

## エネルギー伝達機構を利用した新材料の創成と機能性の発現

著者	梅津 郁朗
雑誌名	甲南大学理工学部・知能情報学部 私立大学等経常費補助金特別補助「大学間連携等による共同研究」成果報告集
巻	平成31年度
ページ	4-21
発行年	2021-02
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1260/00003680/">http://id.nii.ac.jp/1260/00003680/</a>

## 大学間連携等による共同研究報告書

### エネルギー伝達機構を利用した新材料の創成と機能性の発現

1. 報告書作成年月日：2020年10月30日
2. 補助対象年度：2019年度（2019年4月1日～2020年3月31日）
3. 共同研究期間：2017年4月1日～2020年3月31日
4. 研究の目的：物質におけるエネルギー伝達は材料創成からも機能性発現からも重要である。またミクロスコピックなエネルギー伝達機構を理解する事は、エネルギー関連材料として重要な太陽電池や光触媒等の機能性向上に寄与し、マクロなエネルギーの有効利用の観点からも重要である。本研究では主にパルスレーザー励起後の光子エネルギーの熱エネルギーへの変換過程、熱エネルギーの伝達過程を利用した材料創成に取り組む。また半導体、遷移金属酸化物、有機分子結晶などを対象に光子から電子へのエネルギー変換、電子から系へのエネルギー伝達機構を解明し、エネルギー関連材料の高効率化に向けた基礎的な研究を行う。

#### 5. 研究組織

##### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：梅津郁朗  
ローマ字氏名：Ikurou Umezu  
所属研究機関名：甲南大学  
部局名：理工学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：30203582

研究分担者氏名：青木珠緒  
ローマ字氏名：Tamao Aoki  
所属研究機関名：甲南大学  
部局名：理工学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：80283034

研究分担者氏名：市田正夫  
ローマ字氏名：Masao Ichida  
所属研究機関名：甲南大学  
部局名：理工学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：30260590

研究分担者氏名：小堀裕己  
ローマ字氏名：Hiromi Kobori  
所属研究機関名：甲南大学  
部局名：理工学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：90202069

研究分担者氏名：山崎篤志  
ローマ字氏名：Atsushi Yamasaki

所属研究機関名：甲南大学  
部局名：理工学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：50397775

研究分担者氏名：齊藤正  
ローマ字氏名：Tadashi Saitoh  
所属研究機関名：関西大学  
部局名：システム理工学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：30388417

研究分担者氏名：稲田貢  
ローマ字氏名：Mitsuru Inada  
所属研究機関名：関西大学  
部局名：システム理工学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：00330407

研究分担者氏名：吉田岳人  
ローマ字氏名：Takehito Yoshida  
所属研究機関名：阿南工業高等専門学校  
部局名：創造技術工学科  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：20370033

研究分担者氏名：福岡寛  
ローマ字氏名：Hiroshi Fukuoka  
所属研究機関名：奈良工業高等専門学校  
部局名：機械工学科  
職名：准教授  
研究者番号（8桁）：40582648

#### 6. 実施経過：

当該年度は3年計画の最終年度である。

#### 7. 研究成果：

当該年度は最終年度であるため、研究成果は前年度までの成果をふまえた今年度の進展として記述した。また、これらの成果のうち2019年度に公表されたものを研究業績リストに示した。

#### 1) 深い不純物準位による不純物バンドの形成

パルスレーザーメルティング（PLM）法を用いてシリコンに硫黄を過飽和ドーピングすると、中間バンドを形成し、赤外光に感度を持つ太陽電池材料として機能する可能性が指摘されている。しかし、意外にもこれまでに太陽電池として重要なpn接合特性に関しては詳しく議論されていない。前年度までに、浅いイオン打ち込みで欠陥導入の少ない範囲で十分な深さの熔融条件でもっとも良いpn接合が得られるという指針を出した。しかし、その原因はよく分かってい

なかった。

2019年度はpn接合特性に対して直列抵抗成分と並列抵抗成分を考慮したフィッティングを行い整流特性の前指数項、 $I_0$ を求めた。 $I_0$ はイオン打ち込み深さとPLM時のフルエンスに大きく依存した。イオン打ち込み深さが浅い試料ではフルエンスにはあまり依存せず、最も小さい $I_0$ を示した。それに対してイオン打ち込み深さが深い試料では、浅い試料よりも $I_0$ が大きく、フルエンスを増大させると共に $I_0$ が減少した。この $I_0$ の変化は欠陥密度の変化によるものであると考えられる。欠陥はイオン打ち込み層のみに形成されると仮定すると、 $I_0$ のイオン打ち込み深さとフルエンス依存性は十分に説明できない。そこでイオン打ち込み時にイオン打ち込み層より深い結晶層に発生する欠陥を仮定すると実験結果をうまく説明できた。従ってイオン打ち込み層の浅い試料に対して小さな $I_0$ のpn接合が得られたのは、当初の予測のように打ち込み層の厚さでは無く、打ち込みエネルギーが原因であったと考えられる。これらの結果から、この手法で高効率な太陽電池を作成するためには、イオン打ち込みによって打ち込み層よりも深い位置に形成される欠陥を減少させるPLM条件が重要であることが分かった。

