観察することに成功した。さらに、低温条件下のオペランド ESR 測定では g テンソルの 3 つの主値を観測でき、Ph-BTBT-10 の分子配向性や結晶性の高さをミクロな立場で確認した。そして、ピーク間 ESR 線幅 (ΔH_{pp}) の温度依存性から、Ph-BTBT-10 は C₁₀-DNNTT よりも電荷キャリアの運動性が高いことが分かった。

観測された g テンソルの 3 つの主値から得られる分子配向を明らかにするために、密度汎関数理論 (DFT) 計算を実施した。DNNTT や C₁₀-DNNTT、C₈-BTBT の先行研究では孤立 1 分子に対して DFT 計算を行っていた。しかし、ESR 測定で得られる観測値は DFT 計算で得られる理論値より大きくなり、定量的に一致しなかった。そこで、本研究では Ph-BTBT-10 のク

ラスタモデルに対して DFT 計算を行った。これにより、観測された g テンソルの 3 つの主値と DFT 計算により得られた理論値がよく一致した。分子数が増えるほど重原子である硫黄上のスピン密度の割合が相対的に増加したためと考えられる。さらに、1 分子で見られた硫黄上の負のスピン密度分布が減少した。これらのことが、ESR 測定による観測値とクラスターモデルを用いた DFT 計算による理論値が初めて一致した要因である。したがって、クラスターモデルの DFT 計算は ESR 測定で観測される g テンソルを説明することに有効であることが分かった。

また、液晶性有機半導体である Ph-BTBT-10 は電荷が注入されやすいことや電荷キャリアの運動性が高いことを、オペランド ESR 測定によって微視的な視点から立証した。つまり、オペランド ESR 測定は、デバイス中の有機半導体の電荷状態や分子配向、電荷キャリアダイナミクスを解明するために重要な技術である。したがって、本研究は、有機半導体デバイスの性能向上に向けた微視的な観点から有益な知見を提供することができ、今後の有機トランジスタの発展に有用である。

【 5 】量子ドットを用いた有機光電気化学トランジスタの電荷蓄積とスピン状態の ESR 研究

量子ドットを用いた有機光電気化学トランジスタ (OPECT) の電荷蓄積とスピン状態を解明し、電解質層にアスコルビン酸 (AA) を添加する影響を確認するため、AA を添加するおよび添加しない 2 種の有機電気化学トランジスタ (OECT) を作製し、トランジスタ伝達特性と ESR 測定により評価を行った。これにより、電解質層への AA の添加が正孔輸送層 PEDOT:PSS の配向性を悪くさせ、デバイスをより早くオフ状態に変えて、ヒステリシスを増加させたことが分かった。

また、量子ドット (QDs) の導入により、OECT が光応答性を得られ、OPECT になった。そこで、本研究は QDs の導入によるデバイス動作中の電荷蓄積状況への影響を確認するため、

OPECT を作製し、トランジスタ伝達特性と ESR 測定により評価を行った。これにより、デバイス中の QDs に由来する ESR 信号を直接観察することに成功した。また、光照射による QDs への電荷蓄積と PEDOT の励起による ESR 信号の変化を観測することに成功した。

これらの結果は、OPECT の基礎的な理解を深めるとともに、今後新しい OPECT の開発と性能向上に役立つものであると期待される。

【 6 】Ir 錯体をゲスト分子に用いた発光電気化学セルの電荷状態のオペランド電子スピン共鳴研究

Ir 錯体を用いた発光電気化学セル (LEC) の動作メカニズムを微視的な視点から明らかにするため、緑色発光 Ir 錯体である Ir(mppy)₃ をゲスト分子に用いた LEC 素子を作製し、素子駆動状態での電荷状態について ESR 法により研究した。

まず LEC 素子特性を確認するため、20 mm × 20 mm 基板を用いて作製した LEC の電流密度-電圧-輝度 (J - V - L) 測定を行った。6.95 V において発光開始し、その後 11.0 V において最大輝度 $3.41 \times 10^2 \text{ cd m}^{-2}$ が観測され、516 nm に発光のピークを示した。これらの結果は、Ir(mppy)₃ をゲスト材料に用いた LEC 研究で得られた電界発光 (EL) スペクトルと一致するため、この発光は Ir(mppy)₃ に由来するものと考えられる。

次に、Ir 錯体 LEC への印加電圧を変化させ各電圧で電流値、EL スペクトルと同時に ESR 測定を行った。 $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ 時点で $g = 2.0027$ の ESR 信号が存在し、電圧印加に伴い $g = 2.0030$ の ESR 信号の増強が観測された。補足実験として行った積層膜の結果より、 $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ の ESR 信号は Ir(mppy)₃ と Al 原子の相互作用生成種に起因するものであった。一方で、電圧印加で増強した ESR 信号は Ir(mppy)₃ アニオンに由来した信号であり、n 型ドーピングが進行していることが観測された。一方で、本研究では p 型ドーピングに関連する信号を観測することができなかった。これは正孔が Ir(mppy)₃ に注入され Ir(mppy)₃ カチオンになることで p 型ド

ーピングが進行しているが、Ir 原子上にスピ
ンが存在することが原因で線幅が広くなり、今
回の測定では信号を観測することができな
かったと考えられる。

また、本研究で作製した Ir 錯体 LEC の発
光電圧域が先行研究と比較して狭くなった
ことについて、エネルギー準位をもとに考
察した。これはスピンの Ir(mppy)₃ 上に存
在することで発光のための電子と正孔の再
結合を阻害していることに起因すると考え
られる。発光材料である Ir(mppy)₃ に電荷
が蓄積しないようなエネルギー準位を持つ、
適切な電荷輸送材料を選択することにより、
発光電圧域を広げることが可能であると提
案する。

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。
また、希少元素である Ir のより有効な活
用への手がかりとなるだろうと考えられる。

<論文>

1. Y. Chen, S. Yamaguchi, A. Sato, D. Xue and K. Marumoto, "Operando spin observation elucidating performance-improvement mechanisms during operation of Ruddlesden-Popper Sn-based perovskite solar cells", *npj Flexible Electronics*, **9**, 1-1-9 (2025).
2. T. Suzuki and K. Marumoto, "Correlation between spin-dependent recombination centers and long-lived polarons generated in organic photovoltaic devices revealed by successive ESR and EDMR measurements", *Applied Physics Letters*, **125**, 233902-1-16 (2024).
3. X. Zou, T. Watanabe, H. Kimata, D. Xue, A. Shimazaki, M. A. Truong, A. Wakamiya and K. Marumoto, "Microscopic analysis of low but stable perovskite solar cell device performance using electron spin resonance", *Communications Materials*, **5**, 233-1-12 (2024).
4. O. P. Nagar, T. Barman, K. Marumoto, Y. Shimoi, K. Matsuishi and N. Chouhan, "Metal free S-scheme heterojunction S-doped g-C₃N₄/g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic water splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, **87**, 526-538 (2024).
5. Y. Wang, S. Yamaguchi, M. Motohashi, H. Kimata, D.

Xue, X. Zou, A. Saeki, T. Nakamura, A. Wakamiya and K. Marumoto, "Effects of the Addition of Tin Powder to Perovskite Precursor Solutions on Band Bending at PEDOT:PSS/Perovskite Interfaces in Mixed-Cation Mixed-Halide Tin Perovskite Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **15**, 6392-6397 (2024).

<著書>

1. 丸本一弘, “電子スピン共鳴 (ESR) を用いたペロ
ブスカイト太陽電池の電荷状態の直接観測技術ー
ペロブスカイト太陽電池の開発動向と特性改善-
発電効率向上、長寿命化、耐久性改善-”(分担,
第 8 章第 6 節 393-400 頁), 技術情報協会 (2024).
2. 丸本一弘, “鉛フリーペロブスカイト太陽電池の性
能劣化メカニズムと対策への指針ーペロブスカ
イト太陽電池の高性能化に向けた部材開発と要求性
能-”(分担, 第 4 章第 1 節 177-186 頁), 情報機構
(2024).

<総説・解説>

1. 丸本一弘、ペロブスカイト太陽電池と関連材料の
ESR 研究ーオペランドスピン観測によるペロブ
スカイト太陽電池の開放電圧の向上機構の解明、ク
リーンテクノロジー、第 34 巻第 11 号 13-19、(2024).

<学会発表>

国際会議

1. K. Marumoto, "Operando Electron Spin Resonance to Elucidate the Factors Governing Device Performance of Perovskite Solar Cells", *The Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP25)*, Kyoto, Japan, 2025.01.20-21. (Oral) <Invited>
2. J. Ràfols-Ribé, A. Sato, X. Zhang, C. Larsen, A. Kirch, K. Marumoto and L. Edman, "Pinpointing the dynamic p-i-n junction", *14th International Conference on Electroluminescence and Optoelectronic Devices (ICEL 2024)*, Kyoto, Japan, 2024.11.12-15. (Poster)
3. L. Liu, S. Yamaguchi, Y. Chen, A. Sato and K.

- Marumoto, "Light-induced ESR study on charge states in PEAI-passivated perovskite solar cells", *35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-35)*, Numazu, Japan, 2024.11.10-14. (Poster)
4. A. Sato, S. Yamaguchi, K. Inoue, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto, "Analysis of charge states in non-fullerene organic solar cells by ESR spectroscopy", *35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-35)*, Numazu, Japan, 2024.11.10-14. (Poster)
 5. T. Kobayashi, R. Nishikub, Y. Chen, K. Marumoto and A. Saeki, "Wavelength-Recognizable SbSI:Sb₂S₃ Photovoltaic Devices: Elucidation of the Mechanism and Modulation of their Characteristics", *35th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-35)*, Numazu, Japan, 2024.11.10-14. (Poster)
 6. K. Marumoto, "Operando Spin Observation of Perovskite Solar Cells and Factors Governing Device Performance", Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2024 (APES2024), Hangzhou, China, 2024.10.19-23. (Oral) <Invited>
 7. K. Marumoto, "Microscopic analysis of organic electronics using electron spin resonance", *Baja-Tsukuba Collaborative Seminar on Semiconductors and Artificial Intelligence*, Baja California, Mexico, Online, October 11, 2024.10.11. (Oral) <Invited>
 8. K. Marumoto, "Investigating the dominant factors governing the device performance of perovskite solar cells using electron spin resonance", *International Conference on Newer Horizons of Chemical Sciences in 21st Century*, Udaipur, India, 2024.09.27-28. (Oral) <Invited>
 9. K. Marumoto, "Spin State Observation of Perovskite Solar Cells Using Operando ESR to Elucidate the Factors Governing Device Performance", *International Workshop "Modern developments and applications of ESR, THz and high magnetic fields" (MDETH 2024)*, Kobe, Japan, 2024.09.3-5. (Oral) <Invited>
 10. Y. Chen, S. Yamaguchi, K. Inoue, A. Sato and K. Marumoto, "ESR study on the effect of PDINO cathode buffer layers on the performance of RP Sn-based perovskite solar cells", *2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024)*, Himeji, Japan, 2024.09.1-4. (Poster)
 11. W. He, S. Yamaguchi, Y. Chen, J. Wang, S. Okabe, Y. Shimoi and K. Marumoto, "ESR Study on Organic Photoelectrochemical Transistors Using Quantum Dots", *2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024)*, Himeji, Japan, 2024.09.1-4. (Oral)
 12. K. Marumoto, "Direct observation of charge formation at the interfaces between tin-based perovskite and fullerene derivatives revealed by electron spin resonance", *The 41st International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-41)*, Chiba, Japan, 2024.06.25-28. (Oral) <Invited>
 13. K. Marumoto, "Organic-Inorganic Quantum Spin Science and Technology", *i-CAST Tsukuba International Joint Seminar*, Tsukuba, Japan, 2024.06.14. (Oral) <Invited>

国内会議

1. 楊沛源、森下晴斗、黒田拓真、陳奕舟、福元博基、盛田雅人、正田浩一郎、笹森貴裕、久保和也、丸本一弘、井上僚、加藤真一郎、吾郷友宏、「反芳香族性を示すジベンゾ[1,4]アザポリンジカチオン」、日本化学会第 105 春季年会 (2025)、吹田、2025.03.26-29 (Oral)
2. 劉李祺、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界面電荷拡散の電子スピン共鳴観測」、2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会、野田、2025.03.14-17 (Oral)
3. 佐藤睦、山口世力、井上開渡、斎藤慎彦、尾坂格、丸本一弘、「ESR 分光法による非フラーレン型有機薄膜太陽電池の劣化解析」、2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会、野田、2025.03.14-17 (Oral)
4. 王佳曦、薛冬、稲井聡志、下位幸弘、尾坂格、丸本一弘、「有機電気化学トランジスタを用いた三

- 元系高分子太陽電池材料の電荷状態と分子配向の ESR 研究」、2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会、野田、2025.03.14-17 (Oral)
5. 丸本一弘、「電子スピン共鳴(ESR)による有機・ハイブリッドデバイスの動作原理解明」、2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム「有機半導体・ペロブスカイトデバイスの最先端計測」、野田、2025.03.14-17 (Oral) <招待講演>
6. 丸本一弘、「オペランド ESR 法の開発による有機無機デバイスの微視的解明と学術センター形成」、2024 年度 BEST FACULTY MEMBER 表彰式、つくば、2025.02.17 (Oral) <招待講演>
7. 丸本一弘、「ペロブスカイト太陽電池の動作メカニズムとオペランドマイクロ評価による高性能化指針」、日刊工業新聞社セミナー、オンライン、2025.02.10 (Oral) <招待講演>
8. 丸本一弘、「ペロブスカイト化合物の構造、特性、太陽電池などへの応用、今後の展望」、技術情報協会セミナー、オンライン、2025.02.06 (Oral) <招待講演>
9. 丸本一弘、「有機無機量子スピンサイエンス・テクノロジー」、第 1 回有機無機量子スピンサイエンス・テクノロジー研究、つくば、2024.12.09 (Oral) <招待講演>
10. 丸本一弘、「ペロブスカイト太陽電池の基礎と作製・評価方法・高性能化技術」、TH 企画セミナーセンター、オープンセミナー、オンライン、2024.11.08 (Oral) <招待講演>
11. 坂口泰基、山口世力、岡部沙代、王佳曦、下位幸弘、丸本一弘、「ペロブスカイトと共役系高分子の積層構造を用いたトランジスタの ESR 研究」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024)、福井、2024.11.2-4 (Oral)
12. 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界面電荷挙動の光誘起 ESR 研究」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024)、福井、2024.11.2-4 (Oral)
13. 佐藤睦、山口世力、井上開渡、斎藤慎彦、尾坂格、丸本一弘、「非フラーレン型有機薄膜太陽電池における電荷状態の ESR による解析」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024)、福井、2024.11.2-4 (Oral)
14. 陳奕舟、山口世力、井上開渡、佐藤睦、丸本一弘、「スズペロブスカイト太陽電池における PDINO カソードバッファ層の ESR 研究」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024)、福井、2024.11.2-4 (Oral)
15. 丸本一弘、「有機無機デバイスのオペランド電子スピン共鳴法の開発と新規現象の探求」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024) 福井、2024.11.2-4 (Oral) <学術賞受賞講演>
16. 王佳曦、山口世力、薛冬、稲井聡志、斎藤慎彦、尾坂格、丸本一弘、「有機電気化学トランジスタを用いた高分子太陽電池材料の電荷状態と分子配向の ESR 研究」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024)、福井、2024.11.2-4 (Poster)
17. 何文皓、山口世力、王佳曦、岡部沙代、陳奕舟、下位幸弘、丸本一弘、「有機光電気化学トランジスタにおける量子ドットの電荷蓄積の直接観察」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024)、福井、2024.11.2-4 (Poster)
18. 高橋優羽、山口世力、南藤理花、中島美華、下位幸弘、畠山琢次、丸本一弘、「多重共鳴熱活性化蛍光材料を用いた青色発光電気化学セルの ESR 分光研究」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024)、福井、2024.11.2-4 (Poster)
19. 金子慎太郎、山口世力、佐藤睦、チョンミンアン、中村智也、若宮淳志、丸本一弘、「フラーレン誘導体を界面修飾に用いたスズ鉛ペロブスカイト太陽電池における電荷移動の電子スピン共鳴による直接観測」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024)、福井、2024.11.2-4 (Poster)
20. 内海 雄太、山口 世力、佐藤 睦、丸本一弘、「順構造鉛ペロブスカイト太陽電池中のドーパントフリーポリマー正孔輸送材料における電荷状態の電子スピン共鳴」、第 63 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2024)、福井、2024.11.2-4 (Poster)1
21. 丸本一弘、「ペロブスカイト太陽電池について」、第 12 回サワケセミナー「日本の再エネ拡大の切り札ペロブスカイト太陽電池とは?」、オンライン (Oral) <招待講演>

22. 丸本一弘、下位幸弘、三浦俊明、山口世力、「CFRP 疲労劣化による分子結合解離の電子スピン共鳴観測と分子シミュレーション解析」、第 49 回複合材料シンポジウム、豊橋、2024.09.20-21 (Oral)
23. 金子慎太郎、山口世力、佐藤睦、チョンミンアン、中村智也、若宮淳志、丸本一弘、「フラーレン誘導体を界面修飾に用いたスズ鉛ペロブスカイト太陽電池における電荷移動の電子スピン共鳴による直接観測」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会新潟、2024.09.16-20 (Oral)
24. 陳奕舟、山口世力、井上開渡、佐藤睦、丸本一弘、「ペロブスカイト太陽電池における PDINO カソードバッファ層の役割」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-20 (Oral)
25. 内海雄太、山口世力、佐藤睦、丸本一弘、「正孔輸送材料にドーパントフリーポリマーを用いた鉛ペロブスカイト太陽電池における電荷状態の電子スピン共鳴研究」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-20 (Poster)
26. 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劣化機構の電子スピン共鳴研究」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-20 (Poster)
27. 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内部における分子配向の ESR 研究」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-20 (Poster)
28. 南藤理花、山口世力、中島美華、羅超然、下位幸弘、丸本一弘、「Ir(mppy)₃ をゲスト分子に用いた発光電気化学セルの電荷状態の電子スピン共鳴研究」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-20 (Poster)
29. 坂口泰基、山口世力、岡部沙代、王佳曦、下位幸弘、丸本一弘、「界面機能化ペロブスカイトトランジスタの ESR 研究」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-20 (Oral)
30. 何文皓、山口世力、王佳曦、岡部沙代、陳奕舟、下位幸弘、丸本一弘、「量子ドットを用いた有機光電気化学トランジスタの ESR 研究」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-20 (Oral)
31. 高橋優羽、山口世力、南藤理花、中島美華、下位幸弘、畠山琢次、丸本一弘、「多重共鳴熱活性化蛍光材料を用いた青色発光電気化学セルの ESR 研究」、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-20 (Oral)
32. 丸本一弘、「ペロブスカイト太陽電池の基礎と高効率化・長寿命化技術」、日本テクノセンターセミナー、オンライン、2024.08.06 (Oral) <招待講演>
33. 丸本一弘、「ペロブスカイト太陽電池のマイクロ解析と素子性能の劣化機構」、AndTech セミナー「ペロブスカイト太陽電池 劣化対策」、オンライン、2024.04.26 (Oral) <招待講演>

サブナノ領域評価部門

教員：

羽田真毅（数理物質系・物理工学域・准教授）

研究員：

Arnaud Arbouet（CNRS Research Director）

Gael Privault（JSPS 外国人研究員）

大学院生：

塩谷海斗（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

西森亮太（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

岩崎ゆい（数理物質科学研究群・国際マテリアルイノベーション学位プログラム・M1）

野山豪大（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

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、カーボンナノチューブと窒化ホウ素ナノチューブのヘテロ構造体の原子層間に生じる新しい電子の移動チャネルの発見を行った。また、ハロゲン結合により光誘起構造変化が伝播する機構を解明し、光照射によって、マルチフェロエレクトロニック物質の格子振動が励起電子とカップルする様子の観測を行った。特に【1】の入れ子状にした物質への光照射で生じる新しいエネルギー現象の観測について詳しく以下に述べる。

【1】入れ子状にした物質への光照射で生じる新しいエネルギー現象の観測

近年、厚さが1原子分しかない層状（2次元）や筒状（1次元）の材料を重ねると、元の物質とは異なる新しい性質が発現することが報告されている。こうした構造体の静的な性質、例えば電気伝導特性などは数多く調べられてい

るが、光を照射することで生じる層間の電子移動や、その後に続く原子の運動など動的な性質については、ほとんど調べられてこなかった。本研究では、カーボンナノチューブ（CNT）を窒化ホウ素ナノチューブ（BNNT）で包み、入れ子にした筒状の構造体を合成し、そこに光を照射した時に生じる電子と原子の運動を観測した。電子運動については、光の照射によって生じる瞬間的な分子構造や電子構造の変化を10兆分の1秒の精度で捉えられる広帯域の超高速過渡透過率測定で観測した。また原子の運動については、1兆分の1秒の精度で観測可能な超高速時間分解電子線回折法を用いて観測した。

その結果、CNTとBNNTを重ね合わせると、その原子層間に電子が通り抜ける電子チャネルが発現することが分かった。さらに、CNTに光を当てることで生じた電子が、このチャネルを通してBNNT中に移動することが分かった。この励起された電子のエネルギーは、BNNTの中で熱エネルギーへと速やかに変わるため、熱エネルギーを極めて速く輸送することが可能となる。研究により、二つの異なる物質の界面で生じる新しい物理現象が明らかとなった。この現象は、熱エネルギーの超高速輸送に加え、超高速の光デバイス開発や、光照射で生じた電子や正孔の超高速操作などさまざまな新技術に応用できる可能性が期待できる。

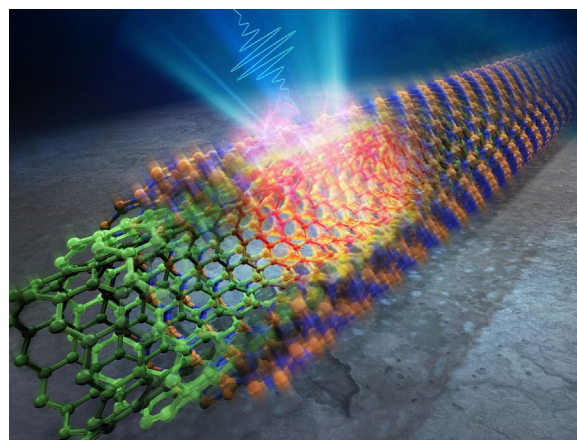


図1 CNTとBNNTの間に発現する電子チャネルの発見

<論文>

1. Y. Arashida, S. Jeong, K. Kawasaki, Y. Emoto, G. Noyama, M. Hada, Y. Kishibe, H. Shigekawa, K. Akada, S. Yoshida, J. Fujita, Visualizing the Transient Response of Local Potentials on Photoconductive Antennas Using Scanning Ultrafast Electron Microscopy, *ACS Photonics* **11**, 2171-2175 (2024).
2. Y. Saida, T. Gauthier, H. Suzuki, S. Ohmura, R. Shikata, Y. Iwasaki, G. Noyama, M. Kishibuchi, Y. Tanaka, W. Yajima, N. Godin, G. Privault, T. Tokunaga, S. Ono, S. Koshihara, K. Tsuruta, Y. Hayashi, R. Bertoni, M. Hada, Photoinduced dynamics during electronic transfer from narrow to wide bandgap layers in one-dimensional heterostructured materials, *Nature Communications* **15**, 4600 (2024).
3. Y. Jiang, S. Hayes, S. Bittmann, A. Sarracini, L. C. Liu, H. M. Müller-Werkmeister, A. Miyawaki, M. Hada, S. Nakano, R. Takahashi, S. Banu, S. Koshihara, K. Takahashi, T. Ishikawa, R. J. D. Miller, Direct observation of photoinduced sequential spin transition in a halogen-bonded hybrid system by complementary ultrafast optical and electron probes. *Nature Communications* **15**, 4604 (2024).
4. K. Takubo, A. Ono, S. Ueno, S. Banu, H. Yu, K. En-ya, R. Nishimori, M. Kuwahara, T. Asaka, K. Maeda, D. Ono, K. Ozawa, T. Itoh, K. Shigematsu, M. Azuma, T. Ishikawa, Y. Okimoto, M. Hada, S. Koshihara, Photocontrol of ferroelectricity in multiferroic BiFeO₃ via structural modification coupled with photocarrier, *Communications Materials* **5**, 261 (2024).

