

一般セッション(口頭講演) | 9 応用物性 : 9.2 ナノ粒子・ナノワイヤ・ナノシート

2025年3月15日(土) 9:00 ~ 12:30 会 K307 (講義棟)

**[15a-K307-1~11] 9.2 ナノ粒子・ナノワイヤ・ナノシート**

加納 伸也(産総研)、高橋 綱己(東大)

9:00 ~ 9:30

[15a-K307-1]

[分科内招待講演] ナノ・セラノスティクスを目指した磁気ナノ微粒子の創製

○一柳 優子<sup>1,2</sup> (1.横浜国立大学、2.大阪大学)

## ◆ 奨励賞エントリー

9:30 ~ 9:45

[15a-K307-2]

希薄磁性半導体Ce<sup>3+</sup>ドープZnOナノ微粒子の磁気・光学特性と局所構造解析○天野 広希<sup>1</sup>、阿部 凌大<sup>1</sup>、Chucova Oksana<sup>2</sup>、一柳 優子<sup>1,3</sup> (1.横国大院理工、2.ドイツ電子シンクロトロン、3.阪大基礎工)

## ◆ 奨励賞エントリー

9:45 ~ 10:00

[15a-K307-3]

一酸化ケイ素の熱処理による球状シリコンナノ結晶の形成と粒径制御

○(M1)小野 修<sup>1</sup>、杉本 泰<sup>1</sup>、藤井 稔<sup>1</sup> (1.神戸大院工)

## ◆ 奨励賞エントリー

10:00 ~ 10:15

[15a-K307-4]

ホウ素、リン同時ドープシリコンナノ結晶分散溶液の塗布によるリチウムイオン電池負極の形成：充放電特性のドーピング濃度依存性

○是方 佑斗<sup>1</sup>、杉本 泰<sup>1</sup>、藤井 稔<sup>1</sup> (1.神戸大院工)

## ◆ 英語発表

10:15 ~ 10:30

[15a-K307-5]

Nature of the Enhancement of Luminescence Efficiency by High-Pressure Water Vapor Annealing in Si Single Nanocrystals

○Bernard Gelloz<sup>1</sup>、Xi Lu<sup>2</sup>、Jingjian Zhou<sup>3</sup>、Ilya Sychugov<sup>2</sup> (1.Nagoya Univ., 2.KTH Royal Inst. Tech., 3.Uppsala Univ.)

10:30 ~ 10:45

[15a-K307-6]

還元鉄ナノ多焼成体を用いた薄型アキシアルギャップモーターの開発

○大澤 穂高<sup>1</sup>、佐伯 拓<sup>1</sup>、古館 宥人<sup>1</sup>、庄田 直生<sup>1</sup>、西森 大貴<sup>1</sup>、稲田 貢<sup>1</sup> (1.関西大シス理)

10:45 ~ 11:00

[15a-K307-7]

TiC-TiO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>を用いた高活性な可視光応答型光触媒の開発○鶴岡 帆南<sup>1,2</sup>、関 蘇軍<sup>2</sup>、藤嶋 昭<sup>2</sup>、寺島 千晶<sup>1,2</sup> (1.東理大創域理工、2.東理大総研)

11:15 ~ 11:45

[15a-K307-8]

[分科内招待講演] 顕微物性評価技術を駆使した半導体ナノワイヤの電気特性制御と超高面密度・完全配向ナノワイヤ配列の実現

○渡辺 健太郎<sup>1,2</sup> (1.信州大学、2.信州大学IFES)

---

11:45 ~ 12:00

[15a-K307-9]

自己組織化微小球テンプレートを用いたエピタキシャルZnOナノワイヤ配列の周期構造化

○野呂 拓未<sup>1</sup>、渡辺 健太郎<sup>1,2</sup> (1.信州大学、2.信州大学IFES)

---

◆ 奨励賞エントリー

12:00 ~ 12:15

[15a-K307-10]

六方晶(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>ナノワイヤの酸素アニールによる材料物性変化機構の解明

○成田 雄紀<sup>1</sup>、豊島 遼<sup>1</sup>、内田 建<sup>1</sup> (1.東大工)

---

◆ 奨励賞エントリー

12:15 ~ 12:30

[15a-K307-11]

ナノレベルの封止構造による有機単分子膜の耐熱性向上に関する研究

○(M2)三田村 紗江<sup>1</sup>、根北 翔<sup>2</sup>、小野 越<sup>1</sup>、細見 拓郎<sup>1</sup>、劉 江洋<sup>1</sup>、田中 航<sup>1</sup>、高橋 綱己<sup>1</sup>、奥山 哲也<sup>2</sup>、波多 聡<sup>2</sup>、柳田 剛<sup>1,3</sup> (1.東大院工、2.九大総理工、3.九大先導研)

---

## ナノ・セラノスティクスを目指した磁気ナノ微粒子の創製

### Magnetic Nanoparticles for Nano-Theranostics

横国大院理工<sup>1</sup>, 阪大基礎工<sup>2</sup> ○一柳 優子<sup>1,2</sup>

Yokohama National Univ.<sup>1</sup>, Osaka Univ<sup>2</sup>, ○Yuko Ichiyanagi<sup>1,2</sup>

E-mail: yuko@ynu.ac.jp

題目にあるセラノスティクスとは治療と診断を同時に行う Therapy と Diagnostics を結合した造語(Theranostics)である[1]。ナノサイズの磁性体は量子力学的挙動も興味深い。一方で細胞にも十分導入される大きさであることから、医療分野への応用が期待できる。磁性体は外部磁場を印加することにより、内部に熱を蓄積する。磁気微粒子をごん細胞に導入し、ごん細胞のみを加温する「磁気ハイパーサーミア」の提案は、ごん治療の可能性を示唆する。診断としては、イメージングとして良く知られている MRI や CT、新しい手法としての磁気粒子イメージング (MPI)、また磁気ナノ微粒子が持つイオン化支援機能を利用した、質量分析イメージングなどを検討した。

微粒子の発熱機構では、交流磁化率の虚数部  $\chi''$  が関与することが知られてきたが、この  $\chi''$  の挙動はわずかに数 nm のサイズの違いや、組成によって大きく変化する。交流磁化率の測定結果から、熱散逸特性が予想でき、ハイパーサーミア効果に最適な粒子を決定できる。Mn<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を用いヒト乳ごん細胞での *in vitro* 実験では、わずかな磁場で 20%までごん細胞を抑制することが確認できた[2]。同じ微粒子で、MR 測定を行ったところ、T<sub>2</sub> 短縮効果も大きく、明瞭な MR コントラストも得られた。同じ試料が治療と診断の両方に貢献するセラノスティクス用微粒子としての可能性が見られた。ネール緩和・ブラウン緩和による発熱機構の分離や、細胞死のメカニズムについても分析中である。

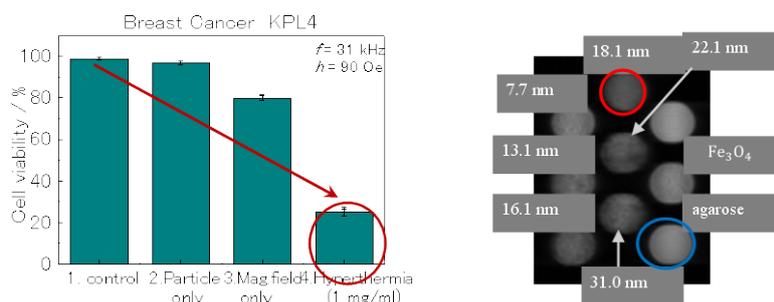


Fig.1 Hyperthermia effect (left) and T<sub>2</sub> MR contrast image of human breast cancer cells using 18 nm Mn<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles.

