

CAMT Newsletter

2021年9月30日 No.24

目次

- 1. 大阪大学×SDGs ウェブサイトに掲載される研究のご紹介 1
- 2. 新論文のご紹介 2

1. 大阪大学×SDGs ウェブサイトに掲載される研究のご紹介

大阪大学HPで「[大阪大学×SDGs](#)」ウェブサイトが立ち上げられています。

大阪大学の取組とSDGsの関連性を明らかにし、SDGsに関わる大阪大学の取組をお伝えするため、また社会の様々なステークホルダーと協働するためのサイトです。

このサイトの中では大阪大学の多様な教育、研究などの取組がまとめられており、順次掲載がすすめられています。アトミックデザイン研究センターからは、下記研究の取組を紹介予定です。

プラズマの効率的な活用による環境調和型農業技術開発・水処理滅菌技術開発

浜口 智志・北野 勝久



工学研究科附属

**アトミックデザイン
研究センター**
Center for Atomic and Molecular Technologies

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1
TEL:06-6879-7917
FAX:06-6879-7916
E-mail: info@camt.eng.osaka-u.ac.jp
<http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp>



大阪大学工学部/大学院工学研究科
School/Graduate School of Engineering, Osaka University

2. 新論文のご紹介

 Terahertz time-domain ellipsometry with high precision for the evaluation of GaN crystals with carrier densities up to 10^{20} cm^{-3}

Verdad C. Agulto, Toshiyuki Iwamoto, Hideaki Kitahara, Kazuhiro Toya, Valynn Katrine Magusara, **Masayuki Imanishi**, Yusuke Mori, Masashi Yoshimura & Makoto Nakajima

Scientific Reports volume 11, Article number: 18129 (2021)

 [大阪大学研究ポータルサイト「ResOU」](#)で紹介されました。

高キャリア濃度のGaN結晶では、C-V測定でのキャリア濃度測定が困難でしたが、非破壊のテラヘルツエリプソメトリーによりキャリア濃度測定に成功しました。

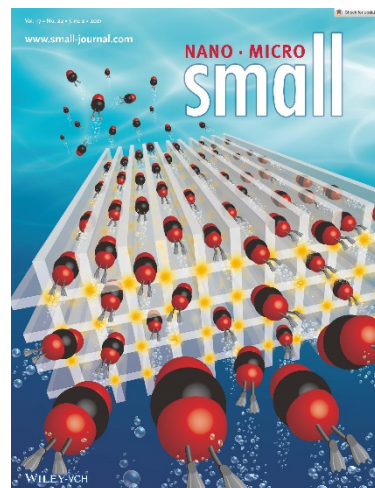
 Modulation of Self - Assembly Enhances the Catalytic Activity of Iron Porphyrin for CO_2 Reduction

Masahiro Tasaki, Yuki Okabe, Hikaru Iwami, Chiharu Akatsuka, Kento Kosugi, Kohei Negita, Sinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Mio Kondo, **Shigeyuki Masaoka**

Small, 2021, 2006150.

 雑誌内裏表紙でハイライト紹介されました。

二酸化炭素還元反応による化学エネルギー源の生産は、環境問題とエネルギー問題の両者を同時に解決に導く非常に有用な技術です。その中でも、水中での CO_2 還元反応は、クリーンなエネルギー変換を達成する上で重要です。今回我々は、高効率な水中 CO_2 還元を達成するための新規多孔性結晶材料の開発を行いました。この材料は、触媒サイト・隣接活性サイト・基質認識サイトが統合された構造体であり、種々の測定結果から、これら機能性サイトの統合が良好な触媒能の獲得に寄与していることが示されました。本研究は、高効率な水中 CO_2 還元反応触媒を開発するための新たな戦略を提唱するものです。



 Structure of the Water Molecule Layer between Ice and Amorphous/Crystalline Surfaces Based on Molecular Dynamics Simulations

S. Uchida, K. Fujiwara and M. Shibahara

The Journal of Physical Chemistry B 2021, 125, 9601-9609

半導体デバイス製造工程における凝固洗浄のメカニズム解明を目的として、シリカ結晶&アモルファス表面上の水分子の吸着構造を分子動力学法により調査しました。その結果、シリカ結晶&アモルファス表面と氷結晶間の水分子の吸着構造に関して、水分子の配向の観点から詳細な描像を初めて明らかにしました。特に過冷却状態において、シリカ結晶表面と比較してアモルファス表面近傍の方が氷の構造が形成されやすいことが示唆されました。



Review of Positron Lifetime Studies of Lattice Defects Formed during Tensile Deformation in a Hydrogen Environment

Kazuki Sugita, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, Tomohiko Omura, Kota Tomatsu, Yuji Sakiyama

ISIJ International 61(4) 1056-1063 (2021)