## 2) レーザー誘起プラズマの衝突過程

パルスレーザーアブレーション(PLA)法の中で二種のターゲットを対向に設置し、PLAを行い、複合ナノ結晶を形成させる手法をダブルパルスレーザーアブレーション(D-PLA)法と呼ぶ。これはブルームと呼ばれるプラズマ衝突過程を利用した新しい複合ナノ材料の創成手段である。複合ナノ材料の構造制御にはブルーム衝突の詳細を理解し制御する必要がある。本研究では複合ナノ粒子形成を目指し、高いガス圧力下でブルームの観察を行なった。その結果、比較的低い圧力下ではブルームが相互浸透するが、500Pa程度以上になるとブルームは衝突せず、衝突しないにもかかわらず後退をする現象を見出した。点源爆発モデルを用いて衝撃波面の進展を求めたところ、対向衝撃波とブルームが衝突を始める近傍からブルームが後退することを明らかにした。平均自由行程の見積もりから約500Pa以下では分子流的で相互浸透するのに対してそれ以上で衝撃波の影響が大きいことを明らかにしてきた。ブルームの後退は数値計算でも確認でき、その原因が衝撃波であることを明確にした。

2019年度は異なる雰囲気ガス下でブルームと衝撃波が衝突する様子を実験および数値流体解析で調べた。これまでHeガスで得られていた結果と同様に、Arガスにおいてもブルームの後退および発光強度の上昇が確認できた。またArガスの場合、Heガスと同様の現象はHeガス時の10分の1のガス圧で起こる。これは実験でも数値流体解析でも同様であるため、Arの原子量がHeの10倍であることが原因であることを明らかにした。これはブルームの衝突は、これまで報告してきた雰囲気ガス圧力以外に雰囲気ガス密度で制御することができることを示す。

また、D-PLA法で照射レーザーパルスの遅延時間を変化させる実験を行い、先行ブルームが通

過後に後発プルームの進展が早くなる現象を見いだした。これは先行プルームが爆発的に膨脹する際に衝撃波背後でプルーム内部の密度が低下し、そこをプルームが通過するためでありことを明らかにした。この後発プルームの進展の促進は先発プルームの通過後 200  $\mu$  秒で見られなくなる。これはこの時間でナノ粒子が形成され始める可能性を示唆している。これらは二つのプルーム間のエネルギー伝達機構を解明する上で重要な結果といえる。

### 3) アントラセン凝集体における励起子状態のエネルギー伝達

ベンゼン環が4つつながった直鎖芳香族分子であるテトラセンは有機半導体として、また、フレンケル励起子系の典型的物質として多くの研究が行われてきた。特に一重項励起子が二個の三重項励起子へ分裂する励起子分裂過程は、太陽電池の効率を上げる機構として注目されている他、最近励起子が超放射状態にあるという報告もあり、励起状態の動的過程に関する研究が多くなされている。しかし、テトラセンの励起状態である励起子状態について、いまだ全体像は明らかになっていない。その理解のために、より小さい凝集体やダイマーの励起状態の知見は有用であると考え、テトラセンの最低励起状態エネルギーにおいて透明な他の芳香族結晶との混晶を作成し、その中のテトラセン凝集体について調べてきた。

昨年度はテトラセンダイマーおよび凝集体に注目し、異なる母体—アントラセン、フェナントレン—に添加して、テトラセン分子間の配置を変化させた場合のダイマー、凝集体の光学特性について研究を行った。アントラセン中のテトラセンでは、ダイマーおよびより大きな凝集体からのストークスシフトを伴った発光帯が同定され、両者の類似性から、凝集体中でダイマーと同様な二分子上に局在した状態が形成され、格子緩和を経て発光していることが示唆された。一方、アントラセンよりも分子間距離の大きい結晶構造を持つフェナントレン中のテトラセンでは、ダイマー発光のストークスシフトは小さく、アントラセン中とは異なり、顕著な格子緩和は伴わない励起状態からの発光であると考えられた。このように母体結晶が異なるときにダイマーおよび凝集体における励起状態に伴う格子緩和の程度が異なり、母体結晶の分子間距離が小さいと格子緩和を伴いやすいという現象はアントラセンのダイマーや凝集体においてもみられており、テトラセンで観測されたことで、この傾向の一般性が示唆された。

2019年度はバルクの励起状態の解明のため、より大きな凝集体の測定を行うべく、より濃度の高い混晶が作成可能であるアントラセン—テトラセン混晶系について試料作成および測定を行った。より高濃度の試料は結晶性が悪い傾向があるが、ガラス板間の隙間を狭く調整することにより比較的よい結晶性の試料を得ることができた。そのような試料を用いて通常の発光、励起スペクトル測定に加え、励起状態のより詳しい理解のために偏光特性および減衰特性を調べた。

