

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3月17日(月) 13:00 ~ 17:00 会 K307 (講義棟)

[17p-K307-1~15] 9.5 新機能材料・新物性

宇佐美 雄生(九工大)、栗岡 智行(東京科学大学)

13:00 ~ 13:15

[17p-K307-1]

Na-X ゼオライトにおける PL の加熱依存性

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

13:15 ~ 13:30

[17p-K307-2]

Cu-Y, Ag-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)

◆ 英語発表

13:30 ~ 13:45

[17p-K307-3]

Investigation of Electron Transfer in *Shewanella oneidensis* MR-1 Using poly(benzodifurandione) (PBFDO)-Modified OECT○(M2)SHI FENGYU¹, YUHAO XIE¹, SHENGHAN GU¹, RONGTAO ZHANG¹, BANGFEI SONG¹, AZHARI SAMAN¹, XENOFON STRAKOSAS², TAKEO MIYAKE¹, GABOR MEHES¹ (1.waseda univercity, 2.linkoping university)

◆ 奨励賞エントリー

13:45 ~ 14:00

[17p-K307-4]

Ni-P/Nylon 系の伸長と弛緩に伴う電気抵抗変化の燃り数依存性

○(M1)須田 匠海¹、芝田 和拓¹、栗岡 智行¹、佐藤 克成²、Chun-Yi Chen¹、Tso-Fu Mark Chang¹、吉田 奈央²、黒子 弘道²、曾根 正人¹ (1.東京科学大学、2.奈良女)

14:00 ~ 14:15

[17p-K307-5]

電析によるPd/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)複合材料の作製とその電極触媒特性評価

○(M1)周 宇¹、栗岡 智行¹、樋口 丈司¹、曾根 正人¹、Tso-Fu Mark Chang¹ (1.東京科学大学)

◆ 奨励賞エントリー

14:15 ~ 14:30

[17p-K307-6]

超臨界CO₂アシスト触媒化による燃り数の異なるAg/Nylon系の作製○(M1)東 智哉¹、栗岡 智行¹、江川 聡¹、吉井 俊貴¹、Chen Chun-Yi¹、Chang Tso-Fu Mark¹、黒子 弘道²、曾根 正人¹ (1.東京科学大学、2.奈女大)

14:30 ~ 14:45

[17p-K307-7]

Cu-EDTA錯体を銅源に用いるCu/Polyaniline電極の作製とグルコース陽極酸化に対する電極触媒特性評価

○(M1)黄 潤沢¹、栗岡 智行¹、Chang Tso-Fu Mark¹、曾根 正人¹ (1.東京科学大学)

◆ 奨励賞エントリー

14:45 ~ 15:00

[17p-K307-8]

金属有機構造体Cu₃(BTC)₂の放射線劣化機構○(M1)齋藤 英碩¹、山崎 隆浩²、小関 海斗¹、鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東理大先進工、2.阪大院工)

15:15 ~ 15:30

[17p-K307-9]

[第57回講演奨励賞受賞記念講演] van der WaalsマルチフェロイックCuCrP₂S₆単結晶における光電特性の温度依存性評価○村田 陵河¹、笹川 崇男¹ (1.東京科学大フロンティア研)

◆ 奨励賞エントリー

15:30 ~ 15:45

[17p-K307-10]

Snの準安定性の起源としてのトポロジカル相転移

○(M2)花田 達希¹、大池 広志²、平山 元昭^{1,3} (1.東大工、2.NIMS、3.理研)

15:45 ~ 16:00

[17p-K307-11]

【講演欠席】メカノケミカル法により作製したTiNナノ粒子の光吸収特性

○坂本 全教¹、村松 実紅¹、西川 雅美²、西村 羽菜¹ (1.新居浜高専 環材、2.長岡技大 物生)

16:00 ~ 16:15

[17p-K307-12]

軟X線磁気円二色性によるCo添加In₂O₃多結晶の電子構造解析○片岡 隆史¹、萩谷 明日菜¹、朝倉 友彩¹、佐藤 桂輔¹、雨宮 健太² (1.茨城高専、2.KEK物構研)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 英語発表

16:15 ~ 16:30

[17p-K307-13]

Transition from Short-Term to Long-Term Memory in an Ag-Ag₂S Atomic Switch Network○(P)SAMAPIKA MALLIK^{1,2}, Thien Tan Dang¹, Nakaoka Yusuke¹, Usami Yuki^{1,2}, Tanaka Hirofumi^{1,2} (1.LSSE, Kyutech, 2.Neumorph Center, Kyutech)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 英語発表

16:30 ~ 16:45

[17p-K307-14]

An YMnO₃ Single Crystal-Based In-Materio Physical Reservoir Computing Device for Voice Recognition○Muzhen Xu¹, Kyoka Furuta², Ahmet Karacali³, Yuki Umezaki², Yuki Usami^{1,3}, Yoichi Horibe^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,3} (1.Kyushu Inst. Tech. Neumorph Center, 2.Kyushu Inst. Tech. Mater. Sci. Eng., 3.Kyushu Inst. Tech. Hum. Intel. Sys.)

16:45 ~ 17:00

[17p-K307-15]

単層カーボンナノチューブ/機能性分子ネットワークにおける分子エネルギー準位のマテリアルリザーブ計算性能への影響

○宇佐美 雄生^{1,2}、村添 脩保¹、Banerjee Deep^{1,2}、琴岡 匠¹、田中 啓文^{1,2} (1.九工大院生命体工、2.九工大Neumorphセンター)

Na-X ゼオライトにおける PL の加熱依存性

Dependence of PL on heating in Na-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。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]で、X 型ゼオライトに置換する Ag 数を調整し未加熱および 300 °C、500 °C で加熱処理し、PL 挙動を調査したところ、Ag 数及び加熱温度の変化に伴い、7 種類の蛍光バンドの発現及び消失を確認した。特に Ag 数が少ない試料において、300 °C で加熱した試料では低エネルギーの蛍光バンドが発現したが、500 °C で加熱した試料では消失した。本研究では、低エネルギーの蛍光バンドが発現・消失する加熱温度を明らかにするために、未加熱、300 °C、500 °C に加えて 100、200、250、350、400 °C で加熱処理した Ag 数 1.8 の Ag 形ゼオライトで PL・EPMA・XAFS 測定を行った。得られたデータから PL 挙動の調査や Ag 周辺の局所構造解析を行い、PL 発現に寄与する Ag の位置の解明を試みた。

[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、250、300、350、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 220-700nm、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 の試料の(a)未加熱、(b)250 °C 加熱、(c)300 °C 加熱、(d)350 °C 加熱、(e)400 °C 加熱の 3D-PL スペクトルである。PL スペクトルを確認しやすくするため、それぞれのグラフで PL 強度を示す Z 軸を最適化している。強度は色で示しており、黒が最小、赤が最大である。250 °C から 350 °C で加熱した試料において励起波長 280、310 nm の蛍光バンドが発現しており、300 °C で強度が最大となった。400 °C 以上の温度ではこの蛍光バンドは消失する。これらの結果から、試料の加熱によって、蛍光バンドが変化することが明らかになった。XAFS は現在解析中であるが、励起波長 280、310 nm の蛍光バンドが発現する試料では Ag 原子の配位数及び原子間距離が小さくなる傾向が確認された。詳細は発表当日に報告する。

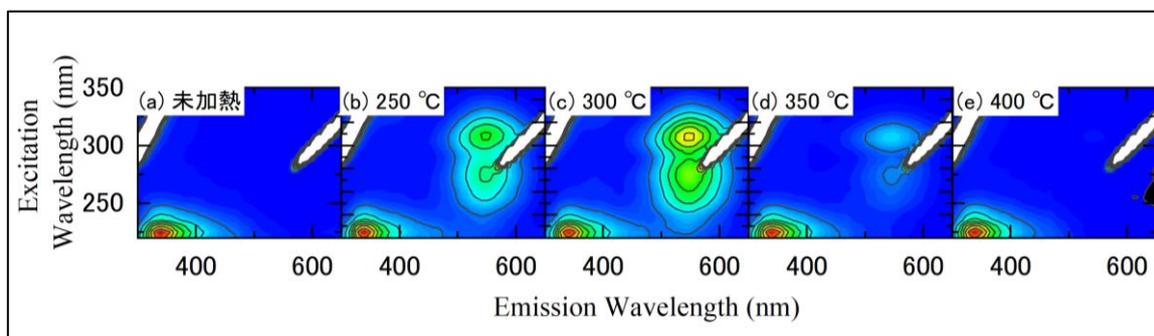


Fig. 1 Comparison of PL behavior with sample heating

[1] H. Hoshino, Y. Sannhohe, 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 85 回応用物理学会秋季学術講演会