[1] Sneha S. Kelkar and Theresa M. Reineke, *Bioconjugate Chem.* 2011, 22, 1879–1903

[2] T. Kondo, Y. Ichiyanagi et al. *J. Appl. Phys.* 117 17D157 2015

## 希薄磁性半導体 $\text{Ce}^{3+}$ ドープ ZnO ナノ微粒子の磁気・光学特性と局所構造解析

Magnetic optic properties and local structure analysis of dilute magnetic semiconductor  $\text{Ce}^{3+}$ -doped ZnO nanoparticles

横国大院理工<sup>1</sup>, ドイツ・電子シンクロトロン<sup>2</sup>, 阪大基礎工<sup>3</sup>,

○(M2) 天野広希<sup>1</sup>, 阿部凌大<sup>1</sup>, Oksana Chucova<sup>2</sup>, 一柳優子<sup>1,3</sup>

Yokohama Natl. Univ.<sup>1</sup>, DESY<sup>2</sup>, Osaka Univ.<sup>3</sup>, ○Hiroki Amano<sup>1</sup>, Ryota Abe<sup>1</sup>, Oksana Chucova<sup>2</sup>,

Yuko Ichiyanagi<sup>1,3</sup>

E-mail: amano-hiroki-wy@ynu.jp

半導体中にわずかな磁性不純物原子をドープした、希薄磁性半導体は磁性と半導体の両方の特性が併せ持つ、特異な現象を観察することができる。このメカニズムについては、結合磁気ポーラロンや  $p-d$  交換相互作用など様々な議論が展開されている。酸化亜鉛 (ZnO) ナノ微粒子は大きなバンドギャップと強い励起子結合エネルギーを持ち、様々な可能性を持つ半導体化合物である。バルクでは反磁性を示すが、ナノサイズで金属元素をドープすると、磁気特性や電気伝導度の向上が見られた。本研究では 4f 希土類元素である Ce をドープし、磁気特性や光触媒効果の向上を目指すとともに、放射光を利用した XAFS 測定により局所構造の解析を行った。

湿式混合法を用いて Ce ドープ ZnO ナノ微粒子を作製した。還元条件などで Ce の価数を制御し、電子状態を確認した(Fig.1)。 $\text{Ce}^{3+}$  のドープにより磁化が著しく増大することを見出した(Fig.2)。これは Ce が持つ磁気モーメントと Ce ドープにより生じる欠陥が関係していると考えられ、磁気ポーラロンの出現が示唆される。吸光度曲線から求めたバンドギャップは、Ce3%の試料で 4.15 eV とバルクの 3.4 eV から大きく広がっていることが確認できた。メチレンブルー (MB) と UV ランプを用いた光触媒分解実験では、Ce ドープにより ZnO ナノ微粒子の光触媒性能が向上することも明らかになった。

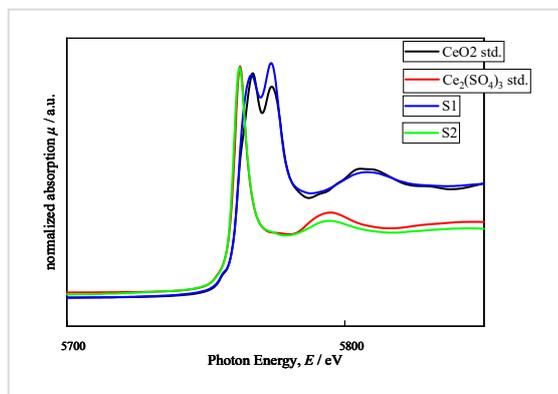


Fig.1 XANES spectra of Ce-doped ZnO nanoparticles.

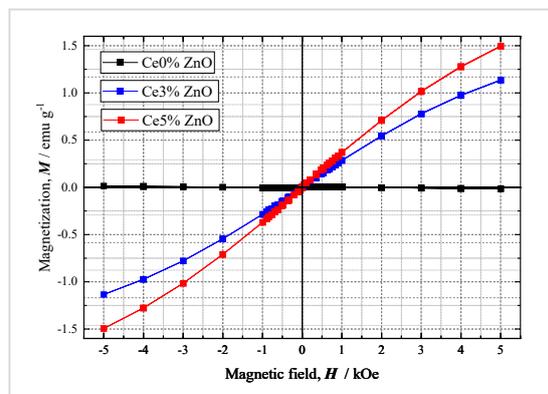


Fig.2 Magnetization curves of Ce-doped ZnO nanoparticles at 5K.

# 一酸化ケイ素の熱処理による球状シリコンナノ結晶の形成と粒径制御

## Size Control of Spherical Silicon Nanocrystals Prepared from Silicon Monoxide

神戸大院工<sup>1</sup>, ○(M1)小野 修<sup>1</sup>, 杉本 泰<sup>1</sup>, 藤井 稔<sup>1</sup>

Kobe Univ.<sup>1</sup>, Atsumu Ono<sup>1</sup>, Hiroshi Sugimoto<sup>1</sup>, Minoru Fujii<sup>1</sup>

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

屈折率の高い誘電体ナノ粒子は Mie 共鳴により特定の光波長で強い散乱を示すため、鮮やかな構造色を示す。当研究グループでは、一酸化ケイ素をシリコンの融点(1414 °C)以上で熱処理することで、粒径範囲が 80-300 nm の真球性の高いシリコンナノ結晶作製に成功している[1]。本材料は可視~近赤外領域でサイズ制御可能な Mie 共鳴を示し、溶液中で分散性を示すことから、構造色を示すナノ粒子インクを形成できる[1]。しかしながら、鮮やかな発色を得るためには、ナノ結晶形成後に微量のナノ結晶溶液に対して遠心分離による分級処理を行う必要がある。また、可視域で発色を示す 90-200 nm の粒子の収量が低いという課題がある。本研究では、可視域で発色を示す 90-200 nm の収量の増加を目的として、一酸化ケイ素の不均化反応によるナノ結晶形成におけるアニール条件を検討し、熱処理温度と熱処理時間が粒径分布に与える影響を調査した。

一酸化ケイ素粉末を 1550 °C、窒素雰囲気下で 1 分および 30 分間アニール処理を行い、ナノ結晶を形成した( $2\text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Si}$ )。その後、フッ化水素酸エッチングにより  $\text{SiO}_2$  を除去し、シリコンナノ結晶をメタノール中に取り出した。図 1(a)はシリコンナノ結晶の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。完全な球形に近い直径 80-250 nm 程度のナノ結晶が見られる。図 1(b)は 1 分間および 30 分間のアニール処理により形成したナノ結晶の TEM 像から見積もった粒径分布を示している。1 分間アニールのサンプルは平均粒径が 150 nm で標準偏差は 46 nm、30 分間のサンプルは平均粒径が 236 nm で標準偏差が 60 nm であった。また、アニール時間が 1 分間のサンプルでは可視域で構造色を示す 90-200 nm の粒子が全体の 77.9 % で、30 分間のサンプルは 31.6 % であり、短時間のアニール処理で可視域で発色を示す 90-200 nm のナノ結晶が高収率で得られることが示された。講演では、熱処理温度と時間とともに変化したサンプルの結果から、平均粒径と分布を制御する方法について議論する。[1] H. Sugimoto, et al., *Adv. Opt. Mater.*, 8, 2000033, (2020).