ダイマーの偏光吸収測定の結果、a 軸吸収と b 軸吸収のエネルギーに差があることがわかり、ダビッドフ分裂のように非平行な二分子間の相互作用によるものだと考えられ、ダイマーが非平行な分子対で構成されることがわかった。一方、発光においても各偏光成分のピークエネルギーにずれが見られた。このずれの方向は吸収とは逆向きになっており、時間分解測定の結果、励起直後にはずれがなく、数ナノ秒オーダーの時間域で差が生じることがわかった。励起後、数ナノ秒の間に発光の両偏光成分は低エネルギーシフトしながら a 軸成分がより低エネルギーにシフトする。a 軸成分が b 軸成分よりも低エネルギーになることは考え難いので、この結果は、b 軸偏光した自由励起子の成分が高エネルギー側に、無偏光の束縛励起子の成分が低エネルギーに表れている可能性がある。低エネルギーシフトはテトラセン薄膜結晶でも観測されており、同様な現象を偏光成分を分離して観測できたことは興味深い結果である。

発光の時間減衰には、速い減衰成分や立ち上がり成分があり、モノマー、ダイマー、凝集体の間のエネルギー移動が確認された。その影響を除いた真の発光寿命を比較すると、長い方からダイマー、モノマー、凝集体の順になった。ダイマーの寿命がモノマーよりも長いことは上に述べたダイマーが非平行な分子対で構成されることとつじつまがあう。また、凝集体の寿命がダイマーよりも短くなったのは、励起領域が広がったことによる超放射的な発光レートの増大による可能性がある。このことはスペクトル形状の温度変化によっても支持されたが、無放射過程の影響もあり、さらなる検討が必要である。バルクにおいて観測される励起子分離による 0.1 ns オーダー以下の減衰寿命成分は今回の凝集体では観測されず、このサイズの凝集体において、励起子分離は起きていないと考えられる。

このように、本研究ではテトラセン凝集体の励起状態の光学特性について研究し、アントラセン凝集体と共通して見られる格子緩和の母体結晶依存性や、テトラセン薄膜と共通してみられる励起後のナノ秒時間域の低エネルギーシフト、テトラセンバルク結晶と同様な超放射的ふるまいなどを確認した。アントラセン凝集体との共通性は格子緩和の分子間距離依存性の一般性を、テトラセン薄膜との類似性は、薄膜における励起子の振る舞い凝集体程度の局在した状態にあることを示唆している。

#### 4) 酸化グラフェン中の光励起エネルギーの伝達機構

前年度までに、酸化グラフェン(GO)における光還元メカニズムやその光学過程への影響を明らかにするために、光照射による光学スペクトルの変化やピコ秒パルスレーザーを用いた発光の時間変化の測定、さらにZ-scan法を用いた三次非線形感受率の測定を広いエネルギー領域にわたって行い、非線形光学応答と線形光学応答の関係について調べた。その結果、低エネルギー側ほど大きな非線形性を持っていること、光照射した試料では、照射前と比べて非線形性能

指数が大きく増加し、また、高エネルギー側ほど大きな非線形性を示すことが分かった。さらに、この起源を明らかにするために、発光寿命を調べたところ、低エネルギー側ほど長い寿命を示すこと、光照射により寿命が短くなることが分かった。しかし、これらの測定の過程において、非線形性の測定に再現性が無い場合があることが分かった。すなわち、Z-scan法では、試料が焦点の位置に来た時に、光還元効果が強くおこり、ダークスポットが発生し、信号に再現性が無くなることがわかった。

2019年度は、三次非線形性感受率の測定にこれまでのZ-scan法に代えて、飽和強度法を用いて、信頼性の高い非線形性感受率を測定した。測定されたGOの性能指数はZ-scan法での結果と同様に低エネルギー側ほど大きくなった。二準位系で考えると、性能指数は寿命と比例関係がある。発光寿命を測定したところ、GOの発光寿命は性能指数と同様に低エネルギー側ほど大きくなった。GOの発光はGO内で酸化されていないグラフェン領域が量子ディスク(ナノグラフェン)のように振る舞い、その共鳴準位間の光学遷移であると考えられている。発光寿命を寿命と仮定すれば、実験結果よりGOの非線形光学応答はGO内でのグラフェン領域の光学過程に起因していると考えられる。一方、光照射後のGOの性能指数はZ-scan法とは異なり低エネルギー側ほど大きくなった。また、GOより値が小さくなり、グラフェン分散水溶液の性能指数に近くなった。光照射後のGOの発光寿命は性能指数と同様に低エネルギー側ほど大きくなったことから、光照射後のGOにおける非線形光学応答はGOと同様の機構で説明できると考えられる。GOは光照射によって還元されグラフェン化が進むことが知られており、GOの光照射による三次非線形光学特性の変化はグラフェン化によるものだと考えられる。

これらの知見は、酸化グラフェンの応用を見据えた酸化グラフェン中の光励起エネルギーの伝達機構を理解するうえで、重要だと考えられる。

## 5) スピン-電気伝導相関

強相関酸化物は、強い電子間の相互作用により多彩な物性を示す。その中でも、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (LAMO, A:Ca, Sr, Ba) は、特異な磁気転移、金属・絶縁体転移、超巨大磁気抵抗効果 (CMR) など、基礎、応用の両分野で興味ある多様な物理現象を示す。これらの研究は、主に単結晶中で見出されたものであるが、製造コストなど、産業への応用を考えると、多結晶への適用を考えることは重要である。本研究では、これまでに、有機金属分解 (MOD) 法を用いて強相関物質である  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) 多結晶薄膜を酸素雰囲気中で様々な熱処理条件で作製し、その物性を調べてきた。MOD法は、低コストで良質の薄膜を容易に作製でき、最近応用面で世界的に注目されている。LMOは反強磁性絶縁体であり、電流をほとんど流さないばかりでなく、磁気的特性からも応用上特筆すべきものがない。 $\text{LaMnO}_3$ にSrを添加した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) では、Srを16%以上添加して始めて強磁性金属としての特性を示す。本研究で、 $\text{LaMnO}_3$ にSrを添加しなくても、熱処理条