Cu-Y, Ag-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 Cu-Y and Ag-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 と Cu を共置換した Ag/Cu-Y ゼオライトにおいて、PL 消光が確認され、EXAFS 解析により Ag が発光サイトに配位しても Cu 水和物の存在自体が PL 消失の原因であると示唆された[2]。これは水分子の存在が PL 発現と密接に関連していることを示している。そこで、Cu-Y, Ag-Y ゼオライトを真空中で加熱することにより水分子を除去し、その過程における PL 挙動の変化および XAFS 測定による局所構造変化を観察した。これらの結果から、真空加熱過程における PL 挙動と Cu, Ag 周辺の局所構造の関係性を明らかにし、PL 発現機構の解明を試みる。

[実験方法]市販の Na-Y 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。Cu, Ag のイオン交換は、それぞれ硫酸銅、硝酸銀水溶液を使用し、温度 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、Cu-Y, Ag-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)、真空中冷却(120 分)、大気導入(30 分)というプロセスで測定した。

[結果]Fig.1 に(a) Cu-Y ゼオライト, (b) Ag-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。(a)Cu-Y ゼオライトでは、大気中で PL は観測されなかった。しかし、真空排気過程により PL が発現し、真空中加熱過程で PL 強度が大幅に増加した。大気導入後は PL 強度が大幅に減少したが、完全に消失することはなかった。(b)Ag-Y では、大気中から真空排気過程で PL 強度が増加した。その後、真空中加熱で PL 強度は減少し、真空中冷却で再び PL 強度は増加した。大気導入後は真空中冷却から 120 分後の強度から変化せず、真空処理前には戻らなかった。また、XAFS 測定により Cu-Y, Ag-Y ゼオライトにおいて各プロセスにおける XAFS スペクトルの変化が観測された。EXAFS による、Cu, Ag の局所構造は現在解析中であるが、XAFS スペクトルの変化は Cu, Ag 周辺の局所構造変化や水分子の除去に対応すると予想される。これらの結果から、Cu, Ag 周辺の局所構造変化および水分子の除去が PL 挙動に及ぼす影響を明らかにすれば、PL 発現条件を解明できると期待される。詳細は発表当日に報告する。

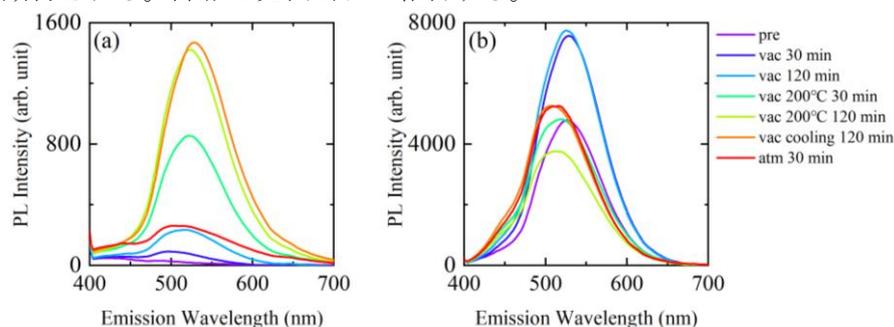


Fig.1 2D-PL spectra of (a) Ag-Y, (b) Cu-Y

[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 et al. 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会

Investigation of Electron Transfer in *Shewanella oneidensis* MR-1 Using poly(benzodifurandione) (PBFDO)-Modified OECT

Waseda Univ.¹, Linköping Univ.²

°Fengyu Shi¹, Yuhao Xie¹, Shenghan Gu¹, Daniella Marie Gatus¹, Rongtao Zhang¹, Bangfei Song¹, Azhari Saman¹, Xenofon Strakosas², Takeo Miyake¹, Gabor Mehes¹

E-mail: chenxqyousan7@toki.waseda.jp

Extracellular Electron Transfer (EET), a key process for microbial energy conversion, is vital for optimizing microbial electrochemical systems (MESs). High-resolution, real-time monitoring of EET has been achieved using organic microbial electrochemical transistors (OMECT), which integrate *Shewanella oneidensis* MR-1 onto OECT gates coated by a PEDOT:PSS active layer.

In contrast to the p-type conducting polymer PEDOT:PSS, air-stable **n-type conducting polymers** exhibit distinctive advantages when employed in OECTs. For example, thin films of the recently-developed poly(benzofurandione) (PBFDO) achieve outstanding electrical conductivity of up to 2000 S/cm and remarkable chemical stability in aqueous environments. These materials primarily enable electron transport, as opposed to hole transport, allowing for rapid and selective electron transfer during interactions with biomolecules or analytes.

This study highlights the advantages of PBFDO used as a bioelectrical interface in OMECT. Through linear scanning voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV), and chronoamperometry (CA) techniques, PBFDO's performance in EET monitoring and bacterial adsorption was assessed and compared to PEDOT:PSS-based OMECTs. Observations with optical and fluorescence microscopies confirmed PBFDO's bacterial adsorption capability and its suitability for OMECT applications. These findings enhance understanding of electricity-producing microorganisms and support advancements in microbial electrochemical technologies.

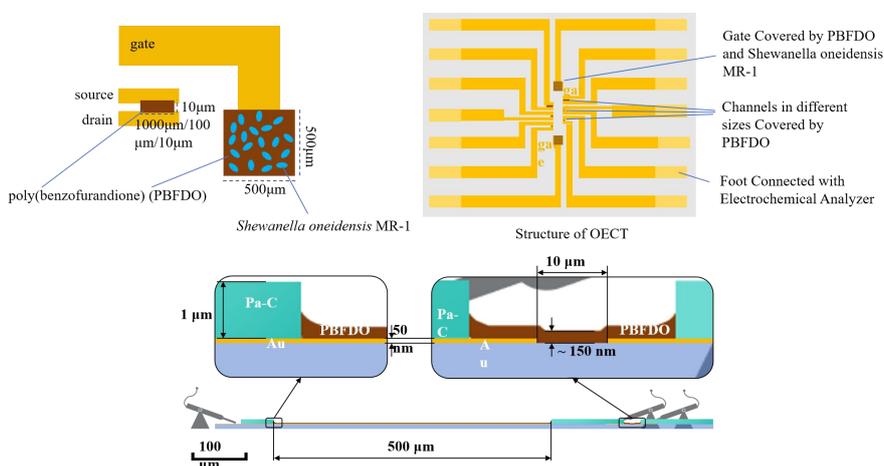


Figure 1. Schematic and details of OMECT structure based on PBFDO

[1] Méhes G, Roy A, Strakosas X, Berggren M, Stavriniidou E, Simon DT. Organic Microbial Electrochemical Transistor Monitoring Extracellular Electron Transfer. *Adv Sci (Weinh)*. 2020 Jun 9;7(15):2000641. doi: 10.1002/advs.202000641. PMID: 32775155; PMCID: PMC7404149.

[2] Tang, H., Liang, Y., Liu, C. *et al.* A solution-processed n-type conducting polymer with ultrahigh conductivity. *Nature* 611, 271–277 (2022).