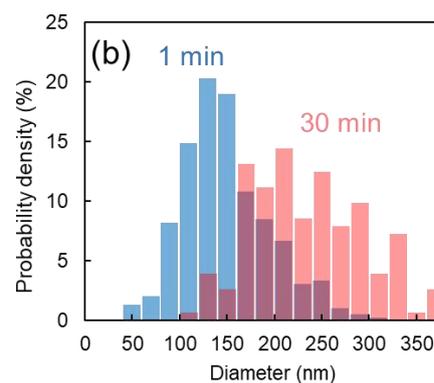
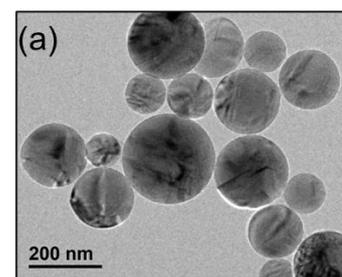


Figure 1 (a) TEM image of spherical Si nanocrystals prepared from disproportionation of SiO followed by HF etching. (b) Size distribution of Si nanocrystals prepared by annealing at 1550 °C for different annealing times (1,30 min).

ホウ素、リン同時ドーピングシリコンナノ結晶分散溶液の塗布による  
リチウムイオン電池負極の形成：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 Nanoparticles : Doping concentration dependence**

神戸大院工<sup>1</sup>, ○(M1)是方 佑斗<sup>1</sup>, 杉本 泰<sup>1</sup>, 藤井 稔<sup>1</sup>

Kobe Univ.<sup>1</sup>, °Yuto Korekata<sup>1</sup>, Hiroshi Sugimoto<sup>1</sup>, Minoru Fujii<sup>1</sup>

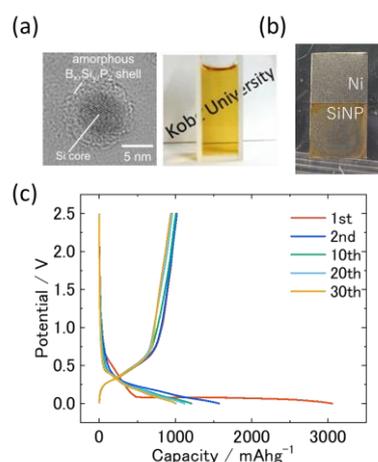
E-mail: [fujii@eedept.kobe-u.ac.jp](mailto:fujii@eedept.kobe-u.ac.jp)

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、サイズとドーピングの制御により、高容量と高安定性を両立するシリコン系ナノ粒子の形成が可能であることを示唆している。しかしながら、ドーピング濃度と充放電特性の関係についてはまだ明らかになっていない。本研究では直径 10 nm 程度のシリコンナノ結晶について、ホウ素とリンのドーピング濃度と充放電特性の関係を調べた。

図 1(a) にホウ素とリンを同時ドーピングしたシリコンナノ結晶の TEM 像とそのメタノール溶液の写真を示す[2]。ナノ結晶表面に形成されたホウ素とリンが高濃度にドーピングされたアモルファス層が充放電特性の安定性に寄与していると考えている。この溶液をニッケル板に滴下して電極を作製した。図 1(b) に電極の写真を示す。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(c) にホウ素が約 10 at%, リンが約 3 at% のシリコンナノ結晶試料の充放電特性を示す。充放電特性は 30 サイクルの間、ほぼ安定している。一方、放電容量は 1000 mAhg<sup>-1</sup> 程度であり、シリコンの理論容量 4200 mAhg<sup>-1</sup> よりも小さくなっている。講演ではドーピング濃度を大きく変化させた場合に初期容量と容量維持率がどのように変化するかを報告する。また、充放電特性測定前後の電極の構造についてラマン散乱および XPS により評価した結果を示す。

[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 a boron and phosphorus co-doped Si nanocrystal (left) and photograph of the colloidal suspension (right). (b) Photograph of Si nanocrystal-coated electrode. (c) Charge/discharge profiles of boron and phosphorus co-doped SiNP at the current density of 0.2C.**

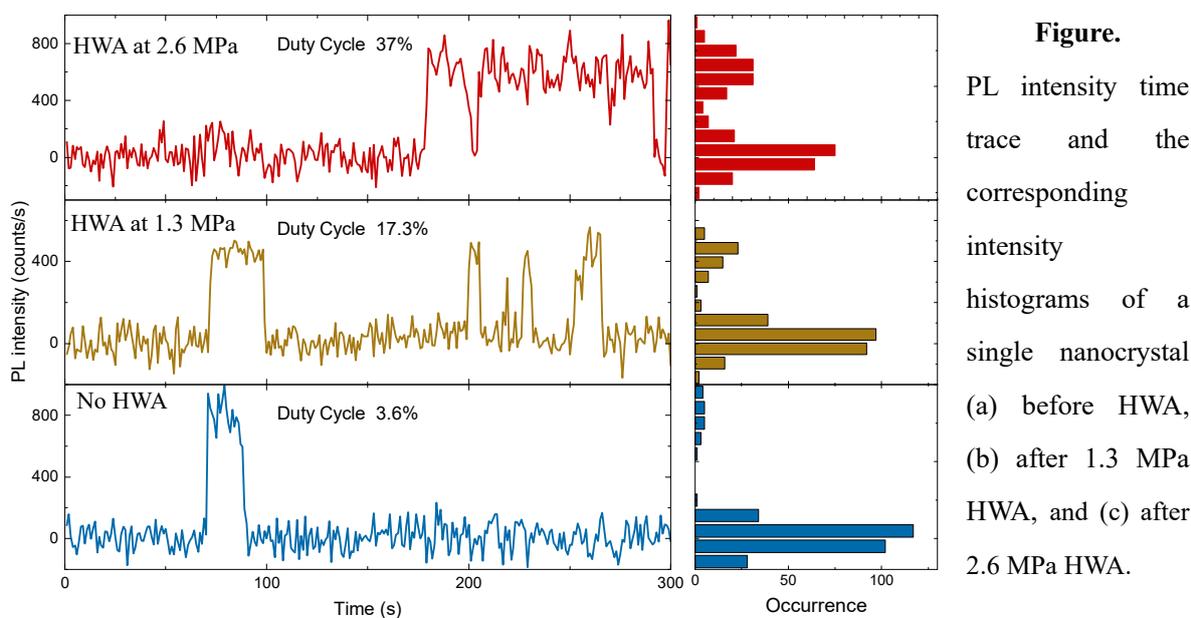
## Nature of the Enhancement of Luminescence Efficiency by High-Pressure Water Vapor Annealing in Si Single Nanocrystals

