

9 Applied Materials Science | Poster presentation : 9 Applied Materials Science (Poster)

[9a-P04-1~33] 9 Applied Materials Science (Poster)

[9a-P04-1]

Impact of Thermally-Induced Microstructural Evolution on the Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Strontium Cerate

○(D)Arpita Tripathi¹, Shail Upadhyay¹ (1.IIT (BHU) Varanasi)

[9a-P04-2]

Preparation and characterization of Nd doped ferroelectric HfO₂ thin films with ¹⁸O enriched layer

○(M1)Seiyo Yoshida^{1,2}, Takao Shimizu², Yuka Takagi¹, Isao Sakaguchi² (1.Tokyo Univ. of Sci., 2.NIMS)

[9a-P04-3]

Frequency dependence of domain structure and piezoelectric performance in AC-poled morphotropic phase boundary Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃

○Taisei Adachi¹, Hiroki Matsuo¹, Yuji Noguchi¹, Yukio Sato¹ (1.Kumamoto Univ.)

[9a-P04-4]

Identification of flexoelectric effects in the stress-induced ferroelectric state SrTiO₃ using causal inference in statistics

○Kazuma Seike¹, Hirotaka Manaka¹, Yoko Miura² (1.Kagoshima Univ., 2.NIT, Suzuka College)

[9a-P04-5]

Mechanism for Pinning of Ferroelastic Domain Walls and Polarization Switching Revealed by Direct Observation

○(D)Itsuki Miyamoto¹, Satoru Inoue¹, Jun Harada², Tatsuo Hasegawa¹ (1.U. Tokyo, 2.Hokkaido Univ.)

[9a-P04-6]

Non-Destructive Soft Electric Contact Probe: Principles and Applications

○Michiko Yoshitake¹ (1.NIMS)

[9a-P04-7]

Simulation of Structure Dependence of Absorption in InP Nanowire Solar Cells

○Yuya Sakiyama¹, Kazuhiko Shimomura¹ (1.Sophia Univ.)

[9a-P04-8]

The alignment of silver nanowires under the influence of surfactant

Yewon Han¹, Yeonho Kim¹, Olldoo Kim¹ (1.Konkuk University)

[9a-P04-9]

Positioning and Isolation of Al-Catalyzed Si Nanowire Formation Using Al Catalyst Nanoarrays Patterned by Nanoimprint Lithography

○Wipakorn Jevasuwan¹, Naoki Fukata¹ (1.NIMS)

[9a-P04-10]

SiC Formation on SiNW and Si Surface via Close Space Technique Carbonization

OPengyu ZHANG^{1,2}, Wipakorn Jevasuwan¹, Naoki Fukata^{1,2} (1.NIMS, 2.Tsukuba Univ.)

[9a-P04-11]

The influence of size engineering for aligned-well vertical Si/Ge nanosheets array using SWIR photodetector

ODGuanghui WANG^{1,2}, Jevasuwan Wipakorn², Fukata Naoki^{1,2} (1.University of Tsukuba, 2.NIMS MANA)

[9a-P04-12]

Suppression of Concentration Quenching and Enhancement of Quantum Efficiency in Mn-Doped Core/Shell/Shell Quantum dots

OYuto Osako¹, Taketo Nishida¹, Junya Okamoto¹, Hisaaki Nishimura¹, Shibuta Masahiro¹, DaeGwi Kim¹ (1.Osaka Metropolitan Univ.)

[9a-P04-13]

Plasmonic refractive index sensors based on ITO nanoparticles ensemble fabricated by a laser ablation method

OHirotaka Ogawa^{1,2}, LEE Seung Hyuk¹, Tetsu Tatsuma¹ (1.The Univ of Tokyo, 2.Nippon Paint Co.,)

[9a-P04-14]

Elucidation of the opto-functional mechanism in Cu-doped nano-tungstic acid semiconductors

OKira Yamauchi¹, Seiichi Watanabe², Lihua Zhang² (1.Eng,Hokkaido Univ., 2.F. of Eng.)

[9a-P04-15]

First-principles study of finite temperature effect of a single molecule cross-linking system

OMiku Furushima¹, Mitsuharu Uemoto¹, Tomoya Ono¹ (1.Kobe Univ.)

[9a-P04-16]

Improvement of Simulation Model for Analog Resistance Change Characteristics

OTakumi Yuasa¹, Takumi Hayasi^{1,2}, Yusuke Nishi¹ (1.NIT Maizuru College, 2.Osaka Univ.)

[9a-P04-17]

Thickness Dependent Bandgap Modulation in Ga-Doped In₂O₃ A First Principles Study

OPChitra Pandey¹ (1.Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

[9a-P04-18]

Evaluation of thermoelectric performance of La, Nb co-doped SrTiO₃

OM2)Keiichiro Mikami¹ (1.Hokkaido Univ.)

[9a-P04-19]

Formation of microparticles by heating copper chloride polyethylene glycol solution

OTomohito Tamura¹, Sachiko Matsushita^{2,3}, Takashi Ubukata¹ (1.Yokohama Nat Univ., 2.Science Tokyo, 3.elleThermo, Ltd.)

[9a-P04-20]

Fabrication of molecular nanoscale thermoelectric devices and establishment of its evaluation method

OKosuke Furukawa¹, Mizuki Matsuzaka¹, Takumi Ueda¹, Ryota Uesugi², Takashi Komine², Hideo Kaiju^{1,3} (1.Keio Univ., 2.Ibaraki Univ., 3.CSRN,Keio Univ.)

[9a-P04-21]

Consideration of a Thin-Film Thermal Property Measurement Method Using MEMS Technology

○Yoshiharu Yamada¹, Yoshiharu Kakehi¹ (1.ORIST)

[9a-P04-22]

Fabrication of Wearable TEG Using pn type SWCNT/Mesh Films

○Hiroto Nakayama¹, Takuya Amezawa¹, Masayuki Takashiri¹ (1.Grad. Sch. Eng., Tokai Univ.)

[9a-P04-23]

Fabrication of N-type wet-spun CNT yarns and application for thermoelectric generators

○Keisuke Uchida¹, Masayuki Takashiri¹ (1.Grad. Sch. Eng., Tokai Univ.)

[9a-P04-24]

Performance Evaluation of a Liquid-separation structure type tertiary battery

○Ryo Nawano¹, Takayuki Shibata¹, Tomoya Ishizawa¹, Ichirou Nagai¹, Hitoshi Ohnuki¹ (1.Tokyo Univ. of Marine Sci.& Tech)

[9a-P04-25]

Light and Heat Excitation Response in Si-sensitized Thermal Cells

○Taiga Nishii¹, Sachiko Matsushita^{1,2} (1.Science Tokyo., 2.elleThermo, Ltd.)

[9a-P04-26]

Synthesis of CuO@Fe₂O₃ Nanotubes for High-Efficiency Semiconductor-Sensitized Thermal Cell Enabled by a Hole-Electron Separation Layer

○(DC)XIAOYAN SUN¹, SACHIKO MATSUSHITA^{1,2} (1.Science Tokyo, 2.elleThermo, Ltd)

[9a-P04-27]

Ge-Sensitized Thermal Cell with PVDF-HFP Solid Electrolyte

○Yuki Ozaki¹, Sachiko Matsushita^{1,2} (1.Science Tokyo, 2.elleThermo Ltd.)

[9a-P04-28]

Ion Diffusion and Power Generation Behavior in PEG1540-Based Electrolytes for Ge-Sensitized Thermal Cells

○Yuta Nakamura¹, Sachiko Matsushita^{1,2} (1.Science Tokyo, 2.elleThermo, Ltd.)

[9a-P04-29]

Effects of light and heat irradiation on Ag₂S-sensitized thermal cells

○(M1)Kento Sunaga¹, Sachiko Matsushita^{1,2} (1.Science Tokyo, 2.elleThermo, Ltd.)

[9a-P04-30]

Synthesis of P(EGMEA3-g-ENR1) by UV-photopolymerization and investigation of the effect of different photoinitiator concentrations

○(D)Yanrong Bai^{1,2}, Kailing Chai², Mutsuhiro Shima¹, Keisuke Yamada¹, Tian Khoon Lee² (1.Gifu Univ., 2.UKM)

[9a-P04-31]

Role of transition metal elements in lithium-rich layered oxide cathodes and the battery performance

○Satoshi Hiroi¹, Koji Ohara¹, Raku Hamamoto², Kaito Nakatsuka², Yuto Otokura², Masatsugu Oishi² (1.Shimane Univ., 2.Tokushima Univ.)

[9a-P04-32]

Control of the Lifshitz transition temperature in ZrTe_5
by Elemental substitution

○(M1)Kosei Nakagawa¹, Ryoto Yanagisawa¹, Nobuaki Miyakawa¹ (1.Tokyo Univ. of Sci)

[9a-P04-33]

Fabrication of ZnO multilayer inverse opal structure and evaluation of optical properties

○Shota Nomoto¹, Takeshi Ito¹, Shoso Shingubara¹, Tomohiro Shimizu¹ (1.Kandai Univ.)

Impact of Thermally-Induced Microstructural Evolution on the Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Strontium Cerate

Arpita Tripathi¹, Shail Upadhyay^{1*}

¹ Advanced Materials Laboratory, Indian Institute of Technology (BHU), Varanasi, India-221005

E-mail: supadhyay.app@itbhu.ac.in

Abstract: Perovskite oxide SrCeO_3 has been emerged as a versatile material due to multifunctional properties. Its application for practical devices requires in-depth understanding of the role of grains, grain boundaries, and porosity on the properties. In this study, SrCeO_3 was synthesized via the conventional solid-state reaction route. To study the effect of grain growth and elimination of porosity on the properties, pellets of the synthesized powder were sintered at different temperatures (1300-1600 °C). The mono-phasic formation was confirmed through X-ray diffraction (XRD) analysis and structural parameters determination by Rietveld refinement. Scanning electron microscopy was used to study changes in the microstructure. The optical band gap was estimated using UV-Visible spectroscopy in reflectance mode. To measure the hardness of the samples, Vicker microindenter was used. Hardness and grain size follow the Hall–Petch equation. Oliver and Pharr's method was employed to measure the elastic modulus of the samples. Phase and thermal stability of samples were confirmed by recording XRD and TG/DSC regularly at an interval of 10 days. The dielectric and electrical properties of the sintered pellets were measured across a wide frequency range (100 Hz - 2 MHz) and temperature range (RT - 600 °C). Conduction in the sample above room temperature is governed by doubly ionized oxygen vacancies. This study further helps in application of strontium cerate as TBC materials.

高濃度同位体 ^{18}O 層を含む強誘電性 Nd ドープ HfO_2 薄膜の作製と評価

Preparation and characterization of Nd doped ferroelectric HfO_2 thin films

with ^{18}O enriched layer

東京理科大学¹, 物質・材料研究機構²

○(M1) 吉田 聖陽^{1,2}, 清水 荘雄², 高木 優香¹, 坂口 勲²

Tokyo Univ. of Sci.¹, National Institute for Materials Science²

°Seiyo Yoshida¹, Takao Shimizu², Yuka Takagi¹, Isao Sakaguchi²

E-mail: SHIMIZU.Takao@nims.go.jp

2011 年に HfO_2 基薄膜において強誘電性が発現することが報告され、大きな注目を集めている^[1]。 HfO_2 は従来の強誘電材料と比べて 10 nm 以下の極薄膜でも強誘電性を示すことに加えて、半導体プロセスとの親和性が高いため、次世代強誘電体メモリ材料として期待されている。 HfO_2 基材料の強誘電相は、準安定相である直方晶相であると考えられているが、この相を出現させるためには、ドーパント元素の導入、熱処理条件の最適化、酸素空孔の制御が重要であると考えられている。特に酸素空孔と結晶相の変化、つまり強誘電性の発現についてはその電界による再分配を含めて大いに注目を集めているが、直接的な実験例は少ない。そこで本研究では、Nd をドープした HfO_2 薄膜に対して、酸素移動のマーカーとなる ^{18}O を高濃度を含む層を挿入した積層膜の作製と、その膜の特性評価を行った。

薄膜作製は、パルスレーザー堆積法によって Pt/Ti/SiO₂/Si 基板に行った。成膜は非加熱の室温で成膜を行い、500°C で熱処理することによって結晶化を行った。ターゲットとして、Nd5% および 7% ドープした HfO_2 セラミックスターゲットを用いた。 ^{18}O を高濃度を含む層は、 ^{18}O 中にて 1000°C で熱処理したターゲットを用いた成膜によって作製した。

第一段階として、Nd 濃度の最適化をターゲットに含まれる Nd の量を変化させることによって行った。Nd 濃度を 5% と 7% のターゲット製膜した結果、7% で強誘電性が増大することが確認された。次に、Nd7% ドープの ^{18}O - HfO_2 と ^{16}O - HfO_2 の積層膜の作製を行った。図 1 に積層膜における P - E ヒステリシスの測定結果を示す。この結果、通常の手法によって作製した膜と同等の強誘電性が積層膜でも確認することができた。

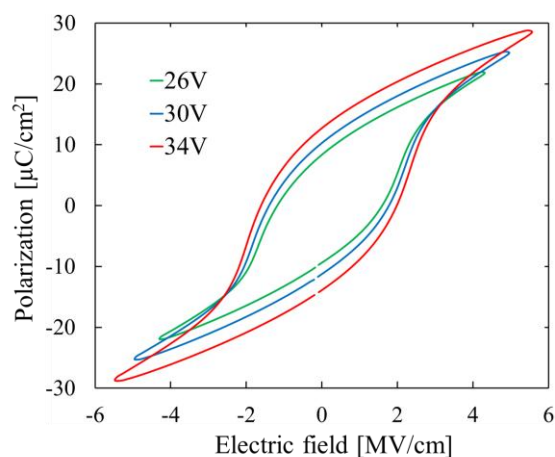


Figure 1. P - E hysteresis curves for HfO_2 -based stacked film under various fields.

[1] Böske, et al., Appl. Phys. Lett. 99, 102903 (2011).

MPB 組成 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ のドメイン構造と圧電特性における 交流分極の周波数依存性

Frequency dependence of domain structure and piezoelectric performance in AC-poled morphotropic phase boundary $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$

熊大半¹, [○](M1)安達大晴¹, 松尾拓紀¹, 野口祐二¹, 佐藤幸生¹

Kumamoto Univ.¹, [○]Taisei Adachi¹, Hiroki Matsuo¹, Yuji Noguchi¹, and Yukio Sato¹

E-mail: sato-yukio@kumamoto-u.ac.jp

【緒言】強誘電体はセンサーや画像診断用トランスデューサーなどの種々の圧電デバイスに広く利用されている。その中でもモルフォトロピック相境界(MPB)組成の $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PMN-PT) は 1000 を優に超える非常に高い圧電係数 (d_{33}) を示す[1]ため、精密機器や医療機器において小型化と高性能化を実現する材料として重宝されている。圧電体を使用する際には、抗電界の数倍の電圧を印加し、電気分極が揃った領域であるドメインを単一化する分極処理が施される。従来、分極処理は直流電圧で行われてきた(直流分極(DCP))が、近年、交流電圧で行う「交流分極(ACP)」の方がより短時間で高い圧電・誘電特性をもたらすことが報告された[2]。しかしながら、ACP による圧電・誘電特性向上のメカニズムに関して統一した結論は出ていない。そこで本研究では PMN-PT において ACP 時における交流電圧の周波数が圧電・誘電特性やドメインの構造に与える影響を調べることを目的とした。

【実験方法】PMN-PT 単結晶に電極形成後、プログラマブル電源を用いて 12 kV/cm (peak-to-peak)の交流電圧を印加し、ACP を施した。サイクル数は 90 で固定し、周波数は 1, 20, 50, 150, 450 Hz とした。また、一部の試料については 8.49 kV/cm の直流電界を印加して DCP も施した。ACP、DCP、未分極試料に対して、 d_{33} メーターを用いた d_{33} の測定、インピーダンスアナライザによる静電容量、誘電損失、インピーダンス、位相の測定を行った。また、測定された静電容量と試料厚さおよび電極面積から比誘電率(ϵ_r)を算出した。未分極試料と 50Hz で ACP を施した試料について、集束イオンビーム法(FIB)で薄片試料を作製し、透過型電子顕微鏡法(TEM)による暗視野像の観察を行った。加えて、自作した特殊形状のチップに FIB 加工した薄片試料を接着し、専用の試料ホルダーを用いて、電圧印加その場 TEM 観察も行った。

【結果および考察】ACP で d_{33} および ϵ_r は向上し、交流電圧の周波数が高いほど高い傾向であった。周波数 20Hz 以上の ACP では、 d_{33} および ϵ_r がいずれも DCP の場合より高くなり(Fig. 1)、一例として、450 Hz の ACP で、 d_{33} は 1890 ± 105 (pC/N)、 ϵ_r は 6946 と、DCP による値の $d_{33} = 1305$ (pC/N)、 $\epsilon_r = 4773$ より高かった。TEM 観察から、ACP 試料においては未分極試料と比べてマイクロドメインバンドのサイズが小さい傾向にあった(Fig. 2(a)および(b))。加えて、電圧印加その場 TEM 観察では、0.1 Hz の交流電圧を印加してもドメインがあまり応答しなかったが、これは 20 Hz の交流電圧の印加でドメインが大きく応答するという先行研究[3]の結果とは異なる。これらの結果をまとめると、ACP における周波数はドメインの応答に大きく影響を与え、ひいては、 d_{33} および ϵ_r を大きく左右する因子であることが強く示唆された。

【参考文献】

- [1] J. Kuwata *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 21, p. 1298, Sep. 1982.
- [2] Y. Yamashita *et al.*, US patent, US20150372219A1, Dec. 2015.
- [3] Y. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 125, p. 242906, Dec. 2024.

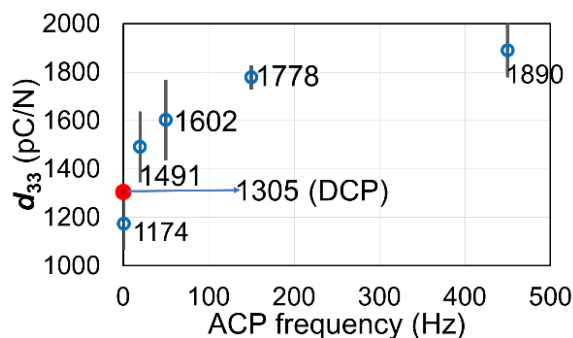


Fig. 1 Dependence of d_{33} on AC-poling frequency in PMN-PT single crystal

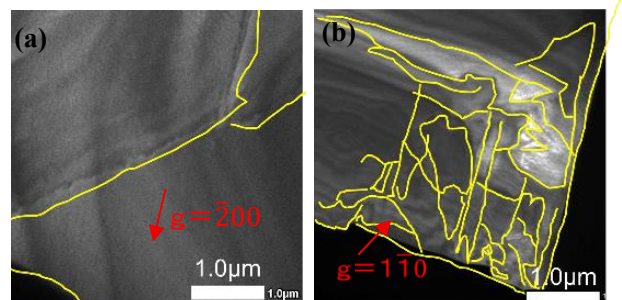


Fig. 2 Dark-field TEM image of PMN-PT single crystal (a) without poling and (b) AC-poled at 50Hz by 12 kV/cm (peak-to-peak). Yellow lines indicate domain walls.

T-Learner を用いた応力誘起強誘電状態 SrTiO₃ におけるフレキシソ電気効果の因果量推定

鹿児島大院理工^A, 鈴鹿高専^B
清家 一真^A, 真中 浩貴^A, 三浦 陽子^B

Identification of flexoelectric effects in the stress-induced ferroelectric state SrTiO₃ using causal inference in statistics.

Kagoshima Univ.^A and NIT, Suzuka Col.^B
Kazuma Seike^A, Hirotaka Manaka^A, Yoko Miura^B

これまで本グループでは SrTiO₃ で出現する応力誘起強誘電転移機構を明らかにするため、複屈折イメージング測定を行ってきた。本物質に[001]方向から外力を加えると応力が不均一に発生するため、強誘電転移温度(T_F)も不均一に広がっていることを報告してきた[1]。他の多くの研究より、応力誘起強誘電領域では発生した応力や歪による圧電効果による分極だけでなく、ひずみ勾配によるフレキシソ電気効果に分極が重畳すると考えられているが、それらの寄与は分離できていなかった。

本グループでは複屈量の空間分布から応力や歪の大きさだけでなく、それらが集中している領域が特定できることに注目し、機械学習の一つである統計的因果推論を用いて、圧電効果とフレキシソ電気効果の寄与を分離することを試みている[1]。前回の学会では、14.1 K、40.0 K、90.0 K、130.1 K の4つの温度で取得した複屈折量と T_F との関係について、構造方程式モデリング(SEM)と有向非巡回グラフ(DAG)を用いて、相関関係と因果関係について議論した。さらに 40.0 K と 14.1 K における位相差を用いた Two-model learner (T-Learner) の解析結果も報告した。この解析では、すでに報告されている K-shape 法を用いたクラスタリングの結果を利用し、クラスタ E1 と E2 では応力が集中する処置群、クラスタ E3 と E4 では応力が均一である未処置群とした。その結果、処置群と未処置群との間で T_F の差が 1.83 K [1.63 K, 2.04 K] であり、そのうち圧電効果の寄与が 0.36 K [0.18 K, 0.54 K]、フレキシソ電気効果の寄与が 1.49 K [1.23 K, 1.75 K] と結論付けた。この議論では、処置群と未処置群とのクラスタ分けによって推定結果が変わる課題があった。最近、偏光顕微鏡では隣接する画素間で偏光が重なり合うため、その寄与を考慮したクラスタリングに成功した。そこで本研究では、新たなクラスタリング結果を基にして、再度、同じ因果推論を行い、クラスタ分けの違いによって、推定値がどのように変化するかを評価した。下図には 5×5 画素分の偏光情報を畳み込んでクラスタリングを行った結果を基にした、T-Learner の結果を示す。この結果より、処置群と未処置群の間で T_F の差が 1.99 K [1.87 K, 2.11 K] であり、そのうち圧電効果による上昇分が 0.83 K [0.80 K, 0.85 K]、フレキシソ電気効果の上昇分は 1.16 K [1.02 K, 1.31 K] となった。新たなクラスタリング結果では、 T_F が高い領域だけより選別する傾向があったために 2 群間の差は大きくなったが、フレキシソ電気効果の影響は相対的に減少した。これは T-Learner を用いた反実仮定の弱点であるため、X-Learner での解析も今後、検討が必要である。

[1] K. Toyoda 他: Sci. Technol. Adv. Mater Meth. **3**, 2278322 (2023),
H. Manaka 他: *ibid.* **4**, 2342234 (2024),
K. Seike 他: *ibid.* **5**, 2503698 (2025).

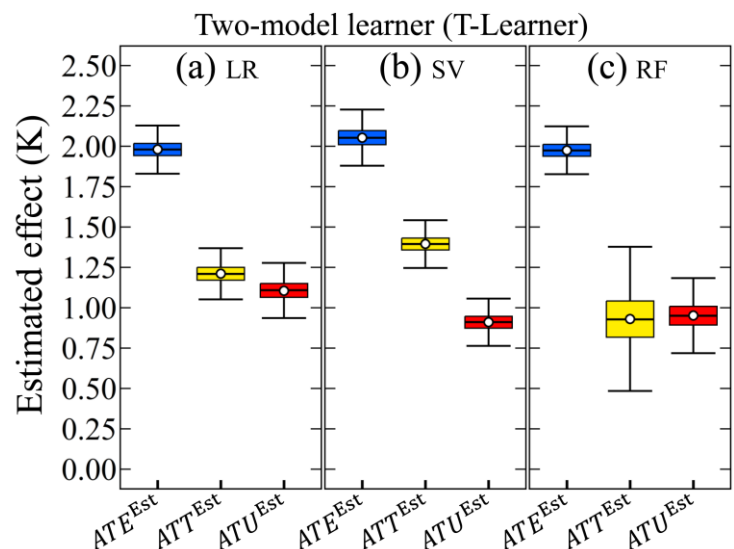


Figure. Box-and-whisker plots of effect sizes using T-Learner with (a) linear regression (LR), (b) support vector machine (SV), (c) random forest (RF).

直接観測に基づく強弾性ドメイン壁のピンニングと分極反転機構の解明

Mechanism for Pinning of Ferroelastic Domain Walls and Polarization Switching

Revealed by Direct Observation

東大院工¹, 北大院理², [○](D)宮本 樹¹, 井上 悟¹, 原田 潤², 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, Hokkaido Univ.², [○]Itsuki Miyamoto¹, Satoru Inoue¹, Jun Harada², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: itsuki-miyamoto76@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

強誘電体におけるドメイン壁の電場応答は、分極反転や誘電・圧電等の諸特性に大きく影響する[1]。特に強弾性ドメイン壁の実際の運動を観測することは重要な課題であるものの、従来の材料では密度の高く変位の小さいことなどから困難であった。我々はこれまで、分子配向秩序による多軸分極を示す柔粘性/強誘電性分子結晶[AH][ReO₄] (図 a) に注目し、偏光顕微鏡像の電場変調[2]により強弾性ドメイン壁の変位を直接観測できることを報告してきた[3]。今回、ドメイン壁の電場応答を系統的に解析し、これに基づきピンニングや分極反転の機構を調べたので報告する。

電場反転から撮像までの遅延時間 t_d を掃引し 71°ドメイン壁の変位 Δx_0 を時間分解した結果、ドメイン壁に作用する電場の駆動力とピンニングの復元力が平衡する位置に達した後、連続的なクリープ運動を示す様子が観測された (図 b)。平衡位置の電場依存性を詳細に調べると、2 段階のピンニング (I から II)、分極反転 (III)、ドメイン壁間反発 (IV) という 4 段階からなることが分かった (図 c)。これはドメイン壁位置に対する復元力の分布に対応しており、電氣的・機械的ピンニングの特徴的なスケールを示唆している。これらは広範囲で観察可能なため、数十個のドメイン壁に対して同様の解析を行い統計的に調べることができる。さらに大きな電場下では、ドメイン壁の履歴的運動と対消滅が観察された (図 d 挿入図)。以上は分極反転ヒステリシス (図 d) の本質的な機構であり、強誘電体のドメイン応答に関する重要な知見を与えることが期待される。

[1] A. K. Tagantsev *et al.*, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films* (Springer New York, 2010). [2] Y. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. Appl.* **14**, 024060 (2020). [3] 宮本等, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-K307-16.

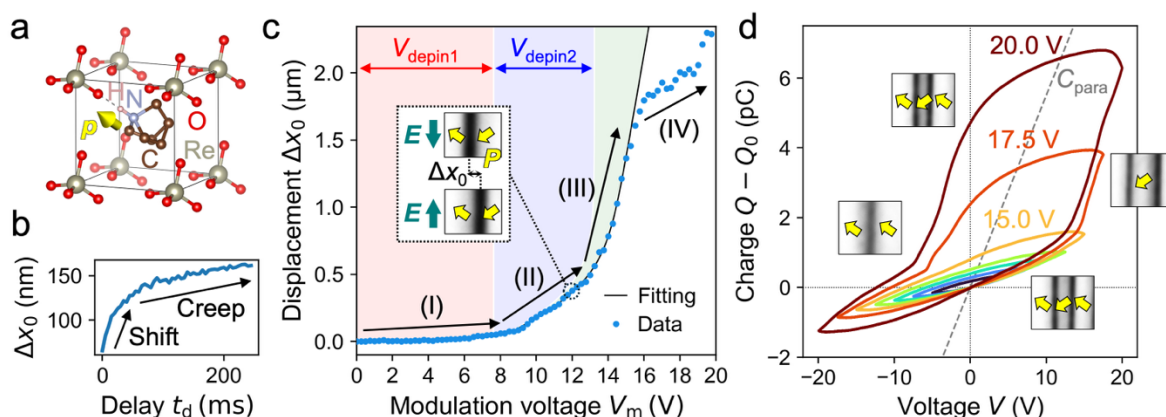


Fig. (a) Crystal and molecular structure of [AH][ReO₄]. The rhombohedral lattice permits the electric dipole $\mathbf{p}$ in $\langle 111 \rangle_{\text{pseudocubic}}$ directions. (b) Dependence of the domain-wall displacement on the delay time. (c) Dependence on the modulation voltage. The fitting curve represents the distribution of pinning force. The inset shows polarized light micrographs of the 71° domain wall under ± 12 V. (d) P-E hysteresis loops measured by a virtual ground circuit with various voltage amplitude and the corresponding micrographs. The yellow arrows are the polarization direction of each domain.

非破壊可逆電気コンタクトプローブとその利用

Non-Destructive Soft Electric Contact Probe: Principles and Applications

物材機構¹, °吉武 道子¹

NIMS¹, °Michiko Yoshitake¹

E-mail: yoshitake.michiko@nims.go.jp

AFM において非破壊測定とみなされる弾性変形領域の圧力を, AFM のような精密な制御無しに目視で調整できるプローブを開発・特許化し[1,2], 市販プローバーで通常の針状探針と交換して脱着可能な標準サイズ (Fig. 1 に外観写真) についてはすでに市販されている[3]。また, 試料への押し付け圧の制御方法も確立している[4]。このソフトプローブを用いると, 脆い材料を破壊せずに電気特性測定や電圧印加を行うことができ, 蒸着により電極形成すると蒸着金属が試料内部に潜り込んでしまう SAM 膜やポーラスな試料でも電極金属が試料内部に潜り込む心配はない。

本プローブを用いると, 4nm 厚の金属膜やグラフェンなどを破壊せずに電気接触が取れる[1]ほか, 冷却ポンプなどの振動や温度変化による収縮に対しても安定した電気接触が取れる (QST: 境先生) [5], 電流が漏れる粒界と接触せずに ReRAN スイッチング特性が測定できる (東京理科大: 木下先生) [6], MOF のような脆い試料の電気伝導率の温度特性が測定できる ((東京理科大: 木下先生) [7], 酸化物誘電体において Au スパッタ蒸着電極よりも電気接触が良好と思われる特性測定ができる (熊本大: 松尾先生[8], Fig. 2 参照) などの利点がある。当日はサンプル展示も行う予定である。

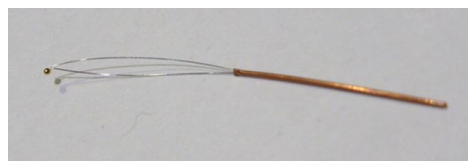


Fig. 1 Appearance of standard soft probe.

[1] e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 13 (2015) 307-311.

[2] 吉武道子、柳生進二郎、知京豊裕、特許第 6408257 号

[3] 合同会社 KIK :

<https://www.kik-llc.jp/>

[4] 2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 12a-N203-10

[5] 2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-P03-22

[6] 2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 15p-P3-15

[7] PSA-19 (2019), P-04

[8] private communications (2024)

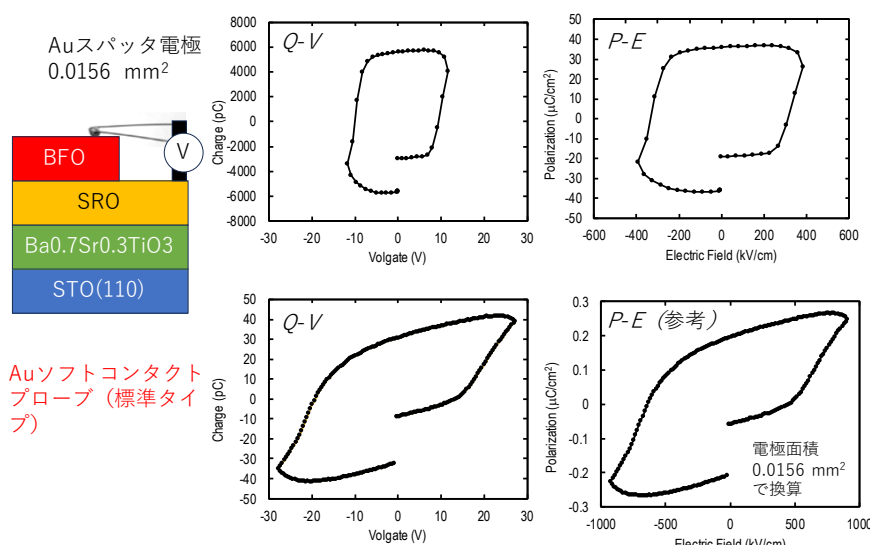


Fig. 2 Comparison of measured Q-V, P-E curves of BFO films using Au film and soft probe as a contact probe.

InP ナノワイヤ太陽電池における吸収率の構造依存性シミュレーション **Simulation of Structure Dependence of Absorption in InP Nanowire Solar Cells** 上智大学大学院 理工学専攻, 崎山祐弥, 下村和彦 Sophia University, Yuya Sakiyama, Kazuhiko Shimomura E-mail: kshimom@sophia.ac.jp

はじめに

近年の脱炭素社会に向けた代替エネルギーの開発において、われわれは人工業による光-水素エネルギー変換素子の実現に向けた研究を行っている。この素子に用いる太陽電池の変換効率を向上させる方法の一つとして、ナノワイヤ構造の導入が挙げられる。ナノワイヤ構造の導入により多重反射が可能であるため、従来のプレーナー構造と比べ光吸収率の向上が期待できる。本研究では、ナノワイヤサイズによる多重反射シミュレーションを行い、吸収率のプレーナー構造との比較検討を行った。

計算方法

Fig.1は、本研究でのシミュレーションモデルである。 n 等分した光を仮定し、各光線に光線近似を用いて反射回数を算出した。その後、300-1000nm の範囲において、InP の屈折率および吸収係数の波長依存性から、フレネルの公式およびランベルト・ベールの法則を用いて、太陽光スペクトルの光量に対する吸収量の比率を計算した。ここでの計算は、ナノワイヤ径、ナノワイヤ間隔、ナノワイヤ高さの値を変えて行っている。また、光線の入射角はAM1.5の条件下である42度で行っている。

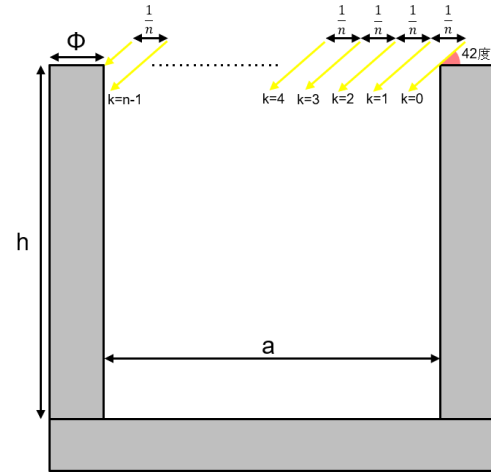


Fig.1 シミュレーションモデル

計算結果

Fig.2は、 $n=1000$ においてナノワイヤ高さを1500nmに固定し、ナノワイヤ径およびナノワイヤ間隔を200-1000nmの範囲で変化させた際の光吸収率である。この結果から、ナノワイヤ径、ナノワイヤ間隔がともに600nmの時に最高吸収率である74.4%が得られたことがわかる。また、Fig.3は、ナノワイヤ径600nm、ナノワイヤ間隔600nmにおいてナノワイヤ高さを500-3000nmの範囲で変化させた際の光吸収率である。この図から、今回のモデルでの光吸収率は約77%に漸近しており、 $h>2000\text{nm}$ で75%以上の光吸収率が得られた。プレーナー構造と比較しても、光吸収率が向上していることがわかる。以上の結果から、本研究のモデルでの最適なナノワイヤサイズは、 $a=600\text{nm}$ 、 $\Phi=600\text{nm}$ 、 $h>2000\text{nm}$ であると言える。ここで、吸収されていない23%の内、約17%はナノワイヤ上面による反射であることが計算により確認できたため、反射防止剤の導入によりさらなる光吸収率の向上が見込める。

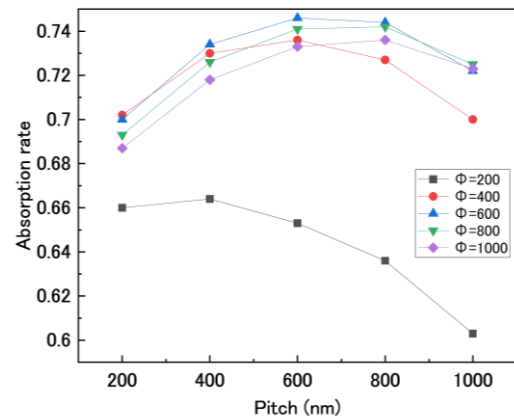


Fig.2 ナノワイヤ径および間隔に対する光吸収率の変化

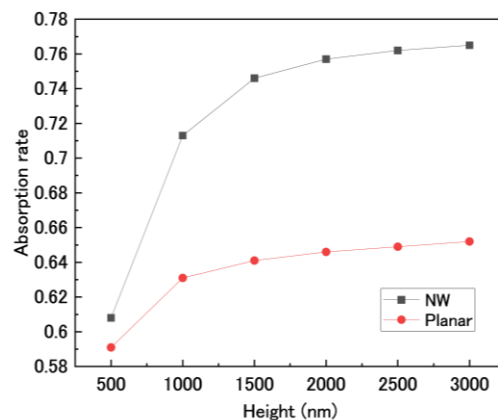


Fig.3 ナノワイヤ高さに対する光吸収率の変化

参考文献

- [1] L. Hu and G. Chen, Nano Lett. 7, 3249 (2007).
- [2] J. Wallentin et al., Science 339 (2013) 1057-1060.

The alignment of silver nanowires under the influence of surfactant

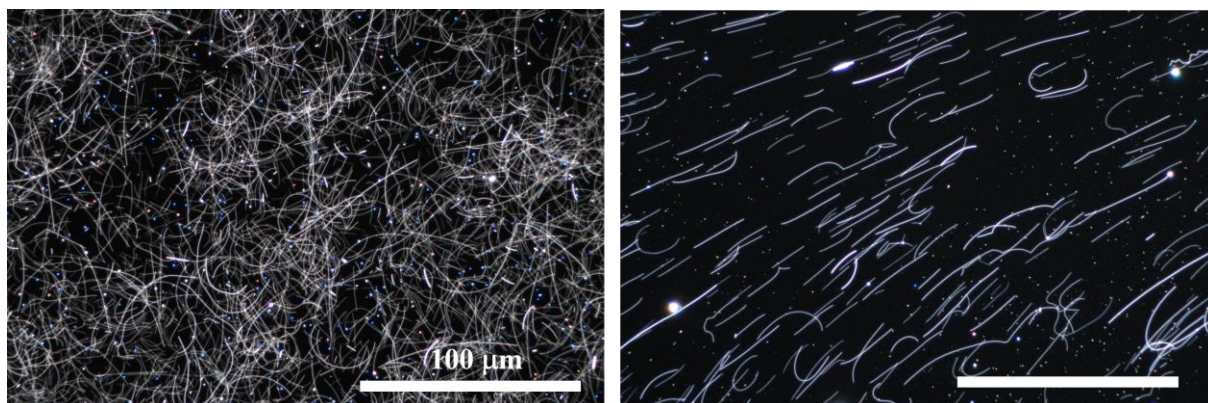
Konkuk Univ.¹, Yewon Han¹, Yeonho Kim¹, °Ildoo Kim¹

E-mail: ildookim@kku.ac.kr

Silver nanowires are conventional material to make a thin sheet of conducting layer. There are many ways to process the nanowires, but the coat-and-dry method is perhaps the most common technique. However, the evaporation of complex fluid usually accompanies the emergence of strong internal flow effect, which sometimes changes the deposition pattern.

In this study, we report the spontaneous patterning of silver nanowires when a small amount of surfactant is added to the solution of silver nanowires. Using nanowires of diameter 200 nm and length 2000 nm, we make aquatic solution and added sodium dodecyl sulfate. We simply coat a glass substrate with the solution, and we let it dry by heating the substrate at 150 degree Celcius for 15 minutes. Our visual inspection shows that the pattern of nanowires after the solution is fully evaporated is influenced by the concentration of sodium dodecyl sulfate. When the surfactant concentration is below a certain value, nanowires form a random and isotropic pattern. However, when the concentration is above the certain value, nanowires starts to align in a single direction.

This work is supported by National Research Foundation of Korea (NRF) grant, funded by the Ministry of Science, ICT and Future Planning (No. 2021R1C1C1010158).



Positioning and Isolation of Al-Catalyzed Si Nanowire Formation Using Al Catalyst Nanoarrays Patterned by Nanoimprint Lithography

MANA, NIMS, ◯Wipakorn Jevasuwan, and Naoki Fukata

E-mail: JEVASUWAN.Wipakorn@nims.go.jp, FUKATA.Naoki@nims.go.jp

One-dimensional nanowires (NWs) have garnered significant attention for their potential in high-efficiency solar cells and high electron mobility transistors (HEMTs) due to their exceptional electrical, optical, and mechanical properties. In our previous reports [1-2], vapor-liquid-solid (VLS) growth using aluminum (Al) as a catalyst was proposed to synthesize single-crystalline silicon (Si) NWs, effectively addressing the issue of metal catalyst contamination. SiNW-based solar cells with efficiencies of up to 9% were successfully demonstrated. Additionally, the tuning of hole gas accumulation in the intrinsic germanium (i-Ge) shell region of unintentionally Al-doped p-Si/i-Ge core-shell nanowires (NWs), achieved through various core-multishell NW structure designs, has demonstrated promising progress toward vertical HEMT applications. However, for advanced device fabrications, the precise positioning and isolation of SiNW structures are essential for manufacturing. Therefore, in this study, we aim to tackle the challenge of achieving Al catalyst array nanopatterning with controllable size, position, and shape using nanoimprint lithography processes to facilitate the growth of SiNWs.

All samples were prepared using n-Si (111) substrates. A 50-nm-thick Al film was deposited via sputtering for both patterned and non-patterned catalyst samples. The formation of SiNWs was carried out with a growth time of 10 minutes, using a SiH_4 gas flow rate of 20 sccm at 700 °C [1-2]. For nanopattern creation, UV-imprint lithography was employed with a quartz mold featuring a 200-nm-diameter and a 500-nm-pitch circular pattern [3-4]. Then, lift-off processes were performed to reveal the Al catalyst nanoarrays after the Al film deposition, as illustrated in Fig. 1(a).

Figures 1(b) and 1(c) present a comparison between the as-sputtered Al catalyst and the Al catalyst nanoarrays. The as-sputtered Al catalyst exhibits scattered nanohillocked structures. In contrast, the nanoimprint process successfully

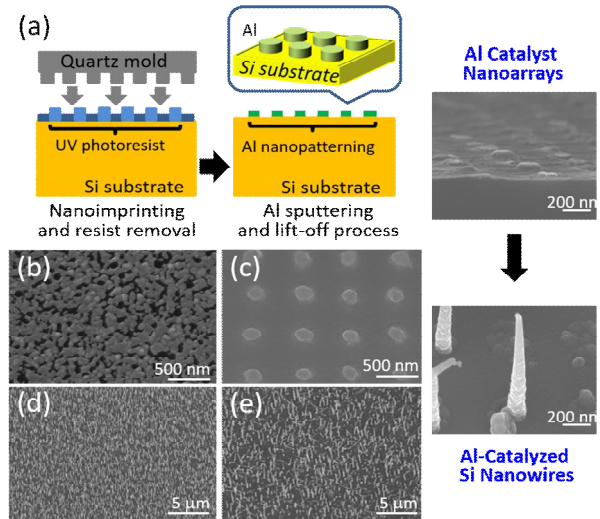


Fig. 1 (a) Schematics of Al catalyst nanopatterning by nanoimprint processes, and SEM images of (b) as-sputtered Al catalyst, (c) Al catalyst nanoarrays patterned through the nanoimprint process, (d) SiNWs formed by Al catalysts without patterning, and (e) SiNWs formed by Al catalyst nanoarrays.

facilitated the positioning and isolation of the Al catalyst, resulting in 50-nm-thick circular patterns that closely match the dimensions of the quartz mold design. The formation of SiNWs using these patterned Al catalysts demonstrated improved control over position and isolation, as shown in Figs. 1(d) and 1(e). Although location control was successful, the SiNW vertically misaligned orientation and their rough surface remain, indicating a need for further optimization of the catalyst or growth conditions. The adjustment of Al catalyst thickness and growth temperature is currently under investigation. Additional results, characterizations, and their Si/Ge core-shell structures for HEMT applications will be presented at the conference.

References:

- [1] W. Jevasuwan, *et al.*, *Nanoscale* 13 (2021) 6798-6808.
- [2] W. Jevasuwan, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023) 7169-7179.
- [3] W. Jevasuwan, *et al.*, *JJAP.* 56 [4S] (2017) 04CP01.
- [4] W. Jevasuwan, *et al.*, *JJAP.* 56 [8] (2017) 085201.

SiC Formation on SiNW and Si Surface via Close Space Technique Carbonization

Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), NIMS¹, Univ. of Tsukuba²

[○]Pengyu Zhang^{1,2}, Wipakorn Jevasuwan¹, Naoki Fukata^{1,2}

E-mail: zhang.pengyu@nims.jp, FUKATA.Naoki@nims.go.jp

Introduction

Silicon carbide (SiC) has emerged as a promising wide-bandgap semiconductor for next-generation power and high-frequency electronics, owing to its large bandgap (3.26 eV for 4H-SiC), high thermal conductivity ($3.7 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), excellent chemical stability, and high breakdown field strength. However, the heteroepitaxial growth of high-quality, continuous SiC thin films on silicon (Si) substrates remains a critical challenge. Under low-pressure conditions, rapid gas-phase reactions between CH_4 , Si, and residual oxygen at elevated temperatures complicate process control, while Ar carrier gas can promote unwanted Si transport. To overcome these limitations, we introduce a modified close space technique (CST) that confines CH_4/Ar flow between two boundary layers, suppressing undesired gas-phase reactions [1].

Experimental section

Silicon (Si) with a carbon (C) layer formed by carbonization at 1000°C , along with Si nanowire (NW) samples of uniform height (600 nm) fabricated via electron beam lithography and Bosch etching, were initially subjected to CST carburization at 1200°C (Fig. 1) for 1, 15, and 30 minutes, as shown in Fig. 2. Subsequently, SiNWs with different heights ranging from 600 nm to 2400 nm were carburized under the same CST conditions at 1200°C for 15 minutes (Fig. 3). These experiments, involving variations in carbonization duration and the spatial gap between the carbonized Si layer and the SiNW or Si surface, were carefully monitored to enable the effective formation of a SiC layer.

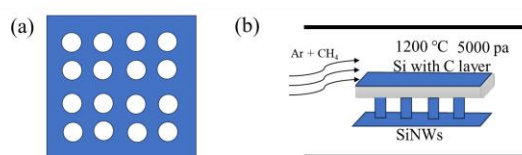


Figure 1. (a) Top-view schematic of the SiNW substrate. (b) Schematic illustration of the sample placement during the carburization process.

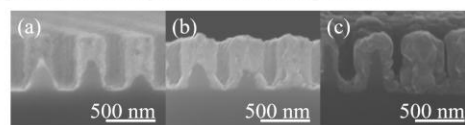


Figure 2. Cross-sectional SEM images of SiC/SiNW samples after annealing at 1200°C for (a) 1 min, (b) 15 min, and (c) 30 min, respectively.

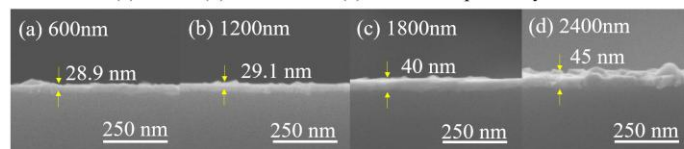


Figure 3. (a-d) Cross-sectional SEM images of SiC/Si surfaces formed by different inter-wafer gap, showing the corresponding SiC layer thickness after carburization.

Results and discussion

Under the CST method, the growth rate of SiC on SiNWs and Si surfaces was significantly reduced with shorter carburization durations and smaller inter-wafer gaps, as shown in Figs. 2 and 3. A growth rate of approximately 1.33 nm/min was observed for SiC on SiNW surfaces. Notably, Si surfaces without elevated NW support structures, corresponding to an approximate $1 \mu\text{m}$ height difference, exhibited a measurable increase in SiC thickness. This increase, approximately 10 nm of additional SiC per micron of height, suggests a strong correlation between vertical confinement and localized growth enhancement. The internal geometry and spacing between facing wafers play a critical role in shaping the local reaction environment by suppressing gas-phase diffusion and promoting vapor-solid or solid-solid interactions. The confined configuration retains reactive species near the substrate surface, thereby minimizing undesired side reactions. Conversely, increasing the inter-wafer spacing reduces the confinement effect, potentially disturbing local concentration gradients and altering surface reaction kinetics. This phenomenon will be the focus of future optimization efforts aimed at further elucidating the spatially confined reaction dynamics governing CST-based SiC formation.

Reference

1. T. Furusho, S.K. Lilov, S. Ohshima, and S. Nishino, Thirteen. Int. Conf. Cryst. Growth Conj Uction Elev. 237-239, 1235-1238 (2002).

The influence of size engineering for aligned-well vertical Si/Ge nanosheet array using SWIR photodetector

°WANG Guanghui^{1,2}, Wipakorn Jevasuwan¹, Naoki Fukata^{1,2}

Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS)¹,
Univ. of Tsukuba²

E-mail: WANG.Guanghui@nims.go.jp, FUKATA.Naoki@nims.go.jp

Semiconductor nanostructures, especially optoelectronic detection devices represented by silicon/germanium (Si/Ge) core-shell vertical nanostructures, have received widespread attention in recent years. The Si/Ge core-shell vertical nanostructure exhibits great potential in improving carrier mobility, enhancing photogenerated carrier separation efficiency, and improving device stability due to its excellent heterojunction interface quality and unique band structure^{[1]-[4]}. Although Si/Ge core-shell vertical nanosheets have shown promising prospects in the field of optoelectronic detection, there are still several urgent issues that need to be addressed in current research. For example, in the preparation process of nanosheet arrays, how to accurately control the orientation of nanosheets and maintain the uniformity of the array is one of the important challenges to achieve maximum performance. In addition, the specific effects of array density and aspect ratio of nanosheets on optoelectronic performance are not yet clear, and existing research mostly focuses on a single or few parameters, lacking systematic and comprehensive exploration. In this report, we achieved a significant improvement in the performance of the photodetector by changing the aspect ratio and density of the nanosheet, allowing its absorption to reach 100% and enabling selective absorption within a specific wavelength range. The purpose of this work is to reveal the physical mechanism between parameter regulation and optoelectronic performance improvement of Si/Ge nanosheet arrays, providing important experimental basis and theoretical guidance for the design of future high-performance nanostructure photodetectors.

Preparation of Si/Ge nanosheet array:

Si/Ge nanosheet arrays were formed as follows Si substrates were coated with a resist layer via spin coating, followed by the formation of patterns with varying diameters through electron beam lithography (EBL).

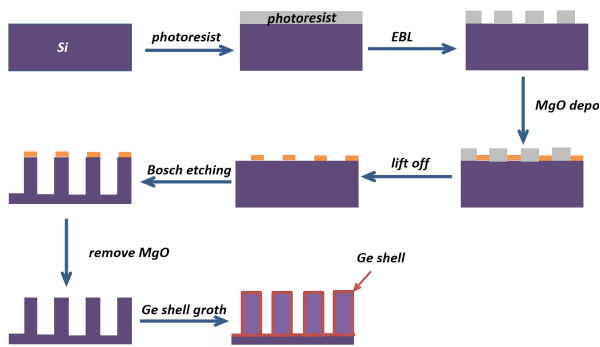


Fig. 1. Fabrication processes of Si/Ge nanosheet array.

Next, MgO layers were deposited onto the resist to serve as a mask. The mask was then lifted off, and the Bosch Etching process was employed to etch away the regions not protected by MgO, resulting in the creation of NSs. Finally, these NSs were reintroduced into the CVD chamber to form n-Ge shell, as illustrated in Fig. 1.

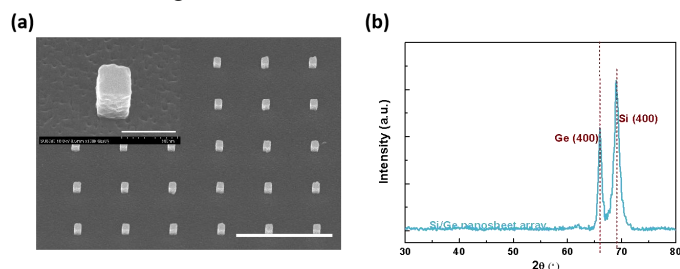


Fig. 2. (a) SEM images and (b) XRD data of Si/Ge nanosheet array.

The SEM image from Fig. 2(a) reveals that the Si/Ge NS arrays exhibit well-aligned structures and can be easily controlled using EBL. Fig. 2(b) XRD reveals the assurance of good crystal quality for the next step of optoelectronic performance analysis.

Optoelectronic performance evaluation:

Figure 3 (a) shows the PL spectrum of NSs, from which it can be seen that the peak intensity of Si/Ge core-shell is lower than that of Si, indicating the formation of type II energy bands and an increase in carrier separation efficiency. Figure 3 (b) shows the photodetector diagram, revealing a significant improvement in photoelectric performance.

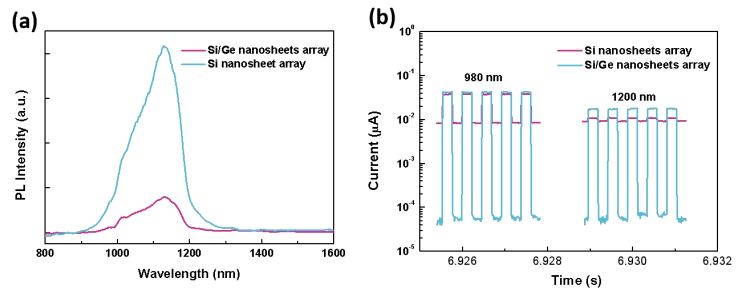


Fig. 3. (a) PL spectrum of Si/Ge NSs compared with Si NSs, (b) Photodetector performance under the laser illustrated by 980nm and 1200 nm of 0.5V bias and 2mW/cm²

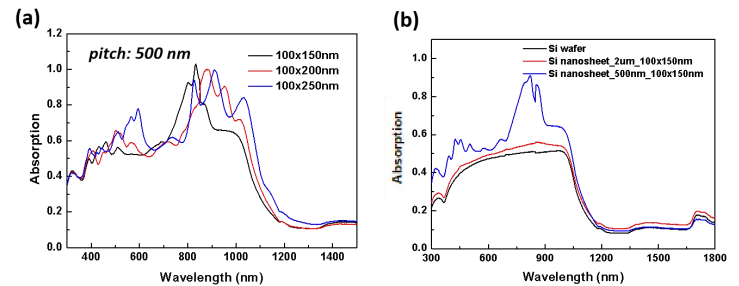


Fig. 4. (a) Absorption of Si/Ge NSs with different Si NSs planar size, (b) Comparison of Si wafer and various density Si NSs with 2-um and 500-nm pitches.

Afterward, we planned to achieve selective control of light absorption by photodetectors by adjusting the aspect ratio and density of NSs. Figure 4 shows the results of the first attempt on Si NSs. It was found that with the increase of aspect ratio and density, the absorption peak gradually redshifts, and the absorption efficiency significantly improves, which may be due to the influence of Mie resonance. This result lays an important foundation for the subsequent research on core-shell photodetectors.

Conclusion:

We significantly improved the performance of the photodetector by changing the aspect ratio and density of the nanosheets to achieve an absorption rate upto 100% and achieving selective absorption within a specific wavelength range.

References:

- [1] N. Fukata, et al., ACS Nano, 2012, 6(10), 8887-8895.
- [2] N. Fukata, et al., ACS Nano, 2015, 9(12), 12182-12188.
- [3] D. Suh, et al., The 9th ICST[C], IEEE, 2015, 187-179.
- [4] D. Suh, IEEE Transaction on Electron Devices, 2018, 65(12), 5406-5411.

三層構造 Mn ドープ量子ドットにおける濃度消光の抑制と量子効率の向上

Suppression of Concentration Quenching and Enhancement of Quantum Efficiency in Mn-Doped Core/Shell/Shell Quantum dots

阪公大工 ○大迫 優斗、西田 猛斗、岡本 潤哉、西村 悠陽、渋谷 昌弘、金 大貴

Osaka Metropolitan Univ.