<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05295-8>

Ni-P/Nylon 系の伸長と弛緩に伴う電気抵抗変化の撚り数依存性

Dependence of the changes in electrical resistance of Ni-P/Nylon yarns

induced by tension and slackness on their twist number

東京科学大学¹, 奈女大² [○](M1) 須田 匠海¹, (M2) 芝田 和拓¹, 栗岡 智行¹, 佐藤 克成²

Chun-Yi Chen¹, Tso-Fu Mark Chang¹, 吉田 奈央², 黒子 弘道², 曾根 正人¹

Science Tokyo¹, NWU², [°]Takumi Suda¹, Kazuhiro Shibata¹, Tomoyuki Kurioka¹, Katsunari Sato²

Chun-Yi Chen¹, Tso-Fu Mark Chang¹, Nao Yoshida², Hiromichi Kurosu², Masato Sone¹

E-mail: suda@ames.pi.titech.ac.jp

ウィーバブルデバイスとは、様々な機能性糸を一枚の布に織り込み作製された多機能ウェアラブルデバイスであり、その作製には、導電性を有する機能性糸の開発が不可欠である。糸一本に対する金属化が導電性の向上に有効なものの、一般に、十分な密着性を有する金属化糸の作製は困難である。一方で我々は、超臨界二酸化炭素アシスト無電解 Ni-P めっきにより、異なる撚り数のナイロン (Nylon) 糸を基材とする、導電性 Ni-P/Nylon 単糸の作製に成功している¹。

一般に糸は撚りを加えた撚糸として用いられ、その程度を撚り数 [T/m] と定義される。金属化糸の実際の応用を考える上で、その伸長状態と弛緩状態の両者における導電性の担保は実デバイスの動作安定性を向上させるうえで重要である。そこで本研究では、撚り数の異なる Ni-P/Nylon 糸の伸長時および弛緩時における電気抵抗を測定し、その撚り数依存性の解明を目的とした。

既報に従い¹、異なる撚り数の Ni-P/Nylon 糸を作製した。伸長時 5.0 cm (Fig. 1(a))、弛緩時 4.5 cm (Fig. 1(b)) とし、各状態での Ni-P/Nylon 糸の電気抵抗を 2 端子法で測定した。その結果、Ni-P/Nylon 糸の状態に依らず、電気抵抗は撚り数の増加に伴い減少した (Fig. 2)。伸長時と弛緩時を比較すると、弛緩時の電気抵抗値が大きいことが分かった。この電気抵抗値の差は、撚り数の増加に伴い減少し、撚り数が大きなものでは依然として低い抵抗が維持されることが分かった。

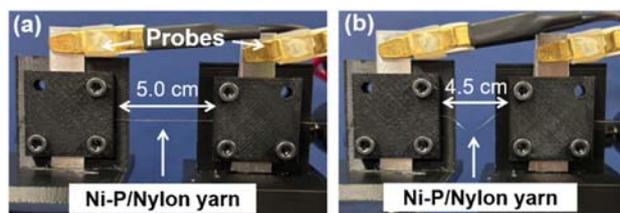


Fig. 1. Photos of a Ni-P/Nylon fiber (a) under tension, and (b) under slackness.

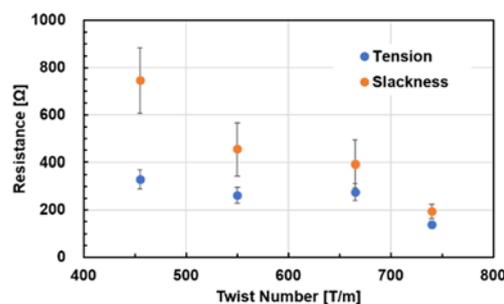


Fig. 2. Relationship between electrical resistance and twist number of Ni-P/Nylon yarns and twist number.

References:

1. 芝田 和拓 他, 2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会予稿集
2. X. Zhou et al., Acc. Chem. Res. 54 (2021) 2624–2636.

電析による Pd/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 複合材料の作製とその電極触媒特性評価

Fabrication of Pd/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Hybrid Materials via Electrodeposition and Evaluation of their Electrocatalytic Properties

東京科学大学, °(M1)周 宇, 栗岡 智行, (M2)樋口 丈司, 曾根 正人, Tso-Fu Mark Chang

Science Tokyo, °Zhou Yu, Tomoyuki Kurioka, Joji Higuchi, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang

E-mail: zhou@ames.pi.titech.ac.jp

電気化学反応により血中のグルコース濃度を検出可能な電気化学グルコースセンサは、簡便でありながら、高い選択性と感度を有する。その性能は電極材料に左右され、導電性高分子と貴金属からなる複合材料は有力な電極材料の一つである。例えば、グルコースの電解酸化反応に対して、Pd と Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) からなる複合材料 Pd/PEDOT は触媒活性を示すことが知られている^[1]。これらの複合材料の電極触媒能は、ポリマー内での貴金属粒子のサイズや分布によって異なる^[2]。これまでに我々は、PEDOT の電気化学ドーピングと金の電析を同時に実施する複合化方法により、Au/PEDOT 複合材料の電極触媒能が向上することを見出している^[3]。そこで本研究では、Pd/PEDOT 複合材料の電極触媒能向上に向けた本手法の適用範囲拡張と、得られる複合材料のグルコースの電解酸化に対する電極触媒能の評価を目的とする。

10 mm × 10 mm の酸化インジウムスズ電極を作用極に用いて、0.01 M EDOT、0.1 M LiClO₄ を含むアセトニトリル中で電解重合を行い PEDOT 膜を作製した^[3]。次に、PEDOT 被覆電極を作用極として、0.1 M KCl/0.01 M K₂PdCl₄(aq) 中で、印加電位 0.2 V で定電位電解を 20 秒間行った後、脱ドーブ処理を行い Pd/PEDOT 電極を作製した。グルコースを含む 0.1 M KOH(aq) 中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定より、作製した Pd/PEDOT 電極の電極触媒能を評価した。

電気化学測定より、0.2 V の電位を印加した時、PEDOT の酸化と PdCl₄²⁻ の還元による Pd 析出を確認した。得られた Pd/PEDOT を用いたグルコースの CV 測定の結果を Fig. 1 に示す。グルコース非含有時、Pd の酸化還元由来のピークが 0.2 V および -0.4 V 付近に観測された^[1]。グルコース濃度が 5 mM までは、グルコースの電解酸化に由来する明確なピークは確認されなかった一方で、Pd の酸化由来の電流値が減少した。一方で、グルコース濃度 10 mM 以上では、濃度増加に伴い電流値の増加を確認した。これより、作製した Pd/PEDOT が、電気化学グルコースセンサ用の電極材料に適用可能と示唆された。発表では、詳細な特性解析の結果も論じる。

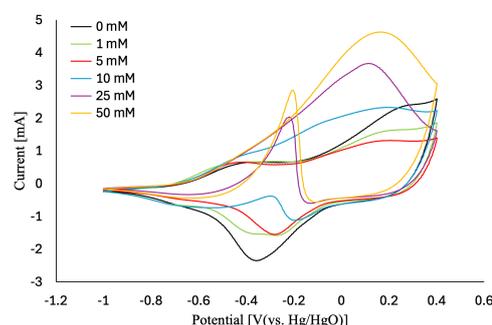


Fig. 1 CV measurements for X mM glucose/0.1 M KOH at a scan rate of 50mV/sec.

References: [1] H. Hosseini et al., Sens. Actuators, B 195 (2014) 85-91; [2] D. W. Hatchett et al., Chem. Rev. 108 (2008) 746-769; [3] 樋口 丈司 他, 2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会予稿集.

超臨界 CO₂ アシスト触媒化による撚り数の異なる Ag/Nylon 糸の作製

Fabrication of Ag/Nylon yarns with different twist-numbers

using supercritical CO₂-assisted catalyztion

東京科学大学¹, 奈女大² ◯(M1) 東 智哉¹, 栗岡 智行¹, 江川 聡¹, 吉井 俊貴¹,

Chun-Yi Chen¹, Tso-Fu Mark Chang¹, 黒子 弘道², 曾根 正人¹

Science Tokyo¹, NWU² ◯Tomoya Higashi¹, Tomoyuki Kurioka¹, Satoru Egawa¹, Toshitaka Yoshii¹,

Chun-Yi Chen¹, Tso-Fu Mark Chang¹, Hiromichi Kurosu², Masato Sone¹

E-mail: higashi@ames.pi.titech.ac.jp

異なる機能を有する複数の機能性糸が一枚の布に織り込まれたウィーバブルデバイスは、現存のウェアラブルデバイスでは困難な多機能性を有した次世代ウェアラブルデバイスとして期待される。ウィーバブルデバイスの実現に向けて、糸一本に対する金属化が求められるものの、金属層と糸の低密着性や、単純で空隙の少ない構造が原因で、金属化糸の作製は一般に困難である。