<総説・解説>

1. 羽田真毅「チューブでチューブを包んで光を照射する 入れ子状物質が示す新たなエネルギー現象」月刊化学 **80**, 53-58 (2025).

<学会発表>

国際会議

1. R. Nishimori, G. Noyama, W. Yajima, Y. Arashida, K. Takubo, S. Koshihara, S. Yosida, M. Hada, "

Terahertz-Streaking Method for Electron Pulse Duration Measurements" *LSC2024*, Yokohama, Japan, 2024.04.26 (oral)

2. G. Noyama, Y. Iwasaki, S. Ono, Y. Saida, Y. Arashida, T. Gauthier, N. Godin, G. Privault, H. Suzuki, Y. Hayashi, R. Bertoni, M. Hada, "Dynamics of carrier relaxation in a one-dimensional system" *LSC2024*, Yokohama, Japan, 2024.04.26 (oral)
3. M. Hada, "Ultrafast time-resolved electron diffraction measurements revealing energy transfer at the interface of one-dimensional heterostructures" *LSC2024*, Yokohama, Japan, 2024.04.26 (invited)
4. Y. Iwasaki, T. Fukuda, G. Noyama, M. Akei, H. Shigekawa, P. Fons, M. Hase, Y. Arashida, M. Hada, "Electronic phase relaxation in 2H-MoTe₂ observed by double-excitation ultrafast electron diffraction" *International Conference on Ultrafast Phenomena 2024*, Barcelona, Spain, 2024.07.16-17 (poster).
5. K. En-ya, A. Takada, M. Saigo, Y. Ikabata, K. Miyata, M. Kuwahara, S. Kohata, Y. Saida, Y. Yamada, T. Ishikawa, S. Koshihara, H. Goto, H. Nakanotani, K. Onda, C. Adachi, M. Hada, "Direct Observation of Light-driven Molecular Motions in an Organic Light-Emitting Material" *International Conference on Ultrafast Phenomena 2024*, Barcelona, Spain, 2024.07.16-17 (poster).
6. M. Hada, "Development of ultrafast time-resolved electron diffraction setups and their applications" *The 29th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation*, Hiroshima, Japan, 2025. 03.06 (invited).
7. Y. Iwasaki, G. Privault, H. Taira, R. Nishimori, T. Fukuda, M. Hase, Y. Arashida, M. Hada "Observing electronic dynamics within 100 fs in 2H-MoTe₂ by double-excitation ultrafast electron diffraction" *The 29th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation*, Hiroshima, Japan, 2025. 03.06 (poster).
8. H. Taira, R. Nishimori, K. En-ya, G. Noyama, G. Privault, Y. Arasida, K. Takubo, S. Koshihara, S. Yoshida, M. Hada "Direct Measurement of

Compressed Electron Pulse Duration through the Interaction with Terahertz Waves” *The 29th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation*, Hiroshima, Japan, 2025. 03.06 (poster).

国内会議

1. 羽田真毅「超高速時間分解電子線回折システムの開発とその応用研究」日本顕微鏡学会 第 80 回学術講演会、千葉、2024.6.4 (招待講演)
2. 塩谷 海斗, 高田 亜美, 西郷 将生, 五十幡 康弘, 宮田 潔志, 木幡 真太郎, 齋田 友梨, 鈴木 弘朗, 石川 忠彦, 桑原 真人, 山田 洋一, 林 靖彦, 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における分子の過渡的構造の観測」第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-19 (口頭発表)
3. 長尾梨代, 岩崎ゆい, Privault Gaël, 嵐田雄介, 鈴木 弘朗, 林靖彦, 藤田淳一, 羽田真毅「高コヒーレンスかつ極短パルス時間分解電子線回折装置の開発」第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-19 (口頭発表)
4. 羽田真毅, 齋田友梨, Gauthier Thomas, 鈴木弘朗, 大村訓史, 四方諒, 岩崎ゆい, 野山豪大, 岸淵美咲, 田中祐一郎, 矢嶋渉, Godin Nicolas, Privault Gaël, 徳永智春, 小野頌太, 腰原伸也, 鶴田健二, 林靖彦, Bertonni Roman「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への光照射で生じるエネルギー輸送現象の観測」第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-19 (口頭発表)
5. G. E. Privault, M. Herve, N. Godin, R. Bertonni, S. Akagi, J. Kubicki, M. Hada, H. Tokoro, S. Ohkoshi, M. Lorenc, E. Collet 「Monitoring small polarons and phase transitions through ultrafast infrared spectroscopy」第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.09.16-19 (口頭発表)
6. G. Privault, M. Hervé, N. Godin, R. Bertonni, S. Akagi, M. Hada, J. Kubicki, H. Tokoro, S. Ohkoshi, M. Lorenc, E. Collet 「Monitoring non-reversible photo-induced phase transitions and small polarons with Infrared streaming spectroscopy」PCOS2024、宮城、2024.11.29

(口頭発表)

7. R. Nishimori, H. Taira, G. Noyama, G. Privault, Y. Arashida, K. Takubo, S. Koshihara, S. Yoshida, M. Hada 「Direct Measurement of Electron Pulse Duration Using Terahertz Streaking Method」PCOS2024、宮城、2024.11.29 (ポスター発表)
8. G. Noyama, T. Gauthier, Y. Arashida, Y. Iwasaki, R. Nagao, Y. Saida, N. Godin, G. Privault, H. Suzuki, Y. Hayashi, S. Ono, R. Bertonni, M. Hada 「Understanding the Electronic Dimensionality of Carbon Nanostructures through Ultrafast Dynamics of Photoexcited Carrier Relaxation」PCOS2024、宮城、2024.11.29 (ポスター発表)
9. 長尾梨代, Privault Gael, 岩崎ゆい, 野山豪大, 嵐田雄介, 鈴木弘朗, 林靖彦, 藤田淳一, 羽田真毅「高コヒーレンスかつ極短パルス時間分解電子線回折装置の開発と性能評価」レーザー学会学術講演会第 45 回年次大会、広島、2025.01.22-23 (ポスター発表)
10. Gael Privault, Marius Hervé, Nicolas Godin, Roman Bertonni, Shintaro Akagi, Masaki Hada, Jacek Kubicki, Hiroko Tokoro, Shin-ichi Ohkoshi, Maciej Lorenc, Eric Collet 「Infrared streaming spectroscopy for the study of small polarons and phase transitions in a Prussian Blue Analogue compound」レーザー学会学術講演会第 45 回年次大会、広島、2025.01.22-23 (口頭発表)
11. 羽田真毅 (代理: Gael Privault) 「Dynamics of van der Waals heterostructures observed with ultrafast optical and electronic probes」レーザー学会学術講演会第 45 回年次大会、広島、2025.01.22-23 (口頭発表)
12. Masaki Hada 「Photoinduced electronic and phononic dynamics in a “one-dimensional” van der Waals heterostructure」第 68 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、愛知、2025.03.03 (招待講演)

(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）
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）

研究員：

Heah Wey Yih（研究員）
佐々木 史雄（非常勤研究員）
Suharman（研究員）

大学院生：

Kun Li（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）
Kariana Kusuma（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D2）
中山 颯大（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）
Nafees Umar Draz（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D1）
青柳 舜也（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M2）
加藤 雅都（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）
蛭田 海斗（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）
Sundas Rani（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M2）
村上 公一（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）
奥村 慎（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M1）
高 泰堯（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）
崔 智健（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・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、生体機能について研究を進めている。本年度は、（１）単分散キラルポリマーマイクロ球体による角度異方的円偏光発光、（２）段階的コアセルベーションと対称的な区画化による π 共役高分子コロイド分子の自発的形成、（３）超高速水分放出のための構造柔軟性と永久多孔性を特徴とするファンデルワールス多孔質結晶、（４）有機液滴発振器の楕円変形と Q 減衰に基づく光ポンピングおよび電氣的にスイッチング可能なマイクロレーザーアレイ、（５）高混和性励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 色素による低閾値球体レーザー、（６）単結晶 CsPbBr_3 による垂直共振器型面発光レーザー (VCSEL)、（７）格子集積型マイクロリングレーザーにおけるラジアルガイドモードと WGM の共存、（８）ガラスにおけるボソンピークと最初の鋭い回折ピークの関係、（９）微小球体共振器内のドナー-アクセプター-ドナー分子からの超高速エネルギー移動誘起レーザー発振、（１０）二光子吸収分光法による分子ポラリトン遷移の選択則の研究、について研究発表を行った。それらの内容を以下に示す。

【 1 】 単分散キラルポリマーマイクロ球体による角度異方的円偏光発光

らせん状の電磁場分布を有する円偏光は、次世代光技術へ向けた新たな光として注目を集めている。とりわけ、指向性の高い円偏光光源は、解像度の高い円偏光ディスプレイ等への応用が期待されている。キラルな発光性材料が放射する円偏光発光 (Circularly polarized luminescence : CPL) を利用した CPL デバイスは、これまで主にコレステリック液晶を用いた薄膜系や球晶液滴系で発展してきた。だが、これらの系では高い左右非対称強度 ($|g_{lum}|$) を有する異方的な CPL 微小光源の実現は困難であった。

我々のグループでは、キラルな側鎖を有する共役高分子 (c-PFBT) による自己組織化微小球体からの異方的な CPL を報告している。球

体内部にはねじれ双極型構造という異方的な超分子らせん集合体が形成しており、赤道方向に選択的に高い $|g_{lum}|$ 値を伴う CPL が放射される。だが、ポリマーの分子量多分散性により得られた不完全なねじれ双極型構造は、極方向への CPL 放射においても高い $|g_{lum}|$ を示し、理想的な構造から予想される異方性と比べて非常に低い値であった。

本研究では、同じ分子骨格を有するキラルポリマー ((*S,S*)-PFBT) をサイズ排除クロマトグラフ装置 (Size exclusion chromatography: SEC) を用いて分取し、分子量分散 (PDI) が狭く分子量が異なる 5 つのポリマーを得た。最適な分取ポリマー球体は、角度依存 CPL 測定において異方性 (r) が 0.95 という限りなく理想に近い指向性を達成した。

5 つの分取ポリマーにおいて液-液相分離プロセスを適用し、自己組織化微小球体を作成した。その結果、球体内部の配向はポリマーの分子量に対して依存性が見られ、平均分子量が 2.3 kg mol^{-1} 以上の材料においてねじれ双極球体が形成した。一方、分子量が 11 kg mol^{-1} の高分子量ポリマー球体のねじれ双極構造は質が低下しており、球体形成における最適な平均分子量があることを見出した。

球体形成に対する分子量依存性から、CPL 特性についても最適な分子量域があると我々は予想した。そこで、分取ポリマーそれぞれについて球体 1 粒子をマイクロマニピュレーション法により金属針の先端に取り付け、CPL 角度依存性を評価した。本研究では新たに異方性因子 ($r = (|g_{lum}^{max}| - |g_{lum}^{min}|) / (|g_{lum}^{max}| + |g_{lum}^{min}|)$) を用い、CPL の指向性について解析を行った。赤道方向への CPL 放射特性については、平均分子量が 7.2 kg mol^{-1} の分取ポリマー球体において、平均で 0.73 の $|g_{lum}|$ 値を伴う非常に左右選択性の高い CPL 放射を実現した。この値は専攻研究の 0.5 を大きく上回り、最高で 0.93 の $|g_{lum}|$ 値を観測した。一方で、平均分子量が 2.3 kg mol^{-1} の球体は平均で 0.95 の r を示し、赤道方向への CPL における $|g_{lum}|$ 値が極方向の約 61 倍という非常に異方的な CPL を達成した。この結果は、球体極方向にらせんがない完全なねじれ双極型配向に由来するもので

あると考えられる。本戦略により、ねじれ双極型配向構造におけるほぼ理想に近い異方性 CPL の達成に成功した。

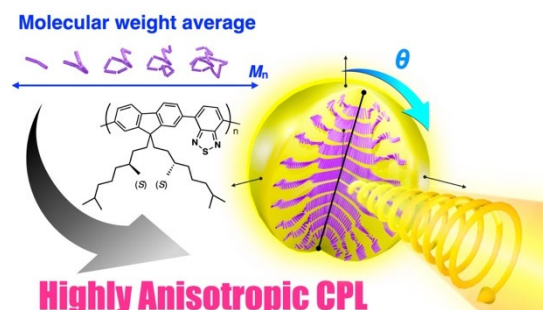


図1 分取キラルポリマー球体による理想的な異方性 CPL 放射。

【 2 】 段階的コアセルベーションと対称的な区画化による π 共役高分子コロイド分子の自発的形成

二酸化炭素やメタンのような多原子分子は、原子の結びつき方によって特定の対称性を持つ分子形状を形成する。このような多原子分子の持つ形や原子配置の異方性を模倣したナノ～マイクロメートルの微粒子は「コロイド分子」と呼ばれ、コロイド分子同士が会合・解離する挙動から実際の分子運動を理解するためのモデルとして利用したり、異なる対称性を持つコロイド分子を敷き詰めて、波長に応じて光を反射したり閉じ込めたりする光デバイスへの応用が期待されている。通常、このような特定の対称性を持つコロイド分子の合成には、あらかじめ重合した球状の微粒子を、さらなる重合により連結したり、テンプレートを用いて整形するなど、複数のステップが必要である。一方、ポリマーの自己組織化を用いて 1 ステップでコロイド分子を作製する試みもなされており、これまでに、ブロックコポリマーのマイクロ相分離 (自己組織化) を用いたコロイド分子の形成が報告されている。しかし、この方法で形成できるコロイド分子の大きさは最大で 100 ナノメートル程度であり、より大きなマイクロメートルサイズのコロイド分子を自己組織化により合成する技術は確立していない。

本研究では、自然界で天然ポリマーがマイクロメートルスケールの液滴を形成する現象に

ヒントを得て、ポリマーが自己組織化するプロセスで液滴を形成する液-液相分離現象に着目した。そこで、発光特性を有する合成ポリマーの自己組織化に液-液相分離プロセスを適用し、多原子分子のような対称性を持ち、多色に光るコロイド分子の形成を試みた。

本研究では、分子骨格が似ていて、それぞれ緑色と赤色の蛍光を示す共役ポリマー**P1**と**P2**を所定の割合で溶解したポリマーブレンド溶液の自己組織化プロセスについて検討した。その結果、**P1**と**P2**からなるマイクロ球体が、多原子分子のような対称性に則ってクラスター化した「共役ポリマーコロイド分子」を形成することを発見した。この自己組織化プロセスでは、初めに**P2**が液-液相分離により液滴を形成した後、**P2**液滴上で**P1**の液滴化と成長が進行し、液滴同士が接合しつつ相分離した液滴クラスターを形成した。この液滴クラスターは、**P1**の液滴が対称な位置に来るように形状を整えながら成長し、その形を保ったまま固体化して共役ポリマーコロイド分子を形成した。この液滴化を介した一連のコロイド分子形成プロセスは、全て、自己組織化が推進力となり進行する。

この方法では、**P1**と**P2**の混合比を変えることで、得られるコロイド分子が持つ対称性の分布が変わることが分かった。例えば、**P1**に対する**P2**の割合が10重量%の場合、二酸化炭素型のダンベル状コロイド分子が95%以上の割合で形成される。一方、**P2**の割合を増やすと、正四面体（メタン型）や正八面体（六フッ化硫黄型）の対称性を持つコロイド分子が形成される。さらに、粒径を詳細に解析した結果、コロイド分子の対称性は、中央に位置する**P2**液滴の粒径に依存していることを見いだした。また、自己組織化における**P1**の分子量依存性を調べた結果、2つのポリマーが同じタイミングで液滴を形成した場合には、形状の整ったポリマーブレンド球体がより多く形成することを確認した。これは、2つのポリマーが異なるタイミングで液滴化することが、液滴同士のクラスターを形成する上で必要なプロセスであることを示している。さらに、さまざまなポリマーの組み合わせについて検討し、ポリマーがコロイ

ド分子を形成するための条件を明らかにした。

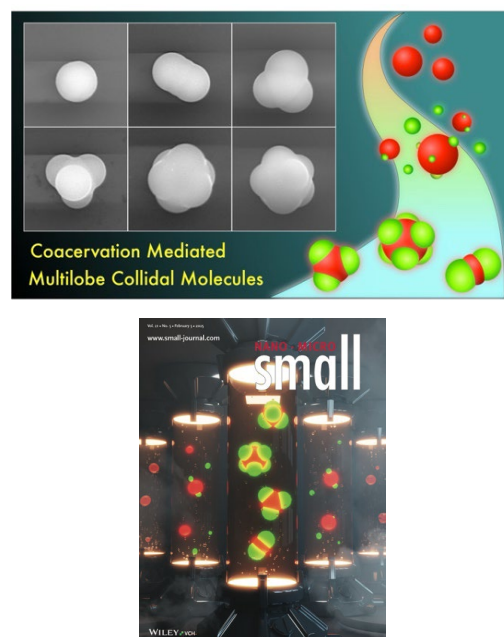


図2 (上) π 共役ポリマーからなるコロイド分子形成の模式図. (下) Small の表紙絵に採択.