°Bernard Gelloz<sup>1</sup>, Xi Lu<sup>2</sup>, Jingjian Zhou<sup>3</sup> and Ilya Sychugov<sup>2</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, KTH Royal Inst. Tech.<sup>2</sup>, Uppsala Univ.<sup>3</sup>

E-mail: [bernard.gelloz@nagoya-u.jp](mailto:bernard.gelloz@nagoya-u.jp)

High-pressure water vapor annealing (HWA) was recently shown to be a very effective method to improve the photoluminescence (PL) efficiency of porous Si nanostructures and powders of Si/SiO<sub>2</sub> core/shell nanocrystals (NCs)<sup>1</sup>, which are two different types of ensemble of Si NCs. Such ensembles could be represented as consisting of “dark” (non-emissive), “grey” (not 100% efficient) and “bright” (100% efficient) NCs. HWA typically grows surface oxide or increases the thickness of an already existent surface oxide. The enhancement in luminescence efficiency by HWA was attributed to reduced stress and defect density in the oxide shells and Si/oxide interfaces<sup>1</sup>, and could also be related to some change in the population of “dark”, “grey” and “bright” NCs. To get a deeper understanding of the effect of HWA and study which of the three types of NCs are mostly affected, we have studied the effect of HWA on the PL of single Si NCs<sup>2</sup>. Our experiments show a significant enhancement in the average blinking duty cycle of Si NCs after HWA without changing the average ON-state PL intensity (see figure), indicating that carrier trapping processes on the HWA-built Si/SiO<sub>2</sub> interfaces are effectively reduced and confirming the decrease in interface defects by HWA. Furthermore, HWA was found to mainly brighten “grey” NCs, rather than changing “dark” NCs to “bright” NCs, which is the case for ligand passivation.



[1] B. Gelloz, F. B. Juangsa, T. Nozaki, K. Asaka, N. Koshida, and L. H. Jin, *Front Phys-Lausanne* **7** (2019).

[2] X. Lu, J. J. Zhou, B. Gelloz, and I. Sychugov, *Appl. Phys. Lett.* **125** (7) (2024).

# 還元鉄ナノ多結成体を用いた薄型アキシアルギャップモーターの開発

## Development of Axial Flux Motor Using Sintered Fe Nano-polycrystalline Body

関大システム理工<sup>1</sup> ○大澤 穂高<sup>1</sup>, 佐伯 拓<sup>1</sup>, 古館 有人<sup>1</sup>, 庄田 直生<sup>1</sup>, 西森 大貴<sup>1</sup>, 稲田 貢<sup>1</sup>  
Faculty of Engineering Science, Kansai Univ.<sup>1</sup>, °Hodaka Osawa<sup>1</sup>, Taku Saiki<sup>1</sup>, Hiroto Koyakata<sup>1</sup>,  
Naoki Shouda<sup>1</sup>, Daiki Nishimori<sup>1</sup>, Mituru Inada<sup>1</sup>

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

### 1. はじめに

電気自動車に関する研究、特にモーターに関して、変速機を用いないインホイールモーターの研究が進められている。モーターは電気エネルギーを動力に変換するが、アキシアルギャップモーターはその構造により従来の永久磁石を用いたモーターよりも装置が薄く鉄損が少なく太い巻き線の使用で銅損が小さくでき、軽量化が可能と考えられている。一方、金やプラチナなどの微粒子の磁性に関する研究が行われてきた。金属をナノ粒子化すると、磁性が強まることが予測されていた。フントの法則に従い金属ナノ粒子などの微粒子は、電子による軌道磁気モーメントにより粒子表面の影響が強く表れ、新たな磁性が発現することが示されている[1]。一方、我々は、アルミナノ多結成体やシリコンナノ多結成体が強磁性を示すことを明らかにした[2-4]。すでに発電機への応用も行った[5]。これらの各種焼成ナノ金属多結成体等を用いた薄型アキシアルギャップ発電機の開発を進めている。今回、還元鉄ナノ粒子を用いた焼成鉄ナノ多結成体をコア材料とした薄型アキシアルギャップモーターについて報告する。

### 2. 実験結果

液相レーザーアブレーション法による方法で還元鉄ナノ粒子を作成した。数  $\mu\text{m}$  の酸化鉄微粒子から調整された鉄ナノ粒子をペースト化し焼成して焼成鉄ナノ多結成体を得た。Fig. 1 は市販鉄と焼成鉄ナノ多結成体をコアとしたインダクタ（共に 10 ターン）に直流電流を流し発生する磁場の強さをガウスメータで計測した結果を示す。これは、焼成鉄ナノ多結成体の低周波での比透磁率が非常に高く 1000000 オーダであることを意味する。市販鉄（軟鉄）の場合、比透磁率は数 1000 程度である。焼成鉄ナノ多結成体をコアに用いたアキシアルギャップモーターの写真を Fig. 2 に示す。実際に回転させることができることを確認できた。Nd 磁石の個数は 8 個、コイル数は 8 個で、コイル 1 個の直径は 6mm  $\phi$ 、20 ターンであり、焼成金属の断面形状は円形で、直径は 3mm  $\Phi$  であった。Fig. 3 は実験により得られたアキシアルギャップモーターの入力電流に対する回転速度を示す。12V 入力電圧の時、無負荷時の回転速度は 14000rpm であった。焼成鉄ナノ多結成体を用いた場合、空芯の場合と比較して入力電流が約 2 倍程度となり、トルクが増加したものと考えられる。なお、コア部の発熱は非常に小さいことを確認した。詳細については報告で行う。

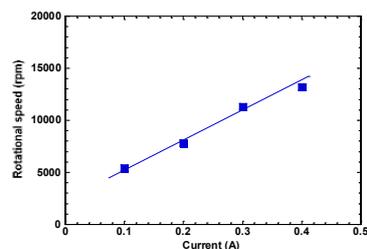
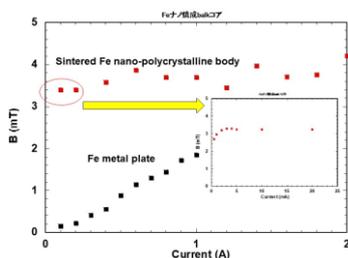


Fig. 1. Measured Magnetic field. Fig.2. Photo of Axial flux motor. Fig. 3. Rotational speed of Axial flux generator for input current.