○Y. Osako, T. Nishida, J. Okamoto, H. Nishimura, M. Shibuta, and D. Kim

E-mail: sr25786r@st.omu.ac.jp

II-VI族半導体量子ドットに Mn イオンをドープすることで、ホストから Mn へのエネルギー移動を介した ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ の $d-d$ 遷移に基づく発光（以下、Mn 発光）が観測される[1]。この Mn 発光は、大きなストークスシフトと高い量子効率を示し、紫外光を可視光に変換する波長変換材料としての応用が期待されている[2]。さらに、ホスト量子ドットのバンド端エネルギーと Mn 発光エネルギーが近接する場合には、バンド端発光との 2 波長発光が観測され[3]、温度応答型の蛍光センサとしての展開も見込まれる[4]。

我々はこれまでに、Mn イオンを ZnS シェルに導入した三層構造量子ドット (ZnSe/ZnS:Mn/ZnS) を水熱合成法で作製し、高い発光効率を実現する手法を開発してきた[2, 5]。本手法では、ホスト表面を Mn ドープ層 (ZnS:Mn) で被覆し、その上に保護層 ZnS を成長させる構造を取っている。一方で、自己清浄化作用により、ドープ層形成時には過剰 Mn イオンの導入が必要であり、結果として Mn 間距離が短くなり、エネルギー移動による Mn 発光の抑制が生じるという課題がある。

本研究では、ZnS:Mn 層の形成後に一定期間の保管工程を挿入することで、過剰 Mn の自然排出を促し、高い発光強度を維持した Mn ドープ量子ドットの作製を試みた。具体的には、CdSe および ZnSe をホストとし、ドープ層形成後に冷暗所で n 日間保管した後、保護層を成長させた三層構造量子ドットを作製した。Mn の仕込み濃度は Zn に対して 22.5 mol%とした。保管期間中に褐色の沈殿物が析出し、これは過剰 Mn が硫化マンガンとして沈殿したものと考えられる。遠心分離により量子ドットと沈殿物を分離後、保護層 ZnS を形成した。この方法を用い、1.6~2.4 nm の粒径を持つ CdSe および ZnSe 量子ドットから計 5 種の試料を作製し、保管日数 $n = 0 \sim 14$ で発光特性を評価した。その結果、保管 4 日後 ($n = 4$) に保護層を形成した場合に全ての試料で Mn 発光が最大化され、 $n = 0$ に比べて最大で約 1.4 倍の強度向上を確認した。発光減衰プロファイルの測定でも寿命の延長が観測され、Mn 濃度の適正化による濃度消光の抑制が示唆された。

本研究により、ドープ層形成後の保管工程によって過剰 Mn を選択的に除去し、高効率 Mn 発光を実現できる新たなプロセスを確立した。本手法はホスト材料やサイズに依存せず適用可能であり、温度応答型蛍光材料や波長変換デバイスへの応用展開が期待される。

[1] R. N. Bhargava *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 416(1994).

[2] H. Nishimura *et al.*, J. Mater. Chem. C **9**, 693(2021).

[3] V. A. Vlaskin *et al.*, Nano Lett. **10**, 3670(2010).

[4] C. H. Hsia *et al.*, ACS Nano. **5**, 12, 9511(2011).

[5] H. Nishimura *et al.*, RSC Adv. **12**, 6255(2022).

レーザーアブレーションで作製した ITO ナノ粒子集合体を用いた プラズモニック屈折率センサ

Plasmonic refractive index sensors based on ITO nanoparticles ensemble fabricated
by a laser ablation method

東大生研¹, 日本ペイント株式会社² °小川 弘隆^{1,2}, イ スンヒョク¹, 立間 徹¹

The Univ. of Tokyo¹, Nippon Paint Co., Ltd.², °Hiroataka Ogawa^{1,2}, Seung Hyuk Lee¹, Tetsu Tatsuma¹

E-mail: ogawa07@iis.u-tokyo.ac.jp

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) は、金属ナノ粒子の自由電子の振動が光の電場と共鳴する現象である。LSPR は、ナノ粒子周囲の屈折率が増加すると、それに概ね比例して共鳴波長がシフトするので、プラズモニック屈折率センサ (LSPR センサ) として用いられ、固体表面状態の評価や化学センシングなどに応用できる。従来こうしたセンサには、可視域で LSPR を示し、化学的に安定な金ナノ粒子が主に用いられてきた。LSPR センサの屈折率感度は一般に、共鳴波長が長波長になるほど高くなるといわれる。金ナノ粒子の共鳴波長を長波長にする手法として、ナノ粒子の異方性増大や、粒子間の共鳴カップリングなどが挙げられる。一方、LSPR は金属ナノ粒子だけではなく、十分なキャリア密度や移動度を持つ化合物ナノ粒子も示す。その中で、近赤外領域で LSPR を示すスズドープ酸化インジウム (ITO) ナノ粒子は、貴金属と比較して安価であり化学的にも安定である。また、ドーピングや酸化状態制御によってキャリア密度を制御できるため、LSPR センサへの応用が期待できる。しかしながら、従来の ITO ナノ粒子¹は主に溶液中で合成されるため、表面の有機保護剤がセンシングを阻害する傾向がある。

本研究では、レーザーアブレーション法により保護剤フリーで合成すると同時に固体基板に担持した ITO ナノ粒子²を用いて、近赤外領域における屈折率センシングを行い、その特性を評価した。異なるレーザー転写条件により ITO ナノ粒子基板を作製し、それらの周囲の屈折率変化に伴う LSPR 波長シフトと、その屈折率感度 (Figure 1) や Figure of merit (FOM) を評価し、LSPR センサへの適用可能性を検討した。また、ITO ナノ粒子基板を加熱して酸化させることで、LSPR 波長を長波長にシフトさせ、屈折率感度の変化を調べた。さらに、作製した ITO ナノ粒子担持基板の屈折率感度について、有限差分時間領域 (FDTD) 法による解析も行った。本研究は公益財団法人天田財団 (助成番号 AF-2023237-C2) の支援を受けて実施した。

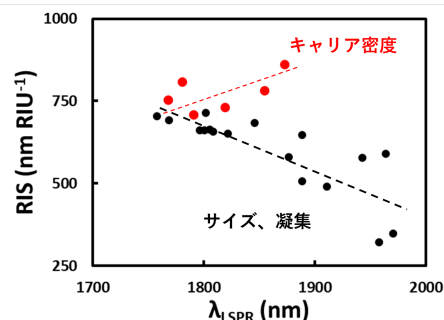


Figure 1. 異なる条件で作製した ITO ナノ粒子基板に関する屈折率感度 (RIS) の LSPR 波長依存性

参考文献

1. M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17736 (2009).
2. S. H. Lee, M. Yin, and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.*, **126**, 023502 (2025).

Cu ドープタングステン酸ナノ半導体の光機能発現機構解明

Elucidation of the opto-functional mechanism in Cu-doped nano-tungstic acid semiconductors

北大工学院¹, 工学研究院² ○(M2) 山内 輝¹, 渡辺 精一², 張 麗華²

Eng, Hokkaido Univ.¹, F. of Eng.², °Kira Yamauchi¹, Seichi Watanabe², Lihua Zhang²

E-mail: yamauchi.kira.f3@elms.hokuda.ac.jp

【緒言】近年、カーボンニュートラルの実現のために化石燃料に代わるエネルギー源として再生可能エネルギーのうち太陽光が注目されている。光に関するエネルギー変換を伴う材料を光機能材料というが、その材料の光吸収特性は極めて重要となる。しかし、現状はエネルギーバンドギャップが大きく、紫外領域において動作するものがほとんどなので、可視光・赤外光に対応可能な新たな材料が求められている。タングステン酸($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)は、バンドギャップが 2.3eV 程度で比較的小さいことから、可視光で利用できる。さらに、Cu をドープすることで、光生成した電子・正孔対の再結合率を抑制できる可能性がある^[1]。そこで、本研究では Cu をドープしたタングステン酸を用いて、光照射の有無による光電気化学特性の調査を行い、タングステン酸の光吸収機構を解明することを目的とした。

【方法】1 g の W に対する mol 比 1% の Cu (粒径 74 μm) を過酸化水素水 (10 wt.%, 40 mL) に溶解させた。作製した溶液に SUS316 ステンレス基板 (150°C, 5h のアニール処理) を浸漬させて 100rpm の攪拌条件下で UV 照射 ($\lambda=365\text{nm}$, 27mW/cm²) を 3 日間 one-pot デバイス作製を行った。その後、作製した試料を 50°C で乾燥させることでタングステン酸積層デバイス基板を得た。得られた積層デバイスを作用電極、Pt を対極電極、Ag/AgCl を参照電極として三電極法を用いて光電気化学測定を行った。電解液には H₂SO₄ 0.5M、照射光には AM1.5G 疑似太陽光を用いて測定した。その他に UV-Vis-NIR による吸光度測定、XRD、SEM を用いた構造解析も行った。

【結果】Fig. 1 に作製したデバイスの吸光度測定の結果を示す。Cu をドープすることで可視光、赤外光域の吸光度が上昇した。Fig. 2 に暗所下と AM1.5G 疑似太陽光照射下での CV 測定の結果を示す。光照射によって電子が伝導帯へ励起することで、伝導に寄与するキャリアが増加し、カソード掃引で光電流値が増加した。

References:

[1] Melbert Jeem et al., Adv. Mater. 35, 2305494 (2023)

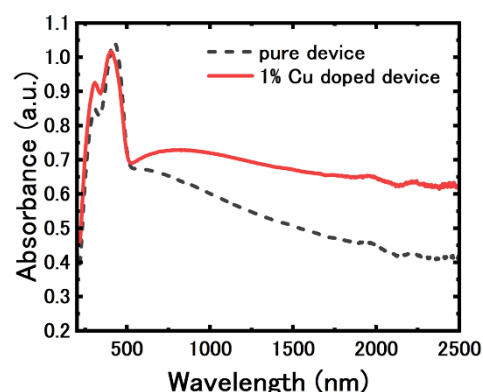


Fig.1 Results of absorbance measurement by UV-VIS-NIR

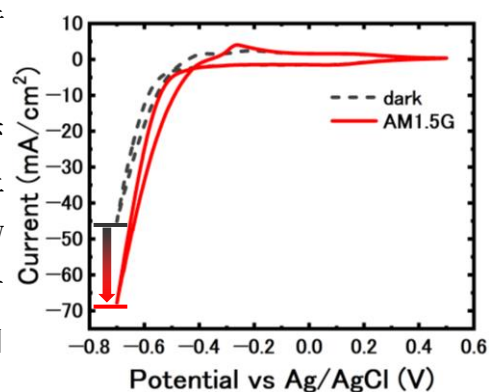


Fig.2 Results of cyclic voltammetry measurement under light irradiation

単一分子架橋系の有限温度効果の第一原理計算による研究

First-principles study of finite temperature effect of a single molecule cross-linking system

神戸大工¹, °古島 弥来¹, 植本 光治¹, 小野 倫也¹

Kobe Univ.¹, °Miku Furushima¹, Mitsuharu Uemoto¹, Tomoya Ono¹

E-mail: furushima@eedept.kobe-u.ac.jp

〔背景〕 単一の分子を電子デバイスの素子として用いる技術、分子エレクトロニクスに近年注目が集まっている[1]。我々はこれまで、図1に示されるような Si₂x₂ 骨格を持つπ共役系分子が電極間に架橋されている系について、整流効果やトランジスタ実現の可能性の第一原理研究に取り組んできた[2]。

近年、我々は Si₂x₂ 骨格を持つ分子架橋系において分子軌道を介した共鳴トンネル効果による伝導性が生まれることを明らかにした[3]。これはすなわち、分子軌道の形状や分子軌道準位が重要な知見であるということを示している。

ところで、実デバイスの特性には温度が影響する。しかしながら第一原理計算によって温度の効果を取り込んで伝導特性を予想することは計算コストの観点から困難である。一方で、先述の共鳴トンネル効果の知見に基づけ

ば、分子軌道準位の温度依存性から定性的・半定量的な伝導特性の予想が可能となる。

本研究では密度汎関数法と分子

動力学法により分子軌道の温度依存性を計算し、有限温度での分子架橋系の特性予測を試みた。

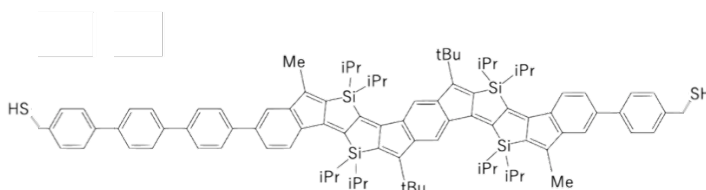


Fig. 1. A chemical formula of Si₂x₂ molecule.

〔手法〕 Vienna *ab initio* simulation package により、9, 30, 50 K の温度条件下で図1の分子の分子動力学計算を実行した。各タイムステップでの分子軌道準位を取得し、エネルギーの揺らぎを解析した。エネルギー準位の揺らぎ、構造、伝導特性の解析結果を当日報告する。

〔参考文献〕

- [1] Y. Liu, *et al.*, *Chem. Phys. Rev.* **2**, 021303 (2021). [3] M. Furushima, *et al.*, *New J. Chem.* **48**, 16008
[2] D. Yin, *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* 2400390 (2024).
(2024).

〔謝辞〕 本研究は JST CREST (JPMJCR22B4) の支援を受けたものである。

アナログ抵抗変化特性のシミュレーションモデルの改良

Improvement of Simulation Model for Analog Resistance Change Characteristics

舞鶴高専¹, 阪大工², ○湯浅 拓海¹, 林 巧巳^{1,2}, 西 佑介¹NIT Maizuru College¹, Osaka Univ.², ○T. Yuasa¹, T. Hayashi^{1,2}, Y. Nishi¹

E-mail: s9292@g.maizuru-ct.ac.jp

はじめに 次世代不揮発性メモリやシナプス素子として期待されている抵抗変化型メモリは、根幹たる抵抗変化特性の起源が明らかになっていない。我々は、酸化タンタルを用いた抵抗変化素子が示すアナログ抵抗変化特性の解析として、酸素空孔が構成する導電性フィラメントの濃度分布シミュレーションモデルを用いてフィラメントの連続的な切断と再形成を確認した [1]。しかし、実素子での実験における抵抗変化素子に流れる電流値とは十倍近い差があったため、本研究では電流値を整合させることを目的とする。

手法 実素子の酸化タンタルは化学組成が不明な粒界を多数含む多結晶や非晶質である。そのため、単結晶酸化タンタルとしての物性値には変更の余地があり、まずは一つの物性値を変化させることによって電流値を整合させるを試みた。ここでは、抵抗変化層である酸化タンタルの電気伝導率 $\sigma_{Ta_2O_5}$ ・熱伝導率 $k_{Ta_2O_5}$ について、以下の式を用いて解析を行った。

$$\sigma_{Ta_2O_5} = \sigma_0 e^{-\frac{E_{AC}}{kT}} \quad (1)$$

$$k_{Ta_2O_5} = k_0(1 + \lambda(T - T_0)) \quad (2)$$

なお、本研究では酸素空孔のフィック拡散とドリフト効果を考慮した連成シミュレーションを、COMSOL Multiphysics を用いて構築した [2]。

結果・考察 酸化タンタルの熱伝導率を増加させた場合の電流-電圧特性を Fig1(a) に示す。熱伝導率を 70 倍とすることで、実素子に近い 1.8 mA 程度の電流値を得ることができた。抵抗変化層内の酸素空孔濃度の変化が活発になることで酸素空孔が増加し、電流値も増加したと考えられる。Fig1(b) より熱伝導率を 70 倍とすることで等倍状態よりフィラメントがはっきり形成され、またその濃度も大きいことが見て取れる。しかし、100 倍以降の濃度分布を観察すると酸素空孔の流入が遅れており、フィック拡散が大きく酸素空孔の流入を超えて拡散していることが分かった。

一方、酸化タンタルの電気伝導率を増加させた場合の電流-電圧特性を Fig2(a) に示す。電気伝導率が増加するに従い電流値を増加させたが、同時に開口率が低下し、抵抗変化特性が見えなくなった。これは酸化タンタルに電流が必要以上に流れたためであると考えられる。Fig2(b) に示す酸化タンタルの電気伝導率を 20 倍にした場合の濃度分布からわかるように、等倍状態のフィラメントから大きく形状が変わっていない。このことからフィラメントの電流値が mA 間隔で変化していないことが分かる。

以上の結果より、大きい抵抗変化特性を得るためにはフィラメントと酸化タンタルの電気伝導率のギャップが非常に重要であり、酸素空孔が供給された場合に電気伝導率が大きく増加することが理想的であるといえる。

参考文献

[1] Y. Nakamura and Y. Nishi, MEMRISYS 2021, P-11

[2] Y. Nakamura and Y. Nishi, Jpn. J. Appl. Phys. 61, SM1012 1-7 (2022)

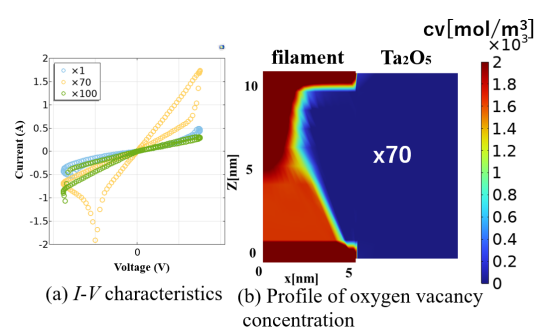


Fig1 In the case of change in thermal conductivity

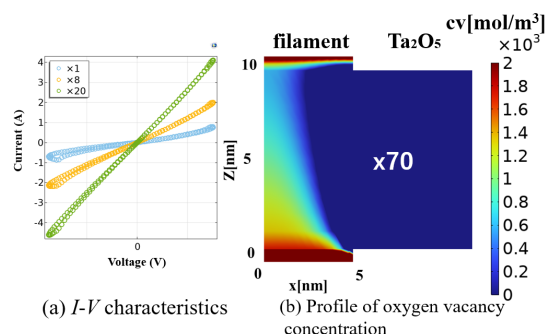


Fig2 In the case of change in electrical conductivity

Thickness-Dependent Bandgap Modulation in Ga-Doped In_2O_3 : A First-Principles study

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, °Pandy Chitra, Masaharu Kobayashi
E-mail: ch-pandy@iis.nano.u-tokyo.ac.jp

Introduction: In_2O_3 -based oxide semiconductors have emerged as promising channel materials for monolithic 3D (M3D) integration due to their high mobility, wide bandgap, and compatibility with low-temperature processes [1]. As device scaling pushes channel thicknesses below 5 nm, understanding how structural confinement and doping affect the electronic structure becomes critical for enabling back-end-of-line (BEOL) device stacking. Ga-doping is commonly employed to stabilize In_2O_3 and tune its carrier concentration [2], but its role in confined geometries remains unclear. In this work, we explore how Ga substitution alters the band structure and transport-related parameters in ultrathin In_2O_3 slabs, with direct relevance to oxide-based M3D transistor design.

Results and Discussion: The quantum confinement effect on In_2O_3 and Ga-doped In_2O_3 (IGO) thin films were theoretically studied by DFT as implemented in Quantum ATK simulation package. Optimized norm-conserving pseudopotentials and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation were used. We constructed hydrogen-passivated In_2O_3 slabs with thickness varying from 1–5 nm, as shown in **Fig. 1**. A vacuum layer of 2.5 nm was added to both sides of the slabs. Ga-doping was introduced by substitution at $\text{In}:\text{Ga}=3:2$ ($\sim 40\%$ Ga). Electronic structure calculations were carried out using GGA-PBE within the Quantum-ATK framework, with full relaxation of atomic positions and surfaces. Bandgap was extracted from the band structures, and electron effective mass (m^*) was determined by parabolic fitting near the conduction band minimum (CBM).

Undoped slabs exhibited the expected bandgap widening by quantum-confinement from 1.31 eV (5 nm) to 2.05 eV (1 nm) as shown in **Fig. 2**. Moreover, the IGO slabs reveal a lower bandgap across thicknesses (1.29 eV to 1.17 eV) than the In_2O_3 slabs, defying the expectation of bandgap widening by forming GaOx . Projected DOS analysis showed no gap states, pointing to intrinsic band edge shifts. We attribute this to Ga replacing delocalized In 5s orbitals at the CBM with more localized Ga 4s states, [3,4] thereby reducing conduction band dispersion and lowering both the bandgap and electron effective mass. m^* in Ga-doped slabs remains stable ($\sim 0.19 m_e$) across thicknesses, whereas undoped In_2O_3 shows m^* decreasing from 0.29 to $0.20 m_e$, with increasing slab thickness.

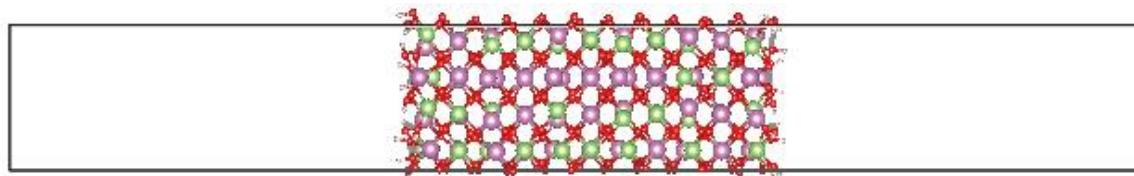


Fig.1 Atomic structure of 3nm-thick Ga-doped In_2O_3 slab

Summary: Nanosheet oxide semiconductor In_2O_3 and IGO shows bandgap widening by quantum confinement. Ga-doping in ultrathin In_2O_3 induces bandgap narrowing and stabilizes carrier effective mass by modifying conduction band orbital character. The behavior is driven by orbital hybridization rather than defect states. These findings highlight the interplay between doping and confinement, providing key insights for future oxide M3D device engineering.

References [1] Omura, Hideyuki, et al. *Journal of Applied Physics* 105.9 (2009).

[2] K. Hikake et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, 71, 2373–2379 (2024).

[3] Alexandr I Cocemasov et al 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* 32 225703

[4] Julia E Medvedeva and Chaminda L Hettiarachchi *Phys. Rev. B* 81, 125116

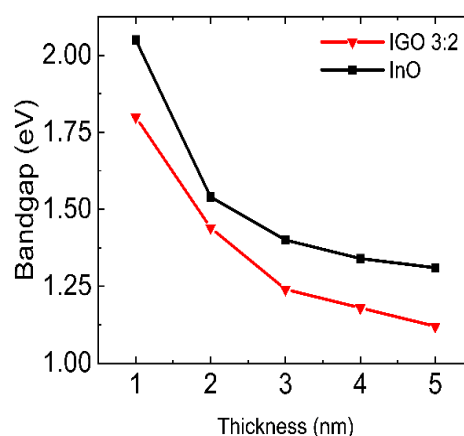


Fig.2 Bandgap versus slab thickness for In_2O_3 and IGO slabs.

La,Nb 共ドーブ SrTiO₃ の熱電性能の評価

Evaluation of thermoelectric performance of La, Nb co-doped SrTiO₃

北大院¹, 光・熱エネ研², [○](M2)三上慶一郎, 沖中憲之², 張麗華³

Hokkaido Univ.¹, Photon&Thermal Energy Lab.², [○]Keiichiro Mikami¹,

Okinaka Noriyuki², Zhang Lihua³

E-mail: mikami.keiichiro.d6@elms.hokudai.ac.jp

1. はじめに

現在、将来的な化石燃料の枯渇や地球温暖化による影響で、エネルギー分野への関心が高まっている。その中で、日々、製鉄所や発電所、自動車などから大量に排出される熱を電気に変える熱電変換材料に注目が集まっている。熱電変換材料は、主に性能が優秀であるが有毒でありコストが高い重金属熱電材料、無毒で安く化学的に安定しているが性能が低い酸化物熱電材料などがあるが、本研究では低環境負荷である酸化物熱電材料に着目した。熱電性能は無次元性能指数である ZT 値によって表され、 $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ と定められる。ここで σ は電気伝導率、 S はゼーベック係数、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度である。本研究の目的は、酸化物熱電材料である SrTiO₃(以下 STO) を用いて、液相燃焼合成法により La や Nb を共ドーブすることで、電子数密度を増加、低い電気伝導率を向上させ、熱電性能を引き上げることである。

2. 実験方法

STO の原料となる硝酸塩と、ドーブ元素の硝酸塩及び燃料(グリシン、尿素)を水と一緒に攪拌した。その後、電気炉により 500°C 5 分間燃焼させ、不純物を飛ばすため 1000°C で 10 時間アニール処理を施した。出来上がった粉末試料に対し、XRD、SEM、EDS による解析を行い、組成や形状などを調べた。その後、粉末試料をカーボンダイスに投入し、SPS により焼結させた。出来たバルク体を 3 mm×3 mm×10 mm にカットし、熱電特性評価装置(ZEM-3)によって電気伝導率及びゼーベック係数を測った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に実験により得られた電気伝導率の温度依存性を示す。La を 10%、Nb を 20% ドープした試料で La を 2%、Nb を 2% ドープした試料に比べ、大きい電気伝導率を引き出すことに成功した。これは、効率の良いドーピングによりドーピング元素が目的のサイトに添加されたためだと考えられる。また ZT 値の温度依存性について Fig.2 に示す。温度の上昇とともに ZT 値は上昇し、他金属元素をドーピングしたことによる性能向上が確認された。

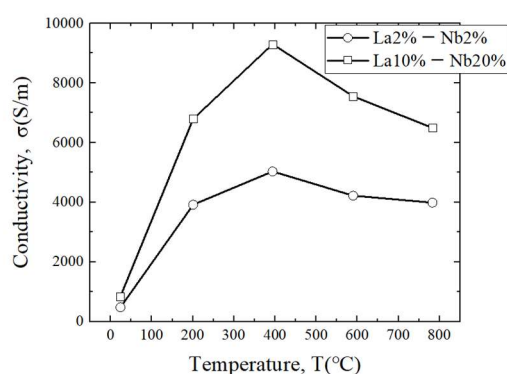


Fig. 1 Electrical conductivity of La, Nb co-doped STO

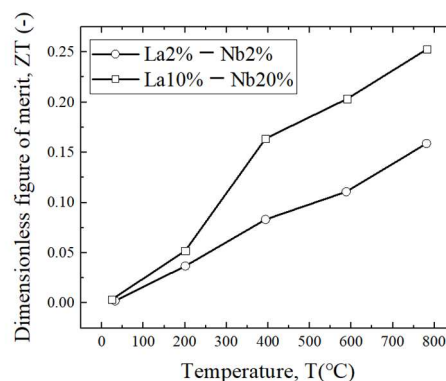


Fig. 2 Temperature dependence of dimensionless figure of merit

塩化銅ポリエチレングリコール溶液の加熱による微粒子生成

Formation of microparticles by heating copper chloride polyethylene glycol solution

横国大院理工¹, Science Tokyo², (株) elleThermo³ ○(M2) 田村 知仁¹, 松下 祥子^{2,3}, 生方 俊¹

Yokohama Nat Univ.¹, Science Tokyo², elleThermo, Ltd.³, °Tomohito Tamura¹,

Sachiko Matsushita^{2,3}, Takashi Ubukata¹

E-mail: tamura-tomohito-xy@ynu.jp

1. 緒言

エネルギー問題解決のための新技術として、半導体増感型熱利用電池(STC)の研究が行われている。STCは半導体の熱励起電荷生成と電解質中のイオンの酸化還元反応を組み合わせることで発電する電池である^[1]。温度差を必要とせず、200 °C以下の低温熱を直接電気に変換できる、放電終了後に電池を熱源に放置するだけで発電性能が回復するなどの利点がある^[1]。

STCの電解質として、塩化銅とNaClをポリエチレングリコール(PEG)600に溶かした溶液を主に使用している。しかし本電解質でSTCの長期放電を行うと、PEG中で銅粒子が生成し、発電性能が低下するという課題がある^[1]。銅粒子生成はPEGと銅イオンの相互作用によるものだと考えられているが、具体的なメカニズムはいまだに解明されていない。

本研究では塩化銅ポリエチレングリコール溶液の加熱により生じる微粒子に着目し、その生成条件および形状について調査した。また、NaCl添加による微粒子生成抑制効果についても評価した。本研究で得られた知見をもとに、PEG中における銅粒子生成機構を解明し、STCの長期発電安定性向上に貢献することを目指している。

2. 実験

サンプル瓶にPEG600、CuCl₂、NaClを順に加えて常温で攪拌し、0.05 mmol/g CuCl₂/PEG溶液と0.05/0.10 mmol/g CuCl₂/NaCl/PEG溶液を調製した。洗浄した二枚のガラス基板の間に調製した溶液を滴下し、両面テープで接着することで、評価用のガラスセルを作製した。作製したガラスセルをオープン内で加熱し、紫外・可視分光光度計(日本分光 V-670)で加熱による溶液の吸収スペクトル変化を確認した。加熱により溶液中で生成した微粒子については、光学顕微鏡(OLYMPUS BX50)、レーザー顕微鏡(キーエンス VK-X3000)、SEMおよびEDX(日立ハイテク FlexSEM 1000 II)を用いて観察と分析を行った。

3. 結果と考察

0.05 mmol/g CuCl₂/PEG 溶液を 120~170 °C で加熱することにより、光学顕微鏡にて光不透過な微粒子の生成を確認した。CuCl₂/PEG 溶液を 140 °C で 63.5 時間加熱することで生成した微粒子の SEM データを Fig. 1 に示す。SEM 画像から、微粒子は一边が数 10 μm 程度の大きさで、正四面体形状であることが判明した。微粒子の EDX データを Fig. 2 に示す。EDX スペクトルから Cu と Cl ピークが確認され、CuCl₂ または CuCl の生成が示唆された。文献^[2]において、廃棄銅スクラップから水熱法により正四面体形状の CuCl 粒子が得られることが報告されており、提示された CuCl の SEM および EDX データは本研究の結果と一致した。これにより、CuCl₂/PEG の 120~170 °C 加熱により、CuCl 粒子が生成すること

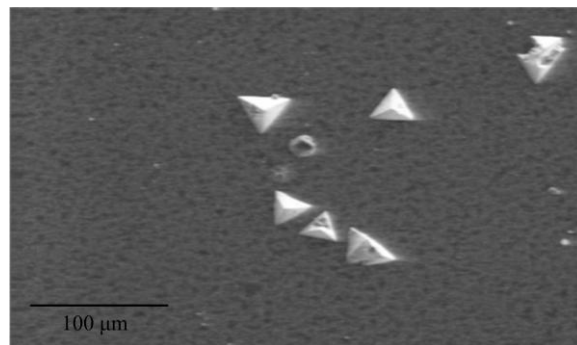


Fig. 1 SEM image of light-opaque particles obtained by heating 0.05 mmol/g CuCl₂/PEG at 140 °C for 63.5 h.

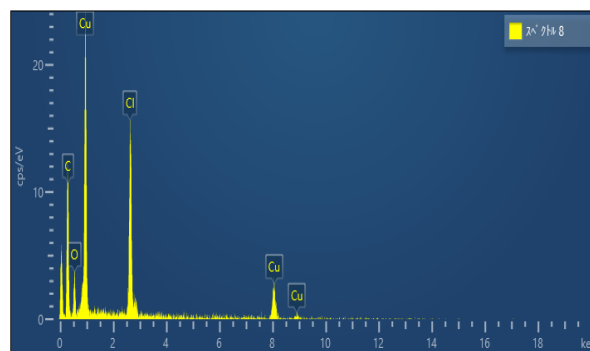


Fig. 2 EDX spectrum of light-opaque particles obtained by heating 0.05 mmol/g CuCl₂/PEG at 140 °C for 63.5 h.

が示唆された。

一方、0.05/0.10 mmol/g CuCl₂/NaCl/PEG 溶液を加熱しても正四面体形状の CuCl 微粒子は析出せず、代わりに光学顕微鏡にて NaCl と考えられる光透過粒子の生成を確認した。この結果から、NaCl には CuCl 粒子の生成を抑制する効果があることが示唆された。

4. 結言

CuCl₂/PEG 溶液を加熱すると、正四面体形状の CuCl 粒子が生成されることが、SEM、EDX より示された。一方、CuCl₂/NaCl/PEG 溶液では CuCl 粒子の析出は見られず、代わりに NaCl と考えられる粒子が生成した。

5. 参考文献

- [1] S. Matsushita, Proc. of SPIE 2020, 11387, 113870K.
- [2] H. Hou, Y. Yao, S. Liu, J. Duan, Q. Liao, C. Yu, D. Li, Z. Dai, Waste Management 2017, 65, 147–152.

分子ナノスケール熱電デバイスの作製と評価方法の構築

Fabrication of molecular nanoscale thermoelectric devices and establishment of its evaluation method

慶大理工¹, 茨大工², 慶大スピンセンター³

○古川 昂佑¹, 松坂 美月¹, 上田 拓海¹, 上杉 良太², 小峰 啓史², 海住 英生^{1,3}

Keio Univ.¹, Ibaraki Univ.², CSRN, Keio Univ.³

°Kosuke Furukawa¹, Mizuki Matsuzaka¹, Takumi Ueda¹,

Ryota Uesugi², Takashi Komine², and Hideo Kaiju^{1,3}

E-mail: kousuke_0618@keio.jp

近年, 持続可能な社会の実現に向けて高効率な熱電変換材料・デバイスの開発が注目されている. 最近, 熱電材料として有機分子である 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (C8-BTBT)を用いることで, 巨大なゼーベック効果の発現が報告された[1, 2]. また, ナノ構造を有する熱電材料では, 低次元化によるゼーベック係数の増大が提案されている[3, 4]. 一方, 当研究室では金属薄膜のエッジを利用した分子ナノ接合の作製に成功した[5]. そこで本研究では Au/C8-BTBT/Au ナノ接合の作製と評価, 並びに, 熱電特性測定装置の構築を目的とした.

低融点ガラス上に数 nm から数十 nm の膜厚で Au 薄膜を成膜し, その上に低融点ガラスを熱圧着した. 同試料を半分に切断後, 研磨を行い glass/Au/glass (S-Au)を作製した. S-Au の研磨面上に C8-BTBT を成膜し同じ試料を上下に重ねることで, Au/C8-BTBT/Au ナノ接合を作製した. S-Au の電気特性評価には導電性原子間力顕微鏡(c-AFM)を用いた.

Fig. 1 に C8-BTBT 成膜後の S-Au (Au 膜厚 82 nm)における c-AFM 像を示す. Au エッジに沿った一様な電気伝導を観測した. Fig. 2 に Au エッジ上の C8-BTBT 薄膜における局所電流電圧(*I-V*)特性を示す. *I-V* 特性が非線形性を示していることから, Au エッジ上において C8-BTBT が成膜できていることがわかった. ナノ接合作製のための要素技術を構築したため, Au/C8-BTBT/Au ナノ接合を作製し, 直流 4 端子法を用いてナノ接合の抵抗測定を行った. その結果, 温度上昇とともに抵抗が減少する分子由来の温度依存性を観測した. 当研究室ではこれまでに最小で接合面積 $7 \times 7 \text{ nm}^2$ 程度の分子ナノ接合の作製に成功してきた. 本技術を用いて今後は更なる微小な接合面積を有する Au/C8-BTBT/Au ナノ接合の創製を目指す. Fig. 3 にナノ接合の熱電特性測定セットアップを示す. デバイス上面に取り付けたヒーターに電流を供給して上下 Au 電極間に温度差を生じさせ, 差動熱電対により温度差を測定する. さらに同時に, 直流 4 端子法によりデバイスの熱起電力および電気抵抗を測定する. 詳細な測定方法および結果については講演会当日に報告する.

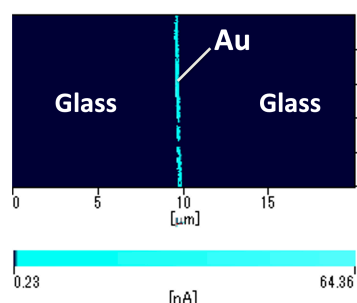


Fig. 1 c-AFM image of the S-Au coated with C8-BTBT thin films.

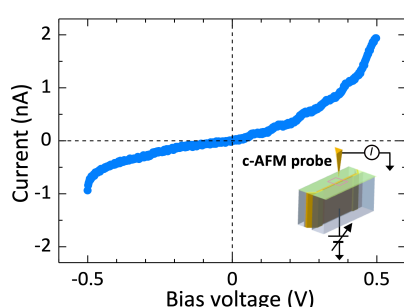


Fig. 2 *I-V* characteristics of the polished Au edge coated with C8-BTBT thin films.

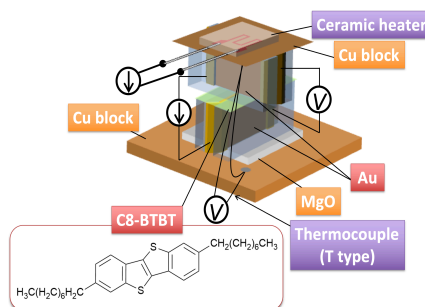


Fig. 3 Measurement setup for Seebeck effect in nanojunctions.

- [1] H. Kojima *et al.*, Mater. Chem. Front. **2**, 1276 (2018). [2] M. Nakamura *et al.*, Faraday Disc. **250**, 361 (2023).
 [3] C. M. Finch *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 033405 (2009). [4] L. D. Hicks *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 12727 (1993).
 [5] M. Matsuzaka *et al.*, Nanoscale Adv. **4**, 4739 (2022).

MEMS 技術を利用した薄膜熱特性測定技術の検討

Consideration of a Thin-Film Thermal Property Measurement Method Using

MEMS Technology

大阪産業技術研究所 °山田 義春, 笥 芳治

Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology °Y. Yamada, Y. Kakehi

E-mail: yamada@orist.jp

はじめに

持続可能な社会の実現に向けて熱電発電や熱流制御技術への期待が高まっている。このため、薄膜材料の熱特性を精密に測定する技術が求められている。しかし、薄膜材料の測定においては、基板の影響が大きいため、特に熱伝導率の測定は容易ではない。これまで、いくつかの手法が提案されているが、いずれも高価な装置や複雑な解析が必要などの課題がある。本研究では、熱容量が非常に小さいというダイアフラム構造の特徴を活かした、薄膜の熱特性を簡便に測定する手法について検討したので報告する。

実験

シリコンウエハにダイアフラムの構造体となる厚さ 1 μm の Ta_2O_5 をスパッタ法で製膜した。この後、ヒーターと、温度計となる Pt をスパッタ法で製膜、パターニングし、さらに被測定対象の薄膜をスパッタ法で製膜、パターニングした。最後に、裏面からシリコン深堀エッチングでシリコンをエッチングすることによりダイアフラム構造とすることで被測定部分の熱容量を小さくした。作製した測定試料の顕微鏡写真と模式図を Fig. 1 に示す。

結果

熱特性の測定は、ヒーターについては電流、電圧を測定することで発熱量を求め、温度計については事前に Pt の抵抗温度係数を求めておいて抵抗値から温度を推定した。Fig. 2 に発熱量と、ヒーター上流部と下流部に作製した温度計の温度差の時間変化の測定結果例を示す。熱容量が非常に小さいため温度の変化が発熱量の変化にほぼ追従できていることが分かる。発表では、有限要素法による計算と合わせて、測定結果を報告する予定である。

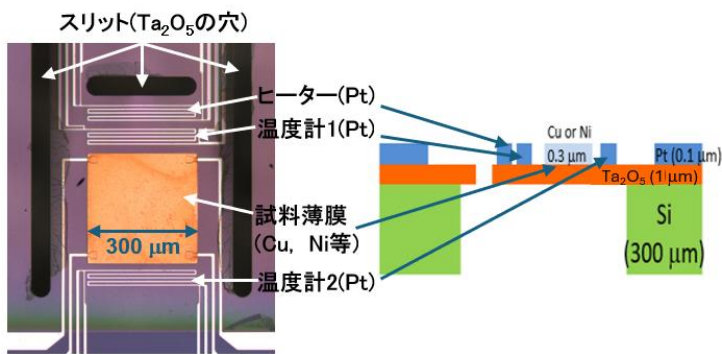


Fig. 1. A photograph and a schematic diagram of the fabricated sample.

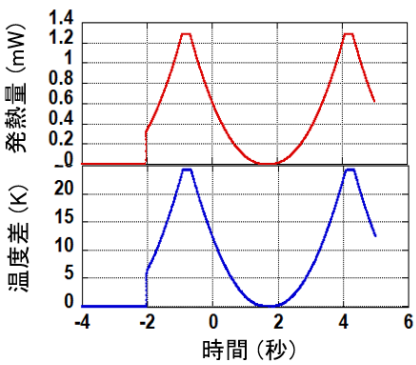


Fig. 2. Example of measurement results.

pn 型 SWCNT/メッシュ膜を用いたウェアラブル性を有する 熱電発電デバイスの作製

Fabrication of wearable thermoelectric device using pn type SWCNT/mesh films

東海大院工¹,[○]中山 大翔¹, 雨澤 拓也¹, 高尻 雅之¹

Grad. Sch. Eng., Tokai Univ.¹,

[○]Hiroto Nakayama¹, Takuya Amezawa¹, Masayuki Takashiri¹

E-mail: 5CAJM035@tokai.ac.jp

1. 緒言

温度差によって発電する熱電変換素子は、廃熱を電気エネルギーへと変換することが可能なことから、クリーンなエネルギーとして注目されている。先行研究において、網目構造を持つメッシュ材料に SWCNT をディップコーティングすることにより、p 型 SWCNT/メッシュ膜^[1]及び n 型 SWCNT/メッシュ膜^[2]の作製に成功している。

本研究では、p 型と n 型を組み合わせたウェアラブル性を有する pn 型 SWCNT/メッシュ膜を用いた熱電発電デバイスを作製し、その応用先の模索を行った。

2. 実験方法

SWCNT をメッシュにコーティングする方法として、コーティング剤である SWCNT 分散液(0.3~0.4 wt%, 界面活性剤 SDBS)にメッシュ材料である PPS をディップするディップコーティングを用いた。p 型 SWCNT/メッシュ膜は、SWCNT 分散液にディップコーティングすることにより作製した。n 型 SWCNT/メッシュ膜は、p 型 SWCNT/メッシュ膜に、n 型ドーパントすることにより作製した。具体的には、p 型 SWCNT/メッシュ膜に n 型ドーパント剤として、陽性界面活性剤 DODMAC 1.0 g をエタノール溶媒 50 mL に分散させたものを用い浸漬させ、

乾燥後に 150 °C で熱処理を行い、n 型へと変化させた。その後、SWCNT/メッシュ膜の酸化による p 型への変化を抑えるために、超撥水スプレーによるフッ素コーティングを行った。

作製した p, n 型 SWCNT/メッシュ膜を用いて、Fig.1 のように銅細線で配線した熱電発電デバイスを作製した。作製後、Fig.2 のように水泳帽に熱電発電デバイスを縫い付け、額を熱源とした発電性能評価を行った。

本発表では、これらの実験の結果に加え、熱電発電デバイスの応用先の模索を踏まえて発表をする。

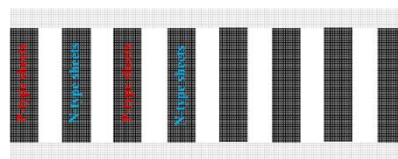


Fig.1 Image of device

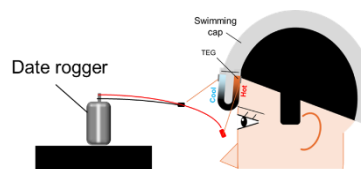


Fig.2 Schematic Diagram of the Experiment

3. 参考文献

- [1] K. Miura et. al. Coatings 14, 126, (2024).
- [2] 雨澤拓也 春季応用物理学会(2024)

湿式紡糸法で作製した N 型 CNT 糸の開発と熱電発電デバイスへの応用

Fabrication of N-type wet-spun CNT yarns and application for thermoelectric generators

東海大院工¹, [○](M1)内田 圭祐¹, 高尻 雅之¹

Grad. Sch. Eng., Tokai Univ.¹, [○]Keisuke Uchida¹, Masayuki Takashiri¹

E-mail: 5CAJM008@tokai.ac.jp

1. 緒言

CPS/IoT 社会の発展に伴い、センシング・エネルギーデバイスの重要性が増す中、その有望な候補として環境中へ放出される熱を電気エネルギーへと変換可能な熱電変換技術を使用したものが着目を浴びつつある。

そこで本研究では単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を用いたフレキシブル性を有する N 型 CNT 糸を湿式紡糸法で作製し、それを熱電発電デバイスに応用した。

2. 実験方法

湿式紡糸の紡糸溶液となる CNT 分散液の作製のため、CNT : ZEONNANO SG101、分散材として界面活性剤 : DODMAC を使用した。作製した分散液に Sodium Alginate を添加し、均一に混ざるまで攪拌した後にシリンジへ充填し、CaCl₂ 水溶液へ直接紡糸した。その後、完全に乾燥しきるまで Fig. 1 のように吊り下げる形で乾燥させた後、熱処理を行った。

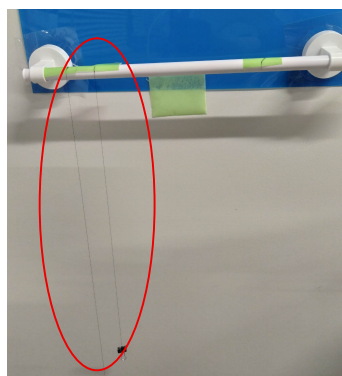


Fig. 1 Picture of CNT yarn drying.

3. 実験結果・考察

Fig. 2 に作製した CNT 糸の熱電評価特性の測定結果を示す。複数回計測したゼーベック係数の値から熱処理した CNT 糸は N 型の熱電特性を示した。これは DODMAC の塩素によって、CNT 糸に電子が与えられたためと考えられる^[1]。

本発表では、開発した N 型 CNT 糸と既に関済済みの P 型 CNT 糸を使用した熱電発電デバイスの作製方法と出力性能についても報告する。

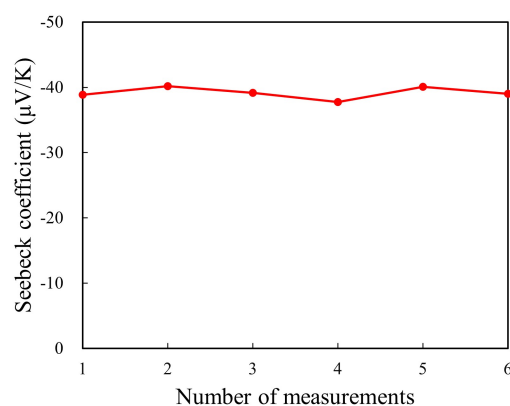


Fig. 2 Seebeck coefficient of N-type CNT yarn.

4. 謝辞

本研究は日本ゼオン(株)提供の SG-CNT によって遂行されました。この場を借りて深くお礼申し上げます。

5. 参考文献

[1] Y. Amma *et al.* Sci. Rep. 12 (2022) 21603.

液相分離構造を有する三次電池の性能評価

Performance Evaluation of a Liquid-separation structure type tertiary battery

東京海洋大 [○]縄野 稜, 柴田 恭幸, 石澤 朋哉, 長井 一郎, 大貫 等

Tokyo Univ. of Marine Sci. & Tech.

[○]R Nawano, T. Shibata, T. Ishizawa, I. Nagai, H. Ohnuki

E-mail: m244017@edu.kaiyodai.ac.jp

環境からの微弱なエネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギーハーベスト技術は、持続可能なエネルギー社会の構築に必要な技術として注目されている。我々は、エネルギーハーベストを実現する技術の一つとして、外界の温度変化により自ら充電される「三次電池」を提案している[1, 2]。三次電池は、正極・負極に酸化還元電位の温度係数 α ($=dV/dT$)の異なる2種類の電池電極材料を電解液中に配置した構成となっており、デバイスの温度変化を熱起電力 V_{cell} ($=\Delta T(\alpha^+ - \alpha^-)$; ΔT : 三次電池の温度変化、 α^+ , α^- : 正極、負極材料の α)に変換する。一方で、これまでに報告されてきた電極活物質の α は、正確には使用された電解液の影響を含んでいる。しかし、正極、負極、電解液が同一セル内にある従来の三次電池構造では、電解液の温度係数成分は相殺されるため、無視されてきた。ところが、近年の研究により、電極の活物質の α は、評価する電解液の種類により異なることがわかり [3]、これは電解液の寄与を示唆している。

本研究では、電解液の寄与を有効活用し、より大きな V_{cell} を得ることを目指して、2種類の電解液を塩橋で接続した液相分離構造を有する電池セルを用い、その性能評価を行った。正極にはナトリウムイオンをゲストイオンとするコバルトプルシャンブルー類似体(Co-PBA)を、負極にはリチウムイオンをゲストイオンとするニッケルプルシャンブルー類似体(Ni-PBA)を用いた。電解液としては、負極側に硝酸リチウム(5 mol/L)、正極側に硝酸ナトリウム(5 mol/L)をそれぞれ使用した。正負極の α はそれぞれ $\alpha^+=+0.51$ mV/K、 $\alpha^-=-1.06$ mV/Kであった。

Fig.1 に、電池セルの熱サイクル測定結果を示す。電池セルの温度係数は昇温過程で1.54 mV/K、降温過程で1.66 mV/Kを示し、それぞれの電極から予想される値($= 1.57$ mV/K)に近い結果を得た。これは、Co-PBA と Ni-PBA を用いた従来の三次電池の温度係数($= 0.99$ mV/K[4])よりも大きな値である。講演では、電池セルのサイクル特性や放電容量などの性能も議論する予定である。

[1] T. Shibata *et al.*, Appl. Phys. Express **11**, 017101 (2018)

[2] I. Takahara *et al.*, ChemstrySelect **4**, 8558 (2019)

[3] 石澤ら、第 72 回応用物理学会春季学術講演会
[17a-p01-28]

[4] I. Nagai *et al.*, Appl. Phys. Express **14**, 094004 (2021)

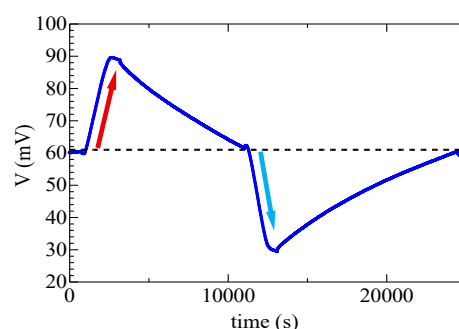


Fig. 1. Thermal voltage (V) against time in the first cycle between the high ($T_H=40$ °C) and low ($T_L=20$ °C) temperature

Si 半導体増感型電池における光・熱励起依存性

Light and Heat Excitation Response in Si-sensitized Thermal Cells

東京科学大院¹, 株式会社 elleThermo² [○](M2) 西井 大雅¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo.¹, elleThermo, Ltd.², [○]Taiga Nishii¹, Sachiko Matsushita^{1,2}

E-mail: matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

[研究背景]

地上に豊富に存在する低温排熱などの熱エネルギーの有効活用を目的として、我々は、半導体増感型熱利用電池 (Semiconductor-sensitized Thermal Cell, STC) の研究^[1]を行っている。STC は色素増感型太陽電池を基にしており、電子の光励起を熱励起に置き換えて発電する電池である。従来は Ge 半導体を用いた STC が主流であったが、供給バランスの問題からほかの半導体についても材料探索を行う必要がある。そこで、太陽電池として多くの研究がなされている Si 半導体に着目した。Si 半導体電極を用いる際には光電効果を考慮する必要がある。STC の熱励起電荷による発電とは独立に捉える必要がある。本研究では Si 半導体増感型電池(Si-STC)を作製し、光・熱それぞれの発電挙動について調査した。

[実験方法]

c-Si 電極 (作用極), ITO (インジウムドープ酸化スズ) 電極 (対極), $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液 (電解質) を用いて STC のセル作製を行った。電極同士は絶縁性両面テープで固定し、電解質注入後、両面テープの周囲 4 辺をシリコン樹脂で封止した。光依存性の確認については、暗室内(25°C)で光照射 (ルミナエース光源) の有無による電気化学測定を行った。また、熱依存性の確認については、暗室内の恒温槽(25, 30, 40°C)で電気化学測定を行った。

[結果と考察]

光照射の場合 (light) は非照射時 (dark) の 20 倍程度の短絡電流値を観測したことから、Si 半導体電極を用いた STC の光依存性が確認された(Fig. 1)。Si 半導体の光励起電荷による電流値の増大が STC の発電性能に大きく寄与していることが考えられる。長期放電特性の挙動により大きな差が出たため、詳細な電気化学特性評価については発表にて報告する。

[参考文献]

1. S. Matsushita, S. Sugawara, T. Isobe and A. Nakajima, ACS Appl. Energy Mater. 2 (1), 13-18 (2019).

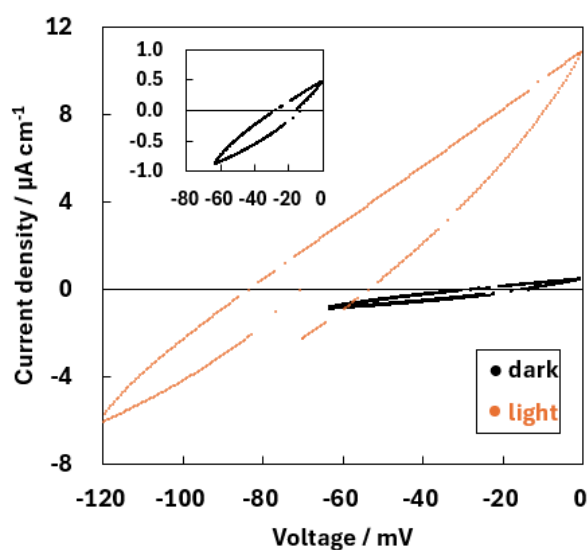


Fig. 1 Light-dependent cyclic voltammogram (Scan rate : 10 mV s⁻¹) in Si-STC.

正孔電荷分離層による半導体増感型熱利用発電の高効率化の試み- CuO@Fe₂O₃ ナノチューブ応用



Synthesis of CuO@Fe₂O₃ Nanotubes for High-Efficiency Semiconductor-Sensitized

Thermal Cell Enabled by a Hole-Electron Separation Layer

Science Tokyo¹, (株) elleThermo² ○(DC)孫 曉艷¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo¹, elleThermo, Ltd.², ○(DC)Xiaoyan Sun¹, Sachiko Matsushita^{2,2}

E-mail: sun.x.0a14@m.isct.ac.jp

1. 緒言

我々は低温熱を直接電気に変換する新規技術、半導体増感型熱利用発電 (Semiconductor-sensitized Thermal Cell, STC) を研究している^[1]。STC は色素増感型太陽電池をベースにしており、熱励起された電子の酸化還元反応によって発電する (Fig. 1)。STC は「回復時間」や「再放電」などのユニークな特性を備えており、低温熱エネルギーの効率的な活用に新たな可能性を提供する。しかし新しい技術であり、電極での電子逆反応抑制等も行われていない。本研究では、半導体電極にヘテロ結合を導入することで正孔電子分離の促進を狙い、発電効率の向上を目指した。

2. 実験方法

本研究では、水熱合成法を用い、Cu 基板上に CuO ナノチューブの主体を成長させ、次にその主体上に Fe₂O₃ を成長させることで、正孔電荷分離層となる CuO@Fe₂O₃ ナノチューブを合成した。CuO@Fe₂O₃ ナノチューブを有する Cu 基板をハーフセルとして使用し、CuCl/CuCl₂@PEG600 電解液中で CV 測定やキャリア濃度評価などの電気化学測定を行った。ケルビンプローブ (FAC-2、理研計器) による材料のフェルミ準位測定と Mott-Schottky 解析を組み合わせて、バンド構造を詳細に明らかにした。また、FTO 対電極を取り付け電池化した後、発電性能の評価を行った。

3. 結果および考察

TEM 観察の結果、CuO ナノチューブの主体上に粒径約 10 nm の Fe₂O₃ パウダーが多数生成していることが確認された (Fig. 2)。CuO ナノチューブの成長時間が 10 分間である条件下では、優れた放電特性と回復能力を示した。電極面積 0.126 cm² において、40℃で、開放電圧 0.58 V および短絡電流 4.24 μA の発電特性が確認された。さらに、20 nA 定電流放電—4 h 開放電圧測定による評価の結果、120 回以上のサイクルにおいて回復特性が維持されることを確認した。材料のバンド構造解析結果に基づき、各組成のバンド位置が近接し、熱励起電流が円滑に流れる可能性を示唆した。

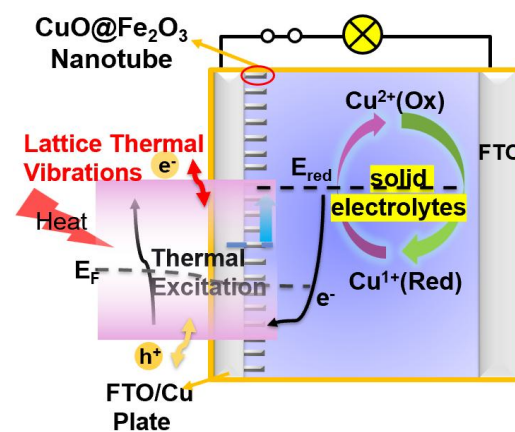


Fig. 1 Schematic image of the Semiconductor-sensitized thermal cell introduced CuO@Fe₂O₃ nanotubes as a hole-electron separation layer.