【 3 】 超高速水分放出のための構造柔軟性と永久多孔性を特徴とするファンデルワールス多孔質結晶

結晶は硬い、砂糖や塩の結晶からも分かる通りこれは固体においてごく普遍的な性質であるが、近年では一部の結晶においてこの常識を覆えることがわかっている。有機分子を精密に設計し、それらを適切に積み重ねていくことで形成される最先端の結晶は、手で掴んで力を加えることで曲げることもできるし、また結晶の内部で目には見えないほど小さな部位が一斉に変形し、その性質を変化させることもある。しかしながら、柔らかさを実現するためにはいくつかの条件があり、すべての結晶が柔らかくなるわけではなかった。この限界を引き上げることは現在の材料化学における大きな目標の一つである。

本研究では、「弱い多孔質結晶」で柔らかさが発現することを初めて見出した。多孔質結晶とは数Åから数nmほどの微細な穴を持つ結晶であり、その内部に水や排ガスなどの気体分子を取り込むことでガスをきれいにしたり目的

の物質を取り出したりすることができる材料である。このなかでも結晶構造を「弱い結合」によって組み上げているものが、「弱い多孔質結晶」と呼ばれている。例えばファンデルワールス力というごく弱い力によって分子同士が結びつき、穴を形成している結晶が含まれている。

従来、「弱い多孔質結晶」を作成する際にはファンデルワールス力の観点で分子を緻密に設計する必要があり、そこに分子を柔軟にする設計を組み込むことはできなかった。もし無理やり両者を統合しようとする、穴が潰れてしまい、多孔質結晶ではなくなってしまう。本研究では、穴を支える部位に影響がない形で分子が変形することで、柔軟く弱い多孔質結晶を組み上げることに成功した。

この結晶は変形とともに水を急激に吸収・排出する。そのスピードを測定したところ時定数 $490\ \mu\text{s}$ ほどであり、一般的な多孔質結晶に比べて極めて早いことが明らかになった。結晶に光を当てることで水が排出されることに着目し、結晶粉末の上部にプラスチックフィルムを設置した状態で結晶に光を当てたところ、急激に排出された水分によってプラスチックフィルムが曲がること示された。これは光によって遠隔で湿度を調節できることを示している。



図3 弱い多孔質結晶の内部で分子が一斉に変形し、それに伴い水分が排出される現象の模式図。

【4】 有機液滴発振器の楕円変形と Q 減衰に基づく光ポンピングおよび電氣的にスイッチング可能なマイクロレーザーアレイ

テレビやパソコン、スマートフォンなどのディスプレイは絶えず進化しており、画質や鮮明さ、そしてエネルギー効率が日々向上している。ディスプレイの発光方式は、ブラウン管、液晶、有機 EL と移り変わっており、次世代型として期待されているのがレーザーディスプレイである。レーザー光は有機 EL ディスプレイや液晶ディスプレイといった従来の発光デバイスからの光に比べて、単色性・コヒーレンス（波の干渉しやすさ）・指向性（光が広がらず、まっすぐ進む性質）に優れた光であり、ディスプレイとして利用した場合、輝度と色再現度の面で、これまでの原理的な限界を突破することができると考えられている。しかしながら、現在実現されているレーザー光源は、一つひとつが一辺数百 μm から数 mm ほどの大きさを持つ複雑なデバイスであり、通常のディスプレイとして使用するためには、さらに素子を微細化し、高密度かつ大量に敷き詰めることが必要である。

本研究では、優れた耐久性と不揮発性を示すイオン液体である 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate に有機色素を添加した溶液を、インクジェットプリンティング技術によって小さな液滴として超撥液加工を施した基板上に吐出したところ、一般に利用されている液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイの1画素とほぼ同等サイズの、直径 $30\ \mu\text{m}$ ほどの液滴が得られた。この液滴はインクジェットプリンターで作成することができ、高い位置精度で基板上に設置が可能である。40 インチ 8K モニターと同等の解像度で $2\ \text{cm}$ 四方に液滴を敷き詰めることに成功しており、技術的にはより大きな領域にも同等の密度で液滴を設置することができる。一般に、液体デバイスは漏れや蒸発などの問題を抱えるため不安定であるとされているが、今回開発したデバイスは、室温大気下で数ヶ月以上にわたり安定であり、機械的な振動が加わっても液体が漏れることはなかった。

次に、この液滴1滴を透明な電極で挟んだデバイスを作成して外部から光を照射したところ、液滴から赤色のレーザー光（液滴レーザー）が放出されていることが明らかになった。この

状態で液滴に電場を印加すると、液滴が電場に沿って変形し、レーザー光の放出が止まった。この変化は視覚的にも確認でき、今回作成した液滴が、ディスプレイの「ピクセル」として利用できることが示された。一般に、レーザー光を得るためには液滴が球体である必要があり、電場による変形がレーザー光の放出を止めたと考えられる。この仮説を検証し、メカニズムをより詳しく明らかにするため、流体力学計算および電磁気計算を行い、楕円状に変形した液滴の内部における歪んだ光の経路がその原因であることを突き止めた。

さらに、レーザーディスプレイを実現するためには、この液滴（レーザー光源）をより緻密に敷き詰める必要がある。そのプロトタイプとして液滴を 2x3 のアレイ状に配置したレーザーアレイデバイスを作成し、これにおいてもレーザー発光の電氣的なスイッチングに成功した。

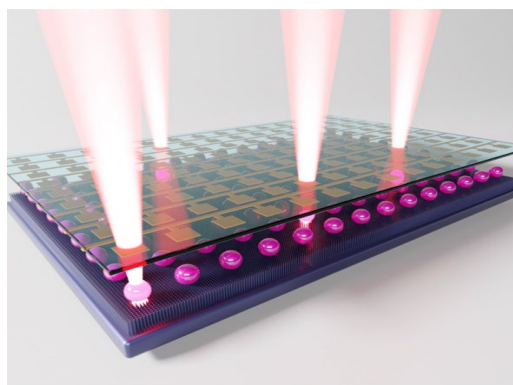


図4 有機液滴発振器の楕円変形と Q 減衰に基づく光ポンピングおよび電氣的にスイッチング可能なマイクロレーザーアレイの模式図。

【 5 】 高混和性励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 色素による低閾値球体レーザー

Whispering Gallely Mode (WGM)共振を利用する微小球体レーザーは、高い Q 値を持つこと、さらに、有機材料分野において自己組織化による簡便なプロセスで高品質のレーザーデバイスを作成できるなどの利点がある。色素ドーブ系、低閾値でのレーザー発振を実現するために、レーザー色素の濃度をあげ利得を稼ぐことは、一見有効な手段に見える。しかし、濃度上昇に

伴う自己吸収ロスが増大、ホスト材料への混和性などの問題から、一般的な有機色素のドーブ臨海濃度は 10 wt%程度にとどまる。

本研究では、高混和性の励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)色素を用いることでホスト材料である PMMA に対し、50 wt%以上ドーブした球体レーザーを作成することに成功し、さらに色素濃度上昇に伴う閾値の大幅な減少を実証した。

ESIPT 分子は基底状態から励起状態に遷移するときに分子内のプロトンが移動することで、両者で異なる電子状態をとり、4 順位系での発光過程を示す。このような ESIPT 色素は大きなストークスシフトを持つことから吸収と発光バンドに重なりがなく、自己吸収によるロスを見逃すことができることが知られている。さらに、先行研究において、一般的な ESIPT 色素である 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) 骨格にヘキシニル基を導入することによって高い量子収率と、液晶に対しての高い混和性を示すことが報告されている。

本研究ではこの HBT 誘導体と、同様の分子設計戦略でヘキシニル基に加え tert-Pentyl 基を導入した 2-(2-hydroxyphenyl)oxazole (HBO) 誘導体を新規合成した。2 種類の色素をホスト材料である PMMA に 5–50 wt%ドーブし、ミニエマルジョン法にて微小球体を作成した。色素 50 wt%までドーブしても球体が形成し、本色素の高い混和性が示された。しかし高濃度領域では結晶の析出や、球体表面の平滑度の低下が確認された。続いて、単一球体からの発光スペクトルを測定したところ、WGM 共振を示す周期的なピークが確認された。共振器の光閉じ込め効率の指標となる Q 値を各濃度について測定したところ、30 wt%までは一定の値を示したが、それよりも高い濃度では、球体クオリティの低下に伴う Q 値の低下が確認された。

次に、フェムト秒レーザーによる強励起によって低閾値（数十 μJcm^{-2} 程度）でのレーザー発振を確認した。さらに、色素濃度とレーザー発振閾値の関係を調査するために複数サンプルにわたって測定を行ったところ、HBT、HBO 誘導体ともに色素濃度上昇に伴いレーザー閾値の大幅な減少が確認された。特に、HBT 誘

導体においては最大で 70 分の 1 にまで閾値が低下した。これはドーパ濃度を上げて自己吸収の影響がない ESIPT 系であり、濃度を上げてでもホスト材料と混和状態を保持できるという特徴を持った本色素によって、大きくゲインを稼ぐことができた結果であると考察される。

レーザー色素開発において、今までは高い量子収率が重視されてきたが、本研究の成果は、自己吸収ロス軽減と、ホスト材料に対する高いドーパ臨海濃度という、新たな分子設計戦略を提案するものである。

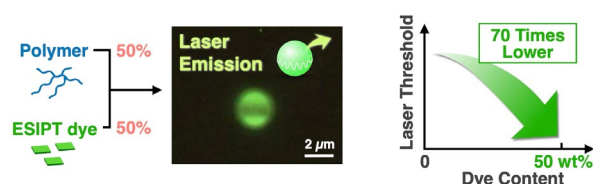


図5 高混和性 ESIPT 色素による球体レーザーと色素濃度上昇に伴う閾値の大幅な減少。

【 6 】単結晶 CsPbBr₃ による垂直共振器型面発光レーザー(VCSEL)

垂直共振器面発光レーザー (VCSEL) は、半導体レーザーの一種として光通信やセンシングなど幅広い分野で応用が期待されている。光が垂直方向に往復する共振腔構造によって、通常のエッジ発光型レーザーより低閾値を実現しやすく、ビームプロファイルが良好なうえ、多数個をアレイ状に集積化しやすいという特長がある。

また、近年ペロフスカイト材料は、高いキャリア移動度、光吸収効率などの点から、既存の半導体材料に置き換わる新材料として、太陽電池やレーザーデバイスなどへの応用研究が進められている。ペロフスカイト材料を用いた VCSEL は主に量子ドットを用いたものが報告されているが、バルク欠陥が少なく、高い結晶性を有するマイクロスケールの単結晶ペロフスカイトを用いることで更なる高性能化が期待できる。

本研究では CsPbBr₃ のマイクロスケール単結晶を用いて VCSEL を作成し、光励起によりそのレーザー発振を実証した。さらにストリークカメラを用いた時間分解フォトルミネセン

ス (TRPL) 測定により、励起子ダイナミクスを評価した。

液相再結晶法を用い、Distributed Bragg Reflector (DBR) 基板上に板状の CsPbBr₃ 単結晶を直接成長させた。その後、作製した単結晶を DBR で挟むことで垂直共振器構造を形成した。作成した VCSEL を 400 nm のフェムト秒レーザーで励起した結果、約 5 μJcm⁻² という低い励起しきい値で 542 nm の単一モード発振が観測された。さらに、レーザー発振ピークの線幅から算出した品質係数 (Q 値) は 2893 と非常に高い値が得られた。

さらに、TRPL 測定によるキャリアダイナミクスの測定では、刺激放出の寿命がピコ秒スケール (約 8- 9 ps) であることが判明した。また、ピーク波長が時間とともに赤方変移するダウンチャープ現象も観測され、高キャリア密度下における誘起放出の実態が明らかになった。また、レート方程式による解析からは、単結晶の結晶性の高さによって材料内部の散乱損失が減少し、大きな利得が得られることが示唆されている。

このような無機ペロブスカイト単結晶を用いた VCSEL は、安定性と高性能を両立するレーザー素子として極めて有望であるといえる。今後は、ボース・アインシュタイン凝縮 (エキシトンポラリトン系) や超短パルスレーザーへの応用など、多岐にわたる分野での展開が期待される。

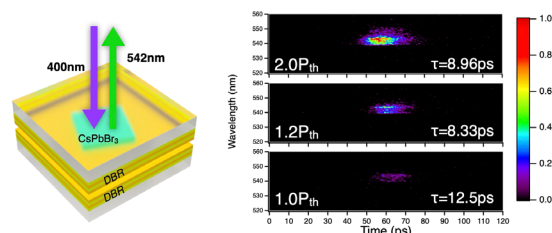


図6 (左) 単結晶 CsPbBr₃ による VCSEL の模式図。 (右) TRPL 測定によるキャリアダイナミクス。

【 7 】格子集積型マイクロリングレーザーにおけるラジアルガイドモードと WGM の共存

リング型微小光共振器は、光周波数コム、集積低しきい値レーザー、非線形光学、光信号処

理、高感度センシングなど適応範囲が広く、光集積回路の要の技術であるが、基本的にリング中を周回するウィスパリングギャラリーモード(WGMs, whispering-gallery modes)という伝搬経路(伝搬モード)に基づく。本研究では、レーザー活性層を光導波路のクラッド領域に導入したアクティブクラッドを用いることで、通常増幅が難しいベッセルガウシアンモード(動径方向の伝搬経路)での効率的なレーザー発振に成功し、WGMs との同時レーザー発振にも成功した。将来的に、この両伝搬モードの相互作用を追求することで、汎用的なリング共振器のみで非回折ビームやトポロジカルビームなど高度なビーム生成やビーム変換につながる大きな進展である。

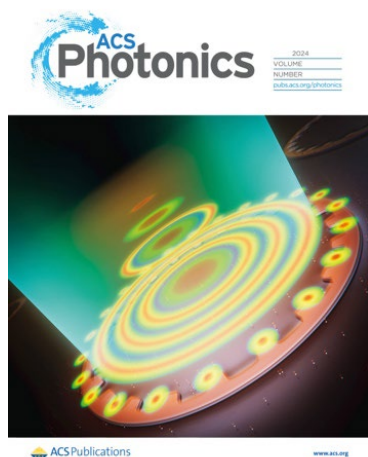


図7 リング共振器によるウィスパリングモードとラディアルモードのカップリングの模式図 (ACS Photonics の表紙絵に採択)。

【 8 】 ガラスにおけるボソンピークと最初の鋭い回折ピークの関係

ガラスは液体のように不規則な構造を持っていますが、規則性が完全に失われているわけではなく、わずかに擬周期的な構造が潜んでいます。このような「見えない秩序(擬周期的構造)」は、X線や中性子線を用いた実験において「第一尖鋭回折ピーク (First Sharp Diffraction Peak, FSDP)」として観測されます。これは、ガラス内部の原子配置にサブナノメートル程度の中距離スケールの周期構造が存在することを示唆しています。

一方、ガラスの特性の一つに、テラヘルツ (THz、周波数 $1\text{THz}=10^{12}\text{Hz}$ 前後) 帯域で観測される特徴的な原子の集団振動現象である「ボゾンピーク (Boson Peak, BP)」があります。BP は、ガラスの低熱伝導性や微視的な塑性変形だけでなく、テラヘルツ光の透過特性にも影響を与えます。例えば、携帯電話やラジオなどの電波が窓ガラスを透過できるのは、その周波数がBPの周波数以下の領域だからです。一方、ポスト5G (6G・7G) では、高速通信のためにTHz帯 (0.1THz~10THz) の利用が検討されていますが、多くのガラス材料では1THz付近から吸収が急増するため、通信への影響が懸念されています。特に、窓ガラスは1THzを超えると吸収が非常に強くなることから、THz光の遮蔽材としても利用されることもあるほどです。このように、BPのメカニズムを理解し、その制御方法を探ることは、次世代の通信技術の実現に向けても重要な課題となっています。

しかしながら、BPの発生メカニズムには未解明な部分が多く、FSDPとの関係も明確ではありませんでした。そこで本研究では、ガラス内部のどのような構造がBPの振動を生み出しているのかを、特に周期的な構造であるFSDPに着目して調べました。

この解析には、ガラスの弾性のばらつきを考慮する「不均一弾性体理論 (Heterogeneous Elasticity Theory)」と、これを数値的に扱うための「コヒーレントポテンシャル近似 (Coherent Potential Approximation, CPA)」という手法を用いました。これにより、ガラス内部で振動がどのように伝わるのかをモデル化し、BPの振動特性を決定する要因を明らかにしました。

本研究では、代表的なガラスであるシリカガラス (二酸化ケイ素、 SiO_2) とグリセロール (Glycerol、 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) について、BPを定量的に解析しました。その結果、両ガラスに共通して、BPの発生には、「弾性不均一性の空間相関長」と「弾性率の変動の大きさ」という2つの因子が重要であることが分かりました。すなわち、ガラスの内部では、硬い領域と柔らかい領域が混在しています。この弾性のばらつきが、どの程度のスケールで変化しているか(空間相関

長)が、BPの周波数を決める鍵であり、FSDPがナノメートルスケールの空間相関長と深く関係していることが分かりました(図8)。また、ガラス内部の硬さのばらつき(弾性不均一性の大きさ)が、BPの強度や周波数に影響を与えます。

この関係を詳しく調べるため、シリカガラスやグリセロールの他にも、さまざまなガラスを解析したところ、理論が予測する「最小の弾性不均一性のスケール」と、FSDPで観測される擬周期的な構造のスケールがほぼ一致することが分かりました。さらに、どの物質でも、両者のスケールはほぼ同じ大きさであることが確認されました。

つまり、「理論が予測する弾性のばらつきの最小サイズ」と「実験で観測されるFSDPの周期サイズ」が密接に関係しており、FSDPが弾性不均一性の空間相関長の起源となっている可能性があることを示唆する結果となりました。

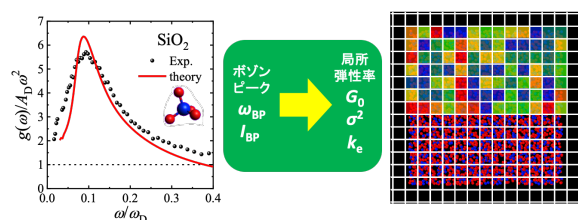


図8 ボゾンピークのスペクトルとシミュレーションの模式図。

【 9 】 微小球体共振器内のドナー-アクセプター-ドナー分子からの超高速エネルギー移動誘起レーザー発振

ドナー・アクセプター系の分子内励起エネルギー移動(IET)ダイナミクスと分子剛性は、有機利得媒体の発光効率を制御することで知られている。本研究では、炭素架橋オリゴ(パラフェニレンビニレン)(COPV)を特徴とする新規分子COPV2-3-2を報告する。この構造では、COPV2およびCOPV3がそれぞれ光吸収性ドナーおよび発光性アクセプターモノマーユニットとして機能し、2つの同一のエネルギードナーが剛直な直交ブリッジを介して共

平面に配置されたアクセプターに接続されている。ドナー-ブリッジ-アクセプター-ブリッジ-ドナー(D-B-A-B-D)分子の合理的な設計は、IETの精密な制御を保証し、アクセプター発光帯域での効率的な発光のための4準位エネルギーシステムを可能にする。フェムト秒過渡吸収分光法を用いた時間分解研究により、COPV2-3-2が 2.27 ps^{-1} の超高速速度定数でほぼ単一な分子内エネルギー移動を示すことが明らかになった。さらに、一重項-一重項消滅(SSA)も $115\text{ }\mu\text{J cm}^{-2}$ のポンプフルエンスで観測され、これはポピュレーション反転を妨げる可能性がある。SSAのしきい値以下に発振しきい値を抑制するために、COPV2-3-2をポリスチレンマトリックスにドープし、高Qファクターの微小球共振器を作製した。この微小共振器は、平均的に低い発振しきい値($\sim 104\text{ }\mu\text{J cm}^{-2}$)、高いQファクター(~ 1180)、優れた光安定性半減期(~ 105 ポンプパルス)を持つウィスパーリング・ギャラリー・モード(WGM)発振を示し、COPV2-3-2が先端フォトンクス応用のための高い光利得材料である可能性を示した。

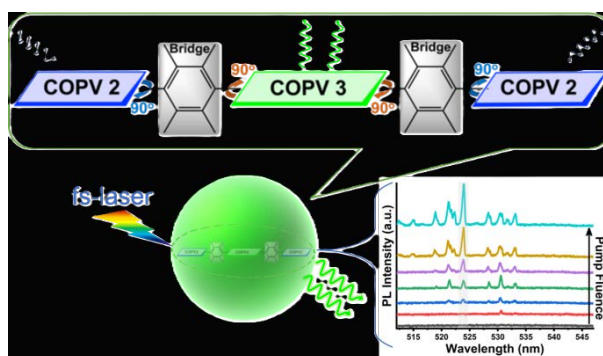


図9 ドナー-アクセプター-ドナー連結分子を添加したポリマーマイクロ球体内部における超高速エネルギー移動を介したレーザー発振の模式図。

【 10 】 二光子吸収分光法による分子ポラリトン遷移の選択則の研究

光と物質の強結合は、分子の物理的・化学的特性を操作する新しい方法を提供する。このような結合系における光と物質のハイブ

リッド状態（ポラリトニック状態）の本質的な性質の研究は、分子科学と光科学の両方において非常に重要である。ここでは励起子-ポラリトンの選択則を探索する。

対称性に関する励起子ポラリトンの選択則を探る。過渡一光子吸収（1PA）と二光子吸収（2PA）を用いることで、励起子ポラリトンの選択則を明らかにした。低ポラリトン状態への遷移の選択則が、1PA 励起と 2PA 励起で異なることを発見した。1PA 励起と 2PA 励起は、強く結合した剛体と対称的な J 会合体では異なる一方、対称性の低い柔らかい分子では、この選択則は崩れる。また 2PA における 0-delay 過渡スペクトルは、1PA 条件下とは異なることがあり、これは異なる励起状態の共存が明らかになった。このように、ポラリトン状態への遷移と励起状態多様体の選択則は、これまで想像されていたよりも複雑である。このような研究は、光と分子の強い相互作用の理解を深めるのに役立つと期待できる。

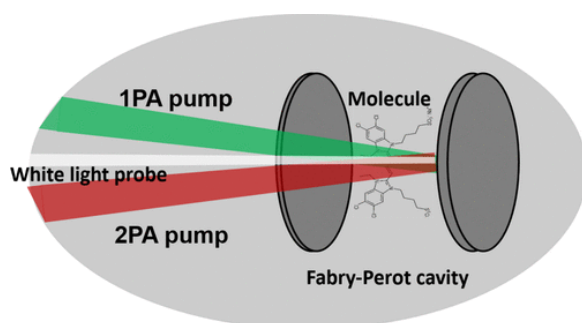


図 10 二光子吸収分光法による分子ポラリトン遷移の選択則の模式図。

<論文>

1. Kuidong Wang, Weijian Tao, Kalaivanan Nagarajan, Soh Kushida, Kulangara Sandeep, Cyriaque Genet, and Thomas W. Ebbesen “Study of the Selection Rules of Molecular Polaritonic Transitions by Two-Photon Absorption Spectroscopy” *J. Phys. Chem. C* 2024, **128**, 10534–10541.
2. Vishal Kumar*, Soh Kushida, Takeru Inoue, Keisuke Iwata, Hiroshi Yamagishi, Hayato Tsuji*, Yohei Yamamoto* “Ultrafast Energy Transfer Induced Lasing from a Coplanar Donor-Acceptor-Donor Molecule in a Microspherical Cavity” *Adv. Funct. Mater.* 2025, 2502545.
3. Jinghan Chen, Abdul Nasir, Adrian Abazi, Alexander Eich, Harunobu Takeda, Yuya Mikami Naoya Tate, Yuji Oki, Yohei Yamamoto, Carsten Schuck, Hiroaki Yoshioka* “Coexistence of the Radial Guided-Mode and WGM in Azimuthal-Grating-Integrated Microring Lasers” *ACS Photon.* 2024, **11**, 5110–5117.
4. Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi,* Osamu Oki, Soh Kushida, Junhui Chen, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Wijkak Yospanya, Reiko Oda, Yohei Yamamoto* “Near-unity angular anisotropy of circularly polarized luminescence from microspheres of monodispersed chiral conjugated polymer” *Chem. Commun.* 2024, **60**, 7634–7637.
5. Kentaro Maejima, Heishun Zen, Hiroyasu Sato, Eiji Nishibori, Tomoya Enjou, Youhei Takeda, Satoshi Minakata, Eri Hisamura, Ken Albrecht, Yuka Ikemoto, M. Carmen Ruiz Delgado, Yohei Yamamoto,* Hiroshi Yamagishi* “A van der Waals porous crystal featuring conformational flexibility and permanent porosity for ultrafast water release” *Commun. Chem.* 2024, **7**, 282/1–9.
6. Dan Kyotani, Soo Han Oh, Suguru Kitani, Yasuhiro Fujii, Hiroyuki Hijiya, Hideyuki Mizuno, Shinji Kohara, Akitoshi Koreeda, Hitoshi Kawaji, Seiji Kojima, Yohei Yamamoto, Tatsuya Mori “Relationship between boson peak and first sharp diffraction peak in glasses” *Sci. Rep.* 2025, **15**, 9617.
7. Shunya Aoyagi, Zhan Su, Gouen Weng, Shoujie Ye, Fuyi Cao, Cong Wang, Xiaobo Hu, Yohei Yamamoto, Shaoqiang Chen “Single-crystal CsPbBr₃ based Vertical Cavity Surface Emitting Laser” *Opt. Lett.* 2025, **50**, 702–705.
8. Shunya Aoyagi, Yoshiya Omori, Tsukasa Kawamura, Tsuneaki Sakurai,* Masaki Shimizu, Kenichi Yamashita, Yuki Nagai, Yoichi Kobayashi, Yohei Yamamoto,* Hiroshi Yamagishi* “High gain, low loss, and low-threshold spherical organic laser based on highly miscible excited-state intramolecular proton transfer dyes” *Chem. Commun.* 2025, **61**, 5589–5592.

