

一般セッション(口頭講演) | 9 応用物性：9.5 新機能材料・新物性

■ 2025年9月8日(月) 13:30 ~ 17:15 | 会場 N201 (共通講義棟北)

■ [8p-N201-1~14] 9.5 新機能材料・新物性

荻野 拓(産総研)、河底 秀幸(都立大)、笹川 崇男(科学大)

13:30 ~ 13:45

[8p-N201-1] 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

○(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 (1.都立大理、2.東北大理、3.東北大 AIMR)

◆ 奨励賞エントリー

13:45 ~ 14:00

[8p-N201-2] 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

○(M2)彭 芋キン¹、河底 秀幸¹、吉川 聡一¹、山添 誠司¹ (1.都立大理)

◆ 奨励賞エントリー

14:00 ~ 14:15

[8p-N201-3] 空間反転対称性の破れた $3R\text{-TaSe}_{2-x}\text{Te}_x$ の単結晶育成と超伝導特性

○岡田 和生¹、笹川 崇男¹ (1.東京科学大学フロンティア材料研)

◆ 奨励賞エントリー

14:15 ~ 14:30

[8p-N201-4] 室温相 Ag_8GeSe_6 (Rashba型極性絶縁体) 単結晶の光電特性

○森 義聖¹、笹川 崇男¹ (1.東京科学大フロンティア材料研)

◆ 奨励賞エントリー

14:30 ~ 14:45

[8p-N201-5] 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

○(M2)望月 那生¹、中島 悠輔¹、古川 怜¹ (1.電通大基盤理工)

14:45 ~ 15:00

[8p-N201-6] 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

○酒井 政道¹ (1.埼玉大理工)

15:00 ~ 15:15

[8p-N201-7] 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

○奥村 留以¹、加藤 隆寛^{2,3}、岩佐 祐希²、山ノ井 航平¹、兒玉 了祐¹、荻野 拓² (1.大阪大、2.産総研、3.東京理科大)

◆ 奨励賞エントリー

15:30 ~ 15:45

[8p-N201-8] ナノフラワー MoSe_2 を用いた物理リザバー演算素子の物性と性能の評価

○二重谷 光輝¹、Alif Syafiq Kamarol Zaman¹、宇佐美 雄生^{1,2}、田中 啓文^{1,2} (1.九工大生命工、2.九工大 Neumorphセンター)

◆ 奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[8p-N201-9] 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

○田端 大貴¹、Srikimkaew Oradee²、宇佐美 雄生^{1,3}、荒木 俊輔⁴、田中 啓文^{1,3} (1.九工大生命体工、2.フライラック大理、3.九工大Neumorphセンター、4.九工大情報工)

◆奨励賞エントリー◆英語発表

16:00 ~ 16:15

[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)

16:15 ~ 16:30

[8p-N201-11] 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演算機能の関係

○宇佐美 雄生^{1,2}、Banerjee Deep^{1,2}、二重谷 光輝¹、古田 弘幸^{3,4}、田中 啓文^{1,2} (1.九工大院生命体工、2.九工大Neumorphセンター、3.九大院工、4.上海大理学院)

16:30 ~ 16:45

[8p-N201-12] Ag-XゼオライトにおけるPL機構の解明

○北澤 祐人¹、鳴海 旬哉¹、宮永 崇史¹、鈴木 裕史¹ (1.弘前大院理工)

16:45 ~ 17:00

[8p-N201-13] 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

○鳴海 旬哉¹、北澤 祐人¹、宮永 崇史¹、鈴木 裕史¹ (1.弘前大学大学院理工学研究科)

17:00 ~ 17:15

[8p-N201-14] 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

○鈴木 裕史¹、鳴海 旬哉¹、北澤 祐人¹、宮永 崇史¹ (1.弘前大院理工)

**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

○(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 ○(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).

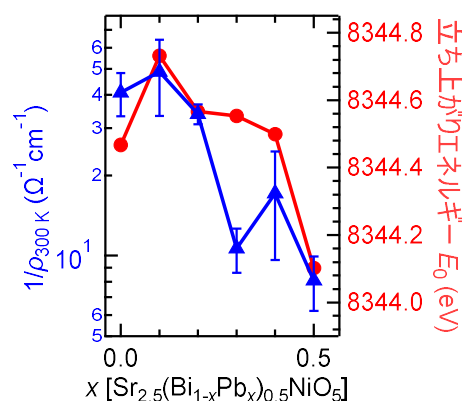


Fig. 1. Pb substitution dependence of electrical conductivity and absorption edge onset energy in Pb:SBNO.