これに対して当研究室では、超臨界二酸化炭素 (scCO₂) アシスト触媒化法を用いた無電解 Ni-P めっきによる PET 糸^[1]や Nylon 糸^[2]の金属化に近年成功している。また、糸の撚り数 ([T/m]) が金属化糸の導電性を左右する重要な因子であることを見出している。一方で、金属種は依然 Ni-P に限定される。そこで本研究では、新奇金属化糸の作製を目的として、全金属元素で最も導電性に優れる銀 (Ag) に着目した。高導電性に加え、抗菌性や生体適合性にも優れるため、Ag 被覆糸はウィーバブルデバイスにより適した材料と期待できる。本発表では、scCO₂ アシスト触媒化法を用いた撚り数の異なる Ag/Nylon 糸の作製とその材料評価の結果について報告する。

既報^[1,2]を参考に、Pd(hfa)₂ 錯体を Pd 触媒前駆体に用いて、異なる撚り数の Nylon 糸の scCO₂ アシスト触媒化処理を行った。触媒化糸に対して、銀鏡反応^[3]による無電解銀めっきを行った。得られた Ag/Nylon 糸の導電性を二探針法で評価し、表面形態を光学顕微鏡 (OM) で観察した。

撚り数と Ag/Nylon 糸の電気抵抗値の関係を Table 1 に示す。撚り数の増加に伴い電気抵抗が減少し、導電性が向上した。既報同様^[1,2]、撚り数の増加は Ag 被覆に有利に働くことが分かった。Fig. 1 に、撚り数 865 [T/m] の Ag/Nylon 糸の OM 像を示す。糸全体での金属光沢が確認され、これが高導電性に寄与したと考えられる。以上より、scCO₂ アシスト触媒化無電解銀めっきによる Ag/Nylon 糸の作製に成功し、またその電気伝導性に対する撚り数の影響の解明に成功した。

References: [1] H. Kondo et al., *J. Supercrit. Fluids*, in press; [2] 芝田 和拓 他, 2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会 予稿集; [3] Xue Geng et al., *ACS Omega* **2022**, 7, 17014–17023.

Table 1. Effects of twist number on electrical resistance of Ag/Nylon yarns			
Twist number [T/m]	455	665	865
Resistance [Ω]	763 \pm 237	237 \pm 271	61 \pm 49

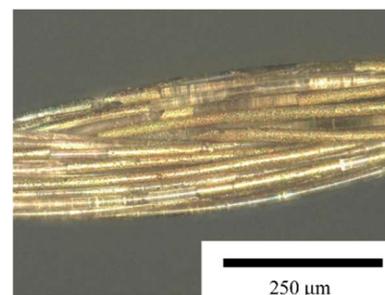


Fig. 1. The OM image of the Ag/Nylon yarn (865 [T/m]).

Cu-EDTA 錯体を銅源に用いる Cu/Polyaniline 電極の作製と グルコース陽極酸化に対する電極触媒特性評価

Fabrication of Cu/Polyaniline Electrodes Using Cu-EDTA Complex as Cu Sources and Evaluation of their Electrocatalytic Properties for Anodic Oxidation of Glucose

東京科学大学, °(M1) 黄 潤沢, 栗岡 智行, Tso-Fu Mark Chang, 曾根 正人

Science Tokyo, °(M1) Huang Runze, Tomoyuki Kurioka, Tso-Fu Mark Chang, Masato Sone

E-mail: huang@ames.pi.titech.ac.jp

長期安定性に優れた非酵素型電気化学グルコースセンサは、医療や食品産業での応用が期待されている。一方で、酵素型と比較して、感度や選択性に劣るため、その改善が求められている [1]。非酵素型の電極材料として、金属ナノ粒子 (MNPs) と導電性高分子ポリアニリン (PANI) からなる電極材料が注目を集めている [2]。中でも、銅ナノ粒子 (CuNP) は、表面に形成した酸化銅 (Cu_xO) がグルコースの陽極酸化に対して高電極触媒活性を示すため [3]、CuNP/PANI は非酵素型グルコース電気化学センサの電極材料として有力である。

CuNP/PANI 電極の電極触媒能は、PANI 内に析出させる CuNP のサイズや形状、その分散状態と関係する [4]。そこで本研究では、これら制御手法の開拓を目的として、PANI の電気化学ドーピングに着目した。電気化学ドーピングにより PANI 主鎖内に正電荷を注入し、その対イオンに二価の陰イオンである Cu-ethylenediamine tetraacetate 錯体 ($[\text{Cu-EDTA}]^{2-}$) を用いることで、CuNP 源である本錯体の PANI での均一分散と、それに伴う上記の特性の制御が期待できる。

電解重合により作製した PANI 被覆白金板を作用極に用いて、定電流 ($j = -0.17 \text{ mA/cm}^2$) 条件下で、銅の電析を 10 分間行い、CuNP/PANI を作製した。PANI 被覆白金板もしくは CuNP/PANI 電極を作用極に用いて、10 mM グルコースを含む 0.1 M KOH(aq) 内でサイクリックボルタメトリ (CV) 測定を行い、その電極触媒能を評価した。

作製した電極材料を作用極に用いてグルコースの CV 測定を行い、得られたボルタモグラムを Fig. 1 に示す。PANI のみでは、グルコースの電解酸化に対応する酸化電流は観測されなかったものの、CuNP/PANI はグルコースの電解酸化に対する電極触媒能の発現を確認した。発表では、作製した材料の詳細な特性解析や電気化学測定の結果も報告する。

References: [1] W.-T. Chiu et al., *Electrochem*, 2 (2021) 347–389; [2] V. Osuna et al., *Biosensor*, 12 (2022) 137; [3] B. Pérez-Fernández et al., *Talanta*, 175 (2017) 108–113; [4] D. W. Hatchett et al., *Chem. Rev.*, 108 (2008) 746–769.

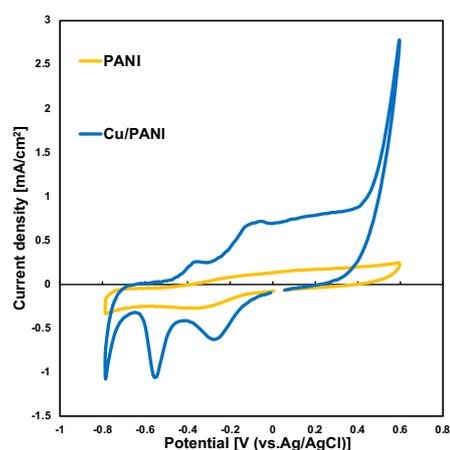


Fig. 1. CV measurements for 10 mM glucose measured in 0.1 M KOH(aq) using PANI (yellow line) or CuNP/PANI (blue line) as a working electrode at a scan rate of 0.1 V/s.

金属有機構造体 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の放射線劣化機構

Radiation Degradation Mechanism of the Metal-Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

東理大先進工¹, 阪大院工² ^(M)齋藤英碩¹, 山崎 隆浩², ^(M)小関海斗¹, 鄭雨萌¹, 木下健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Osaka Univ.²

[○]Eiseki Saito¹, Takahiro Yamasaki², Kaito Koseki¹, Yumeng Zheng¹, Kentaro Kinoshita¹

Email: 8424516@ed.tus.ac.jp

【序論】 金属有機構造体 (MOF) にイオン液体 (IL) を導入した複合体 IL-MOF は、MOF、IL 単独では実現し得ない優れた物性が発現することから、次世代デバイスの創成を可能とする材料として期待が高まっている。特に、IL 導入による MOF の吸湿劣化耐性および機械強度の向上が報告されている^[1]。MOF の実用化に向けて、IL と MOF 間の相互作用解明が急務である。さらに、我々は、代表的な MOF である $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行うことで、IL の導入により $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 放射線劣化も抑制されることを明らかにした^[2]。これらの報告を受け、我々は MOF 内の IL が Cu 配位不飽和サイトへの水の接近を妨げることが放射線耐性向上の本質であると考えた。本研究では、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の Cu 配位不飽和サイトに水やヒドロニウムイオン (H_3O^+) を配置した際の構造変化およびエネルギー利得を計算した。その結果、放射線による分解で生じた H_3O^+ が MOF 骨格と相互作用することが放射線劣化の要因である可能性を示した。