9. Masato Kato, Junnosuke Miyagawa, Shun-ichiro Noguchi, Naoki Takada, Soumei Baba, Satoshi Someya, Ankit Kumar Singh, Jer-Shing Huang, Yohei Yamamoto, Hiroshi Yamagishi* “Optically pumped and electrically switchable microlaser array based on elliptic deformation and Q-attenuation of organic droplet oscillators” *Adv. Mater.* 2025, **37**, 2413793.
10. Osamu Oki,* Shunichiro Noguchi, Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Yohei Yamamoto* “Spontaneous Formation of π -Conjugated Polymeric Colloidal Molecules through Stepwise Coacervation and Symmetric Compartmentalization” *Small* 2025, **21**, 2404934.

<総説・解説>

1. Hiroshi Yamagishi* “Supramolecular methodologies for the assembly of optical microresonators from functional organic materials” *Polym. J.* 2024, **56**, 887–894.
2. Yohei Yamamoto*, Wey Yih Heah, Kentaro Tashiro* “Functional oligo- and polypeptide assemblies for photochemical, optical and electronic applications” *Mater. Horiz.* 2024, **11**, 3203-3212.
3. 山本 洋平「人を巻き込むための情報発信」
「金属」(2024.10) アグネ技術センター
4. ウェイ イー ヒア、山本 洋平「ポリマーマイクロ球体およびゲル光共振器による湿度・ガスセンシング」「ゲル化・増粘剤の使い方とゲルの活用事例」第11章 ゲルを活用したアクチュエータ、導電性材料、センサの開発 第3節 技術情報協会 pp443- 450. (2025.1)
5. 櫛田創、山本 洋平「電気伝導度と応答速度を両立するゲル状電気化学トランジスタ」「ゲル化・増粘剤の使い方とゲルの活用事例」第7章 電子材料、電池材料向けのゲルの開発 第4節 技術情報協会 pp297-304. (2025.1)

<学会発表>

国際会議

1. Yohei Yamamoto, Osamu Oki, Sota Nakayama, Hiroshi

Yamagishi “Whispering gallery mode resonance from self-assembled microspheres with twisted bipolar topology” OPTICS & PHOTONICS International Congress 2024, OMC2024 パシフィコ横浜 2024.4.22-26

2. Reo Ohkura, Takaya Inukai, Shun Takahashi, Hitoshi Mizuno, Yohei Yamamoto, Kenichi Yamashita “Rashba-Dresselhaus spin-orbit coupling in an organic crystal microcavity” The 11th International Conference on Molecular Electronics & Bioelectronics (M&BE11) Shimane, Japan 2024.6.19-21
3. Shunya Aoyagi, Zhan Su, Shaoqiang Chen, Yohei Yamamoto “High-quality single-mode VCSELs with CsPbBr₃ platelet microcrystal” The 26th International Conference on Science and Technology of Synthetic Electronic Materials (ICSM 2024) Dresden, Germany 2024.6.23-27
4. Sota Nakayama, Osamu Oki, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Enhancement of circularly polarized luminescence and its angular anisotropy from chiral polymeric microspheres” The 26th International Conference on Science and Technology of Synthetic Electronic Materials (ICSM 2024) Dresden ,Germany 2024.6.23-27
5. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Advanced Optical and Laser Applications” (invited) The 26th International Conference on Science and Technology of Synthetic Electronic Materials (ICSM 2024) Dresden Germany 2024.6.23-27
6. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Advanced Optical and Laser Applications” (invited) Seminar in University of Grunoble Alp Grenoble 2024.7.1
7. Yohei Yamamoto “Introduction of Materials Innovation Program and Advanced Researches on Materials Science” IIT Bombay - University of Tsukuba, Joint Institute Networking Workshop 筑波大学, Online 2024.9.30
8. Sundas Rani “Chiral Gels of Polymer for the Fabrication of Organic Electrochemical Transistors” (Poster) Tsukuba Global Science Week (TGSW2024)

- SACSEM 10th Symposium 筑波大学 2024.10.2-4
9. Shunya Aoyagi “Highly dopable Excited-State Intramolecular Proton Transfer molecule-based microsphere WGM laser” (Poster) Tsukuba Global Science Week (TGSW2024) SACSEM 10th Symposium 筑波大学 2024.10.2-4
 10. Kariana Kusuma Dewi “Highly dopable Excited-State Intramolecular Proton Transfer molecule-based microsphere WGM laser” (Poster) Tsukuba Global Science Week (TGSW2024) SACSEM 10th Symposium 筑波大学 2024.10.2-4
 11. Makoto Okumura “Controlling the Rotational Behavior of Chiral Polymer Spheres with Optical Tweezers” (Poster) Tsukuba Global Science Week (TGSW2024) SACSEM 10th Symposium 筑波大学 2024.10.2-4
 12. Masato Kato “Electrically Switchable Organic Droplet Lasers for Laser Display” (Poster) Tsukuba Global Science Week (TGSW2024) SACSEM 10th Symposium 筑波大学 2024.10.2-4
 13. Sota Nakayama “Chiral Gels of Polymer for the Fabrication of Organic Electrochemical Transistors” (English Oral) Tsukuba Global Science Week (TGSW2024) SACSEM 10th Symposium 筑波大学 2024.10.2-4
 14. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Microemitters for Advanced Optical and Laser Applications” (Invited) 中興大学_合同シンポジウム (台中) 2024.10.24
 15. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design for Organic/Polymeric Micro Photoemitters and Lasers” (Invited) ICEAN 2024, Newcastle, Australia, 2024.11.4-8
 16. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Optical and Laser Applications” (Invited) 台湾国立清華大学セミナー 国立清華大学、新竹 2024.12.17
 17. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Optical and Laser Applications” (Invited) UCSD-NTCU symposium 中興大学、台中 2024.12.18
 18. Yohei Yamamoto “Synchronous assembly of chiral skeletal single-crystalline microvessels” Japan-France Workshop on Photo-Electro-Responsive Molecules and Materials (Univ. Paris Saclay) 2025.3-17-19
 19. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Optical and Laser Applications” (Keynote) ICAFM 2025 Kathmandu, Nepal 2025.27-29
- 国内会議
1. 山本 洋平「自己組織化で作る新しい有機光材料」大阪大学理学同窓会講演会 大阪大学豊中キャンパス 2024. 5. 3
 2. Yohei Yamamoto “Molecular self-assembly for creation of new organic photo-functional materials” National Technology Day 2024 celebrated by Embassy of India in Japan インド大使館、九段南 2024.5.13
 3. 田中 結葵, Wey Yih Heah, 山岸 洋, 山本 洋平「天然ポリマーマイクロ球体の形成と応用」(ポスター) CREST 合同セミナー 九州大学伊都キャンパス 2024. 5. 13
 4. 村上公一、櫛田創、山本洋平「天然ポリマーマイクロ球体の形成と応用」(ポスター) CREST 合同セミナー 九州大学伊都キャンパス 2024.5.13
 5. 青柳舜也、Zhan Su、山本洋平、Shaoqiang Chen 「キラル分子の光カー効果分光応答」(ポスター) CREST 合同セミナー 九州大学伊都キャンパス 2024.5.13
 6. Hsin-Yen Liao, Wey Yih Heah, Suharman, Hiroshi Yamagishi, and Yohei Yamamoto “Hyaluronic acid microresonators for memorable humidity sensing” (ポスター) CREST 合同セミナー 九州大学伊都キャンパス 2024.5.13
 7. 中山颯大、山岸洋、大木理、櫛田創、Junhui Chen、桑原純平、神原貴樹、Wijak Yospanya、小田玲子、山本洋平「単分散キラルポリマーマイクロ球体による角度異方的円偏光発光」(ポスター) CREST 合同セミナー 九州大学伊都キャンパス 2024.5.13
 8. 山本洋平、中山颯大、山岸洋、大木理、櫛田創「キラルπ 共役ポリマーメタ球体からの未踏光機能」(ポスター) CREST 合同セミナー 九州大学伊都キャンパス 2024.5.13
 9. 櫛田創 「光-物質強結合における液体ダイナミク

- ス」(口頭) CREST 合同セミナー 九州大学伊都キャンパス 2024.5.13
10. 山本 洋平 「有機・高分子マイクロ構造体の精密設計と光・レーザー機能発現」(招待講演) 第45回光化学若手の会 伊豆山研修センター 2024.6.14-16
 11. 山本 洋平 「 π 共役および生体高分子マイクロ構造体の形成と光機能・バイオ応用」(招待講演) 第70回高分子学会茨城地区講演会 NIMS 並木エリア 2024.6.21
 12. 山本 洋平 「次世代有機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」(招待講演) 第102回 高分子若手研究会 関西 神戸セミナーハウス 2024.7.6-7
 13. 村上公一、櫛田創、山本洋平 「キラル分子のポンプ光角度依存カー効果分光応答」(Poster) 第73回 高分子討論会 新潟大学五十嵐キャンパス 2024.9.25-27
 14. 奥村慎、櫛田創、山本洋平、柚山健一 「光ピンセットによるキラルポリマー球体の回転制御」(Poster) 高分子討論会 新潟大学五十嵐キャンパス 2024.9.25-27
 15. Sundas Rani , Soh Kushida, Yohei Yamamoto “Synthesis of Chiral Polymer and their Gels for the Fabrication of OrganicElectrochemical Transistors” (Poster) 高分子討論会 新潟大学五十嵐キャンパス 2024.9.25-27
 16. Kun Li , Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Circularly Polarized Micro-lasing from a Microsphere of solid or liquid” (Poster) 高分子討論会 新潟大学五十嵐キャンパス 2024.9.25-27
 17. Hsin-yen Liao, Wey-Yih Heah, Hiroshi, Yamagishi, Yohei Yamamoto “Hyaluronic Acid Microresonators for Memorable Humidity Sensing” (English Oral) 高分子討論会 新潟大学五十嵐キャンパス 2024.9.25-27
 18. Vishal Kumar, Soh Kushida, Takeru Inoue, Hayato Tsuji, Hiroshi, Yamagishi, Yohei Yamamoto “Orthogonal Bridging for Efficient FRET-Based Lasing in a Coplanar D-A-DMolecular Systems” (English Oral) 高分子討論会 新潟大学五十嵐キャンパス 2024.9.25-27
 19. Kariana Kusuma Dewi , Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Monodispersed Organic Microcavities from Inkjet Printer as Biological Optical Probes” (English Oral) 高分子討論会 新潟大学五十嵐キャンパス 2024.9.25-27
 20. 山本 洋平 「キラル π 共役有機分子およびポリマーの自己組織化と未踏光機能創出」(特別講演) 高分子討論会 新潟大学五十嵐キャンパス 2024.9.25-27
 21. 酒井 隼斗、中山 颯大、山岸 洋、櫛田 創、山本 洋平 「キラルな π 共役ポリマーブレンドによるパッチ粒子」(ポスター) レーザー学会第579回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
 22. 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」(ポスター) レーザー学会第579回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
 23. 奥村 慎、櫛田 創、柚山 健一、山本 洋平 「光ピンセットによるキラルポリマー球体の回転制御」(ポスター) レーザー学会第579回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
 24. 牧原 慎吾、山岸 洋、山本 洋平 「自立微小液滴の電場応答変形による光線制御デバイスの開発」(ポスター) レーザー学会第579回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
 25. 辻本 智行、山岸 洋、山本 洋平 「光指紋と抗原抗体反応によるタンパク質の検出・同定」(ポスター) レーザー学会第579回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
 26. 田中 結葵, HEAH WEY YIH, 山岸 洋, 山本 洋平 “Surface charge modification of protein microsphere for cell scaffolding” (ポスター) レーザー学会第579回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
 27. 井上 由崇、櫛田 創、山本 洋平 「常磁性分子の光ダイナミクス」(ポスター) レーザー学会第579回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30

28. Kun Li, Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “RGB Circularly Polarized Luminescence from Chiral Solid Microspheres of Liquid Crystal” (ポスター) レーザー学会第 579 回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
29. Gao Qinyao, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Nanoporous Optical Microresonators toward a highly sensitive chemical sensor under water” (ポスター) レーザー学会第 579 回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
30. 加藤 雅都, 宮川 順乃介, 野口 俊一郎, 高田 尚樹, 馬場 宗明, 染谷 聡, Ankit Kumar Singh, Jer-Shing Huang, 山本 洋平, 山岸 洋 「有機液滴レーザーの電氣的スイッチング及びレーザーアレイデバイスの作製」(ポスター) レーザー学会第 579 回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
31. 青柳舜也, 山岸洋, 櫻井庸明, 山本洋平 「高濃度ドープ可能な ESIPT 分子による WGM 共振器レーザー」(口頭) レーザー学会第 579 回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
32. 中山 颯大、山岸 洋、大木 理、櫛田 創、Junhui Chen、桑原 純平、神原 貴樹、Wijak Yospanya、小田 玲子、山本 洋平 「単分散キラルポリマーマイクロ球体による角度異方的円偏光発光」(口頭) レーザー学会第 579 回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
33. 山本 洋平、大木 理、野口 俊一郎、山岸 洋 「自己組織化コロイド分子の形成と光機能」(口頭) レーザー学会第 579 回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 関西セミナーハウス、京都 2024.11.29-30
34. 牧原 慎吾、山岸 洋、山本洋平 「電場応答自立微小液滴を用いた光線制御デバイスの開発」(ポスター) 応用物理学会春季学術講演会 東京理科大学野田キャンパス 2025.3.15
35. 村上 公一、櫛田 創、山本 洋平 「キラル分子のポンプ光角度依存カー効果」(口頭) 応用物理学会春季学術講演会 東京理科大学野田キャンパス 2025.3.15
36. 青柳舜也、山岸洋、櫻井庸明、山本洋平 「高混和性励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 色素による低閾値球体レーザー」(口頭) 応用物理学会春季学術講演会 東京理科大学野田キャンパス 2025.3.15
37. 加藤 雅都, 宮川 順乃介, 野口 俊一郎, 高田 尚樹, 馬場 宗明, 染矢 聡, Jer-Shing Huang, Ankit Kumar Singh, 山本 洋平, 山岸 洋 「電氣的にスイッチング可能な有機液滴レーザーの開発とレーザーアレイデバイスの作製」(口頭) 応用物理学会春季学術講演会 東京理科大学野田キャンパス 2025.3.15
38. 奥村慎、櫛田創、柚山健一、山本洋平 「光ピンセットによるキラルポリマー球体の光誘起配向と回転」(口頭) 応用物理学会春季学術講演会 東京理科大学野田キャンパス 2025.3.15
39. 山本洋平 「生体ポリマーマイクロ球体による感度光センシングとバイオ応用」(招待講演) 応用物理学会春季学術講演会 東京理科大学野田キャンパス 2025. 3. 15

基礎融合グループ部門

教員：

桑原純平（数理物質系・物質工学域・准教授）

大学院生：

单元戎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

神澤昆豊（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

盛哲（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

熊天雅（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション・M2）

胡紫薇（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション・M2）

顧哲晟（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

尾根田龍吾（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

李伟琪（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション・M1）

桑原純平

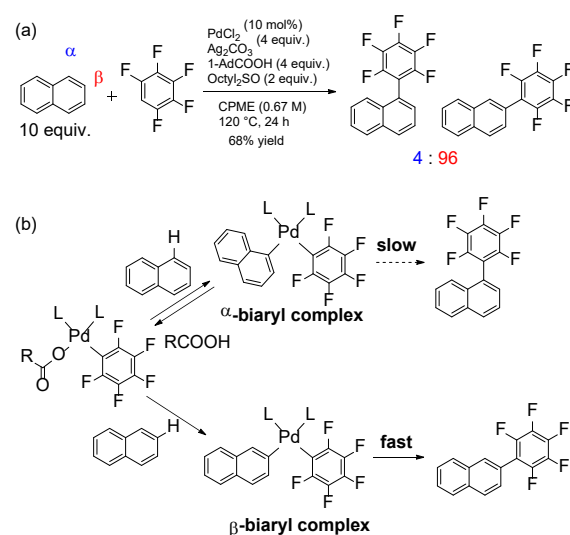
＜研究成果＞

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。本年度は、これまでに開発してきた反応の機構解明と適応範囲拡大、 π 共役分子の精密合成、含窒素多環芳香族化合物の合成等に関する研究を推進した。

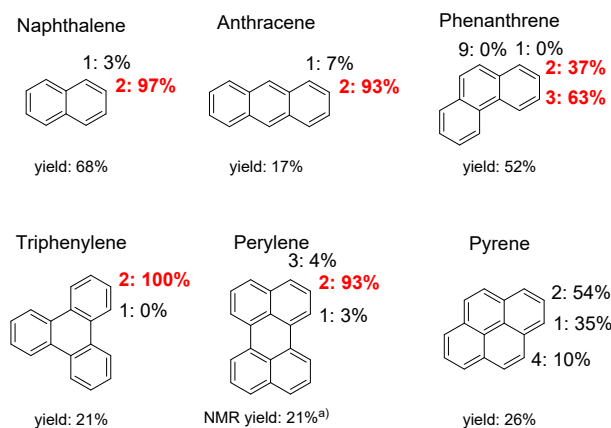
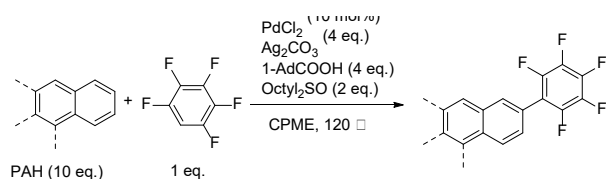
【 1 】位置選択的な C-H/C-H クロスカップリング反応の機構解明と適応範囲拡大

2 つの C-H 結合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) 反応では、双方の反応点が C-H 結合であるため、望まないホモカップリング反応を抑制する必要がある。さらに、複数の C-H 結合を有する基質を用いる場合には、高い反応位置選択性が求められる。これまでに、ナフタレンなどの多環芳香族化合物とフルオロベンゼン類の CDC 反応において、ホモカップリング反応の抑制と、高い位置選択性を達成してきた (式 1a)。興味

深いことにこの反応は、反応性が高いナフタレンの α 位ではなく、 β 位で選択的に進行する。この選択性が発現する理由を明らかにするために、中間体となる Pd 錯体の単離と反応性の調査を行った。その結果、Pd は α 位および β 位の C-H 結合の双方を切断しているが、後続の C-C 結合形成 (還元的脱離) が α 位では非常に遅く、立体障害の小さな β 位では速やかに進行することが明らかになった (式 1b)。C-H 結合の切断が可逆な反応であることから、最終的には β 位での反応が優先するという機構が明らかになった。一般的に C-H 結合の直接官能基化反応は、金属触媒がどの C-H 結合を切断するかが選択性を決めるが、この事例では後続の還元的脱離が選択性を決定する珍しい機構であった。さらに、これまで立体障害と還元的脱離の関係については詳細な検討が行われてこなかったが、本研究を通して立体障害の効果が明確になり、触媒化学の分野に対して基礎的な知見を提供することができた。また、ピレンを除く多くの基質において類似の位置選択性が発現することを明らかにし、反応の一般性を示すことができた (式 2)。



式 1. (a) β 位選択的な CDC 反応 (b) 位置選択的な CDC 反応の機構

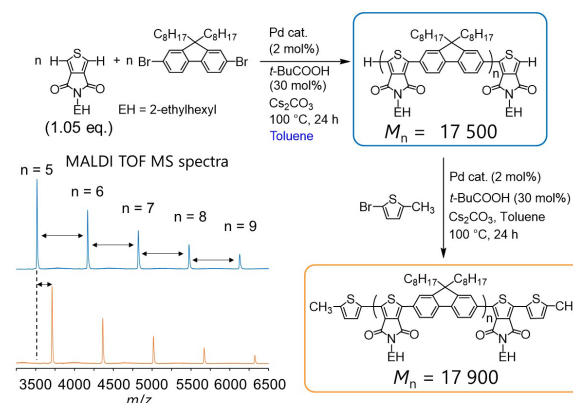


式 2. β 位選択的な CDC 反応の適応範囲

【 2 】直接アリール化重合を利用した主鎖および末端構造を制御した共役高分子の合成

π 共役高分子は、高分子半導体としての応用が期待され、様々な研究が展開されている。長年に渡って、C-H 結合の直接アリール化反応を利用した π 共役高分子合成の検討を行っており、従来のクロスカップリング重合を超える精度で高分子材料の合成が可能になってきている。本研究では、主鎖構造の欠陥を完全に抑制することに加えて、高分子の末端を任意の構造に制御することを可能にした (式 3)。一段階目の反応では、C-H 結合を有するモノマーを小過剰加えることで、C-H 結合が末端に存在する高分子が選択的に得られる。次の段階で、末端の C-H 結合を官能基化することで任意の末端構造にすることができる。マスペクトルにおいて、各重合度に対して一つのピークしか観測されないことから、主鎖と末端の構造が単一であることが分かる。従来の有機金属モノマーを用いるクロスカップリング法では、重合の過程で反応点である有機金属部位が脱離するため、このような高度な末端制御は困難である。この選択的な末端官能基化を利用し、末端構造の異なる高分子材料を作り分けることで、高