件（仮焼、本焼における熱処理雰囲気、熱処理温度、熱処理時間など）を最適化することによって、LSMOと同等な強磁性金属を作製する事に成功した。当該年度以前には、MOD法による移動度およびホールセルのセルフドープ濃度の制御を試みた。

2019年度は、磁氣的性質に主眼を置いた。以下、その成果を示す。1) MOD法によって作製したLMO薄膜について、磁気抵抗に関する $\rho$ -H曲線（ $\rho$ ：電気抵抗率、H：磁場）から保磁力の温度依存性を調べた。通常、保磁力は、磁化測定からのM-H曲線（M：磁化）から判定する。本実験では、より簡便な手法である $\rho$ -H曲線からの導出を試み成功した。このような手法を用いた報告は、他では例がないと思われる。2) 保磁力の温度依存性からキュリー温度を評価した。3)  $\rho$ -H曲線が磁気ヒステリシスを持つ事を確認した。よって、作製したLMO薄膜が強磁性相にある事を見出した。4)  $\rho$ -T曲線（T：温度）から、キュリー温度以下で、金属相にあることを確かめた。すなわち、ある温度以下で、温度が減少するにつれて、抵抗率 $\rho$ が減少した。5) これらの現象を、電子スピン間の相互作用を取り入れたスピン依存電気伝導モデルで説明する事に成功した。

以上により、MOD法で適切な条件で作製したLMO薄膜が、強磁性金属にある事が立証された。本研究は、ドーパントを添加せずともLMO単体でホール濃度の制御が可能である事を示し、製造コストなども考慮した将来のスピン트로ニクスデバイス材料として非常に有望である。強相関酸化物は、スピン트로ニクスデバイスの電子スピンによるエネルギー伝達に中心的な役割を担う物質として、大きな可能性を持っていると考えられる。すなわち、スピン-電気伝導相関を持つ物質は、より省エネルギーのスピン트로ニクスデバイス材料への大きな可能性を示唆している。

## 6) 電子分光から解き明かす非従来型の電気伝導特性と熱電特性の起源

巨大熱電特性が得られることから新たなエネルギー変換材料候補として注目を集めている層状コバルト酸化物では、これまで局在描像と遍歴描像の両方の立場から巨大熱電特性の発現メカニズムが提案されているが、未だ決着には至っていなかった。我々は2次元的な層状構造ではなく一次元的な構造を持つコバルト酸化物  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  に注目した。この物質でも層状コバルト酸化物と同様に巨大熱電特性が観測されることから、系の次元性に依らない普遍的な巨大熱電特性発現機構の存在が示唆される。前年度までに、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.5$ ) について、SPring-8での放射光X線回折実験により精密結晶構造解析を行った。また、大型放射光施設SPring-8での硬X線光電子分光実験と立命館大学SRセンターでの軟X線吸収分光実験により、価電子帯と伝導帯の電子構造を実験的に明らかにするとともに、CaからNaへの置換による金属絶縁体転移に伴う変化を詳細に観測した。

2019年度は、上記の結果と密度汎関数理論に基づいた電子構造計算と電子輸送計算の結果を



結合して巨大熱電特性発現のメカニズムを探った。その結果、これまで理論研究から提案されていた遍歴的描像のプリン型バンド構造は熱電能の上昇にあまり寄与していないことが明らかとなった。一方、フェルミ準位近傍の Co 3d バンドは 2 重縮退しており、このバンドの多重度がこの系における熱電能を上昇させることが示され、コバルト 3d 状態の多軌道自由度がこの系の巨大熱電能の起源であるとの結論を得た。この軌道の多重度が巨大熱電能に寄与しているという結果は、いわば局在モデルと遍歴モデルの融合の結果であるとも言える。

また、この研究の過程で、種々の遷移金属化合物や希土類化合物の電子構造について結晶場やスピン軌道相互作用が系に与える影響を実験的に調べ、特異な基底状態の起源を明らかにすることに成功した。

さらに、結晶場やスピン軌道相互作用が系の電子構造に支配的な影響を与えていると考えられる BiS 系化合物にも注目し、この系において発現する新奇超伝導の発現メカニズムについて知見を得るため、SPring-8 での硬 X 線光電子分光実験を行った。LaO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> において、母相 (x=0) から x=0.09 になることによって電子構造が変化し、バルク超伝導が発現していることが明らかとなった。これについては、今後さらなる研究が必要となる。