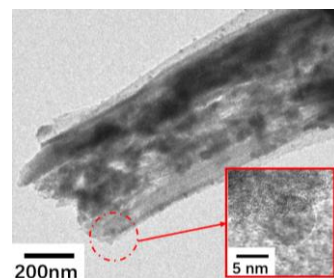


Fig. 2 TEM image of CuO@Fe₂O₃ nanotube.

[1] Kohata, H.; Mei, B.; Wang, Y.; Mizukoshi, K.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. Electrolyte Thickness Dependence upon Ge-Sensitized Thermal Cells. *Energy Fuels* 2022, 36 (18), 11619–11626.

PVDF-HFP 固体電解質を用いた Ge 増感型熱利用電池

Ge-Sensitized Thermal Cell with PVDF-HFP Solid Electrolyte

Science Tokyo 物質¹, (株)elleThermo² ○(M1)尾崎 有紀¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo¹, elleThermo, Ltd.², °Yuki Ozaki¹, Sachiko Matsushita^{1,2}

E-mail: matsushita.s.ab.@m.titech.ac.jp

1. 研究背景

半導体増感型熱利用電池 (Semiconductor-sensitized thermal cells ; STC) は、色素増感型太陽電池における色素の光励起を、半導体の熱励起に置き換えた電池であり¹、主に半導体極に Ge、電解質に液体ポリエチレングリコールを用いた系での報告例が挙げられている。しかしながら液体電解質は電極との接触面積が変化しやすい等、セル構成や設置状態に性能が依存することが課題となっている^{2,3}。そこで本研究では、PVDF-HFP (ポリ(フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン))を用いた固体高分子電解質(Solid Polymer Electrolyte ; SPE)を作製し、STC への適用を検討した。

2. 実験

PVDF-HFP、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)、PEGDME (ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル)、NaCl、CuCl、CuCl₂を 50°Cで攪拌し、80°Cで乾燥させて約 1cm 角の電解質膜を得た。これを図 1 のようにフッ素ドープ酸化スズ(FTO)対極、*n*-Si/Ge 作用極で挟んだセルを組み立て、電気化学測定を行なった。このとき電極間には電極同士の接触を防ぐため、50 μ m 径のガラスビーズも配置した。

3. 結果

図 1 に作製したセルの模式図と温度依存性 2 極サイクリックボルタンメトリー (CV)の結果を示す。短絡電流値が正、開放電圧値が負であることから、40°Cから 90°Cの条件で SPE を用いての発電を確認できた。また、短絡電流値のアレニウスプロットから活性化エネルギーを算出し、既存の系⁴と同水準であることが確認された。

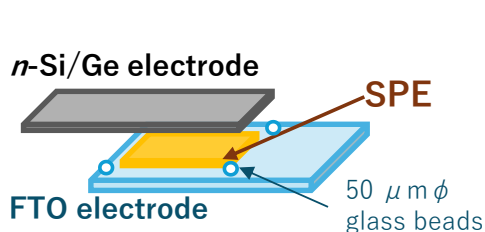


図 1. 作製した STC セルの構造.

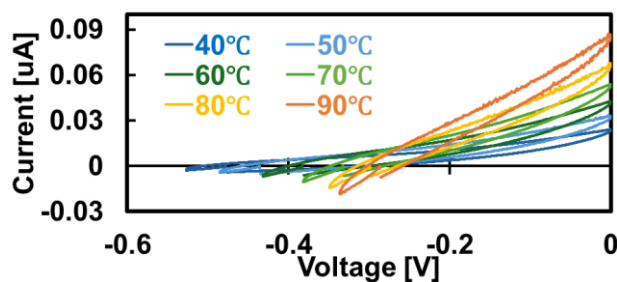


図 2. 温度依存性 CV (昇温時).

4. 参考文献

- (1) Kohata, H.; *et al.*, *Energy Fuels* **2022**, 36 (19), 11619–11626.
- (2) Chen, K.; *et al.*, *Energy Conv. Manag.* **2025**, 331, 119678.
- (3) Chai, Y.; *et al.*, *Polymers*. **2024**, 16 (12), 1732.
- (4) Yuta, N.; *et al.* *ACS Electrochem.* **2025**, published online.

Ge 増感型熱利用発電における PEG1540 系電解質内のイオン拡散と発電挙動 Ion Diffusion and Power Generation Behavior in PEG1540-Based Electrolytes for Ge-Sensitized Thermal Cells

東京科学大院¹, (株)elleThermo² ○(M2)中村 祐太¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo¹, elleThermo, Ltd.², °Yuta Nakamura¹, Sachiko Matsushita^{1,2}

E-mail: matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

1. 緒言

我々は排熱を利用すべく、半導体増感型熱利用電池(Semiconductor-Sensitized Thermal Cell, STC)の研究開発に取り組んでいる^[1]。色素増感型太陽電池における色素の光励起に代えて、半導体の熱励起を利用し電解質の酸化還元反応を起こす STC では、ポリエチレングリコール(PEG)1540 固体電解質での発電が報告されている^[2]。一方、本発電が半導体の溶解によるものではないかと疑念を示唆されることもある。そこで半導体電極側のみに酸化還元種を含まない電解質を設置させて発電させときの発電の様子を調査し、発電機構の解明に取り組んだ。

2. 実験方法

本研究では、作用極に *n*-Si/Ge、対極に FTO ガラスを用いた。*n*-Si/Ge は *n*-Si ウェハ上に Ge を 2 μm 蒸着した材料で、10 分間超純水にて超音波洗浄と 15 分間のフッ酸処理を行った。FTO は 10 分間エタノールにて超音波洗浄を行った。両電極に厚さ 114 μm 絶縁テープを 2 辺に貼り付けた後、速やかに Ar 雰囲気下のグローブボックス(GB)に導入した。電解液は同様の GB 内で作製した。PEG1540 1 g に対して、CuCl 0.25 mmol/g、CuCl₂ 0.25 mmol/g、NaCl 0.6 mmol/g の割合で混合したものを 80°C で 1 晩攪拌した(ele_0.25)。これと同様の手法で、PEG1540 内に NaCl のみ加えたものを用意した(ele_0)。最後に、各電極上に 1.5 μL の電解液を滴下し(電極/電解液の接触面積約 1.3 cm²)、メッシュを挟み込んだ(Fig. 1)。FTO 側電解液は ele_0.25 を用い、Ge 側電解液は ele_0, ele_0.25 それぞれを滴下したものを準備した。ele_0 で作製したセルを cell_0、ele_0.25 で作製したセルを cell_0.25 とした。これらを大気中室温下、2 極式サイクリックボルタンメトリーにより発電能を評価した。

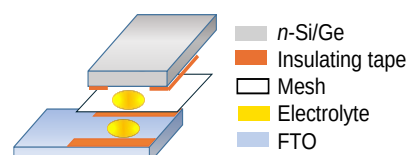


Fig. 1. Schematic diagram of the used cell.

3. 結果と考察

各セルのサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果から、電解質全体に Cu イオンを含む cell_0.25 は電池として発電する一方、cell_0 では発電が確認されないことが明らかになった(Fig. 2)。また、cell_0.25 の開放電圧は既存の報告と近い値を示した^[2]。よって、PEG1540 固体電解質と Ge 電極を用いた STC における発電は、Ge の PEG1540 への溶解ではなく、電解質イオンの酸化還元によるものであることが示唆された。なお、CuCl または CuCl₂ のみを含まない電解質を用いた結果については発表にて詳細を報告する。

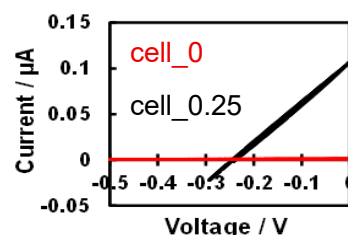


Fig. 2. Cyclic voltammograms (10 mV/s) at room temperature. Red and black lines are without and with Cu ions.

参考文献

- 1) S. Matsushita, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 18249.
- 2) Y. Nakamura, *et al.*, *ACS Electrochemistry*, 2025, published online.

Ag₂S 増感型熱利用電池における光・熱照射の影響

Effects of light and heat irradiation on Ag₂S-sensitized thermal cells

東京科学大学¹, (株)elleThermo² ^{○(M1)}須永 健斗¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo.¹, elleThermo, Ltd.², ^{○(M1)}Kento Sunaga¹, Sachiko Matsushita^{1,2}

E-mail: matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

【緒言】我々は等温環境下で発電する半導体増感型熱利用電池(Semiconductor-sensitized Thermal Cell, STC)の研究に取り組んでいる。STC は色素増感型太陽電池の原理に基づいており、光により電子を励起する仕組みを熱によって励起する仕組みに置き換えて発電する電池である^[1]。現在の主流は Ge を使用したモデルである。しかし Ge は国の重要鉱物に指定され、かつ輸入相手国に限られるなど Ge に依存することの危険性が高まっている。そこで本研究では低毒性で色素増感型太陽電池としての使用実績のある Ag₂S を Ge に代わる半導体として用いて研究を行った。

【実験方法】FTO 基板に TiO₂(P25)ペーストを塗布・乾燥して作製した電極を 0.1 M AgNO₃ 水 / エタノール溶液(v:v = 9:1)内に浸漬し、紫外線を照射することで、TiO₂ 上に Ag を付加した。得られた基板を 0.02 M 硫黄 N-N ジメチルホルムアミド溶液へ 8 h 浸漬し Ag の硫化を行い、100℃で 12 h 真空乾燥し、Ag₂S 電極を得た^[2]。電極の結晶相を XRD 測定により同定した。Ag₂S 電極表面を直径 7.76 mm の円を残して削り取り、直径 7.76 mm の穴をあけた厚さ 144 μm の絶縁テープをスペーサーとし、穴を電解液で満たし、Pt スパッタを行った FTO 基板をかぶせることでセルを作製した。電解液には 5 mM フェロセン, 0.4 M LiClO₄ ジメチルスルホキシド溶液を用いた。

本セルでサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定 (スキャンレート: 20 mV/s) を用い、セルの温度環境 (非加熱および 90℃加熱) および光環境 (無照射および光照射) の組み合わせによる電気化学的特性の変化を評価した。

【結果と考察】作製した電極からは Ag₂S と TiO₂ の存在が確認された。CV 測定から読み取れた短絡電流と開放電圧の相関を Fig. 1 に示す。非加熱・光照射の場合、0.64 μA の短絡電流と 0.16 V の開放電圧を得た。さらに加熱・光照射の場合、1.45 μA の短絡電流値と 0.14 V の開放電圧を得た。加熱により熱励起電荷の数が増加した結果、短絡電流が増加し、励起電荷数に対する擬フェルミ準位の割合が減少したことで開放電圧値が減少したと考えられ、熱と光が短絡電流と開放電圧に与える関係が示唆された。

[1] S. Matsushita, *et al.*, J. Mater. Chem. A (2019) 7, 18249.

[2] Y. Inagawa, *et al.*, J. Phys. Chem. C (2019) 123, 12135-12141.

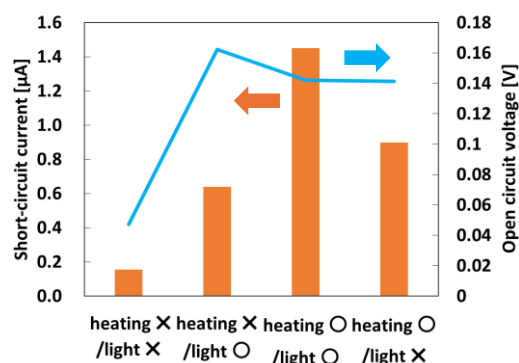


Fig. 1 Short-circuit current and open-circuit voltage under light and heat irradiation.

Synthesis of P(EGMEA3-g-ENR1) by UV-photopolymerization and investigation of the effect of different photoinitiator concentrations

Gifu Univ. ¹, Kebangsaan Malaysia Univ. ² (D2) Bai YanRong ^{1,2}, KaiLing Chai ², Mutsuhiro Shima ¹,

Keisuke Yamada ¹, Lee Tian Khoon ²

E-mail: bai.yanrong.i1@s.gifu-u.ac.jp

This study presents the synthesis of a novel graft polymer material through UV-induced photopolymerization of epoxidized natural rubber (ENR) with ethylene glycol methyl ether acrylate (EGMEA), using 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) as a photoinitiator. The focus lies in developing a high-performance polymer matrix with tunable properties for potential use in energy storage applications, such as polymeric binders or electrolytes. By systematically varying the DMPA concentration, the photografting process was optimized to balance reaction kinetics, grafting efficiency, and structural uniformity. As shown in Figure 1 and Figure 2, In situ Raman spectroscopy enabled real-time monitoring of the reaction, revealing the influence of initiator content on the progression and completion of grafting ^[1]. Complementary infrared (IR) spectroscopy confirmed the formation of grafted structures, indicating successful integration of methacrylate units into the ENR backbone ^[2]. The study highlights the critical role of photoinitiator dosage: insufficient or excessive DMPA adversely affects polymerization, either through incomplete grafting, light absorption competition, or residual content. The optimized synthesis route yields a new class of UV-curable elastomeric materials with improved efficiency, reduced processing time, and enhanced compatibility for battery-related applications. This work provides a promising pathway for the development of functional polymer systems with tailored performance via light-driven synthesis techniques.

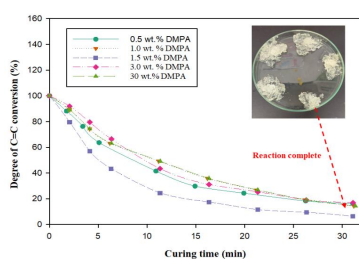


Figure 1

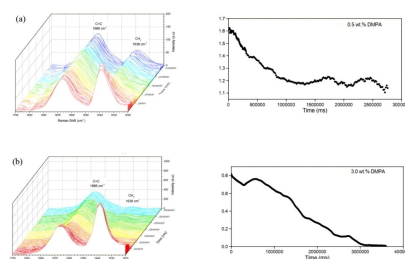


Figure 2

Figure 1. Effect of DMPA Concentration on C=C Conversion during UV Curing Process

Figure 2. (a) 3D Raman spectra of 0.5 wt.% DMPA and the corresponding intensity ratio of the C=C (1666 cm^{-1}) to CH_3 (1638 cm^{-1}) bands as a function of reaction time (b) 3D Raman spectra of 3.0 wt.% DMPA and the corresponding intensity ratio of the C=C (1666 cm^{-1}) to CH_3 (1638 cm^{-1}) bands as a function of reaction time

References:

- [1] N. J. Azaki, et.al., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **5** (2023) 4953-4956.
- [2] Y. Wang, et.al., *Polym. Chem.*, **11** (2020) 3268-3279.

リチウム過剰系層状酸化物正極の遷移金属元素が果たす機能と電池特性

Role of transition metal elements in lithium-rich layered oxide cathodes

and the battery performance

島根大材エネ¹, 徳島大理工² ○廣井 慧¹, 尾原 幸治¹,

濱本 楽², 中塚 海斗², 乙倉 悠人², 大石 昌嗣²

Shimane Univ.¹, Tokushima Univ.²

E-mail: s_hiroi@mat.shimane-u.ac.jp

$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ (Me = Ni, Co, Mn) で記述される Li 過剰系層状酸化物 (Li-rich layered oxides, LLO) は、250 mAh/g 以上の充放電容量を示すことから、次世代のリチウムイオン二次電池正極の有力な候補として期待されている。我々のグループでは、高確度で結晶中のサイト占有率を決定できる「atomic pair distribution function (PDF) を利用した結晶構造解析法 (結晶 PDF 解析)」を通じて、Mn-rich となる LLO において充電状態でも結晶相の崩壊を防ぐメカニズムである「アダプティブピラー」を提唱した^[1]。本研究では、Ni, Co-rich LLO に対して同様の結晶 PDF 解析を行い、充放電に伴う遷移金属元素の機能可視化を試みた。

測定対象の LLO 試料は、前駆体の遷移金属炭酸塩を液相法にて作製し、得られた前駆体と Li 源を固相法により合成し、900 °C 以上で熱処理をした。試料の組成は $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=0.87$) であり、 x, y, z のいずれかを 0.50 とした試料を Me-rich LLO とした。充放電による影響の評価を目的として、試料に対して 20 回充電/放電を施した。充放電試験の結果、Ni-rich LLO は低容量高耐久、Co-rich LLO は高容量低耐久、Mn-rich LLO は高容量高耐久であることが確認された。各試料の PDF を得るために、SmartLab(Rigaku)による Ag 線源を使用した X 線全散乱測定を行った。

結晶 PDF 解析の実行により、pristine の他、20 回充電(20d)、20 回放電(20c)試料に対しても構造精密化に成功した。Ni, Mn-rich では充放電状態に関わらず単相であるものの、Co-rich LLO にのみ 20c に第 2 の結晶相の形成が認められた。しかし、20d では単相に戻るため、充放電に伴う第 2 の結晶相の可逆的形成が耐久性低下に寄与すると示唆された。Figure 1 は Ni, Co, Mn-rich LLO の遷移金属元素占有比率の充放電に対する変化を示す。大半が Me 層を占有する Ni-rich LLO とは対照的に、Co, Mn-rich LLO では充放電に伴う Me 層と Li 層との間の遷移金属移動が確認された。Ni-rich LLO では遷移金属元素の Li 層への移動が制限されるため、骨格を支える Li 層の遷移金属元素が不足し、十分な Li イオン脱離量が得られないと考えられる。また、容量・耐久性双方に優れる Mn-rich LLO では、過去の報告通り 20c において Li 層中の四面体サイトを占有する遷移金属元素が増加した。

[1] S. Hiroi et al., *Small* 18(42), 2203412 (2022).

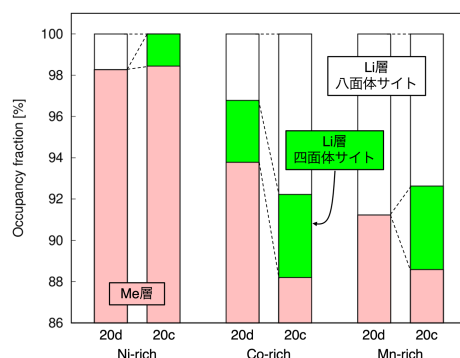


Fig. 1 各 LLO の充放電による遷移金属元素占有率の変化。

元素置換によるZrTe₅のLifshitz 転移温度の制御

Control of the Lifshitz transition temperature in ZrTe₅ by Elemental substitution

東理大先進工,[○]中川 航成,柳澤 亮人,宮川 宣明

Tokyo Univ. of Sci, [○]Kosei Nakagawa, Ryoto Yanagisawa, Nobuaki Miyakawa

E-mail: 8425521@ed.tus.ac.jp

【背景・目的】遷移金属カルコゲナイドZrTe₅は特徴的な電気抵抗率の温度依存性を示す。この抵抗のピークは相転移(電荷密度波転移)に起因すると考えられていたが、角度分解光電子分光の測定結果から化学ポテンシャルのシフトによるフェルミ面の形状変化(Lifshitz 転移)に由来することが明らかになった[1]。一方で近年、ZrTe₅の磁場中の輸送特性に興味深い性質があることが知られるようになり、例えば極めて大きな磁気抵抗・ネルンスト効果が観測されている。しかしこれらの磁場に対する巨大な応答は電気抵抗率のピーク温度 T_p の近傍のみで顕著であり、室温付近での応答はかなり小さくなる。そこで私たちはZrTe₅において室温付近で大きな応答を引き出すために、元素置換によるキャリアドーピングを行い、抵抗のピーク温度 T_p をより高温側に变化させることを試みた。

【結果】ZrTe₅のZrサイトを周期表で1つ左隣にあるNbで部分置換した場合、電子数が増加し、フェルミエネルギーが上昇すると考えられる。そのため T_p はNb置換により、高温側にシフトすると予想し、化学気相輸送法(CVT 法)を用いて、Zr_{1-x}Nb_xTe₅(x=0,0.05)の作製を行った。作製したZr_{1-x}Nb_xTe₅(x=0,0.05)について電気抵抗率の温度依存性を測定した結果、予想に反して、Nb置換した試料において T_p が低くなる結果を得た。Zr_{1-x}Nb_xTe₅の外因的電子キャリアとして、Nb置換に由来するキャリアとTe欠損に由来するキャリアが考えられる。Nb置換した試料ではTe欠損が減り、トータルの外因的電子キャリアが減少したため、 T_p が低下した可能性がある。当日はNb以外の元素の置換効果およびゼーベック効果やホール効果などの他の物性測定結果も併せて報告し、より詳細な議論を行う予定である。

【参考文献】

[1] Zhang, Yan, et al. "Electronic evidence of temperature-induced Lifshitz transition and topological nature in ZrTe₅." Nature communications 8.1 (2017): 15512.

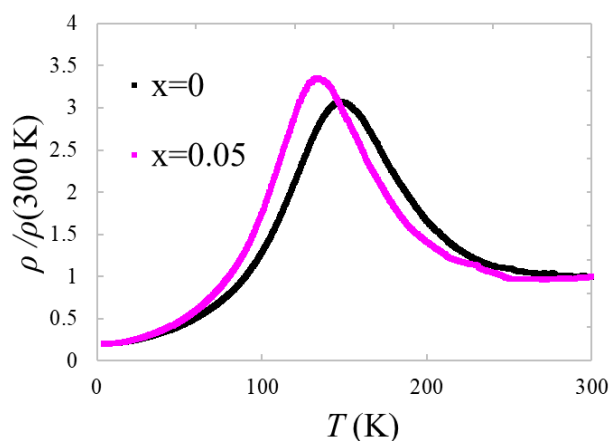


図1 Zr_{1-x}Nb_xTe₅(x=0,0.05)の電気抵抗率の温度依存性

ZnO 多層逆オパール構造の作製と光特性評価

Fabrication of ZnO multilayer inverse opal structure and evaluation of optical properties

関西大シス理工¹, ○(M1)野本将太¹, 伊藤健¹, 新宮原正三¹, 清水智弘¹

Kansai Univ.¹, ○(M1) Nomoto Shota¹, Takeshi Ito¹, Shoso Shingubara¹, Tomohiro Shimizu¹,

E-mail: k252691@kansai-u.ac.jp

1. 序論

自己組織化プロセスにより配列したコロイド結晶を鋳型に用いた逆オパール構造は、周期的ナノ構造に由来した特有の光学的性質を有し、その構造サイズにより光の制御が可能である[1]. これまで我々は直径 200 nm のポリスチレン(PS)球を用いた単層コロイド結晶を鋳型として、単層 ZnO 逆オパール構造を作製し、その UV 光検出感度が薄膜より高くなることを明らかにした[2]. 本研究では更なる検出感度の向上を目指し、PS 球多層コロイド結晶を鋳型に用いた多層逆オパール構造の作製を試み、単層、薄膜試料との比較を行った.

2. 実験方法

直径 200 nm の PS 球分散液を用い、単層コロイド結晶は SiO₂ 基板上に 650 rpm 60 s スピンコート法で形成した. 多層コロイド結晶は SiO₂基板上に滴下後、ゆっくりと溶液を蒸発させることで形成した. ZnO の作製はゾルゲル法を用いた. 熱処理は大気中で室温から 500 °Cまで加熱した後、1 時間維持し、ZnO の結晶化と PS 球の除去を同時に行った. 光検出素子は逆オパール構造上にメタルマスクを用いて金をスパッタし、ギャップ電極を形成した. 光応答測定は暗室および 370 nm の照射下、室温で行った.

3. 実験結果

Fig.1(a)に単層逆オパール構造, Fig.1(b)に多層逆オパール構造の SEM 像を示す. 空洞サイズは単層が約 180 nm であり、多層が約 110 nm であった. Fig.2 に試料の I-V 測定結果を示す. ON/OFF が多層構造では 1.58×10^5 であり、単層構造は 1.05×10^3 を示した. 多層構造にすることにより、単層構造より高い ON/OFF になる結果となった. 当日は、前駆体や熱処理条件を変更して作製した多層逆オパールと光応答特性について報告する.

4. 参考文献

- [1] X. Ye, Nano Today. 6 (2011)
- [2] Y. Kiyomi, Micro and Nano Engineering 16 (2022)

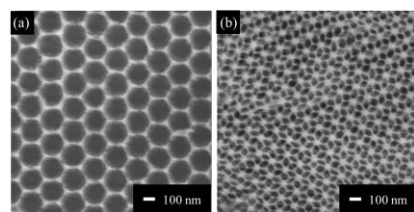


Fig.1 SEM images of ZnO inverse opal
(a) monolayer(2D) and
(b) multilayer(3D)

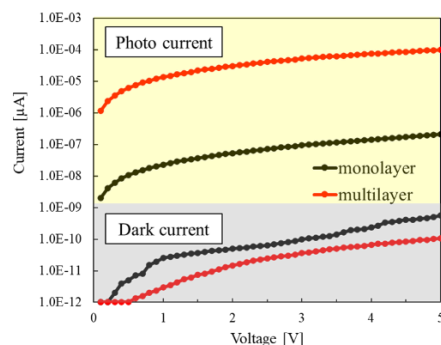


Fig.2 I-V characteristics and ON/OFF ratio of ZnO inverse opal

9 Applied Materials Science Oral presentation : 9.1 Dielectrics, ferroelectrics

[7p-N201-1~12] 9.1 Dielectrics, ferroelectrics

[7p-N201-1]

Crystal structure and dielectric properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$

○Nanami Masukawa¹, Yosuke Hamasaki¹, Akihisa Aimi¹, Tetsuhiro Katsumata², Yoshiyuki Inaguma³, Mitsuru Itoh⁴, Shinya Sawai¹ (1.NDA, 2.Tokai Univ., 3.Gakushuin Univ., 4.Science Tokyo Inst.)

[7p-N201-2]

Dielectric properties of A-site deficient perovskite YTa_3O_9

○Yosuke Hamasaki¹, Yuta Kono¹, Sou Yasuhara², Takahumi Ogawa³, Makoto Tanaka³, Kazuki Shitara³, Takeharu Kato³, Saotshi Kitaoka³, Hiroki Moriwake^{3,2}, Shinya Sawai¹ (1.NDA, 2.Science Tokyo Inst., 3.JFCC)

[7p-N201-3]

Tunable Ferroelectricity in Layered Perovskite Oxides $\text{Ln}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

○(DC)YANG ZHANG¹, Tatsushi Kawasaki¹, Daiming Tang³, Shuki Torii², Yi Wei¹, Koji Fujita¹ (1.Kyoto Univ., 2.KEK., 3.NIMS.)

[7p-N201-4]

Optical and Dielectric Properties of Hybrid Organic-Inorganic Perovskite $(\text{CHA})_4\text{BiI}_7$ Single Crystals

○(M2)Yuki Maeda¹, Hiroki Matsuo¹, Yukana Terasawa¹, Yuji Noguchi¹ (1.Kumamoto univ)

[7p-N201-5]

Study on polarization switching dynamics in wurtzite-type nitrides via first principle calculations

○Naoki Ohashi^{1,2}, Takao Shimizu¹ (1.NIMS, 2.Inst, Sci.Tokyo)

[7p-N201-6]

Analysis of Electric Field Response of Ferroelectric Materials via Machine Learning Potentials

○(D)Poyen Chen¹, Teruyasu Mizoguchi^{1,2} (1.Univ. of Tokyo, 2.IIS, UTokyo)

[7p-N201-7]

Thermal Stability of SnTiO_3 Probed by X-ray Absorption Spectroscopy

○(M2)Shintaro Noda¹, Nobuo Nakajima¹, Takumi Hasegawa¹, Naoki Ishimatsu², Yasuhiro Niwa³ (1.Hiroshima Univ., 2.Ehime Univ., 3.KEK-PF)

[7p-N201-8]

Evaluation of electrostrictive coefficient Q_{12} and Q_{14} of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystals.

○Daiki Takahashi¹, Tadayuki Imai¹ (1.Kyoto Univ. of Adv. Sci.)

[7p-N201-9]

Temperature dependence of piezoelectric properties of lead relaxor-based textured piezoelectric ceramics

○Hiroshi Maiwa¹, Yohachi Yamashita^{1,2} (1.Shonan Inst. Tech., 2.NC State Univ.)

[7p-N201-10]

Effects of Heat Treatment on the Ferroelectric Properties, Average and Electronic Structures of $(0.4-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.6\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{K}(\text{Ta}_{0.97}\text{Mo}_{0.03})\text{O}_3$ ($x=0.025, 0.05$)

Yasushi Idemoto¹, Hiroki Hasegawa¹, Chiaki Ishibashi¹, Naoto Kitamura¹ (1.Tokyo University of Science)

[7p-N201-11]

Structure Control of BaTiO_3 Flexible Thin Films Using Ba-substituted $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ Water-Soluble Buffer Layers

○(M2)Keishi Takamiya¹, Hiroki Matsuo¹, Yuji Noguchi¹ (1.Kumamoto Univ)

[7p-N201-12]

[The 58th Young Scientist Presentation Award Speech] Low temperature sintering of titanium-based perovskite oxides using reducing metal vapor

○Akira Hosono¹, Takahiro Yamada¹ (1.Tohoku Univ.)

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の結晶構造及び誘電特性

Crystal structure and dielectric properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$

○増川 奈々美¹, 濱寄 容丞¹, 相見 晃久¹, 勝又 哲裕², 稲熊 宜之³,
伊藤 満⁴, 澤井 真也¹

(1. 防衛大学校、2. 東海大学、3. 学習院大学、4. 東京科学大学)

○Nanami Masukawa¹, Yosuke Hamasaki¹, Akihisa Aimi¹, Tetsuhiro Katsumata², Yoshiyuki Inaguma³,
Mitsuru Itoh⁴, Shinya Sawai¹

(1. National Defense Academy, 2. Tokai Univ. , 3. Gakushuin Univ. , 4. Institute of Science Tokyo)

E-mail: em63001@nda.ac.jp

【緒言】 $\text{ACo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) は、辺共有した CoO_6 八面体が c 軸方向にらせんを描きながら一次元鎖を形成した結晶構造である。 $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の空間群は $I4_1/acd$ で中心対称構造であるが、 $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 及び $\text{PbCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ は $I4_1cd$ の極性構造であり強誘電性が期待される。しかし、 Co^{2+} の価数揺らぎによるリーク電流により、室温以上での誘電測定は困難である。そこで本発表では、 Co^{2+} を価数揺らぎのない Mg^{2+} に置換した $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ を作製し、結晶構造および誘電特性について評価した。

【実験方法】 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ は、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム及び五酸化バナジウムを必要量混合し、エタノール湿式混合によって作製した。混合した試料を 900°C 、 1000°C で煅焼、錠剤化し、 1050°C で本焼した。得られた試料の結晶構造解析は、粉末 X 線回折装置 (RIGAKU SMARTLAB) により行った。

【結果・考察】 図 1 には、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の X 線回折測定結果を示す。すべての試料が同様の X 線回折パターンを示し、Ba 含有量の増加に伴って格子体積が増加することから、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ において固溶体を形成することが確かめられた。図 2 には、XRD パターンから推定した $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の格子定数 c を示す。 $x=0.35$ で傾きが変わっており、これは Ba 置換により強誘電相から常誘電相に結晶構造が変化したためである。当日は、詳細な結晶構造、誘電特性及び強誘電性についても報告する。

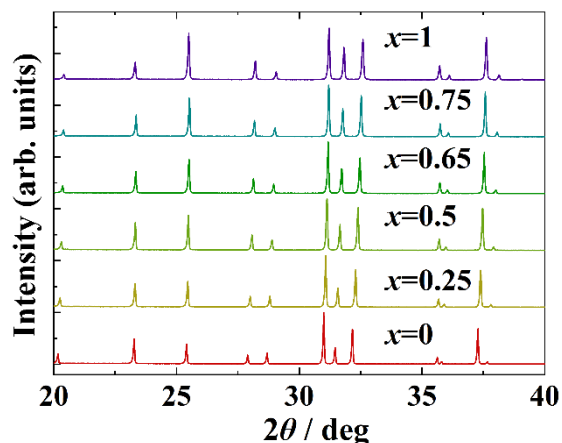


図 1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の X 線回折測定結果

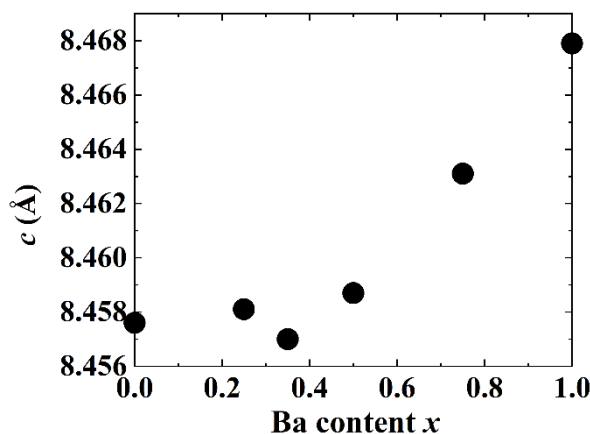


図 2 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の格子定数 c

A サイト欠損型ペロブスカイト YTa_3O_9 の誘電特性

Dielectric properties of A-site deficient perovskite YTa_3O_9

防衛大¹, 東京科学大², JFCC³ ◯濱崎 容丞¹, 河野 祐太¹, 安原 颯², 小川 貴史³, 田中 誠³,
設楽 一希³, 加藤 文晴³, 北岡 諭³, 森分 博紀^{2,3}, 澤井 真也¹

National Defense Academy¹, Institute of Science Tokyo², JFCC³, ◯Yosuke Hamasaki¹, Yuta Kono¹,
Sou Yasuhara², Ogawa Takahumi³, Makoto Tanaka³, Kazuki Shitara³, Takeharu Kato³, Satoshi
Kitaoka³, Hiroki Moriwake^{2,3}, Shinya Sawai¹

E-mail: hamasaki@nda.ac.jp

LnTa_3O_9 (Ln ランタノイド) は A サイト欠損型ペロブスカイトに分類され、A サイトの 2/3 が不足した層と A サイトすべてが空孔の層が交互に積み重なった構造を持っている。これまで、 $\text{Ln} = \text{La}$ から Yb まで結晶構造について調べられている。[1] LaTa_3O_9 では、酸素八面体が回転していない正方晶 (空間群 $P4/mmm$) をとるが、イオン半径の小さな Ce から Er までは、酸素八面体の回転により直方晶が安定化する。とくに、 $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$ では空間群 $P2_1am$ に属し、極性構造を有する。しかし、これらの材料の誘電特性については、これまで報告されていない。そこで、本研究では YTa_3O_9 の作製を試み、それらの誘電特性の評価を行った。

試料作製は、錯体重合法により行った。 TaCl_5 と $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を原料にクエン酸錯体を作成した。混合溶液を 400°C で加熱し、前駆体を得た。前駆体を、 $1100^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成した。得られた試料は、粉末 X 線回折測定(Rigaku SmartLab)および SHG 計測から結晶構造解析を行った。誘電特性は、LCR メーター (HP 4284A) で評価し、強誘電性はラジアント社の強誘電体テスターで評価した。

X 線回折測定より 1300°C 以下で焼成した試料は、 YTao_4 と $\text{YTao}_7\text{O}_{19}$ の混相であり、直方相の試料を得ることができなかった。一方、 1400°C で焼成した試料では、直方相 YTa_3O_9 の回折パターンを確認することができた。得られた直方相 YTa_3O_9 試料で SHG 測定を行った結果、SH 信号が計測され非中心対称構造であることが確かめられた。ペレット化した試料で誘電率の温度依存性を測定した。昇温時は、 $430 \sim 460^\circ\text{C}$ 付近で誘電率が急激に上昇し、降温時は、 $290 \sim 260^\circ\text{C}$ 付近で急激に下降し、温度変化に履歴があることが確認された。これは、先行研究で報告されている直方晶 ($P2_1am$) から正方晶 ($P4/mmm$) への相転移に対応する。[2] 当日は、強誘電性測定の結果についても議論を行う。

【参考文献】

- [1] Q. Zhou et. al., chem. Mater., 20, 6666 (2008)
- [2] E. Kawai et. al., Script Materialia, 210, 114408 (2022)

Tunable Ferroelectricity in Layered Perovskite Oxides $Ln_2SrSc_2O_7$ ($Ln = La, Nd$)

Kyoto Univ.¹, NIMS², KEK³, °Yang Zhang¹, Tatsushi Kawasaki¹, Daiming Tang², Shuki Torii³, Wei Yi¹, and Koji Fujita^{1*}

E-mail: fujita.koji.5w@kyoto-u.ac.jp

Ferroelectric materials with switchable spontaneous electric polarizations have attracted extensive attention in the fields of material science and engineering. Recently, hybrid improper ferroelectricity (HIF), whose electric polarization is induced via a trilinear coupling of nonpolar octahedral rotations in layered perovskites, has garnered significant interests.^[1] In previous study, we experimentally identified the presence of HIF in Ruddlesden–Popper (RP)-type layered perovskite oxide $La_2SrSc_2O_7$, and theoretically demonstrated the role of A-site cations (Sr/La) disorder in stabilizing its ferroelectricity.^[2] In present work, we further demonstrate that the ferroelectric properties, i.e., ferroelectric phase transition temperature (T_C) in the $Ln_2SrSc_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) system, can be systematically modulated by tuning the disordered distribution of A-site cations (Sr/Ln).

Polycrystalline $Ln_2SrSc_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) samples were synthesized using the polymerizable complex method. Following high-temperature sintering, three different cooling conditions were utilized, rapid cooling (RC), normal cooling (NC), and slow cooling (SC) to alter the A-site cations distribution. The structural evolution and ferroelectric properties were characterized by using synchrotron X-ray/neutron powder diffraction (SXRD/NPD), optical second harmonic generation (SHG), scanning transmission electron microscopy (STEM), dielectric permittivity, and P – E hysteresis loops.

In $La_2SrSc_2O_7$, all samples adopt the ferroelectric $A2_1am$ space group, while a significant shift in the T_C from 400 K in SC sample to 700 K in RC sample (Fig. 1a) is observed, indicating distinct ferroelectric properties induced by different cooling conditions. In $Nd_2SrSc_2O_7$, SC sample exhibits a tetragonal antipolar $P4_2/mnm$ structure, which differs from the orthorhombic polar $A2_1am$ structure in the RC sample (Fig. 1b). The impact of A-site cations disorder on the ferroelectric instability of $Ln_2SrSc_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) is mainly manifested in the competition between deformation and rotation of the ScO_6 octahedra.

[1] N. A. Benedek *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 107204 (2011).

[2] W. Yi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 4570 (2024).

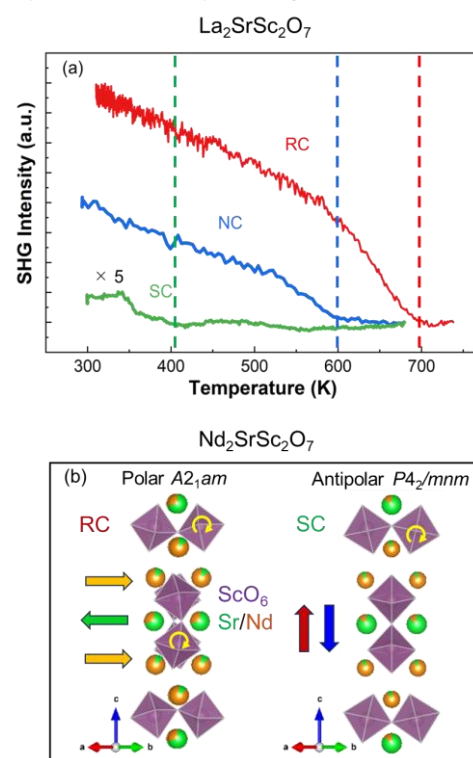


Figure 1. (a) Temperature dependence of SHG intensity in $La_2SrSc_2O_7$. (b) Cooling conditions induced structure difference in $Nd_2SrSc_2O_7$

非鉛系有機無機ハイブリッド型 $(\text{CHA})_4\text{BiI}_7$ 単結晶の育成と 光学および誘電特性評価

Optical and Dielectric Properties of Hybrid Organic-Inorganic Perovskite $(\text{CHA})_4\text{BiI}_7$ Single Crystals

熊本大¹ ○(M2) 前田 悠稀¹, 松尾 拓紀¹, 寺澤 有果菜¹ 野口 祐二¹

Kumamoto Univ.¹, [○]Yuki Maeda¹, Hiroki Matsuo¹, Yukana Terasawa¹, Yuji Noguchi¹

E-mail: matsuo_h@cs.kumamoto-u.ac.jp

1. 緒言：有機無機ハイブリッド型ペロブスカイト (HOIP) は、組成制御によりバンドギャップのチューニングが可能であり、また高いキャリア移動度を有することから、太陽電池応用の研究が盛んに行われている。¹ さらに近年、多くの HOIP で強誘電性が報告され、強誘電性 HOIP における中心対称性の破れに起因する光物性に注目が集まっている²。一方、既報の強誘電性 HOIP は鉛系材料が主流であるため、我々は材料設計自由度の拡大と環境負荷低減の観点から非鉛系強誘電性 HOIP の探索に取り組んでいる。本研究では、有機カチオンとしてシクロヘキシルアンモニウム ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}$, CHA) を含有する新規材料である CHA_4BiI_7 単結晶の育成に成功したため、その結晶構造と光学特性、および誘電物性について報告する。

2. 実験： CHA_4BiI_7 単結晶を温度降下法により作製した。原料粉末をアセトニトリル (ACN) に 60 °C で溶解後、徐冷することで単結晶を育成した。得られた単結晶に対して X 線回折測定による結晶構造解析を行った。組成は蛍光 X 線 (XRF) 測定、および燃焼法を用いた全炭素・全窒素測定により分析した。さらに単結晶を粉砕した粉末に対して、拡散反射法によるバンドギャップ測定を行った。加えて、各結晶方位について分極 (P) -電場 (E) ヒステリシス測定を行った。

3. 結果と考察：Figure 1 に単結晶の写真を示す。2 mm–4 mm 角の橙色の単結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、本材料が A_2BX_4 型層状ペロブスカイト構造を基本骨格として有し、B サイトの半分のみを Bi が占有し、残り半分は空孔となっていることが示された。また I が占有する X サイトにも部分的に空孔が存在することで電荷中性が保たれていることが明らかになった。空間群は $P\bar{1}$ であり中心対称性を持つ結晶構造であった。全炭素・全窒素測定と XRF 測定による組成分析の結果は、単結晶構造解析から推定される組成と比較的良好一致を示した。また、結晶構造中に溶媒として用いた ACN が取り込まれていることが示唆された。拡散反射率スペクトルから得た、直接許容遷移型の Tauc プロットを Fig. 2 に示す。Tauc プロットから決定したバンドギャップエネルギー (E_g) は 2.35 eV であり、可視光を吸収可能なナローギャップ材料であることが示された。層の積層方向 (a 軸) に測定した分極特性において、線形誘電体に特徴的な P - E ループを観測した。

以上の結果より、 CHA_4BiI_7 は可視光を吸収可能な新規非鉛系 HOIP 誘電体であることが示された。発表では分極特性と誘電特性についても議論する予定である。

参考文献

1. L. Jonathan et al., *Polymers* **14**, 1059 (2022).
2. G. Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 53873–53880 (2024).

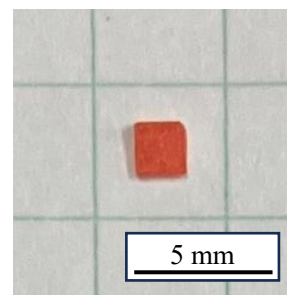


Fig. 1 Photograph of the CHA_4BiI_7 single crystal.

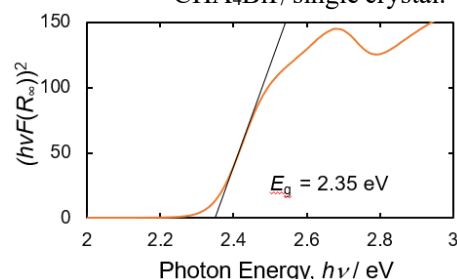


Fig. 2. Tauc plot for direct allowed transition for CHA_4BiI_7 powders. $F(R_\infty)$ indicates Kubelka-Munk function.

ウルツ鉱型窒化物の分極反転ダイナミクスの

第一原理計算による検討

Study on polarization switching dynamics in wurtzite-type nitrides via first principle calculations

物・材機構¹, 科学大・MDX 元素セ² ○大橋直樹^{1,2}, 清水荘雄¹

NIMS¹, Inst. Sci. Tokyo², °Naoki Ohashi^{1,2}, Takao Shimnizu¹

E-mail: OHASHI.Naoki@nims.go.jp

近年、ウルツ鉱型ワイドギャップ半導体に、強誘電性の視点からの注目が集まっている。これまで、焦電体として認識されていた物質群であったが、非常に高い電圧を印加することで、分極反転が誘起されることが見出され[1]、その後、純 AlN が室温で強誘電性を発現することも確認された[2]。すなわち、非常に高い抗電界を特徴とし、それを越える非常に高い絶縁耐圧を備えた場合に、ウルツ鉱型結晶の分極反転が誘起されると考えられる。今後の素子応用などの展開を考えた場合、抗電界と絶縁破壊電圧との間のマージンを広げるなどの材料設計が必要であると考えられる。その材料設計の実現には、抗電界などの特性を支配する因子を解明し、それを制御するための技術確立する必要がある。その手段のひとつとして、これまで、実験的な検討に加えて、第一原理計算での検討を実施し、元素置換によって誘起される格子定数変化、すなわち、ウルツ鉱型構造の c/a の変化などが、強誘電性と密接に関係している可能性についての検討を進めてきた[3]。本研究では、そうした静的な結晶構造の特徴に加えて、強誘電性発現に関するより詳細な知見を得ることを目論見、AlN をベースとした混晶系での分極反転挙動について、第一原理計算を活用した検討を進めることとした。

密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャルを利用した第一原理計算ソフトウェアである CASTEP[4]を用いた構造緩和計算を実施し、AlN を中心とする固溶体のもつ結晶構造の特徴、ベリフェーズ計算[5]を利用した固溶体の自発分極料の計算に加えて、LST/QST 法[6]と NEB 法[7]を用いた分極反転進行時の障壁エネルギーの計算を実施した。添加物を含む AlN の超格子モデルでの分極反転を想定し、LST/QST 法での遷移状態の検出を中心に検討を行った。さらに、②得られた遷移状態を含む反応経路への NEB 法の適用による安定状態と遷移状態との間に存在する準安定構造の検出、③検出された準安定状態の構造最適化、④安定構造と準安定状態との間、ないし2つの準安定構造の間に存在する遷移状態の LST/QST 法での検出、という操作を繰り返すことで、反転核の生成から反転完了に至るまでの経路の詳細を検討した。本講演では、それらの検討の結果を報告する。

本報告は文部科学省委託費事業[JPMXP1122683430]の一環として実施された研究、合わせて、JST の PRESTO 事業[JPMJPR20B3]、日本学術振興会・科研費補助金[23H04124 および 24K01170]により実施された研究を含むものである。

引用文献

- [1] S. Fichtner et al., *J. Appl. Phys.* 125, 114103 (2019).
- [2] K. Hasegawa et al., *Appl. Phys. Lett.* 123, 192903 (2023).
- [3] K. Hasegawa, T. Shimizu and N. Ohashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 130 [7], 452 (2022).
- [4] S.J. Clark et al., *Z. Cryst Mater.* 220, 567 (2005)
- [5] C. E. Dreyer, A. Janotti, C. G. Van de Walle and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. X* 6, 021038 (2016).
- [6] N. Govind et al., *J. Andzelm, Comput. Mater. Sci.* 28, 250 (2003).
- [7] G. Henkelman, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113, 9978 (2000).

機械学習ポテンシャルを用いた強誘電体材料の電場応答解析

Analysis of Electric Field Response of Ferroelectric Materials via Machine Learning Potentials

東大¹, 東大生研² [○](D)CHEN Poyen¹, (P)溝口 照康^{1,2}

UTokyo¹, IIS, UTokyo², [○]Po-Yen Chen¹, Teruyasu Mizoguchi^{1,2}

E-mail: poyen@iis.u-tokyo.ac.jp

With the advancement of machine learning techniques, machine learning potentials (MLPs) have emerged as powerful tools for accelerating molecular dynamics (MD) simulations while maintaining accuracy comparable to density functional theory (DFT). These potentials enable efficient simulations of large-scale systems that would otherwise be computationally prohibitive using conventional first-principles methods. However, most existing MLPs are primarily trained on structural and energetic information, without explicitly incorporating electronic interactions. As a result, their applicability to the study of electric or dielectric properties—particularly in ferroelectric materials—is significantly limited. To address this limitation, a recent approach leveraging Born effective charge (BEC) prediction, exemplified by the Equivar model^[1, 2], has shown promise in overcoming this limitation. BECs capture the polarization induced by atomic displacements and thus provide a direct link between atomic motion and dielectric response under an applied electric field. Incorporating BECs into the force field formulation allows MD simulations to explicitly capture electric field effects and opens up new avenues for investigating dielectric and ferroelectric phenomena in complex material systems.

In this presentation, we demonstrate the electric field response of representative ferroelectric materials, specifically BaTiO₃ and HfO₂, by employing MLPs. To accurately capture atomic displacements, we developed material-specific MLPs by fine-tuning the pretrained mace-mp-0 model^[3, 4] using datasets generated from ab initio MD (AIMD) with on-the-fly learning via VASP^[5]. We then incorporated the external electric force acting on each atom—calculated as the product of the BEC predicted by the Equivar model^[1,2] and the applied electric field—into NpT ensemble molecular dynamics simulations. This approach enables the direct investigation of electric properties in ferroelectric materials, including polarization hysteresis and the stress-dependent dielectric constant. We believe that this electric-field-coupled MD framework not only reproduces key ferroelectric phenomena but also offers a powerful tool for probing complex dielectric responses, ultimately offering a powerful computational strategy for accelerating the discovery and optimization of next-generation ferroelectric and dielectric materials.

[1] A. Kutana *et al.*, *Sci. Rep.*, **14**, 16719 (2025).

[2] A. Kutana *et al.*, *STAM: Methods* (2025) <https://doi.org/10.1080/27660400.2025.2497254>.

[3] I. Batatia *et al.*, *arXiv preprint arXiv:2401.00096* (2023).

[4] P. Chen *et al.*, submitted.

[5] J. Hafner, *J. Comput. Chem.*, **29**, 2044-2078 (2008).

X 線吸収分光法による SnTiO_3 の熱安定性の研究

Thermal Stability of SnTiO_3 Probed by X-ray Absorption Spectroscopy

広大院先進理工¹, 愛媛大 GRC², KEK-PF³

°(M2)野田 眞太郎¹, 中島 伸夫¹, 長谷川 巧¹, 石松 直樹², 丹羽 尉博³

¹Sch. of Adv. Sci&Eng., Hiroshima Univ., ²GRC., Ehime Univ., ³KEK-PF.

°Shintaro Noda¹, Nobuo Nakajima¹, Takumi Hasegawa¹, Naoki Ishimatsu², Yasuhiro Niwa³

E-mail: nd-shintaro@hiroshima-u.ac.jp

A サイトに Sn^{2+} を配置した SnTiO_3 は、チタン酸鉛 (PbTiO_3) と同等以上の強誘電性を持ち得ると理論予想されている^[1]。しかし、 Sn^{2+} は酸化されやすいため、 SnTiO_3 の合成には Sn の酸化状態の精密な制御が鍵を握っている。

本研究では、イルメナイト型構造を有する SnTiO_3 の合成を、焼成温度および時間を系統的に変化させて行い、X 線吸収分光法により Sn の熱安定性を評価した。

図 1 に焼成温度および時間を変化させた試料の Sn K 吸収端スペクトルを示す。メインピークのエネルギー位置は Sn の価数に対応する。 SnO および SnO_2 との比較により、 500°C を超える条件下では Sn^{2+} 状態の維持が困難であることがわかった。また、最適合成条件と期待される 300°C においても、長時間の熱処理により Sn^{2+} は酸化され Sn^{4+} へと変化することが明らかになった。

図 2 に Sn^{4+} の存在が確認された二つの試料と三つの標準試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。 300°C で 150 時間焼成した試料は、最適合成条件 ($300^\circ\text{C} \cdot 24$ 時間) で得られた SnTiO_3 と類似の積層構造を有するのに対し、 $700^\circ\text{C} \cdot 24$ 時間の焼成では積層構造は失われ、 SnO_2 およびアナターゼ型 TiO_2 へと分離していることがわかった。

特異な誘電性が期待される SnTiO_3 は、熱分解後は TiO_2 層がアナターゼ構造で保持されていることが明らかになり、触媒活性の応用としても期待がかかる物質といえる。

[1] S. F. Matar *et al.*, *Chem. Phys.* **355**, 43-49 (2009).

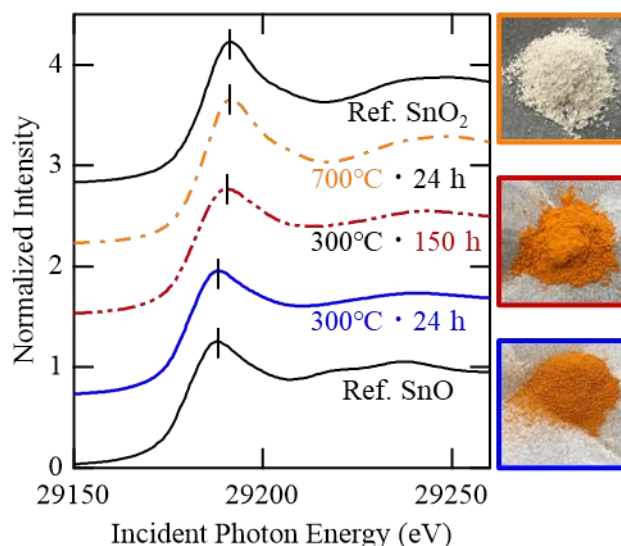


図 1 . Sn K 吸収スペクトル

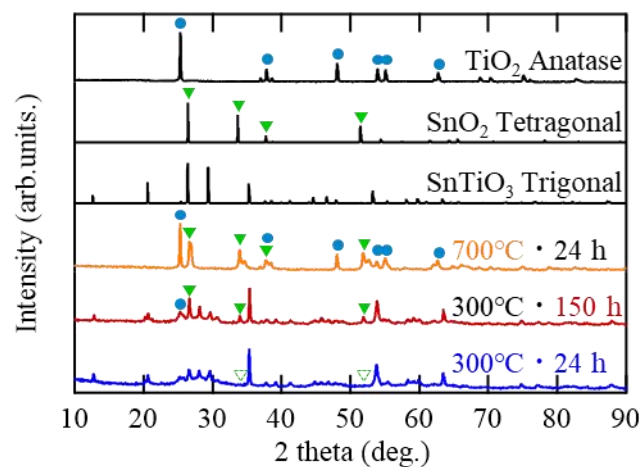


図 2 . X 線回折(XRD)パターン

KTa_{1-x}Nb_xO₃ 結晶の電歪係数 Q_{12} 、 Q_{44} の測定評価

Evaluation of electrostrictive coefficient Q_{12} and Q_{44} of KTa_{1-x}Nb_xO₃ crystals.

京都先端科学大院工, [○](M2) 高橋 大冨, 今井 欽之

Kyoto Univ. of Adv. Sci. E, [○]Daiki Takahashi, Tadayuki Imai

E-mail: 2024mm13@kuas.ac.jp

[はじめに] KTa_{1-x}Nb_xO₃ (KTN) 結晶は巨大な電気光学効果で知られた物質であり、光線の向きを変えることができるなど、電気光学効果に質的な変化をもたらすことが期待されている。KTN の電歪効果による歪みは、それ自身が光路長を変える要因になり、さらに光弾性効果による屈折率変化を通して光路長を変化させる。ゆえに、電歪効果による歪みは電気光学デバイスの開発における重要な要素であるため、具体的な電歪係数を明らかにする必要がある。また、KTN に印加する外部応力による歪みは誘電率を変化させ、これは電歪効果の逆の現象であることが知られている^[1]。前回、我々はリチウムが添加されていない KTN について、外部応力による結晶の歪みによって引き起こされる誘電率の変化から電歪係数 Q_{11} を導出した^[2]。今回我々は KTN の電歪係数 Q_{12} と Q_{44} を測定したので報告する。

[実験] KTN チップの上面と下面に設置されたブロックにより温度制御を行いつつ、これらのブロックに荷重をかけた。さらにこれらのブロックに LCR メーターを接続して誘電率を測定する。立方晶から正方晶への相転移温度(T_c)から+1°C上から+20°C上までの誘電率の値を測定し比較した。KTN チップを(100),(110)の両方を用意し、サイズは両方とも 4.0 mm×3.2 mm×1.2 mm である。(100) のチップでは 1.2 mm×4.0 mm 面に荷重をかけ、(110)では 4.0 mm×3.2 mm の(110)面に荷重をかけた。

[結果] Fig.1 に(100)面に荷重をかけた際の誘電率の温度依存性の変化を示す。縦軸は誘電率の逆数 γ であり、横軸は T_c との差である。Fig. 2 は Fig.1 から導出した Q_{12} の温度変化についてまとめたものである。 Q_{44} については当日発表する。

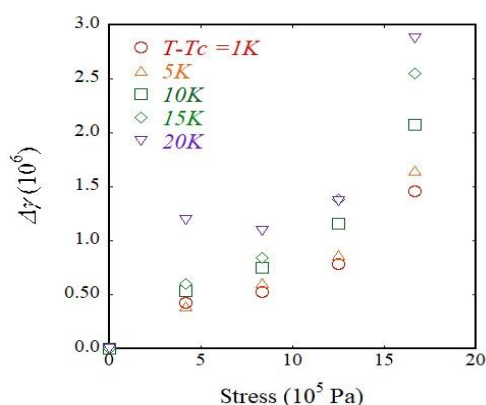


Fig. 1 Stress dependence of $\Delta\gamma$.