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).

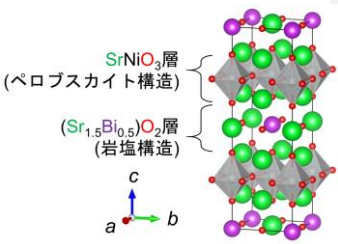


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$.

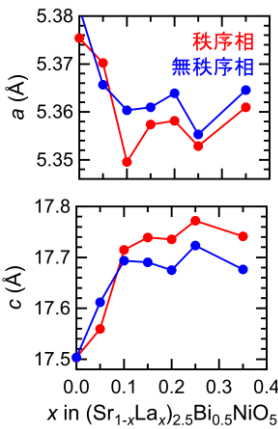


Fig. 2 Lattice constants of $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$.

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).

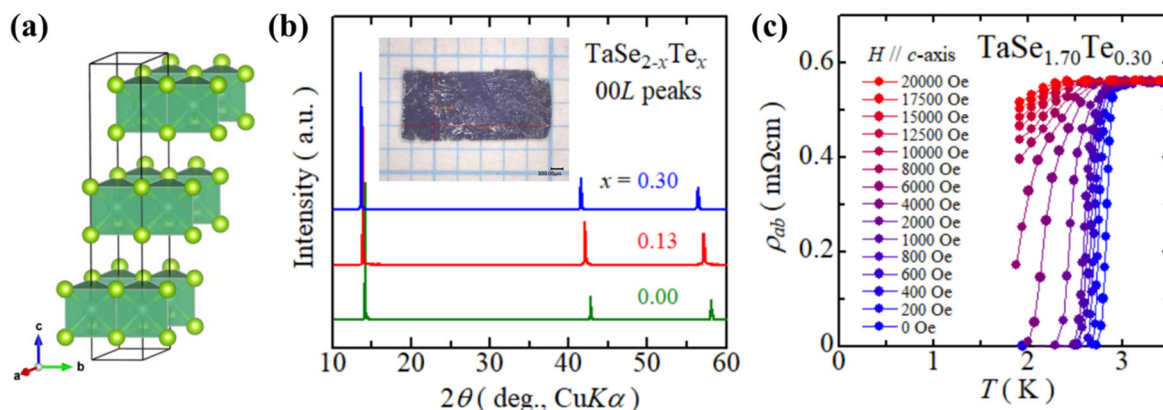


図 1.(a) $3R$ -TaSe_{2-x}Te_x の結晶構造. (b) 00L 面におけるX線回折パターン(挿入図: 育成した単結晶). (c) 面直磁場下での超伝導転移

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。

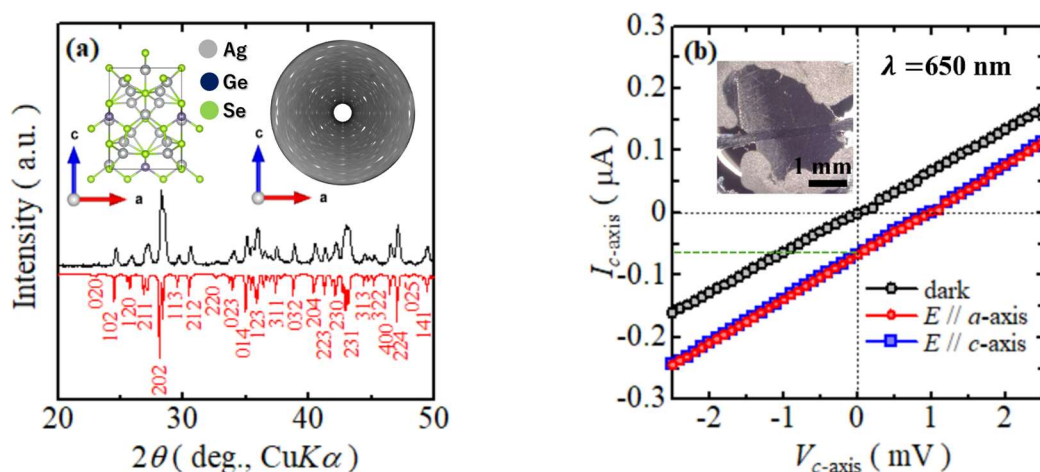


Figure 1. (a) Powder X-ray diffraction patterns (black: measured, red: simulation) of Ag_8GeSe_6 . Inset: left and right show the crystal structure and Laue diffraction image from the crystal ac surface, respectively. (b) I - V curves between electrodes along the c -axis under dark and 650 nm laser irradiation 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。