【計算手法】 第一原理電子状態計算プログラム PHASE/0^[4]を用いた。 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ および水、 H_3O^+ を導入した $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の構造緩和計算は、PAW 型のポテンシャルを使用し、GGA+U を適用した。U の値は 5 eV に設定した。また、得られた構造の電子状態密度についてはハイブリッド汎関数 HSE06 を用いて計算を行った。

【結果及び考察】 水と Cu 配位不飽和サイトに引力相互作用が働くと考え、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の Cu 配位不飽和サイトに水や H_3O^+ 等の水から生成され得るイオンを配置して構造緩和計算を行った。具体的には、(i) H^+ および OH^- 、(ii) H_3O^+ および OH^- のペアを配置して計算を実施した。 H_3O^+ は Cu サイトに吸着した水が放射光のエネルギーを吸収し、 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ の分解が促進されことで生じると考えた^[3]。Figs. 1(a) と (b) にペア (i) に対する構造緩和前後の結晶構造を示す。 OH^- が Cu 原子に引き寄せられることが確認されるが、緩和前後で結晶構造に大きな変化は生じない。Figs. 2(a) と (b) にペア (ii) に対する構造緩和前後の結晶構造を示す。ペア (i) とは対照的に、大きな構造変化が観測された (fig. 2(b) 矢印)。この結果から、放射線による MOF の構造劣化は、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 細孔内に存在する水が放射線により分解し、生じた H_3O^+ が MOF 骨格と反応することで加速的に進行すると考えられる。

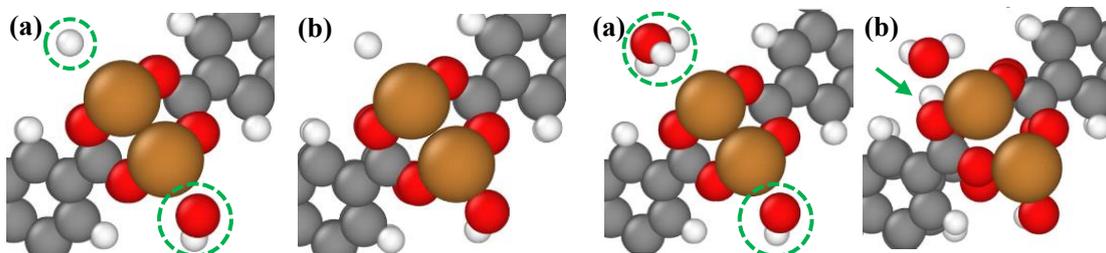


Fig. 1 Cu 配位不飽和サイトに配置された H^+ と OH^- . (a) 初期及び (b) 構造緩和後の結晶構造

Fig. 2 Cu 配位不飽和サイト周りの H_3O^+ と OH^- . (a) 初期及び (b) 構造緩和後の結晶構造

[1] S.-G. Koh *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **126**, 6736 (2022). [2] 小関他, PRiME 2024 年, H05-2542.

[3] Kernbaum, M., *CR Acad. Sci.*, 148, 703 (1909). [4] Takahiro Yamasaki *et al.*, *Computer Physics Communications* 244, 264 (2019).

van der Waals マルチフェロイック CuCrP_2S_6 単結晶における 光電特性の温度依存性評価

Temperature Dependence of Optoelectronic Properties in van der Waals Multiferroic CuCrP_2S_6 Single Crystals

東京科学大 フロンティア研 °村田陵河, 笹川崇男

Materials and Structures Laboratory, Institute of Science Tokyo

Ryoga Murata and Takao Sasagawa

E-mail: murata.r.ah@m.titech.ac.jp

CuCrP_2S_6 (CCPS) は、温度によって2つの安定相をとる絶縁性の van der Waals 積層物質である。室温から冷却すると Cu の規則配置に伴って反強誘電相へ相転移 ($T_c = 145$ K) する。この際、室温相の空間群は中心対称な構造の“ $C2/c$ ”に分類されるのに対し、反強誘電相の 145 K 以下における空間群は非中心対称な構造“ Pc ”に分類される。反強誘電相からさらに降温していくと、Cr の磁気秩序による反強磁性相への転移 ($T_N = 32$ K) が生じ、反強誘電性と反強磁性を兼ね備えたマルチフェロイックとなる。さらに、反強誘電相のみに限らず、中心対称な空間群として報告されている室温相においても、第2高調波発生 (SHG) のような非対称な結晶構造でしか生じ得ない物理応答が観測されている点も興味深い[1]。この起源については明らかになっておらず、外部電場の有無によっても応答が変化することが報告されている。このように結晶構造・磁気秩序によって特異な物性を示す CCPS では、温度や磁場によってその応答を制御できる可能性がある。そこで我々が注目したのはトポロジカルな非線形光学応答の一種で、次世代型の光電応答として注目されているバルク光起電力効果の候補材料としての潜在性である。駆動される光電流の一種である、散乱に対して堅牢なシフト電流の観測や、温度変化が激しい宇宙のようなし烈な環境下での光機能材料としての応用も期待できる。我々は前回講演で報告した単結晶育成と室温における光電応答に加えて、非中心対称な構造をもつ反強誘電相をはじめとするバルク光起電力効果の観測を試みた。そして、結晶構造・磁気秩序の転位温度を基点として温度制御し、この物質系における網羅的な光起電力応答の観測に迫ることを目指した。

測定は、背面反射ラウエ法によって結晶方位 (ab 面) を同定した単結晶に電極を形成したデバイスを対象として行った。結晶構造との対応関係は Fig. 1(a) に示した概念図のようになっており、映進面に平行な a 軸方向と、垂直な b 軸方向に生じる光電流の観測を行った。温度制御可能な光電測定装置は、GM 冷凍機付き真空プローバーにレーザー光学系を設置して構築した。電流-電圧特性は半導体パラメータアナライザーによって評価しており、fA オーダーの測定が可能である。光電測定を行う温度の指標とするために抵抗率の温度依存性を評価したところ、相転移が生じる温度域で、多段階にわたって抵抗率の変化を観測した。その結果をもとに、まずは磁気構造をもたない反強誘電相 (100 K) で光電特性を評価すると、映進面に平行な $I \parallel a$ においてのみ有意な短絡電流を観測することに成功した (Fig. 1(b), (c))。この応答は偏光方向を $\parallel a$ 、 $\parallel b$ と変えても観測され、シフト電流が生じ得る結晶の対称性と一致した。講演では、反強誘電相における結果に加えて、磁気特性を併せ持つマルチフェロイック相、室温相における測定結果も報告し、それらをもとにバルク光起電力効果の温度依存性について議論する。

【Ref.】[1] Q. Hu *et al.*, Nature Commun. 15, 3029 (2024).

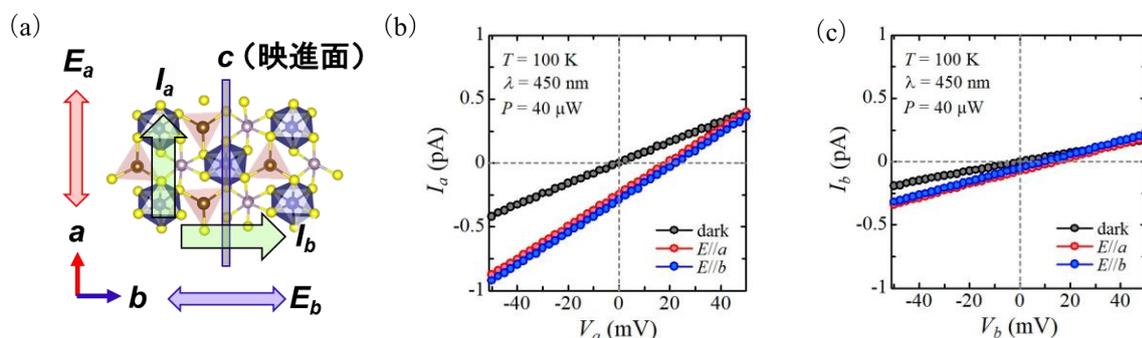


Fig. 1 (a) The crystal structure of CuCrP_2S_6 projected onto the ab face. The arrows indicate the directions of the optical electric field E of the irradiated linearly polarized light. The results of I - V measurements along the (b) a - and (c) b -axes without and with photo irradiation ($E \parallel a$ - and b -axes).