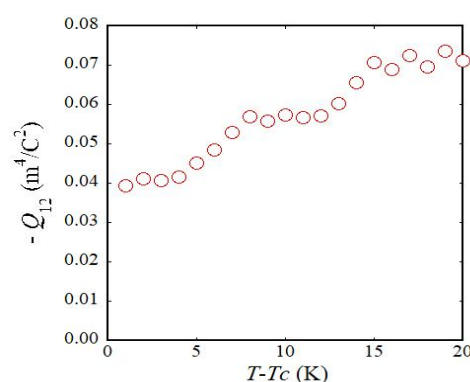


Fig. 2 Temperature dependence of Q_{12}

[謝辞] 本研究は JSPS 科研費 21K04714 の助成を受けたものです。

[参考文献]

[1]. H. Uwe et al., J. Phys. Soc. Jpn, **38**, 186 (1975)

[2] 高橋 他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-C301-11 (2024).

Temperature dependence of piezoelectric properties of lead relaxor-based textured piezoelectric ceramics

Hiroshi Maiwa¹, Yohachi (John) Yamashita^{1,2}

¹ Shonan Institute of Technology, Japan, email address; maiwa@mate.shonan-it.ac.jp

² North Carolina State University, USA

Piezoelectric single crystals (SC) have excellent piezoelectric properties, however, piezoelectric ceramics are advantageous in terms of mechanical properties and workability. It is important for piezoelectric materials to achieve high piezoelectric properties over a wide temperature range, and it is also important for applications that the piezoelectric properties change little and are not lost over the operating temperature range. In this study, we prepared the samples by cutting oriented piezoelectric ceramics in different cutting directions, and evaluated their properties and reported the results.

Samples cut out of oriented ceramics TX101 manufactured by QorTek Co. USA in the horizontal and vertical directions to the oriented plane were evaluated. The horizontal plane is strongly oriented to the (100) plane. In addition, by scanning electron microscopy, it was observed that crystal grains of 5-30 μm were arranged in the horizontal direction in the cross section. Fig. 1 shows the dielectric properties of the horizontal sample. Horizontal samples tend to have smaller dielectric constants. The piezoelectric d_{33} constant has so far been obtained to be 803 pC/N and 565 pC/N for horizontal and vertical samples, respectively. The temperature dependence of the piezoelectric properties was determined by measuring impedance, capacitance, and dielectric loss under automated temperature control. The measurement results are shown in Figure 2. The present textured ceramics showed piezoelectric properties up to 192 °C.

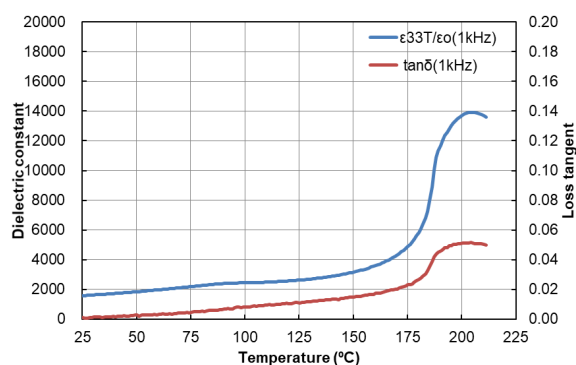


Fig. 1 Temperature dependence of the free dielectric constant and loss tangent of the textured ceramics.

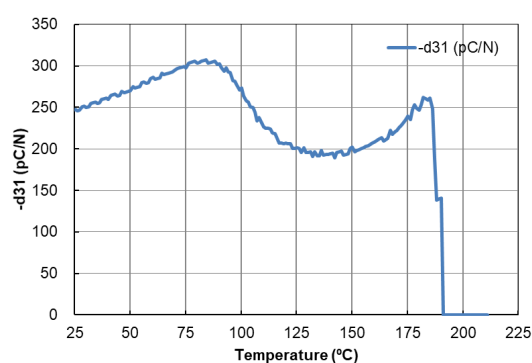


Fig. 2 Temperature dependence of the piezoelectric d_{31} of the textured ceramics.

(0.4-x)(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-0.6BiFeO₃-xK(Ta_{0.97}Mo_{0.03})O₃ (x=0.025, 0.05) の強誘電特性、平均・電子構造の熱処理依存

Effects of Heat Treatment on the Ferroelectric Properties, Average and Electronic Structures of

(0.4-x)(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-0.6BiFeO₃-xK(Ta_{0.97}Mo_{0.03})O₃ (x=0.025,0.05)

東理大創域理工¹, 井手本 康¹, 長谷川 拓輝¹, 石橋 千晶¹, 北村 尚斗¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Yasushi Idemoto¹, Hiroki Hasegawa¹, Chiaki Ishibashi¹, Naoto Kitamura¹,

E-mail: 7225543@ed.tus.ac.jp

1. 目的 近年、高いキュリー温度と良好な圧電特性を有する (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-BiFeO₃ が注目されている。しかし、問題として、難焼結性であるため電気特性が低下することが挙げられる。当研究室ではこれまで、(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-BiFeO₃ に Ta₂O₅ と MoO₃ を種々の比で固溶させた試料を SPS を用いて作製した試料において、強誘電特性が向上したことを報告している¹⁾。本研究では、さらなる特性改善を目的とし、Ta₂O₅ と MoO₃ の組成を増加させた。また、リカバリーアニール温度 700, 750°C における物性・強誘電特性の評価を行い、平均・電子構造解析を行った。

2. 実験 (0.4-x)(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-0.6BiFeO₃-xK(Ta_{0.97}Mo_{0.03})O₃ (x=0.025, 0.05) を合成した (以下、25KMT, 50KMT)。仮焼後に CuO を加え、ボールミルを 6h (x=0.05 の場合は 9h) 行った。そして、SPS 法により焼結し、リカバリーアニールを 2 条件 (750°C, O₂, 18h あるいは 700°C, O₂, 18h) で行った。粉末 X 線回折測定により相の同定を行い、ICP 発光分光分析により金属組成を求めた。また、真密度測定により相対密度を求め、SEM により焼結状態を観察した。強誘電特性については *P-E* ヒステリシスループ、比誘電率・誘電損失の温度依存、キュリー温度・相転移温度を測定した。また、放射光 X 線回折測定 (BL19B2, SPring-8) や中性子回折測定 (iMATERIA, J-PARC) のデータより平均構造解析 (Rietan-FP, Z-Rietveld) を行い、Maximum Entropy 法 (MEM) により電子構造を検討した。

3. 結果と考察 粉末 X 線回折パターンより、全ての試料は菱面体相で帰属することができ単一相が得られた。ICP による金属組成分析では概ね仕込み組成通りの値となった。SEM による観察と真密度測定から緻密な焼結体を得られたことが分かった。誘電率測定では、リカバリーアニール温度の低下によってキュリー温度の上昇や比誘電率の増加

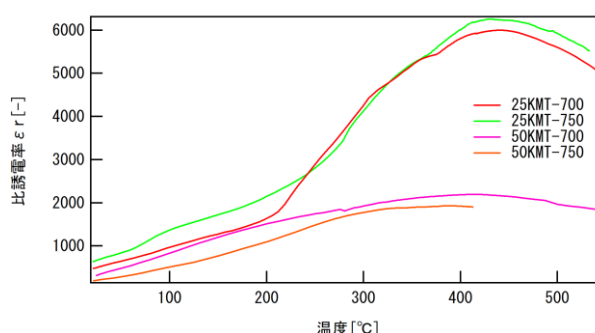


Fig. 1 各試料の比誘電率測定結果

が見られた。以上のような特性変化の要因を明らかにするため、Rietveld 法や MEM を用いて、平均・電子構造の観点から検討した。その結果、Ta, Mo 添加量増加やリカバリーアニールにより歪みが増加することがわかった。

参考文献

1) 近藤真輝, 修士論文, 東京理科大学大学院 (2024).

Ba 置換 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 水溶性バッファ層を用いた BaTiO₃ フレキシブル薄膜の作製と構造制御 Structure Control of BaTiO₃ Flexible Thin Films Using Ba-substituted $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ Water-Soluble Buffer Layers

熊本大¹ ○(M2)高宮 啓志¹, 松尾 拓紀¹, 野口 祐二¹

Kumamoto Univ.¹, ○Keishi Takamiya¹, Hiroki Matsuo¹, Yuji Noguchi¹

E-mail: matsuo_h@cs.kumamoto-u.ac.jp

1. 緒言：近年、電子デバイスの小型化やフレキシブル化が求められる中で、優れた誘電特性を示すフレキシブル強誘電体薄膜キャパシタの開発が期待されている^[1]。フレキシブル強誘電体薄膜の作製手法として、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 等の水溶性酸化物でバッファした単結晶基板上に強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させた後、バッファ層を水で溶解除去してポリマーシートに転写する手法が報告されている^[2]。一方、水溶性バッファ層と誘電体層の格子マッチングが、転写後のフレキシブル薄膜の構造や誘電物性に与える影響については明らかになっていない。本研究では高品質なフレキシブル BaTiO₃ (BT) 薄膜キャパシタを得ることを目指し、組成制御により格子定数を変調可能な ($\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x}$)₃Al₂O₆ (BSAO) 水溶性バッファ層を導入し、バッファ層の格子定数が BT 薄膜のドメイン構造や分極特性に及ぼす影響について評価した。

2. 実験：SrTiO₃ (STO) (100) 単結晶基板上に、パルスレーザー堆積 (PLD) 法によって Al₂O₃/SrRuO₃(SRO)/BT/BSAO/STO エピタキシャル積層膜を成膜した。SRO は電極層、Al₂O₃ は保護層である。BT の膜厚は 200 nm とし、BSAO の組成は $x = 0.5$ とした。成膜後に浸水させることで BSAO を溶解してポリジメチルシロキサン (PDMS) シートに転写し、さらに Pt 電極をスパッタして Pt/BT/SRO/Al₂O₃/PDMS 薄膜キャパシタを得た。これらの試料について光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察、X 線回折 (XRD) 測定、分極特性測定による評価を行った。

3. 結果と考察：Al₂O₃/SRO/BT/BSAO/STO の XRD パターン [Fig. 1(a)] において明瞭な BSAO と BT の 00 ℓ 反射が確認され、(001) 配向したエピタキシャル薄膜が得られていることが示された。転写後の BT/SRO/Al₂O₃/PDMS の XRD パターン [Fig. 1(b)] では、BSAO のピークは消失し、BT と SRO の 00 ℓ 反射が観測された。一方、比較として BT を STO(100) 基板上に直接成膜した BT/STO は、00 ℓ 反射に加え、微弱な BT の 110 反射が観測された。また AFM 観察によって、BSAO 層ではステップテラス構造が形成され、BT 層においても平滑な表面 (算術平均粗さ $R_a = 1.27$ nm) が得られていることを確認した。また、光学顕微鏡観察により、転写した BT/SRO/Al₂O₃/PDMS はクラックフリーであることを確認した。得られた BT/SRO/Al₂O₃/PDMS はフレキシブルであり、屈曲することができた (Fig. 2)。これらの結果は、BSAO が水溶性バッファ層として機能しており、(001) 配向を保ったままエピタキシャル BT 薄膜を単結晶基板から PDMS 剥離・転写できていることを示している。

発表では Pt/BT/SRO/Al₂O₃/PDMS フレキシブル薄膜キャパシタの分極特性についても報告を行う予定である。

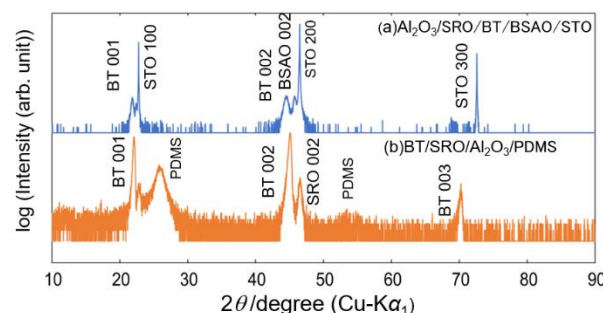


Fig. 1. XRD patterns of the thin films of (a) Al₂O₃/SRO/BT/BSAO/STO and (b) BT/SRO/Al₂O₃/PDMS.

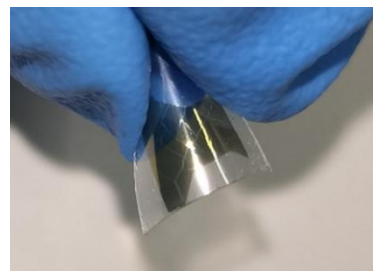


Fig. 2. Photograph of flexible BT/SRO/Al₂O₃/PDMS thin film.

参考文献

- [1] X. Jia. et al., *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2205933 (2022).
- [2] Q. Wang et al., *Crystals*, **10**, 733 (2020).

還元性金属蒸気によるチタン系ペロブスカイト型酸化物の低温焼結

Low temperature sintering of titanium-based perovskite oxides using reducing metal vapor

東北大 °細野 新, 山田 高広

Tohoku Univ., °Akira Hosono, Takahiro Yamada

E-mail: akira.hosono.a7@tohoku.ac.jp

【緒言】チタン系ペロブスカイト型酸化物は強還元性雰囲気中、約 1400 °C の高温焼成で半導体セラミックスとなり、特異な電気抵抗率変化が研究されている^[1,2]。講演者は第 72 回春季学術講演会にて、BaTiO₃ の圧粉体を金属 Na 蒸気中で焼成すると、僅か 800 °C で n 型半導体となり、相対密度 95% に焼結する現象を報告した^[3]。同試料は BaTiO₃ 系半導体に特有の電気物性である PTC サーミスタ特性が観測されたことから、不純物含有量が僅少であると考えられる。本講演では、この焼結現象は強還元性金属蒸気によるペロブスカイト型構造への酸素欠陥の導入と相関をもつという仮説を立て、焼結対象に CaTiO₃ と SrTiO₃ を追加し、800 °C 付近で 0.5 atm 程度の高い蒸気圧をもつ Na と K、Zn を蒸気源金属に用いた実験結果を報告する。

【実験方法】CaTiO₃、SrTiO₃、BaTiO₃ 粉末はそれぞれ CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃ と TiO₂ の等モル混合粉を大気中 1100 °C で 10 h 焼成して合成し、直径 6 mm の錠剤状に一軸加圧成型した。錠剤を BN 製の坩堝へ投入し、Na、K、Zn 片を坩堝外側の離れた位置に配置して、Ar 雰囲気下でステンレス鋼製容器内に封入後、600–1000 °C で 10 h 保持した。冷却後の容器から回収した焼結体の相対密度をアルキメデス法又は寸法・重量測定で評価し、結晶相を X 線回折法で同定した。試料の破断面を走査型電子顕微鏡で観察し、表面研磨した一部試料の電気抵抗率を測定した。

【結果と考察】Na 蒸気中、600–1000 °C で各物質の圧粉体を 10 h 保持して得た焼結体の相対密度を Fig. 1 に示す。BaTiO₃ は 750 °C、10 h の焼成で黒色の半導体となり、相対密度 91% に到達した一方、CaTiO₃ と SrTiO₃ は高密度化に比較的高温を要し、それぞれ 900 °C、1000 °C の焼成で相対密度が 90% を上回った。高密度な焼結体は青みがかった黒色の半導体であり、ペロブスカイト型構造の酸素の一部が欠損し、Ti⁴⁺ が部分的に還元されたとみられる。結晶性固体の物質拡散係数は欠陥濃度に比例する^[4]ため、強還元性の Na 蒸気的作用で生成する酸素欠陥が焼結を促進したと考えられる。エリンガム図上で Na よりも還元性が僅かに低い金属 K 蒸気中にて BaTiO₃ を 800 °C で 10 h 焼成すると相対密度 89% に至った一方で、還元性が著しく低い Zn 蒸気中では試料の変色や焼結は起こらなかったことから、金属蒸気の還元性が酸素欠陥生成と焼結に寄与したと推測される。

謝辞 本研究の一部は科研費 (24K23095) の助成により実施された。

参考文献 [1]O. Saburi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 14, 1159 (1959)., [2]S. Hirose *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 104, 053712 (2008)., [3]細野新ら, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 16p-K307-2, [4]守吉佑ら著, セラミックスの焼結, 内田老鶴圃 (1995).

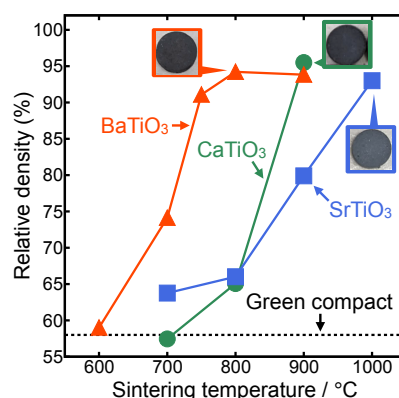


Fig. 1. Relative densities and photographs of semiconducting ceramics obtained by heating CaTiO₃, SrTiO₃, and BaTiO₃ pellets in Na vapor at 600–1000 °C for 10 h.

[7a-N206-1~10] 9.2 Nanoparticles, Nanowires and Nanosheets

[7a-N206-1]

[Invited Talk] Molecular beam epitaxy and functional exploration of multinary compound semiconductor nanowires on silicon wafer

○Fumitaro Ishikawa¹ (1.Hokkaido Univ. RCIQE)

[7a-N206-2]

Polarization dependence of AlGaOx nanowires with white luminescence observed via cathodoluminescence.

○Hidetoshi Hashimoto¹, Takumi Sannomiya², Fumitaro Ishikawa¹ (1.Hokkaido Univ. RCIQE, 2.Institute of Science Tokyo)

[7a-N206-3]

Mechanical properties of copper nonwoven fabric composed of copper nanowires and its use as an electrode for glucose detection

○Yasuo Komoda¹, Kajita Hiroyuki¹, Shibata Yasuhiro¹ (1.Mitsui Kinzoku R&D)

[7a-N206-4]

Growing Periodic Arrays of Oriented ZnO Nanowires on Transparent Substrates

○(M1)Takumi Arai¹, Kentaro Watanabe^{1,2} (1.Shinshu Univ., 2.IFES, Shinshu Univ.)

[7a-N206-5]

Adsorption Affinity of Aliphatic Alcohols on ZnO Surface Determined by van der Waals Forces Discriminates Their Isomers and Mixtures

○(DC)JING ZENG¹, Wataru Tanaka¹, Yingkai Wu¹, Takuro Hosomi¹, Haruka Honda¹, Jiangyang Liu¹, Tsunaki Takahashi¹, Takeshi Yanagida^{1,2} (1.Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 2.Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University)

[7a-N206-6]

Discrimination of amine structural isomers via van der Waals interactions on basic oxide surfaces

○Hiroaki Takahara¹, Wataru Tanaka¹, Takuro Hosomi¹, Tsunaki Takahashi¹, Haruka Honda¹, Jiangyang Liu¹, Takeshi Yanagida^{1,2} (1.Dept. Eng. Univ. of Tokyo, 2.IMCE, Kyushu Univ)

[7a-N206-7]

Discrimination of Ester Isomers Using Metal Oxide Nanowire Array QCM Sensors

○Kotomi Fuse¹, Takuro Hosomi¹, Yuta Tsuji², Tsunaki Takahashi¹, Wataru Tanaka¹, Jiangyang Liu¹, Takeshi Yanagida^{1,3} (1.Eng., The Univ. of Tokyo, 2.IGSES Kyushu Univ., 3.IMCE Kyushu Univ.)

[7a-N206-8]

Discrimination of citrus flavor based on gradual adsorption of monoterpene reaction byproducts on nanowire array QCM

○Kiori Sekine¹, Takuro Hosomi¹, Haruka Honda¹, Jiangyang Liu¹, Wataru Tanaka¹, Tsunaki Takahashi¹, Takeshi Yanagida^{1,2} (1.The Univ. of Tokyo, 2.IMCE, Kyushu Univ.)

[7a-N206-9]

Significant Decrease in Electrical Resistance of Palladium thin films by Hydrogenation

○(M1)Yusuke Ikeda¹, Takuya Kawada¹, Yuki Shiomi¹ (1.Univ. of Tokyo)

[7a-N206-10]

A High-Yield, Low-Variability Pt Nanosheet Hydrogen Sensor Enabled by a TiN Adhesion Layer

○(M1)Shumei Ui¹, Uchida Ken¹, Toyosima Ryo¹ (1.Tokyo Univ.)

シリコンウエハ上の多元混晶化合物半導体ナノワイヤ 分子線エピタキシャル成長と機能開拓

Molecular beam epitaxy and functional exploration of multinary compound
semiconductor nanowires on silicon wafer

北大量集センター ○石川 史太郎

Hokkaido Univ. RCIQE

E-mail: ishikawa.fumitaro@rciqe.hokudai.ac.jp

本研究ではシリコンウエハ上に、Ga 触媒を用いた vapor-liquid-solid (VLS) 法によって分子線エピタキシャル成長した GaAs ナノワイヤを基盤として、III-V 族半導体 (Al, Ga, In) (N, As, Sb, Bi) 混晶を結晶成長、それらから多様な機能の発現を目指す一連の研究成果について紹介する。

たとえば、Al を高濃度に含む AlGaAs/GaAs 積層構造では、準安定な六方晶 AlAs 相が導入され、これに由来する直接遷移型の発光が確認されている。また、この準安定相に起因する強い非線形光学効果により、GaAs 微細構造中で強い二次高調波発生が得られることがわかった。[1] さらに、AlGaAs を酸化して AlGaO とすることで、特異な偏光特性と可視全域を網羅する白色発光が得られた。[2] 加えて、近接したナノワイヤ同士を合体させた集合構造では、酸化時の歪み制御を通じてシリンダ状の構造形成が可能である。[3] 一方、III 族に In、V 族に N, Sb, Bi を導入することで、ファイバー通信帯域を含む近赤外領域への動作帯域長波長化が得られる。N を導入した GaNAs ナノワイヤからは、室温動作に近い条件での近赤外レーザー発振が得られており[4]、さらにヘテロ構造制御により光子アップコンバージョンが得られた。[5] 原子半径の大きい Sb および Bi の導入では、特異な元素偏析が生じ、それに起因する新奇な量子構造の形成も観察されている。[6] 2 インチ Si ウエハ全面にわたり高密度なナノワイヤ成長が実現されており、これにより可視光全域で 98% を超える高い光吸収特性が得られている。[7] 加えて、上述の多元混晶積層構造との組み合わせで、吸収波長域の近赤外領域への拡張も可能になった。[8] 最近はこれらの大容量ナノワイヤに対する high-throughput な光学機能評価が導入でき、例えば 15,000 本以上のナノワイヤを対象とした統計的な均質性評価および発光特性解析の結果も得られている。[9,10]

[1] Zhang et al, Advanced Functional Materials, 31, 2104671, 2021.

[2] Hibi et al., Nano Letters, 14, 7024, 2014.

[3] Hashimoto et al., Advanced Optical Materials, 13, 2401933, 2025.

[4] Jansson et al., ACS Nano 18, 1477, 2024.

[5] Jansson et al., ACS Nano 16, 12666, 2022.

[6] Matsuda et al., Nano Letters, 19, 8510, 2019.

[7] Minehisa et al., Nanoscale Advances, 5, 1651, 2023.

[8] Minehisa et al., ACS Applied Nano Materials, 7, 21852-21859, 2024.

[9] Weeraddana et al., Advanced Photonics Research, <https://doi.org/10.1002/adpr.202500050>, 2025.

[10] Das et al., APL Mater. 13, 061116, 2025.

カソードルミネッセンスにより観測された 白色発光を示す AlGaOx ナノワイヤの偏光依存性

Polarization dependence of AlGaOx nanowires with white luminescence
observed via cathodoluminescence.

北大量集積セ¹, 科学大物質理工²

○橋本 英季¹, 三宮 工², 石川 史太郎¹

Hokkaido Univ. RCIQE¹, Institute of Science Tokyo²

○ Hidetoshi Hashimoto¹, Takumi Sannomiya², Fumitaro Ishikawa¹

E-mail: hashimoto.hidetoshi@rciqe.hokudai.ac.jp

【はじめに】Ⅲ-V 族化合物半導体ナノワイヤ(NW)は優れた電氣的・光学的特性と光電変換効率を提供するナノスケールの機能性材料として研究されている。Ⅲ-V 族半導体の酸化プロセスは、構成層間の大きな屈折率差や酸化物の絶縁性による光、電流狭窄を可能にし、特に光デバイスの高機能化に有効な技術として用いられる。高 Al 組成の GaAs/ AlGaAs コア-マルチシェルナノワイヤを水蒸気酸化することにより、(Al,Ga)Ox 外殻が形成されることが報告されており、(Al,Ga)Ox 外殻が紫外レーザー励起により、ナノ粒子の性質に起因する特徴的な白色発光を示すことを確認した。[1] 今回、水蒸気酸化された AlGaOx ナノワイヤの偏光特性を、偏光分解走査透過電子顕微鏡-カソードルミネッセンス (STEM-CL) 測定により詳細に評価した結果を報告する。

【実験・結果】分子線エピタキシー(MBE)法により Si(111)基板上に高 Al 組成 GaAs/AlGaAs コア-マルチシェル NW を成長させた。成長後、400°Cで水蒸気酸化することにより酸化物ヘテロ構造 NW を得た。長さ約 4 μm , 直径約 400 nm の単一ナノワイヤの光学特性を STEM と光検出システムを組み合わせた室温での CL 測定により評価した。Fig.1 に NW の軸に対し垂直に偏光(s-pol.)させた CL 測定結果を示す。発光は 350~750 nm の可視波長全域を網羅する広帯域な発光であることが確認された。また、s-pol. 発光はワイヤ外殻で強い強度で観測され、ナノワイヤシェル層の(Al,Ga)Ox からの発光が支配的であると考えられる。対照的に NW の軸に対し平行に偏光(p-pol.)させた CL 測定結果では、350~750 nm の波長全域でワイヤ中心部の強い発光が観測された。s-pol. と p-pol. の発光が異なっており、NW が偏光異方性を有することが確認できる。測定を行ったすべての波長帯で同様の発光が観測され、波長に依らず偏光が一様であることが示唆された。

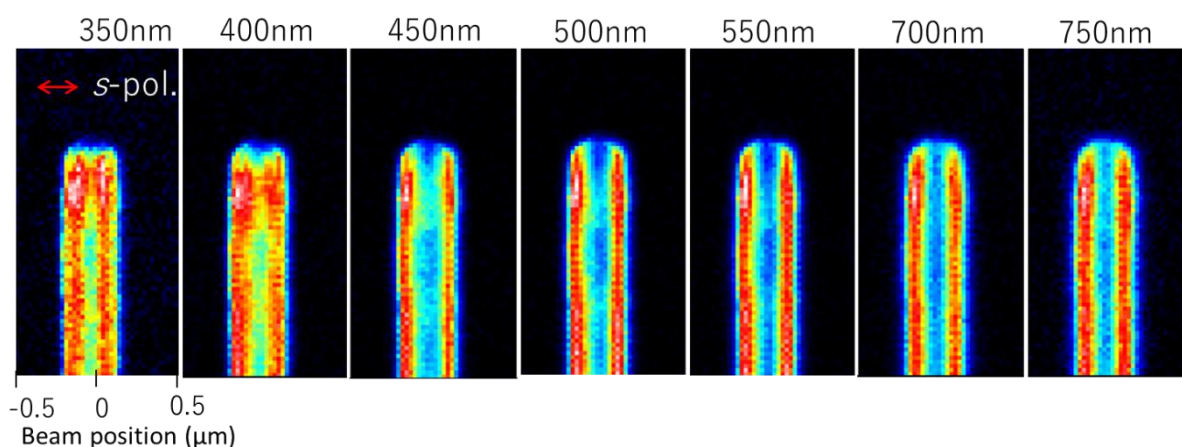


Figure1. Photon mappings for the individual polarizations perpendicular to the nanowire axis at wavelength between 350 nm and 750 nm.

参考文献 [1] T. Tanigawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61, SD1005 (2022).

銅ナノワイヤから構成される銅不織布の機械特性と それを電極としたグルコースの検出

**Mechanical properties of copper nonwoven fabric composed of copper nanowires
and its use as an electrode for glucose detection**

三井金属鉱業 ○薦田 康夫, 梶田 浩之, 柴田 泰宏

Mitsui Mining & Smelting Co., LTD, ○Yasuo Komoda, Hiroyuki Kajita, Yasuhiro Shibata

E-mail: y_komoda@mitsui-kinzoku.com

1. 目的

銅の多孔体は電極や放熱材、接合材への応用が考えられる。構造としては多様なものが考えられるが、主にスポンジ態のもの、繊維状のものが束なった不織布態のものがある。今回、我々は銅ナノワイヤを簡便な方法で、長さを制御して合成する方法を見出した。そこでこの方法で得た銅ナノワイヤを用い、表面積が大きく空隙率の高い新規の銅不織布を作製した。この銅不織布の機械的な特性と、それを電極として溶液中の微量グルコースを検出する試験を行った。

2. 実験

銅不織布は次のように作製した。平均太さが約 $1\mu\text{m}$ の銅ナノワイヤ (図 1) をイソプロピルアルコールに分散させ、このスラリーを $100\times 100\text{mm}$ の鋳型に流し込み、銅ナノワイヤを静沈させた。約 1 時間後、上澄みを除去し、残る溶媒は減圧して除去した。その後、鋳型から取り出し、2%水素-98%窒素雰囲気下 350°C で還元処理を施した。厚みは約 1mm で空隙率は約 97%であった。細孔径は約 $14\mu\text{m}$ で、比表面積は $0.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。この銅不織布の圧縮弾性率と引張強度を万能試験機で測定した。結果の一例を市販の銅多孔体と共に表 1 に載せる。

グルコース検出用の電極として、 $10\times 50\text{mm}$ の大きさに切り出した。比較として同サイズの市販の銅多孔体も準備した。グルコースの検出は、グルコースの酸化電流を測定した。作用極に銅不織布電極、もしくは比較用の電極を 10mm 口の面積で溶液に浸るよう治具を使ってセットし、対極には白金線を用いた。電解液には 0.1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いた。実験直前に調製したグルコース水溶液を所定量この電解液に滴下した。測定の前には作用極に 50mV/s で $0\sim 1.0\text{V}$ (vs NHE)の電位を走引する操作を繰り返し、銅の表面に酸化銅を形成させた。次に作用極の電位が 0.75V (vs NHE)になるように電位をかけ、流れる電流値をグルコースの酸化電流値とした。銅不織布は銅板や市販の銅多孔体よりも大きな電流を検出し、センサーの電極として有効であることがわかった。

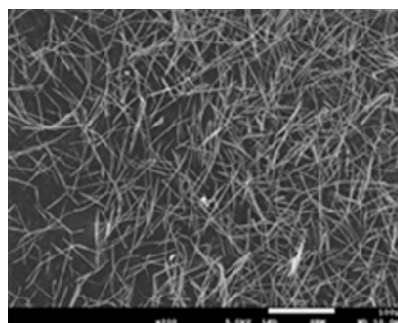


図1. 銅ナノワイヤ

表1. 本銅不織布と市販銅多孔体の機械的特性

	圧縮弾性率 (MPa)	引張強度 (MPa)
銅不織布	0.385	0.119
市販銅多孔体	47.1	1.16

透明基板上への溶液成長 ZnO ナノワイヤ配列の配向成長と周期構造化

Growing Periodic Arrays of Oriented ZnO Nanowires on Transparent Substrates

信州大学¹, 信州大学 IFES² °(M1)荒井 琢巳¹, 渡辺 健太郎^{1,2}

Shinshu Univ.¹, IFES, Shinshu Univ.² °(M1)Takumi Arai, Kentaro Watanabe

E-mail: kentaro_watanabe@shinshu-u.ac.jp

【背景】超音波探傷試験に用いられる探触子の圧電材料には一般に PZT が用いられるが、PZT は Curie 点($T_c = 350^\circ\text{C}$)以上で圧電性を失うため、発電所や工場等の高温下の構造探査が原理的に出来ない。そこで我々は、融点(1975°C)近くまで圧電性を保持し、加工し易く安価で無毒な材料である ZnO に着目した。これまでに ZnO を直径 100nm 程度以下のナノワイヤ(NW)形状にすることで破断歪が機械的に大きく強靱化するという知見[1]を得ており、これから高面密度の圧電体 ZnO NW 配列は優れた圧電応答が期待できる。また、エピタキシャル Au 薄膜/Si(111)基板を成長基板として ZnO 溶液成長を行うことにより、超高面密度($N_{\text{NW}} > 100\mu\text{m}^{-2}$)かつ面直・面内に完全配向した ZnO NW 配列をヘテロエピタキシャル成長する手法を確立し、更に微小球リソグラフィを用いた NW 配列の周期化を報告した[2]。しかし、このエピタキシャル Au 薄膜/Si(111)基板は現状、周期配列領域の大面积化に課題がある[2]ほか、 700°C 以上の高温では Au 膜が顕著にマイグレーションを起こす。そこで本研究では、ZnO 膜のエピタキシャル成長が可能で耐熱性に優れた透明基板である Sapphire(0001)基板に着目し、エピタキシャル ZnO 膜 / Sapphire(0001)基板上へのホモエピタキシャル成長により ZnO NW 周期配列の作成および周期配列領域の大面积化を試みた。

【実験方法】まず洗浄した Sapphire(0001)基板に Zn を DC スパッタ成膜(Ar 分圧 4Pa、電流 90 mA、2 min)後、大気中アニール処理(500°C , 30 min)、更に O_2 雰囲気アニール処理(800°C , 60 min)することでエピタキシャル ZnO 薄膜を形成した。次にこの基板を ZnO 前駆体 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ の等モル水溶液に導入し密閉して 95.0°C 、3.5 時間加熱することで ZnO 溶液成長を行った。更に微小球リソグラフィによる ZnO NW 配列の周期化も試みた。Sapphire(0001)基板上の ZnO エピタキシャル成長 は XRD で評価し、ZnO NW 配列の結晶配向性は EBSD で評価した。

【結果・考察】溶液成長 ZnO NW 配列 / エピタキシャル ZnO 薄膜 / Sapphire(0001)基板について、Fig. 1 に SEM 像、同箇所の EBSD 面内方位マップ及び極点図を示す。基板全面で超高面密度かつ面直・面内に配向成長した ZnO NW 配列が確認された。NW 配列の周期化の試みは当日述べる。

【謝辞】本研究は科研費基盤研究(B)[20H02632]および文部科学省卓越研究員事業の支援を受けた。

参考文献 [1] K. Watanabe, et al., *ACS Nano* **9**, (2015) 2989. [2] 野呂, 他, 15a-K307-9, 応物学会 (2025.3).

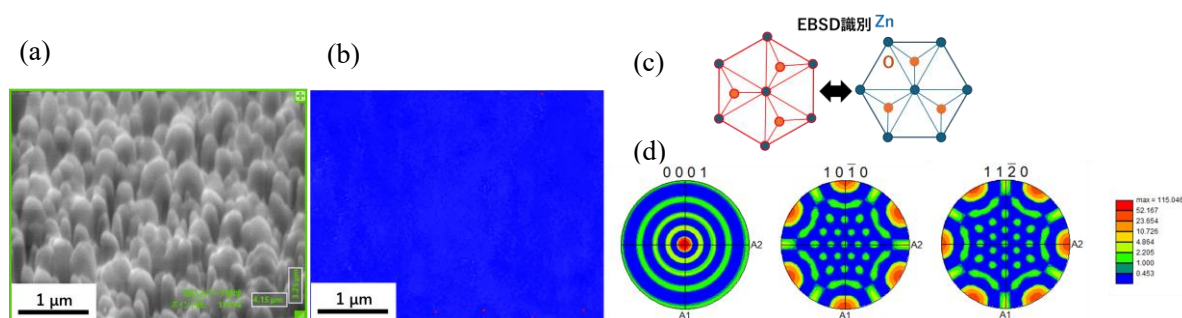


Fig. 1 (a) SEM image of ZnO NW arrays epitaxially grown on a ZnO seed layer / Sapphire (0001) substrate for local EBSD analyses. (b) EBSD crystal orientation map, distinguishing 90 deg rotation of ZnO crystals (c). (d) EBSD pole figures.

Adsorption Affinity of Aliphatic Alcohols on ZnO Surface Determined by van der Waals Forces Discriminates Their Isomers and Mixtures

School of Engineering, The University of Tokyo¹, IMCE, Kyushu University²,

°Jing Zeng¹, Wataru Tanaka², Yingkai Wu¹, Haruka Honda¹, Jiangyang Liu¹, Takuro Hosomi¹,

Tsunaki Tahahashi¹, and Takeshi Yanagida^{1,2}

Email: zengjing@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Introduction

Accurate discrimination of volatile organic compounds by molecular sensors is crucial in various fields. However, conventional metal oxide semiconductor sensors struggle to distinguish structural isomers like aliphatic alcohol isomers since these sensors generally rely on redox reactions. Here, we utilized ZnO nanowire (NWs)-coated quartz crystal microbalance (QCM) sensors to resolve subtle differences of alcohol isomers, based on differences in adsorption affinity arising from van der Waals forces with ZnO surface. This approach enabled isomers differentiation and mixture compositions identification at room temperature, demonstrating the potential of nanostructured metal oxide surfaces for high-resolution molecular recognition.

Methods

ZnO NWs-QCM sensors were fabricated via a hydrothermal method to detect aliphatic alcohols with varying carbon chain lengths and branching structures. The adsorption capacity and desorption kinetic were analyzed from QCM sensing signal. The adsorption behavior, molecular affinity, and effects of carbon chain structures were investigated by GC-MS, FTIR, and DFT calculations.

Results and Discussion

ZnO NWs-QCM sensors were employed to detect hexanol structural isomers (Figure 1). The normalized desorption curves exhibited progressive increase in desorption rate with increasing alkyl chain branching, indicating weaker adsorption affinity (Figure 2). Based on experimental characterization and DFT calculations, we proposed that this trend was attributed to reduced van der Waals force between branched alkyl chains and oxide surface. The successful identification of compositions in isomeric mixtures further supports the consistency of the proposed model. (Figure 3).

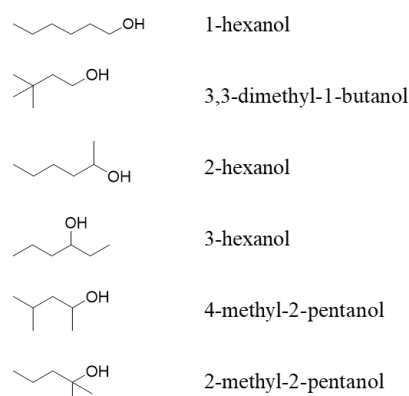


Figure 1. Chemical structure of hexanol isomers.

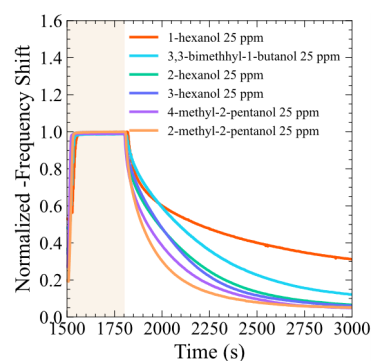


Figure 2. Normalized $-\Delta F$ of ZnO NWs-QCM sensor to hexanol structural isomers.

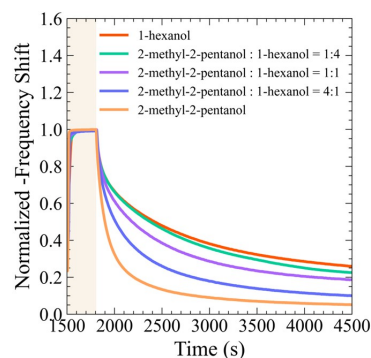


Figure 3. Normalized $-\Delta F$ of ZnO NWs-QCM sensor to binary isomeric mixtures of hexanol.

塩基性酸化物表面を用いたファンデルワールス相互作用による アミン構造異性体識別

Discrimination of amine structural isomers via van der Waals interactions on basic oxide surfaces

東大院工¹, 九大先導研², [○](M1)高原 裕明¹, 田中航¹, 細見 拓郎¹,

高橋 綱己¹, 本田 陽翔¹, 劉 江洋¹, 柳田剛^{1,2}

Dept. Eng. Univ. of Tokyo¹, IMCE, Kyushu Univ², [○](M1)Hiroaki Takahara¹, Wataru Tanaka¹,

Takuro Hosomi¹, Tsunaki Takahashi¹, Haruka Honda¹, Jiangyang Liu¹, Takeshi Yanagida^{1,2}

E-mail: takahara-hiroaki861@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

揮発性有機アミンは様々な分野で広く使用されているが、その一部は人体にとって有害であることが知られている。そのため、アミンガスを検知・識別可能なセンサが求められている。これまでに、有機材料ベースの比色センサを利用した多種アミンの識別が達成されているが、これらのセンサは繰り返し使用できないという課題があった。本研究では、塩基性金属酸化物ナノワイヤを基盤とする堅牢な QCM ガスセンサを開発し、ブチルアミンの構造異性体 3 種の識別に成功した。

2. 実験方法

QCM 電極上で、水熱合成により ZnO ナノワイヤを成長させた。その後、原子層堆積法 (ALD) により WO₃ および NiO を成膜し、ナノワイヤ表面の酸性度を制御した。得られた QCM センサを用いて、*n*-butylamine, *sec*-butylamine, *tert*-butylamine をそれぞれ 300 ppm で 10 分間暴露し、続けて 10 分間の脱離を行う吸脱着測定を行なった。

3. 結果と考察

作製した三種類の QCM センサを用いて、ブチルアミン異性体の吸脱着挙動をモニタリングしたところ、脱離過程について、酸化物表面および分子構造に起因する顕著な違いが観察された (Figure 1)。吸着時の最大周波数変化量を 1 として規格化し、脱離開始から 5 分後の相対値を残存度として定義したところ、WO₃ 表面では異性体間に大きな差は見られなかったが、ZnO と NiO 表面では

明確な分子依存性が確認された (Figure 2)。WO₃ は表面酸性度が高く、酸塩基結合により全てのアミン分子を強く吸着するため、残存度に違いが見られなかったと考えられる。一方で、ZnO と NiO 表面は塩基性であるため、アミン基との酸塩基相互作用が小さくなり、脱離挙動に分子形状に基づくファンデルワールス相互作用が大きく寄与したと推察される。*n*-butylamine は直鎖状、*sec*-butylamine は分岐状、*tert*-butylamine は球状に近い立体構造であり、この違いにより酸化物表面との接触面積が変化する。結果として、酸化物表面との相互作用の強さは *n*-butylamine > *sec*-butylamine > *tert*-butylamine の順となり、この傾向が残存度の差に反映されたことが示唆された。本研究は、従来の「強い相互作用に基づく選択性向上」というガスセンサ設計の常識とは異なり、「ファンデルワールス相互作用に基づく分子構造識別」という新しい識別戦略を提示するものである。

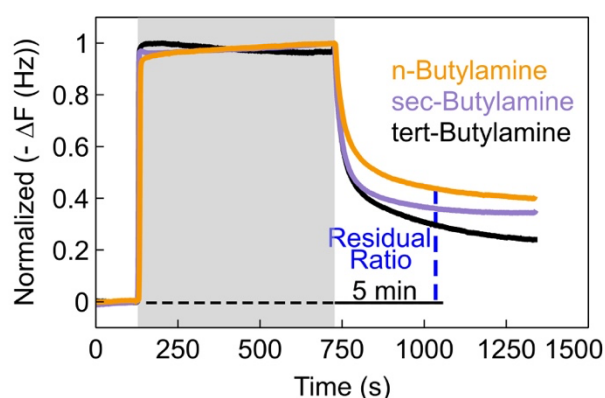


Figure 1. Normalized frequency shifts of the ZnO nanowire QCM sensor in response to 300 ppm butylamine isomers.

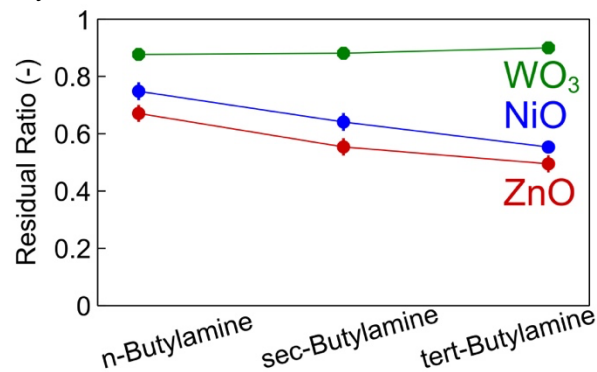


Figure 2. Residual ratios of *n*-butylamine, *sec*-butylamine, *tert*-butylamine on WO₃, NiO, and ZnO surfaces.

金属酸化物ナノワイヤアレイ QCM センサによるエステル異性体の識別

Discrimination of Ester Isomers Using Metal Oxide Nanowire Array QCM Sensors

東大院工¹, 九大総理工², 九大先導研³

○(M2)布施琴巳¹, 細見拓郎¹, 辻雄太², 高橋綱己¹, 田中航¹, 劉江洋¹, 柳田剛^{1,3}

Eng., The Univ. of Tokyo¹, IGSES Kyushu Univ.², IMCE Kyushu Univ.³

○K. Fuse¹, T. Hosomi¹, Y. Tsuji², T. Takahashi¹, W. Tanaka¹, J. Liu¹, and T. Yanagida^{1,3}

E-mail: fu-kotomi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】 環境中の揮発性有機化合物を検知・識別する分子センサが近年注目を集めている。金属酸化物半導体を用いた既存の分子センサは、堅牢性が高く実用化に適する一方で、分子の表面酸化反応を検出原理とするゆえに、炭素骨格の違いを識別することが困難であった。本研究では、高い感度を有する金属酸化物ナノワイヤアレイを用い、炭素骨格のわずかな違いが分子の吸脱着挙動に与える影響を可視化することで、食品管理への応用が期待されるエステル異性体の炭素骨格に基づく識別を試みた。

【実験方法】 QCM（水晶振動子マイクロバランス）上に ZnO ナノワイヤを成長させ、さらにその表面を ALD（原子層堆積法）により SnO₂ または HfO₂ で完全に被覆することで、表面の金属酸化物種が異なる計 3 種のセンサデバイスを作製した。センシング分子として炭素骨格の異なる 4 種類のエステルを選択し、その吸脱着挙動を評価した。また FT-IR（赤外分光法）および量子化学計算により、表面分子状態の解析を行った。

【結果および考察】 C7 エステル異性体 (Fig.1) で QCM 測定結果を比較したところ、直鎖分子の方が枝分かれ分子よりも脱離時間が大きい ($T_{70\%rec}$ (Fig.2) の値が大きい) ことが判明した。これは、直鎖構造において、アルキル鎖-金属酸化物間の分散力が最大化されるためであることが量子化学計算から示された。さらに、表面を SnO₂ または HfO₂ 修飾したナノワイヤアレイ QCM において、異性体間の脱離挙動の違いが拡大し、1 位にメチル基を有する異性体において他の枝分かれ体よりも有意に小さな脱離時間が見られた (Fig.3)。この識別原理解明のために FT-IR 測定を行った結果、エステルの吸着様式にはカルボニル基が表面水酸基に配位する「弱い吸着」と、直接金属イオンに配位する「強い吸着」とが存在することが判明した。脱離反応速度論解析から、ZnO と比較して表面金属イオン密度の小さい MO₂ 型酸化物において「弱い吸着」の割合が大きく、より分子骨格の識別に有利であることが示唆された。

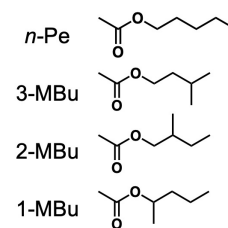


Fig.1: Chemical structures of pentyl acetate isomers.

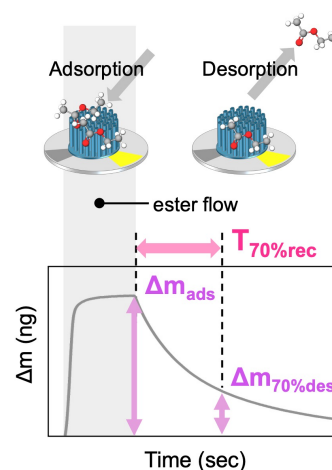


Fig.2: Time-dependent adsorption amount of a typical ester on a nanowire array QCM.

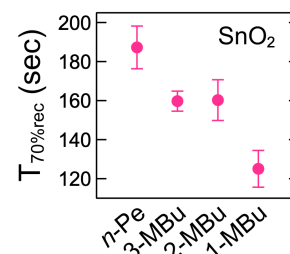


Fig.3: $T_{70\%rec}$ values of pentyl acetate isomers obtained by the SnO₂ nanowire QCM.

ナノワイヤアレイ QCM におけるモノテルペンの反応副生成物の 遅い吸着を利用したシトラス香分子の識別

Discrimination of citrus flavor based on gradual adsorption of monoterpene reaction byproducts on nanowire array QCM

東大院工¹, 九大先導研²

○(M2) 関根 季織¹, 細見 拓郎¹, 本田 陽翔¹, 劉 江洋¹, 田中 航¹, 高橋 綱己¹, 柳田 剛^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, IMCE, Kyushu Univ.², °Kiori Sekine¹, Takuro Hosomi¹, Haruka Honda¹,

Jiangyang Liu¹, Wataru Tanaka¹, Tsunaki Takahashi¹, Takeshi Yanagida^{1,2}

E-mail: kiori-sekine@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】 多様な産業分野において生体模倣技術の活用が進められている現代において、嗅覚センサである香気識別が可能な分子認識センサが希求されている。生体嗅覚においては、分子の官能基と炭化水素骨格をもとに香気のラベリングを行っている¹。そのため、分子認識センサにより香気識別を行うためには、官能基識別性と炭化水素骨格識別性の双方が求められる。しかし、一般的に分子認識センサは官能基識別性に優れる一方で、表面反応性への寄与が小さい炭化水素骨格の識別は困難である。本研究では、水晶振動子マイクロバランス (QCM) センサチップ上に酸化亜鉛ナノワイヤを合成した単結晶 ZnO ナノワイヤ QCM を用いたセンシングにより、共通の炭化水素骨格を特徴としたシトラス香分子の識別に成功し、また、一部のモノテルペンではナノワイヤ表面反応の副生成物とその識別に寄与していることを明らかにしたため報告する。

【実験方法】 水熱合成法により QCM チップ上に単結晶 ZnO ナノワイヤを合成した。シトラス香分子とそうでない分子に分類される種々の単分子蒸気を単結晶 ZnO ナノワイヤ QCM に 4 分間曝露する吸着過程と大気に 11 分間曝露する脱離過程からなるセンシングを行った。また、ガスクロマトグラフ質量分析 (GCMS) と赤外分光法 (FTIR) によりセンシングにおける吸着・脱離成分の定性を行った。

【結果および考察】 得られたセンサ応答に対して、吸着終了時のセンサ応答を 100%として規格化し、その 80%にセンサ応答が達した時間を特徴量として抽出することで、センサ応答の立ち上がりがなだらかなというシトラス香分子に共通した特徴を見出した。また、GCMS および FTIR を用いて吸着・脱離成分の定性を行った結果、シトラス香分子に特徴的ななだらかなセンサ応答の立ち上がりは、①分子拡散の遅さ、②末端二重結合の酸化反応により生じたギ酸の吸着、③酸化的脱水素反応における反応副生成物の水分子の吸着のいずれかによって生じることが判明した。

【参考文献】 (1) Genva et al., *Int. J. Mol. Sci.*, 20, 3018 (2019)

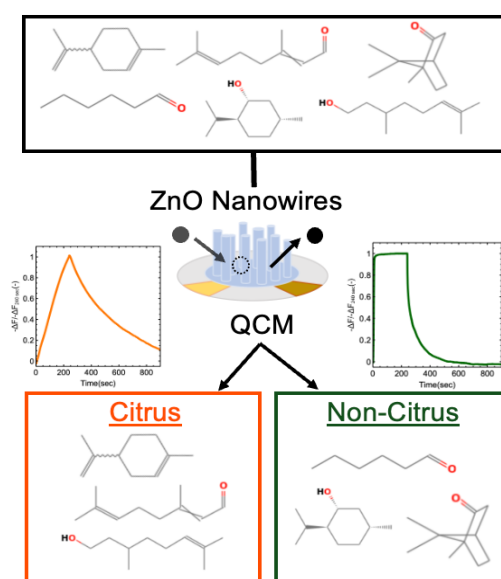


Figure1. Schematic diagram

水素化 Pd 薄膜における巨大な電気抵抗減少の観測

Significant Decrease in Electrical Resistance of Palladium thin films by Hydrogenation

東大院総合文化 〇(M1)池田 祐介, 川田 拓弥, 塩見 雄毅

The University of Tokyo 〇Yusuke Ikeda, Takuya Kawada, Yuki Shiomi

E-mail: ikeda-yusuke516@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

水素はカーボンニュートラル社会におけるエネルギーキャリアとして有望視されており、実用化に向けた研究が多岐に渡って進められている。材料中への水素吸蔵は、水素を高密度に貯蔵し、安全かつ効率的に輸送する手段として有効である。Pd は多量の水素を吸蔵する典型的な金属材料であり、吸蔵過程および水素化による物性の変化が報告されている。水素化 Pd における電気伝導に着目すると、多くの先行研究では水素化の進行に伴って数%程度の抵抗値の増大が報告されており、水素原子や水素化で生じた欠陥による電子散乱の増大などが一因であると提唱されている[1],[2]。

本研究では、水素吸蔵に伴う Pd 薄膜の抵抗変化について、試料の膜質に着目した実験を行った。Pd 薄膜の成膜には DC スパッタリング法を用いた。Ar 気圧 7.5 Pa の条件下でガラス基板上に成膜した Pd において、水素化に伴うシート抵抗の変化を室温で測定した結果を Figure 1 に示す。水素曝露直後にシート抵抗が増加した後大きく減少し、その抵抗比は数百にも達するという振る舞いが観測された。また、抵抗比は成膜圧力に依存することが明らかになった(Figure 2)。本結果は、抵抗変化型水素センサーの検出感度向上に寄与することが期待される。当日の発表では結果の詳細について議論する。

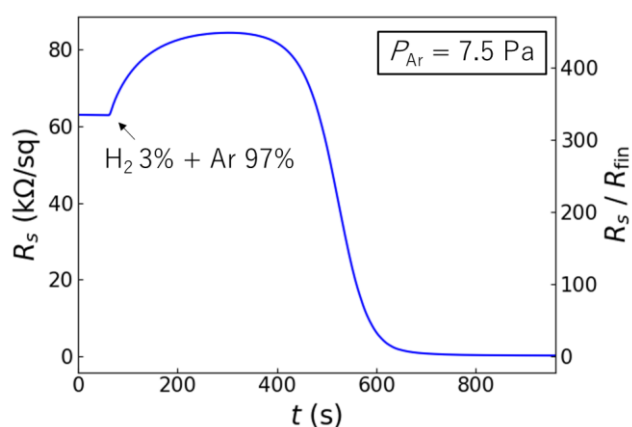


Figure 1: Sheet resistance and corresponding rate compared with the final resistance as a function of time.

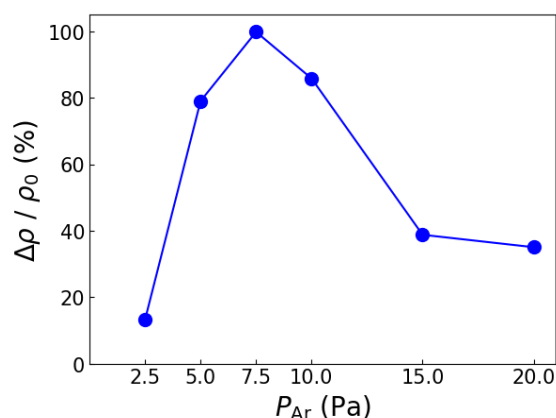


Figure 2: The change rate of resistivity versus the Ar pressure during sputtering deposition.

[1] Eunsongyi Lee, Jun Min Lee, Ja Hoon Koo, Wooyoung Lee, and Taeyoon Lee, International Journal of Hydrogen Energy, 35(13):6984–6991, 2010. ISMF-09.