### 参考文献

- [1] Function Investigation Committee of Nanoscale Magnetic Material, “Nanostructured magnetic materials -physics, function, design-“, (Kyoritsu Publishing, Tokyo, JAPAN, 2010), Chapter 1 and 2.
- [2] M. Inada, Y. Iida, T. Saiki, S. Masuda, “Aluminum Nano-polycrystalline Substance with Ferromagnetics and Application to High-Frequency Core Inductor”, J. of Electrical and Electronic Engineering, Vol. 5(3), June (2017) pp.98-103.
- [3] T. Saiki, Y. Iida, M. Inada, “Appearance of Ferro-magnetic Property for Si Nano-polycrystalline Body and Vanishing of Electrical Resistances at Local High Frequencies”, J. of Nanomaterials, vol. 2018 (2018), ID9260280, pp.1-12.
- [4] 佐伯 拓, 飯田幸雄, 稲田 貢, “焼成鉄ナノ多結成体の磁気特性と高周波電気抵抗の局所的消失”, 電気学会 A 部門, Vol. 138 No. 10 (2018) pp.512-520.
- [5] T. Saiki, T. Matsuzaki, T. Yasuki, T. Nakaya, M. Inada, “Axial-flux Generator Using Sintered Iron Nano-polycrystalline Body”, Journal of Electronic Materials, No.50 (2021) pp.5995-6005.

TiC-TiO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>を用いた高活性な可視光応答型光触媒の開発Development of highly active visible light-responsive photocatalyst using TiC-TiO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>東理大創域理工<sup>1</sup>, 東理大総研<sup>2</sup> ◦鶴岡 帆南<sup>1,2</sup>, 関 蘇軍<sup>2</sup>, 藤嶋 昭<sup>2</sup>, 寺島 千晶<sup>1,2</sup>,Tokyo Univ. of Sci.<sup>1</sup>, Res. Institute for Sci. and Tech., Tokyo Univ. of Sci.<sup>2</sup>, ◦Hanna Tsuruoka<sup>1,2</sup>,Sujun Guan<sup>2</sup>, Akira Fujishima<sup>2</sup>, Chiaki Terashima<sup>1,2</sup>,

E-mail: terashima@rs.tus.ac.jp

現在、世界的に問題となっている環境汚染を解決するために、太陽光エネルギーを利用し、汚染物質を分解できる光触媒が注目されている。しかし、代表的な光触媒である TiO<sub>2</sub> は、太陽エネルギーの多くを占める可視光への応答性が低い、低光反応効率、バンドギャップ (BG) が広い等の欠点がある<sup>1)</sup>。先行研究では、TiO<sub>2</sub> 構造に C 原子を導入すると、BG が狭くなり、可視光吸収性が向上することが報告されている<sup>2)</sup>。また、C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の BG エネルギーは、1.7~2.0 eV の範囲で調整でき、多く研究されている可視光応答型光触媒 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (約 2.7 eV) よりも小さく、触媒としての活性向上が期待できる<sup>3)</sup>。さらに、C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に P をドーピングすることで光照射時に光誘起電子正孔対の再結合を減らせることが報告されている<sup>4)</sup>。本研究では、以上のことを組み合わせ、可視光応答型光触媒としてさらなる高活性化が期待される TiC-TiO<sub>2</sub> / P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> を様々な条件で作製し、物性や光触媒としての活性を評価することを目的とした。

初めに、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール (3AT) と窒化塩化リン (HCCP) をるつばに入れ、電気炉を用いて 500℃で 3 時間焼成した (P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>)。次に、TiC を電気炉で 500℃で 1 時間焼成した (TiC-TiO<sub>2</sub>)。続いて、P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の影響を調査するために TiC-TiO<sub>2</sub> と P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> を様々な比率で混合・粉砕し、電気炉で 500℃で 1 時間焼成した。次に、作製したそれぞれのサンプルの構造を確認するため、XRD 測定を行った。また、それぞれのサンプルが吸収する光の波長や BG を調査するため、拡散反射率測定を行った。さらに、可視光照射時の有機物分解能を調査するために、ローダミン B (RhB) を用いて 180 分間 30 分ごとに吸光度を測定した。

XRD 測定を行った結果、TiC-TiO<sub>2</sub>、TiC-TiO<sub>2</sub> と P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の混合比率 1:3、1:5 においてアナターゼ型及びルチル型のピーク、TiC ピークを確認した。このことから、TiC の一部が酸化し TiO<sub>2</sub> が生成したことが示唆された。また、P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、TiC-TiO<sub>2</sub> と P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の混合比率 1:5 から C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> のピークがみられ、1:3 は P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> が少量のためピークがなかったと考えられた。拡散反射率測定を行い、Tauc プロットから TiC-TiO<sub>2</sub>、TiC-TiO<sub>2</sub> と P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の混合比率 1:3、1:5、P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の BG を求めたところ、それぞれ 2.99 eV、2.92 eV、2.85

eV、1.94 eV となり、TiC-TiO<sub>2</sub> に P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> を複合することで BG が縮小したことが、また、複合量が多い方が BG が小さくなることを確認した。さらに、どの試料においても可視光に反応することが示唆された。RhB 分解試験を行った結果を図 1 に示す。1:3、1:5 は共に可視光照射により RhB の分解が促進された。これは、可視光照射によりヒドロキシラジカル等の活性酸素種が生成され、電子の励起により正孔が生成されることで、RhB の酸化分解が起こったと考えられる。また、RhB 分解率は 1:3 < 1:5 となり、1:5 の方が可視光応答型光触媒としての性能が高いと考えられた。これは、1:5 の方が BG が小さく、電荷移動が効率的であり、再結合が起こりにくい可能性が考えられる。P-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の複合量をさらに増やしたサンプルのデータや測定の詳細データについては当日発表にて言及する。

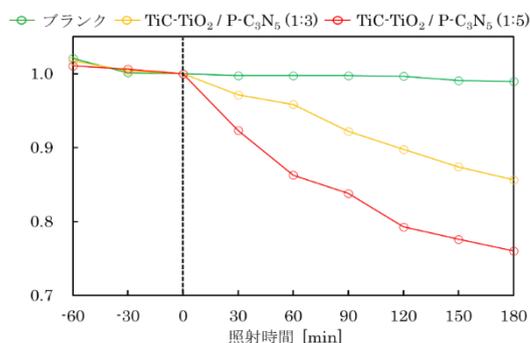
1) Xiaobo Chen, et al. *Science* **331**, 746-750 (2011)2) Jingjie Zhang, et al. *Carbon* **152** 284-294 (2019)3) Liu Sile, et al. *DIAMOND AND RELATED MATERIALS* **136** (2023)4) Hu Chechia, et al. *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES* **13** 24907-24915 (2021)

図 1 RhB 分解率

# 顕微物性評価技術を駆使した半導体ナノワイヤの電気特性制御と 超高面密度・完全配向ナノワイヤ配列の実現

## Nano-scope Electrical Characterization / Control of Semiconductor Nanowires and Fabrication of Oriented Nanowire Arrays with Ultra-high Areal Density

信州大学<sup>1</sup>, 信州大学 IFES<sup>2</sup>, <sup>○</sup>渡辺 健太郎<sup>1,2</sup>

Shinshu Univ.<sup>1</sup>, Shinshu Univ. IFES<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Kentaro Watanabe<sup>1,2</sup>