## 7) 半導体及び金属ナノ微粒子

前年度は金属及び半導体ナノ粒子を用いたバイオセンサに関する研究を行った。具体的には、生体親和性有機分子を保護膜とする金ナノ粒子集合体試料の発光特性、磁気特性、電気伝導特性の基礎物性を検討した。加えて、独自の手法により作成したアルミニウムナノ粒子が自発的磁気モーメントを有することを見出し、磁気モーメントの起源の解明と医療応用について検討した。まず、前者の金ナノ粒子を用いた医療用バイオセンサの成果として、グルコースオキシダーゼ法による糖尿病診断用グルコースセンサを開発した。本センサでは糖尿病の疑陽性と診断される血糖値 (グルコース濃度にして 11.1mM) に対して発光強度が検体混入前のおよそ 30% に減少し、目視でもその減光が明確に検知できた。後者に関しては、アルミナ粒子を純水中でレーザーアブレーションすることで還元したアルミニウムナノ粒子が超常磁性を示し、さらにそのアルミニウムナノ粒子を銀ナノ粒子と混合して加熱焼成すると強磁性を示すことを見出した。その磁気モーメントの起源はアルミニウムナノ粒子表面の酸素欠陥であることを提案した。また、このアルミニウムナノ粒子をハイパーサーミア治療に応用すべく交流磁気特性評価を行った。

2019 年度は、金属酸化物ナノ粒子を用いたアップコンバージョン材料の作成とナノロッドを用いた増感型太陽電池の作成に関する研究を行った。まず前者について述べる。金属酸化物は金属元素の価数によってその性質が大きく異なるが、結合する酸素量が化学量論量からわずかに変化した場合においても、その物性が大きく異なる場合がある。例えば 6 価の酸化タングステン WO<sub>3</sub> 薄膜は透明な絶縁性薄膜であるが、わずかに酸素が欠損した WO<sub>3-x</sub> 薄膜は青色の金属性薄膜である。このことは、WO<sub>3-x</sub> ナ

ノ粒子が表面プラズモン共鳴を有する金属ナノ粒子となることを示唆している。その際の局所表面プラズモン共鳴が 900nm 程度の赤外光領域であれば、Er などの希土類ドーピング可視光アップコンバージョンガラスの励起材料として  $WO_{3-x}$  ナノ粒子が応用できる可能性がある。そこで、タングステンの酸素雰囲気中でのスパッタリングにより平均粒径が 55nm の金属性  $WO_{3-x}$  ナノ粒子を作成したところ、このナノ粒子が赤外光領域(950nm)で局所表面プラズモン共鳴による光吸収を示すことを見出した。また Er<sup>3+</sup>のアップコンバージョンガラス材料としてゾルゲル法による Er ドープ SnO<sub>2</sub> 膜の作成を試みた。次に後者については色素増感太陽電池の発電効率の上昇を目指し、酸化チタン粒子層を、より電気伝導率が大きく単位面積あたりの表面積が大きい Al ドープ ZnO (AZO) ナノロッドに変更した AZO ナノロッド色素増感太陽電池の開発を行った。ナノロッドの作成には簡便で取り扱いの容易な水熱合成法を用いた。その際の諸条件によりナノロッドの直径や長さを制御できるが、それらの最適値を実験と計算の双方から検討した。その結果、理論からは少なくとも球形よりはロッドの方が効率が高くなること、ロッドの長さは 10 μm 程度が最適との結果が得られた。また実験からは直径が 70nm 程度、長さが 1.5 μm 程度のナノロッドが最も変換効率が高くなることを見出した。また、ナノロッド材料として ZnO よりも AZO が適しており、さらには AZO 表面に TiO<sub>2</sub> をコートすることでさらに効率が上昇することがわかった。

## 8) プラズモン吸収と光触媒へのエネルギー移動

パルスレーザーアブレーション (PLA) 法を用いて、TiO<sub>2</sub> 薄膜への Ag ナノ粒子担持による可視光励起プラズモニック光触媒の創製を目指している。前年度までに気相パルスレーザーアブレーション (PLA) 法で堆積した TiO<sub>2</sub> ナノ結晶薄膜に Au ナノ粒子を担持した構造における、光触媒としての可視光応答性の研究をおこない、光触媒活性の増強に最適な被覆率が存在することを確認した。また、PLA 法及び短時放射加熱 (RTA) 法により TiO<sub>2</sub> ナノ結晶薄膜/Ag ナノ粒子の複合ナノ構造を作製し、光学特性と可視光励起触媒活性を評価した。照射可視光のエネルギーが Ag ナノ粒子内とその近傍に LSPR 場のエネルギーとして吸収され、さらにこのプラズモン場のエネルギーが TiO<sub>2</sub> ナノ結晶薄膜中に伝達され、電子-正孔対を励起・電荷分離されることで、酸化還元反応が促進されたものと推察される。

2019 年度は、Ag ナノ粒子内包担持型 TiO<sub>2</sub> 光触媒における構造最適化に注力した。Ag ナノ粒子を挟む下層・上層アナターゼ TiO<sub>2</sub> 薄膜はそれぞれ主触媒・保護膜の役割をしている。2018 年度に、この構造の創製と評価に着手したが、TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面凹凸のため、Ag ナノ粒子の球状化が不十分であり、LSPR による可視光吸収の発現が不十分であるとの結論にいたった。そこで下層アナターゼ TiO<sub>2</sub> 薄膜をより平坦にするプロセスを探索し、作製した試料の構造、光学特性および可視光励起触媒活性の評価を行った。具体的には、下層主触媒 TiO<sub>2</sub> 堆積時の反応性雰囲気ガス (O<sub>2</sub>) のガス圧力を下げ、気相で核形成したナノ結晶間の相互凝集を抑制することで、堆積基