分子末端が材料特性に及ぼす影響を詳細に調査することが可能となった。さらに現在では、末端に機能性色素を導入した共役高分子材料の合成へと展開している。

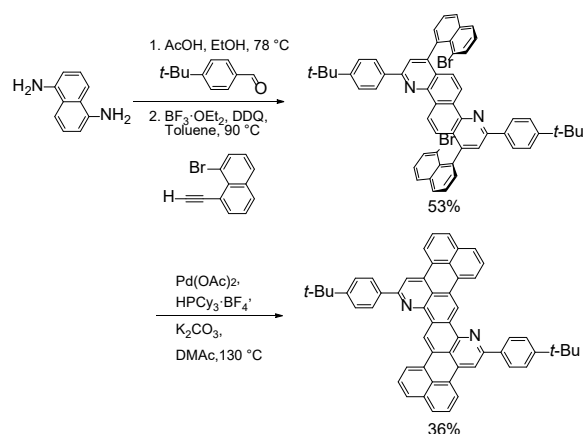


式 3. π 共役高分子の主鎖及び末端構造の制御

【 3 】多成分連結反応と分子内直接アリール化反応を利用した含窒素多環芳香族化合物の合成

含窒素多環芳香族化合物は、窒素原子がもたらす高い電子受容性や酸化耐性などに加え、窒素ドーピンググラフェンのモデル化合物として注目されている。本研究では、多成分連結反応を利用して含窒素共役構造を構築し、さらに直接アリール化反応によって共役構造を拡張することで、新たな含窒素多環芳香族化合物の合成を行った (式 4)。1,5-ナフタレンジアミンと芳香族アルデヒドとの反応の後に、連続的にルイス酸と酸化剤の存在下でアルキンと反応させる Povarov 反応を行うことで、Br 置換基を有するジアザクリセン誘導体をワンポットで合成した。次に、この Br 置換基とアザクリセン骨格の C-H 結合の分子内直接アリール化反応により π 共役を拡張した。この π 拡張により、吸収スペクトルが大きくレッドシフトすることが確認されている。得られた化合物は、窒素を含んだピレン (アザピレン) が縮環した構造と、ヘキサセン骨格の側部にピリジンおよびベンゼンが縮環した構造の寄与が考えられる。NMR のケミカルシフト、DFT 計算を用いた NICS 値の評価などから、アザピレンが縮環し

た構造の寄与が強いことが明らかになった。今後、窒素ドーピンググラフェンのモデル化合物としての応用が期待される。



式 4. 含窒素多環芳香族化合物の合成

<論文>

1. Tomoki Iida Ryota Sato Yusuke Yoshigoe, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, Mechanistic Study on the Reductive Elimination of (Aryl)(fluoroaryl)palladium Complexes: A Key Step in Regiospecific Dehydrogenative Cross-coupling, Dalton Trans., 53, 13340–13347 (2024). (Inside Front cover image of the journal)
2. Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, Molecular Design of Naphthalene- and Carbazole-Based Monomers for Regiospecific Synthesis of Poly(arylenevinylene)s via Co-catalyzed Hydroarylation Polyaddition, Macromol. Rapid Commun., 45, 2400168 (8 pages) (2024).
3. Kakeru Tsukahara, Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, Regioselective Synthesis of Pyrrole-based Poly(arylenevinylene)s via Mn-Catalyzed Hydroarylation Polyaddition, Macromol. Rapid Commun., 45, 2400456 (6 pages) (2024).
4. Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Soh Kushida, Junhui Chen, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Wijk Yospanya, Reiko Oda, and Yohei Yamamoto, Near-unity angular anisotropy of circularly polarized luminescence from microspheres of monodispersed chiral conjugated polymer, Chem. Commun., 60, 7634–7637 (2024).
5. Osamu Oki, Shun-ichiro Noguchi, Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, and Yohei Yamamoto, Spontaneous Formation of π -Conjugated Polymeric Colloidal Molecules through Stepwise Coacervation and Symmetric Compartmentalization, Small, 21, 2404934 (8 pages) (2025).
6. Ryota Iwamori, Kenta Miyata, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, Molecular design and synthesis of narrow-bandgap poly(thienylenevinylene)s via Co-catalyzed hydroarylation polyaddition, Synth. Met., 311, 117817 (8 pages) (2025).
7. Yuanrong Shan, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, Synthesis of Tetraaryl Diazachrysenes via the Povarov Reaction and π Extension to Construct a Condensed Azaperylene Motif, Asian J. Org. Chem., 14, e202400625 (7 pages) (2025).
8. Boya Li, Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda and Takaki Kanbara, Synthesis of Bithiazole-Based Poly(arylenevinylene)s via Co-Catalyzed Hydroarylation Polyaddition and Tuning of their Optical Properties by N-Methylation and N-Oxidation, Macromol. Rapid Commun., 46, 2401082 (7 pages) (2025).
9. Ziwei Hu, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, Synthesis of conjugated polymers with controlled terminal structures by direct arylation polycondensation and correlation between terminal structures and emission properties, Macromol. Chem. Phys. 226, 2400506 (8 pages) (2025).

<総説・解説>

1. Junpei Kuwabara, Metal-Catalysed Polycondensation, Encyclopedia of Polymers, Polymeric Materials, and Polymer Technology (M.K. Mishra, D. Takeuchi, & A. Sudo, Eds.). CRC Press. (2024).

<特許>

1. 特許 第 75588389 号, 「遷移金属含有化合物及びその製造方法」, 桑原純平, 神原貴樹, 佐藤亮太, 2024. 11. 14.

<学会発表>

国際会議

1. Takaki Kanbara, "Facile access to π -conjugated polymers via C-H bond functionalization strategies" KOREA-JAPAN Symposium on Chemistry AI for Carbon Neutrality, Korea, 2024.5.7 (招待講演)
2. Junpei kuwabara, "Development of facile synthetic method for optoelectronic materials" KOREA-JAPAN Symposium on Chemistry AI for Carbon Neutrality, Korea, 2024.5.9 (招待講演)
3. Daichi Terauchi, Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, "Synthesis of Thiophene-Based Poly(arylenevinylene)s via Thioether Ligated Pd Catalyzed Direct Alkenylation" KOREA-JAPAN Symposium on Chemistry AI for Carbon Neutrality, Korea, 2024.5.9 (ポスター発表)
4. Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, "Regioselective synthesis of thiophene-based poly(arylenevinylene)s via Co-catalyzed hydroarylation polyaddition" KOREA-JAPAN Symposium on Chemistry AI for Carbon Neutrality, Korea, 2024.5.9 (ポスター発表)
5. Taiki Goto, Lisa Takimoto, Junpei kuwabara, and Takaki Kanbara, "Nonstoichiometric Direct Arylation Polymerization of Octafluorobiphenyl with 2,7-Diiodofluorene for Regulating C-H Terminals of π -Conjugated Polymer" KOREA-JAPAN Symposium on Chemistry AI for Carbon Neutrality, Korea, 2024.5.9 (ポスター発表)
6. Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara "Molecular Design of Naphthalene-and Carbazole-Based Monomers for Regiospecific Synthesis of Poly(arylenevinylene)s via Co-catalyzed Hydroarylation Polyaddition" IUPAC MACRO 2024 The 50th World Polymer Congress, England, 2024.7.1 (ポスター発表)

7. Ryota Iwamori, Kakeru Tsukahara, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, "Nonstoichiometric Hydroarylation Polyaddition via Intramolecular Catalyst Transfer" ICOMC 2024, India, 2024.7.17 (ポスター発表)

国内会議

1. 岩森 涼太, 桑原 純平, 神原 貴樹「ヒドロアリール化重付加による電子不足なポリアリーレンビニレンの設計と合成」第 73 回高分子学会年次大会, 仙台, 2024. 6. 5-7 (ポスター発表)
2. 寺内 大智, 桑原 純平, 神原 貴樹「直接的アルケニル化重縮合による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」第 73 回高分子学会年次大会, 仙台, 2024. 6. 5-7 (口頭発表)
3. 胡 紫薇, 神原 貴樹, 桑原 純平「直接アリール化反応を利用して末端構造を制御した共役高分子の合成と光学特性評価」第 73 回高分子学会年次大会, 仙台, 2024. 6. 5-7 (ポスター発表)
4. 李 博雅, 岩森 涼太, 桑原 純平, 神原 貴樹「ヒドロアリール化重付加を用いたビチアゾール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 73 回高分子学会年次大会, 仙台, 2024. 6. 5-7 (ポスター発表)
5. 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たヒドロアリール化重付加によるポリアリーレンビニレンの合成」第 73 回高分子学会年次大会, 仙台, 2024. 6. 5-7 (口頭発表)
6. 桑原 純平, 山田 康平, 片山 夏輝, 神原 貴樹, ヨッスパンヤー ウィジャック, 小田 玲子「キラルなイソシアニド配位子で連結された二核 Pt 錯体の合成とキラル特性」第 34 回基礎有機化学討論会, 札幌, 2024.9.11-13 (ポスター発表)
7. 尾根田 龍吾, 五十嵐 大也, 盛 哲, 神原 貴樹, 桑原 純平「チオフエンユニットを含むフッ素化シクロパラフェニレンの環員数と反応条件の相関」第 34 回基礎有機化学討論会, 札幌, 2024.9.11-13 (ポスター発表)
8. 岩森 涼太「アルキンのヒドロアリール化重付加によるポリアリーレンビニレンの構造制御」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会, つくば, 2024.10.17 (話題提供講演)

9. 瀧口 竜斗、塚原 翔、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「マンガン触媒を用いた不活性ガス、脱水溶媒を必要としないヒドロアリアル化重付加の開発」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
10. 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における分子内触媒移動を介した非等モル下重付加」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
11. 寺内 大智、桑原 純平、神原 貴樹「直接的アルケニル化重縮合によるチオフェン骨格を有するポリアリーレンビニレンの合成」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
12. 岩間 勇翔、桑原 純平、神原 貴樹「含フッ素芳香族化合物をモノマーとする非等モル下での直接的アリール化重縮合」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
13. 李 博雅、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「深いエネルギー準位を指向したポリチアゾールビニレンの N-修飾反応」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
14. 尾根田 龍吾、五十嵐 大也、盛 哲、神原 貴樹、桑原 純平「チオフェ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および環員数と温度条件の相関」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
15. 小野 快時、桑原 純平、神原 貴樹「3,4-Ethylenedioxythiophene をモノマーとした直接的アルケニル化重縮合」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
16. 笹 敦貴、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「コバルト触媒による環化反応を利用した π 共役高分子の合成」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
17. 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」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
18. 森山 正裕、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「分子内触媒移動型 C-N クロスカップリング重合によるポリトリアリアルアミンの分子量制御」高分子学会関東支部茨城地区第 36 回「若手の会」交流会、つくば、2024.10.17 (ポスター発表)
19. 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チエニレンビニレンの合成」第 14 回 CSJ 化学フェスタ、東京、2024.10.22-24 (ポスター発表)
20. 李 博雅、岩森 涼太、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「ポリチアゾールビニレンの高分子反応を利用したアクセプター性の向上」第 14 回 CSJ 化学フェスタ、東京、2024.10.22-24 (ポスター発表)
21. 瀧口 竜斗、塚原 翔、岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「マンガン触媒を用いた大気下でのヒドロアリアル化重付加の開発」第 14 回 CSJ 化学フェスタ、東京、2024.10.22-24 (ポスター発表)
22. 桑原 純平「C-H 結合の直接官能基化反応を利用した有機半導体材料の合成」第 32 回ポリイミド・芳香族系高分子会議、秋田、2024.11.8 (招待講演)
23. 岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹「モノマー滴下法を利用したヒドロアリアル化重付加の連鎖重合への展開」関東高分子若手研究会、東京、2025.3.10 (口頭発表)
24. 馬場 智也、塚原 翔、桑原 純平、神原 貴樹「Ni 触媒を用いた配向基フリーなヒドロアリアル化重付加の開発」関東高分子若手研究会、東京、2025.3.10 (ポスター発表)
25. 志比奈 花野、桑原 純平、神原 貴樹「脱水素型クロスカップリング反応を用いたポリスチレンの修飾反応」関東高分子若手研究会、東京、2025.3.10 (ポスター発表)
26. 盛 哲、神原 貴樹、桑原 純平「カルバゾールコアを有する含フッ素シクロパラフェニレンの合成」日本化学会第 105 春季年会、大阪、2025.3.26-29 (口頭発表)
27. 片山 夏輝、山田 康平、神原 貴樹、桑原 純平「キラルな白金二核錯体が形成する凝集体の構造及

- び特性評価」日本化学会第 105 春季年会、大阪、
2025.3.26-29 (ポスター発表)
28. 鈴木 菜緒、胡 紫薇、神原 貴樹、桑原 純平「直接的アリール化重縮合によるキラル側鎖を有するチエノピロールジオン含有高分子の合成と特性評価」日本化学会第 105 春季年会、大阪、
2025.3.26-29 (ポスター発表)

基礎融合グループ部門

教員：

久保 敦（数理物質系・物理学域・講師）

大学院生：

加藤 颯（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

豊澤 剛（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

木原 孝太郎（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M1）

元井 慧（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M1）

久保敦

<研究成果>

当研究室では、ストラクチャード化された表面場や、プラズモニック結晶など人工ナノ物質の光励起場における、スピネクスタやトポロジカル特性、新規な協同励起現象などを研究対象とし、これら固体励起の時空間ダイナミクスを追及するための先端的レーザー光源を利用した新規顕微鏡法の開発、ナノスケール微細構造試料の作製、および、数値シミュレーション法を用いた理論解析を一体として進めている。本年度は、space-time 表面プラズモン波束、および、Au プラズモニック結晶について研究を行った。

【 1 】 Sace-time 型ストラクチャード表面プラズモンポラリトン

光学場の強度や位相、局所偏光状態などが空間的に強く変調された光ビーム、「ストラクチャード・ライト (SL)」の研究では、構造化された電磁場における力学的運動量密度、軌道角運動量 (OAM)、および、スピン角運動量 (SAM) の間の関係性の理解が進み、SL の構造的特徴に付随する OAM、SAM の性質が様々な明らかにされている。この近年の理解に従うと、金属-誘電体界面の表面電磁波モードである表面プラズモンポラリトン (SPP) は、生得的に偏極 SAM を有する SL の一員である。SPP

をストラクチャード化すると、SAM ベクトルの向きが 3 次的に構造化された「スピネクスタ」が生じる。SPP のスピネクスタは金属表面域の電子スピンと相互作用し磁化を誘起することが予想されており、近年特に注目を集めている。

我々は、SL の一種であり、自由空間中の非回折伝搬や群速度の可制御性を特徴とする光パルスシートである、space-time 光波束 (STWP) を励起光源に用いた、space-time 表面プラズモンポラリトン波束 (ST-SPP) の生成と顕微的可視化を行った。図.1 に示すのは、Au 薄膜表面に励起したストライプ型 ST-SPP の顕微像であり、Au 膜に形成した直線状ナノスリットから伝搬する多数のマイクロ SPP ビームが可視化されている。この SPP 波は空間的に強く変調されており、場の運動量密度に勾配がある。スピン-運動量密度関係式：

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2k^2} \nabla \times \mathbf{p}$$

クスチャの生成が示唆される。

特に今年度は、STWP 合成器を組み入れたフェムト秒時間分解二光子蛍光顕微鏡法を用いた、Ag 表面 ST-SPP の動的可視化を行った。また、ST-SPP スピネクスタの数理モデルの構築を行った。時間分解映像により、ST-SPP が複雑な波束内部構造を保持したまま 100 μm (Rayleigh 長の 4~5 倍) 以上に渡り伝搬する様子が観察され、ST-SPP の非回折特性が明瞭に示された。

また、ST-SPP 波動関数の電場・磁場全てのベクトル成分を取り入れた解析モデルを構築し、エネルギー密度流、SAM ベクトル、顕微観察像の一体的なシミュレーションを実現した。平面波状の SPP の SAM ベクトルは、光学的スピン-運動量ロッキングにより、界面に平行で波の進行方向に対し右向きに固定される。SPP のストラクチャード化による特徴である、SAM の面直成分、および、伝搬軸成分の出現を評価した。ST-SPP の横波数に対する SAM の各成分の強度を解析した結果、面直成分を SAM の最大成分として有する ST-SPP が生成される条件が導出された。

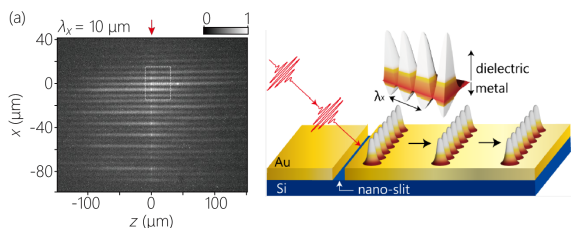


図1 Au 表面に励起されたストライプ型 ST-SPP の顕微像およびその模式図。

【2】プラズモニック結晶の増強多光子光電子放出

プラズモニック人工構造である金 (Au) プラズモニック結晶 (PIC) の設計・製作を行った。また、FDTD 法、および、FEM 法を用いた計算機シミュレーションにより、PIC の表面電磁場の強度分布、プラズモニックバンド、プラズモニック固有状態を解析し、波長可変フェムト秒レーザーパルス励起光電子顕微鏡による実験結果と比較した。今までの研究により、PIC の格子定数に相関する特定波長のフェムト秒パルス照射により、PIC のバルク部、もしくは、エッジ部から、選択的な増強多光子光電子放出が生じることが判明していたが、その機構は明瞭ではなかった。解析の結果、バルク部、および、エッジ部における光電子放出は、PIC の K 点における特定の 1 つのプラズモニック固有状態、および、互いに異なる軌道角運動量状態をもつプラズモニック固有状態間のエネルギーギャップ内に出現する非自明なエッジモードに帰着されることが明らかになった。

金属ナノ構造をもちいた高効率光電子放出の研究は多数の報告があるが、本研究で示した PIC によるものは先例のない成果である。この成果を基に、高エネルギー加速器研究機構のグループと共同申請した特許「フォトカソード及びその評価方法」が登録されている。

また、人工構造に励起される表面プラズモン場のフェムト秒時間領域におけるダイナミクスを観測するため、高エネルギー加速器研究機構との協力によりパルス幅 20 fs のポンプ-プローブ時間分解光電子顕微鏡を建設した。さらに、PIC のホットスポット状光電子放出サイトの

時間分解光電子顕微鏡観察を行い、PIC の表面プラズモン場における約 30 fs に及ぶ長寿命化現象を見出した。これは金属ナノ粒子等に担持される局在型表面プラズモンの寿命の典型値約 5 fs に較べ有意に長く、PIC のプラズモニックバンド固有モードの共鳴光励起状態の生成が示唆される。

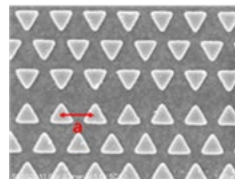


図2 Au プラズモニック結晶の走査型電子顕微鏡像。

<論文>

1. N. Ichiji, H. Kikuchi, M. Yessenov, K. L. Schepler, A. F. Abouraddy, A. Kubo, “Experimental observation of space time surface plasmon polariton wave packet” *CLEO 2024, Technical Digest Series*, FM1N.5 (2024)

<総説・解説>

1. 久保敦、伊知地直樹、表面プラズモンの基礎と時間分解イメージング、光学、**53** (7), 274-284 (2024)

<特許>

1. 福本恵記、久保敦、足立伸一 “フォトカソード及びその評価方法” 特許 7629672 (2025 年 2 月 5 日 登録) 日本, PCT/JP2024/018381 (2024 年 5 月 17 日出願) 国際

<学会発表>

国際会議

1. Atsushi Kubo, “Femtosecond time-resolved microscopy for spatio-temporal characterization of structured surface plasmon polariton wave packets” *META2024, The 14th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics*, Toyama, Japan, 2024.07.16-19 (invited)