E-mail: [kentaro\\_watanabe@shinshu-u.ac.jp](mailto:kentaro_watanabe@shinshu-u.ac.jp)

バルク結晶に埋め込まれていない自立した半導体単結晶ナノワイヤは、長手方向が  $\mu\text{m}$  スケールでありながらも高い比表面積を有し、機械的に強靱でバルク単結晶 (0.1%) に比して大きな弾性歪 (10%) を保持可能である等のナノ寸法特有の特性を有するため、高感度分子センサ、歪エンジニアリング高電子移動度トランジスタ、圧電ナノデバイス、等の新規デバイス材料として期待される。その反面、自立ナノワイヤ配列デバイスの高性能化には、①配列の高面密度化だけでなくナノワイヤの寸法・物性の構造間ばらつきや物性の構造内不均一を低減する工夫、および、②構造間ばらつき・構造内不均一を弁別可能な顕微評価手法、が欠かせない。

この観点から我々は、溶液成長 ZnO ナノワイヤをモデルに、①微小球リソグラフィによる大面積の超高密度成長窓配列を用いた選択的エピタキシャル成長法、および、②既存の SEM-カソードルミネッセンス (CL) 顕微分光装置に 3 軸ナノプローバと電気測定系を導入した「*In-situ* Nanoprobe-CL 顕微分光法」、を駆使したナノワイヤ配列の作製と構造・物性の顕微評価および物性制御に取り組んでいる。

本講演では以下の研究成果を紹介する。

- (1) 単一 ZnO ナノワイヤの弾性限界、破断歪、および歪-バンドギャップの局所評価
- (2) ZnO ナノロッドの断面 CL 評価によるロッド内部のキャリア濃度分布評価
- (3) 単一 ZnO ナノワイヤの *I-V* 測定による電気伝導率評価、および後処理による電気絶縁性の向上
- (4) Au 膜/Si 基板上のヘテロエピタキシャル成長による超高面密度・完全配向 ZnO ナノワイヤ配列
- (5) 自己組織化による微小球単層最密配列をテンプレートに用いた ZnO ナノワイヤ配列の周期構造化

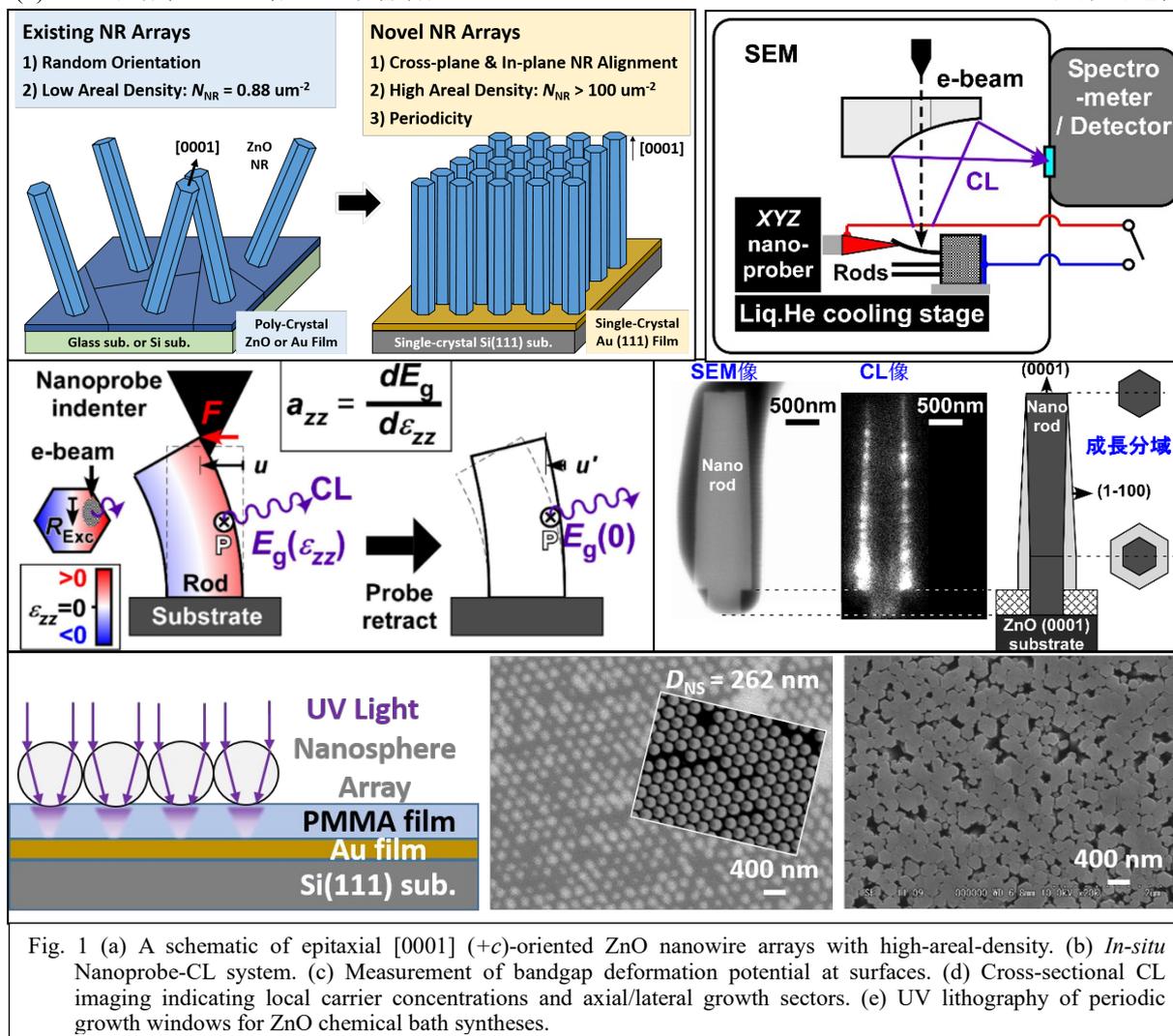


Fig. 1 (a) A schematic of epitaxial [0001] (+c)-oriented ZnO nanowire arrays with high-areal-density. (b) *In-situ* Nanoprobe-CL system. (c) Measurement of bandgap deformation potential at surfaces. (d) Cross-sectional CL imaging indicating local carrier concentrations and axial/lateral growth sectors. (e) UV lithography of periodic growth windows for ZnO chemical bath syntheses.