[2] XQ Zeng, YL Wang, ZL Xiao, ML Latimer, T Xu, and WK Kwok, Journal of Materials Science, 47:6647–6651, 2012.

TiN 密着層により実現された高歩留まり・低ばらつき Pt ナノシート水素センサ A High-Yield, Low-Variability Pt Nanosheet Hydrogen Sensor Enabled by a TiN Adhesion Layer

東大工, O(M1) 宇井柱明, 豊島遼, 内田建

O(M1) Shumei Ui, Ryo Toyoshima, Ken Uchida

Dept. of Materials Engineering, Univ. of Tokyo, E-mail: ui@ssn.t.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】 金属ナノシート(NS)による分子センシングは、呼吸分析による健康診断や生活モニタリングなど、社会のあらゆる場面で応用が期待される。我々は過去に、湿度の影響を受けずに呼吸中の水素を検知可能な PtNS センサを開発してきた[1]が、SiO₂ 上では PtNS の密着性が悪い[2]ため、AuNS で有効であったアニールによるセンサばらつきの抑制[3]が、Pt の粒界化によるセンサ良品率の低下を招くために利用できなかった。今回、この課題を Pt/SiO₂ 間への密着層挿入により解決することを試みた。密着層の材料には、AuNS の密着層としての実績[3]があり、隣接する金属への拡散が起こりにくいこと[4]から窒化チタン(TiN)を選んだ。TiN の有無(w/TiN もしくは w/o TiN)とアニールの有無(annealed もしくは as deposited)による PtNS センサ特性の違いを評価した。

【実験方法】 センサは SiO₂ (300 nm)/Si 基板上に TiN (3 nm)を密着層、Pt (5 nm)をセンシング部、Cr (5 nm)/Au (80 nm)を電極部とする 4 端子構造とし、スパッタリング法で成膜した。センシング部は真空雰囲気 で 500°C, 30 分アニールした。デバイスを光学顕微鏡で観察し剥がれによる破断の有無で良品率を確認した。またセンサのシート抵抗 ρ_s , 水素応答特性を評価し、応答の濃度依存性も調べた。

【結果と考察】 w/TiN では PtNS の剥がれがみられず良品率は 100%であり、w/o TiN の 79%から向上した。Fig. 1(a)に PtNS センサの鳥瞰図、Fig. 1(b)に PtNS センサ ρ_s を箱ひげ図で示した。w/o TiN ではアニールにより ρ_s とそのばらつきが増大した一方で、w/TiN では ρ_s が低下し、ばらつきも減少した。TiN 挿入によってアニールによる Pt 凝集が抑制されるだけでなく結晶性が向上することで、 ρ_s の低下とばらつきの低減に繋がったと考えられる。Fig. 2 には TiN 層を挿入したセンサの水素 (100ppm)に対する応答($\Delta R/R_0$)を、アニールを行わない場合(a)とアニールを行った場合(b)について、それぞれ 4 つのセンサについて示した。ただし、 R_0 は水素暴露開始時の抵抗値、 ΔR は R_0 からの抵抗の変化分である。アニールにより応答のばらつきが低減していることが分かる。これはアニールによる Pt の結晶性および配向性の向上が原因だと考えられる。実際、X 線回折から結晶性の向上と(111) 面への配向が確認された。また、アニールによって応答の大きさは低下するが、応答速度が増加することが確認された。高温の PtNS 表面では O の被覆率減少と H₂ の解離吸着が起こり、センサの抵抗値が減少する[1]。センサ応答速度の違いは、水素の反応速度が Pt の面方位によって異なるためであると考えられる。アニール無しの場合は、(111)面以外の結晶粒界での遅い応答がみられ、アニール有りの場合は Ti が Pt 粒界へ拡散することで表面以外の面による寄与が減少したことで、応答の低下と応答速度の向上が見られたと考えられる。Fig.3 には TiN を挿入しアニールを行った PtNS センサの水素応答の濃度依存性を示す。TiN を挿入した PtNS センサは大気中の水素 (0.5ppm)を検知するのに十分な感度を持つセンサであることが確認された。

【まとめ】 本研究では、TiN 層の挿入により、高い歩留まりと低ばらつきを両立する PtNS センサの作製に成功した。センサの構造解析などを進め、大規模な集積化が可能なセンサ作製技術を構築する。

謝辞: 本研究は JST-CREST (JPMJ19I2, JPMJCR22C4) および COI-NEXT(JPMJPF2202)の支援を受けた。また、デバイス製造の一部は、文部科学省「ナノテクプラットフォーム」事業 (課題番号: JPMXP09F21UT0042) の支援を受けて、東京大学武田先端知 SCR において実施された。

[1] T. Tanaka *et al.*, *Sens. Actuators B*, **258**, 913 (2018). [2] P. R. Gadkari *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23**, 1152 (2005).

[3] T. Kato *et al.*, *ACS Sens.*, **9**, 708 (2024). [4] M. Y. Kwak *et al.*, *Thin Solid Films*, **339**, 290 (1999).

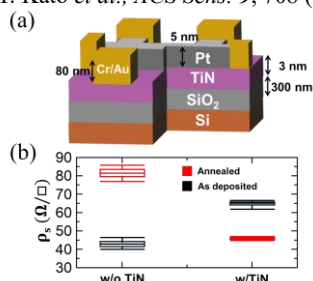


Fig. 1: (a) Schematic of PtNS device, (b) Variation of sheet resistance of Pt NS's.

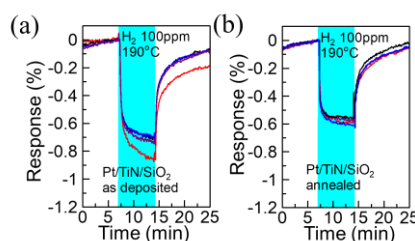


Fig. 2: Responses of four PtNS sensors with TiN adhesion layers to hydrogen as deposited (a) and annealed (b).

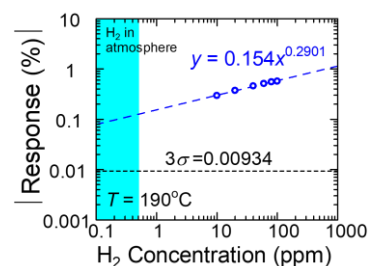


Fig. 3: Hydrogen concentration dependence of response of an annealed PtNS sensor with a TiN adhesion layer.

9 Applied Materials Science | Oral presentation : 9.2 Nanoparticles, Nanowires and Nanosheets

[7p-N206-1~9] 9.2 Nanoparticles, Nanowires and Nanosheets

[7p-N206-1]

[Invited Talk] Photophysical properties of nanocrystal quantum dots

○Yoshihiko Kanemitsu¹ (1.Kyoto Univ.)

[7p-N206-2]

Third-order optical nonlinearity in II-VI semiconductor quantum dots

○Dai Takayama¹, Masahiro Nakamura², Masahiro Shibuta¹, Masao Ichida², DaeGwi Kim¹
(1.Osaka Metropolitan Univ., 2.Konan Univ.)

[7p-N206-3]

Charge-Discharge Properties of Lithium Ion Battery Anodes Made from Boron and Phosphorus Co-doped Silicon Nanocrystals : Doping Concentration Dependence

○Yuto Korekata¹, Hiroshi Sugimoto¹, Minoru Fujii¹ (1.Kobe Univ.)

[7p-N206-4]

Charge-Discharge Properties of All-Solid-State Lithium Ion Battery Anode Made from Boron and Phosphorus Co-doped Silicon Nanoparticles

○Takumi Tanaka¹, Yuto Korekata¹, Hiroshi Sugimoto¹, Minoru Fujii¹ (1.Kobe Univ.)

[7p-N206-5]

High-efficiency infra-red shielding and UV blocking by carbon dots assisted Cesium doped tungsten oxide nanoparticles

○(D)Adrija Das^{1,2}, Barun Kumar Barman¹, Tadaaki Nagao^{1,2} (1.NIMS, 2.Hokkaido University)

[7p-N206-6]

Creation of Perovskite-Containing Water-based Ink

○Yoshiki Kageyama¹, Moriya Kikuchi², Kazushi Enomoto³, Takahashi Shigeki⁴, Seigou Kawaguchi¹ (1.Grad. Sch. of Org. Mat., Yamagata Univ., 2.Fac. of Eng., Yamagata Univ., 3.RIKEN CEMS, 4.Yamagata Univ. INOEL)

[7p-N206-7]

Ligand exchange and characterization of CsPbBr₃ PeQD utilizing equilibrium states

○Shion Kaneko¹, Takumi Kanazawa¹, Kazushi Enomoto², Moriya Kikuchi³, Seigou Kawaguchi¹
(1.Grad. Sch. of Org Mat, Yamagata Univ., 2.RIKEN CEMS, 3.Yamagata Univ.,)

[7p-N206-8]

Low-Temperature Synthesis of Highly Crystalline h-BN for Application in Indoline Derivatives Dehydrogenation Reactions

○(M1)Rion Kataoka¹, Ryosuke Matsubara¹, Takashi Uchino¹ (1.Kobe Univ.)

[7p-N206-9]

Extension of the phenomenon of electron delocalization in nanoparticle layered films to ITO NPs

○Nagisa Matsumoto¹, Kato Takehito² (1.MAS, 2.NIT, Oyama College)

ナノ結晶量子ドットの光機能と応用展開

Photophysical properties of nanocrystal quantum dots

京大化研 金光義彦

Kyoto University, Yoshihiko Kanemitsu

E-mail: kanemitsu@scl.kyoto-u.ac.jp

2023 年のノーベル化学賞が「量子ドットの発見と合成」により M. G. Bawendi 氏、L. E. Brus 氏、A. I. Ekimov 氏に与えられた。高真空装置などの高価な装置を使用しない簡便な方法で作製できるナノ結晶にスポットライトが当てられた。ナノ結晶は基礎的には非常に面白い物質群であり、それを利用して多くの量子現象の研究が行われた。特に、ひとつひとつのナノ結晶を観測・解析する計測技術の進歩により、ナノ結晶の本質的な特性が明らかになった。1980 年代の研究では、ナノ結晶の表面欠陥が光学特性を支配するため、その低減の努力が行われてきたが、1993 年のホットインジェクション法の開発 [1] とその後の技術の進歩により、ほぼ 100% の発光量子収率が実現され、ナノ結晶の応用に期待が集まった。しかし、ナノ結晶の実用応用は限定的であり、長所や短所を整理しその特色を生かしたユニークな応用を検討する必要がある。我々は、ナノ結晶で起きる高効率の非線形光学過程の活用が重要であると考えている [2,3]。講演では、ナノ結晶量子ドット研究の歴史を振りかえり、今後の応用展開への期待を述べる。

- [1] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706-8715 (1993).
- [2] K. Nakagawa, H. Hirori, S. A. Sato, H. Tahara, F. Sekiguchi, G. Yumoto, M. Saruyama, R. Sato, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, *Nature Physics* **18**, 874-878 (2022).
- [3] H. Tahara, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, *Nature Nanotechnology* **19**, 744-750 (2024).

II-VI 族半導体量子ドットの 3 次の非線形光学特性

Third-order optical nonlinearity in II-VI semiconductor quantum dots

阪公大工¹, 甲南大工² °高山 大¹, 中村 昌寛², 渋谷 昌弘¹市田 正夫², 金 大貴¹

Osaka Metropolitan Univ.¹, Konan Univ.²

°Dai Takayama¹, Masahiro Nakamura², Masahiro Shibuta¹, Masao Ichida² and DaeGwi Kim¹

E-mail: sf23507x@st.omu.ac.jp

高度情報化社会において、光通信の高速化・大容量化は重要な課題である。次世代の全光ネットワークの実現には、高速化、大容量化のために、光信号を光のまま処理できる全光スイッチングデバイスが不可欠であり、これらには大きな非線形光学応答を示す材料が必要とされている[1]。半導体量子ドットは、数 nm サイズの領域にキャリアが 3 次元的に閉じ込められることで離散的なエネルギー準位を有し、「人工原子」としての性質を示す[2]。この量子閉じ込め効果により、量子ドットは極めて大きな非線形光学特性を示すことが期待されている[3]。量子ドットの非線形光学特性の増大は、主に振動子強度の増大に起因する。2 準位モデルにおいて、3 次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は振動子強度 μ^2 に比例することが知られている[4]。量子ドットでは、電子と正孔の波動関数が狭い空間に閉じ込められることで重なり積分が増大し、結果として振動子強度が著しく増大する。しかし、量子ドットサイズが非線形光学特性に与える影響については、未だ系統的理解が得られておらず、その物理的な起源の解明は、非線形光学デバイスの応用に向けた重要な課題である[5]。

本研究では、II-VI 族半導体量子ドットの 3 次の非線形光学特性の評価とそのサイズ依存性を系統的に評価するために、水熱合成法で作製したサイズの異なる CdTe、CdSe、CdS 量子ドットの 3 次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を Z-scan 法を用いて測定した。その結果、いずれの量子ドットにおいても 3 次の非線形光学特性の性能指数 $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ は、量子ドットのサイズ増大に伴い、ドットの体積にほぼ比例して増大した。これは、サイズの増大によって振動子強度が増大したことを示唆している。しかし興味深いことに、CdTe では粒径 3.4 nm、CdSe では 1.8 nm を境に $\text{Im } \chi^{(3)}/\alpha$ の値が飽和し、その後減少するという特異な傾向が見られた。この起源を調査するため、CdTe 量子ドットについて、吸収・発光スペクトルおよび発光減衰プロファイルの粒径依存性を詳細に評価したところ、粒径 3.4 nm を超える試料においては、CdS shell が形成され、準 TypeII 型のポテンシャル構造を有する CdTe/CdS 量子ドットが形成されていることが明らかとなった。TypeII 型の core/shell 量子ドットにおいては、電子と正孔が空間的に分離されるため、これらの波動関数の重なりが減少し、振動子強度が低下することがわかっており[6,7]、非線形光学応答の減少をもたらしたと考えられる。講演では、各測定結果を詳細に報告するとともに、量子ドットのポテンシャル構造を調整することにより、非線形光学特性を制御できる可能性について議論する。

[1] Z. Moslemi *et al.*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **120**, 64 (2018).

[2] T. Hanrath, J. Vac. Sci. Technol. A **30**, 030802 (2012).

[3] Ph. Roussignol, D. Ricard, and Chr. Flytzanis, Appl. Phys. B **51**, 437 (1990).

[4] 市田正夫, 松田修介, 金大貴, 第 33 回光物性研究会論文集, IA-9 (2022).

[5] M. Li *et al.*, J. Mater. Chem. C **9**, 6686 (2021).

[6] S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, and M. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **125**, 11466 (2003).

[7] D. Zhao, Z. He, W. H. Chan, and M. M. F. Choi, J. Phys. Chem. C **113**, 1293 (2009).

ホウ素、リン同時ドーピングシリコンナノ結晶によるリチウムイオン電池負極の形成 (II) ：充放電特性のドーピング濃度依存性

Charge-Discharge Properties of Lithium Ion Battery Anodes Made from Boron and Phosphorus Co-doped Silicon Nanocrystals : Doping Concentration Dependence

神戸大院工¹, [○](M2)是方 佑斗¹, 杉本 泰¹, 藤井 稔¹

Kobe Univ.¹, [○]Yuto Korekata¹, Hiroshi Sugimoto¹, Minoru Fujii¹

E-mail: fujii@eedept.kobe-u.ac.jp

シリコンは高い理論容量と低い動作電位を持つことから、グラファイトに代わるリチウムイオン電池の負極材料として注目されている。シリコン系材料の課題である充放電時の体積膨張による構造破壊を防ぐため、一般に 150 nm 程度以下にナノ構造化した粒子が研究対象となっているが、粒径 50 nm 以下の粒子は酸化の影響を受けやすく取り扱いが困難であるため、あまり研究が行われていない。我々のグループは、シリコンナノ結晶にホウ素とリンを高濃度に同時ドーピングし表面を安定化させる方法で、直径 10 nm 以下でも安定した充放電特性を示すシリコンナノ粒子を開発した[1]。我々の結果は、ドーピングによりシリコンナノ結晶表面に形成された高濃度ホウ素、リンドーピングアモルファス層 (図 1(a)の TEM 像[2]参照) が充放電特性の安定性に寄与していることを示唆している。一方、ドーピング濃度と充放電特性の関係は明らかになっていない。そこで本研究では、直径 10nm 程度のシリコンナノ結晶について充放電特性のドーピング濃度依存性を調査した。

ホウ素、リン同時ドーピングシリコンナノ結晶は Si, SiO₂, BP₄ の同時スパッタリングと熱処理により作製した[2]。スパッタリングターゲットの BP₄ の比率のみを変化させることにより、ナノ結晶サイズをほぼ維持した状態でホウ素、リン濃度を大きく変化した。負極電極は同時ドーピングシリコンナノ結晶 (直径 10 nm 程度) のメタノール溶液に導電性カーボンブラック (Super P) とバインダー (ポリアクリル酸) を Si : Super P : ポリアクリル酸 = 8 : 1 : 1 wt% となるように混合し、ニッケル板 (1×2 cm²) 上に滴下する方法で作製した。シリコンナノ結晶負極の質量は 1 mg で、これは膜厚に換算すると約 5 μm になる。対極と参照極には Li 箔を用い、溶媒には炭酸プロピレン、電解質には過塩素酸リチウムを用いてハーフセルで実験を行った。図 1(b)にドーピング濃度が比較的低い場合の充放電曲線を示す。シリコン系負極の特徴である低電位での充放電反応が起きていることがわかる。ドーピング濃度が異なるシリコンナノ結晶により形成される電極について充放電特性測定と充放電前後の構造評価を行い、ドーピング濃度とそれらの関係を明らかにした。

[1] H. Yoshikawa, T. Ueshima, H. Sugimoto, J. Xu, M. Mizuhata, and M. Fujii, *ACS Appl Nano Mater* (2023).

[2] H. Sugimoto, M. Fujii, and K. Imakita, *Nanoscale* **8**, 10956 (2016).

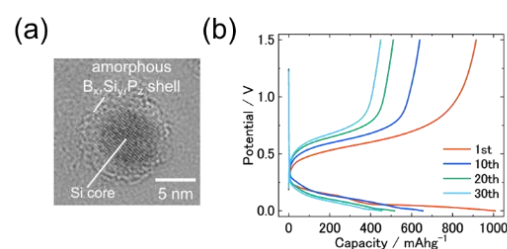


Figure 1. (a) TEM image of boron and phosphorus co-doped Si nanoparticle. (b) Charge/Discharge profiles of boron and phosphorus co-doped Si nanoparticles at the current density of 0.2C.

ホウ素、リン同時ドーブシリコンナノ粒子による全固体リチウムイオン電池負極の形成と特性評価

Charge-Discharge Properties of All-Solid-State Lithium Ion Battery Anode Made from Boron and Phosphorus Co-doped Silicon Nanoparticles

神戸大院工¹, °(M1)田中 匠¹, 是方 佑斗¹, 杉本 泰¹, 藤井 稔¹

Kobe Univ.¹, °Takumi Tanaka¹, Yuto Korekata¹, Hiroshi Sugimoto¹, Minoru Fujii¹

E-mail: fujii@eedept.kobe-u.ac.jp

シリコンはリチウムイオン電池の負極として高い理論容量と低い動作電位を持つため、グラファイトに代わる負極材料として実用化に向けて活発に研究が行われている。一方、シリコンは充放電時の体積膨張により構造が破壊されるという問題があり、これを防ぐためにシリコンをナノ構造化するという手法が取られている。ナノ構造のサイズとしては 50~150 nm の範囲が最も活発に検討されており、50 nm 以下のサイズの粒子からなる電極の研究例は少ない。これは、50 nm 以下の粒子は酸化の影響を受けやすく、塗布等の量産に適した方法による電極の形成が困難であることが一つの原因である。我々のグループは、直径 10 nm 以下のシリコンナノ結晶にホウ素とリンを高濃度に同時ドーピングすることにより、シリコンナノ結晶が高い酸化耐性を有し水やメタノール中で凝集することなく安定に分散して存在することを示してきた。また、ホウ素、リン同時ドーブシリコンナノ結晶コロイド溶液の塗布により作製したリチウムイオン電池負極が安定した充放電特性を示すことを実証した[1]。本研究は、この同時ドーブシリコンナノ結晶負極を全固体電池に適用しその特性を評価するとともに、ドーピング濃度と充放電特性およびその安定性の関係を明らかにする。

電極は、同時ドーブシリコンナノ結晶（直径 10 nm 程度）のメタノール溶液（濃度 ~15 mg/mL）にバインダーとしてポリアクリル酸 ($M_v \sim 450,000$)、導電剤として Super P（平均直径 ~40 nm）を添加したものをニッケル板（直径 10 mm）に滴下した後低温（60 度）で乾燥させる方法で作製した。シリコンナノ結晶、バインダー、導電剤の重量比率は 8 : 1 : 1 で、シリコンナノ結晶の重量を膜厚に換算すると約 3.6 μm である。対極には Li 箔、固体電解質には $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を用いてハーフセルで充放電特性を測定した。図 1 に放電容量のサイクル依存性を示す。初期容量は 1979 mAh/g で、30 サイクルで容量は 80.4 %に低下した。初期容量及びサイクル安定性は、シリコンナノ結晶のサイズとドーピング濃度に依存する。それらの依存性と、充放電前後の構造変化の評価結果を報告する。

[1] H. Yoshikawa, T. Ueshima, H. Sugimoto, J. Xu, M. Mizuhata, and M. Fujii, ACS Appl Nano Mater (2023).

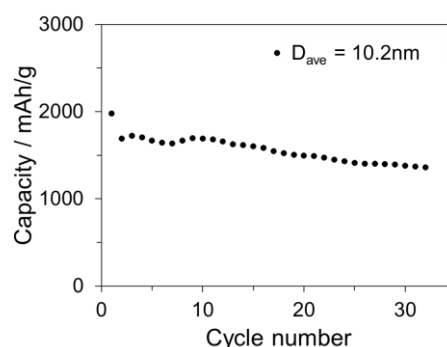


Figure 1 Discharge capacity of boron and phosphorus co-doped SiNP at current density of 0.2C up to 30 cycles.

High-efficiency infra-red shielding and UV blocking by carbon dots assisted Cesium doped tungsten oxide nanoparticles

セシウムドーピング酸化タングステンナノ粒子へのカーボンドットのアシスト効果による高効率な近赤外シールド兼UVシールド機能の創出

○Adrija Das, Barun Kumar Barman, and Tadaaki Nagao*

¹ MANA-National Institute for Materials Science, Tsukuba City, Japan

²Department of Condensed Matter Physics, Hokkaido University, Sapporo, Japan

Email: Das.Adrija@nims.go.jp, NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp

Earth is warming up! Buildings consume 30-40% of its electricity in air-conditioning. Achieving a temperature drop of only 1°C indoors could reduce energy costs by 1-3% for an 8-hour usage. Window coatings that promote near-infrared (NIR)/thermal shielding are thus essential. Harmful UV-A (315-400 nm) radiation reaching the planetary surface is deemed a carcinogen, eliminating which is key for human health and material longevity. Transparent conductive oxide semiconductors like indium tin oxide (ITO) and cesium tungsten oxide (CWO) act as wavelength selective absorbers in the NIR while providing high transparency to visible light due to their wide band gap. But they exhibit reduced efficiency in UV-A (315-400 nm) absorption. Eco-friendly and sustainable Carbon dots (CDs) act as high-performance UV-A absorbers. In this presentation, we propose and develop a new hybrid material composed of CWO nanoparticles and CDs hereby called CWO-CDs for high performance NIR shielding and UV-A blocking properties, schematically shown in Figure 1 (a). Tungsten oxide doped with cesium exhibits high metallicity that generates localized surface plasmon resonance (LSPR) in the NIR region. This leads to a strong absorption edge around 800 nm for maximum solar heat shielding. APTES was added to CWO nanoparticles as a base material to ensure better dispersion, interparticle separation and high adhesion to glass surface generating a uniform, slightly blue tinted, transparent thin film. CDs provide very high UV-A absorption while assisting CWO particle aggregation forming larger particle clusters. This change in size affects the plasma frequency response, leading to enhanced NIR absorption observed in Figure 1(b). Furthermore, tuning the film thicknesses as CWO-CDs film achieved solar blocking efficiencies of 84.8% in the UV-A and 91.2% in the NIR. Varying film thickness, increases porosity that leads to increased absorption in the NIR by virtue of internal scattering amongst particle clusters. We demonstrated the heat shielding effect by an architectural house model. Temperature vs time, as seen in Figure 1 (c), shows temperature lowering as large as 12 °C rendering safer and cooler indoors with high energy savings. Metal oxide semiconductors and eco-friendly carbon dots thus provide very efficient solar heat and UV blocking ideal for energy saving applications as window and skylight coatings.

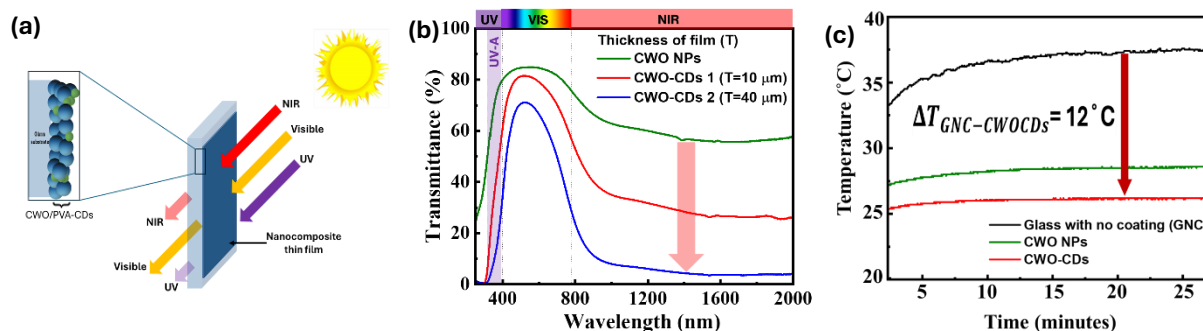


Figure. 1 (a) Schematic showing selective light absorption by CWO-CDs thin film as window/skylight coating (b) UV-Vis-NIR transmittance spectra of CWO NPs vs CWO-CDs (c) Temperature vs time of different films under constant solar exposure

References

- [1] Xu, J.; Raman, A.P..2021. Cell Press. 20, No. 102825.
- [2] Tang,X.; Yang,T.; Yu,D.; Xiong,H.; Zhang,S.. 2024. Environ. Int.,185, No.108535.
- [3] Wang, Y.; Yan, Z.; Zhang, M.; Zhang, Z.; Li, T.; Chen M.; Dong, W.2021. Nanoscale Adv., 3, 3177–3183

ペロブスカイト含有水系インクの開発

Creation of Perovskite-Containing Water-based Ink

山形大院有機¹, 山形大工², 理研 CEMS³, INOEL⁴ ○(M2)影山 凱紀¹, 菊地 守也²,
榎本航之³, 高橋茂樹⁴, 川口正剛¹

¹Yamagata University, Graduate School of Organic Materials Science, ²Yamagata University, Faculty
of Engineering, ³RIKEN CEMS, ⁴Yamagata University, INOEL

○Yoshiki Kageyama¹, Moriya Kikuchi², Kazushi Enomoto³, Shigeki Takahashi⁴,
Seigou Kawaguchi¹

E-mail: t241139m@st.yamagata-u.ac.jp

【緒言】近年、コロイドセシウムハロゲン鉛ペロブスカイトナノ結晶 ($\text{CsPbBr}_3\text{NCs}$) が高い発光量子収率、可変バンドギャップなどの優れた発光特性を有し、結晶表面は長鎖アルキル配位子に覆われ有機溶媒に分散可能であることから基板に塗布するインクとしての利用がなされている。しかし、 $\text{CsPbBr}_3\text{NCs}$ はイオン結晶であり、極性溶媒に触れると容易に消光してしまうため、工業的に取り扱いが容易な水を利用した応用が難しい。本研究では、 $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6\text{NCs}$ が本来弱点とされる水との界面で $\text{CsPbBr}_3\text{NCs}$ へと変換されるユニークな特徴に注目した¹。さらに貧溶媒ミニエマルジョン液中乾燥法²を用いることで、広い水界面を利用した結晶変換と高分子微粒子への包摂を *in-situ* で行い、水中で長期間安定に発光するペロブスカイト含有水系インクの開発を目指した。

【実験・結果・考察】ホットインジェクション法により $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6\text{NCs}$ を合成し、精製することでシクロヘキサン分散液を得た。これにポリスチレン (PSt) とポリ(スチレン-*co*-2-イソシアナトエチルメタクリレート) (P(St-MOI)) を溶解させ油相とした。界面活性剤水溶液を加えた後、超音波処理によってミニエマルジョンを形成した。次に、ロータリーエバポレーターで溶媒であるシクロヘキサンを蒸発させペロブスカイト水分散液を得た。Fig. 1a から、UV ライト下で発光する水分散液を得ることができ、Fig. 1b から $\text{CsPbBr}_3\text{NCs}$ に由来する発光スペクトルが確認された。Fig. 1c の TEM 画像から平均粒径が約 300 nm の高分子微粒子中に $\text{CsPbBr}_3\text{NCs}$ が包摂されていることを確認した。発光は 15 日以上安定であり、高分子カプセル化による安定性への寄与が示唆された。当日は、水中で安定なインクを得るための要因やインクジェットによる応用についても議論する。

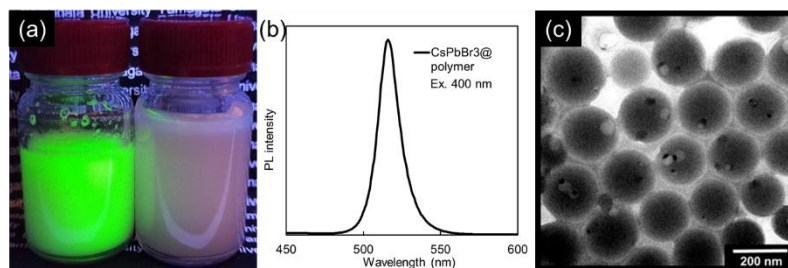


Fig. 1. (a) Optical photo of SDS sample (left) no surfactant sample,
(b) PL spectrum, (c) TEM image of prepared water ink.

【参考文献】 [1] L. Wu *et al.*, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 9, 5799–5804.

[2] Y. Niyom *et al.*, *Macromol. Mater. Eng.* **2021**, *306*, 2100102

平衡状態を利用した CsPbBr₃ PeQD のリガンド交換と特性評価

Ligand exchange and characterization of CsPbBr₃ PeQD utilizing equilibrium states

山形大院有機¹, 理研 CEMS², 山形大工³, ^{○(M2)}金子 紫音¹, 金澤 拓海¹, 榎本航之²,
菊地守也³, 川口正剛¹

¹Grad. Sch. of Organic Materials, Yamagata Univ., ²RIKEN CEMS, ³Faculty of Engineering,
Yamagata Univ.

[○]Shion Kaneko¹, Takumi Kanazawa¹, Moriya Kikuchi², Kazushi Enomoto³,
Seigou Kawaguchi¹

E-mail: t241468m@st.yamagata-u.ac.jp

[諸言] ハロゲン化セシウム鉛ペロブスカイト CsPbBr₃ 量子ドット(PeQD)は光・電子デバイスへの応用が期待されている。結晶表面は長鎖アルキルに被覆されており、有機溶媒に分散可能な状態である。応用には分散液をフィルム化する必要があり、不純物の完全な除去や固体状態での粒子間相互作用が重要となる。特に、PeQD 間距離の近接により電子カップリングが生じ、高い電荷輸送性が発現することが報告された¹。一方、一般的な精製法である貧溶媒沈殿法は PeQD の極性耐性の低さから発光特性の劣化を招く²。そのため本研究では、極性溶媒を使わずに超遠心分離技術を用いて不純物を効果的に除去する方法を導入した。また、PeQD 表面はリガンドが結合と遊離の平行状態であるとされている³。この性質を活かし、超遠心分離による精製とリガンド交換を同時に行う手法の開発を試みた。

[実験・結果・考察]

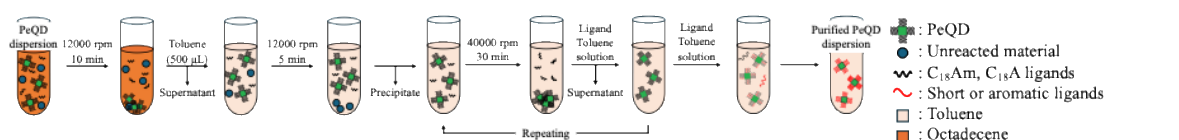


Figure 1. Overview of ultracentrifugation purification.

Figure 1. に示す様に、超遠心分離による精製を繰り返した。5 回の洗浄により高沸点溶媒であるオクタデセンやフリーリガンドが完全に除去されたことを ¹H NMR から確認した。デカンテーション後、合成で使われる C₁₈Am と C₁₈A リガンドを含む溶液での再分散を繰り返すことで、発光特性を維持しながら不純物を除去することが可能である。また、C₁₈Am と C₁₈A リガンドよりも短鎖アルキルリガンドで精製した PeQD は、分散液と比較してフィルム状態において吸収ピークのレッドシフトが観察された。吸収ピークのエネルギーシフトはリガンドの鎖長に対して指数関数的な依存性を示し、共鳴トンネル効果による電子カップリングの形成が示された。さらに芳香族リガンドではより大きなレッドシフトが確認された。ここから、本手法によりリガンドを適切に設定することで電子カップリングを精密に制御できることが示唆された。当日は、精製条件の最適化やリガンドの交換率についても議論する。

[参考文献] 1) Ling *et al.*, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2001906., 2) Li *et al.*, *Adv. Mater.* **2016**, 29, 1603885., 3) Roo *et al.*, *ACS Nano*, **2016**, 10, 2071.,

インドリン誘導体の脱水素反応への応用を目的とした h-BN の低温合成

Low-Temperature Synthesis of Highly Crystalline h-BN for Application in Indoline

Derivatives Dehydrogenation Reactions

神戸大理¹, [○](M1)片岡 璃音¹, 松原 亮介¹, 内野 隆司¹Kobe Univ.¹, [○]Rion Kataoka¹, Ryosuke Matsubara¹, Takashi Uchino¹

E-mail: 252s202s@stu.kobe-u.ac.jp

【序論】六方晶窒化ホウ素 (h-BN) は、水素付加反応[1] や脱水素反応[2]における金属フリー触媒としての応用が期待されている。触媒活性の向上には、比表面積の増大[2]や高い結晶性[3]などが必要である。一般に、高結晶性 h-BN は非酸化雰囲気下において 1600 °C 以上の高温で加熱を行うことで得られるが、結晶成長を伴うためにバルク化が進行し、触媒活性が低減する。そこで、本研究では、結晶性の高い h-BN を比較的低温で合成するための反応条件を探索した。また、得られた試料のインドリン誘導体の脱水素反応における触媒活性を調べた。

【実験】ホウ素源としてホウ酸(H₃BO₃, B)、窒素源としてメラミン(C₃H₆N₆, M)を用いて h-BN を作製した。様々なモル比 r ($r = B/M$) の原料粉末を、乳鉢を用いて混合・攪拌し、混合物を N₂ 雰囲気下で 1000°C まで 4 時間で昇温し、2 時間加熱した。得られた生成物を水で洗浄し、定性ろ紙(粒子保持能 6 μm)とメンブレンフィルター(孔径 50 nm)による 2 段階ろ過によって h-BN 粉末を得た。作製した各試料について、XRD パターンを測定した。さらに、Ar 雰囲気下、150 °C という条件のもとで、作製した試料 30 mg を触媒として用いた *N*-エチルインドリン(Scheme 1, 1)の脱水素反応を行い、脱水素化物(2)の収率をガスクロマトグラフィーによって評価した。

【結果と考察】今回作製した試料と市販の h-BN 粉末の XRD パターンを Fig. 1 に示す。 $r = 2$ の試料では、乱層窒化ホウ素に特有の回折指数 002 と 10 のブロードなピークが $2\theta = 27^\circ$ 及び 42° 付近に観測された。 $2 \leq r \leq 8$ では、原料比 r の増大に伴って回折指数 002 のピークは高角度側にシフトし、ピーク幅は狭くなった。しかし、 $r \geq 15$ ではこのピークの幅は徐々に広がる傾向を示した。回折指数 10 のピークは r の増大と共に低角度、高角度成分に分離した。このことから、ホウ酸が大過剰である条件のもとで h-BN を合成することで、結晶化が進行することが分かった。但し、回折指数 002 のピークは r の変化に対して単調に変化していない。ここから、結晶化の進行に伴い、結晶の粒径や歪みは r に対して複雑に変化していると推察される。Fig. 2 に合成した試料と市販の h-BN 粉末に関する *N*-エチルインドリン脱水素反応の触媒能を示す。 $r = 25$ の試料で最も高い触媒活性を示すことがわかった。

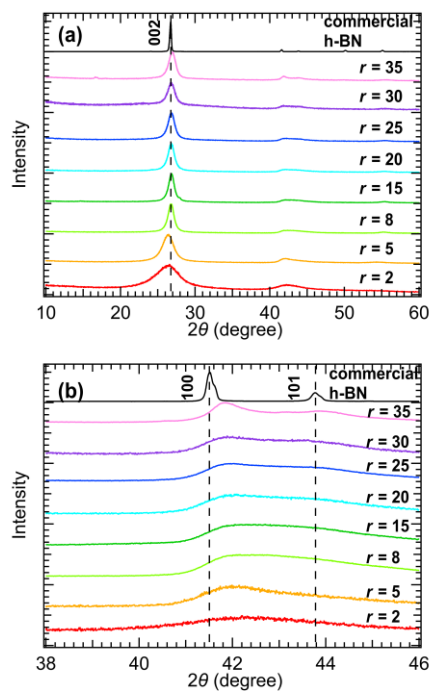
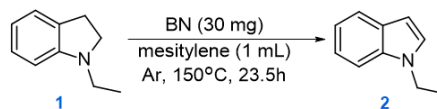
[1] H. Chen, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 10688 (2022).[2] J. T. Grant, *et al.*, *Science* **354**, 1570 (2016).[3] H. Chen, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 10626 (2019).

Fig. 1 XRD patterns of the commercial h-BN powder and the synthesized samples prepared from the raw materials with different ratios $r = B/M$. (a) $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$, (b) $38^\circ < 2\theta < 46^\circ$.



Scheme 1 Dehydrogenation of *N*-methylindoline catalyzed by h-BN.

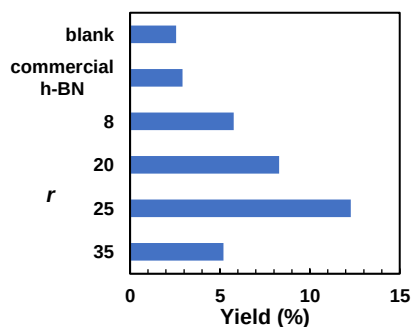


Fig. 2 Catalytic efficiency of the commercial h-BN and the synthesized samples ($r = 8, 20, 25, 35$) for the dehydrogenation of *N*-ethylindoline.

ナノ粒子積層膜の電子の非局在化現象の ITO ナノ粒子への拡張

Extension of the phenomenon of electron delocalization in nanoparticle layered films to ITO NPs

ミネベアアクセスソリューションズ¹, 小山高専² ○松本 渚^{1*}, 加藤 岳仁²

Minebea AccessSolutions Inc.¹, NIT, Oyama College², °Nagisa Matsumoto^{1*}, Takehito Kato²

E-mail: nagisa_matsumoto@minebea-as.com*

1. 背景：

2023 年の秋の学会にて銀ナノ粒子の積層膜において、スピルアウトした波動関数同士が重なり、量子ドット超格子構造におけるミニバンドに似通った状態が生じることで電子の局在状態が解かれて非局在化する現象を報告した。湯川秀樹博士が提唱した同定理論を用いると量子ドットと金属ナノ粒子が『同定』されたことを示唆する。金属ナノ粒子に近い挙動を示すものに ITO ナノ粒子がある。この現象が ITO ナノ粒子にも拡張を確認することで、金属ナノ粒子-導電性金属酸化物ナノ粒子の統一的な物理学の開拓の端緒となることを目指した。

2. 実験と結果：

ITO ナノ粒子は大研化学工業製の DLIT-003(850℃加熱残量 27.6wt%, DLS による粒度分析結果 38nm が主)の原液を 2000rpm でスピンさせたガラス基材に対して 100 μ L 滴下し、100℃-5 分温風乾燥して溶剤を揮発させた。得られたサンプルを Solidspec-3700i で反射透過スペクトルを測定し、2 μ m 付近に出るプラズモンのピークの観測を行った。結果、プラズモン共鳴による特定のピークは出現せず、バルクの ITO のようなスペクトルを示した(Graph.1)。

続いて焼結している可能性も否定できないので FE-SEM(日立ハイテック S-4800)にて 10 万倍で表面観察を実施し、独立状態であるかどうかを調査した。結果、一部塊になっているものの全体としては独立した状態にあることが確認された(Fig.1)。

3. 考察：

第 1 に ITO ナノ粒子積層膜についての先行研究[1]で見られた 2 μ m 付近の双極子モードのプラズモンカップリングに帰属される反射/透過が見られず、プラズモンの消失を確認した。

第 2 にこの膜を FE-SEM にて観察すると一部塊はあるものの基本的には独立状態で積層していることが直接確認された。即ち焼結等によってプラズモンが消失したわけではない。

以上のことから銀で確認された非局在化現象は ITO ナノ粒子にも拡張されることが確認された。量子ドットの量子共鳴のアナロジーと言えるこの非局在化現象が ITO ナノ粒子にまで拡張されたことは、同定理論によるナノ粒子の新地開拓の一例としての意義がある。なお、本件の活用例として先に報告している銀ナノ粒子による金属外観太陽電池において、置換えることで新型の透明太陽電池を実証したのでこれも併せて報告する。

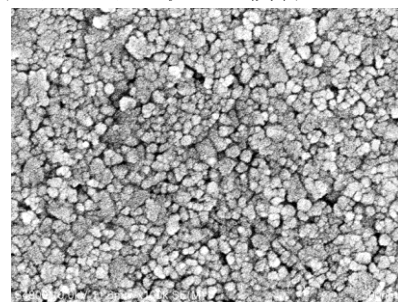
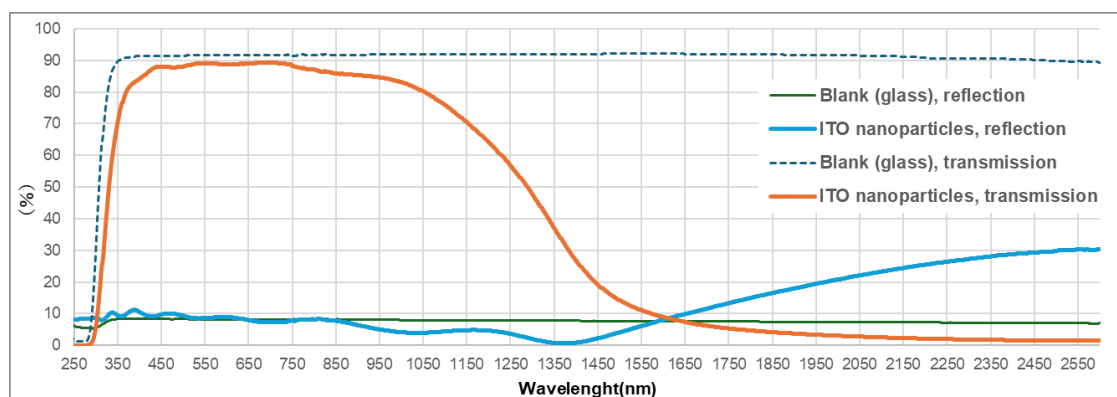


Fig.1 FE-SEM observation (100,000x)



Graph.1 Reflection and transmission spectra of ITO nanoparticle layered film

[1] ACS Applied Materials & Interfaces 2022, 14, 43, 49313-49325 (Surfaces, Interfaces, and Applications)

[10a-N204-1~10] 9.3 Nanoelectronics

[10a-N204-1]

Design of new single-electron reaction-diffusion circuit for generation of plane waves

○Tatsuki Ueno¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Yokohama Nat'l Univ, 2.IMS, Yokohama Nat'l Univ)

[10a-N204-2]

Design of Single-Electron Boltzmann Machine

Using Variations in Device Parameters

○Miho Komuro¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Yokohama Nat'l Univ., 2.IMS, Yokohama Nat'l Univ.)

[10a-N204-3]

Improvements of aggregation circuit for Diffusion Limited Aggregation model on single-electron circuits

○Ryoga Miyakoshi¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Yokohama National Univ., 2.IMS, Yokohama National Univ.)

[10a-N204-4]

Design of new single-electron convolutional neural network circuit

○Shunpei Ishii¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Grad. School Eng. Sci, Yokohama Nat'l Univ., 2.IMS, Yokohama Nat'l Univ.)

[10a-N204-5]

Nanogap fabrication using nano-prestructures by electromigration method during metal deposition

○Shumpei Funada¹, Hisashi Shima², Hiroyuki Akinaga², Hiroshi Suga¹, Yasuhisa Naitoh² (1.Chiba Tech, 2.AIST)

[10a-N204-6]

Local anodization of each titanium microwire on a chip under different conditions

○(M1C)Takeru Hara¹, Soma Furuhashi¹, Yasuo Kimura¹ (1.Tokyo Univ. of Technol.)

[10a-N204-7]

Coherent control of solid-state defect spins via patterned boron-doped diamond circuit

○Eikichi Kimura¹, Masahiro Ohkuma¹, Ryo Matsumoto², Shumpei Ohyama¹, Saki Tsuchiya¹, Harim Lim³, Eunsang Lee³, Yongsoo Lee³, Junghyun Lee³, Yoshihiko Takano², Keigo Arai¹ (1.Science Tokyo, 2.NIMS, 3.KIST)

[10a-N204-8]

Machine Learning Model for Non-destructive Characterization of Embedded Nano-structures in Si MOSFET

○(D)Renxiang Lyu¹, Hyoto Yamaguchi¹, Seiya Kasai¹ (1.RCIQE, Hokkaido Univ.)

[10a-N204-9]

Investigation of synchronous command representation in single-electron information-processing circuits inspired by particle computation

○Soki Mizuno¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Yokohama National Univ., 2.IMS, Yokohama National Univ.)

[10a-N204-10]

Evaluation of computational efficiency and performance of single-electron amoeba circuit for solving Traveling Salesman Problem

○(M1C)Ryo Takemoto¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Grad. School of Eng., YNU, 2.IMS, YNU)

平行波発生・進行を表現する新たな単電子反応拡散回路の設計

Design of new single-electron reaction-diffusion circuit for generation of plane waves

上野 樹¹、大矢剛嗣^{1,2} (1 横国大理工, 2 横国大 IMS)

Tatsuki Ueno¹, Takahide Oya^{1,2}

1 College of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

Email: ueno-tatsuki-dj@ynu.jp

1. 研究背景・目的

近年、ナノテクノロジーの発展により様々なナノデバイスの開発が進んでおり、その一つとして単電子回路が挙げられる。単電子回路は並列動作性や非線形処理、確率動作性といった特徴があるが、これを利用した最適な情報処理手法は未だ確立されていない。そこで本研究では Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応という化学反応に着目し、その挙動を単電子回路の動作と対応づける。BZ 反応は溶液を混合したときに酸化還元反応による色の変化が波のように広がっていく現象であり、反応拡散系で説明できる。BZ 反応の特徴の一つとして、光応答性の溶液に照射する光の量を調整すると反応が平行波のように広がるというものがあり、これを利用して様々な論理ゲートの表現ができることが報告されている^[1, 2]。また、単電子回路では電子トンネルの連続的な発生により電圧変化の伝搬を波の動きとして表現できる^[3]。本研究では BZ 反応を模倣した単電子反応拡散回路における平行波の表現と安定化を目的とする。

2. 研究内容

本研究では、単電子振動子に印加するバイアス電圧を正負交互にして二次元平面上に配置した層を 2 層 (拡散層と抑制層) 用意する。これまでの研究により、それぞれの層で伝搬する電圧変化の波を、キャパシタを介して双方に作用させることによって平行波が表現可能であることを報告している^[4]。一方で、複雑な論理ゲートを構成するにあたっては平行波の表現成功率が不十分であり、回路のサイズも大きいという課題が残されている。そこで今回は抑制層を使わない新たな単電子反応拡散回路を設計し、現状の課題の解決を検討する。

今回設計した単電子反応拡散回路は、1 個の単電子振動子が周りの 4 個の振動子と結合した層 (4 結合層) と 8 個の振動子と結合した層 (8 結合層) を

用意し、それぞれの層をキャパシタを介して結合した構造となっている (Fig. 1)。8 結合層では 1 つの振動子にトリガを加えると、縦横方向に接続された振動子では電子トンネルを誘発する方向に電圧が変化し、斜め方向に接続された振動子では電子トンネルを抑制する方向に電圧が変化することで縦横方向にのみ電圧変化が伝搬する。この特徴を平行波が形を保って直進する挙動と対応付ける。新設計の回路では、8 結合層で伝搬する電圧変化の影響をキャパシタを介して 4 結合層に与えることで、4 結合層で平行波が伝搬するようにした。今回の報告では、以上の回路について動作シミュレーションを行った。詳細は講演にて述べる。

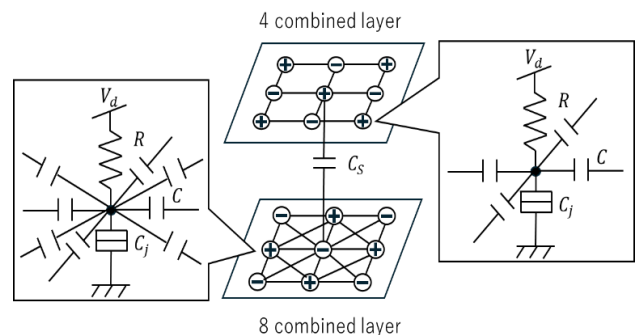


Fig. 1 New single-electron reaction-diffusion circuit.

【参考文献】

- [1] A. Adamatzky, PLoS ONE 11, e0168267, (2016).
- [2] M.-A Tsompanas, et al., Biosystems 206, 10447, (2016).
- [3] T. Oya, et al., Int'l J. Unconv. Comp. 1, 177-194, (2005).
- [4] 田村啓一郎, 他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-D63-2, (2024).

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究 (A)(JP23H00169)の助成を受け実施された。

素子のばらつきを利用するボルツマンマシンの設計

Design of Single-Electron Boltzmann Machine

Using Variations in Device Parameters

小室実穂¹, 大矢剛嗣^{1,2} (1 横国大理工, 2 横国大 IMS)

Miho Komuro¹, Takahide Oya^{1,2}

1 College of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

E-mail: komuro-miho-dh@ynu.jp

【研究背景・目的】

近年ナノテクノロジーの発展により、様々なナノデバイスに関する研究が進められ、その中で単電子回路が開発された。単電子回路には並列計算に優れている等の利点をもつ一方、熱や素子パラメータのばらつきにより動作エラーが生じるという課題がある。本研究ではニューラルネットワークモデルの一つであるボルツマンマシン(BM)に着目する。BMとは、ホップフィールドネットワーク(HN)に確率や温度の概念を導入し、連想記憶への応用を可能にしたモデルである。本研究では、単電子BMについて熱だけではなく素子パラメータのばらつきを利用し動作させることを目的とする。

【研究内容】

単電子回路の基本回路の一つである単電子箱を単位ニューロン回路とすることで、単電子HN回路を作製することが可能である。単電子箱とは、キャパシタとトンネル接合を直列に接続した回路である(Fig. 1)。トリガが入力され、ノード電圧が閾値を超えたときに電子トンネルが発生し、ノード電圧が急激に降下する[1]。これまでの研究で単電子箱を用いたHN回路について、熱雑音を利用することでBMとして動作可能であることを報告している[2]。本研究では、先行研究で用いた回路を利用し、熱雑音ではなく、素子パラメータが設計値からばらついた値に設定し、それにより生じる動作エラーを活用する新しい単電子BMを設計する。ここでは、準備検証として単電子箱のキャパシタの値を設計値とは異なる値に設定した場合のシミュレーションをはじめに

行った(Fig. 2)。結果として、パラメータがばらついていても、バイアス電圧の制御により所望の動作に近づけられることを確認した。この特徴を利用すると、素子のばらつきとバイアス電圧の制御で、熱を利用するBMと同様のことができると期待される。つまり、温度の制御ではなく、バイアス電圧の制御により動作する連想記憶回路が実現可能になるといえる。詳細は講演にて述べる。

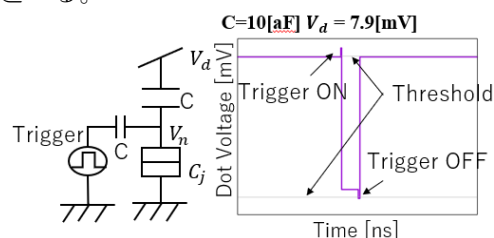


Fig. 1. Structure and characteristic of single-electron box.

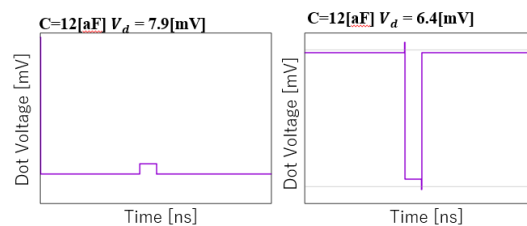


Fig. 2. Simulation result.

【参考文献】

- [1] T. Oya. et al., Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 2, pp. 333-342, 2002.
- [2] 高野 他, 第 62 回 応用物理学会春季学術講演会, 14a-A20-4, 2015.

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究(A)(JP23H00169)の助成を受け実施された。

単電子拡散律速凝集モデルのための凝集回路の改良

Improvements of aggregation circuit for Diffusion Limited Aggregation model on single-electron circuits

○宮越遼河¹、大矢剛嗣^{1,2} (1 横国大院理工, 2 横国大 IMS)

○Ryoga Miyakoshi¹, Takahide Oya^{1,2}

1 Grad. School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

Email: miyakoshi-ryoga-wg@ynu.jp

【はじめに】

ナノテクノロジーの発展に伴い、様々な種類のナノデバイスの研究が進んでいる。単電子回路はその一つであり、トンネル効果を利用した、電子一個単位の制御を行うことができる。確率動作性や並列動作性という特徴を持つが、これを用いた最適な情報処理手法は確立されていない。

一方で、ブラウン運動する多数の粒子が、核となる凝集体に付着することを繰り返し、樹状構造のような集合体を形成する拡散律速凝集という現象が、自然界の様々な所で見られる。この現象のプロセスは、汚泥吸着シミュレーション^[1]などでも用いられるが、各粒子に対して、拡散の遅いブラウン運動シミュレーションを行うため、膨大な計算量が必要となる課題がある。

本研究では、単電子回路の確率動作性と並列動作性を活かし、計算効率の良い拡散律速凝集シミュレーション回路を構築することで、単電子回路の新たな情報処理手法の一つとして確立させる。

【研究内容】

拡散律速凝集は各粒子の「ブラウン運動」と「凝集」の二つの要素から構成される。本講演では後者に焦点を当て、前回講演^[2]での設計に改良を加えた凝集回路について報告する。今回は、単電子振動子(Fig. 1-(a))と単電子メモリ(Fig. 1-(b))を用いて凝集回路を設計した。単電子メモリは、電子トンネル発生前後の状態を保持できることから、「粒子の移動先が凝集体の隣接座標であるか」の判別を行うための素子として使用する。前回設計の回路では、この判別に閾値変動振動子(Fig. 1-(c))を用いていたが、この素子にはバイアス電圧とは逆方向の大きな電圧伝搬を加える必要があり、そのための追加構造による動作の不安定化が見られていた。今回は閾値変動振動子ではなく単電子メモリを用いることで、回路の簡易化だけでなく、動作安

定性の大幅な改善も実現できた。

回路挙動やシミュレーション結果、さらには以前設計したブラウン運動回路^[3]と接続したモデルの性能評価などについては講演にて述べる。

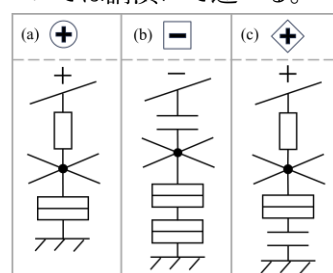


Fig. 1. Single-electron circuits.

(a) oscillator, (b) memory, (c) threshold variable oscillator.

“+” and “-” in circle indicates polarity of bias voltage.

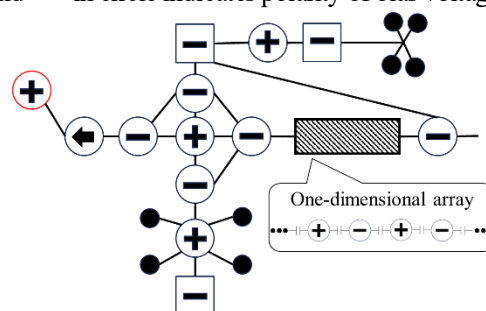


Fig. 2. Modified single-electron aggregation circuits.