2. Atsushi Kubo, Naoki Ichiji, Hibiki Kikuchi, Murat Yessenov, Kenneth L. Schepler, Ayman F. Abouraddy, “Space-time surface plasmon polaritons: Wavefront shaping of light and its transfer to surface plasmon waves” OMC24, Optical Manipulation and Structured Materials Conference, Yokohama, Japan, 2024.04.22-26 (oral)
3. Naoki Ichiji, Hibiki Kikuchi, Murat Yessenov, Kenneth L. Schepler, Ayman F. Abouraddy, Atsushi Kubo, “Experimental observation of space time surface plasmon polariton wave packet” CLEO 2024, North Carolina, USA, 2024.05.5-10 (oral)
4. Atsushi Kubo, “Femtosecond dynamics of space-time surface plasmon polariton wave packets” ISSP International Workshop, Materials Science of Solids and Surfaces using Radiation Field Controlled in Time/Space Domain, Kashiwa, Japan, 2024.10.28-31 (oral)
5. Kotaro Kihara, Kei Motoi, Hibiki Kikuchi, Naoki Ichiji, Atsushi Kubo, “Group velocity dependence of spin-angular momentum structure in space-time surface plasmon polariton wavepackets” ISNTT2024 - International School and Symposium on Nanodevices and quanTum Technologies, Atsugi, Japan, 2024.12.2-6 (poster)
6. Kotaro Kihara, Kei Motoi, Naoki Ichiji, Atsushi Kubo, “Spin-angular momentum structures of space-time surface plasmon polariton wavepackets and their relation to group velocities” Structured and Chiral Light Fields for Interdisciplinary Science, Adelaide, Australia, 2025.02.27-28 (oral)
- 東京、2024.6.7-8 (ポスター)
3. 加藤颯、久保敦、牧野孝太郎「相変化材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を用いた金属-絶縁体-金属型プラズモニック変調素子」第20回プラズモニクスシンポジウム、東京農工大学、東京、2024.6.7-8 (ポスター)
4. 元井慧、菊池陽々紀、伊知地直樹、久保敦「ストライプ型 space-time 表面プラズモンのスピン角運動量」第85回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2024.9.16-20 (ポスター)
5. 久保敦「Space-time 表面プラズモン波束におけるスピン角運動量の3次元構造」「キラル光物質科学」領域会議、北海道大学、札幌、2024.10.3-4 (口頭)
6. 木原孝太郎、元井慧、伊地知直樹、久保敦「Space-time 表面プラズモンのスピントクスチャの群速度依存性」第72回応用物理学会春季学術講演、東京理科大学、野田、2025.3.14-17 (ポスター)
7. 加藤颯、牧野孝太郎、久保敦「プラズモニックナノギャップを用いた相変化光変調素子」第72回応用物理学会春季学術講演、東京理科大学、野田、2025.3.14-17 (ポスター)
8. 豊澤剛、久保敦、福本恵紀「Au プラズモニック結晶固有状態の多光子光電子放出」第72回応用物理学会春季学術講演、東京理科大学、野田、2025.3.14-17 (ポスター)

国内会議

1. 久保敦「トポロジカル・プラズモニック・スピン準粒子」電気学会 マグネティックス研究会、光・熱・電気と磁気の相互作用の活用技術、横浜国立大学、横浜（オンラインハイブリッド）、2024.5.7 (招待講演)
2. 豊澤剛、久保敦、福本恵記「三角形ナノディスク三角格子型 Au プラズモニック結晶の電場増強」第20回プラズモニクスシンポジウム、東京農工大学、

基礎融合グループ部門

教員：

中村貴志（数理物質系・化学域・助教）

大学院生：

Mads Nybo Sørensen（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D2）

胡高興（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

王雪晗（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

上坂守（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

高柳駿斗（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

趙佳晨（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

張浩洋（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

陳暄友（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

川本優也（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

劉譯夫（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

遠藤智也（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

金子竜大（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

郭焯彤（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

熊澤和也（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

椎名彩斗（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

菅原孝太郎（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

日置なな実（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

中村貴志

<研究成果>

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

【 1 】サレン希土類大環状錯体の合成と配位環境制御に基づく骨格変換^[論文 4]

希土類元素の金属錯体は、高機能性の電子・光材料などの分野において不可欠な役割を果たしている。これらの希土類錯体は、通常の遷移金属で見られる 6 よりも大きい配位数をもち、かつ配位構造が柔軟である特徴をもつ。そのため、錯体の立体化学を制御するのが難しく、新しい構造制御法を開発することは重要な課題である。

我々は希土類元素の多核錯体を構築するための大環状配位子として、bpytrisalen **H₆1a** を利用した。この配位子は、N₂ 型の bpy ユニットと N₂O₂ 型の salen ユニットという 2 種類の異なる配位部位を有する。希土類元素は硬いルイス酸であるため、より硬い N₂O₂ ユニットに配位する。本研究では、salen ユニットに希土類（Y および Lu）が配位した大環状多核錯体の合成に成功し、さらにキャッピング配位子（Kl^{ai}配位子）の有無によって三量体（**1a**⁶⁻）と四量体（**1b**⁸⁻）のどちらが生成物になるかを制御することに成功した（図 1a）。

X 線結晶構造解析により、四量体および三量体構造とその違いが明らかとなった。四量体 [**1b**Lu₄(H₂O)₁₆]⁴⁺の場合、ルテチウムの配位数は 8 であり、salen ユニット内のフェノール性酸素原子間（O-O）の距離は 4.01(1) Å と長くなる。このため、内角が拡張され、三量体から四量体への変換が誘起されたと考えられる。一方で、

Kläui 配位子を有する三量体 [**1a**Lu₃2₃] では、ルテチウムは 7 配位であり、Kläui 配位子が提供する 3 つの配位結合は salen ユニットの上方に束のようにまとめられる。このとき、salen ユニット内のフェノール性酸素間 (O-O) 距離は 2.95(1) Å であり、四量体に比べて有意に短くなる。すなわち、希土類金属の配位数を 7 または 8 の間で制御することにより、大環状骨格全体の構造変化を制御することに成功した (図 1b)。

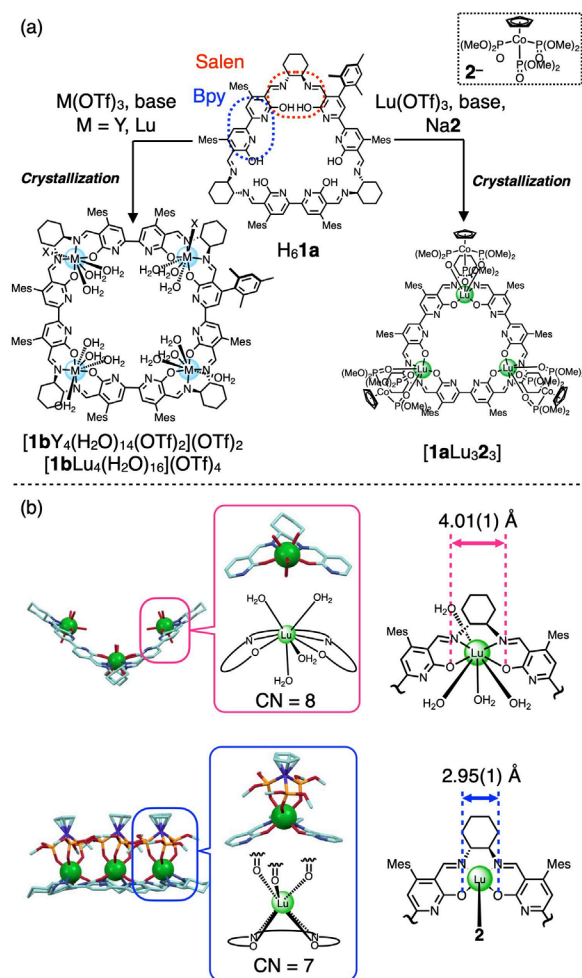


図 1 (a) サレン希土類大環状錯体の合成. (b) 大環状錯体の結晶構造と配位構造の比較.

【 2 】カルボキシ基二量体を認識部位とする (擬) [3] ロタキサン^[論文 8]

ロタキサン (rotaxane) は、環状の分子に軸状の分子が貫通して互いに外れないようになった構造をもつ分子であり、 n 個の構成成分か

らなるものを $[n]$ ロタキサンとよぶ。軸上分子の両端が塞がれていないなど条件に応じて両者が外れるものは擬ロタキサン (pseudorotaxanes) とよばれる。ロタキサンは、分子レベルで化学エネルギーや光エネルギーを運動エネルギーへと変換する最小の機械としてのポテンシャルを有している。軸分子と環状分子の構成要素間で生じる相互作用は分子システムとしての特性を左右するため、新しい分子間相互作用や構成要素の組合せを探索することは重要な課題である。

シクロデキストリン (CD) はロタキサンに用いられる環状分子の 1 つであるが、通常の CD は主に疎水効果を利用して軸分子と相互作用する。我々は、ピラノース環の 5 位にカルボキシ基が直接結合したカルボン酸 CD 誘導体 (*per*-COOH- β CD) に注目した (図 2a)。*per*-COOH- β CD は 7 つのカルボキシル基の分子間での水素結合によって二量体を形成する (図 2b)。*per*-COOH- β CD 二量体の静電ポテンシャルマップを計算した結果、空孔の最も狭い中央部分にあるカルボキシ基二量体の酸素原子が部分的に負に帯電していることが分かり、カチオン性ゲストと相互作用する可能性があると考えた (図 2c)。

本研究では、電氣的に中性なカルボン酸二量体を分子認識ユニットとした擬[3]ロタキサンの形成に成功した (図 2d)。有機溶媒中において、二量化した *per*-COOH- β CD の内孔に二級アンモニウムが軸分子として貫通した構造をとる。さらに、末端にアルケンを有する軸分子を用いて、チオール-エン化学反応を用いて軸の末端を嵩高いチオールでキャッピングすることで、[3]ロタキサン構造を形成することにも成功した。これらの知見は、カルボキシ基二量体を相互作用部位として利用した新規の例であり、超分子化学を始めとする広い分野に新たな可能性を開くとともに、分子マシンの立体選択的形成という観点でも新しい貢献となる。今後は、これらロタキサンの動的特性を探るとともに、機能性材料への応用についても検討を進めていく。

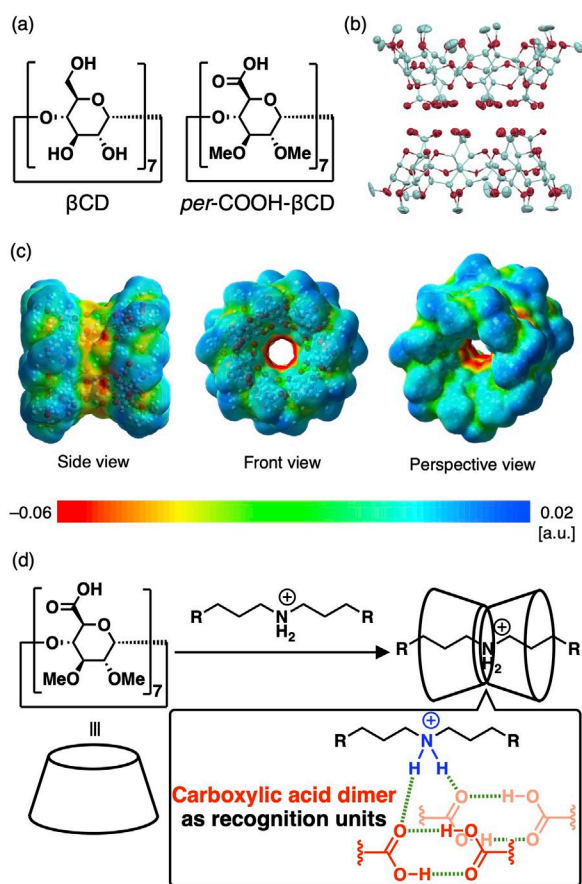


図2 (a) 通常のβシクロデキストリン (β CD) および本研究で用いたカルボン酸 CD (*per*-COOH-βCD) の構造. (b) *per*-COOH-βCD 二量体の X 線結晶構造. (c) *per*-COOH-βCD 二量体の静電ポテンシャルマップ. (d) 電氣的に中性なカルボキシ二量体を認識部位としたアンモニウムカチオンとの擬[3]ロタキサン形成.

<論文>

1. T. Nakamura, S. Yano, Y.-F. Liu, and T. Nabeshima "Formation of a Metallomacrocyclic Possessing Nitrogen Donors Assembled in the Cavity and Unique Water Clusters" *Inorg. Chem.*, **63**, 12697–12702 (2024).
2. M. Nakahata, A. Sumiya, Y. Ikemoto, T. Nakamura, A. Dudin, J. Schwieger, A. Yamamoto, S. Sakai, S. Kaufmann, and M. Tanaka "Hyperconfined Bio-Inspired Polymers in Integrative Flow-Through Systems for Highly Selective Removal of Heavy Metal Ions" *Nat. Commun.*, **15**, 5824 (2024).
3. T. Nakamura, H. Takayanagi, M. Nakahata, T. Okubayashi, H. Baba, Y. Ishii, G. Watanabe, D. Tanabe,

and T. Nabeshima "Amide Cyclodextrin That Recognises Monophosphate Anions in Harmony with Water Molecules" *Chem. Sci.*, **16**, 171–181 (2025).

4. Y.-F. Liu, G. Gil-Ramírez, and T. Nakamura "Synthesis of Macrocyclic Salen Rare-Earth Complexes and Their Framework Conversion Regulated by Coordination Sphere Engineering" *Chem. Commun.*, **61**, 921–924 (2025).
5. D. Mohapatra, P. D. Pattanayak, S. Chatterjee, W. Kaminsky, T. Sasamori, T. Nakamura, and R. Dinda "Unsymmetrical Salen-Based Oxido V^{IV}: Synthesis, Characterization, Biomolecular Interactions, and Anticancer Activity" *J. Inorg. Biochem.*, **264**, 112818 (2025).
6. K. Komatsu, A. Kostenko, S. Inoue, T. Sasamori, and T. Nakamura "Stereoselective Sequential Diels–Alder Reactions on a Cyclic Furan Trimer for the Construction of an Asymmetric Scaffold" *Org. Lett.*, **27**, 1192–1197 (2025).
7. J. Zhao, N. Varzhel, Y. Hokimoto, T. Nakamura "External Phosphate Binding Triggered Formation of Coordination Bridged Dimer of Macrocyclic Trinuclear Complex" *Chem. Eur. J.*, **31**, e202500424 (2025).
8. T. Nakamura, M. Kuwabara, H. Zhang, K. Okazawa, M. Boero, Y. Shigeta, and T. Nabeshima "Pseudo[3]rotaxane and [3]Rotaxane of Per(5-carboxy-5-dehydroxymethyl)-Cyclodextrins Utilizing Carboxylic Acid Dimer as Recognition Units" *J. Org. Chem.*, **90**, 3603–3609 (2025).
9. S. Kota and T. Nakamura "Selective Synthesis of a Heterotetranuclear Complex from a Macrocyclic Ligand with Multiple Identical Chelating Units" *Dalton Trans.*, **54**, 6034–6037 (2025).

<学会発表>

国際会議

1. Takashi Nakamura, "Macrocyclic Oligomers of Chelating Units for Precise Metal Arrangement and Molecular Capture" *The 7th Japan-Singapore-Taiwan-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination*

Chemistry (QSCC2025), IL-11, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan (January 5th–7th, 2025). (oral) (invited)

2. Mads Nybo Sørensen, Masaru Kondo, Takashi Nakamura, "Synthesis and properties and azobenzene containing macrocycles and molecular cage" *The 10th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM 10th)*, Poster No. 10, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan (October 2th–4th, 2024). (poster)

国内会議

1. 中村 貴志「キレート配位部位の環状多量体およびその金属錯体の合成と機能探索」第189回東海高分子研究会講演会、名古屋工業大学御器所キャンパス、2024年4月27日（招待講演）
2. 尾本 賢一郎、佐藤 良介、中村 貴志、安原 主馬、作田 絵里、有川 康弘、馬越 啓介、Rapenne Gwénaél「金属- π 型配位結合を活用した長鎖テルペンのフォールディング」第21回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2024)、2A07、京都大学吉田キャンパス、京都、2024年6月1日–2日（口頭）
3. 菅原 孝太郎、中村 貴志「環状四核パラジウム錯体をホスト分子として用いたアミン・アルコール・アルケンの配位捕捉」第21回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2024)、1P36、京都大学吉田キャンパス、京都、2024年6月1日–2日（ポスター）
4. 川本 優也、中村 貴志「ピリジルベンゾオキサゾール多量体を經由する非対称な大環状分子の効率的合成」第21回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2024)、1P69、京都大学吉田キャンパス、京都、2024年6月1日–2日（ポスター）
5. 中村 貴志「多点配位結合による分子認識と反応制御を目指した環状多量体」錯体化学若手の会夏の学校 2024、鳥羽シーサイドホテル、2024年6月26日–28日（招待講演）
6. 劉 譯夫、Guzmán Gil-Ramírez、中村 貴志「Salen 希土類環状錯体の合成と配位環境制御に基づく骨格変換」錯体化学若手の会夏の学校 2024、P-54、鳥羽シーサイドホテル、鳥羽、2024年6月26日–28日（ポスター）
7. 趙 佳晨、川本 優也、中村 貴志「大環状配位子 trispap の亜鉛錯体に対するリン酸結合をトリガーとした配位架橋2量体の形成」錯体化学若手の会夏の学校 2024、P-59、鳥羽シーサイドホテル、鳥羽、2024年6月26日–28日（ポスター）
8. 菅原 孝太郎、中村 貴志「大環状四核錯体によるホストゲスト複合体形成とその構造解析」錯体化学若手の会夏の学校 2024、P-76、鳥羽シーサイドホテル、鳥羽、2024年6月26日–28日（ポスター）
9. 川本 優也、中村 貴志「ピリジルベンゾオキサゾール多量体とその非対称な変換によって得られる大環状多座配位子を用いた金属錯体の構造」錯体化学若手の会夏の学校 2024、P-84、鳥羽シーサイドホテル、鳥羽、2024年6月26日–28日（ポスター）
10. 上坂 守、Sara Machleit、中村 貴志「大環状配位子 hexasap の合成とその金属錯体形成」錯体化学若手の会夏の学校 2024、P-103、鳥羽シーサイドホテル、鳥羽、2024年6月26日–28日（ポスター）
11. 遠藤 智也、中村 貴志「動的共有結合によるアミドシクロデキストリン二量体の形成」錯体化学若手の会夏の学校 2024、P-104、鳥羽シーサイドホテル、鳥羽、2024年6月26日–28日（ポスター）
12. 菅原 孝太郎、中村 貴志「イソプレノイドを配位結合で捕捉するホスト分子の開発」第18回バイオ関連化学シンポジウム、1P-91、つくば国際会議場、つくば、2024年9月12日–14日（ポスター）
13. 高柳 駿斗、中畑 雅樹、石井 良樹、渡辺 豪、中村 貴志、「リン酸レセプターの分子認識における水素結合および水分子の役割」第18回バイオ関連化学シンポジウム、1P-93、つくば国際会議場、つくば、2024年9月12日–14日（ポスター）
14. 中村 貴志「アミドシクロデキストリンの合成と分子認識に関する研究」第40回シクロデキストリンシンポジウム、S-02、東京大学駒場Iキャンパス、2024年9月19日–20日（招待講演）
15. 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水分子との協奏によりリン酸アニオンを認識する機構」第40回シクロデキストリンシンポジウム、P1-11、東京大

学駒場 I キャンパス、2024 年 9 月 19 日-20 日 (ポスター)

16. 遠藤 智也、中村 貴志「イミン結合で筒状に連結されたアミドシクロデキストリン二量体」 第 40 回シクロデキストリンシンポジウム、P1-01、東京大学駒場 I キャンパス、2024 年 9 月 19 日-20 日
17. 胡 高興、中村 貴志「配位結合によるアミドシクロデキストリン多量体の合成と構造解析」 筑波大学次世代研究者挑戦的研究プログラム (JST-SPRING) 研究発表・交流会、B-167、つくば国際会議場、2024 年 12 月 5 日-6 日 (ポスター)

セミナー (国内)

18. 趙 佳晨「外部アニオン配位子による多核亜鉛錯体の新しい積層制御設計」 第 12 回 TIA ナノグリーン・サマースクール、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2024 年 8 月 27 日-29 日 (口頭)
19. 遠藤 智也「ジアミンで連結されたチューブ状アミドシクロデキストリンの合成」 第 12 回 TIA ナノグリーン・サマースクール、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2024 年 8 月 27 日-29 日 (口頭)
20. 熊澤 和也「光反応部位としてのクマリンをもつアミドシクロデキストリンの合成」 第 12 回 TIA ナノグリーン・サマースクール、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2024 年 8 月 27 日-29 日 (口頭)
21. 劉 譚夫「ルテチウムの配位構造変化による環状分子の作り分け」 第 12 回 TIA ナノグリーン・サマースクール、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2024 年 8 月 27 日-29 日 (口頭)
22. 張 浩洋「Per(carboxy)cyclodextrin を輪成分とした [3] ロタキサンの合成研究」 第 12 回 TIA ナノグリーン・サマースクール、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2024 年 8 月 27 日-29 日 (口頭)
23. 劉 譚夫「金属の配位数に着目した salen 環状錯体の新規構造の開拓」 第 14 回サブウェイセミナー、東京大学駒場 I キャンパス、2024 年 10 月 5 日 (口頭)
24. 遠藤 智也「アミドシクロデキストリン二量体によるアニオン認識」 第 14 回サブウェイセミナー、P-08、東京大学駒場 I キャンパス、2024 年 10 月 5 日 (ポスター)

25. 上坂 守「内孔配位子の規則的配置を示す大環状ガリウム 6 核錯体の合成」 第 14 回サブウェイセミナー、P-15、東京大学駒場 I キャンパス、2024 年 10 月 5 日 (ポスター)
26. 小松 賢太「環状フラン三量体に対する立体選択的 Diels-Alder 反応による非対称分子の合成」 第 14 回サブウェイセミナー、P-12、東京大学駒場 I キャンパス、2024 年 10 月 5 日 (ポスター)
27. 趙 佳晨「環状亜鉛多核錯体の合成とリン酸による構造変化のメカニズム」 第 14 回サブウェイセミナー、P-25、東京大学駒場 I キャンパス、2024 年 10 月 5 日 (ポスター)
28. 熊澤 和也「光反応性をもつクマリンアミドシクロデキストリン」 第 14 回サブウェイセミナー、P-27、東京大学駒場 I キャンパス、2024 年 10 月 5 日 (ポスター)
29. 中村 貴志「多点配位結合による精密分子捕捉を実現する大環状多核錯体の開発」 第 116 回触媒化学融合研究センター講演会、産業技術総合研究所つくばセンター、2025 年 1 月 10 日 (招待講演)
30. 中村 貴志 "Supramolecular Chemistry of Macrocycles Focusing on the Precise Assembly of Molecular Binding Units" 第 149 回計算科学コロキウム、筑波大学筑波キャンパス、2025 年 1 月 12 日 (招待講演)
31. 中村 貴志「大環状分子の専門深化とトランスポーターによる機能開拓」 第 15 回 TriSTAR 共創リレーセミナー、筑波大学筑波キャンパス、2025 年 2 月 19 日 (招待講演)