Sn の準安定性の起源としてのトポロジカル相転移

Topological phase transition as the origin of metastability of Sn

東大工¹, NIMS², 理研 CEMS² ◯(M2)花田 達希¹, 大池 広志², 平山 元昭^{1,3},

Univ. Tokyo¹, NIMS², RIKEN CEMS³ ◯Tatsuki Hanada¹, Hiroshi Oike², Motoaki Hirayama^{1,3}

E-mail: nad-tat1025@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

物性物理学の究極的な目標は、新奇機能物性を創出し、その物性を自在に制御することである。従来、物性制御は平衡熱力学の枠組みで行われ、最安定な物質相に基づく設計が中心であった。一方で、光誘起相転移 [Y. Tokura. JPSJ, 75, 011001 (2006)] やクエンチ法 [F. Kagawa, and HO. Adv. Mater. 29, 1601979 (2017)] といった物質相の速度論的な準安定性を利用する新たな手法により、熱力学の制約を超えた非平衡物性制御が実現されつつある。しかしながら、物性制御現象の逆設計は依然として困難であり、多くの場合、発見的なアプローチに頼らざるを得ない。そこで本発表では、共有結合の観点から準安定状態の起源を明らかにし、物性制御現象の設計指針としての結合本数の変化の有効性を提案する。

ここでは、クエンチ法による物性制御が実現されている準安定物質である Sn に注目し、バンドトポロジーの立場から結合性を解析し、その準安定性の起源を明らかにする。Sn は安定半金属相の α 相と、準安定金属相の β 相の二つの物質相を示す。 α 相は立方晶ダイヤモンド構造である一方で、 β 相は α 相を(001)方向から一軸圧縮した正方晶構造であり、その構造変化経路は一軸圧縮によって特徴付けられる。また、 α 相は 4 本の最近接結合を持つのに対し、 β 相は 4 本の最近接結合に加えて、(001)方向への 2 本の次近接結合を持つ。

発表では、構造変化に伴うポテンシャルエネルギー・結合次数・バンド構造の変化の解析結果を報告し、(i) 最近接結合の欠損と次近接結合の形成によるエネルギー競合が Sn の準安定性の起源であり、(ii) 結合本数の変化はノーダルライン半金属へのトポロジカル相転移による Zak 位相の獲得として理解できることを示す。

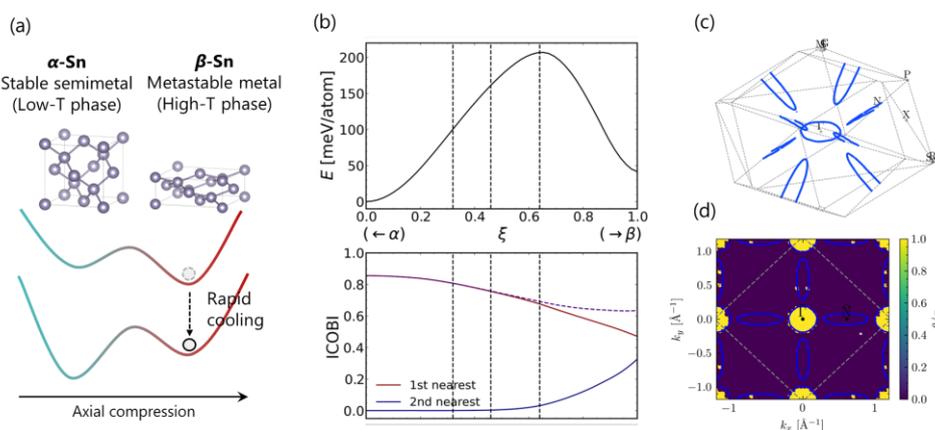


Fig. (a) α -Sn および β -Sn の結晶構造とクエンチ法概念図. (b) 構造変化に対するエネルギー変化と結合次数変化. (c) ノーダルライン概念図. (d) 表面 Brillouin zone における Zak 位相.

メカノケミカル法により作製した TiN ナノ粒子の光吸収特性

Photoabsorption properties of TiN nanoparticles via mechano-chemical processing

新居浜高専 環材¹, 長岡技大 物生² ○坂本 全教¹, 村松 実紅¹, 西川 雅美², 西村 羽菜¹

Niihama KOSEN.¹, Nagaoka Univ.²

Masanori Sakamoto¹, Miku Muramatsu¹, Masami Nishikawa², Hana Nishimura¹

E-mail: m.sakamoto@niihama-nct.ac.jp

近年, 貴金属プラズモニクスに代替する材料として, 第四族金属窒化物(TiN, ZrN, HfN)が注目されている。とくに TiN は存在量の豊富さからその代表格である。これらは, 可視光-近赤外での光吸収特性が金ナノ材料に似た挙動を示す。また, 耐熱性, 耐久性, コスト面に優れることから, 次世代のナノプラズモニクス材料として再注目されている^[1]。発熱材料としての TiN ナノ粒子の特性は, (1) サイズ, (2) 形状, (3) 結晶性, (4)欠陥, (5) 表面酸化 など, 複数のファクターに依存する。当研究グループでは, 湿式メカノケミカル法 (ボールミリング法を用いる) で作製した TiN ナノ粒子について, サイズおよび結晶性に注目し, 光熱変換効率のファクターの複雑さとその分離について報告している^[2]。

本発表では, メカノケミカル反応時の溶媒の影響について着目した。

具体的には, 水・およびエタノールを中心に, ミリング条件を検討し, 処理後の TiN 粒子に関して, X 線光電子分光装置ならびに X 線回折装置で解析した。その結果, 溶媒条件により表面酸化, ならびに結晶性変化の程度に大きな差が生じることがわかった。それに応じて, 光吸収スペクトルも変化し, 適切な条件でのメカノケミカル処理により, 可視光領域全体での吸収スペクトルが増大することがわかった。この要因について, Finite-Difference Time-Domain 法にて理論解析を行った。

[1] Dasog, M. *et al.*, *Chem. Mater.* **2022**, 34 (10), 4249–4258.

[2] Sakamoto, M. *et al.*, *ACS Appl. Eng. Mater.* **2023**, 1 (1), 287–294.

軟 X 線磁気円二色性による Co 添加 In_2O_3 多結晶の電子構造解析

Electronic structure analysis of Co-doped In_2O_3 polycrystals

by soft x-ray magnetic circular dichroism

茨城高専¹, KEK 物構研² ◯片岡 隆史¹, 萩谷 明日菜¹, 朝倉 友彩¹,

佐藤 桂輔¹, 雨宮 健太²

National Institute of Technology (KOSEN), Ibaraki College¹, KEK-IMSS²,

◯Takashi Kataoka¹, Asuna Hagiya¹, Toa Asakura¹, Keisuke Sato¹, Kenta Amemiya²

E-mail: tkataoka@ibaraki-ct.ac.jp

【諸言】希薄磁性半導体 (Diluted Magnetic Semiconductors, DMS) は、母材半導体に遷移金属を希薄に添加することで強磁性を示すことが知られる[1]。しかし DMS の強磁性発現機構は明らかでなく、学術及び実務の見地からその解明が望まれている。最近では、Co を添加した In_2O_3 多結晶が、真空焼鈍によって常磁性から強磁性に変化する現象が報告されている[2]。この事例が示すように Co 添加 In_2O_3 は、DMS の強磁性発現機構を解析する上で有用な材料であるが、その電子論的な理解は十分とは言い難い。今回、真空焼鈍前後の Co 添加 In_2O_3 多結晶の電子状態を、軟 X 線吸収分光 (XAS) および軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) を用いて調査したので報告する。

【評価方法】評価対象試料は、真空焼鈍前後の Co 添加 In_2O_3 多結晶粉末 ($\text{In}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$) である。 $\text{In}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ は参考文献 2 に記載の方法に準拠し、硝酸を用いた金属溶解および蒸発乾固法により作製した。 $\text{In}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ の真空焼鈍は、真空度 1.0×10^{-5} Torr、焼鈍温度 800K で実施した。XAS および XMCD 測定は、高エネルギー加速器研究機構の PF-BL16A にて行った。また、測定モードには全電子収量法 (TEY) を採用し、すべての測定は室温で実施した。

【評価結果】Fig.1 は、真空焼鈍後の $\text{In}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ の Co $2p$ - $3d$ XAS および XMCD スペクトルである。微弱ながらも明瞭な XMCD 信号が観測され、本研究で作製した試料の磁性が希薄添加 Co に由来する可能性が示された。当日は、真空焼鈍前後における XAS スペクトルの微細構造変化に着目し、 In_2O_3 内に導入された酸素欠陥と強磁性発現との関連について議論を行う予定である。

【参考文献】

- [1] A. Ciechan & P. Bogusławski, Scientific Reports, 11, (2021) 3848.
 [2] H. Kumagai *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 564, (2022) 170150.