“X” in the circuits indicates to connected to the circuit of the adjacent the top, bottom, left, and right coordinates.

【参考文献】

- [1] X. Guo, J.L. Wang, Journal of Molecular Liquids, 324, 114692, (2021).
- [2] 宮越遼河, 他, 第72回応用物理学会春季学術講演会, 16a-K307-1, (2025).
- [3] 宮越遼河, 他, 第85回応物学会秋季学術講演会, 19a-D63-3, (2024).

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究(A)(JP23H00169)の助成を受け実施された。

単電子回路による畳み込みニューラルネットワーク回路

Design of new single-electron convolutional neural network circuit

○石井 峻平¹, 大矢 剛嗣^{1,2} (1 横国大院理工、2 横国大 IMS)

○S. Ishii¹, T. Oya^{1,2} (1 Grad School Eng. Sci, Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.)

Email: ishii-shunpei-ph@ynu.jp

【研究背景・目的】

近年、新たな情報処理手法としてナノデバイスの研究がなされている。その1つとして単電子回路が注目されている。単電子回路は量子効果を利用することで、電子を1個単位で制御することが可能であり、確率動作性や並列処理に優れているといった特徴を持つ。そのため、ノイマン型コンピュータが苦手とするタイプの情報処理を実行可能なデバイスとして期待されている。しかし、熱雑音の影響を受けやすいという課題がある。本研究では、単電子回路の弱点とされる熱雑音を積極的に利用する回路を開拓する。今回は特に、畳み込みニューラルネットワークに着目し、その動作に熱雑音を利用する回路の構成を目指す。

過去の報告では、熱雑音による確率動作を利用して、グレースケールの画像出力を実現した^[1]。しかし、あくまで画像出力のみであり、学習機能については未検討だった。今回は学習機能を実装した単電子畳み込みニューラルネットワーク回路の設計を目的とする。

【研究内容】

本研究では、上述の通り学習機能と熱雑音利用能力を実装した単電子畳み込みニューラルネットワーク回路の設計検討を行う。動作確認として、設計回路を用いて数字認識を行う。

設計回路では、ニューラルネットワークのニューロンを単電子振動子と対応付ける。単電子振動子とはバイアス電圧 V_d 、抵抗、トンネル接合を直列に接続した素子であり、バイアス電圧を正負交互になるように接続することで、電子トンネルの発生に伴う電圧の変化が伝搬する^[2]。なお、Fig. 1 は単電子振動子のバイアス電圧を閾値電圧以上に設定した興奮モードと呼ばれる状態であり、図が示すように自励振動のような挙動を取る。このような挙動を取るため、設計回路では入力に対応する単電子振動子によって発生した信号が回路を通して、出力に対応する単電子振動子まで伝わり、入力に応じて出力振動子の信号発生頻度に差が生まれる。この出力振動子の信号発生頻度を比較することで、解の判別を行う。なお、入力振動子はバイ

アス電圧を調整することにより信号の発生頻度の制御を行う。設計回路のイメージ図を Fig. 2 に示す。このように、単電子振動子を多層構造となるように接続することで単電子畳み込みニューラルネットワーク回路を構成する。今回、学習機能は重みの調整として、部分的に伝達信号をカットし、頻度の制御をする挙動をする回路を単電子振動子間の部分に組み込むことにより実現した。動作確認には MNIST データセットを用いた。詳細は講演にて述べる。

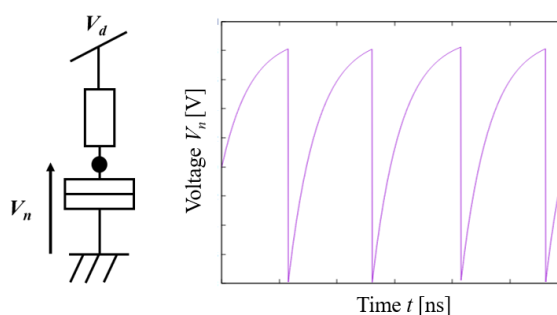


Fig. 1. Circuit structure and sample operation of single-electron oscillator.

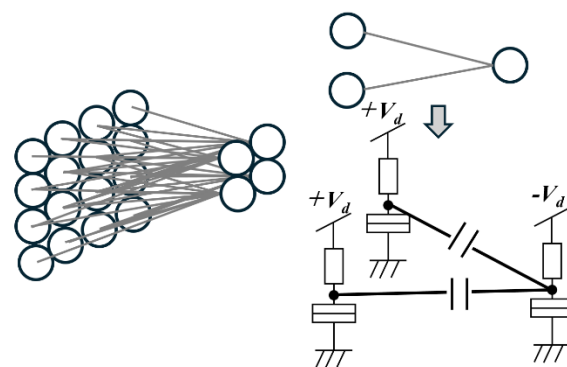


Fig2. Designed circuit.

【参考文献】

- [1] 片山 他, 第 63 回応物春季講演会, 21a-S323-2, (2016).
- [2] Oya et al, Journal of Unconventional Computing, vol.1, pp. 177-194, (2005).

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究 (A)(JP23H00169)の助成を受け実施された。

微細母構造を用いた 蒸着時エレクトロマイグレーション法によるナノギャップ形成 Nanogap fabrication using nano-prestructures by electromigration method during metal deposition

千葉工大¹, 産総研² ○(M1)船田 惇平¹, 島 久², 秋永 広幸², 菅 洋志¹, 内藤 泰久²,

Chiba Tech¹, AIST², °S. Funada¹, H. Shima², H. Akinaga², H. Suga¹, and Y. Naitoh²

E-mail: ys-naitou@aist.go.jp

【背景・目的】ナノギャップ電極は、ナノスケールの空間を金属電極で挟んだ単純な構造を持ち、印加電圧によって電極間の距離を制御し抵抗値を可逆的に変化させることが可能である^[1]。この現象を応用し、我々は金属蒸着時に電圧を印加することで、sub1 nm のナノギャップ電極を並列形成でき、かつそのトンネル抵抗を任意に制御できる蒸着時エレクトロマイグレーション法(以下 EVEM 法)を実現した^[2]。しかし、Fig.1(a)上図のように、形成時に熱の影響と思われる過剰電流と広い範囲の破断構造を示すため、周辺構造への影響が懸念される。本研究では、Au 中の電子の平均自由行程(約 40 nm)以下の間隙を持つ母構造を傾斜蒸着法で形成し(Fig.1(a)下図)、EVEM 法のプロセスにおける過剰電流と熱の発生を抑制を目指した。

【実験方法】Fig.1(b)に傾斜蒸着法と EVEM 法を組み合わせたナノギャップ電極素子の作製方法の概略図を示す。本研究では、フォトリソグラフィ装置を用いた 3 回の光露光によるパターンニングと、電子線蒸着装置による金属蒸着を組み合わせ素子を作製した。SiO₂の絶縁膜を備えたシリコン基板上に、推定幅 40 nm の母構造となるナノギャップを形成した(Fig.1(b)の 1st Metal および 2nd Metal)。次に形成した母構造に対し、Au を 20 nm、基板に対して垂直な角度で蒸着しながら 10 V の電圧を印加する EVEM 法を実施した(3rd Metal)。このプロセスにおける電圧の印加と、電流の経時変化の測定は半導体パラメータ装置を用いて行った。作製した素子の電気特性を真空プローブステーションで測定し、形状観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した。

【結果・結論】Fig.1(c)に作製した素子の SEM 像と、拡大した SEM 像を示す。SEM 像より、プロセスの影響による構造変化がナノギャップ部で抑制されたことが確認された。本研究によって、蒸着箇所を狭めることで、プロセス時の電流の影響が局所時になり、発生する熱とプロセス中の過剰電流の抑制が可能であることが示唆された。プロセス電流の大幅な軽減も達成しており、ナノギャップ電極をより広い範囲で並列に形成できる可能性も示しており、本手法が有効であることを明らかにした。

【参考文献】

[1]Y. Naitoh, et al., Nanotechnology 17, 5669 (2006) . [2]Y. Naitoh, et al., ACS Applied Materials & Interface 5, 12869 (2013).[3]Y. Naitoh, et al., RSC Advances 84, 53503 (2017).

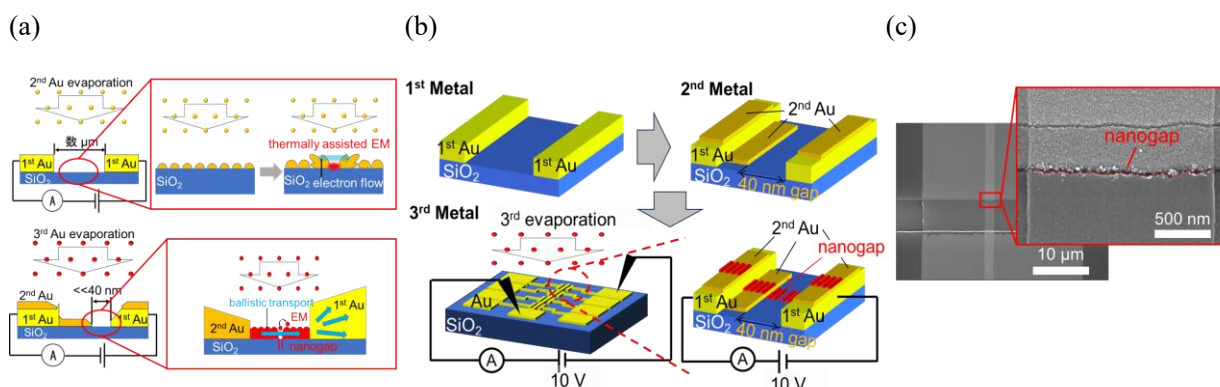


Fig.1(a) Schematic diagram of nanogap formation in the EVEM process in the previous (upper) and this study (lower). (b) Schematic diagram of fabrication procedures. (c) SEM images of the fabricated nanogap electrodes.

同一基板上の Ti マイクロワイヤの異なる条件での局所陽極酸化

Local anodization of each titanium microwire on a chip
under different conditions

東京工科大工 ○(M1C)原 豪琉, (M1C)降幡 颯真, 木村 康男

Tokyo University of Technology, ○(M1C)Takeru Hara, (M1C)Soma Furuhashi, and Yasuo Kimura

E-mail: kimurayso@stf.teu.ac.jp

【はじめに】チタン(Ti)を陽極酸化することによって垂直に配列した均一なナノホールアレイ構造を有する酸化チタンナノチューブ(TNT)膜が自己組織的に形成することが知られている[1]。陽極酸化は半導体微細加工技術の基本であるフォトリソグラフィと互換性があり、局所陽極酸化技術によって数 μm サイズの TNT マイクロガスセンサの構築が可能である[2, 3]。様々な特性を有するマイクロガスセンサを集積化する技術は“におい”センサ形成技術の基盤技術の 1 つになると考えられる。センサ部の特性制御をフォトリソグラフィに依存することは現実的ではない。そこで、本研究では陽極酸化が電気化学的手法であることを積極的に利用して同一基板上にある Ti マイクロワイヤを作用極として別々に選択し、異なった条件で Ti マイクロワイヤの陽極酸化を試みた。その結果、同一基板上に径の異なる TNT 膜を μm スケールで形成することに成功した。

【実験と結果】Figure 1 に示すように無アルカリガラス基板上に厚さ 200 nm、幅約 3 μm の Ti マイクロワイヤを対極となる幅 100 μm の Ti ワイヤ間に形成し、陽極酸化領域となる 3 μm の領域及び対極を残して SiO_2 保護膜で覆った。2 つの Ti マイクロワイヤに 40 V、20 V 順で別々に電圧を印加した。電解液として、エチレングリコールを溶媒としたフッ化アンモニウム 0.3 M、純水 (DI) 5 vol.% 溶液を用いた。Figure 2 に同一基板上において 40 V、20 V の順に別々に陽極酸化した Ti マイクロワイヤの電子顕微鏡像を示す。径の異なるミクロンサイズの TNT 膜が形成できていることがわかる。この結果は、局所陽極酸化技術を用いて異なる構造の TNT 膜を同一基板上に形成できることを示しており、特性が制御されたマイクロガスセンサを集積化できることを示唆している。

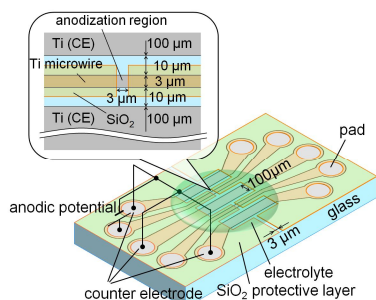


Figure 1: Schematics of Ti microwires between counter electrodes on an alkali-free glass substrate.

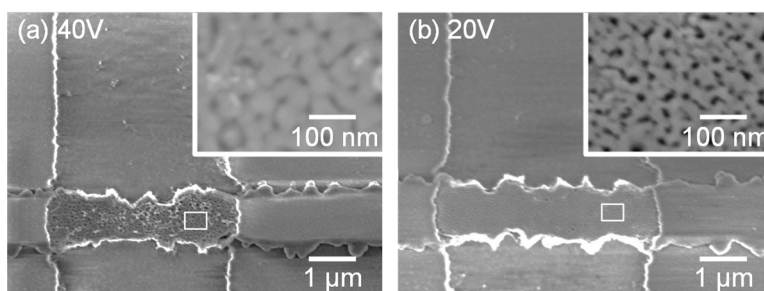


Figure 2: SEM images of micron-scaled TNT films locally anodized at (a) 40 V, followed by (b) 20 V on a chip, respectively.

参考文献

1. J.M. Macák *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition* **44** (2005) 2100–2102.
2. Kazuki Iwata *et al.*, *Sensors and Actuators: B. Chemical* **361** (2022) 131732.
3. Yasuo Kimura *et al.*, *Sensors and Actuators B: Chemical*. **177** (2013) 1156–1160.

ホウ素添加ダイヤモンド回路による固体量子スピンのコヒーレント制御

Coherent control of solid-state defect spins via patterned boron-doped diamond circuit

科学大工¹, 物材機構², 韓国科学技術研究院³ ○木村 詠吉¹, 大隈 理央¹, 松本 凌²,

大山 隼平¹, 土屋 沙輝¹, Lim Harim³, Lee Eunsang³, Lee Yongsoo³,

Lee Junghyun³, 高野 義彦², 荒井 慧悟¹

Science Tokyo¹, NIMS², KIST², °Eikichi Kimura¹, Masahiro Ohkuma¹, Ryo Matsumoto²,

Shumpei Ohyama¹, Saki Tsuchiya¹, Harim Lim³, Eunsgane Lee³, Yongsoo Lee³,

Junghyun Lee³, Yoshihiko Takano², Keigo Arai¹

E-mail: kimura.e.ec41@m.isct.ac.jp

ダイヤモンドは様々な不純物を添加することで、その電子、熱、光学的特性を変化させることができる。ホウ素添加ダイヤモンド (Boron-doped diamond: BDD) は、不純物濃度が低い領域では p 型半導体となり、高濃度では金属的な電気特性を示し、低温では超伝導状態にもなり得る[1-4]。

ダイヤモンド中の原子欠陥である窒素—空孔欠陥中心 (NV センター) は、様々な利点を持つ量子系である。特に環境耐性は抜群で、超高真空から 130 GPa[5-7]に及ぶ圧力範囲や、0.35 K から 1400 K[8-11]にわたる温度範囲でコヒーレントに制御できる。NV センターのコヒーレント制御用のマイクロ波磁場は、金や銅などの金属の電気回路を使って印加することが通常である。しかし、金属回路は傷や腐食などの脆弱性を持つため、NV センターの環境耐性を十分に活かせない。マイクロ波印加回路として BDD を用いることで、耐久性の向上やデバイスの簡素化が可能になる。

本発表[12]では、オメガ型の BDD 薄膜を交流磁場の発生源として用い、ダイヤモンド中のアンサンプル NV センターをコヒーレントに操作したことを報告する。その成果として、(i) BDD 薄膜のインピーダンスが 3 GHz までの周波数範囲では集中定数回路のモデルによって記述できること、(ii) 高濃度のホウ素を含む金属状態の BDD は、従来の金属線に匹敵する強度のマイクロ波磁場を生成できること、(iii) 生成された磁場の強度は中心から 25 μm の範囲で 3%以内の均一性を示すことを発見した。当日は、上述の測定結果に加えて、アンテナの発熱特性についての実験結果も発表する。

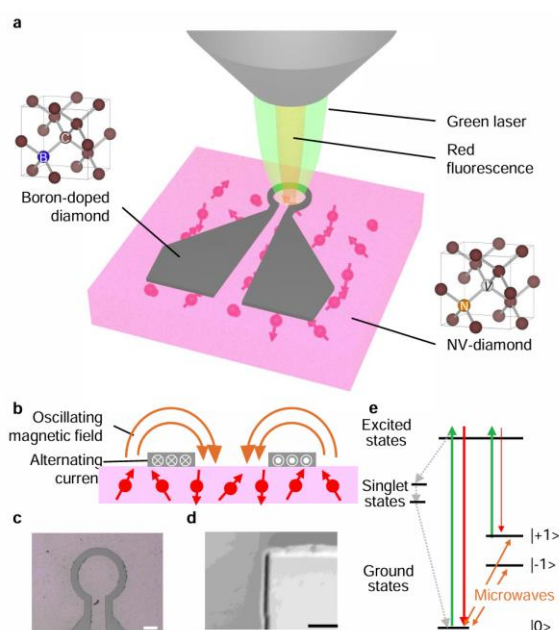


図 1 (a) BDD-NV 系の概観。(b) BDD-NV 系の側面図。

(c) BDD 回路の光学画像。目盛りは 50 μm 。(d)

BDD 薄膜の端の走査型電子顕微鏡画像。(e) NV

センターのエネルギー準位図。

[1] E. A. Ekimov et al., Nature, **428**, 542 (2004), [2] Y. Takano et al., APL, **85**, 2851 (2004), [3] T. Yokoya et al., Nature, **438**, 647 (2005), [4] Y. Takano et al., J.Phys.: Condens. Matter, **21**, 253201 (2009), [5] E. Schaefer-Nolte et al., Rev. of Sci. Inst., **85**, 013701 (2014), [6] P. Bhattacharyya et al., Nature, **627**, 73 (2024), [7] M. Wang et al., Nat. Comm. **15**, 8843 (2024), [8] P. J. Scheidegger et al., APL, **120**, 224001 (2022), [9] G.-Q. Liu et al., Nat. Comm., **10**, 1344 (2019), [10] K. Kubota et al., Diam. Relat. Mater., **135**, 109853 (2023), [11] J.-W. Fan et al., Nano Lett., **24**, 14806 (2024), [12] M. Ohkuma et al., arXiv:2412.15586

Si MOSFET 埋込ナノ構造の非破壊評価のための機械学習モデルの検討

Machine Learning Model for Non-destructive Characterization of
Embedded Nano-structures in Si MOSFET

北大 量集センター・大学院情報科学, 呂任翔, 山口彪斗, 葛西誠也

RCIQE and IST, Hokkaido Univ., [○]R. Lyu, H. Yamaguchi, and S. Kasai

E-mail: renxiang.lyu.j8@elms.hokudai.ac.jp

はじめに：ランダムナノ構造を識別子とするナノ人工物メトリクス[1]の実用化に不可欠であるナノ構造識別子の簡便な識別法として、我々は Si MOSFET にナノ構造を埋め込み、その電気的特性から構造情報を取得する手法を検討してきた[2]。現状、デバイスシミュレーションでは明確な特性変化が得られるが、試作素子では再現できないことが課題である[2]。原因として試作プロセスの非理想的要因によるナノ構造形状の変化が考えられるが、実験的に素子断面を観察し電気特性と対応付けるのは容易でない。そこで本研究では、機械学習を利用することで非破壊的に埋め込みナノ構造形状を推定する方法、および適切な機械学習モデルについて検討した。

方法：ナノ構造を埋め込んだ Si MOSFET のドレイン電流-電圧 ($I_{DS}-V_{DS}$) 特性を入力とし埋込みナノ構造の形状・位置を推定する機械学習フレームワークを構築した。設定した凸構造座標を教師データとし、通常のリカレントニューラルネットワーク (RNN) と Liquid State Machine (LSM) 型のリザーバー計算による 2 つのモデルについて推定精度を比較した。40 件のシミュレーションデータを用い、座標点数 20 で表現された凸形状を推論するよう学習を行った。両モデルのパラメータは最適化フレームワーク (Optuna) を用いて自動調整した。概念実証として素子構造は 2 次元に限定し、デバイスシミュレーションで設定した構造との比較により推定精度を評価した。

結果と考察：シミュレーションした素子構造と得られた $I_{DS}-V_{DS}$ 特性を Fig. 1 に示す。埋め込んだ単一ナノ凸構造は幅 $D=100$ nm、高さ $H=50$ nm である。ゲート酸化膜は 10 nm、凸構造の位置はドレイン端から 100 nm である。ナノ構造埋込みにより $I_{DS}-V_{DS}$ 特性が顕著に変化する。試作におけるエッチングとゲート酸化の非等方性を想定し、断面が台形状の凸構造とした場合について機械学習モデルによって推定された構造を Fig. 2 に示す。RNN、LSM とともに凸構造の高さと位置を正確に推定出来たが、RNN モデルでは両端に大きな誤差が見られており、LSM の方が望ましい結果が得られた。今後両モデルの推定結果の違いについて解析する。

本研究の一部は地方大学・地域産業創生交付金事業の支援を受けて行われた。

[1] T. Matsumoto *et al.*, Sci. Rep. **4**, 6142 (2014).

[2] T. Mitsuya *et al.*, JJAP **63** 03SP60 (2024).

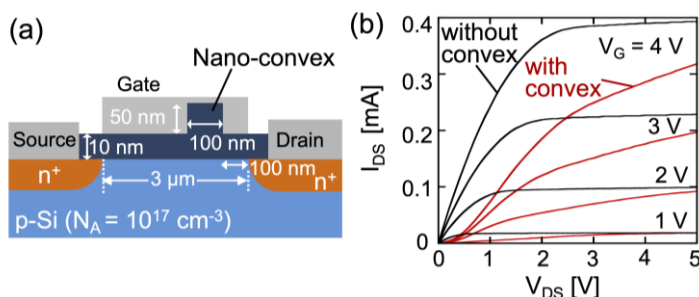


Fig. 1 (a) Simulated nano-convex-embedded Si MOSFET structure and (b) obtained $I_{DS}-V_{DS}$ curves. Conventional planar device characteristics are also shown for comparison.

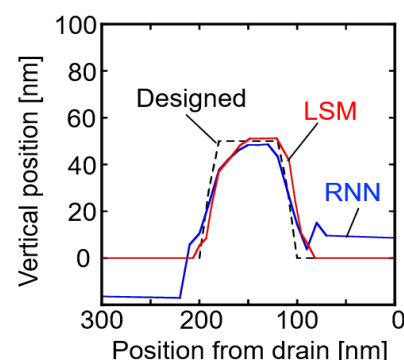


Fig. 2 Comparison of nano-convex profiles; designed, and inferred shapes using RNN and LSM.

Particle Computation に学ぶ単電子情報処理回路における 同期命令表現の検討

Investigation of synchronous command representation in single-electron information-processing
circuits inspired by particle computation

○水野 創樹¹、大矢 剛嗣^{1,2}

1 横国大院理工, 2 横国大 IMS

○Soki Mizuno¹, Takahide Oya^{1,2}

1 Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

Email: mizuno-soki-gb@ynu.jp

1. 研究背景・目的

近年、情報化社会の進展に伴い、非ノイマン型の情報処理デバイスが求められている。その中の一つとして、単電子デバイスが注目されている。単電子デバイスは、電子を一個単位で制御することができ、並列処理、非線形動作といった優れた特徴を有している。しかし、単電子回路の最適な情報処理は確立されていない。そのため、本研究では粒子と障害物を用いて情報処理を行う Particle Computation^[1](PC)に着目した。PC では、格子状のマスに粒子と障害物を配置する。配置された粒子に対して“Go Up”(u), “Go Right”(r), “Go Down”(d), “Go Left”(l)という粒子を指定した方向に移動させる命令を与える。粒子の移動中、障害物や静止している粒子に衝突した際は、そのマスで静止する。各命令は全粒子が静止するまで実行される。命令を繰り返すことで情報処理が進行し、全ての命令セットを実行した後、最終的な粒子の配置が情報処理の結果となる。PC では、複雑な論理ゲートの実現が報告されており、さらに様々な応用が期待できる情報処理手法である。本研究では、単電子回路の優れた特徴を生かし、PCを利用した単電子情報処理デバイスの構築を目的とする。

2. 研究内容

前回は二粒子で命令セットが<d, l, u, r, d>であり、多重トンネル型振動子を用いた単電子PC回路について報告した^[2]。今回は、粒子に命令を与えるタイミングを同期させる構造を考案したので報告する。

単電子PC回路では、粒子を命令方向に移動させる命令方向回路と粒子の静止した位置を記録する衝突判定回路を命令ごとにそれぞれ用意することによって情報処理を実行する。前回の報告では、粒子ごとの速度差が生まれることによって想定通りに動作する確率が低いこ

とが課題であった。そこで、多重トンネル型振動子を利用し速度差を小さくすることを試みた。今回の報告では、さらに命令の同期をとり、動作精度を向上させるため、衝突判定回路に周期的なパルス入力を与えることで次の命令方向回路へと伝搬するタイミングを揃える構成をとる。衝突判定回路全体にパルス入力を与えるが、命令方向回路から電子トンネルによる電圧変化が伝搬した振動子のみがパルスによる入力で電子トンネルが発生するように設定する。このようにすることで、パルス入力のタイミングで次の命令方向に移行することができる。

今回の報告では、同期命令を行う単電子PC回路(Fig. 1)を設計し、動作確認をシミュレーション上により行った。詳細は講演にて述べる。

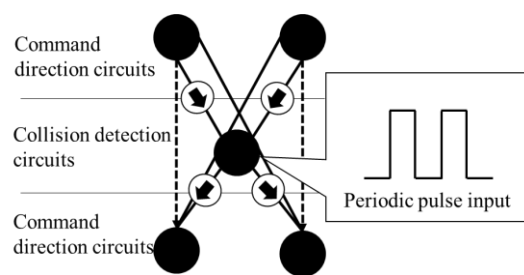


Fig. 1 single-electron PC circuits using periodic pulse input.

【参考文献】

- [1] Becker, A.T., et al., Particle computation: complexity, algorithms, and logic., *Nat Comput* vol.18, pp.181-201, (2019).
- [2] 水野 他, “Particle Computation に学ぶ単電子論理ゲートの課題とその改善策,” 第72回応用物理学会春季学術講演会, 16a-K307-10 (2025).

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究(A)(JP23H00169)の助成を受け実施された。

巡回セールスマン問題を解く単電子粘菌回路の計算効率と性能評価

Evaluation of computational efficiency and performance of single-electron amoeba circuit for solving Traveling Salesman Problem

○竹本 椋¹, 大矢 剛嗣^{1,2} 1 横国大院理工, 2 横国大 IMS

○Ryo Takemoto¹, Takahide Oya^{1,2}

1 Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

Email: takemoto-ryo-hn@ynu.jp

【研究背景・目的】

近年広く普及しているノイマン型コンピュータは、最適化問題等の非線形な情報処理を苦手としている。そこで、本研究ではそのような処理を行う新たな回路として単電子回路に着目した。

単電子回路は、量子効果を利用し電子を一個単位で制御することが可能であり、並列処理等の利点を有する。しかし、未だ最適な情報処理手法が確立されていないという課題もある。

そこで、自然界の生物である粘菌が情報処理的な挙動を取ることに着目した。粘菌は餌を求めて自らの体を外部に広げる一方、光刺激を受けるとそれを避けるよう体を縮めるといった挙動を取る。これらを利用し、巡回セールスマン問題の最適解が導出できることが報告されている^[1]。

本研究では、粘菌による巡回セールスマン問題の求解における一連の流れを単電子回路上で表現し、巡回セールスマン問題の最適解を導出する新たな情報処理回路の実現を目的とする。

【研究内容】

単電子回路による解の導出にあたり、単電子振動子を二次元的に配列した櫛形の回路(Fig. 1)を用いる。回路の左端から周期的に電子トンネルが発生し、右側の各レーンへと波のように連鎖して伝わる挙動を示すが、経路の幅が狭いほど波が伝播しにくくなるという特徴がある。各レーンは都市(アルファベット)とその訪問順(数字)に対応しており、バイアス電圧を逐次的に変化させることで経路幅を調整し、各レーンに波が伝搬した回数から解を決定する。バイアス電圧の調整には、都市間のコスト等をパラメータとしたホップフィールド型ニューラルネットワークに基づく計算式を適用している。

前回の報告^[2]では、先行研究^[3]において、「最初の都市に戻る」巡回路が正しく導出できていなかったという課題を、パラメータの変更により解決した。また、電子トンネルの確立動作性を用いて、乱数の作成という外部計算を削減した。その結果、12都市の巡回セールスマン問題に対して良好な解

が得られたが、性能および導出時間の両面で、さらなる改良の余地があった。

本提案回路の並列性を活用して解導出を高速化するには、外部に依存する計算処理をさらに削減する必要がある。そこで、各レーン間に設定される結合荷重 W について、従来0としていた部分は、結合が存在しないものと見なし、計算から除外した。これによって、全体の計算量が一段階低減され、処理効率の向上につながった。

さらに、結合荷重 W で、都市間のコストにかかる係数である ν が、解の性能および解導出の安定性に大きく影響することが分かり、このパラメータを動的に調整することで、解性能の向上につながる見通しが立った。詳細は講演にて述べる。

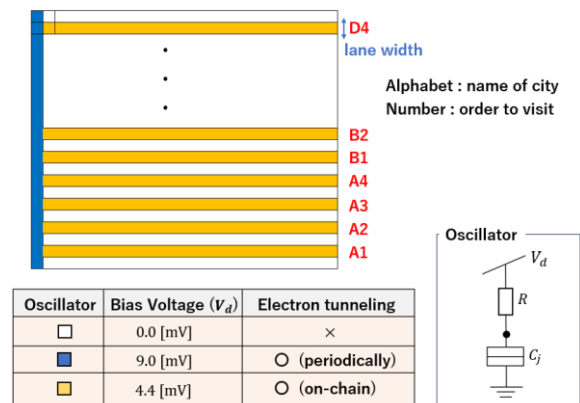


Fig. 1 Design of comb-shaped circuit

【参考文献】

- [1] Liping Zhu et al., Royal Society Open Science, vol. 5, pp. 1-13, (2018).
- [2] 松岡拓哉, 他, 第 82 回応物学会春季学術講演会, 13a-N403-6, (2021).
- [3] 竹本椋, 他, 第 72 回応物学会春季学術講演会, 16a-K307-2, (2025).

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究 (A)(JP23H00169)の助成を受け実施された。

[10a-N201-1~11] 9.4 Thermoelectric conversion

[10a-N201-1]

Epitaxial growth of thick CaSi_2 film/Si and its thermoelectric properties

○(D)Takashi Yoshizaki¹, Mikio Kojima¹, Tsukasa Terada¹, Takafumi Ishibe^{1,2}, Yoshiaki Nakamura^{1,2} (1.The Univ. of Osaka, 2.OTRI Osaka Univ.)

[10a-N201-2]

Thermoelectric power factor of selectively oxygen vacancy-introduced epitaxial SnO_2 film/r- Al_2O_3 with low thermal conductivity

○Takafumi Ishibe^{1,2}, Tsukasa Terada¹, Nobuyasu Naruse³, Yutaka Mera³, Yuichiro Yamashita⁴, Eiichi Kobayashi⁵, Yoshiaki Nakamura^{1,2} (1.Eng. Sci, The Univ. Osaka, 2.OTRI, 3.Shiga Univ. Medical Science, 4.AIST, 5.SAGA-LS)

[10a-N201-3]

Fabrication of oxide-based (p × n)-type multilayered materials using LaCoO_3 substitution systems.

○(M2)Motoya Takenaka¹, Shogo Yoshida¹, Ryuji Okazaki¹ (1.Tokyo University of Science)

[10a-N201-4]

Thermoelectric properties of nano-grained bulk p-type Si-Ge

Ryogo Ishihara¹, Masaharu Matsunami¹, ○Tsunehiro Takeuchi¹ (1.Totota Tech. Inst.)

[10a-N201-5]

Improvement of Quality and Thermoelectric Properties of Epitaxial Mg_3Bi_2 Thin Films by a-Si Capping

○(DC)Akito Ayukawa¹, Takeru Kuriyama¹, Koki Nejo¹, Wakaba Yamamoto², Akira Yasuhara², Haruhiko Udonon¹, Shunya Sakane¹ (1.Ibaraki Univ., 2.JEOL Ltd.)

[10a-N201-6]

Development of thermoelectric devices using electric double layers that operate at room temperature

○Takenori Fujii¹ (1.Univ. of Tokyo)

[10a-N201-7]

Development of Simultaneous Measurement for Conductance and Thermopower of Single Molecule Junction

○(M1)Haruki Goto¹, Shintaro Fujii¹, Tomoaki Nishino¹ (1.Sch. Sci. Science Tokyo)

[10a-N201-8]

Liquid thermoelectric converter with huge electromotive force

○Haruka Yamada¹, Yutaka Moritomo^{1,2,3}, Parag V. Adhyapak⁴, Sachin Karpe⁴, Anisha B. Patil⁴, Milind V. Kulkarni⁴ (1.Grad. Sch. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 2.Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 3.TREMS, Univ. Tsukuba, 4.C-MET)

[10a-N201-9]

Effect of Non-redox Solute in liquid thermoelectric conversion composed of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

○(M1)Ryo Miyama¹, Yoshihiro Mori¹, Dai Inoue¹, Yutaka Moritomo^{2,3} (1.Ibaraki Univ., 2.Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 3.TREMS, Univ. Tsukuba)

[10a-N201-10]

Analysis of Nanostructural Modulation and Thermoelectric Properties of Ionic Liquids Using Infrared Spectroscopy

○(M1)Kosei Ohashi¹, Konosuke Ochi¹, Yuki Hanamura¹, Hirokazu Tada¹, Masaya Nagai¹, Masaaki Ashida¹ (1.Grad. Sch. of Eng. Sci.)

[10a-N201-11]

Temperature dependence of the Seebeck coefficient in ionic liquids

○Ryo Inada¹, Konosuke Ochi¹, Yuki Hanamura¹, Hirokazu Tada¹ (1.Osaka Univ.)

Si 基板上 CaSi₂ 厚膜のエピタキシャル成長とその熱電特性 Epitaxial growth of thick CaSi₂ film/Si and its thermoelectric properties

阪大院基礎工¹, 阪大 OTRI²

[○](D)吉崎 高士¹, 小島 幹夫¹, 寺田 吏¹, 石部 貴史^{1,2}, 中村 芳明^{1,2}

Eng. Sci. Univ. Osaka¹, OTRI Univ. Osaka²

[○]Takashi Yoshizaki¹, Mikio Kojima¹, Tsukasa Terada¹, Takafumi Ishibe^{1,2}, Yoshiaki Nakamura^{1,2}

E-mail: u300837e@ecs.osaka-u.ac.jp

【背景】現在、IoT センサ用電源として、小型かつ自立発電可能な Si 基板上薄膜熱電材料が注目されている。熱電材料の高性能化には、低い熱伝導率 (κ) と高い出力因子 ($S^2\sigma$; S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率) の同時実現が求められるが、これらの 3 熱電物性の相関関係のため、高熱電性能の達成は難しい。近年、低 κ と高 $S^2\sigma$ を同時に示すと期待される二次元材料が盛んに研究されている。例えば、シリセンは理論的に超高 $S^2\sigma$ を示すことが予測されたものの、大気中で不安定であるため実用化は難しい。これまで我々は、多層シリセンに Ca が層間挿入された層状物質であり、大気中で安定な CaSi₂ に注目し、Si 基板上にエピタキシャル成長させる技術を開発した [1]。シリセンのバックリング構造の変調により、Si プロセスと相性の良いシリサイド材料で室温にて最高の $S^2\sigma$ ($\sim 40 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$) を達成した。しかし、膜成長中に Ca 脱離が生じることで CaSi₂ 膜の膜厚増加に限界があり (最大で約 30 nm)、電気抵抗が高いため応用に資する出力は得られていない。

本研究では、CaSi₂ 膜の厚膜化を可能にする成長法を開発し、得られた CaSi₂ 厚膜の熱電特性を明らかにすることを目的とする。この成長法では、従来の Ca 膜/Si 基板の固相エピタキシー法 [1] とは異なり、Si 基板上に Ca と Si を同時に常温で堆積させ、その後高温で結晶化させる。これにより、Ca 脱離の抑制が可能となり、大膜厚化が期待できる

【実験方法】CaSi₂ 薄膜は分子線エピタキシー法を用いて作製した。化学洗浄・脱ガス処理により表面清浄化した Si(111) 基板上に、様々な組成比で Ca と Si を同時蒸着した。その後、真空アニール処理 (450-650°C) を行い、Ca と Si を結晶化させて CaSi₂ を形成した。構造評価は、反射高速電子回折法 (RHEED)、X 線回折法 (XRD) を用いて行った。キャリア濃度、 σ 、 S は、それぞれホール効果測定、Van der Pauw 法、および ZEM-3 (Advance Riko Inc.) をそれぞれ用いて測定した。

【結果】RHEED、XRD の結果より、Ca:Si 堆積比にかかわらず CaSi₂ 薄膜は Si 基板上にエピタキシャル成長することが確認された。Ca:Si=972 ML: 700 ML の条件で、膜厚 168 nm のエピタキシャル CaSi₂ 薄膜が得られた (従来の 5 倍 [1])。本 CaSi₂ 厚膜の $S^2\sigma$ は、CaSi₂ バルクの 2-4 倍に達した [2]。しかし、CaSi₂ 厚膜の $S^2\sigma$ は CaSi₂ 薄膜よりも低い値を示した。これは、厚膜 CaSi₂ の非化学量論比に起因していると考えられる。本講演では、CaSi₂ 厚膜の成長技術と熱電特性について議論する。

【謝辞】本研究の一部は科研費 基盤研究 A (JP23H00258) の支援により行われた。

【参考文献】[1] T. Terada, et al., *Adv. Mater. Interfaces* **9**, 2101752 (2022). [2] T. Terada, et al., *Appl. Phys. Express* **14**, 115505 (2021).

低熱伝導率を有する選択的酸素空孔導入 エピタキシャル SnO₂ 薄膜/r-Al₂O₃ の熱電出力因子

Thermoelectric power factor of selectively oxygen vacancy-introduced
epitaxial SnO₂ film/r-Al₂O₃ with low thermal conductivity

阪大院基礎工¹, 阪大 OTRI², 滋賀医科大³, 産総研⁴, SAGA-LS⁵

○石部 貴史^{1,2}, 寺田 吏¹, 成瀬 延康³, 目良 裕³, 山下 雄一郎⁴, 小林 英一⁵, 中村 芳明^{1,2}

Eng. Sci., UOsaka¹, OTRI², Shiga Univ. Medical Science³, AIST⁴, SAGA-LS⁵

○Takafumi Ishibe^{1,2}, Tsukasa Terada¹, Nobuyasu Naruse³, Yutaka Mera³, Yuichiro Yamashita⁴,

Kobayashi Eiichi⁵, Yoshiaki Nakamura^{1,2}

E-mail: ishibe.takafumi.es@osaka-u.ac.jp

【背景】透明材料の未利用熱を回収可能な透明熱電発電が注目されている。熱電性能向上には、無次元性能指数 $zT = S^2 \sigma T \kappa^{-1}$ (S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率、 T : 絶対温度) の増大が求められる [1]。 zT 向上のためには、三熱電物性の同時制御が要求されるが、それらの相関関係のため zT 向上は長年の課題である。ワイドバンドギャップを有する SnO₂ は、高移動度を示すため有望な透明熱電材料の一つである。しかし、 κ が高いため zT は低い値に留まる。これまで我々は、ドメイン制御したエピタキシャル SnO₂ 薄膜を開発し、低 κ と高 σ の両立に成功してきた [1]。今年、選択的に O²⁻アニオン（酸素空孔）を操作することでさらなる低 κ 化を達成した [2]。しかし、その $S^2 \sigma$ が広い温度領域で高く維持されるか否かは不明であった。そこで本研究では、室温以上の高温領域での $S^2 \sigma$ を取得し、広い温度領域で高熱電性能を実証することを目的とする。

【方法】パルスレーザー堆積法を用いて温度 893 K でエピタキシャル SnO₂ 薄膜/r-Al₂O₃ を成長した。この薄膜に As イオンを注入し、n 型ドーピングするとともに Sn よりも軽い O を選択的に変位させて酸素空孔を導入した。イオン注入の効果の無い参照用試料として Sb ドープ SnO₂ ターゲットを用いて形成した薄膜を用意した。構造評価には、透過型電子顕微鏡法 (TEM)、ラマン分光法、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。 σ 及び S 測定には、Van der Pauw 法、ZEM-3 (Advance Riko Inc.) をそれぞれ用い、 κ 測定には、 2ω 法または自作 Time domain thermoreflectance 法を用いた。

【結果】ラマン分光法及び XPS より、As イオン注入した SnO₂ 薄膜では、Sn 欠損無く酸素空孔量が増加していることがわかった。これより、選択的に酸素空孔を導入することに成功したと言える [3]。この As イオン注入薄膜は極小の κ ($\sim 2.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) を示した。さらに、As イオン注入薄膜の $S^2 \sigma$ は、温度領域に関わらず、イオン注入無しのそれと同等であった。本講演では、 $S^2 \sigma$ の詳細及び、 κ 低減も含めた熱電性能について述べる。

【謝辞】本研究の一部は科研費 基盤研究 A (JP23H00258)、基盤研究 B (JP23K26056)、若手研究 (JP24K17613) の支援により行われた。

【参考文献】 [1] T. Ishibe, et al., *Appl. Phys. Lett.* **118**, 151601 (2021)., [2] 石部他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-K507-4. [3] T. Ishibe, et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **8**, 4411 (2025).

LaCoO₃置換系を用いた(p×n)型積層材料の作製・評価

Fabrication of oxide-based (p×n)-type multilayered materials using LaCoO₃ substitution systems

東理大創域理工¹, [○](M2)竹中 元彌¹, 吉田 章吾¹, 岡崎 竜二¹

Tokyo University of Science, [○]Motoya Takenaka, Shogo Yoshida, Ryuji Okazaki

E-mail: 6224522@ed.tus.ac.jp

温度勾配と直交する方向に熱起電力を発生させる横型熱電変換は、効率的で柔軟性の高いエネルギー変換技術として注目を集めている^[1]。横型熱電変換材料の一つである(p×n)型積層材料は、2つの異種材料を傾斜構造で積層することで設計される。この材料はサイズ変換が容易であるとともに、用いる材料の選定や各層の厚さの最適化により熱電性能を高められるという利点を有する。

(p×n)型積層材料の横型熱電性能を向上させるには、各材料の輸送係数の大きな差が不可欠である^[2]。このような条件を満たした材料の組み合わせにより高い性能を示す積層材料がいくつか報告されている^[3,4]が、その多くは一方の材料に金属を用いており、高温環境下での安定性が課題点となっている。

本研究では、ペロブスカイト型コバルト酸化物 LaCoO₃ を(p×n)型積層材料として選択した。LaCoO₃ は両極ドーピングが可能な系であり、スピン状態ブロッケード効果に起因する、伝導過程における電子と正孔の非対称性が報告されている^[5]。これにより、電子ドーピングおよび正孔ドーピングされた LaCoO₃ 同士で輸送係数に顕著な差が生じることが期待され、高温安定な単一材料系による(p×n)型積層酸化物の実現が可能であると考えられる。

そこで我々は、正孔ドーピング系として La_{1-x}Sr_xCoO₃、電子ドーピング系として LaCo_{1-x}Ti_xO₃ を作製し、さらにそれらを用いて積層材料を作製し、輸送係数を測定した。本発表では、LaCoO₃ 系をドーピングした積層材料における輸送特性と性能を最大化するための最適条件について議論する。

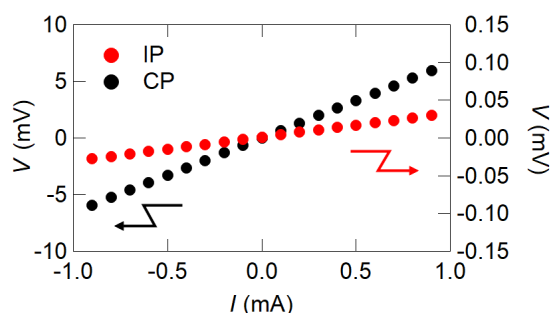


Fig. 1: $I-V$ characteristics in the in-plane and cross-plane direction.

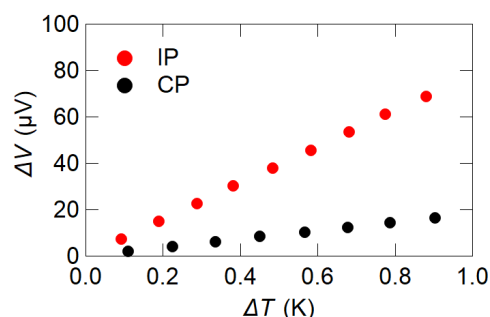


Fig. 2: $\Delta V-\Delta T$ characteristics in in-plane and cross-plane direction.

[1] K. Uchida and J. P. Hagemans, *Joule* **6**, 10 (2024).

[2] R. Löhnert et al., *Phys. Status Solidi A* **221**, 2400321 (2024).

[3] T. Kanno et al., *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061917 (2009).

[4] Y. Tang et al., *J. Electron. Mater.* **33**, 2095 (2015).

[5] R. Okazaki and K. Tomiyasu, *Phys. Rev. B* **105**, 035154 (2022)

低焼結温度により粒成長を抑制した p 型 Si-Ge 系熱電材料の熱電特性

Thermoelectric properties of nano-grained bulk p-type Si-Ge

豊田工業大学, (M2)石原 峻伍, 松波 雅治, ○竹内 恒博

Toyota Tech. Inst., Ryogo Ishihara, M, Matsunami, and ○T. Takeuchi

E-mail: sd24407@toyota-ti.ac.jp

緒言

Si-Ge 系熱電材料は比較的安価で無毒な元素から構成されており, 高温で比較的高い無次元性能指数 ZT を示す.

n 型試料では遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイングと高圧低温焼結による低熱伝導度化, 微量の Fe による電子構造の建設的な変調, さらに, 固溶限界を超える 10 at.% の P を導入により $ZT > 4$ を実現した^[1]. 一方, p 型では, n 型と同じ材料開発戦略を用いたが, キャリア濃度制御のために導入したホウ素の融点が高いことに関連して, 焼結温度を高くせざるをえず, 結果的に粒成長が促進され, 格子熱伝導率の増大を招くという問題が残った. その結果, 得られた無次元性能指数は $ZT = 1.56$ に留まっている^[2].

p 型 Si-Ge 系材料の焼結時における結晶粒の成長を抑制する手法として, 融点が高い Al や Ga をドーパントとして利用した. この手法により, 粒成長を抑制しつつ高密度・低熱伝導率の高性能 p 型試料の作製を目指した.

実験方法

70 vol.% Ar + 30 vol.% H₂ の雰囲気下で, 原料を混合した粉末を遊星型ボールミルを用いてナノ結晶化した. ボールミルで作製したナノ粒子粉末を, 酸素 1 モル当りの酸化物の生成自由エネルギーの絶対値が Si よりも大きい Zr^[3] の粉末で挟み込み, 848 K, 350 MPa, 1 時間の条件でパルス通電焼結することでバルク化した. バルク試料の密度はアルキメデス法により理論密度の 95%以上であることを確認した.

作製したバルク試料の粉末 XRD パターンから作製した試料が単相であることを確認した. 試料の組成は SEM-EDX によって評価した.

電気抵抗率およびゼーベック係数は 300–1000 K の温度領域, 真空中で, それぞれ, 直流

四端子法および定常法測定した. 熱伝導率は, レーザーフラッシュ法を用いて, アルゴン雰囲気中にて同じ温度領域で測定した.

結果

Fig.1 にメカニカルアロイング(MA)後の Si₆₂Ge₃₅Ni₁Ga₅ 粉末試料, および, 焼結後のバルク試料の XRD パターンを示す. シェラーの式から計算したバルク試料の平均粒径は B を使った試料の 26.7 nm よりも小さな 15.0 nm となり, 結晶粒の粗大化を抑制できたことを確認した. EDX による組成分析により, 試料に含まれる酸素濃度は, 酸素ゲッターを用いた試料で 1at.%程度にまで低減していることを確認した. 低酸素濃度を示す試料に対して比抵抗とゼーベック係数を測定したところ, 600 K 以上の高温域で大きなゼーベック係数 (300 μ V K⁻¹) を維持したまま, 900 K 以上では比抵抗が 10 m Ω cm 以下にまで減少することを見出した.

得られた熱電物性の詳細については講演にて報告する.

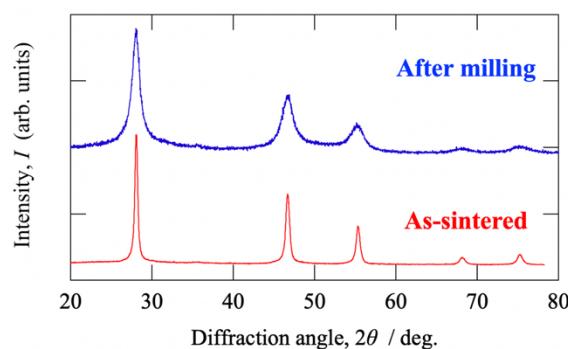


Fig.1. X-ray diffraction patterns of Si₆₂Ge₃₅Ni₁Ga₅

参考文献

- [1] 石原峻伍ら, 日本熱電学会誌 21, 141 (2025). R. Ishihara *et al.*, Mater. Trans. (2025). Now in press.
- [2] Omprakash Muthusamy *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. 3, 12, 5621(2021)
- [3] 日本金属学会編: 改訂 3 版金属データブック, 丸善, p106 (1993).

a-Si キャッピングによるエピタキシャル Mg_3Bi_2 薄膜の高品質化 及び熱電特性の向上



Improvement of Quality and Thermoelectric Properties of Epitaxial Mg_3Bi_2 Thin Films by a-Si Capping

茨城大¹, JEOL Ltd.² ^{○(DC)}鮎川 瞭仁¹, 栗山 武流¹, 根城 虹希¹, 山本 若葉²,
安原 聡², 鵜殿 治彦¹, 坂根 駿也¹

Ibaraki Univ.¹, JEOL Ltd.², ^{○(DC)}Akito Ayukawa¹, Takeru Kuriyama¹, Koki Nejo¹,
Wakaba Yamamoto², Akira Yasuhara², Haruhiko Udono¹, Shunya Sakane¹

E-mail: 23nd255s@vc.ibaraki.ac.jp

【背景】薄膜型熱電材料は小型・軽量の独立電源として、IoT デバイスなどへの応用が期待されている。中でも室温域で優れた熱電性能を示す Mg_3Bi_2 系材料が注目を集めている。 Mg_3Bi_2 は三方晶の Zintl 相化合物に属す半金属で、特に n 型ドーピングが有効であり、その性能は室温で最大級を誇る Bi_2Te_3 系に匹敵する^[1]。しかし Mg_3Bi_2 は非常に大気不安定であり、熱電性能に悪影響を与えることが報告されている^[2]。このデメリットは Mg_3Bi_2 の正確な物性評価を難化させ、薄膜応用で特に大きな課題となる。薄膜の劣化を防ぐ方法として、我々はアモルファス Si (a-Si) キャッピング層の導入に注目した。これまでに、 BaSi_2 薄膜において a-Si キャッピング層を導入することで、表面 Ba 酸化物の形成を抑制した報告がある^[3]。また、a-Si 層は分子線エピタキシー (MBE) 装置の超高真空チャンバー内で形成可能で、劣化を最小限にできる。本研究では、分子線エピタキシー法を用いた a-Si キャッピング Mg_3Bi_2 薄膜のエピタキシャル成長及び熱電特性評価を目的とした。

【実験手法】熱処理した c 面 Al_2O_3 基板を MBE 内に導入し、基板温度 400 °C で Mg と Bi を同時蒸着することで Mg_3Bi_2 を成長させた。その後、基板温度を室温付近に下げて Si を蒸着することで a-Si キャッピング層を形成した。薄膜断面構造を透過型電子顕微鏡 (TEM)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により解析した。また、熱電特性は ZEM-3 を用いて評価した。

【実験結果】TEM 像より、 Mg_3Bi_2 の明瞭な格子像と表面に形成した a-Si 層の様子が確認できた。また EDS マップより、薄膜中に均一な Mg 及び Bi の分布が認められた。このことから、大気下へ取り出した後も Mg_3Bi_2 は安定な構造を保ち、劣化が防止できていることが確認できた。熱電特性における出力因子 $S^2\sigma$ は、これまでに報告された Mg_3Bi_2 系薄膜の中で最も高い約 $4 \mu\text{W}/\text{cm}^2\text{K}^2$ を示した。一方、キャッピングをしていない試料では取り出し直後に関わらず、大きく $S^2\sigma$ を落とし $0.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2\text{K}^2$ に満たない値となることが分かった。これらの S の多くは小さい負の値を示したことから、劣化により生じた単体 Bi が熱電特性に影響を与えたと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 特別研究員奨励費 (JP25KJ0648)、岩谷直治記念財団、日揮・実吉奨学会の助成により行われた。

【参考文献】[1] F. Zhang *et al.* *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1906143 (2020). [2] A Li *et al.* *Acta Materialia*, **239**, 118301 (2022). [3] R. Takabe *et al.* *J. Appl. Phys.* **119**, 165304 (2016).