自己組織化微小球テンプレートを用いたエピタキシャル ZnO ナノワイヤ配列の周期構造化  
 Selective Growth of Dense and Oriented Heteroepitaxial ZnO Nanowires  
 using Periodic Template of Self-Assembled Nanosphere Monolayer

信州大学<sup>1</sup>, 信州大学 IFES<sup>2</sup>, °(M2)野呂 拓未<sup>1</sup>, 渡辺 健太郎<sup>1,2</sup>

Shinshu Univ.<sup>1</sup>, Shinshu Univ. IFES<sup>2</sup> °(M2)Takumi Noro, Kentaro Watanabe

E-mail: [kentaro\\_watanabe@shinshu-u.ac.jp](mailto:kentaro_watanabe@shinshu-u.ac.jp)

**【背景】** 構造物の老朽化診断法である超音波探傷試験に用いられる探触子には一般に圧電材料として PZT が用いられる。しかし、PZT などの既存材料は Curie 点(PZT :  $T_c = 350^\circ\text{C}$ )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( $1975^\circ\text{C}$ )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、Si(111)基板上的 Au(111)蒸着膜を成長基板として ZnO 溶液成長(CBD)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ヘテロエピタキシャル ZnO(0001) NW 配列構造を作成する手法を確立した[2][3]。本講演では、ポリスチレン(PS)微小球の単層最密配列を用いて超高面密度 ZnO NW の周期構造化を試みたので報告する。

**【実験方法】** 2種類の周期テンプレート基板を ZnO 溶液成長に用いた。①UV リソグラフィ(UVL)テンプレート基板は、Au 膜/Si(111)基板上に PMMA 膜をスピコート塗布し、その上に Langmuir-Blodgett (LB)法で作製したポリスチレン(PS)微小球の単層最密配列を形成した後に、UVL により PMMA 膜に三角格子状の成長窓配列を周期形成し、微小球を除去したものである。②蒸着テンプレート基板は、Au 膜/Si(111)基板上に LB 法で PS 微小球を配列させて酸素プラズマ処理により PS 微小球をエッチングした後に、Au または Carbon を真空蒸着し、微小球を除去したものである。各テンプレート基板を  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  の等モル水溶液に導入し密閉して  $85.0^\circ\text{C}$ 、3.5 時間加熱することで ZnO 溶液成長を行い、ZnO NW の周期構造化を試みた。

**【結果・考察】** 各テンプレート基板および ZnO NW 配列の構造評価は SEM および XRD, EBSD を用いた。Fig. 1 に Carbon 蒸着テンプレート基板及び、溶液成長の結果の SEM 像を示す。三角格子状の周期孔を有するテンプレート基板の作製に成功し、溶液成長により、直径 100 nm 以下の超高面密度 ZnO NW 周期配列が確認された。評価結果の詳細は当日述べる。

**【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, 17p-D221-10, 応用物理学会 (2023.3).  
 [3] T. Noro, *et al.*, M-1-03, *SSDM* 2024 (2024.9).

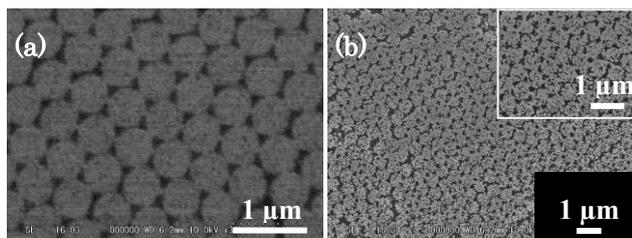


Fig. 1 (a) SEM images of Carbon-deposition templates prepared using PS-NSs ( $D_{\text{PS}} = 500 \text{ nm}$ ) (b) CBD ZnO NW arrays grown on Carbon-deposition template.

## 六方晶(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> ナノワイヤの酸素アニールによる材料物性変化機構の解明 Elucidation of the Mechanism of Material Property Changes of Hexagonal (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> Nanowire Induced by O<sub>2</sub> Annealing

東大工, ○(D1)成田雄紀, 豊島遼, 内田建

Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo, ○(D1) Yuki Narita, Ryo Toyoshima, Ken Uchida

E-mail: [narita@ssn.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:narita@ssn.t.u-tokyo.ac.jp)

**[研究背景]** 六方晶 WO<sub>3</sub> (h-WO<sub>3</sub>) は、内部へのカチオン挿入により電子濃度を増大できることが示されている[1]。また、抵抗値が 100 MΩ 以上に及ぶことが報告されている h-WO<sub>3</sub> ナノワイヤは、数百 kΩ の抵抗値が得られると電子材料としての応用が期待される。そこで、水熱合成により NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が挿入された h-(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> ナノワイヤを得たところ、抵抗値は約 1 kΩ と極めて低く過剰な電子濃度を有していた[2]。最適な電子濃度を得るには、h-(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> ナノワイヤの NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度を減少させる必要がある。そこで我々は、これまで 200°C・10h 酸素アニールにより水熱合成 h-(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> の電子濃度を減少させ、抵抗値の 2 桁変調(約 200 kΩ)を達成した[4]。さらに NMR 解析結果からは、酸素アニール前は NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と NH<sub>3</sub> が平衡状態で共存することが示唆された一方、酸素アニール後には NH<sub>3</sub> のみが存在する様子が観察された。この結果から、酸素アニールによって NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の減少に成功したことが確認され、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は NH<sub>3</sub> へと変化することが示唆された。しかし、酸素アニールによる NH<sub>4</sub><sup>+</sup>から NH<sub>3</sub> への反応機構は未だ解明されておらず、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の減少の理由は分かっていない。本講演では、酸素アニール前における h-WO<sub>3</sub> 内で NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と NH<sub>3</sub> の平衡関係として存在することを示し、材料解析結果から NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度減少の理由を考察したので報告する。

**[実験方法]** 酸素アニール前の平衡状態を観察するため、Molecular Dynamics (MD)法を行った。h-WO<sub>3</sub> の六角形空洞内に最大濃度の半分量の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を置いた状態を初期構造とし、1 ns 以内と短時間で平衡状態を観察するため、温度は 1500 K とした。さらに、酸素アニール中の h-WO<sub>3</sub> 内の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の反応機構を解析するため、昇温脱離法を行った。酸素を含む疑似空気雰囲気(80 % He + 20 % O<sub>2</sub>)下において、h-(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> ナノワイヤを室温から 800 °Cまで 10 °C/min で昇温し、脱離ガスを分析した。

**[結果と考察]** Fig.1 には、MD 法で観察された二つの結晶格子を示した。h-WO<sub>3</sub> の空洞内に NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(a)または NH<sub>3</sub>(b)が存在する状態が交互に観察された。2 つの Formation Energy 差はわずか 0.21 eV となったことから (Table. 1), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と NH<sub>3</sub> は h-WO<sub>3</sub> 内で平衡関係にあることが考えられる。Fig.1(a)から Fig.1(b)へ変化する際には N-H 結合の解離が観察されており、電荷解析結果から(NH<sub>3</sub>)<sup>+0.28</sup>と H<sup>+0.68</sup>が生成されたことが確認された(Table. 2)。また、H<sup>+0.68</sup>は WO<sub>3</sub> の O 原子と結合をした後、近接 O 原子へと結合することで h-WO<sub>3</sub> 内を拡散する様子が観察された。Fig.2 に示した昇温脱離法分析結果から、m/z = 30 に相当する NO が 300 °C 付近で観察され、N 原子を含む他のガスは観察されなかった。本研究のアニール温度である 200 °C においては N 原子の脱離が観察されなかったことから、N 原子は NH<sub>3</sub> として h-WO<sub>3</sub> 内に残存することが考えられる。この結果から、酸素アニールによって N-H 解離後に生成された H<sup>+0.68</sup>が O<sup>2</sup>と結合し H<sub>2</sub>O を生成することで、NH<sub>3</sub> から NH<sub>4</sub><sup>+</sup>への変化が起こりえなくなり NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が減少したと考察する。

**謝辞:** 本研究は科研費 18H0543, 19H00756 及び JST-CREST JPMJ19I2 の助成を受けた。

[1] Y. Lee *et al.*, *Chem. Mater.*, **28**, 4528 (2016). [2] 成田雄紀ら, 第 83 回応物秋季学術講演会. [4] 成田雄紀ら, 第 85 回応物秋季学術講演会. [5] R. Doren *et al.*, *Nanoscale*, **13**, 8146 (2021).