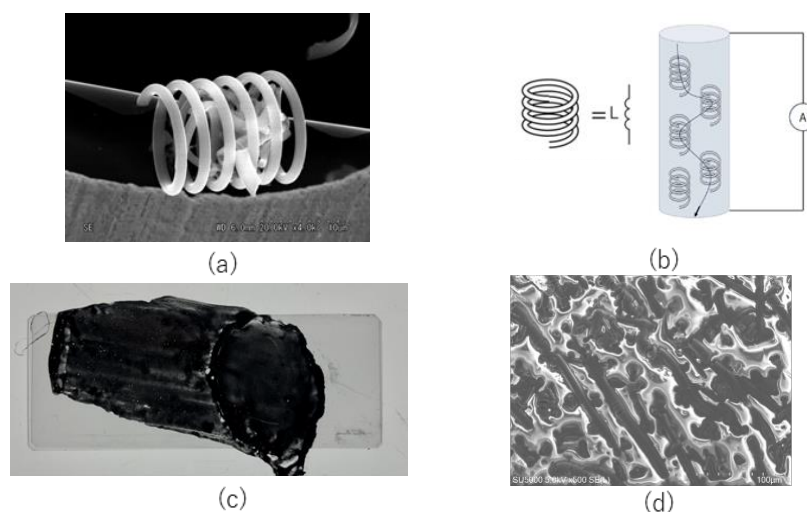


Fig. 1 (a) SEM micro graph of CMC. (b) Equivalent circuit regarded as a coil. (c) PMMA thin film containing dispersed CMC. (d) SEM image of CMC aligned within a polymer

[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。

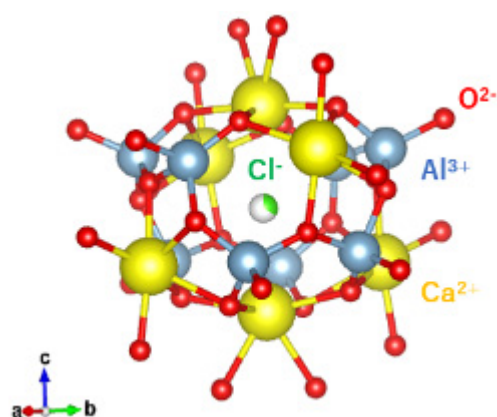


Fig.1 Cage structure of the $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ drawn by VESTA

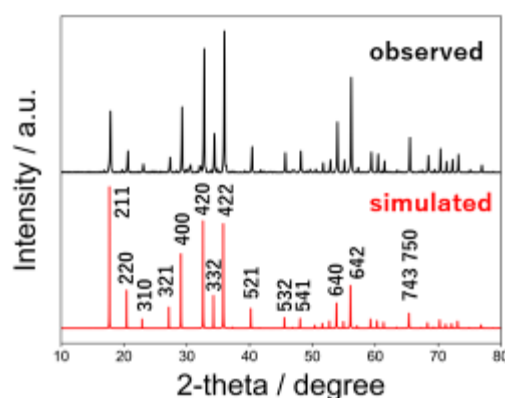


Fig.2 XRD patterns of $\text{Ca}_{12}\text{Ga}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$