室温で動作する電気二重層を用いた熱電変換素子の開発

Development of thermoelectric device using electric double layers

that operate at room temperature

東大低温科学研究センター 藤井 武則

Cryogenic Research Center, the University of Tokyo, Takenori Fujii

E-mail: fujii@crc.u-tokyo.ac.jp

電気二重層トランジスタ (EDLT) は、電界効果トランジスタ (FET) の絶縁層として電解液を用いたものであり、カーボンナノチューブ(CNT)においては、ゲート電圧によって、p 型と n 型両方のキャリアを誘起することができる。我々はこれまで図 1 に示すような電気二重層キャパシタ構造を用いた熱電素子[1]や、図 2 に示すようなソースとドレインに逆向きのゲート電圧を印加して p-n 接合を作ったトランスバース型熱電素子の動作を実証してきた[2]。これらの電気二重層を用いた素子の場合、キャリアを制御した後、低温に冷やして電解質を固化させた状態でキャリアを固定する必要がある。ここでは、室温以上に融点を持つイオン液体を用いて高温でキャリアを制御し、室温においてイオン液体を固化させてキャリアを固定することを試みた。

図 3 にイオン液体として融点が 58~62℃の 1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate を用いた、100℃におけるドレイン電流のゲート電圧依存性を示す。正負のゲート電圧に対してドレイン電流が大きく増加していることが見て取れる。このことはそれぞれ電子とホールが誘起されていることを示す。講演では、室温以上に融点を持つ様々なイオン液体を用いた熱電素子の動作を報告する。

[1] Takenori Fujii, J. Appl. Phys. 129, 045101 (2021)

[2] 2022 年 応物学会 秋季学術講演会 24p E205-10

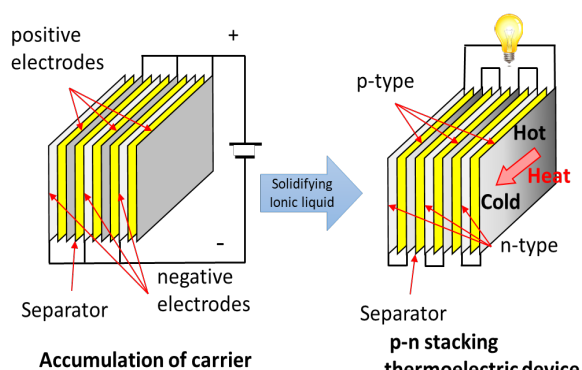


図 1: 電気二重層キャパシタ構造を用いた熱電素子

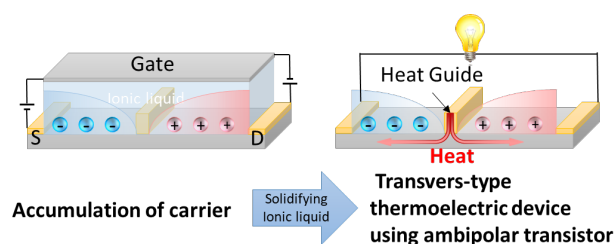


図 2: 両極性トランジスタを用いたトランスバース型熱電素子

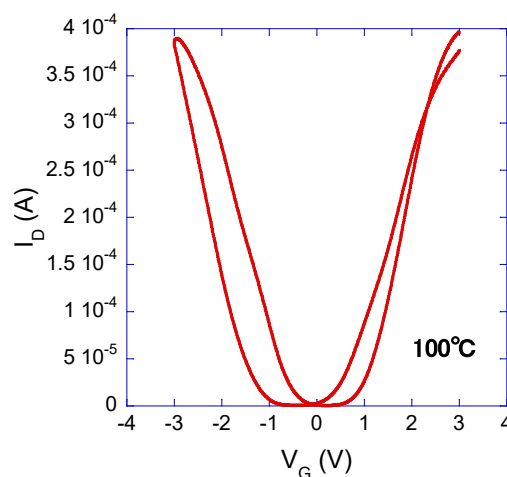


図 3: 1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate を電解質として用いた 100℃におけるドレイン電流のゲート電圧依存性

単分子接合の電気伝導度および熱起電力の同時計測法の開発

Development of Simultaneous Measurement for Conductance and Thermopower of Single Molecule Junction

科学大院理¹ ○(M1) 後藤 晴紀¹, 藤井 慎太郎¹, 西野 智昭¹

School of Science, Institute of Science Tokyo¹, Haruki Goto¹, Shintaro Fujii¹, Tomoaki Nishino¹

E-mail: goto.h.c5a3@m.isct.ac.jp

【緒言】 単分子接合は金属電極間のナノギャップに分子が捕捉されて形成されるナノ構造体であり、熱電変換素子などの機能性微小素子への応用が注目されている。分子-電極間の界面構造には構造的自由度が存在し、この界面構造は熱電能をはじめとする単分子接合の物性に影響を与える[1]。しかし、接合中の高い時間分解能での熱電能変化の計測は困難であり、その影響は十分に解明されていない。そのため、界面構造の変化に伴う熱電能および伝導特性の変化を追跡可能な新たな計測手法の開発が求められている。そこで本研究では、単分子接合の伸長過程において、電気伝導度と熱起電力の高速な同時計測を行う新たな手法を開発した。本手法を用いて熱電能の変動をリアルタイムで追跡し、界面変化が熱電能に与える影響を明らかにすることを目的とした。

【実験】 モデル分子として 4,4'-dipyridyl (DPY) と 1,4-di(4-pyridyl)benzene (DPB) を用いた。真空蒸着により作製した Au(111)基板を室温下で DPY および DPB の 1 mM エタノール溶液に浸漬し、Au 基板上に分子を吸着させることでサンプルを作製した。室温・大気圧下で break junction (BJ) 法により Au 探針-基板間にナノギャップを作製し、そのナノギャップに分子を捕捉することで単分子接合を作製した。また、基板を加熱することにより基板と室温雰囲気中の探針との間に温度差を与えた。接合を伸長しながら 1 ms の周期で電気伝導度と熱起電力の同時計測を繰り返し行った。

【結果・考察】 単分子接合の伸長過程において、DPY は 2 つの伝導度ピーク (H 状態, L 状態), DPB では幅広い伝導度ピークが観測された (G_0 は量子化伝導度)。さらに、また本手法により DPY の各伝導状態、および DPB のいずれにおいても接合を伸長すると熱電能が上昇することが新たに明らかになった (図 1)。DFT-NEGF 法による理論シミュレーションの結果、接合の伸長過程で分子が配位する金原子数が減少し、吸着角度が変化することで分子軌道と金属電極のフェルミ準位のエネルギー差 ε が小さくなり、その結果として熱電能が上昇することが示唆された。以上より、本研究では新たな計測法を開発し、単分子接合の界面構造の変化が熱電能に与える影響をリアルタイムに捉え、その解明に成功した。接合の界面構造と物性との相関に関する理解がさらに深まることが期待される。

以上より、本研究では新たな計測法を開発し、単分子接合の界面構造の変化が熱電能に与える影響をリアルタイムに捉え、その解明に成功した。接合の界面構造と物性との相関に関する理解がさらに深まることが期待される。

参考文献

[1] Tsutsui, M. *et al. Sci Rep* **5**, 11519 (2015).

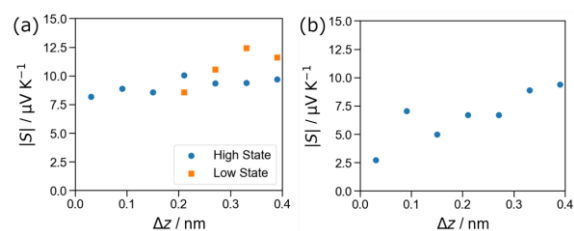


Figure 1. Fluctuation of Seebeck coefficient during the stretching of single-molecule junctions for DPY (a) and DPB (b).

巨大な起電力を示す熱電変換素子

Liquid thermoelectric converter with huge electromotive force

筑波大数物群¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³, C-MET⁴

◦山田 悠¹, 守友 浩^{1,2,3}, P. V. Adhyapak⁴, S. Karpe⁴, A. B. Patil⁴, M. V. Kulkarni⁴

Grad. Sch. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹, Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba²,

TREMS, Univ. Tsukuba³, C-MET⁴

◦Haruka Yamada¹, Yutaka Moritomo^{1,2,3}, P. V. Adhyapak⁴, S. Karpe⁴, A. B. Patil⁴, M. V. Kulkarni⁴

E-mail: s2520211@u.tsukuba.ac.jp

1. 背景

液体熱電変換素子(LTE)は、環境熱を電力に変換するデバイスである。LTE の電極間に温度差 ΔT を印加すると、通常は、電気化学ゼーベック効果による起電力 $V = \alpha \Delta T$; α は電気化学ゼーベック係数)が生じる。LTE の最大出力 $W_{\max}$ は、素子抵抗 R と開放電圧 V_{OC} を用いて $W_{\max} = V_{OC}^2/4R$ と表される。最近、グラファイト粒子を分散した塗布電極を用いることで $W_{\max}$ が増大することが報告された[1]。塗布電極の特徴は、分散粒子を選ばないことである。我々は、新たな電極材料として酸化グラフェン(GO)に着目し、GO 電極を用いた LTE の特性を評価した。

2. 実験方法

GO 粒子が分散した塗布電極を用いて LTE を試作した。電極面積 s は 42 mm^2 、電極間距離 d は 10 mm である。電解液は 0.8M の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2/\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ が溶解した水溶液である。電極間に $\Delta T=30\text{K}$ を印加した後、開放電圧 V_{OC} の経時変化を注意深く観察した。さらに、電極間に $\Delta T=30\text{K}$ を印加し、電流 I —電圧 V 特性を測定した。

3. 実験結果

図 1(a)は、GO 電極を用いた LTE における

V_{OC} の経時変化である。 ΔT を 30K にすると、 V_{OC} は緩やかに上昇し、やがて 292mV に達する。実効的な α は 9.7mV/K であり、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 対の α ($=1.4\text{mV/K}$) より大きい。 ΔT を -30K にすると、 V_{OC} は緩やかに低下するが、1 時間半経過しても -84mV までしか下がらない。図 1(b)は、GO 電極を用いた LTE の出力特性である。極めて高い V_{OC} であるにもかかわらず、起電力は電流密度 I に比例して低下した。最大出力 $W_{\max}$ は 0.40 W/m^2 であった。講演では、系統的な実験を通じて巨大な起電力の起源に迫る。

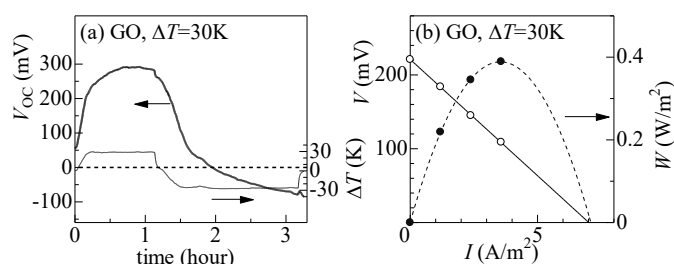


図 1 GO 電極を用いた LTE の (a) V_{OC} の経時変化と (b) 出力特性。 $d = 10\text{mm}$, $s = 42\text{mm}^2$, $\Delta T = 30\text{K}$ である。

[1] T. Aiba, D. Inoue, Y. Moritomo, *Sustain. Energy Fuels*, 2024, **8**, 2138.

酸化還元を示さない溶質が $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 液体熱電変換に与える効果

Effect of Non-redox Solute in liquid thermoelectric conversion composed of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

茨城大学¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³

○宮間 遼¹, 森 義浩¹, 井上 大¹, 守友 浩^{2,3}

Ibaraki Univ.¹, Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba²,

TREMS, Univ. Tsukuba³

○Ryo Miyama¹, Yoshihiro Mori¹, Dai Inoue¹ and Yutaka Moritomo^{2,3}

E-mail: 25nm651s@vc.ibaraki.ac.jp

溶液中に溶解した溶質の電気化学ゼーベック効果を応用した液体熱電変換素子 LTE (liquid thermoelectric conversion device) が注目を集めている [1]。最大出力 $W_{\max} = \alpha^2 \Delta T^2 / 4R$ を大きくするには、電気化学ゼーベック係数 α を大きくするだけでなく、素子抵抗 R を小さくする必要がある。酸化還元反応を伴う電解液の抵抗は、溶液抵抗 R_s 、電荷移動抵抗 R_{ct} 、拡散抵抗 R_{dif} に分解できる [3]。最近、酸化還元を示さない溶質の添加により、 $W_{\max}$ の向上が報告された [1]。しかしながら、酸化還元を示さない溶質が α 、 R_s 、 R_{ct} 、 R_{dif} に及ぼす影響は明らかになっていない。本研究では、0.5M の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ と 0.5M の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ が溶解したメタノール (MeOH) 溶液において [4]、酸化還元を示さない NaClO_4 が α 、 R_s 、 R_{ct} 、 R_{dif} に及ぼす影響を系統的に調べた。

電極面積 42mm²、電極間距離 10mm のセルに m_{Fe} M の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ と m_{Fe} M の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ と m_{Na} M の NaClO_4 を溶解した MeOH 溶液を封止した。電極は市販のグラファイトシートを用いた。298K において、 R 、 R_s 、 R_{ct} 、 R_{dif} を測定した。 R は、電流 I - 電圧 V プロットの傾きから決定した。また、電気化学インピーダンス分光 (EIS) で得られた複素インピーダンスをランデルス等価回路で最小二乗し、 R_s 、 R_{ct} を決定した。 R_{dif} は、 R から R_s と R_{ct} を引いて評価した。

図 1(a) に、 $m_{\text{Fe}} + m_{\text{Na}}$ に対して R_s^{-1} をプロットした。中塗り記号は、 $m_{\text{Na}} (=0.0\text{M})$ を固定して、 m_{Fe} を変化させたデータである。中抜き記号は、 $m_{\text{Fe}} (=0.5\text{M})$ を固定して、 m_{Na} を変化させたデータである。 NaClO_4 を溶解した電解液の R_s^{-1} は、 NaClO_4 を溶解していない電解液の R_s^{-1} より大きい。破線は $1/R_s = C_s (10m_{\text{Fe}} + 2m_{\text{Na}})/\eta$ で最小自乗フィットした結果である。フィッティングパラメータが一つしかないにも関わらず、全体的に特徴をよく再現している。図 1(b) に、 $m_{\text{Fe}} + m_{\text{Na}}$ に対して R_{ct}^{-1} をプロットした。 NaClO_4 を

溶解した電解液の R_{ct}^{-1} は、 NaClO_4 を溶解していない電解液の R_{ct}^{-1} より小さい。点線は $1/R_{ct} = C_{ct} m_{\text{Fe}}$ で最小自乗フィットした結果である。フィッティングパラメータが一つしかないにも関わらず、全体的に特徴をよく再現している。図 1(c) に、 $m_{\text{Fe}} + m_{\text{Na}}$ に対して R_{dif}^{-1} をプロットした。 NaClO_4 を溶解した電解液の R_{dif}^{-1} は、 NaClO_4 を溶解していない電解液の R_{dif}^{-1} より小さい。破線は $1/R_{dif} = C_{dif} m_{\text{Fe}}/\eta^{1/2}$ で最小自乗フィットした結果である。フィッティングパラメータが一つしかないにも関わらず、全体的に特徴をよく再現している。

講演では、酸化還元を示さない NaClO_4 が α や $W_{\max}$ に及ぼす影響を示すとともに、 NaClO_4 の役割を明確にする。

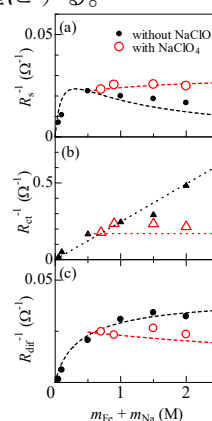


図 1: m_{Fe} M の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ と m_{Fe} M の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ と m_{Na} M の NaClO_4 を溶解したメタノール溶液における (a) R_s^{-1} 、(b) R_{ct}^{-1} 、(c) R_{dif}^{-1} 。 (a)、(b)、(c) の破線は、それぞれ、 $1/R_s = C_s (10m_{\text{Fe}} + 2m_{\text{Na}})/\eta$ 、 $1/R_{ct} = C_{ct} m_{\text{Fe}}$ 、 $1/R_{dif} = C_{dif} m_{\text{Fe}}/\eta^{1/2}$ で最小自乗フィットした結果である。 η は粘性係数であり、 $\eta (m_{\text{Fe}}, m_{\text{Na}}) = 0.54 + 5.36(18m_{\text{Fe}} + 2m_{\text{Na}}) + 5.66(18m_{\text{Fe}} + m_{\text{Na}})^2$ と近似した。

[1] Yu et al., *Science* **370**, 342 (2020)

[2] D. Inoue et al., *RSC Adv.*, **14**, 6292 (2024)

[3] A. Wake et al., *Appl. Phys. Express*, **15**, 054002 (2022)

赤外分光によるイオン液体のナノ構造変調の解析と熱電特性評価

Analysis of Nanostructural Modulation and Thermoelectric Properties of Ionic Liquids Using Infrared Spectroscopy

阪大院基礎工¹

○(M1)大橋 康生¹, (M2)越智 光之介¹, 花村 友喜¹, 多田 博一¹, 永井 正也¹, 芦田 昌明¹

Grad. Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ.

○Kosei Ohashi¹, Konosuke Ochi¹, Yuki Hanamura¹, Hirokazu Tada¹, Masaya Nagai¹,

Masaaki Ashida¹

E-mail: ohashi@laser.mp.es.osaka-u.ac.jp

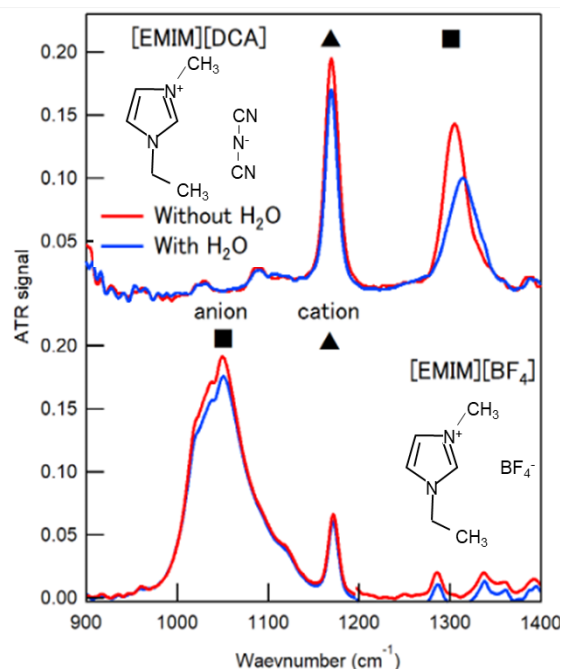
イオン液体は融点が 100℃未満として定義される融解塩の一種で、様々な物理化学特性を持つ。最近、越智らはイオン液体の熱電特性を調べ、真空中と湿潤大気中で応答速度が大きく異なるとともにゼーベック係数の符号が反転する現象を報告した[1]。この変化は電極近傍での電気二重層の形成や、アニオン・カチオンの拡散の変化に水が関与している可能性が示唆されているが、その詳細なメカニズムは未解明である。

本研究ではイオン液体のミクロなナノ構造に注目し、水の存在によるナノ構造の変調がマクロな熱電特性に及ぼす影響を検討した。イオン液体は極性・非極性の相分離を形成し、さらに水素結合ネットワークを介してメソスコピックな構造を持つことが知られている[2]。これがイオン液体の複雑な物理化学挙動の解明において重要な鍵となると考えた。

そこで、赤外分光法を用いてイオン液体およびその水混合系の吸収スペクトルを測定し、分子間相互作用の変化を調べることでナノ構造の間接的な観測を試みた。図は水蒸気量を制御した雰囲気ガス下で測定した[EMIM][DCA](上)および[EMIM][BF₄](下)の赤外全反射減衰信号のスペクトルである。水の含有によってアニオンとの相互作用に影響を及ぼしていることを確認した。講演では、水の吸着・拡散がアニオンとカチオンの拡散にどのような変化をもたらし、それがイオン液体の熱電特性にどのように寄与するかについて議論する。

[1] 越智他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会(2024)

[2] Robert et al., Chem. Rev. 115, 6357 (2015)



図：水導入前後の [EMIM][DCA](上)と [EMIM][BF₄](下)の赤外全反射減衰信号のスペクトル。

イオン液体のゼーベック係数の温度依存性

Temperature dependence of the Seebeck coefficient in ionic liquids

阪大院基礎工, 稲田 凌, 越智 光之介, 花村 友喜, 多田 博一

Σ-Osaka Univ., Ryo Inada, Konosuke Ochi, Yuki Hanamura, Hirokazu Tada

E-mail: inada_r@molelectronics.jp

イオン液体は有機カチオンと有機または無機アニオンのみで構成される塩で融点が 100 °C 以下のものをさす。イオン液体に温度勾配を与えると、Soret 効果によって、イオンの濃度勾配が生じて熱起電力が発生することが知られている [1]。代表的な無機熱電材料 Bi_2Te_3 のゼーベック係数 (200 $\mu\text{V/K}$) に対して、イオン液体は数 mV/K 程度と大きなゼーベック係数が得られ、熱電変換材料への応用が期待されている [2,3]。イオン液体の濃度勾配は Soret 係数 ($=D_T/D$) で表される。ここで、 D は濃度勾配に起因する拡散係数、 D_T は熱勾配に起因する拡散係数であり、いずれも温度依存性を持つ。また、 D と D_T はいずれも粘度が小さくなるほど大きくなり、拡散現象は粘度の影響を受けると考えられるが、イオン液体の粘度と、Soret 係数やゼーベック係数との関係は報告例がない。

我々は、高粘度のイオン液体である 1-Decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$) のゼーベック係数を測定した。このイオン液体は融点が $-4\text{ }^\circ\text{C}$ で、 $18\text{ }^\circ\text{C}$ における粘度が 721 cP であり [4]、これはガムシロップの粘度に近い値である。Figure 1 はイオン液体に温度勾配を与えた時の熱起電力の時間応答である。温度勾配に比例した起電力が発生したが、試料温度が $30\text{ }^\circ\text{C}$ と $90\text{ }^\circ\text{C}$ で、熱起電力の符号が反転していることがわかる。熱起電力の測定によって得られたゼーベック係数の温度依存性を Figure 2 に示す。室温付近では、ゼーベック係数がおおよそ $+1.7\text{ mV/K}$ であるのに対して、温度が上昇するにつれてゼーベック係数の大きさが低下し、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 付近でゼーベック係数の符号が負へと反転した。このような変化は、イオン液体の粘度が温度に強く依存することに起因すると考えられる。Figure 2 には参考として類似のイオン液体 ($[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$) の粘度の温度依存性を示した [5]。温度の上昇によりイオン液体の粘度が低下し、特に、嵩高い炭素鎖をもつカチオンよりアニオンの拡散が支配的になり、負のゼーベック係数が発現したと考えられる。また、Soret 効果の拡散係数 (D, D_T) はいずれも負の温度依存性をもつので、ゼーベック係数は温度に対して単調に減少したことから D_T の温度依存性が D の温度依存性よりも支配的であることを示唆している。

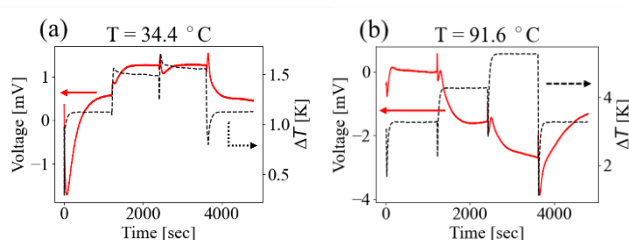


Figure.1 Thermoelectric voltage responses of $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ under a given temperature gradient at ambient temperatures of (a) $34.4\text{ }^\circ\text{C}$ and (b) $91.6\text{ }^\circ\text{C}$.

【参考文献】

- [1] J. Ouyang *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 10830-10842 (2022).
- [2] W. D. G. Goncalves *et al.*, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **26**, 100404 (2020).
- [3] H. Cheng *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1901085 (2019).

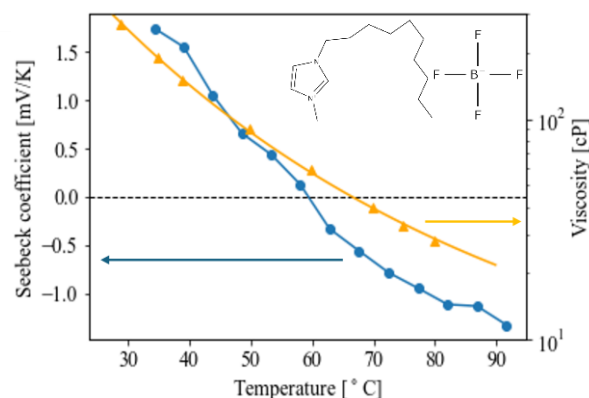


Figure.2 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$, and the viscosity of $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ also shown for reference [5].

- [4] 関東化学『イオン液体総合カタログ』第6版.
- [5] R. Macias-Salinas *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, **589**, 114278 (2025).

9 Applied Materials Science | Oral presentation : 9.4 Thermoelectric conversion

[10p-N201-1~7] 9.4 Thermoelectric conversion

[10p-N201-1]

Impact of solidification rate on CdSnAs_2 microstructure and thermoelectric properties

Shoki Kishida¹, Norihiko Okamoto², Katsube Ryoji³, Akira Nagaoka^{4,5}, Isshin Sumiyoshi¹, Kensuke Nishioka^{4,5}, Tetsu Ichitsubo², OYoshitaro NOSE¹ (1.Kyoto Univ., 2.Tohoku Univ., 3.Nagoya Univ., 4.U. Miyazaki, 5.GX center, U. Miyazaki)

[10p-N201-2]

Influence of secondary phases in a thermoelectric material $n\text{-CdSnAs}_2$

OMaru Irei¹, Hiroki Ienaga², Hayato Tsuru², Isshin Sumiyoshi¹, Akira Nagaoka², Yoshitaro Nose¹ (1.Kyoto Univ., 2.U. Miyazaki)

[10p-N201-3]

Development of thermoelectric materials with a two-layer structure of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2(\text{S},\text{Se})$

O(M2)Yusaku Teraguchi¹, Keisuke Hirata¹, Takuya Matsunaga², Toshiaki Fujita², Masaharu Matsunami¹, Tsunehiro Takeuchi¹ (1.Toyota Tech. Inst., 2.Mitsubishi Materials Corp.)

[10p-N201-4]

Anisotropy of Reflectivity Spectra for Thermoelectric Semimetal, Ta_2PdSe_6

OShota Saito¹, Yuto Nakamura¹, Akitoshi Nakano², Ichiro Terasaki², Hideo Kishida¹ (1.Dept. of Appl. Phys., Nagoya Univ., 2.Dept. of Phys., Nagoya Univ.)

[10p-N201-5]

Preparation of Type-III Fe-Substituted Clathrate and its Thermoelectric Properties

O(M1)Taiki Ogawa¹, Hiroaki Anno¹ (1.Sanyo-Onoda City Univ.)

[10p-N201-6]

P-type thermoelectric properties of half-Heusler alloy $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Sn}$

OKosuke Yamazaki¹, Ryo Kaneko¹, Hiroshi Nakatsugawa¹ (1.Yokohama Natl. Univ.)

[10p-N201-7]

Effective Mass Model for Thermopower and Power Factor Analysis in Thermoelectric Materials

O(PC)Andrei Novitskii¹, Takao Mori^{1,2} (1.NIMS, 2.Tsukuba Univ.)

CdSnAs₂ の組織と熱電物性に対する凝固速度の影響

Impact of solidification rate on CdSnAs₂ microstructure and thermoelectric properties

京大工¹, 東北大金研², 名大工³, 宮大工⁴, 宮大 GX センター⁵, 岸田 翔輝¹, 岡本 範彦²,

勝部 涼司³, 永岡 章^{4,5}, 住吉 孝心¹, 西岡 賢祐^{4,5}, 市坪 哲², 野瀬 嘉太郎¹

Kyoto Univ.¹, Tohoku Univ.², Nagoya Univ.³, U. Miyazaki⁴, Shoki Kishida¹, Norihiko Okamoto²,

Ryoji Katsube³, Akira Nagaoka⁴, Isshin Sumiyoshi¹, Kensuke Nishioka⁴, Tetsu Ichitsubo²,

Yoshitaro Nose¹

E-mail: nose.yoshitaro.5e@kyoto-u.ac.jp

はじめに カルコパイライト化合物である CdSnAs₂ (CTA) はノンドープで *n* 型伝導を示し、0.3 eV 程度の狭いバンドギャップと、 $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の非常に高い電子移動度を有することから、有望な *n* 型熱電材料である。これまでに、ホットプレス法による焼結体において、600 K で 0.2 程度の *ZT* が報告されている[1]。本研究ではより簡便な手法として、凝固によるバルク結晶作製を検討した。その結果、凝固速度を適切に制御することで、従来報告を上回る熱電性能を実現できることを見出した[2]ので、報告する。

実験方法 化学量論組成となるよう Cd, Sn, As を秤量し、石英アンプルに真空封入した後、ブリッジマン法による結晶成長を行い、CTA のバルク結晶を得た。あらかじめ測定した炉内の温度分布にもとづき炉の移動速度を制御することで、冷却速度を変化させ、複数の結晶を作製した。冷却速度は、アンプルの先端に取り付けた熱電対により温度を随時モニターすることで評価した。得られた結晶に対しては、SEM による組織観察、室温でのホール効果測定による電気的特性評価を行った。さらに、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率の温度依存性を測定し、熱電性能を評価した。

実験結果・考察 Fig. 1 にパワーファクター (*PF*) の温度依存性を示す。図中の数値はそれぞれの試料における冷却速度を示している。これからわかるように、冷却速度が高いほど高い *PF* を示し、最大で焼結体の約 3 倍にあたる $3000 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ を超える *PF* が得られた。Fig. 2 には SEM 像を示しており、1.2 K/min の遅い冷却速度の場合にはクラックの形成が観察された。さらに、微小領域の観察では、7.6 K/min の試料では多結晶組織が確認されたのに対し、1.2 K/min の場合は多数のエッチピットが観察された。このように、CTA においては一般的な凝固挙動とは逆に、高速冷却が結晶性および熱電特性の向上につながることを示された。この挙動は、凝固後に生じる閃亜鉛鉱型からカルコパイライト型への構造相転移に起因すると考えられ、速い冷却速度により過冷却状態を形成することで、相転移の影響を抑制できる。講演では、熱分析結果を含む凝固過程の詳細な検討に加え、他の熱電特性についても紹介する。

謝辞 本研究は科研費 (23K26432) の支援を受けた。また、一部は東北大金研における共同研究 (202308-RDKGE-0103) により実施された。

[1] Z. Yao et al., *J. Alloys Compd.* **809**, 151772 (2019). [2] S. Kishida et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **8**, 7475 (2025).

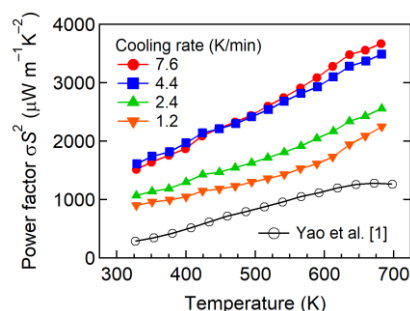


Fig. 1. Power factor of CTA.

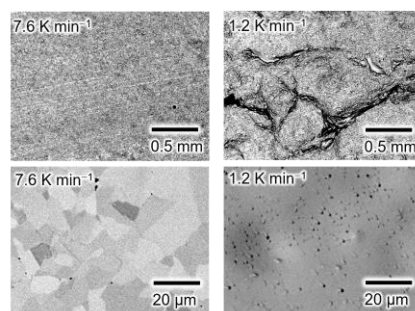


Fig. 2. SEM images.

n -CdSnAs₂ 熱電材料における第二相の影響

Influence of secondary phases in a thermoelectric material n -CdSnAs₂

京大工¹, 宮大工², [○]伊禮 真琉¹, 家永 大希², 都留 颯人², 住吉 孝心¹,
永岡 章², 野瀬 嘉太郎¹

Kyoto Univ.¹, U. Miyazaki², [○]Maru Irei¹, Hiroki Ienaga², Hayato Tsuru², Isshin Sumiyoshi¹, Akira
Nagaoka², Yoshitaro Nose¹

E-mail: irei.maru.75s@st.kyoto-u.ac.jp

はじめに CdSnAs₂ (CTA) は高い移動度 (10^3 – 10^4 cm²V⁻¹s⁻¹) と狭いバンドギャップ (0.2–0.3 eV) を示すことから, n 型熱電材料として期待されている. 我々の研究グループでは, 凝固過程における固相相変態を制御することで, CTA において従来のパワーファクター報告値の約 3 倍となる $3180 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ (600 K) [1]を達成した. 一方で, CTA は熱伝導度が高いことが課題である. そこで本研究では, 第二相の共存による界面散乱を利用し, 熱伝導度を低下させることを試みた. 具体的には, Cd-As 系に存在する 2 つの化合物 CdAs₂, Cd₃As₂ を第二相として, CTA-化合物の複合結晶を作製し, 第二相が熱電特性に与える影響を調べた.

実験方法 化学量論組成に加え, CdAs₂, Cd₃As₂ がモル分率で 3 % となるよう, 出発組成を選択した. 原料試薬には純 Cd, Sn, As を用い, これらを石英アンブルに真空封入したのち, ブリッジマン法により結晶成長を行った. 温度勾配を付けた炉の移動速度を調整することで冷却速度を約 6.7 K/min に制御した. 得られた結晶を適切な大きさに成型し, 結晶表面に対する X 線回折により相同定を行い, ゼーベック係数, 電気伝導度, 熱拡散率を測定し, 熱電特性を評価した.

実験結果・考察 相同定の結果, いずれの試料も CTA と Cd-As 化合物の二相からなる結晶が得られた. これらの試料のゼーベック係数および熱伝導度を, それぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示す. 第二相を含む試料は, 化学量論組成の試料に比べてゼーベック係数の絶対値が大きく, 熱伝導度が低い傾向が確認された. CTA の n 型伝導の主な起源は, Cd サイトへの Sn のアンチサイト (Sn_{Cd}) である. Cd や As を含む化合物が共存する場合, CTA における Sn の化学ポテンシャルが下がり, Sn_{Cd} の形成が抑制される. その結果, キャリア密度が低下し, ゼーベック係数の絶対値が増加したと考察した. また, Cd₃As₂ を含む試料は CdAs₂ を含む試料と比較して電気伝導度が高い傾向を示した. 最終的に, Cd₃As₂ を第二相として含有する試料において, 化学量論組成 (CTA 単相) 試料よりも最大約 42 % (650 K) 高い ZT を達成した. 当日は組織観察結果も踏まえ, 第二相が熱電特性に与える影響について, より詳細に議論する.

謝辞 本研究は科研費 (23K26432) の支援を受けた.

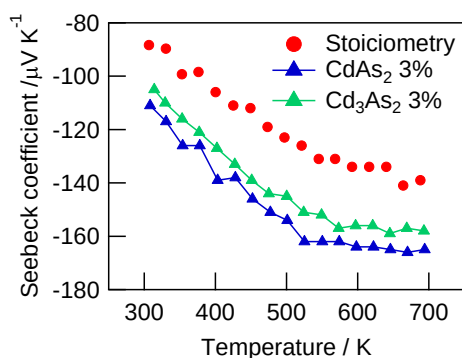


Fig. 1. Seebeck coefficient.

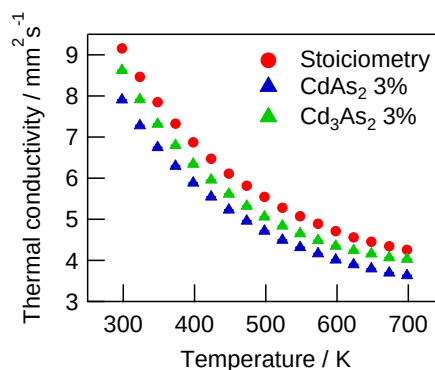


Fig. 2. Thermal conductivity.

[1] Kishida et al., *ACS Appl. Energy Mater.* (2025)

Ag₂S/Ag₂(S, Se) の 2 層複合材料による熱電性能の高性能化

Development of thermoelectric materials with a two-layer structure of Ag₂S/Ag₂(S,Se)

豊田工業大学¹, 三菱マテリアル株式会社² ○(M2) 寺口 勇作¹, 平田圭佑¹,

松永 卓也², 藤田 利晃², 松波 雅治¹, 竹内 恒博¹

Toyota Tech. Inst.¹, Mitsubishi Materials Corporation², °Yusaku Teraguchi¹, Keisuke Hirata¹,

Takuya Matsunaga², Toshiaki Fujita², Masaharu Matsunami¹, Tsunehiro Takeuchi¹

E-mail: sd24438@toyota-ti.ac.jp

1. 緒言

持続可能な社会の実現に向け、未利用廃熱を直接電力に変換する熱電変換技術が注目を集めている。熱電発電は固体素子のみで構成されるため、無振動、無騒音、メンテナンスフリーという特長を有し、様々な熱源への適用が可能である。しかし、熱電発電の社会実装を加速させるためには、素子性能のさらなる向上が求められる。本研究は、既存の熱電材料を超える性能を持つ材料を開発することを目的としている。

2. 研究戦略

熱電材料の性能を向上させるため、金属性の Ag₂(S,Se)と絶縁性の Ag₂S からなる複合材料を採用した(図 1)。共に、室温での熱伝導率が 0.5 Wm⁻¹K⁻¹ と非常に小さいという特徴がある。また、これらの材料は高い延性を有しており、薄いリボン状の試料を作製することが可能である。2つの材料を組み合わせることで、大きなゼーベック係数と小さな電気抵抗率を同時に得ることができると考えた。例えば Cu₂Se [Byeon]^[1] および Ag₂S [Kim]^[2] では、金属性の高温相と絶縁性の低温相の複合効果により、それぞれ $ZT = 470$ および $ZT = 20$ が報告されている。



図 1. 作製した Ag₂(S,Se) / Ag₂S の 2 層複合材料

3. 実験手法

焼結した Ag₂(S,Se)を、機械的にロール加工し、リボン形状の試料を作製した。リボン状 Ag₂(S,Se)試料に、分子線堆積法 (MBD) を用いて Ag₂S 層を堆積し、複合試料 Ag₂S/ Ag₂(S,Se) を作製した。作製した試料について、複合試料の金属層から、セーベック係数(定常状態法)と電気抵抗率(4端子法)を測定した。

4. 結果

Ag₂S/ Ag₂(S,Se)複合材料、Ag₂S、および Ag₂(S,Se)の単相試料に対し、ゼーベック係数と電気抵抗率を測定したところ、明確な複合効果が得られた。詳細な試料厚さや物性値は、等価回路モデル^[3]との比較とともに講演にて紹介する。

参考文献.

[1] D. Byeon et al., *Nat. Commun.* **10**, 72 (2019).

[2] G. Kim et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, 111002 (2023).

[3] A. Riss et al., *Phys. Rev. A* **19**, 054024 (2023).

熱電半金属 Ta_2PdSe_6 の反射率スペクトルの異方性

Anisotropy of Reflectivity Spectra for Thermoelectric Semimetal, Ta_2PdSe_6

名大院工¹, 名大院理² ◦齋藤聖太¹, 中村優斗¹, 中埜彰俊², 寺崎一郎², 岸田英夫¹

Dept. of Appl. Phys., Nagoya Univ.¹, Dept. of Phys., Nagoya Univ.²,

◦S. Saito¹, Y. Nakamura¹, A. Nakano², I. Terasaki², H. Kishida¹

E-mail: saito.shota.n2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

近年、 Ta_2PdSe_6 は低温で高い熱電性能を示すことが報告された。 Ta_2PdSe_6 のゼーベック係数は 100K において符号反転を示し、20K で $40\mu\text{V/K}$ 程度の大きなゼーベック係数を示す[1]。バンド構造計算の結果から Ta_2PdSe_6 は半金属であることが知られており[1]、半金属における熱電機構の解明に注目が集まっている。特に 100K でのゼーベック係数の符号反転は電子と正孔の移動度における非対称性が温度変化することに起因すると報告されている[2]。しかし、電子と正孔の移動度の非対称性における温度依存性の起源については明らかになっていない。最近、同様にバンドギャップの小さい Ta_4SiTe_4 も低温において高い熱電性能を示すことが報告された。 Ta_4SiTe_4 は Ta_4SiTe_4 クラスタが一次元鎖状に配列した構造をしている。 Ta_4SiTe_4 においては反射率スペクトルの偏光依存性が異方的な振る舞いを示しており、電子伝導の異方性が高い熱電性能の実現に重要な役割を果たすことが示唆されている[3]。 Ta_2PdSe_6 についても Se は Pd に平面四配位し、Ta と Se からなるユニットが 1 次元鎖状に配列した構造をとり[4]、その異方性が高い熱電性能と関係していることが予想される。そこで本研究では Ta_2PdSe_6 における電子状態の異方性を明らかにするために、各温度における反射率スペクトルの偏光依存性を測定した。また、反射率スペクトルに現れる構造を帰属するために Se を S に置換した Ta_2PdS_6 についても測定を行った。

本研究では Ta_2PdSe_6 と Ta_2PdS_6 における反射率スペクトルの測定を行った。測定光子エネルギーは 0.1~5.0eV、測定温度は 80~300K である。一次元方向である b 軸方向とそれに直交した方向の偏光反射率スペクトルを測定した。 Ta_2PdSe_6 の反射率スペクトルには 0.5eV 付近と 1.1eV 付近にピーク構造が、0.2eV 以下は 1 に向かって増加する構造が観測された。0.2eV 以下で観察された構造は両方の偏光方向で共通しており、0.5eV と 1.1eV で観察された構造は b 軸方向で強く観測され、異方的な振る舞いを示した。一方 Ta_2PdS_6 の反射率スペクトルにおいても同様に複数の構造が観測されたが、すべての構造が b 軸方向で強く観測された。当日は、 Ta_2PdSe_6 の反射率スペクトルの温度依存性や Kramers-Kronig 変換によって導出された光学伝導度スペクトル、 Ta_2PdS_6 との比較からキャリアの振る舞いについて議論する。

[1] A. Nakano et al., J. Phys. Energy **3**, 044004 (2021). [2] 中埜彰俊, 固体物理 **59**, 17 (2024). [3] F. Matsunaga et al., Phys. Rev. B **109**, L161105 (2024). [4] D. A. Keszler et al., Inorg. Chem. **24**, 3063 (1985).

Type-III Fe 置換クラスレートの作製とその熱電特性

Preparation of Type-III Fe-Substituted Clathrate and its Thermoelectric Properties



山陽小野田市立山口東理大¹, [○](M1) 小川 大稀¹, 阿武 宏明¹

Sanyo-Onoda City Univ.¹, [○](M1) Taiki Ogawa¹, Hiroaki Anno¹

E-mail: anno@rs.socu.ac.jp

はじめに

Type-III クラスレートは単位構造に 3 種類の籠状構造を有する点に特徴がある. Type-III $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の高いキャリア濃度¹⁾の低減のために Ge を $\text{Ga}^{2)}$, $\text{Al}^{3)}$, $\text{In}^{4)}$ で部分置換した化合物のアーキ熔融による合成と熱電特性が報告されている. この他に $\text{Ba}_{24}\text{Fe}_{12}\text{Ge}_{88}$ の合成報告⁵⁾はあるが, 熱電特性は調査されていない. 放電プラズマ焼結 (SPS) 法は, 比較的低温度で高密度化でき, 不純物相の減少が期待できるが, SPS 法による Type-III の合成報告は少ない. 本研究では, Type-III $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ において Fe を置換した試料をアーキ熔融, SPS, 熱処理を組み合わせたプロセスで作製し, 熱電特性を調査した. 作製プロセス条件を複数検討することで不純物相の低減や熱電特性の改善を目的とした.

実験方法

仕込組成 $\text{Ba}_{24.6}\text{Fe}_x\text{Ge}_{100-x}$ ($x=0, 8, 12$) の試料を以下の複数のプロセス条件で作製した. アーク熔融: A, アニール $700^\circ\text{C} \cdot 96\text{h}$: A (700 $^\circ\text{C}$), 放電プラズマ焼結: S の順番 (A-A (700 $^\circ\text{C}$)-S と表記), A-A (800 $^\circ\text{C}$)-S の順番, A-S-A (800 $^\circ\text{C}$) の順番, および A-S の順番.

粉末 X 線回折 (XRD) 実験, TG-DTA, 熱電特性の測定, および Hall 測定を実施した.

結果と考察

XRD 実験よりすべての作製プロセスで試料の主相は Type-III 構造であったが, いくつかの

不純物相が含まれていた. A-A (800 $^\circ\text{C}$)-S の条件で, 不純物相 FeGe_2 および FeGe が減少した. この場合, Fig. 1 に作製プロセスと σ の関係を示すように, 電気伝導率 σ が改善した. ただし, 検討したいずれのプロセスも, 酸化物の不純物相 (Ba_2GeO_4 , Ba_2FeO_4) を低減できなかった. 室温付近のゼーベック係数 S は, $-16 \sim -19 \mu\text{V/K}$ でプロセス条件による有意な変化は認められなかった. つまり Fe 置換によるキャリア濃度低減の効果は低いことが判明した.

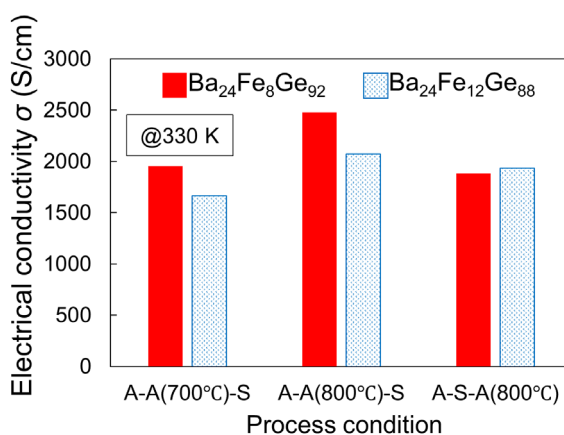


Fig. 1. Relationship between process condition and electrical conductivity σ .

参考文献

- 1) S. Paschen, *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 134435 (2002).
- 2) J. H. Kim, *et al.*, Acta Mater. **54**, 2057 (2006).
- 3) J. H. Kim, *et al.*, J. Appl. Phys. **102**, 34510 (2007).
- 4) J. H. Kim, *et al.*, J. Appl. Phys. **102**, 094506 (2007).
- 5) Y. Li, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2868 (2003).

ハーフ・ホイスラー合金 (Ti, Zr, Hf)Ni_{0.92}Co_{0.05}Sn の P 型熱電特性

P-type thermoelectric properties of half-Heusler alloy (Ti, Zr, Hf)Ni_{0.92}Co_{0.05}Sn

横国大理工,[○]山崎 航佑, 金子 遼, 中津川 博*

Yokohama Natl. Univ.

Kosuke Yamazaki, Ryo Kaneko, Hiroshi Nakatsugawa*

* E-mail : nakatsugawa-hiroshi-dx@ynu.ac.jp

ハーフ・ホイスラー (HH) 合金 TiNiSn は環境親和性が高く、低コストで機械的特性に優れ、かつ高温でも化学的に安定した熱電材料である。我々の研究グループは TiNiSn の Ni サイトを Co 置換することで電気伝導を N 型から P 型へと変化させた TiNi_{1-x}Co_xSn ($0 \leq x \leq 0.15$) の熱電特性について報告した。¹⁾ しかしながら、電気抵抗率、熱伝導率が高いため、 ZT は N 型と比較して半分以下の値を示した ($ZT_{\max}=0.12$, $T = 675$ K; TiNi_{0.95}Co_{0.05}Sn)。そこで固有欠陥である格子間 Ni 原子を抑制することで正孔キャリア密度の増大と電子構造の変化により、ゼーベック係数の絶対値を維持したまま電気抵抗率を減少させることができ、 ZT が 50% 向上した ($ZT_{\max}=0.18$, $T = 700$ K; TiNi_{0.92}Co_{0.05}Sn)。更に ZT を増大させるべく、本実験では格子熱伝導率を低下させるために Ti よりも重い元素である Zr, Hf を TiNi_{0.92}Co_{0.05}Sn の Ti サイトに置換し、格子熱伝導率の低減を試みた。

Ti_{1-x}Zr_xNi_{0.92}Co_{0.05}Sn ($0 \leq x \leq 0.1$), Ti_{1-x}Hf_xNi_{0.92}Co_{0.05}Sn ($0 \leq x \leq 0.05$) 試料の作製にはアーク溶解法と熱処理を用いた。アーク溶解により作製したインゴット状の試料はワイヤ放電加工によって測定に適した寸法へと加工した後、石英管に真空封入して 1073 K, 168 h の均質化焼鈍しを行った。熱処理後の試料は X 線回折装置 SmartLab により粉末 X 線回折測定と RIETAN-FP を用いたリートベルト解析によって HH 構造 (空間群 $F\bar{4}3m$, No. 216) であることを確認した。80 K から 395 K の電気抵抗率及びゼーベック係数の測定は ResiTest8300, 395 K から 800 K の測定には自作の装置を用いた。300 K から 800 K の熱伝導率の測定は熱電特性評価装置 PEM-2 を用いた。また、ResiTest8300 を用いて室温で Hall 効果測定を行った。

Fig. 1 に Ti_{1-x}Zr_xNi_{0.92}Co_{0.05}Sn ($x = 0, 0.02$) の XRD パターンを示す。いずれも HH 構造に由来する回折ピークが示されている。また、 $x = 0.02$ はピークが低角度側へシフトしているため Ti サイトへの Zr 置換に伴う格子面間隔の増大が示唆されている。

講演ではリートベルト解析によって最適化された結晶構造パラメーターや熱電特性及び ZT の変化について詳細に議論する。

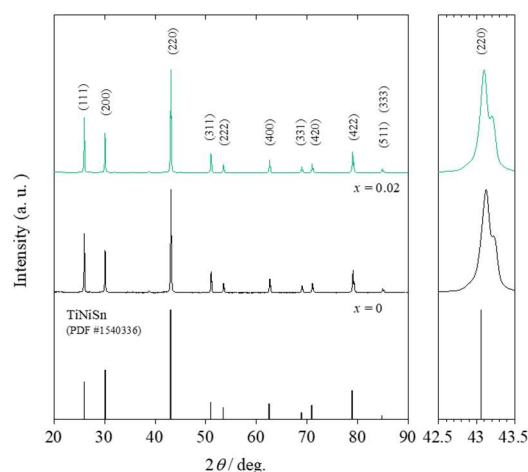


Fig. 1 XRD pattern of Ti_{1-x}Zr_xNi_{0.92}Co_{0.05}Sn ($x = 0, 0.02$) at room temperature, where the indexed peaks represent the half-Heusler phase.

参考文献

- 1) K. Yamazaki, S. Sam, Y. Okamoto, H. Nakatsugawa, *Solid State Sciences* **157**, 107708 (2024).

熱電材料におけるゼーベック係数および出力因子解析のための有効質量モデル



Effective Mass Model for Thermopower and Power Factor Analysis in Thermoelectric Materials

国立研究開発法人物質・材料研究機構¹, 筑波大学² ^{○(PC)} ノビツキー・アンドレイ
(Novitskii Andrei)¹, 森 孝雄²

National Institute for Materials Science¹, Tsukuba University², ^{○(PC)} Andrei Novitskii¹, Takao Mori²

E-mail: MORI.Takao@nims.go.jp

Despite its simplicity and several idealized assumptions (simple power-law energy-dependent scattering, single-band transport, etc.), the effective mass model remains a widely used and practical tool for first-order description of a thermoelectric material's electronic structure. Often, this is a reasonable approximation in regard to charge transport properties. In this study, we critically revisit the analytical expressions for the thermopower and reexamine the boundaries of their applicability, particularly in the partially degenerate region.

We demonstrated that regardless of the dominating scattering mechanism, the Pisarenko's formula

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left(r + \frac{3}{2} + \ln \left[\frac{2(2\pi m_a^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n} \right] \right)$$

exhibit reasonable agreement with the full numerical solution when the thermopower is above 145 $\mu\text{V/K}$. Moreover, this formula provides a simple thermopower-conductivity relation, $\alpha = \pm k_B/e (b - \ln \sigma)$, where b is a constant determined by the scattering mechanism and weighted mobility μ_w , and σ is the electrical conductivity. This relation, in turn, is valid for materials with $\alpha > 90 \mu\text{V/K}$ when acoustic phonon scattering is predominant. Additionally, the Pisarenko's formula can be used to estimate the maximum power factor of a thermoelectric material from the weighted mobility of a single, not necessarily optimized, sample at any given temperature as $(\alpha^2 \sigma)_{\max} = 1.73 \cdot 10^{-5} T^{3/2} \mu_w$.

This analysis offers a convenient and broadly applicable approach to analyze thermoelectric transport. Even in cases where experimental data deviate from analytical prediction, the trends can be used to identify anomalies in transport behavior or to guide further investigations.

This work was supported by JST Mirai JPMJMI19A1.

9 Applied Materials Science Oral presentation : 9.5 New functional materials and new phenomena
--

[8p-N201-1~14] 9.5 New functional materials and new phenomena

[8p-N201-1]

Electronic State Analysis of Layered Oxide $\text{Sr}_{2.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_{0.5}\text{NiO}_5$ Correlating Local Atomic Arrangement and Electrical Conductivity

○(M1)Kenta Natsui¹, Hideyuki Kawasoko¹, Soichi Kikkawa¹, Kana Nishimura², Tomoteru Fukumura^{2,3}, Seiji Yamazoe¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ., 2.Tohoku Univ., 3.AIMR)

[8p-N201-2]

Dependence of Electronic States and Electrical Conductivity on Local Atomic Arrangement and La Substitution in Layered Oxide $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$

○(M2)Yuxin Peng¹, Hideyuki Kawasoko¹, Soichi Kikkawa¹, Seiji Yamazoe¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

[8p-N201-3]

Crystal Growth and Superconductivity of $3R\text{-TaSe}_{2-x}\text{Te}_x$ without Spatial Inversion Symmetry

○Kazuki Okada¹, Takao Sasagawa¹ (1.Materials and Structures Laboratory, Institute of Science Tokyo)

[8p-N201-4]

Photoelectric Properties of a Rashba-type Polar Insulator Ag_8GeSe_6 Crystals

○Yoshisato Mori¹, Takao Sasagawa¹ (1.Materials and Structures Laboratory, Institute of Science Tokyo)

[8p-N201-5]

Helical axis orientation of carbon micro coils using host polymer orientation

○(M2)Nao Mochizuki¹, Yusuke Nakashima¹, Rei Furukawa¹ (1.Denkitsushin Univ.)

[8p-N201-6]

Hall Coefficient-Resistivity Correlation in Compensated Metal YH_x ($1.73 < x < 2.04$)

○Masamichi Sakai¹ (1.Saitama Univ.)

[8p-N201-7]

Synthesis and characterization of new gallium-based mixed-anion mayenites

○Rui Okumura¹, Takahiro Kato^{2,3}, Yuki Iwasa², Kohei Yamanoi¹, Ryosuke Kodama¹, Hiraku Ogino² (1.Osaka Univ., 2.AIST, 3.Tokyo Univ. Sci.)

[8p-N201-8]

Evaluation of Nanoflower structure MoSe_2 device for Physical Reservoir Computing

○Koki Nietani¹, Alif Syafiq Kamarol Zaman¹, Yuki Usami^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2} (1.LSSE, Kyushu Inst. Tech., 2.Neumorph Center, Kyushu Inst. Tech)

[8p-N201-9]

Ag/Ag₂S Nano particles device based lightweight cryptographic system toward IoT edge security

○Hiroki Tabata¹, Oradee Srikimkaew², Yuki Usami^{1,3}, Shunsuke Araki⁴, Hirofumi Tanaka^{1,3} (1.LSSE Kyushu Inst. Technol., 2.School of Sci. Walailak Univ., 3.Neumorph Center, Kyushu Inst.

Technol., 4.FCSE, Kyushu Inst. Technol.)

[8p-N201-10]

Trial for Real-Time Object Recognition with CNT-PDMS Haptic Pressure Sensor

○Ahmet KARACALI¹, Kouki KIMIZUKA¹, Yuki USAMI^{1,2}, Hirofumi TANAKA^{1,2} (1.LSSE, Kyutech, 2.Neumorph Center)

[8p-N201-11]

Relationship between Charge Transfer Dynamics and Reservoir Computing Function in Single-Walled Carbon Nanotube/Porphyrin Derivative Networks

○Yuki Usami^{1,2}, Deep Banerjee^{1,2}, Koki Nietani¹, Hiroyuki Furuta^{3,4}, Hirofumi Tanaka^{1,2} (1.LSSE, Kyushu Inst. Tech., 2.Neumorph Center, Kyushu Inst. Tech., 3.Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ., 4.College of Sci., SHU)

[8p-N201-12]

Elucidation of the PL mechanism in Ag-X zeolite

○Yuto Kitazawa¹, Junya Narumi¹, Takafumi Miyanaga¹, Yushi Suzuki¹ (1.Grad. Sch. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ.)

[8p-N201-13]

Study of PL change of Ag/Cu-Y zeolites during heating in vacuum

○Junya Narumi¹, Yuto Kitazawa¹, Takafumi Miyanaga¹, Yushi Suzuki¹ (1.Grad. Sch. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ.)

[8p-N201-14]

Ag number dependence of Ag clusters formed in zeolite A

○Yushi Suzuki¹, Junya Narumi¹, Yuto Kitazawa¹, Takafumi Miyanaga¹ (1.Hirosaki Univ.)

局所原子配列と電気伝導度が相関する 層状酸化物 $\text{Sr}_{2.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_{0.5}\text{NiO}_5$ における電子状態解析 Electronic State Analysis of Layered Oxide $\text{Sr}_{2.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_{0.5}\text{NiO}_5$ Correlating Local Atomic Arrangement and Electrical Conductivity

都立大理¹, 東北大理², 東北大 AIMR³

〇(M1)夏井 健太¹, 河底 秀幸¹, 吉川 聡一¹, 西村 花奈², 福村 知昭^{2,3}, 山添 誠司¹

Tokyo Metropolitan Univ.¹, Tohoku Univ.², AIMR³ 〇(M1) Kenta Natsui¹, Hideyuki Kawasoko¹,

Soichi Kikkawa¹, Kana Nishimura², Tomoteru Fukumura^{2,3}, Seiji Yamazoe¹

E-mail: natsui-kenta@ed.tmu.ac.jp

$\text{Sr}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_2$ 岩塩層と SrNiO_3 ペロブスカイト層からなる $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ では、 $\text{Sr}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_2$ 層の Sr/Bi 配列が無秩序状態 (無秩序相) から秩序状態 (秩序相) に変化することで、電気伝導度が約 100 倍に増大する [1]。最近、我々は X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定により、この電気伝導度の大幅な増大が、Sr/Bi 配列の秩序化による Ni 3d 軌道と O 2p 軌道の混成強化に起因することを明らかにした [2]。また、 $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ の Bi の一部を Pb で置換した $\text{Sr}_{2.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_{0.5}\text{NiO}_5$ (Pb:SBNO; $x = 0.1-0.5$) では、Pb 置換量に応じて Sr/($\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$) 配列の秩序度が変化し、電気伝導度も変化する [3]。特に秩序相 Pb:SBNO では、全体的には電気伝導度は減少傾向にあるが、 $x = 0.1$ 付近で極小となる特異な挙動を示す [3]。そこで本研究では、Pb:SBNO における電子状態を評価し、Pb 置換量と電気伝導の相関の起源を明らかにしたので報告する。

固相反応法により合成した Pb:SBNO 試料について、Ni-K 吸収端、Sr-K 吸収端、Pb-L₃ 吸収端、Bi-L₃ 吸収端の XANES 測定を透過法で実施した。その結果、秩序相 Pb:SBNO では、Sr/($\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$) 配列や Pb 置換量によらず、Sr-K 吸収端、Bi-L₃ 吸収端、Pb-L₃ 吸収端の XANES スペクトルの立ち上がりエネルギー (E_0) から、Sr は 2 価、Bi は 3 価、Pb は 4 価であることが分かった。一方、Ni-K 吸収端の E_0 は LaNiO_3 (Ni^{3+}) とほぼ同程度であったが、 $x = 0.1$ で増加した後、それ以降は、 x の増加に伴い単調に減少した (Fig. 1)。この E_0 の減少は、 Bi^{3+} の一部への Pb^{4+} に置換された結果、Ni の酸化数が低下したことを示唆し、それに担う正孔キャリアの減少が、電気伝導度の減少を引き起こしたと考えられる。当日は、 $x = 0.1$ で E_0 が極大を示した起源や、無秩序相 Pb:SBNO における結果についても議論する予定である。

[1] K. Matsumoto *et al.*, *Adv. Sci.* **10**, 2304978 (2023). [2] 夏井 他, 日本化学会第 105 春季年会 C303-1pm-14 (2025). [3] 西村 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 21p-A311-12 (2023).