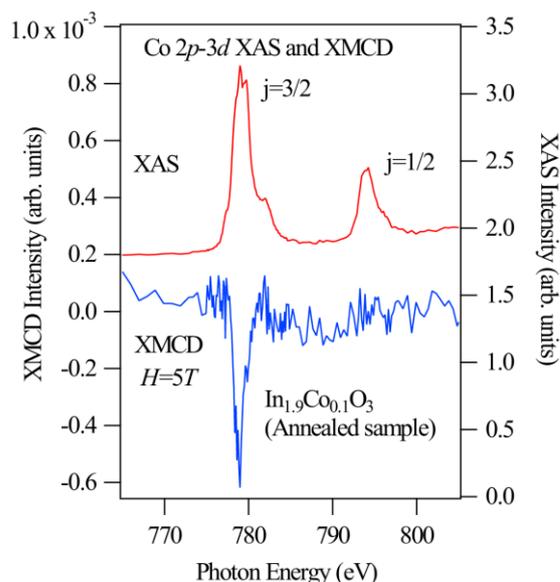


Fig.1. Co $2p$ - $3d$ XAS and XMCD spectra of $\text{In}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$.

Transition from Short-Term to Long-Term Memory in an Ag-Ag₂S Atomic Switch Network

○Samapika Mallik^{1,2}, Thien Tan Dang¹, Yusuke Nakaoka¹, Yuki Usami^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2}

¹ Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology (Kyutech), 2-4 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, 808-0196, Japan,

² Research Center for Neuromorphic AI Hardware, Kyutech, Kitakyushu, 808-0196, Japan
E-mail: mallik.samapika146@mail.kyutech.jp

[Introduction] In recent years, mimicking the functionality of biological synapses has become a pivotal goal in developing neuromorphic devices and artificial intelligence systems. Among various material systems, atomic switch networks (ASNs) based on Ag-Ag₂S have emerged as promising candidates for replicating synaptic behavior¹. Here, we investigated the short-term and long-term memory functions of an ASN using Ag-Ag₂S core-shell nanoparticles. Our findings reveal that the network exhibited a transition from volatile to non-volatile switching, corresponding to a transition from short-term to long-term memory (LTM) in biological synapses.

[Results and Discussion] The device structure features 16 electrodes with nanoparticles drop-casted into the central gap. Figure 1a shows the typical current-voltage (I-V) characteristics of the network at room temperature under voltage sweep (0 V to 3 V, 3 V to -1 V and -1 V to 0 V). During the forward sweep from 0 to 3 V with a voltage step of 20 mV, the device exhibited a SET process at 1.6 V, transitioning from the OFF to the ON state, indicative of metal filament formation within the network. Upon reversing the sweep from 3 V to -1 V, a RESET process occurred at 0.6 V, resulting in filament dissolution and volatile switching behavior.

This rapid return to the initial state upon voltage removal mirrors the characteristics of short-term memory (STM) in the human brain. Figure 1b illustrates the I-V characteristics over repeated sweeps from the 2nd to the 23rd cycle, revealing a transition from volatile to nonvolatile switching. With repeated voltage sweeps, the network gradually shifted from STM-like behavior to LTM-like behavior. Figure 1c shows the resistance versus cycle number, measured at 20 mV during the reverse sweep to 0 V. We found that the network showed an ON state (Figure 1d) of 2 kΩ at every repetition of five cycles. The first eight cycles represent a "learning phase," during which the network adapted to the voltage sweep, progressively stabilizing the ON state. Beyond this phase, the ON state consistently reappeared every five cycles, marking a "reinforcement phase" where repeated stimulation strengthened memory retention. These findings suggest that the Ag-Ag₂S nanoparticle network exhibits synaptic-like behavior, transitioning from transient to persistent memory states, akin to the biological processes underlying the formation of long-term memories.

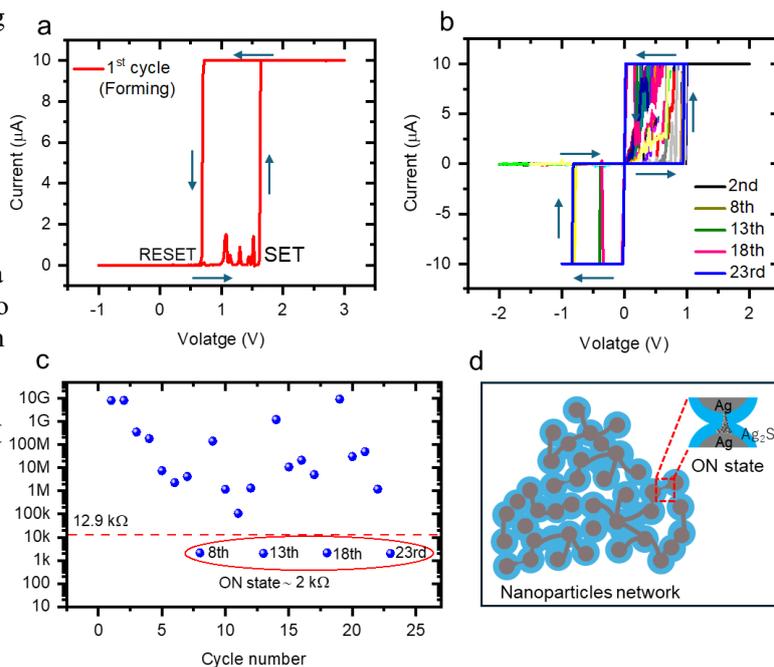


Figure 1: (a) I-V characteristics of the nanoparticle network for the 1st cycle, (b) 2nd to 23rd cycles, (c) Resistance vs. cycle number, and (d) Schematic of the nanoparticle network.

the network adapted to the voltage sweep, progressively stabilizing the ON state. Beyond this phase, the ON state consistently reappeared every five cycles, marking a "reinforcement phase" where repeated stimulation strengthened memory retention. These findings suggest that the Ag-Ag₂S nanoparticle network exhibits synaptic-like behavior, transitioning from transient to persistent memory states, akin to the biological processes underlying the formation of long-term memories.

Ref. [1] O. Srikimkaew, et al. *Adv. Electron. Mater.* 10, 2300709 (2024).

An YMnO₃ Single Crystal-Based In-Material Physical Reservoir Computing Device for Voice Recognition

Kyushu Inst. Tech. Neumorph Center¹, Kyushu Inst. Tech. Mater. Sci. Eng.²,
Kyushu Inst. Tech. Hum. Intel. Sys.³

°Muzhen Xu¹, Kyoka Furuta², Ahmet Karacali³, Yuki Umezaki²,
Yuki Usami^{1,3}, Yoichi Horibe^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,3}

E-mail: xumuzhen@brain.kyutech.ac.jp

[Introduction] Physical reservoir computing (PRC) is an innovative computational paradigm that leverages intrinsic nonlinearity of physical systems to efficiently perform complex tasks. Yttrium manganese oxide (YMnO₃), a unique ferroelectric material, features a network of semiconductive domains and walls analogous to a reservoir layer.¹ This study aims to evaluate the voice recognition performance of YMnO₃ as an in-material PRC device.

[Methods] The surface of YMnO₃ crystallites was polished perpendicularly to the crystallographic c-axis (namely YMO_⊥), and a 16-electrode array was deposited on both the top and bottom sides. A free-spoke-digit-data dataset containing voice recordings of the numbers zero to nine, pronounced 47 times each by six speakers (George, Lucas, Jackson, Theo, Nicolas, and Yweweler), was used for voice recognition. This dataset was augmented 15 times using a sulfonated polyaniline network², followed by rectification, downsampling, and normalization (range: 0-5) using Python software. The pretreated voice signals were then amplified by three times (Thurlby Thandar Instruments, WA301 Wide Band Amplifier, 30V pk-pk) and applied to the YMnO₃ PRC system as time-series bias voltages using LabVIEW software. 31 output signals from the device were recorded simultaneously with a sampling rate of 1000 points/s. For voice recognition, all output signals were labelled as real numbers, a one-hot vector was used as the target, and ridge regression was applied for classification using Python software.