板上での下層主触媒  $\text{TiO}_2$  の平坦性が向上した。その後の Ag ナノ粒子の堆積と RTA による球状化も促進されていることも確認した。またメチレンブルー分解法による可視光励起光触媒活性は、2018 年度時点に比較して、1.3 倍増強された。下層主触媒  $\text{TiO}_2$  の表面凹凸の平坦化と Ag ナノ粒子の球状化の促進によって、可視光エネルギーの Ag ナノ粒子内電子及び近傍プラズモン場のエネルギーへの変換効率が向上し、さらに下層主触媒  $\text{TiO}_2$  中の電子-正孔対励起を促進できたものと考えられる。

8. 主な発表論文等

〔国内学会〕(計 19 件)

2020年 第66回応用物理学会春季学術講演会;2020年3月12日(木)~15日(日);上智大学 四谷キャンパス

1)パルスレーザーメルティング法 (PLM) によって 硫黄を過飽和ドーブした Si 結晶の少数キャリア濃度

川本 兼司、青木 珠緒、梅津 郁朗

2)対向衝撃波通過後のパルスレーザー誘起プルームのダイナミクス

肥後 輝、片山 慶太、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗

3)衝突するパルスレーザー誘起プルームの混合過程に対する雰囲気ガス種の効果

岡田 蓮、片山 慶太、肥後 輝、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗

4)パルスレーザーアブレーション過程で複合ナノ粒子の凝集に対する衝撃波の効果

片山 慶太、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗

2018年 第80回応用物理学会秋季学術講演会;2019年9月18日(水)~21日(土);北海道大学 札幌キャンパス

5)対向する非定常超音速噴流と衝撃波の衝突過程

村岸 尚志、片山 慶太、福岡 寛、矢尾 匡永、梅津 郁朗

6)パルスレーザー誘起プルームの衝突過程に対する雰囲気ガス種の影響

岡田 蓮、片山 慶太、肥後 輝、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗

2019年度衝撃波シンポジウム;神戸大学;2020.3.4-6

7) 高圧小容積の衝撃波管から噴出する超音速噴流および反射衝撃波の干渉に関する研究  
宮奥晃希, 福岡寛, 中村篤人, 榎真一, 太田匡則, 廣瀬裕介, 廣和樹, 矢尾匡永

8) 楕円体空洞から噴出する渦輪の循環が非定常超音速ジェットにおよぼす影響  
上田耕太郎, 福岡寛, 矢尾匡永, 上野絵里, 福田直晃, 滝谷俊夫, 屋我実

第30回光物性研究会; 2019年12月13日(金)~14日(土); 京都大学 宇治キャンパス

9) アントラセン結晶中のテトラセン凝集体の発光特性  
中津弘斗, 橋詰知尚, 梅津郁郎, 市田正夫, 青木珠緒

日本物理学会第75回年次大会(2020年); 名古屋大学(東山キャンパス); 2020年3月16日(月)  
~19日(木)

10) 直線偏光制御硬 X 線光電子分光によるハーフメタル型ホイスラー合金  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  の価電子帯電子構造研究

西本幸平, 藤原秀紀, 濱本諭, 有長祐人, 姫野良介, 近藤佑宥, 木須孝幸, 中川広野, 山崎篤志, 中田惟奈, 今田真, 東谷篤志, 玉作賢治, 矢橋牧名, 石川哲也, 菅滋正, 梅津理恵, 関山明

11) 内殻硬 X 線光電子線二色性による反強磁性体  $\text{SmPt}_2\text{Si}_2$  の 4f 軌道対称性研究

有長祐人, 濱本諭, 近藤佑宥, 藤原秀紀, 西本幸平, 姫野良介, 木須孝幸, 中田惟奈, 今田真, 中川広野, 山崎篤志, 東谷篤志, 玉作賢治, 矢橋牧名, 石川哲也, 山田瑛, 東中隆二, 松田達磨, 青木勇二, 関山明

12) 充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  に対する直線偏光依存硬 X 線内殻光電子分光  
濱本諭, 近藤佑宥, 藤原秀紀, 木須孝幸, 東谷篤志, 山崎篤志, 今田真, 田中新, 玉作賢治, 矢橋牧名, 石川哲也, 中村直貴, 東中隆二, 松田達磨, 青木勇二, 関山明

日本物理学会 2019年秋季大会(2019年); 岐阜大学(柳戸キャンパス); 2019年9月10日(火)~13日(金)

13) 充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  に対する硬 X 線内殻光電子線二色性の観測  
濱本諭, 藤原秀紀, 木須孝幸, 東谷篤志, 山崎篤志, 今田真, 田中新, 玉作賢治, 矢橋牧名, 石川哲也, 中村直貴, 東中隆二, 松田達磨, 青木勇二, 関山明

14) 温度依存 HAXPES による Ir 酸化物絶縁体におけるスレーター性の観測  
中川広野, 矢野慎弥, 林田拓也, 中田惟奈, 小堀裕己, 藤原秀紀, 関山明, 東谷篤志, 門野