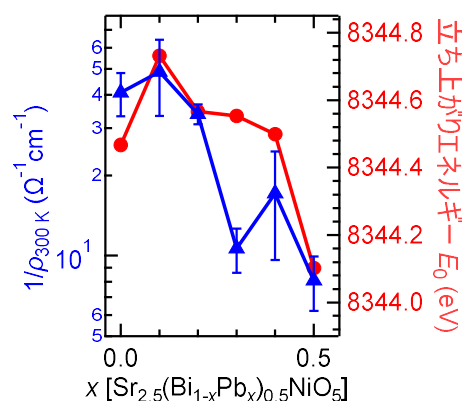


Fig. 1. Pb substitution dependence of electrical conductivity and absorption edge onset energy in Pb:SBNO.

層状酸化物 $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ における電子状態と電気伝導
の局所原子配列・La 置換の依存性

Dependence of Electronic States and Electrical Conductivity
on Local Atomic Arrangement and La Substitution in Layered Oxide $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$

都立大理¹ ○(M2) 彭芋鑫¹, 河底秀幸¹, 吉川聡一¹, 山添誠司¹

Tokyo Metropolitan Univ.¹ Yuxin Peng¹, Hideyuki Kawasoko¹, Soichi Kikkawa¹, Seiji Yamazoe¹

E-mail: peng-yuxin@ed.tmu.ac.jp

遷移金属酸化物は、化学組成を変化させることで電気伝導性を制御できる物質群として盛んに研究されている [1]。最近、我々は岩塩構造の $(\text{Sr}_{1.5}\text{Bi}_{0.5})\text{O}_2$ 層とペロブスカイト構造の SrNiO_3 層からなる層状酸化物 $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ (Fig. 1)において、 $(\text{Sr}_{1.5}\text{Bi}_{0.5})\text{O}_2$ 層における Sr/Bi 配列の秩序度を制御し、秩序相では無秩序相と比べて電気抵抗率が 1/100 程度にまで低下することを見出した [2]。そこで本研究では、 $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ に対して、Sr の一部を La で置換し、Ni 価数や電気抵抗率への影響を調べたので報告する。

$(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ (La:SBNO; $x=0-0.35$) 多結晶試料は、固相反応法により合成した。得られた試料については、X 線回折とリートベルト解析により結晶構造を同定し、Ni-K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES)測定により Ni の価数を評価した。さらに、室温以下の電気抵抗率の温度依存性も評価した。リートベルト解析より La:SBNO では、秩序相・無秩序相ともに La 置換量 (x)の増加に伴って、 a 軸長は減少し、 c 軸長は増加した。さらに、 $x > 0.15$ では、 a 軸長は 5.355 Å 程度、 c 軸長は 17.75 Å 程度でほぼ一定となった (Fig. 2)。また、 $x > 0.20$ では、La:SBNO 以外の層状酸化物 $(\text{Sr},\text{La})_2\text{NiO}_4$ が不純物として形成した。これらの結果から、SBNO における La の固溶限界が $x = 0.15$ であり、固溶限界を超えると、異なる層状酸化物への構造変化が生じることがわかった。また、Ni-K 吸収端の XANES スペクトルでは、La 置換に伴い、秩序相においては吸収端エネルギーが低エネルギー側に移動したが、無秩序相においては高エネルギー側に移動した。これは、同じ La 置換であっても、Sr/Bi 配列によって Ni の価数に与える影響が異なることを示唆する。当日は、電気抵抗率の温度依存性も含めて、La 置換効果の詳細を議論する。

[1] M. Imada *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998). [2] K. Matsumoto *et al.*, *Adv. Sci.* **10**, 2304978 (2023).

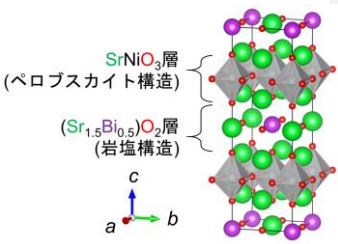


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$.

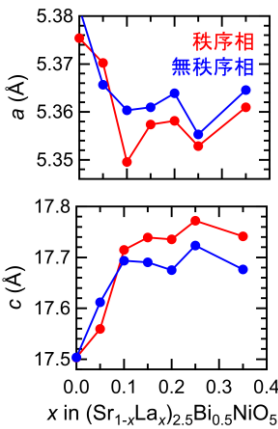


Fig. 2 Lattice constants of $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$.

设置了格式: 字体: 倾斜

空間反転対称性の破れた 3R-TaSe_{2-x}Te_x の単結晶育成と超伝導特性

Crystal Growth and Superconductivity of 3R-TaSe_{2-x}Te_x without Spatial Inversion Symmetry

東京科学大学フロンティア材料研 °岡田 和生, 笹川 崇男

Materials and Structures Laboratory, Institute of Science Tokyo. °Kazuki Okada, Takao Sasagawa

E-mail: okada.k.bd@m.titech.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド TaSe₂ は、Ta と Se の配位構造と積層様式により多くの結晶多形を持つ。我々はこれまでに、結晶育成時の温度プロファイルや育成後の熱処理条件の最適化によって、1T、2H、4H_b、4H_c 構造について単結晶試料の作製に成功し、それぞれにおける電荷密度波と超伝導特性を報告してきた[1]。Te が正三角柱状に配位した TaSe₂ 層が、同じ方向を向きながら c 軸方向に3倍周期に積層した 3R 構造(図1(a))については、化学両論組成での合成例は薄膜でしか報告されていない。一方で、Se の一部を Te で置換すると 3R 相を安定化でき、超伝導転移温度 T_c も上昇することが報告されている[2]。3R 構造では、面内の空間反転対称性が破れていることから、それに起因した非従来型の超伝導が期待されるものの、上部臨界磁場 (H_{c2}) の異方性などの詳細な超伝導特性は明らかにされていない。

本研究では、化学気相輸送法を用いて 3R-TaSe_{2-x}Te_x の大型単結晶育成に成功した(図 1(b)挿入写真)。背面反射 X 線ラウエ法により、3R 構造を確認した。組成分析の結果、最も Te 置換ができた結晶では、 $x=0.3$ であることが分かった。00L 面での X 線回折測定の結果を図 1(b)に示すように、Te 置換量の増加に伴って回折ピークは低角側にシフトし、 $x=0.3$ では積層ユニットの厚さが $x=0.0$ に比べて2%ほど増加していることが確認できた。4 端子法により電気抵抗測定を行ったところ、 $x=0.3$ の結晶ではゼロ磁場で $T=2.9$ K において超伝導を観測した(図 1(c))。発表では、図 1(c)に示した面直磁場下の超伝導特性に加えて、面内磁場下の結果も報告し、上部臨界磁場 (H_{c2}) やコヒーレンス長の異方性、そして非従来型超伝導が実現している可能性などを議論する。

[1] 前田誠貴・笹川崇男、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 (2024).

[2] H. Luo *et al.*, PNAS **112**, E1174 (2015).

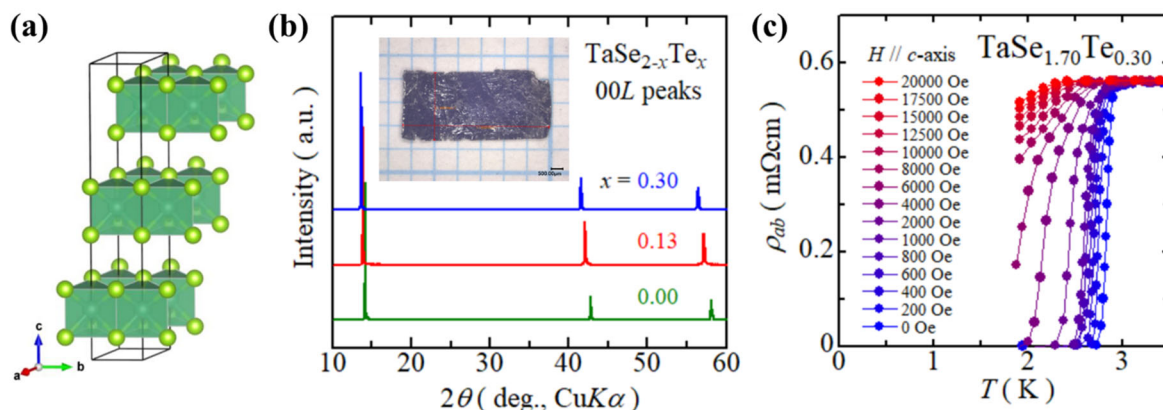


図 1.(a) 3R-TaSe_{2-x}Te_x の結晶構造. (b) 00L 面におけるX線回折パターン(挿入図: 育成した単結晶). (c) 面直磁場下での超伝導転移

室温相 Ag_8GeSe_6 (Rashba 型極性絶縁体) 単結晶の光電特性

Photoelectric Properties of a Rashba-type Polar Insulator Ag_8GeSe_6 Crystals

東京科学大フロンティア材料研 ○森 義聖, 笹川 崇男

Materials and Structures Laboratory, Institute of Science Tokyo, °Yoshisato Mori, Takao Sasagawa

E-mail: mori.y.a980@m.isct.ac.jp

温度によって異なる安定相を持つ Ag_8GeSe_6 は、立方晶系の結晶構造をもつ高温相が、優れた熱電材料候補として研究されてきた。一方で、直方晶系の結晶構造（空間群： $Pmn2_1$ ：Fig.1(a)挿入図左）をもつ室温相は、 c 軸方向に空間反転対称性が破れているにもかかわらず、それに起因して発現が期待される物性はほとんど評価されていない。

本研究では、第一原理計算から室温相 Ag_8GeSe_6 のバンドギャップは $\sim 0.8\text{ eV}$ であり、Rashba 型のスピン・バンド分裂も生じる電子構造を有することを明らかにした。その結果をもとに、空間反転対称性の破れた結晶構造によって生じるとされる、散乱に強いトポロジカルな光電流（＝シフト電流）をはじめとした非線形光学効果の可能性を念頭に、室温相 Ag_8GeSe_6 の光機能材料としての特性について実験検証を行った。

室温相 Ag_8GeSe_6 の単結晶は溶融法によって育成した。得た単結晶を粉碎して測定した粉末 X 線回折の結果から、目的とした室温相が得られていることを確認した (Fig.1(a))。背面反射 X 線ラウエ法によって極性方向 (c 軸) およびその垂直方向 (a 軸) を決定して (Fig.1(a)挿入図右)、単結晶を精密に加工・デバイス化した。デバイスの電流電圧特性は半導体パラメータアナライザを用いて評価した。650 nm の可視光照射下において c 軸方向の光電流応答を測定したところ、ゼロバイアス下で生ずる電流（短絡電流）がサブマイクロオーダーの大きな値で観測された (Fig.1(b))。講演では、広帯域な波長依存性や光強度依存性等の系統的な測定結果を報告し、この大きな短絡電流の起源について議論する。

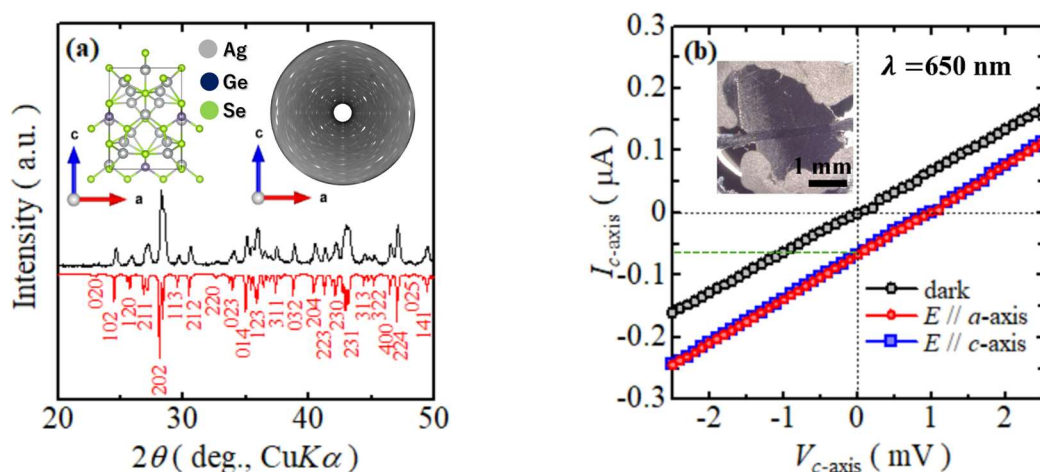


Figure 1. (a) Powder X-ray diffraction patterns (black: measured, red: simulation) of Ag_8GeSe_6 . Inset: left and right show the crystal structure and Laue diffraction image from the crystal ac surface, respectively. (b) I - V curves between electrodes along the c -axis under dark and 650 nm laser irradiation with polarization along the a - and c -axis. Inset: the photograph of the measured device.

ポリマー配向を用いたカーボンマイクロコイルのらせん軸配向

Helical axis orientation of carbon micro coils using host polymer orientation

電気通信大学 古川研究室¹, [○](M2) 望月 那生¹, 中島 悠輔¹, 古川 怜¹

The University of Electro-Communications¹, [○]Nao Mochizuki¹, Yusuke Nakashima¹, Rei Furukawa¹

E-mail: m2433130@gl.cc.uec.ac.jp

カーボンマイクロコイル (CMC) は、岐阜大学発のマイクロメートルオーダーのらせん構造を持つ炭素繊維であり (Fig. 1 (a))、他のカーボン素材に比べ特徴的な電磁波吸収特性を持つことが知られている [1,2]。またこのような特性は、らせん構造に起因しており、CMC 軸長といった組成を変化させることで吸収帯域を調整できることが知られている。本研究は、CMC の電磁波吸収特性をより効率化させることを目的とし、ポリマーマトリックスの配向を利用して CMC らせん軸を揃えることを試みた。これは Fig. 1 (b) のようにコイル単体としての電磁誘導を起こしているのかどうかの究明に繋がると考えられ、また、高濃度添加によって積算した電流が検出できる可能性がある。さらにポリマーの中で分散させることで非破壊的に CMC の観察を行うことができ、CMC の電磁誘導検出において有効に利用できる。ポリマー内で CMC のらせん軸を揃えるための実験として、ポリメタクリル酸メチル (Polymethyl methacrylate, PMMA) を塊状重合、その上で塩化メチル (dichloromethane, DCM) を加えることでゲル状に溶解させ、得られた溶液に CMC を分散させた後、方向性を持って塗布し薄膜化させた。得られた薄膜 (Fig. 1 (c)) を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、CMC 長軸粒子が塗布方向に配向していることがわかった (Fig. 1 (d))。さらに、得られた試料の導電性を確認、より詳細な電気特性パラメータを測定することで、PMMA 内における詳細な回路モデルを検証、電磁誘導特性の可能性を示唆した。

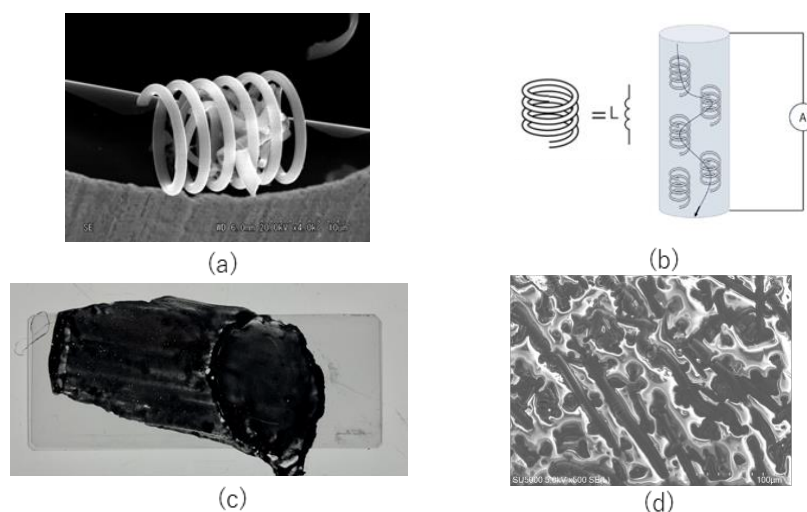


Fig. 1 (a) SEM micro graph of CMC. (b) Equivalent circuit regarded as a coil. (c) PMMA thin film containing dispersed CMC. (d) SEM image of CMC aligned within a polymer

[1] S. Motojima, *Nature*, 339, 179(1989).

[2] Y. Hishikawa et al., *Materials Integration*, Vol.17, No.8(2004).

アンビポーラ金属 YH_x ($1.73 < x < 2.04$) における Hall 係数 - 比抵抗相関 Hall Coefficient-Resistivity Correlation in Compensated Metal YH_x ($1.73 < x < 2.04$)

埼玉大院理工 酒井 政道

Saitama Univ. Masamichi Sakai

E-mail: sakai@fms.saitama-u.ac.jp

【緒言】イットリウム二水素化物 (YH_2) は、電子的フェルミ面と正孔的フェルミ面を持つアンビポーラ金属である。先行研究によると、H/Y 比が2から変位した YH_x ($1.73 < x < 2.04$) では、欠損および過剰 H が比抵抗 (ρ) に影響して、 $3 \times 10^{-7} \Omega\text{m} \sim 1.7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ の範囲で分散する。その分散に伴って、正常 Hall 係数 (R_H) も変化し、興味深いことに、 ρ と R_H の間に比例関係が経験的に成立する[1]。しかしながら、その理由はこれまで不明であった。本研究ではその原因を、アンビポーラ金属に特徴的な電子-正孔衝突 (Baber 散乱) の観点から理論的に調査する。

【方法】アンビポーラ金属中の伝導電子はエネルギー縮退し、正の有効質量をもつ電子バンド: $E_1 = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m_1)$ とそれが負である正孔バンド: $E_2 = E_0 - \hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 / (2m_2)$ が、波数ベクトル $\mathbf{k}_0$ 隔てて偏在する。波数空間では偏在しても、実空間内では自由に行き交うので、電子と正孔との衝突は避けられず、衝突時に運動量を交換する。その結果、電子と正孔に関する Boltzmann 方程式は複雑な連立積分方程式を構成する。本研究では、電子 - 正孔衝突を小角散乱に限定することによって、問題を複雑にしている Boltzmann 方程式中の衝突項に対して、簡単な緩和近似式を導入する。そして、Boltzmann 方程式から解析的に Drude 型方程式を導く。

【結果】Drude 方程式から次のような ρ と R_H の表式が得られた。

$$\rho = \left(\frac{1}{e}\right) \frac{1}{n_e |\mu_e| + n_h \mu_h} + \left(\frac{\mathcal{M}}{e^2 \tau_{eh}}\right) \frac{|\mu_e| + \mu_h}{n_e |\mu_e| + n_h \mu_h}$$

$$R_H = -\left(\frac{1}{e}\right) \frac{n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2}{(n_e |\mu_e| + n_h \mu_h)^2} \left[1 + \frac{\mathcal{M} (|\mu_e| + \mu_h) |\mu_e| \mu_h}{e \tau_{eh} (n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2)} (n_e - n_h) \right]$$

電子濃度 n_e と正孔濃度 n_h が補償する場合は ($n_e = n_h$)、両者の比は、

$$\frac{R_H}{\rho} = \frac{\mu_h - |\mu_e|}{1 + \mathcal{M} (\mu_h + |\mu_e|) / (e \tau_{eh})}$$

によって与えられる。ここで、 μ_e 、 μ_h はそれぞれ電子移動度および正孔移動度であり、 τ_{eh} は、電子 - 正孔衝突時の運動量緩和時間、 $\mathcal{M}$ は電子と正孔の換算質量である。講演では、この表式にもとづいて、 YH_x ($1.73 < x < 2.04$) において観測された R_H - ρ 相関の原因を議論する。

[1] M. Sakai et al., J. Appl. Phys. **108** (2010) 083719.

ガリウム含有新規複合アニオンマイエナイトの合成と物性評価

Synthesis and characterization of new gallium-based mixed-anion mayenites

大阪大¹, 産総研², 東京理科大³

奥村留以¹, 加藤隆寛^{2,3}, 岩佐祐希², 山ノ井航平¹, 児玉了祐¹, 荻野拓²

Osaka Univ.¹, AIST², Tokyo Univ. Sci.³

Rui Okumura¹, Takahiro Kato^{2,3}, Yuki Iwasa², Kohei Yamanoi¹, Ryosuke Kodama¹,
and Hiraku Ogino²

E-mail: u124065a@ecs.osaka-u.ac.jp

セメントの構成成分の一つである $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) には、ケージ内とケージ外の 2 サイトに O^{2-} が存在し、ケージ内 O^{2-} を OH^- 、 H^- 、 e^- 等に置換することで超伝導や触媒など様々な機能が発現する[1]。また、ケージ内 O^{2-} の位置に Cl^- が位置する $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ も存在し (Fig. 1)、塩化物イオン導電体や蛍光体[2]としての機能が検討されている。 Cl^- のような大きなアニオンを取り込んでいる場合、より大きなケージでも安定してマイエナイト相を形成できる可能性がある。そこで本研究では、C12A7 のケージの Al^{3+} を Ga^{3+} に置き換えた $\text{Ca}_{12}\text{Ga}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ で表されるマイエナイト型化合物の合成を試みた。

試料は固相反応法により合成した。前駆体粉末を窒素雰囲気下で混合し、それらを目的組成に従って秤量・混合・ペレット整形したのち、窒素雰囲気中で焼成することで焼成した。XRD による相の同定、SEM-EDX による組織・組成観察、紫外可視分光光度計による拡散反射率測定等を行った。Fig.2 に焼成後の $\text{Ca}_{12}\text{Ga}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ の XRD パターンとシミュレーションパターンを示すように、ほぼ単相の $\text{Ca}_{12}\text{Ga}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ の合成に成功した。Ga 置換により格子定数は $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ の $12.00 \text{ \AA}$ から $12.27 \text{ \AA}$ に増加した。拡散反射率からバンドギャップは 5.05 eV であることが分かった。構造や物性の詳細は講演にて発表する。

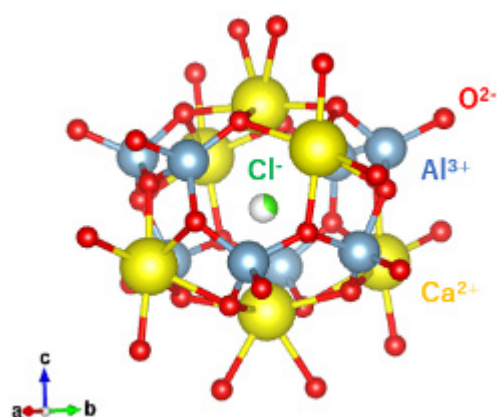


Fig.1 Cage structure of the $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ drawn by VESTA

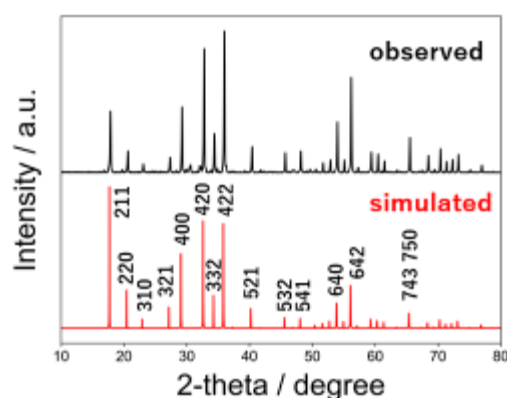


Fig.2 XRD patterns of $\text{Ca}_{12}\text{Ga}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$

[1] M. Miyakawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 7270.

[2] Y. Wang *et al.*, *J. Alloys Compds.* **818** (2020) 152820

ナノフラワーMoSe₂を用いた物理リザーバー演算素子の物性と性能の評価

Evaluation of Nanoflower structure MoSe₂ device for Physical Reservoir Computing

九工大生命体工¹, 九工大 Neumorph センター² ◯(M2)二重谷 光輝¹, (D) Alif Syafiq Kamarol

Zaman¹, 宇佐美 雄生^{1,2}, 田中 啓文^{1,2}

LSSE, Kyushu Inst. Tech.¹, Neumorph Center, Kyushu Inst. Tech.²,

◯Koki Nietani¹, Alif Syafiq Kamarol Zaman¹, Yuki Usami^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2}

E-mail: tanaka@brain.kyutech.ac.jp

[緒言]リザーバー演算（RC）は、高速な情報処理を可能とする計算アルゴリズムであり、とくに時系列データ処理やパターン認識において優れた性能を発揮する。近年では、材料中で演算がなされる In-materio physical RC が注目を集めており、低消費電力などの利点が挙げられる。特に、ナノフラワー構造を有する MoSe₂（以下、MoSe₂ NF）は、バルク構造に比べて比表面積が大きく、これまでカーボンナノチューブとの複合体では非常に強い非線形特性を示し、物理リザーバー素子として高演算性能を示すことが分かっている^[1]。本研究では、MoSe₂ NF とカーボンナノチューブ複合体との比較のために MoSe₂ NF 単体で物理リザーバー素子としての性能を評価した。

[実験]MoSe₂ NF の作製は既報の方法に従った^[2]。SiO₂/Si 基板上に 16 本のアルミニウム電極を形成し、その上に MoSe₂ をドロップキャスト法で堆積して構成した（図 1(a)）。100 μm の電極間に入力信号を印加し、残りの 15 本の電極から出力信号を取得した。

[結果と考察]図 1(b)に示すように、±10 V の交流入力下で I-V 特性を測定したところ、全出力において非線形な電流応答が確認された。また、V-t 特性をリサージュ曲線（図 1(b)）および高速フーリエ変換（FFT）解析（図 1(c)）により評価した結果、出力間の位相差と高次高調波成分の出現が観測された。さらに、得られた 15 本の出力信号（各 5,000 点、80%を学習、20%を検証に使用）を用いて波形生成タスクを実施したところ、全ターゲット波形を 8 割以上の精度で再現できた（図 1(d), (e)）。加えて、出力信号と過去の入力系列との相関に基づく短期記憶容量（MC）の評価を行った結果、遅延ステップごとの決定係数（相関係数の二乗）は初期遅延で高く、数ステップにわたって情報を保持していることが確認された（図 1(f)）。以上の結果から、MoSe₂ NF は物理 RC デバイスとして有望な材料であることが期待される。

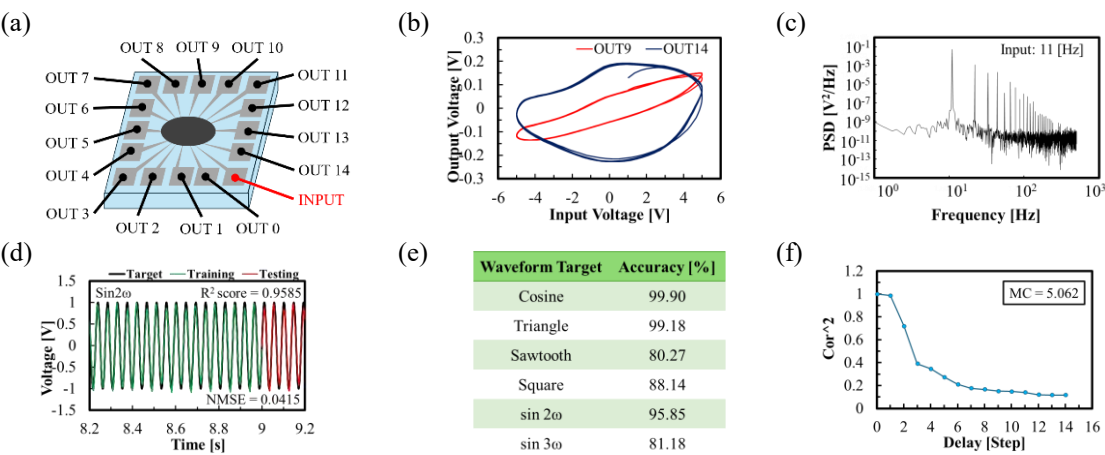


Figure 1: (a) Schematic of the MoSe₂ NF device; (b) Lissajous curves of electrodes; (c) Result of FFT; (d) Result of sin 2ωt waveform task; (e) Accuracy of waveform tasks; (f) Result of memory capacity (MC) task.

[1] Alif Syafiq K Zaman, 応用物理学会秋季学術講演会, 口頭発表, 19p-C301-4(2024)

[2] Zhang, Xianghua, et al. Micro & Nano Letters 10.7 (2015): 339-342.

IoT エッジセキュリティシステムに向けた銀ナノ粒子集合体素子を用いた軽量暗号システム

Ag/Ag₂S Nano particles device based lightweight cryptographic system toward IoT edge security

九工大生命体工¹, ワライラック大理², 九工大 Neumorph センター³, 九工大情報工⁴,

°(M2)田端 大貴¹, Oradee Srikimkaew², 宇佐美 雄生^{1,3}, 荒木 俊輔⁴, 田中 啓文^{1,3}

LSSE, Kyushu Inst. Technol.¹, School of Sci. Walailak Univ.², Neumorph Center, Kyushu Inst. Technol.³

FCSE, Kyushu Inst. Technol.⁴

°Hiroki Tabata¹, Oradee Srikimkaew², Yuki Usami^{1,3}, Shunsuke Araki⁴, Hirofumi Tanaka^{1,3,*}

*E-mail: tanaka@brain.kyutech.jp

【緒言】IoTの急速な普及に伴い、演算資源や電力に制約のあるエッジデバイスにおけるセキュリティ確保が課題となっている。従来の暗号手法はエッジデバイスへの実装が困難であり、軽量で実装が容易な暗号システムの開発が求められている。本研究では、Ag/Ag₂S ナノ粒子の電荷蓄積および非線形応答特性¹を活用し、医療 IoT 向け軽量暗号の構築を目指す。【実験方法】対象信号として心拍波形を採用した²。暗号信号は Ag/Ag₂S 懸濁液をディップコーティングしたデバイスを 8 個直列に接続し、信号を連続印加することで得られた。得られた信号をランダム性の評価に広く用いられる NIST SP 800-22 (p-value≥0.01 で合格)で評価した³。各デバイスの時間発展する電圧入出力特性の非線形曲線モデルを構築し、逆順に信号変換することで、復号処理した。復号処理精度は平方二乗誤差(MSE)で評価した。【結果と考察】

Ag/Ag₂S ナノ粒子集合体デバイス 8 個を用い暗号化処理を行った結果、外部計算リソースを使用せずに得られた暗号化信号は、NIST SP 800-22 の 15 項目中 9 項目に合格し、デバイスの一定のランダム性確認した (Fig.1, Table1)。復号処理では、事前に構築したデバイスの電圧入出力特性に基づき、心拍信号を MSE 0.13 の精度で再現することに成功した (Fig.1)。これにより、Ag/Ag₂S ナノ粒子集合体デバイスの非線形応答特性が、秘匿性の高い暗号化と安定した復号処理の両者に寄与していることが示された。本手法は計算資源の限られたIoTエッジデバイスにおいて、軽量暗号システムに展開できると強く期待される。

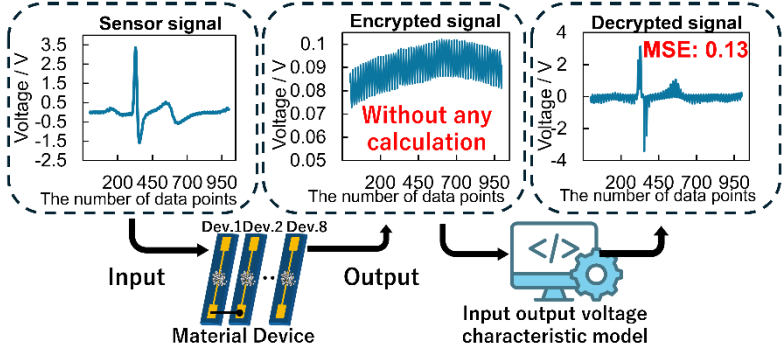


Fig. 1 In-materio cryptography with Ag NPs devices.

Table 1 The table of NIST SP 800-22 test aims and results of p-values.

Test name	p-value	Uniformity	Independence	Unpracticality
Frequency (Monobit) Test	0.000	☑		
Frequency Test within a Block	0.983	☑		
Runs Test	0.047	☑	☑	
Longest Run of Ones in a Block Test	0.000	☑	☑	
Binary Matrix Rank Test	0.025	☑	☑	
Discrete Fourier Transform Test	0.885	☑	☑	
Non-overlapping Template Matching Test	0.068	☑	☑	
Overlapping Template Matching Test	0.016	☑	☑	
Maurer's Universal Statistical Test	0.000		☑	☑
Linear Complexity Test	0.927	☑	☑	☑
Serial Test	0.000	☑	☑	
Approximate Entropy Test	0.000	☑	☑	
Cumulative Sums Test	0.000	☑	☑	
Random Excursions Test	0.263	☑	☑	
Random Excursions Variant Test	0.289	☑	☑	

Refs 1.Srikimkaew O., et al., Adv. Elect. Mater. **10**, 202400360 (2024). 2.Tsutsui K., et al., Sci. Data **12**, 454 (2025). 3.Bassham L. E., et al., National Inst. of Standards Tech. **10**, 6028 (2010).

Trial for Real-Time Object Recognition with CNT-PDMS Haptic Pressure Sensor

LSSE, Kyutech¹, Neumorph Center, Kyutech²

°Ahmet Karacali¹, Kouki Kimizuka¹, Yuki Usami^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2}

E-mail: tanaka@brain.kyutech.ac.jp

Introduction: With the advancement of technology, artificial devices and sensors that can mimic human touch and interact with the environment have become an important area of research today. In previous work, the CNT-PDMS haptic sensor was used in-sensor based reservoir computing application used in robot hand and achieved an accuracy of >80% for each object when classifying nine different objects[1]. This study focuses on real-time object classification using the CNT-PDMS sensor placed on each finger, as shown in Fig. 1.

Method: CNT-PDMS piezoresistive sensors were fabricated by quoting to previous reference[1]. These sensors are simple to manufacture and are produced by adding a small amount of CNT to silicon materials without requiring advanced equipment. The feature of this sensor is that its conductivity increases when pressure is applied. Thus, it will generate different types of signals when grasped different objects. As shown in Fig. 1, the classification process was performed by grasping each of the bottle, cube, and toy strawberry objects 50 times and placing them on four fingers attached with CNT-PDMS sensors (four outputs from each finger), resulting in 16 outputs. The classification process was performed by grasping each of the bottle, cube, and toy strawberry objects 50 times, as shown in Figure 1, and placing them on four fingers equipped with CNT-PDMS sensors (four outputs from each finger). Then, the total of 16 outputs were trained using linear regression, and the obtained weight data were defined in the real-time system by Arduino.

Results and Discussion: In Fig. 2, the bottle was grasped between 1.8–3.6 seconds, the toy strawberry between 5–7 seconds, and the cube object between 10–12 seconds. During the remaining intervals, the sensor was in a released state. As shown in Fig. 2a, object grasping led to increased conductivity, resulting in higher voltage values. In Fig. 2b, the classification results represented with colored lines: blue for the bottle, red for the strawberry, and yellow for the cube. Each line peaks during its corresponding object's grasping period, which indicates successful classification in real-time. We plan to increase the number of objects in the future.

Reference [1] Kimizuka, K, et al. *Adv. Intell. Syst* 7 2400640 (2025).

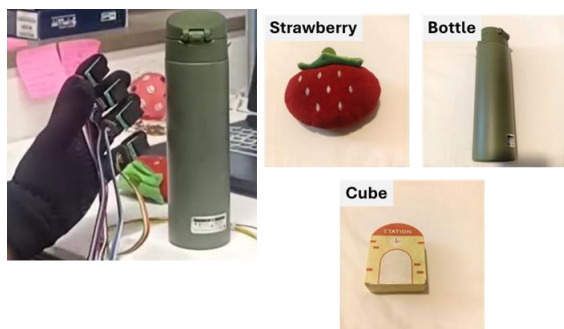


Fig. 1 Object Recognition Task with three different objects.

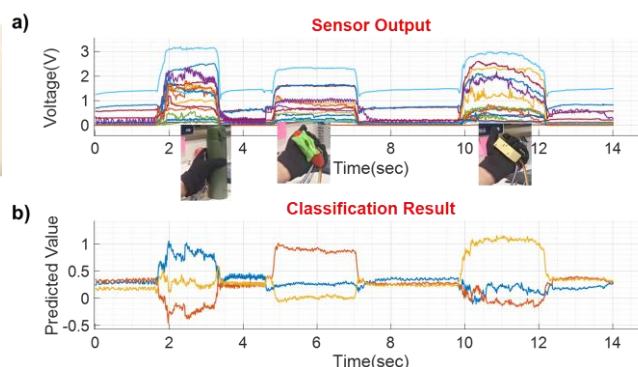


Fig. 2 a) Sensor voltage outputs detected by Arduino
b) Classification results of objects.

単層カーボンナノチューブ/ポルフィリン誘導体ネットワークの 電荷移動ダイナミクスとリザーバー演算機能の関係

Relationship between Charge Transfer Dynamics and Reservoir Computing Function in Single-Walled Carbon Nanotube/Porphyrin Derivative Networks

宇佐美 雄生^{1,2}、Deep Banerjee^{1,2}、二重谷 光輝¹、古田 弘幸^{3,4}、田中 啓文^{1,2}

(1. 九大院生命体工、2. 九工大 Neumorph センター、3. 九大院工、4. 上海大理学院)

Yuki Usami^{1,2}, Deep Banerjee^{1,2}, Koki Nietani¹, Hiroyuki Furuta^{3,4}, Hirofumi Tanaka^{1,2}

(1. LSSE, Kyushu Inst. Tech. 2. Neumorph Center, Kyushu Inst. Tech. 3. Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ. 4. College of Sci., SHU)

E-mail: usami@brain.kyutech.ac.jp

[緒言]リザーバー演算(RC)は、リザーバー層と出力層の間でのみ重み更新を行うため、学習コストが低く省電力な演算アルゴリズムとして注目されている。我々はマテリアルの電荷移動現象をリザーバーに用いる「マテリアルリザーバー」[1]の構築を目指し、これまでに単層カーボンナノチューブ(SWNT)/ポルフィリン-ポリ酸ネットワークを用い把持物体認識に成功している[2]。本研究では分子構造を系統的に制御可能なポルフィリンの電荷移動ダイナミクスと演算機能の関係を明らかにするため、SWNTにテトラトリルポルフィリン (TTP, Fig.1a) および N-混乱テトラトリルポルフィリン (NCP, Fig.1b) [3]を吸着させたネットワーク (SW-TTP、SW-NCP) を作製し、性能比較を行った。

[実験]SWNT (0.4 gL^{-1}) と各分子 (0.17 gL^{-1}) を DMF 中で2時間超音波分散し、遠心分離後の上澄みをドロップキャストしてネットワークデバイスを作製した。デバイスの構造・電気特性評価と RC タスク (数字音声分類) を実施した。

[結果と考察] 構造評価の結果、ポルフィリン誘導体は SWNT に吸着し、分子構造の歪みや、SWNT がより細いバンドル構造を形成することが確認された。 I - V 計測では、ポルフィリン誘導体の吸着によりヒステリシスを伴う非線形電気特性を示した (Fig.2a)。インピーダンス計測の結果、SW-TTP および SW-NCP デバイスは異なる等価回路モデルでフィッティングされ、両者で電荷移動ダイナミクスが異なることが示唆された (Fig.2b, c)。特に SW-NCP デバイスでは、22 Hz 以下の低周波数領域において大きなゆらぎが観測された。これは、NCP が非平面構造を持ち、比較的容易に構造変化を起こすこと[4]に起因し、SWNT との相互作用により複雑な電荷移動ダイナミクスが発現している可能性を示す。数字音声分類の結果、SW-NCP デバイスは SW-TTP デバイスに比べて高い分類性能を示した。以上の結果から、豊富な電荷移動ダイナミクスを有する SW-NCP ネットワークは、マテリアルリザーバーとして高い演算性能を発揮することが明らかとなった。

Refs: [1] Y. Usami et al., *Adv. Mater.* **33**, 2102688 (2021). [2] D. Banerjee et al., *Adv. Intell. Syst.* **4**, 2100145 (2022). [3] H. Furuta et al., *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 767 (1994). [4] H. Furuta et al., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6207 (2001).

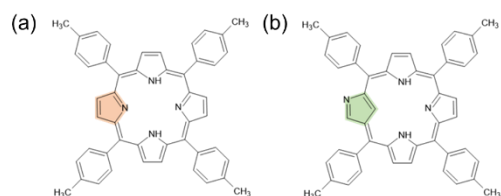


Figure 1 Molecular structure of (a) tetratolylporphyrin (TTP) and (b) N-confused tetratolylporphyrin (NCP).

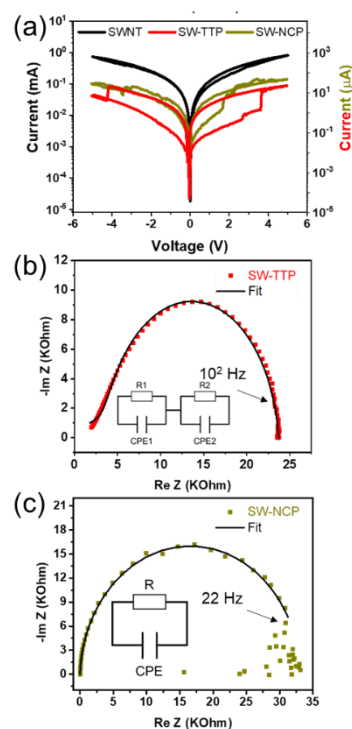


Figure 2 Electrical characterization of SWNT/porphyrin-derivative networks.

Ag-X ゼオライトにおける PL 機構の解明

Elucidation of the PL mechanism in Ag-X zeolite

弘前大院理工 ○北澤祐人 鳴海旬哉 宮永崇史 鈴木裕史

Grad. Sch. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ.

○Yuto Kitazawa, Junya Narumi, Takafumi Miyanaga, Yushi Suzuki

E-mail: uc@hirosaki-u.ac.jp

[諸言]

Ag をゼオライトにドープした Ag 形ゼオライトは、加熱等の処理により強いフォトルミネッセンス(PL)を発現する[1]。この材料はレアアースを使用しないため広範な応用が期待されている。我々は様々なアプローチを用いて PL 発現機構の解明を試みてきた。以前の研究[2-4]で、Ag-X ゼオライトでは Ag 数の変化や加熱処理によって 7 種類の蛍光バンドが発現/消失することが判明した。それを受けて、Ag 数を調整した未加熱の試料及び、Ag 数 2 個程度の置換数の試料を 100, 200, 300, 400, 500 °C で加熱した試料について、PL・EPMA・XAFS 測定によって、PL と Ag 周囲の局所構造との比較を行った。その結果、Ag は X 型ゼオライト骨格の六角柱の中心に優先的に配位し、Ag 数の増加や加熱処理によって六員環の中心付近などに配位すること、低エネルギーの蛍光バンドは六員環の中心付近に配位した Ag に起因することを予想した。

本研究では、Ag 数の多い試料についても、同様に加熱処理や測定を行い、Ag-X ゼオライトの PL 機構の解明を試みた。

[実験方法]

Ag イオン交換ゼオライトは、市販の Na-X 型ゼオライト[東ソー株式会社製、合成ゼオライト]を脱イオン水で pH 7 付近になるまで洗浄した後、硝酸銀水溶液に浸漬(25 °C, 2 時間)することで作製した。その後、大気中で風乾した。PL 測定は、未加熱または加熱(100, 200, 300, 400, 500 °C で 3 時間)後に、分光蛍光光度計(F-2700 形 分光蛍光光度計 日立ハイテックスサイエンス社製)を用いて(励起波長、蛍光波長ともに 220-700 nm, 室温)行った。EPMA 測定は、エネルギー分散型 (EDS) 電子プローブマイクロアナライザ(JXA-8230 JEOL 製)を用いて定量分析を行った。

[結果]

Fig.1 は Ag 数 1.8, 17.3, 63.0 の試料の未加熱, 300 °C, 500 °C 加熱の 3D-PL スペクトルである。PL 強度は色で示しており、黒が最小、赤が最大である。Ag 数が少ない試料では、加熱によらず高エネルギーの蛍光バンド(励起波長 225 nm, 蛍光波長 340 nm)が発現しており、加熱によって強度に大きな変化は見られない。また、低エネルギーの蛍光バンド(励起波長 310 nm, 蛍光波長 540 nm)は Ag 63.0 では加熱温度の上昇に伴い強度が増加しているが、Ag 数の少ない試料では 300 °C 加熱で強まり、より高温では消失している。これらの結果から、Ag 数によって、加熱による低エネルギーの PL 挙動が異なることが明らかになった。XAFS は現在解析中であるが、Ag の局所構造を明らかにできれば、これらの PL 挙動の違いが何に起因するのかを明らかにできると予想する。詳細は発表当日に報告する。

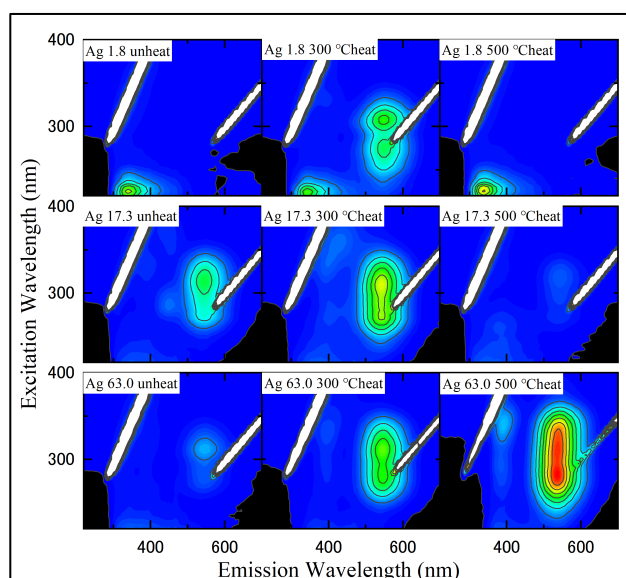


Fig. 1 PL behavior due to changes in Ag number and

[1] H. Hoshino, Y. Sannnohe, Y. Suzuki, T. Azuhata, T. Miyanaga, K. Yaginuma, M. Itho, T. Shigeno, Y. Osawa, Y. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, No. 6, 2008, 064712-1 - 064712-7.

[2]北澤祐人 et.al. 第 71 回応用物理学会春季学術講演会

[3]北澤祐人 et.al. 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会

[4]北澤祐人 et.al. 第 72 回応用物理学会春季学術講演会

Ag/Cu-Y ゼオライトにおける真空中加熱過程による PL 変化の研究

Study of PL change of Ag/Cu-Y zeolites during heating in vacuum

弘前大院理工 ○鳴海旬哉 北澤祐人 宮永崇史 鈴木裕史

Grad. Sch. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ.

○Junya Narumi, Yuto Kitazawa, Takafumi Miyanaga, Yushi Suzuki

E-mail: uc@hirosaki-u.ac.jp

[諸言]

Ag をゼオライトにドーピングした Ag 形ゼオライトは、加熱等の処理により強いフォトルミネッセンス(PL)を発現する[1]。この材料はレアアースを使用しないため広範な応用が期待されている。以前の研究で Na-Y ゼオライトに Ag, Cu を置換した Ag-Y, Cu-Y ゼオライトについて、真空中加熱過程における PL・XAFS 測定を行った[2]。Ag-Y ゼオライトの PL は真空加熱による影響をあまり受けなかった。Cu-Y ゼオライトでは大気中で PL は観測されず、真空中加熱処理で Cu 水和物の水分子が脱離することで Cu²⁺イオンとなり、位置が変化することで PL が発現した。また、Ag, Cu 共置換 Ag/Cu-Y ゼオライトでは大気中の PL は発現しないことが確認されているが[3]、上記の結果から Cu 水和物の水分子が PL を消光させる原因であると示唆される。Ag/Cu-Y ゼオライトを真空加熱処理することで Ag と Cu の両方の PL が観測できると期待される。今回の研究では、Ag/Cu-Y ゼオライトの真空中加熱過程による PL と Ag, Cu の局所構造変化を観察することで PL 発現機構の解明を試みる。

[実験方法]

市販の Na-Y ゼオライト(東ソー株式会社製、合成ゼオライト)を脱イオン水で pH 7 付近になるまで洗浄した後、イオン交換を行った。Ag と Cu の共置換は、硫酸銅、硝酸銀水溶液を混合させた溶液を使用し、25 °C で 24 時間攪拌を行い、洗浄後大気中で十分に風乾させた後、500 °C で 3 時間加熱処理を行い、Ag/Cu-Y ゼオライトを作製した。PL は、分光蛍光光度計(Ocean Insight 製 Flame)と LED 励起光源 (310 nm, 大興製 DSL-310S) で測定した。PL・XAFS は、真空装置内に試料を設置し、大気中、真空排気(120 分)、真空中加熱(200°C, 120 分)、加熱後真空中室温冷却(120 分)、大気導入(30 分)で測定した。

[結果]

Fig.1 に Ag/Cu-Y ゼオライトの励起光 310 nm における 2D-PL スペクトルを示す。大気中(黒)では PL は発現しなかった。しかし、真空排気過程(赤)により PL が発現し、真空中加熱過程(緑)で PL 強度が大幅に増加した。大気導入後(水)は PL 強度が大幅に減少したが、完全に消失することにはなかった。この変化は、以前の研究[2]で観測した Cu-Y ゼオライトの PL 挙動と同様である。さらに、XAFS 測定の結果から、Ag/Cu-Y の Ag および Cu の真空中加熱過程における XAFS スペクトルの変化は、Ag-Y, Cu-Y ゼオライトの変化[2]と類似していることから、Ag と Cu の位置が入れ替わることは無いと予想される。EXAFS 解析による Ag, Cu の局所構造は現在解析中であるが、Ag 由来の PL は Cu の存在により阻害されることが明らかになることが期待される。詳細は発表当日に報告する。

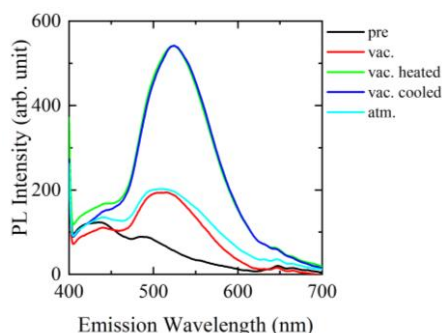


Fig.1 2D-PL spectra of Ag/Cu-Y

[1] H. Hoshino, Y. Sannnohe, Y. Suzuki, T. Azuhata, T. Miyanaga, K. Yaginuma, M. Itho, T. Shigeno, Y. Osawa, Y. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, No. 6, 2008, 064712-1 - 064712-7.

[2] 鳴海旬哉, 北澤祐人, 宮永崇史, 鈴木裕史 2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会 17p-K307-2

[3] 鳴海旬哉, 北澤祐人, 宮永崇史, 鈴木裕史 2024 年第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-C301-13

ゼオライト A に中に形成される Ag クラスターの Ag 数依存性

Ag number dependence of Ag clusters formed in zeolite A

弘前大院理工 °鈴木裕史, (D3)鳴海旬哉, (M2)北澤祐人, 宮永崇史

Hirosaki Univ., °Yushi Suzuki, Junya Narumi, Yuto Kitazawa, Takafumi Miyanaga

E-mail: uc@hirosaki-u.ac.jp

[緒言] AgをゼオライトにドーピングしたAg形ゼオライトは、加熱等の処理により強いフォトルミネッセンス(PL)を発現する[1]レアアースフリー蛍光材料であり、様々な応用が期待されている。これまでX線吸収端微細構造測定(XAFS)を用いてPL発現機構の解明を試みてきた結果、加熱や真空排気等の処理により銀クラスターが形成されることを確認し、またPLが観測される条件である大気共存下・室温においてこのクラスターが崩壊していることを解明した[2]。

PLは形成されるAgクラスターによるものであると主張する報告[3]もあるため、真空排気によりクラスターを形成し、そのクラスターPLが大気中のものとは異なることを明らかにした[4]。

今回は置換されるAgの数を制御し、真空排気中のPLおよびXAFSを時間分解測定することにより、ゼオライト内におけるクラスター形成をより詳しく明らかにすることを目的とした。

[実験方法] 市販のNa-A型ゼオライト[東ソー株式会社製、合成ゼオライト]を脱イオン水でpH 7付近になるまで洗浄した後、イオン交換を行った。イオン交換は、硝酸銀水溶液(40 - 80 mM)を使用し、温度25 °Cで3時間置換(常時攪拌)を行い、大気中で24時間風乾させてAg-Aゼオライトを作製した。置換されたAg数は、Unit Cellあたり4.5 - 8個であることをEPMAで評価した。PL測定は、400 °Cで3時間加熱した試料に対し、XAFS測定と同時にマルチチャンネル分光器 Flame(slit 100 μm , Ocean Insight)を用いて行った。

[結果] Ag数 4.5個(左)および8個(右)の真空排気過程におけるPL変化をFig. 1に示す。いずれの試料も大気中で観測された540 - 550 nmのバンドの強度が真空排気開始直後に大幅に減少し、650 - 660 nmにクラスター由来ではないかと考えられるバンドが現れている。しかし、新たなバンド強度はAg数により差があり、8個の試料は4.5個の試料の約2.5倍であった。また以前報告したAg数約10個の場合[4]は排気時間とともに強度が増加していたが今回の試料では強度が飽和している。このAgクラスターのAg-Ag電荷移動によるもの[5]ではないかと考えられるバンドの強度および挙動がAg数に依存していることから、クラスター形成がAg数に依存しているのではないかと考えている。XAFS解析結果と合わせ、詳しくは当日報告する。

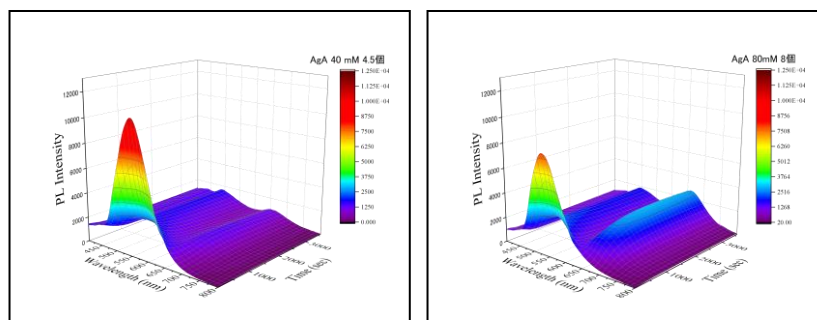


Fig. 1 Ag-A型ゼオライトによるPL

左: Ag 数約 4.5 個

右: Ag 数約 8 個

[1] H. Hoshino, Y. Sannnohe, Y. Suzuki, T. Azuhata, T. Miyanaga, K. Yaginuma, M. Itho, T. Shigeno, Y. Osawa, Y. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, No. 6, 2008, 064712-1 - 064712-7.

[2]: A. Nakamura, M. Narita, S. Narita, Y. Suzuki, T. Miyanaga, Journal of Physics: Conference Series 502 (2014), Apr. 2014, 012033-1 - 012033-4.

[3]: G.D. Cremer, E.C. Gonzalez, M.B.J. Rooftaers, B. Moens, J. Ollevier, M.V. der Auweraer, R. Schoonheydt, P.A. Jacobs, F.C. De Schryver, J. Hofkens, D.E. De Vos, B.F. Sels, T. Vosch, J. Am. Chem. Soc., 131 (8) (2009), 3049-3056.

[4] 鈴木裕史, 佐藤大和, 鳴海旬哉, 目黒晴輝, 宮永崇史, 第84回応用物理学会秋季学術講演会 21a-A311-3

[5]: H. Lin, K. Imakita, M. Fujii, V. Yu. Prokofev, N. E. Gordina, B. Said, A. Galarneau, Nanoscale, 7 (2015), 15665-15671