本研究では水素環境下での鉄、鋼、およびNi基合金における引張変形過程で形成される格子欠陥（特に空孔）を陽電子消滅寿命法で評価した過去の研究について、水素脆化モデルを参照しながらレビューしました。引張破断材の陽電子寿命スペクトルの解析によって得られる、空孔クラスター成分の陽電子寿命が長くなる（空孔クラスターのサイズが大きい）ほど、破壊ひずみが小さくなる傾向が多く過去の報告で共通して見られました。このことから、水素脆化の特徴である塑性ひずみの局在化は、塑性変形時の空孔クラスター形成と関連していることが示唆されます。初期の研究では、熱脱離分析によって得られた水素含有量から推測して、水素添加によって引張過程で形成される空孔の濃度が大幅に増加すると考えられていました。しかし、最近の陽電子消滅寿命の研究では、空孔密度の有意な増加は観察されず、否定的な結果となっています。



Vacancy-type defects in bulk GaN grown by oxide vapor phase epitaxy probed using positron annihilation

Akira Uedono, Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Masayuki Imanishi, Shoji Ishibashi, Yusuke Mori

Journal of Crystal Growth 570 126219-11-126219-6 (2021)

酸化物気相成長法（OVPE法）で作製したGaN結晶中の欠陥を陽電子対消滅法により評価しました。主な欠陥の種類は酸素原子（窒素サイトに位置する）とガリウム空孔が結びついた複合欠陥であり、欠陥生成は高濃度に含まれる酸素原子に起因することが分かりました。一方、当該結晶上に有機金属化学気相成長法（MOCVD法）による、エピタキシャル成長を行った際には当該結晶は伝播せず、欠陥密度が測定限界以下の高品質な結晶が得られることが分かりました。



Propagation of threading dislocations and effects of Burgers vectors in HVPE-grown GaN bulk crystals on Na-flux-grown GaN substrates

T. Hamachi, T. Tohei, Y. Hayashi, M. Imanishi, S. Usami, Y. Mori, N. Ikarashi, A. Sakai

Journal of Applied Physics 129(22) 225701-1-225701-19 (2021)

Naフラックス法で作製したGaN結晶を種結晶とし、HVPE法によりホモエピタキシャル成長させたGaN結晶中に存在する転位の成分分析を行いました。バーガースベクトルが $m+c$ である転位を初めて発見し、その生成要因について議論しています。

 Surface damage formation during atomic layer etching of silicon with chlorine adsorption

Erin Joy Capdos Tinacba, **Michiro Isobe**, and **Satoshi Hamaguchi**

Journal of Vacuum Science & Technology A 39, 042603 (2021)

In this study, molecular dynamics simulation is used to examine the surface damages and reaction mechanisms during plasma-assisted (PA-) ALE of silicon (Si) with chlorine (Cl) radical adsorption and low-energy Ar⁺ ion irradiation for desorption. Several ALE cycles have been simulated and reproducible etched depths per cycle have been obtained. Based on the depth profiles, a damaged surface layer with a thickness of about 1.5 nm is found to be caused by the ALE process even at a very low ion incident energy of 20 eV in the simulation. The thickness of a damaged-layer on the etched surface slightly increases with the ion incident energy for the energy range examined in this study (20-60 eV), and Cl atoms deposited on the surface in the ALE adsorption step are transported deeper in the damaged-layer by the ion bombardment. Our simulation results indicate that a certain damage formation cannot be avoided on the “as-etched” surface of a PA-ALE process and, if the damaged-layer inadvertently affects the device performance, further action to mitigate the damage needs to be taken.

 Evaluation of nickel self-sputtering yields by molecular-dynamics simulation

Nicolas A. Mauchamp, **Michiro Isobe**, and **Satoshi Hamaguchi**

Journal of Vacuum Science & Technology A 39, 043005 (2021)

In this study, molecular-dynamical (MD) simulations were performed to predict the self-sputtering yields of nickel (Ni) for an incident ion energy ranging from 100 to 4000 eV, modifying existing interatomic potential (or force-field) functions designed for bulk Ni metal in thermal equilibrium. The selection of Ni as a sample material was motivated by an interest in developing damageless etching processes for ferromagnetic materials used in semiconductor devices. The simulations were performed until the system reaches steady state, where surface roughness formed self-consistently owing to the ion bombardment. It has been found that, for high-energy impact, the short-distance atomic repulsion plays a key role in determining the sputtering yields. The Ni self-sputtering yields predicted by the MD simulations of this study were found to be in reasonable agreement with experimental yield data. However, it was also found that two interatomic potential models for Ni that gave essentially the same mechanical properties of metallic Ni gave largely different sputtering yield values. These observations indicate that, for an existing interatomic model to be used effectively to predict sputtering yields of a material by MD simulation, it, in general, requires further modification to represent atomic interactions away from the thermodynamic equilibrium positions.