4.2 競争的資金獲得状況（2024 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	委任経理金	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	2,000	2023 年度から継続
守友 浩	委任経理金	矢崎科学技術振興記念財団	温度で充電される『三次電池』の開発	2,000	2023 年度から継続
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	6,300	2023 年度から継続
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	2,200	2021 年度から継続
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	2024 年度分
辻村清也	科学研究費補助金	基盤研究 (B)	体表面ライフセンシングによる深層身体状態	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	二国間交流事業	MOF と酵素のバイオハイブリッド材料のウェアラブルセンサへの応用	1,000	
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	
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	2024 年度分
二瓶雅之	科学研究費補助金	挑戦的研究 (萌芽)	単原子・イオンの精密空間配置と超高密度単原子触媒の開発	2,000	2024 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	1,000	2024 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 年～2024 年度
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 年～2025 年度
志賀拓也	助成金	公益財団法人不二科学技術振興財団/令和 6 年度 研究助成	水素液化を指向した分子性磁気冷凍材料の開発	1,000	2024 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	3,500	2023 年 ～2025 年度
三原のぞみ	科学研究費補助金	学術変革領域研究 (A) (公募研究)	固液界面における π 多面体ケージの二次元・三次元自己組織化	5,800	2024 年 ～2025 年度
三原のぞみ	助成金	花王芸術・科学財団/花王 Crescent award (研究助成)	カゴ型有機分子を利用した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	1,000	2024 年 ～2025 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	3,400	
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	4,000	
柳原英人	科学研究費補助金	基盤研究 (A) (分担)	バリスティックスピン伝導制御による巨大トンネル抵抗変化の発現	1,500	
柳原英人	受託研究費	NEDO	B-1. 完全レアアースフリー磁石の成形技術 B	12,693	
柳原英人	共同研究	株式会社ダイセル	次世代高温駆動ハード磁石材料に関する共同	12,573	
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	7,540	
末益 崇	科学研究費補助金	国際共同研究加速基金 (海外連携研究)	不純物添加 Mn_4N フェリ磁性体による超高速磁壁駆動とサブ THz マイクロ波発振	1,950	
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	2,600	
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	7,432	
所 裕子	共同研究費	第一稀元素化学工業株式会社	ジルコニウム酸化物材料の研究	1,692	
Junhao Wang	科学研究費補助金	若手研究	Development of new molecular self-temperature sensing techniques using luminescence-absorption hybrid thermometry	2,300	
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	
赤木慎太郎	受託研究費補助金	次世代	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	受託研究費補助金	次世代	分子磁性体を舞台とした光磁気ドメインの初観測	500	

清木 陸	受託研究費 補助金	次世代	ラムダ型五酸化三チタンを用いた新 エコロジカル固体高分子形燃料電池 触媒の創製	500	
梅田享英	科学研究費 補助金	基盤研究 (A)	ワイドギャップ半導体MOS 界面欠陥 の正体の横断的解明	6,000	
都甲 薫	科学研究費 補助金	基盤研究 (A)	フレキシブル多接合太陽電池の革新 ボトムセル技術	6,700	
都甲 薫	科学研究費 補助金	挑戦的研究 (萌 芽)	バーティカル・グラフェンの創製と フレキシブル薄膜電池への応用	1,700	
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	4,100	
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	9,540	
都甲 薫	研究助成費	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	3,770	
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	
岩室憲幸	共同研究	三菱重工業株式 会社	SiC MOSFET 特性解析に関する研究	5,625	
岩室憲幸 磯部高範	共同研究	株式会社村田製 作所	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	3,000	
岩室憲幸	共同研究	パナソニック株 式会社	SiC 半導体信頼性評価技術に関する 技術開発	995	
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	
矢野裕司	寄附金	東芝デバイス& ストレージ株式 会社 学術奨励 制度	SiCMOSFET へのゲート AC ストレス 印加時の発光現象と V_{th} 変動メカニ ズム	500	
矢野裕司	文部科学省 (再委託)	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	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／試作縦型 チップの評価と回路応用による新技 術の優位性実証	3,000	
磯部高範 萬年智介	文部科学省 (東京都立 大 学 再 委 託)	革新的パワーエ レクトロニクス 創出基盤技術研 究開発事業	SST の高性能化に向けた回路・デバイ ス・制御技術の統合技術開発	21,500	

磯部高範	受託研究費	NEDO（官民による若手研究者発掘支援事業／共同研究フェーズ（環境・エネルギー分野））	新たなゼロ電圧スイッチング実現手法による電力変換器の小型化・高効率化	4,000	
磯部高範	環境省（再委託）	令和6年度革新的な省CO2実現のための部材や素材の社会実装・普及展開加速化事業	再エネ導入を促進する蓄電池用高効率インバータ及びシステム制御技術の開発	945	
奥村宏典	研究助成金	公益財団法人東電記念財団	波長可変の真空紫外固体発光素子の開発	7,850	
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	3,100	継続
笹森貴裕	科学研究費補助金	基盤研究（C）	ホウ素の元素特性を活用した安定ラジカル化合物の開発と機能開拓	100	
笹森貴裕	科学研究費補助金	挑戦的研究（開拓）	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	国際共同研究加速基金（国際共同研究強化（B））	分子空孔を活用した9,10-ホスファシラフェナントレン誘導体の合成と性質の解明	1,000	継続
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	5,000	継続
笹森貴裕	補助金	JST「CREST [革新的反応]」	不安定アニオン種の単離と構造解析	10,500	継続
菅又 功	科学研究費補助金	基盤研究（C）	高周期典型元素を中心とする集積二重結合化合物の創製と未踏高反応性分子の開拓	1,690	
正田浩一郎	科学研究費補助金	研究活動スタート支援	配位性側鎖を有する環歪みのあるポラベンゼンの合成	1,430	
近藤剛弘	補助金	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	2024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	7,280	2024 年度分
近藤剛弘	科学研究費補助金	学術変革領域研究 (A) イオン渋滞学 計画班	イオン流の非平衡性と集団運動の理解による材料デザイン変革	6,150	2024 年度配分額分
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	2024 年度分
近藤剛弘	補助金	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	2024 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	3,036	2024 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	2024 年度分 (直接経費: 筑波大配分額のみ)
近藤剛弘	補助金	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	10,465	2024 年度分 (筑波大配分額のみ)
西堀英治	受託研究費	二国間交流事業共同研究	ミクロンサイズ単結晶構造解析に基づく物質科学研究	4,000	2024 年 ～2025 年度
西堀英治 (分担者)	科学研究費補助金	学術変革研究 A (計画研究)	2.5次元構造の分析技術開発	分担金 6,300	2024 年度分
西堀英治 (分担者)	科学研究費補助金	学術変革研究 A (総括班)	2.5次元物質科学の総括	分担金 800	
西堀英治	科学研究費補助金	基盤研究 (A)	熱電変換材料開発に向けた量子結晶学の構築	9,200	
笠井秀隆	研究助成金	一般財団法人金森財団	グリーン溶媒を用いたメカノケミカル合成の放射光その場観察	1,000	
笠井秀隆	研究助成金	公益財団法人戸部眞紀財団	配位高分子のメカノケミカル反応の放射光その場観察	1,000	
笠井秀隆	研究助成金	公益財団法人近藤記念財団	複層グラフェンへのインターカレーションの放射光その場観察	1,500	

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	1,000	
上殿明良	受託研究費	革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 (パワーデバイス領域)	a. HVPE による低コストデバイス活性層エピタキシャル成長技術の開発、b.高制御性・産業適格イオン注入技術の開発、c.高信頼性 MOS 界面技術の開発	7,000	
上殿明良	受託研究費	NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構)	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	18,000	
上殿明良	TIA 連携プログラム探索推進事業	かけはし	材料のサブナノメートルオーダーの構造改質・分析プラットフォーム構築調査	1,000	
丸本一弘	運営費交付金等	教研－重点－研究力強化－イノベーション創出	学術センター形成事業	6,000	
丸本一弘	運営費交付金等	M 実－組織－研究戦略イニシアティブ推進機構	「真の総合大学」実現に向けた研究学術センター形成支援	14,858	
丸本一弘	科学研究費補助金	基盤研究 (B)	鉛フリーペロブスカイト太陽電池の埋もれた界面電子構造の解明とオペランドスピン計測	6,900	
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	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	ペロブスカイト／シリコンタンデムの接合	1,133	
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	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	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	
劉 李祺	補助金	次世代研究者挑戦的研究プログラム	PEAI 界面修飾型ペロブスカイト太陽電池の界面電荷挙動の光誘起 ESR 研究	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	7,400	
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	3,100	
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	7,894	
羽田真毅	科学研究費補助金	特別研究員奨励費	非線形フォノンニクス駆動による構造相転移現象の直接観察	1,000	
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	30,550	
山本洋平	科学研究費補助金	基盤研究 (A)	超階層構造スケルタル結晶化学とメゾスコピック機能	4,300	
山本洋平	科学研究費補助金	学術変革 A (公募)	キラル π 共役ポリマーメタ球体からの未踏光機能	2,600	
山本洋平	受託研究費	筑波大学・DAAD パートナシップ・プログラム	トポロジカル有機レーザーの実現に向けた光-物質相互作用に関する 2 国間共同研究	1,595	
山岸 洋	受託研究費	科学技術振興機構 創発	細胞内の分子濃度を in situ で検出する有機マイクロレーザーの開発	1,800	
山岸 洋	科学研究費補助金	基盤研究 (B)	細胞内部でプローブとして機能する生体親和マイクロレーザーの開拓	5,700	
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	900	
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	4,000	
櫛田 創	科学研究費補助金	若手研究	光共振器性能が光物質強結合下の光電子特性に及ぼす影響の究明	3,000	

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	200	
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	1,100	
桑原純平	研究助成金	池谷科学技術振興財団	自己組織化的なかご状 Pd 多核錯体の形成と球状分子への変換	2,000	
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	
久保 敦	科学研究費補助金	学術変革領域研究（A）公募研究	表面プラズモンポラリトンの横スピ ン角運動量によるトポロジカル構造	5,700	2023 年 ～2024 年度
久保 敦	受託研究費	文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム（Q-LEAP）	先端レーザーイノベーション拠点「次世代アト秒レーザー光源と先端計測技術の開発」部門	2,000	
中村貴志	受託研究費	JST さきがけ	大環状錯体によるバイオマス炭素資源の精密自在変換	11,700	
中村貴志	若手継続グラント	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
中村貴志	研究助成金	一般財団法人サムコ科学技術振興財団	金属を表面における分子結合部位とするインプリント触媒の開発	2,000	2024 年 ～2025 年度
中村貴志	研究助成金	公益財団法人日揮・実吉奨学会	シクロデキストリン多量体を用いた配位認識人工酵素の創製	2,000	2024 年 ～2026 年度
中村貴志	研究助成金	公益財団法人天野工業技術研究所	配位認識空間をもつインプリント触媒の開発	1,500	
中村貴志	研究費	世界で活躍できる研究者戦略育成事業-TRiSTAR プログラム	金属イオンを並べた大環状分子の専門深化とトランスポーターによる機能開拓	1,500	2024 年 ～2025 年度
中村貴志	国内研究助成 1 萌芽的研究(a)	公益財団法人クリタ水・環境科学振興財団	水分子が構造化する逆疎水効果を利用した人工レセプターの創製	1,000	2024 年 ～2025 年度
鍋島達弥 中村貴志 （分担）	科学研究費補助金	基盤研究（C）	ユニークな構造をもつ大環状ジピリン錯体の合成と機能創出	1,300	

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	大型放射光施設・Spring-8	2020～	強相関化合物	
守友 浩	放射光利用研究基盤センター・JASRI	2016～	X線マイクロビームの利用	
守友 浩	東京海洋大学	2020～	三次電池の開発	
丹羽秀治	高エネルギー加速器研究機構・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～	二次電池の放射光解析に関する研究	
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	
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ラップ体の電子状態解明	
二瓶雅之	早稲田大学先進理工学部	2022～	有機無ハイブリッドペロブスカイトの構造解明	

柳原英人	名古屋大学	2023～現在	磁気熱電材料の探索	
柳原英人	物質・材料研究機構	2020～現在	スピントロニクス材料探索とその素子化	
末益 崇	東ソー株式会社	2022～現在	BaSi ₂ 薄膜太陽電池	
末益 崇	出光興産株式会社	2021～現在	パワー半導体デバイス	
末益 崇	グルノーブル・アルプ 大学（フランス）	2018～現在	半導体の欠陥評価	
末益 崇	デルフト工科大学 （オランダ）	2018～現在	BaSi ₂ 薄膜太陽電池用ホール輸送層の探索	
末益 崇	エーテボリ大学 （スウェーデン）	2024～現在	スピン軌道トルクによるサブ THz 発振の研究	
大越慎一	東京大学	2013～現在	光誘起相転移、蓄熱、バー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	
梅田享英	三菱電機、東工大 /Quemix 社	2024 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	Tsukuba Power Electronics Constellation (TPEC)	2024.4.1～2025.3.31	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	三菱重工業株式会社	2024.4.1～2025.3.31	SiC MOSFET 特性解析に関する研究	
岩室憲幸 磯部高範	株式会社村田製作所	2024.4.1～2025.3.31	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	
岩室憲幸	パナソニック株式会社	2024.4～現在	SiC 半導体信頼性評価技術に関する技術開発	
奥村宏典	高エネルギー加速器 研究機構	2018～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	

奥村宏典	東北大学	2020～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	産業技術総合研究所	2018～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	物質・材料研究機構	2018～現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	MIT マサチューセツ 工科大学 (U S A)	2024～現在	AlGaIn パワーデバイス	
奥村宏典	Aalto アールト大学 (フィンランド)	2024～現在	AlN パワーデバイス	
奥村宏典	Strathclyde ストラス クライド大学(イギリス)	2024～現在	(AlGa)2O3 の光学特性	
笹森貴裕	京都大学化学研究所 若宮淳志教授	2021～現在	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～現在	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～現在	電子移動反応に関する研究	
笹森貴裕	兵庫県立大学理学部 吾郷友宏教授	2020～現在	励起子制御に立脚した有機ラジカル青色発 光体の開発研究	
笹森貴裕	ボン大学 (ドイツ) Rainer Streubel 教授	2014～現在	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～現在	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	産業技術総合研究所	2024～現在	水素貯蔵材料に関する研究	
近藤剛弘	東北大学	2024～現在	水素貯蔵材料に関する研究	
近藤剛弘	早稲田大学	2024～現在	水素貯蔵材料に関する研究	
近藤剛弘	量子科学技術研究開 発機構 (QST)	2024～現在	水素貯蔵材料に関する研究	
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	韓国科学技術院 (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	炭素ドーブ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	2024.6～2024.10	テトラアザ型四重縮環ポルフィリン金属錯体の酸化還元挙動	触媒科学計測共同研究拠点(研究費 10 万円)
塩田淑仁	九州大学先端物質科学研究所	2024.4～2025.3	疎水性キャビティを有する遷移金属-ポルフィリン錯体の触媒活性	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	物質・材料研究機構	2024～現在	高分子の自由体積の検出及び温度特性についての研究	
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マイ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マイ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	ハイドロプラ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ントロニクス物質の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	University of Surrey (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	
羽田真毅	フランス国立科学研究センター (CNRS) (Arnaud Arbouet 博士)	2024～現在	新しい電子線源の開発	
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	
山岸 洋	京都工芸繊維大学	2024～現在	ESIPT 分子の光機能開拓	
山岸 洋	立命館大学	2024～現在	有機分子の高速分光解析	
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	
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	
久保 敦	高エネルギー加速器 研究機構	2017～現在	フェムト秒光電子顕微鏡の高度化	
久保 敦	東京大学物性研究所	2017～現在	フェムト秒光電子顕微鏡の高度化	
久保 敦	東京大学生産技術研究所	2023～現在	ストラクチャード表面プラズモンポラリトン	

久保 敦	University of Central Florida	2021～現在	ストラクチャード表面プラズモンポラリトン	
久保 敦	産業技術総合研究所	2014～現在	相変化型プラズモニックデバイス	
久保 敦	University of Pittsburgh	2018～現在	トポロジカルプラズモニクス	
久保 敦	秋田産業技術センター	2023～現在	光 - 磁気スピン融合	
中村貴志 笹森貴裕	Munchen 工科大学(ドイツ)	2024～現在	環状多量体の反応機構に関する研究	
中村貴志	Heidelberg 大学(ドイツ)	2024～現在	金属イオンを捕捉する材料に関する研究	
中村貴志	大阪大学	2024～現在	金属イオンを捕捉する材料に関する研究	
中村貴志	大阪大学	2024～現在	大環状分子の分子認識機構に関する研究	
中村貴志	北里大学	2024～現在	大環状分子の分子認識機構に関する研究	
中村貴志	Strasbourg 大学(フランス)	2024～現在	大環状分子の分子認識機構に関する研究	
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～現在	高周波磁化測定装置の開発	
柳原英人	三俣千春	2024～現在	プラズマ発光スペクトルの主成分分析	
所 裕子	丸本一弘	2022～現在	有機無機スピンサイエンス研究	
所 裕子	近藤剛弘	2023～現在	無機系酸化物の電気化学特性に関する研究	
所 裕子	羽田真毅	2023～現在	酸化チタン薄膜の相転移特性に関する研究	
梅田享英	蓮沼隆、櫻井岳暁	2024 年度	次世代シリコン LSI 用の 2 次元チャンネル材料の研究	
矢野裕司	梅田享英	2023.4.1～現在	スピン依存チャージポンピング法による SiC MOS 界面の評価	
奥村宏典	櫻井岳暁	2023～現在	Ga2O3 素子の特性評価	
笹森貴裕	丸本一弘	2021～現在	ペロブスカイト太陽電池の研究	
近藤剛弘	西堀英治	2017～現在	新物質合成に関する研究	
近藤剛弘	大谷 実	2022～現在	菱面体硫化ホウ素の電極触媒性能に関する研究	

近藤剛弘	岡田 晋	2012～現在	新物質合成に関する研究	
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	山本洋平	2024～現在	毛髪 of 自由体積の検出についての研究	
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	
山本洋平	山岸 洋 近藤剛弘	2024～現在	有機分子結晶の水素吸蔵測定	
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	
久保 敦	山本 洋平	2021～現在	有機マイクロ構造光学	
中村貴志 笹森貴裕		2020～現在	機能性分子の構造解析に関する研究	
鍋島達弥 中村貴志 西堀英治		2016～現在	大型分子性物質の構造解析に関する研究	

4.4 研究生等の受入れ

受入教員	氏名・職名・学年	国籍	受入期間	備考
柳原英人 (物理工学域)	Maï LEMERCIER (インターンシップ)	フランス	2024.5～2024.7	
所 裕子 (物質工学域)	Lin Tzu-Hsiang (外国人研究生)	台湾	2024.10～2026.3	
奥村宏典 (物理工学域)	Lorenzo Mainini (外国人研究生)	イタリア	2024.4～2024.8	
笹森貴裕 (化学域)	Tim Simon ・ 学 生 ・ Bachelor	Germany	2024.6～2024.9	
近藤剛弘 (物質工学域)	謝昱辰 (研究生)	中国	2024.4～2025.3	
山本洋平 (物質工学域)	日野翔午, B3	日本	2024.5.～2025.2	先導的研究 プログラム
山本洋平 (物質工学域)	植木直生, B2	日本	2024.5.～2025.2.	先導的研究 プログラム
山本洋平 (物質工学域)	谷垣聡音, B2	日本	2024.6.～2025.2.	先導的研究 プログラム
山本洋平 (物質工学域)	PEI ZHENHAO, 華東師 範大学 M2	中国	2024.10.～2025.12.	Campus Asia 6 プログラム
山本洋平 (物質工学域)	YANG LUOTING, 華東 師範大学 M2	中国	2024.10.～2025.12.	Campus Asia 6 プログラム
山本洋平 (物質工学域)	Luo Yue, Zaozhuang University, M2	中国	2024.10.～2025.12.	つくば短期 研修プログ ラム
山本洋平 (物質工学域)	IIT Guwahati, B4	インド	2024.12.～2025.12.	さくらサイ エンスプロ グラム
桑原純平 (物質工学域)	宋珮雯 (外国人研究生)	中国	2024.4～2025.3	

4.5 受 賞

受賞者	賞	受賞理由	受賞年月日	備考
赤木慎太郎	Best Poster Presentation Award by ECMM 2024 European Conference on Molecular Magnetism (ECMM)	傑出したポスター発表を行った	2024.7.19	

長島俊太郎	Poster Prize Award by ACMM (Asian Conference on Molecular Magnetism)	傑出したポスター発表を行った	2024.9.4	
久保田智子	筑波大学数理物質群長賞 2025	優れた博士前期課程論文研究を行った	2025.3.25	
野沢公暉	E-MRS2024 Spring Meeting Young Researcher Award	学会発表優秀のため	2024.5.30	
野沢公暉	原島博学術奨励賞	研究業績優秀のため	2024.6.26	
伊藤玲音	半導体材料・デバイスフォー ラム ポスター発表最優秀賞	学会発表優秀のため	2024.9.25	
江藤 葉	半導体材料・デバイスフォー ラム ポスター発表最優秀賞	学会発表優秀のため	2024.9.25	
野沢公暉	第 21 回日本熱電学会学術 講演会 優秀ポスター賞	学会発表優秀のため	2024.9.26	
前田真太郎	第 43 回電子材料シンポジ ウム EMS 賞	学会発表優秀のため	2024.10.4	
石山隆光	第 3 回結晶工学講演会発表 奨励賞	学会発表優秀のため	2024.11.22	
前田真太郎	2024 年度半導体エレクト ロニクス部門委員会第 2 回 研究会 学生優秀講演賞	学会発表優秀のため	2024.11.22	
野沢公暉	第 21 回薄膜材料デバイス 研究会 Best Student Award	学会発表優秀のため	2024.11.29	
野沢公暉	第 32 回電気学会茨城支部 東京支所研究発表会 優秀 発表賞	学会発表優秀のため	2024.11.30	
野沢公暉	MRS2024 Fall meeting Graduate Student Award Silver Award	研究業績優秀のため	2024.12.5	
野沢公暉	第 18 回 GSC Student travel grant award	研究業績優秀のため	2024.12.24	
居倉功汰	SAT テクノロジー・ショー ケース 2025 ベスト異分野 交流賞	学会発表優秀のため	2025.1.23	
居倉功汰	数理物質科学研究群長賞	研究業績優秀のため	2025.3.25	
清野 碩	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	2025.3.25	
奥村宏典	ARIM 秀でた利用成果優秀 賞	ARIM の活用・支援が大きな効 果をもたらした成果、イノベー ション創出に大きな影響が期待 できる成果、産学官連携により もたらされた成果のため	2025.2.4	