[Results and Discussion] Unlike conventional methods such as Mel frequency cepstral coefficients (MFCC) or cochleagram, this study employed a simplified preprocessing approach for raw voice digits. As shown in Fig. 1(a), the raw data were augmented 15-fold to increase the database size. The augmented data were then rectified to the positive side and downsampled from 2000 to 100 points. Finally, the envelope of the augmented data was derived to create a simplified representation of the voice digit, which was normalised and used as the input. This streamlined preprocessing approach could potentially be implemented in hardware, significantly enhancing energy efficiency compared to software-based methods. It demonstrated impressive recognition accuracies across different digits and speakers (Fig. 1(b-c)), achieving up to 75% accuracy for digits and 98% accuracy for speakers. These results highlight the potential of YMnO₃-based PRC for practical applications in speech recognition, offering both high performance and energy efficiency.

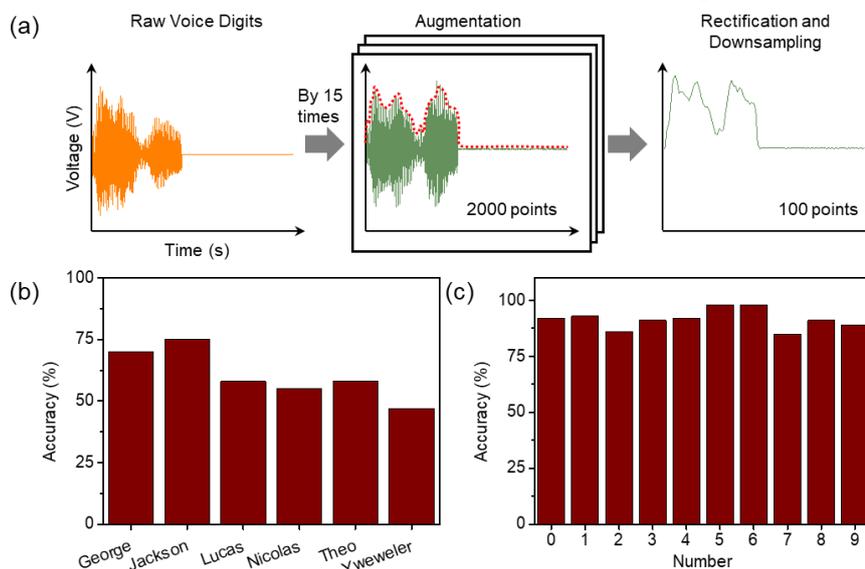


Fig. 1 (a) Schematic representation of the voice pretreatment procedure. (b-c) Recognition accuracy of YMO_⊥ device for (b) ten digits spoken by six speakers and (c) six speakers articulating ten digits.

[1] Choi, T., et al. *Nature Mater.* 9, 253–258 (2010).

[2] Usami, Y., et al. *Adv. Mater.* 33, e2102688, (2021).

単層カーボンナノチューブ/機能性分子ネットワークにおける 分子エネルギー準位のマテリアルリザーブ計算性能への影響

Effect of electronic state for in-material physical reservoir computing performance
with a single-walled carbon nanotube/network/functional molecules

宇佐美 雄生^{1,2}、村添 脩保¹、Deep Banerjee^{1,2}、琴岡 匠¹、田中 啓文^{1,2}

(1.九工大院生命体工、2.九工大 Neumorph センター)

Yuki Usami^{1,2}, Shuho Murazoe¹, Deep Banerjee^{1,2}, Takumi Kotooka¹, Hirofumi Tanaka^{1,2}

(1. Kyushu Inst. Tech. LSSE, 2. Kyushu Inst. Tech. Neumorph Center)

E-mail: usami@brain.kyutech.ac.jp

代表的な人工ニューラルネットワークの一つであるリザーブ計算(RC)は、隠れ層であるリザーブ層と出力層の間でのみ重み更新を行うため、学習コストが低く低消費電力で動作する情報処理アーキテクチャとして注目されている。我々はリザーブ層を材料の電荷移動現象で代替したマテリアルリザーブ[1]の開発を目指している。これまでの研究で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([H₄TPP]₂[SV₂W₁₀O₄₀], H₄TPP-POM, Fig 1(a))で生じる非線形電気特性によるマテリアルリザーブを用いることで把持物体認識に成功した[2]。本研究では por-POM に ^tBu 基を付加した [H₄^tBuTPP]₂[SV₂W₁₀O₄₀] (^tBu H₄TPP-POM, Fig 1(b)) と SWNT のネットワークを用いたマテリアルリザーブを作製し、H₄TPP-POM と比較し、RC 性能を決定する因子を明らかにすることを目的として検討を行った。

SWNT(0.1 mg)、各分子(0.1 mg)をそれぞれ 1.2-ジクロロエタン溶媒 10 mL に混合し、超音波処理(1 h)を行った。電子線リソグラフィ法を用い作製した電極(AI)を有するシリコン基板上に吸引ろ過で構築した SWNT ネットワークを転写した。作製した SWNT ネットワーク上に各分子の溶液を 300 μ L 滴下し、SWNT/機能性分子デバイスを得た。得られたデバイスの構造評価、電気測定、および RC に必要とされる非線形性と記憶性の評価のために関数近似タスクを行った。

SWNT/^tBu H₄TPP-POM の I-V 曲線は非線形性を示した。ヒステリシスが存在することから非線形ダイナミクスを有することが確認された。また、デバイスからの時系列出力信号の V-t 測定の結果を FFT 解析すると高次元性を呈することが確認された。これらの特長は SWNT/H₄TPP-POM と同様である。本研究では関数 $y(t) = \sin(vx(t-\tau))$ [3]を用いて関数近似タスクを行い、デバイスの非線形性と記憶性についてそれぞれ確認した。ここで v は非線形の強さ、 τ は記憶容量の度合いをそれぞれ表す。 $v = 3 \tau = 0$ (非線形問題), $v = 1 \tau = 3$ (記憶問題)のいずれの組み合わせにおいても SWNT/H₄TPP-POM の関数近似精度が高く、RC 性能が良かった。各分子の可視紫外吸収スペクトル及び CV 測定の結果から、分子内のポルフィリン部とポリ酸部のエネルギー準位はそれぞれ図 2 に示すように算出された[4]。SWNT のエネルギー準位の位置から、SWNT から H₄TPP への電荷移動が ^tBu H₄TPP と比較して容易に行われると推察され、高 RC 性能を発現したと考えられる。

Refs: [1] Y. Usami et al., *Adv. Mater.* **33**, 2102688 (2021). [2] D. Banerjee et al., *Adv. Intell. Syst.* **4**, 2100145 (2022). [3] I. M. Inubushi et al., *Sci. Rep.* **7**, 10199 (2017). [4] Z. Shi et al. *RSC Adv.* **4**, 50277 (2014).

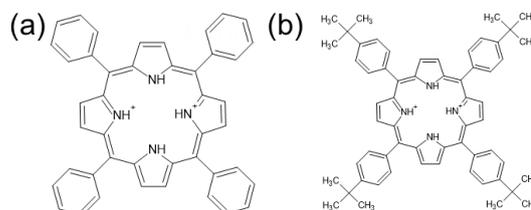


Figure 1 Molecular structure of (a) H₄TPP and (b) ^tBu H₄TPP.

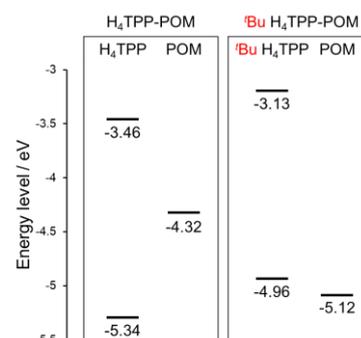


Figure 2 Molecular energy level of H₄TPP-POM and ^tBu H₄TPP-POM.