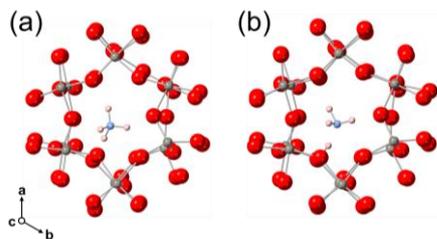


Fig.1: Crystal lattice of h-(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> during MD calculations (a) before N-H dissociation at 10.66 ps and (b) after N-H dissociation at 10.67 ps.

Structure	Formation Energy (eV)
Fig.1 (a)	-693.45
Fig.1 (b)	-693.66

Table.1: Formation Energy of the crystal lattice in Fig.2(a) and (b).

Chemical	Charge (C)
NH <sub>3</sub>	+ 0.28
H	+ 0.68

Table.2: Charge of reaction products after N-H dissociation.

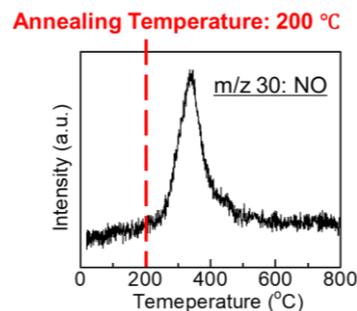


Fig.2: Mass Spectrometry spectra of pseudo air annealed h-(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> nanowires.

## ナノレベルの封止構造による有機単分子膜の耐熱性向上に関する研究

### Improvement of thermal resistance of organic monolayers by nano-level sealing structures

東大院工<sup>1</sup>, 九大総理工<sup>2</sup>, 九大先導研<sup>3</sup>, <sup>○</sup>(M2)三田村 紗江<sup>1</sup>, 根北 翔<sup>2</sup>, 小野 起<sup>1</sup>, 細見 拓郎<sup>1</sup>, 劉 江洋<sup>1</sup>, 田中 航<sup>1</sup>, 高橋 綱己<sup>1</sup>, 奥山 哲也<sup>2</sup>, 波多 聰<sup>2</sup>, 柳田 剛<sup>1,3</sup>

Eng., The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, IGSES., Kyushu Univ.<sup>2</sup>, IMCE., Kyushu Univ.<sup>3</sup>, <sup>°</sup>Sae Mitamura<sup>1</sup>, Sho Nekita<sup>2</sup>, Takeshi Ono<sup>1</sup>, Takuro Hosomi<sup>1</sup>, Jiangyang Liu<sup>1</sup>, Wataru Tanaka<sup>1</sup>, Tsunaki Takahashi<sup>1</sup>, Tetsuya Okuyama<sup>2</sup>, Satoshi Hata<sup>2</sup>, and Takeshi Yanagida<sup>1,3</sup>

E-mail: t-hosomi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】機能性有機材料の熱的不安定性は、その実用化において依然として重大な制限となっている。保護層の導入による耐久性向上が模索されているが、従来の保護層は通常  $\mu\text{m}$  から  $\text{mm}$  の厚さを必要とするので、ナノスケールで有機分子を効果的に補強できる保護層の設計指針は発展途上である。本研究では、ALD 法を用いてナノワイヤー上の  $\text{nm}$  厚の金属酸化物膜に有機単分子膜 (SAM) を内包し、有機膜の耐久性に与える影響を評価した。また、保護層の厚さ、組成、粒径を系統的に調べることで、分子劣化の主要因と、効果的な保護に必要な条件を特定した。

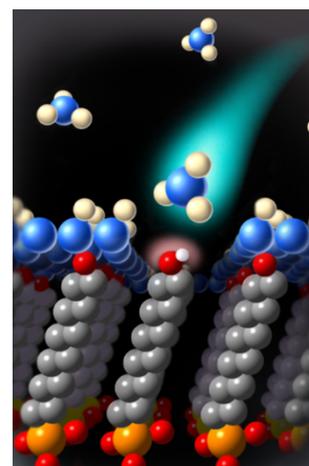


Fig 1. The concept of this study

【実験方法】水熱合成法により Si 基板上に作製した単結晶酸化亜鉛ナノワイヤを 12-Hydroxydodecyl phosphonic acid (12HDPA) の 0.1 mM THF 溶液に浸漬し、12HDPA の SAM 膜を形成させた。この SAM 膜上に種々の金属酸化物前駆体を用いて ALD を行い、金属酸化物による分子封入層の形成を行った。作製した試料は、デジタルホットプレートで加熱処理を行い、赤外分光スペクトル測定による SAM 分子の定量評価を行った。同様の耐久性調査を  $\text{O}_2$  プラズマ存在下でも行った。さらに、作成したサンプルの 4D-STEM 観察を行い、本封入構造の結晶性評価を行った。

【結果および考察】SAM の熱分解の主な原因は酸素による攻撃であり、分子保護には酸素のアクセスを遮断することが重要であると明らかになった。ALD を用いて金属酸化物を成膜することで、「分子密封」構造を得ることが可能になり、試験した金属種の中では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が保護層として優れた性能を示した。4D-STEM 測定の結果、この優位性は、アモルファス状層の形成によることが示された。RF スパッタリングなどの従来の蒸着技術では、100 nm 以下のスケールの保護効果はほとんど見られなかったが、われわれが提案した直接原子層蒸着法では、大気中で  $300^\circ\text{C}$ 、2 時間という過酷な条件下でも大きな保護効果が得られた。

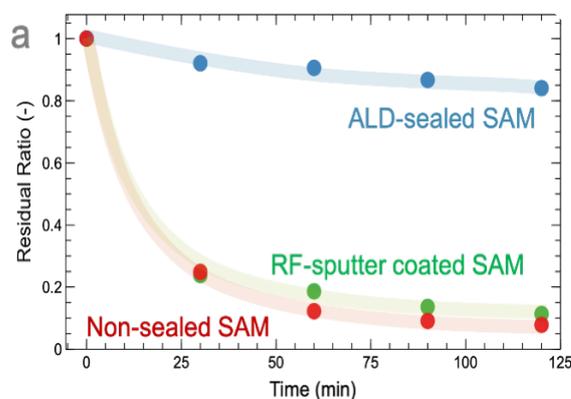


Fig 2. The thermal durability of sealed-SAM