利治、今田真、玉作賢治、矢橋牧名、石川哲也、高瀬浩一、山崎篤志

15)直線偏光制御硬 X 線光電子分光によるハーフメタル型ホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  の電子構造研究

西本幸平、藤原秀紀、中田惟奈、濱本諭、久我健太郎、木須孝幸、門野利治、今田真、東谷篤志、山崎篤志、玉作賢治、矢橋牧名、石川哲也、菅滋正、梅津理恵、関山明

16)鉄単体の磁場中硬 X 線光電子分光による光電子磁気円二色性の観測

近藤佑宥、藤原秀紀、濱本諭、中田惟奈、川田萌樹、高野彩佳、久我健太郎、木須孝幸、東谷篤志、山崎篤志、今田真、田中新、玉作賢治、矢橋牧名、石川哲也、関山明

17)コバルト二重鎖を有する  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  の硬 X 線光電子分光

宮崎翔、中川広野、林田拓也、藤原秀紀、中田惟奈、濱本諭、門野利治、東谷篤志、玉作賢治、矢橋牧名、石川哲也、今田真、関山明、磯部雅朗、小堀裕己、山崎篤志

18)マンガン系複合アニオン化合物で見られる異常混合低価数状態と電子状態の関係

東谷篤志、山崎篤志、森吉千佳子、黒岩芳弘、播木敦、藤原秀紀、関山明、今田真、玉作賢治、矢橋牧名、石川哲也、高瀬浩一

19)直線偏光制御硬 X 線角度分解内殻光電子分光による正方晶強相関 Ce 化合物の 4f 基底状態対称性の研究

藤原秀紀、近藤佑宥、濱本諭、川田萌樹、荒谷秀和、中谷泰博、中田惟奈、久我健太郎、木須孝幸、山崎篤志、東谷篤志、門野利治、今田真、田中新、玉作賢治、矢橋牧名、石川哲也、保井晃、斎藤祐児、海老原孝雄、関山明

---

〔国際学会発表〕（計 17 件）

The 15th International Conference on Laser Ablation ; Hawaii, USA ; September 8-13, 2019

1) Expansion of laser-induced plume after the counter shock wave pass-through the background gas  
A. Higo, K. Katayama, W. Nakamura, H. Fukuoka, T. Yoshida, T. Aoki and I. Umezu

2) Effects of counter shock wave on plume expansion dynamics and aggregated structure of nanoparticles during double pulsed-laser-ablation  
K. Katayama, W. Nakamura, H. Fukuoka, T. Yoshida, T. Aoki, I. Umezu

3) Possible origin of large mid-infrared absorption band emerged by pulsed laser melting of heavily sulfur implanted-layer  
K. Kawamoto, H. Hayase, T. Nakai, T. Aoki, I. Umezu

4) Ag-nanoparticle-included TiO<sub>2</sub> nanostructures formed by pulsed laser ablation applied to visible-light-operating photocatalysts  
T. Araki, T. Imai, T. Yoshida, I. Umezu, Y. Hosokawa, M. Haraguchi

*Yellow Sea Rim Workshop on Explosion, Combustion and Other Energetic Phenomena for Various Environmental Issues:YSR2020 ; Kumamoto, Japan ; 2020.3.7-8*

5) Study on Wall Impingement of Unsteady Supersonic Jet Discharged from Elliptical Cell  
Kotaro Ueda, Hiroshi Fukuoka

6) Behavior of Underwater Shock Wave in Elliptical Cell  
Satoshi Ito, Hiroshi Fukuoka

7) Study of Interference between Supersonic Jet and Reflected Shock Wave Ejected from Small High-Pressure Chamber Shock Tube  
Miyaoku Koki, Fukuoka Hiroshi

The 10th TSME International Conference on Mechanical Engineering ; Pattaya, Thailand ; 12 December, 2019

8) Improvement of Background Oriented Schlieren Method Focused on Amplitude of Wavelet Transform

Miyaoku Koki, Fukuoka Hiroshi, Nakamura Shigeto, Yao Masanori and Hiro Kazuki

9) Study on Collision Processes of Opposing Unsteady Supersonic Jets and Shock Waves

Murakishi Takayuki, and Fukuoka Hiroshi

The 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT19) ; Wuerzburg, Germany ; 21st to 26th July, 2019

10) Third-order nonlinear optical properties in photo-reduced graphene oxide

Masao Ichida, Yuto Hosomi, Kazunari Matsuda, Hiroaki Ando

The 10th International Conference on Advanced Materials Research (ICAMR 2020) ; Okinawa, Japan ; Jan. 17-20, 2020

11) Magneto-Transport Properties in LaMnO<sub>3</sub> Thin Films on a-SiO<sub>2</sub> Substrates Produced by Metal Organic Decomposition Method

H. Kobori, T. Kitamura, A. Yamasaki, T. Taniguchi and T. Shimizu

SCES2019 ; Okayama, Japan; September 23 - 28, 2019

12) Observation of electronic structures in Sr-based iridates by bulk-sensitive photoemission spectroscopy

K. Nakagawa, H. Fujiwara, S. Hamamoto, S. Miyazaki, H. Kobori, T. Muro, A. Sekiyama, K. Takase, A. Yamasaki

13) Electronic States of an Antiferromagnet CeCuSb<sub>2</sub> Studied by Linearly Polarized Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy

A. A. Abozeed, K. Sano, K. Terashima, A. Yamasaki, A. Higashiya, H. Fujiwara, T. Kiss, A. Sekiyama, Y. Tanaka, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, N. Masubuchi, S. Oiwa, and S. Imada

14) Optical process of polarized angle-resolved core-level photoemission applied to probe the



anisotropic 4f-orbital symmetry of strongly correlated electron systems

A. Sekiyama, Y. Kanai-Nakata, S. Hamamoto, H. Fujiwara, A. Tanaka, S. Imada, Y. Nakatani, S. Takano, T. Kashiuchi, K. Yamagami, M. Kawada, T. Kadono, K. Kuga, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Higashiya, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, Y. Onuki, A. Kikkawa, Y. Taguchi, and T. Ebihara

15) Revising Ground State Local 4f Symmetry in the Pressure Induced Superconductor CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

H. Fujiwara, H. Aratani, Y. Nakatani, M. Kawada, Y. Kanai-Nakata, K. Yamagami, S. Fujioka, S. Hamamoto, K. Kuga, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Yasui, Y. Saitoh, Y. Narumi, K. Kindo, T. Ebihara, A. Sekiyama

8<sup>th</sup> International Conference on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES 2019), Paris France, June 2~7, 2019

15) Ground State Local 4f Symmetry in a Pressure Induced Superconductor CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> Probed by Polarized Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

H. Fujiwara, H. Aratani, Y. Nakatani, M. Kawada, Y. Kanai-Nakata, K. Yamagami, S. Hamamoto, K. Kuga, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Yasui, Y. Saitoh, T. Ebihara, A. Sekiyama

16) Linear Dichroism In Core-Level Photoemission Spectroscopy For Cubic Pr Compounds

S. Hamamoto, Y. Kanai-Nakata, H. Fujiwara, K. Kuga, T. Kiss, A. Higashiya, A. Yamasaki, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, K.T. Matsumoto, T. Onimaru, T. Takabatake, A. Sekiyama

17) Polarization-Dependent Angle-Resolved Core-Level HAXPES of Strongly Correlated Rare-Earth Compounds: Formulations and Applications

A. Sekiyama, Y. Kanai-Nakata, S. Hamamoto, H. Fujiwara, A. Tanaka, S. Imada, Y. Nakatani, S. Takano, T. Kashiuchi, K. Yamagami, M. Kawada, T. Kadono, K. Kuga, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Higashiya, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, Y. Onuki, A. Kikkawa, Y. Taguchi and T. Ebihara

〔雑誌論文〕（計 7 件）

1) Expansion of laser-induced plume after the passage of a counter shock wave through a background gas

A. Higo, K. Katayama, H. Fukuoka, T. Yoshida, T. Aoki, M. Yaga, and I. Umezu,

*Applied Physics A.*, vol. 126, pp. 1772–6, (2020).

DOI:<https://doi.org/10.1007/s00339-020-03476-8>

2) Negative Pressures of Detergents in the Metal Berthelot Tube

Hiro Kazuki, Fukuoka Hiroshi, Nakamura Shigeto, Wada Tadahiro, Fujiwara Junsuke

*International Journal of Science and Technology*, 5(3), 121-129 (2019).

DOI: <https://doi.org/10.20319/mijst.2019.53.121129>

3) レーザ誘起キャビテーションバブルの収縮挙動の数値解析

山本将也、中村篤人、廣和樹、矢尾匡永、安國良平、細川陽一郎、福岡寛

レーザ加工学会、vol.26、No.3、pp.181-187、(2019)

4) Study of Interaction between Unsteady Supersonic Jet and Vortex Rings

Kotaro Ueda, Hiroshi Fukuoka, Nao Kuniyoshi, Minoru Yaga, Eri Ueno, Naoaki Fukuda, Toshio Takiya

*IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 501, Num. 012063, (2019).

DOI:<https://doi.org/10.1088/1757-899X/501/1/012063>

5) Strong Hole Self-Doping in LaMnO<sub>3</sub> Thin Film on a-SiO<sub>2</sub> Substrate produced by Metal Organic Decomposition Method

H. Kobori, T. Kitamura, T. Taniguchi and T. Shimizu

*Materials Science Forum*, Vol. 962, pp. 17-21 (2019)

DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.962.17>

6) Effect of Anisotropic Hybridization in YbAlB<sub>4</sub> Probed by Linear Dichroism in Core-Level Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy

K. Kuga, Y. Kanai, H. Fujiwara, K. Yamagami, S. Hamamoto, Y. Aoyama, A. Sekiyama, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, A. Yamasaki, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Nakatsuji, and T. Kiss

*Phys. Rev. Lett.* **123**, 036404 (2019).

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.036404>

7) Observation of Electronic Structures in Sr-Based Iridates by Bulk-Sensitive Photoemission

Spectroscopy

K. Nakagawa, H. Fujiwara, S. Hamamoto, S. Miyazaki, Y. Nakatani, K. Kuga, A. Higashiya, To. Kadono, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, T. Muro, S. Imada, A. Sekiyama, K. Takase, H. Kobori, A. Yamasaki

JPS Conf. Proc. 30, 011146 (2020).

DOI:<https://doi.org/10.7566/JPSCP.30.011146>