川元慎也	有機金属化学討論会、ポスター賞	優秀な研究発表を行ったため	2024.9.11	
飯島慶介	数理物質科学研究群表彰	学業成績優秀のため	2025.3	
田崎秀悟	理工学群長表彰	学業成績優秀のため	2025.3	
安済統瑚	茗溪会賞	学業成績優秀のため	2025.3	
櫻井 歩	筑波大学 理工学群応用理工学類 学修優秀賞	優秀な学業業績を上げたため	2025.3.25	指導学生
福田弘清	スカラシップ	優秀な学業業績を上げたため	2025.3.25	指導学生
Natsumi Noguchi	Womens in Materials Science Award	5th International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials ICEAN 2024 において優れた講演を行った	2024.11.8	指導学生
Natsumi Noguchi	Student Award	The 10th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM 10th) において優れた講演を行った	2024.3.25	指導学生
近藤剛弘	公益財団法人日本表面真空学会の2024年度技術賞	論文：バンドギャップ可変な硫化ホウ素シートの生成と評価 掲載号・頁：「表面と真空」Vol.65-7 (2022) pp302-308 が優れていることが認められた	2024.7.30 (受賞決定日)	
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	2024.5.25	指導学生
上殿明良	ISSM 2024 Best Paper	International Symposium on Semiconductor Manufacturing 2024.における受賞	2024.12	
WANG JIAXI	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	2024.4.1	
陳 奕舟	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	2024.4.1	
佐藤 睦	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	2024.4.1	
劉 李祺	次世代研究者挑戦的研究プログラム	PEAI 界面修飾型ペロブスカイト太陽電池の界面電荷挙動の光誘起 ESR 研究	2024.7.23	

陳 奕舟	2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024) 、SSDM Young Researcher Award (YRA)	SSDM2023 において、素晴らしい論文を発表したため	2024.9.2	
丸本一弘	電子スピサイエンス学会 学術賞	電子スピサイエンスに関する研究成果が優れ、その業績が学術的に極めて高い評価を得たため	2024.11.3	
丸本一弘	筑波大学 2024 年度 BEST FACULTY MEMBER 表彰	極めて優れた活動を行ったと認められ、その活動に敬意を表し、栄誉を称えるため	2025.2.17	
井上開渡	筑波大学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	修士論文の発表が優れていたため	2025.3.25	
岡部沙代	筑波大学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	修士論文の発表が優れていたため	2025.3.25	
長尾梨代	レーザー学会学術講演会 第 45 回年次大会、優秀ポスター発表賞	レーザー学会学術講演会 第 45 回年次大会で優秀なポスター発表を行ったため	2025.1.23	
羽田真毅	筑波大学 BEST FACULTY MEMBER	研究	2025.2.7	
岩崎ゆい	The 29th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, The Best Student Poster Award	The 29th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation で優秀なポスター発表を行ったため	2025.3.8	
山岸 洋	日本化学会 進歩賞	機能性有機材料を基盤とする微小光共振器の構築と応用	2024.12.24	
山岸 洋	令和 6 年度若手教員奨励賞		2024.11.26	
青柳舜也 (M2)	SACSEM 10th SACSEM Award (Poster)	Highly dopable ESIPT molecule-based microsphere WGM laser	2024.10.4	
加藤雅都 (M2)	SACSEM 10th STAM Award (Poster)	Electrically Switchable Organic Droplet Lasers for Laser Display	2024.10.4	
中山颯大 (D1)	SACSEM 10th STAM Award (Oral)	Near-unity angular anisotropy of circularly polarized luminescence from microspheres of monodispersed chiral conjugated polymer	2024.10.4	
奥村 慎 (M1)	高分子討論会 学生ポスター賞	光ピンセットによるキラルポリマー球体の回転制御	2024.10.10	
加藤雅都 (M2)	メゾヒエラルキー若手会 ポスター賞	有機液滴レーザーの電氣的スイッチングおよびレーザーアレイデバイスの作製	2024.10.13	

中山颯大 (D1)	有機コヒーレントフォトン クス研究会 優秀学生発表 賞	単分散キラルポリマーマイク ロ球体による角度異方的円偏光発 光	2024.11.29	
加藤雅都 (M2)	数理物質科学研究群長賞	電氣的に制御可能な有機液滴レ ーザーの開発	2025.3.25	
青柳舜也 (M2)	筑波大学校友会江崎賞	Development of optical micro- resonators by self-assembly of fluorescent organic and inorganic materials	2025.3.25	
久保 敦	OMC2024, The OMC Best Paper Award	Space-time surface plasmon polaritons: Wavefront shaping of light and its transfer to surface plasmon waves	2024.4.26	
久保 敦	ACS Publications Peer Reviewer Recognition 2024	ACS Publications の論文誌の査 読者表彰	2025.3.26	
豊澤 剛	第 20 回プラズモニクスシ ンポジウム, 優秀ポスター 賞	三角形ナノディスク三角格子型 Au プラズモニック結晶の電場 増強	2024.6.8	
木原孝太郎	ISNTT2024, NTT-BRL School Scholarship	Group velocity dependence of spin-angular momentum structure in space-time surface plasmon polariton wavepackets	2024.12	
中村貴志	令和 6 年度 シクロデキス トリン学会奨励賞	アミドシクロデキストリンの合 成と分子認識に関する研究	2024.9.19	
菅原孝太郎	錯体化学若手の会夏の学校 2024 Chemistry Letters Young Researcher Award	大環状四核錯体によるホストゲ スト複合体形成とその構造解析	2024.6.28	
劉 譯夫	錯体化学若手の会夏の学校 2024 優秀ポスター賞	Salen 希土類環状錯体の合成と 配位環境制御に基づく骨格変換	2024.6.28	
趙 佳晨	錯体化学若手の会夏の学校 2024 優秀ポスター賞	大環状配位子 trispap の亜鉛錯体 に対するリン酸結合をトリガー とした配位架橋 2 量体の形成	2024.6.28	
遠藤智也	錯体化学若手の会夏の学校 2024 優秀ポスター賞	動的共有結合によるアミドシク ロデキストリン二量体の形成	2024.6.28	
高柳駿斗	数理物質科学研究群長賞		2025.3.25	
劉 譯夫	数理物質科学研究群長賞		2025.3.25	
川本優也	茗溪会賞		2025.3.25	
劉 譯夫	つくばスカラシップ		2025.3.25	

4.6 学会活動・各種委員等

氏名	役職等	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	2024～2025	
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	日本ポーラログラフ学会	2005.1～現在	
辻村清也	理事	日本ポーラログラフ学会	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	
二瓶雅之	常任理事	錯体化学会	2024～	
二瓶雅之	幹事	日本化学会 錯体・有機金属ディビジョン	2023～	
二瓶雅之	Associate Editor	日本化学会 Bulletin of Chemical Society of Japan	2020～	
三原のぞみ	BJSCC 編集委員	錯体化学会	2024.7～現在	
三原のぞみ	若手連携推進委員会	錯体化学会	2024.11～現在	
三原のぞみ	錯体化学会 若手の会 関東支部世話人	錯体化学会 若手の会	2024.4～現在	
三原のぞみ	日本セラミックス協会ハイブリッド化による新材料開発を目指す会 世話人	日本セラミックス協会	2023.9～現在	
三原のぞみ	第 37, 38 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム オーガナイザー	日本セラミックス協会	2023.9～現在	
柳原英人	特任理事	日本磁気学会	2023.6～2025.5	
末益 崇	プログラムオフィサー (工学系)	日本学術振興会 学術システム研究センター	2022.4～2025.3	

所 裕子	NAO (National Adhering Organizations)	国際純正応用化学連合 (IUPAC)	2021.1～現在	
所 裕子	第 24,25,26 期 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	2017.10～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	
所 裕子	高度研究等外部評価委員	東京都	2023.4～現在	
所 裕子	協議会委員	東京大学物性研究所	2024.10～現在	
所 裕子	アドバイザー	JST SICORP V4	2022.4～2025.3	
所 裕子	男女共同参画推進委員	日本物理学会	2021.04～現在	
都甲 薫	Editorial Board Member	Scientific Reports	2021.11～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	Area Chair	SSDM	2022.11～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	機関誌企画・編集委員	応用物理学会	2023.4～現在	
都甲 薫	幹事	薄膜・表面物理分科会	2024.2～現在	
岩室憲幸	パワー半導体国際学会 ISPSD2025 論文委員会委員	パワー半導体国際学会 ISPSD2024 組織委員会	2024.10～2025.6	
岩室憲幸	半導体分野将来基金委員	応用物理学会	2024.10～現在	
岩室憲幸	委員	パワーエレクトロニクス MG	2023.10～現在	
岩室憲幸	スクール長	パワエレサマースクール	2002.4～現在	
岩室憲幸	委員長	SiC パワーモジュール国際標準化委員会	2023.4～現在	
岩室憲幸	委員長	NEDO 先導研 研究推進委員会	2023.4～現在	
岩室憲幸	委員	NEDO 調査事業委員会	2025.2～現在	
岩室憲幸	委員	総務省情報通信技術評価委員会	2023.1～現在	

矢野裕司	Technical Program Committee, Member	APWS2024	2023.10~2024.10	
矢野裕司	Program Committee, JJAP Special Issues Editors	SSDM2024	2023.10~2025.3	
矢野裕司	International Steering Committee, Member	ICSCRM	2022.9~現在	
矢野裕司	Technical Program Committee, Member	ICSCRM2024	2023.7~2024.10	
矢野裕司	Technical Program Committee, Member	ICSCRM2025	2024.8~現在	
矢野裕司	Organizing Committee, Member Technical Program Committee, Chair	ICSCRM2026	2025.3~現在	
矢野裕司	編集委員	APEX/JJAP Editorial Board	2021.4~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	IPEC2026 実行委員会	2023.3~現在	
笹森貴裕	常任理事	ケイ素化学協会	2017~現在	
笹森貴裕	理事	基礎有機化学会	2024.9~現在	
笹森貴裕	Fellow	英国王立化学会	2018~現在	
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	2022.9~2024.12	
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	2018.5~2025.3	
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	37th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2024) Program Committee Members	日本応用物理学会	2024.4～2024.12	
近藤剛弘	The AVS Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2024) Program Committee	米国真空学会 (American Vacuum Society)	2024.1～2024.12	
近藤剛弘	第44回 HESS(水素エネルギー協会)大会実行委員	HESS(水素エネルギー協会)	2024.4～2024.12	
近藤剛弘	15th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '24 (ALC '24), Advisor of Program Committee	日本表面真空学会	2024.4～2024.12	
近藤剛弘	MH2026 国内組織委員会委員及び学術技術部会委員	MH2026 国内組織委員会	2024.5～現在	
西堀英治	評議員	放射光学会	2023.10～2025.9	
西堀英治	評議員	日本結晶学会	2024.4～2026.3	
丸本一弘	Vice President	Asia Pacific EPR/ESR Society (APES)	2024.10～現在	
丸本一弘	代議員	電子スピンスサイエンス学会	2024.2～2026	
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	2022.3～現在	
丸本一弘	Organizing Committee Members	2022 International Conference on Nano Molecular Electronics (ICNME2022)	2022.1～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	2017.2～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	2013.3～現在	

山本洋平	客員研究員	物質・材料研究機構	2011～現在	
山本洋平	客員研究員	産業技術総合研究所	2013～現在	
山本洋平	奨学生選考委員	藤井国際奨学財団	2016～現在	
山本洋平	関東支部常任幹事	高分子学会	2018～現在	
山本洋平	関東支部代議員	日本化学会	2019～現在	
山本洋平	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	
櫛田 創	世話人	高分子学会茨城県支部若手会	2024～現在	
久保 敦	編集委員	APEX/JJAP Editorial Board	2023.4～2025.3	
久保 敦	出版委員会	日本表面真空学会	2014.4～2025.3	
久保 敦	専門委員	超高速光エレクトロニクス(UFO)特別研究専門委員会	2023.11～現在	
久保 敦	客員研究員	産業技術総合研究所	2022.7～2026.3	
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	
中村貴志	Local Organization Committee	19th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC-2025)	2023.8～2025.6	
中村貴志	実行委員	第52回典型元素化学討論会	2024.12～2025.12	
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
2024.5.9	NHK	あしたが変わるトリセツショー (辻村清也)	
2024.7.3	電波新聞	微量の発汗を連続測定 (辻村清也)	
2025.2.21	日刊工業新聞	補酵素 F420 電気還元 (辻村清也)	
2024.10.24	TSUKUBA JOURNAL	ペロブスカイト太陽電池向け低コスト材料の性能が低い原因を解明 (丸本一弘) ペロブスカイト太陽電池向け低コスト材料の性能が低い原因を解明 テクノロジー・材料 - TSUKUBA JOURNAL	Web 版のみ
2024.10.28	fabcross for エンジニア	ペロブスカイト太陽電池に使われる低コスト材料の性能低下の原因を解明 (丸本一弘)	
2024.10.28	OPTRONICS ONLINE	筑波大、ペロブスカイト PV 材料の性能が低い原因解明 (丸本一弘) 筑波大、ペロブスカイト PV 材料の性能が低い原因解明 OPTRONICS ONLINE オプトロニクスオンライン	Web 版のみ
2024.11.5	EurekAlert!	Investigating performance limitations in cost-effective materials for perovskite solar cells (丸本一弘) Investigating performance limitations in cost-effective materials for perovskite solar cells EurekAlert!	Web 版のみ
2024.11.6	Science Daily	Investigating performance limitations in cost-effective materials for perovskite solar cells (丸本一弘) Investigating performance limitations in cost-effective materials for perovskite solar cells ScienceDaily	Web 版のみ
2025.1.9	TSUKUBA JOURNAL	スズペロブスカイト太陽電池の性能向上機構の解明 (丸本一弘) スズペロブスカイト太陽電池の性能向上機構の解明 テクノロジー・材料 - TSUKUBA JOURNAL	Web 版のみ
2025.1.29	EurekAlert!	Performance-improvement mechanisms of tin-based perovskite solar cells (丸本一弘) Performance-improvement mechanisms of tin-based perovskite solar cells EurekAlert!	Web 版のみ
2024.7.3	Yahoo! News Japan	複層ナノチューブに光照射すると電子の抜け道ができることを発見、筑波大など (羽田真毅)	①
2024.10.17	筑波大学プレスリリース	自己組織化によるマイクロメートルサイズのコロイド分子の合成法を発見 (山本洋平)	
2024.12.19	筑波大学プレスリリース	プリンターで作成できる液滴レーザーディスプレイの開発に成功 (山岸洋)	

2024.12.29	日刊工業新聞	筑波大学が実現、イオン液滴で作製した「レーザーディスプレイ」の可能性（山岸洋）	②
2025.1.16	電子デバイス産業新聞 (008面)	IJPで光源作製 ピクセル化が可能に（山岸洋）	③
2024.6.28	Dalton Transactions	カバーピクチャーに採択（桑原純平）	④
2024.12.14	TSUKUBA JOURNAL	水分子と協奏しながらリン酸を捕まえる環状分子を開発 https://www.tsukuba.ac.jp/journal/technology-materials/20241122190000.html (中村貴志)	
2025.1.27	東京新聞	「超分子」で新材料を創る (中村貴志)	⑤
2025.2.21	TSUKUBA FUTURE	超分子が開く新世界 https://www.tsukuba.ac.jp/journal/technology-materials/20250221090930.html (中村貴志)	

① 羽田真毅 2024.7.3 Yahoo! News Japan

YAHOO! JAPAN ニュース IDでもっと便利に**新規取得**
ログイン 🛒 LINEとつないで毎日5% ※上限あり

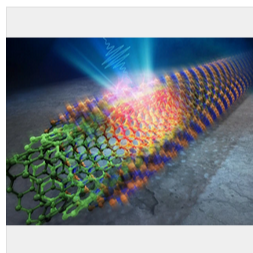
キーワードを入力 | Q

トップ 速報 ライブ エキスパート オリジナル みんなの意見 ランキング

主要 国内 国際 経済 エンタメ スポーツ IT 科学 ライフ 地域

複層ナノチューブに光照射すると電子の抜け道ができることを発見、筑波大など

7/3(水) 15:24 配信 5 🗨️ 📺 📱 📧



窒化ホウ素ナノチューブ（BNNT）の中に**カーボンナノチューブ（CNT）**が入った複層の構造体に光を照射すると、電子の抜け道ができてチューブ全体が速く振動する現象を、**筑波大学**などのグループが発見した。単独のBNNTに照射するより低いエネルギーの光で起き、電子のエネルギーが速やかに熱へと変わっていた。将来的には電子デバイスのスイッチングや排熱での応用が期待できる。

窒化ホウ素ナノチューブ（BNNT）の中にカーボンナノチューブ（CNT）が入った複層構造体が、エネルギー輸送現象を起こす（筑波大学数理物質系の羽田真毅准教授提供）

グラフェンやCNTに代表される1原子ほどの厚さしかない材料を層状、筒状に重ねた物質を「ファンデルワールスヘテロ構造体」と呼ぶ。筑波大学数理物質系の羽田真毅准教授（物理工学）によると、同構造体は半導体になったり超伝導体になったりすることが注目され、ここ10年ほどは機能の発現メカニズムを原子や電子レベルで解明する研究が増えているという。

② 山岸洋 2024.12.29 付日刊工業新聞

筑波大学が実現、イオン液滴で作製した「レーザーディスプレイ」の可能性

2024/12/29(日) 15:10 配信



ニューイッチ
日刊工業新聞

筑波大学の山岸洋助教と産業技術総合研究所の高田尚樹研究グループ長らは、イオン液滴でレーザーディスプレイを作製した。電圧をかけて液滴の形をゆがめるとレーザー発振が止まる。液滴はインクジェットプリンターで並べられるため、生産性に優れたレーザーディスプレイになる可能性がある。

安定で蒸発しないイオン液体で液滴を作製する。イオン液体に有機色素を混ぜて撥液（はつえき）性基板上に緻密に並べる。インクジェットプリンターで直径30マイクロメートル（マイクロは100万分の1）の液滴を8Kモニターと同等の解像度で敷き詰められた。

液滴を光で励起すると赤色のレーザー光が放たれた。電圧をかけると液滴が伸びて球形から楕円形になる。するとレーザーの発振ができなくなり、発光が止まる。この原理を流体力学計算や電磁気計算で確かめた。

試作デバイスは室温大気下で数カ月安定だった。機械的な振動を受けても液体は漏れなかった。今後、発光輝度を改善するなどして実用化を目指す。

③ 山岸洋 2025.1.16 付電子デバイス産業新聞

筑波大と産総研ら IJPで光源作製

ピクセル化が可能に

筑波大学（茨城県つくば市）は、産業技術総合研究所（座間市）と共同で、イオン液体を用いたレーザー光源を作製することに成功した。この液滴は電圧を加えることで発光のON/OFFを切り替え可能と見込まれる。この成果は、ディスプレイや照明分野での応用が期待される。

研究チームは、イオン液体に有機色素を混ぜ、その液滴を電圧を加えることで発光のON/OFFを切り替え可能と見込まれる。この成果は、ディスプレイや照明分野での応用が期待される。

また、この液滴を電圧で挟んで電圧を加えたところ、球体の液滴が楕円球体へと変形、それに伴いレーザー光の放出が止まったことから、この液滴が電圧的にスイッチ可能な「レーザーピクセル」として振る舞うことが明らかになった。

さらに、この液滴をON/OFFの配列に並べたデバイスにおいても、各ピクセルのレーザー光をON/OFFで構成やレーザー性能の向上により、実用的なレーザーディスプレイの実現に寄与する見込まれる。

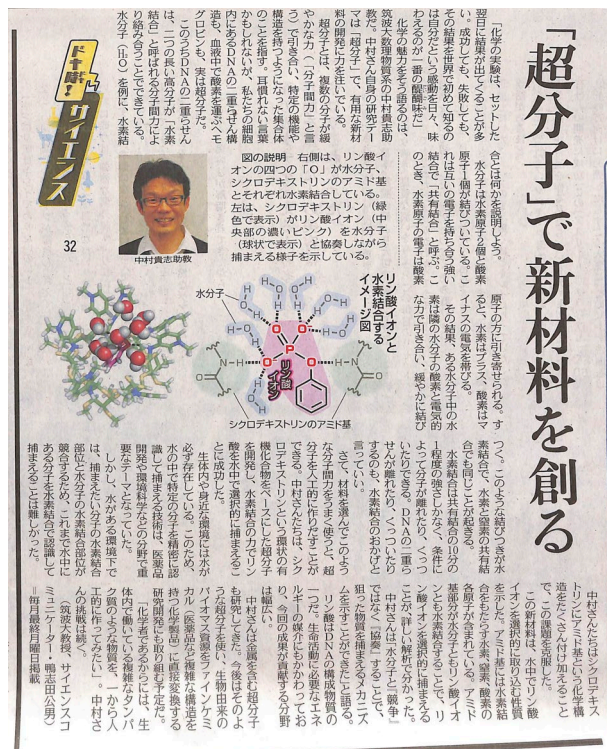
100 μm

（提供：筑波大学）

④ 桑原純平 2024.6.28 Dalton Transactions



⑤ 中村貴志 2025.1.27付 東京新聞



2024 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: <https://www.trems.tsukuba.ac.jp/>

Phone & Fax : 029-853-8085 (担当事務)

2024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

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