[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。

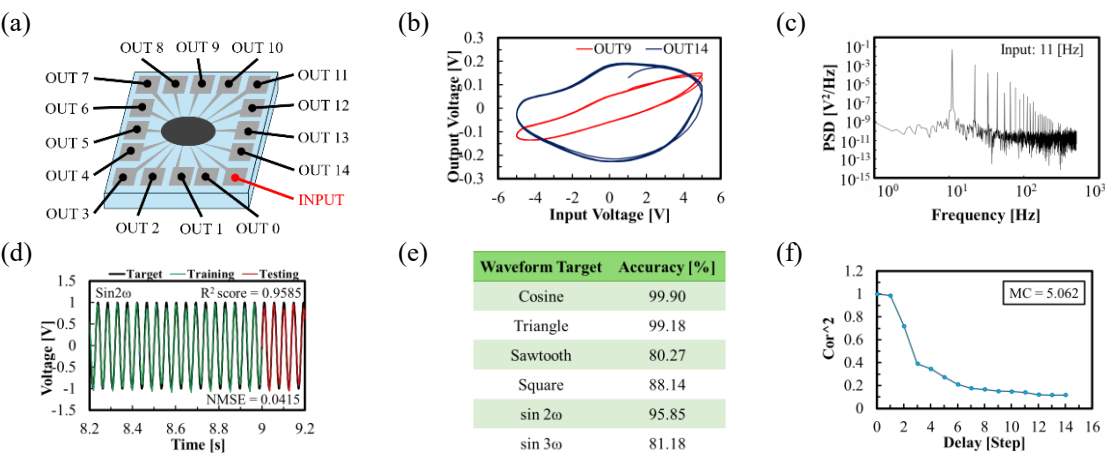


Figure 1: (a) Schematic of the MoSe₂ NF device; (b) Lissajous curves of electrodes; (c) Result of FFT; (d) Result of sin 2ωt waveform task; (e) Accuracy of waveform tasks; (f) Result of memory capacity (MC) task.

[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。

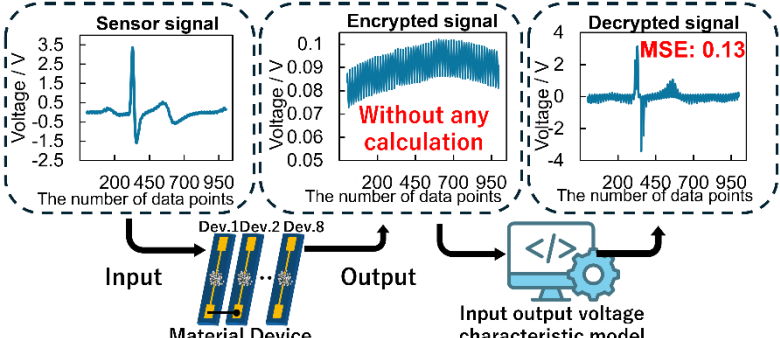


Fig. 1 In-materio cryptography with Ag NPs devices.

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).

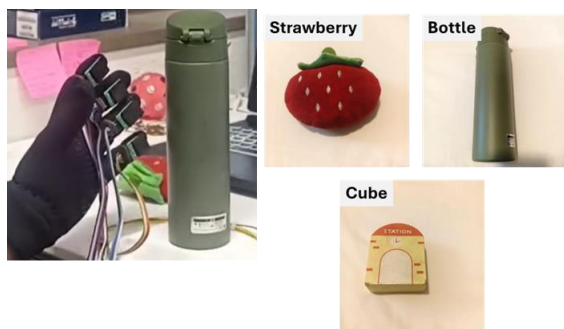


Fig. 1 Object Recognition Task with three different objects.

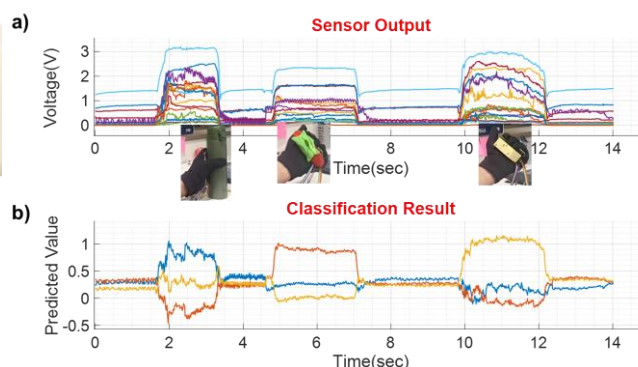


Fig. 2 a) Sensor voltage outputs detected by Arduino
b) Classification results of objects.

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. 九工大 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).