Identification of fragment ions produced by the decomposition of tetramethyltin and the production of low-energy Sn^+ ion beam

S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi

PLoS ONE 16(6) e0253870 (2021)

錫のイオンビームにより、錫合金を作成したり材料中に錫を注入する研究が行われています。こうした研究では、金属錫を加熱することにより作った錫蒸気をイオン源に導入し、錫イオンビームを生成しています。しかしながら、これにはやや高価な加熱装置が必要となります。そこで我々は、安価なテトラメチル錫 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$) をイオン源に導入し、これをイオン源内で解離し、できたフラグメントから質量分離により錫のみを抽出することにより、加熱装置を用いることなく錫イオンビームを生成する方法を考案しました。実験の結果、質量数120uの錫イオンビームを生成できることを確認しました。



Quick and Easy Method for Dramatic Improvement of the Electrochemical CO_2 Reduction Activity of an Iron Porphyrin Complex

Kento Kosugi, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka

Angew. Chem. Int. Ed., 2021, in press.

小分子変換反応において、活性中心の周囲に存在する環境（反応媒体）を適切に制御することは、良好な触媒反応の進行にあたって極めて重要です。今回我々は、鉄ポルフィリンを用いた電気化学的 CO_2 還元反応において、適切な反応媒体を選択することで、既存の反応系と比較して60,000倍以上触媒回転頻度（TOF）が上昇し、得られたTOF値 ($7.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) はこれまでに報告された電気化学的 CO_2 還元触媒の中で最大であることを見出しました。本成果は、小分子変換における反応媒体の戦略的制御を達成した業績であると言えます。



Dirhodium-based Supramolecular Framework Catalyst for Visible-light-driven Hydrogen Evolution

Pondchanok Chinapang, Hikaru Iwami, Takafumi Enomoto, Takuya Akai, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka

Inorg. Chem., 2021, in press.

水の2電子還元による水素発生反応は、水の完全分解を達成する上で不可欠な反応であり、良好な触媒の開発が求められています。特に、可視光を駆動力とした反応の開発は、太陽光エネルギーの効率的利用の観点から極めて重要です。本研究において我々は、分子性触媒モジュールの自己集合により構築される「フレームワーク触媒」の構築と、それを用いた可視光駆動型水素発生反応の開発に成功しました。このフレームワーク触媒は、良好な効率で触媒反応を進行させ、かつその耐久性・再利用性も非常に高いものでした。本成果は、分子性触媒の自己集積による不均一触媒の開発が、光水素発生触媒の創出の新たな戦略となることを示すものです。



Synthesis and Catalytic Activity of Atrane-type Hard and Soft Lewis Superacids with a Silyl, Germyl, or Stannyl Cationic Center

Daiki Tanaka, **Akihito Konishi**, Makoto Yasuda

Chem. Asian J. in press

ルイス酸の評価として、中心元素のハード/ソフト性を議論することが一般的となっています。ハード性とソフト性は通常互いに相反関係であり、反応基質の性質に応じた性質調整が不可避となってきました。今回、これら二つの性質が共存したルイス酸の合成と単離および反応性の解明を達成しました。通常は不安定で扱いが難しかったカチオン性14族元素を用いることで、2つの性質が特に顕在化したルイス酸触媒の創製に成功しました。幅広い基質の活性化に有効であることを明らかにしました。



第三の生命鎖「糖鎖」を構築する合成化学〜グリコシル化の最前線〜

カゴ型アルミニウム触媒を用いた立体選択的グリコシル化

小西彬仁, 角永悠一郎, 真鍋良幸, 深瀬浩一, 安田 誠

月刊BIO INDUSTRY, 2021, 38, 23-31.

糖鎖は種々の生命現象にかかわり重要な生体内物質です。糖鎖の化学合成ではルイス酸の働きが欠かすことができません。本記事では、我々が最近報告したアルミニウムを触媒中心に持つルイス酸触媒について解説しています。



Middle Molecular Strategy -Flow Synthesis to Functional Molecules-

Chapter: Reaction Field for a Lewis Acid with a Tunable Factor for Selective Organic Synthesis

Akihito Konishi, Yoshihiro Nishimoto, Makoto Yasuda

Publisher: Springer (pp 225-260)

Editors: Koichi Fukase, Takayuki Doi

ISBN: 978-981-16-2458-2

ルイス酸触媒にたいする様々な化学修飾は、従来にはない多機能を宿することができます。本稿では我々のグループが取り組んできた、高い基質認識能、立体特異性、光活性化能を発現するルイス酸について紹介しています。これらの触媒を組み合わせることで、複雑な中分子群の化学合成へつながると期待されます。



Palladium-catalyzed 1,1-alkynylbromination of alkenes with alkynyl bromides

Yusuke Ano, Natsuki Kawai, Naoto Chatani

Chemical Science (2021)

パラジウム触媒を用いた炭素-ハロゲン結合のアルケンへの付加反応は、ハロゲン化アルキルを効率よく合成する手法として注目されています。これまでに開発された手法は、末端アルケンの2つの炭素に対して炭素基およびハロゲン基がそれぞれ付加する「1,2-付加反応」に限られていました。今回われわれは、臭化アルキニルの炭素-臭素結合が末端アルケンの末端炭素に対して選択的に付加する「1,1-付加反応」の初めての例を報告しました。本論文では重水素化実験およびDFT計算を用いた反応機構の考察も行っています。