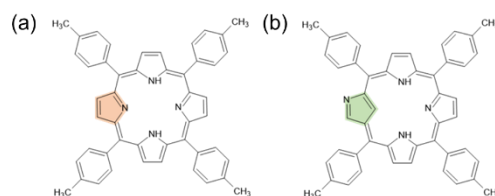


Figure 1 Molecular structure of (a) tetratolylporphyrin (TTP) and (b) N-confused tetratolylporphyrin (NCP).

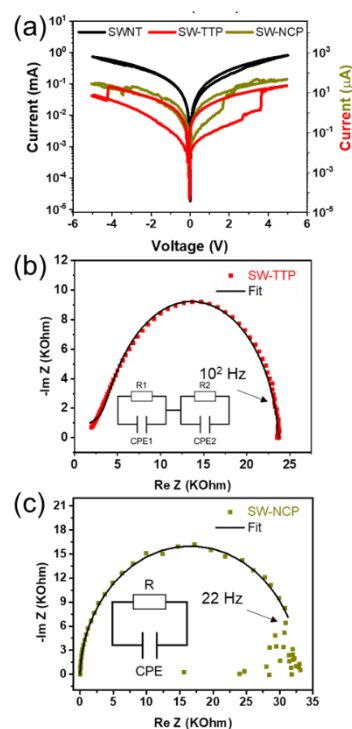


Figure 2 Electrical characterization of SWNT/porphyrin-derivative networks.

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。

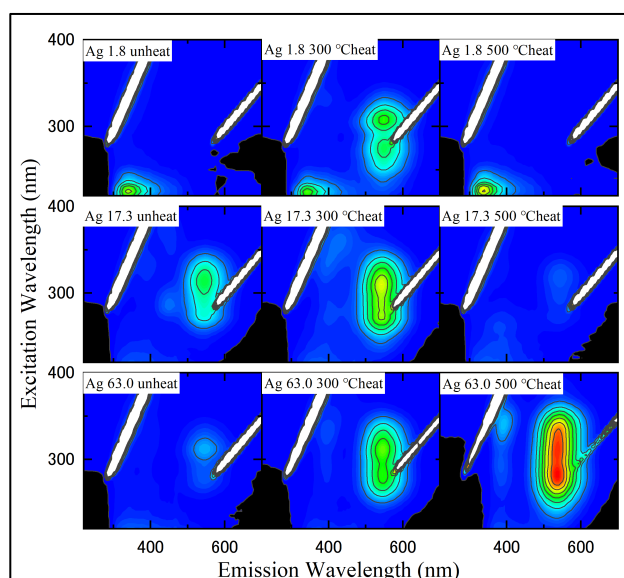


Fig. 1 PL behavior due to changes in Ag number and

[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ブした 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。

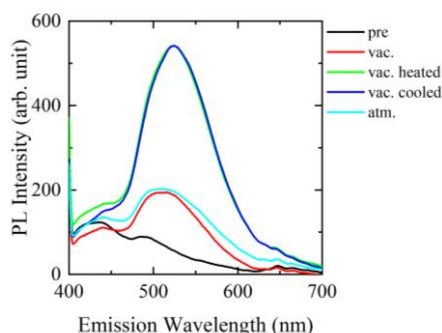


Fig.1 2D-PL spectra of Ag/Cu-Y

[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。

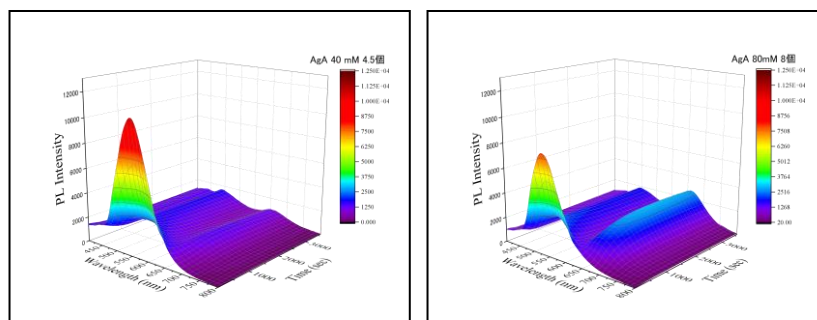


Fig. 1 Ag-A型ゼオライトによるPL

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