



# News Letter No. 130

公益財団法人  
岡山工学振興会 編

2024. 12 発行

〒700-8530 岡山市北区津島中3丁目1番1号 岡山大学新技術研究センター内

Tel&Fax: 086-255-8311 E-mail: ofst@okayama-u.ac.jp

URL: <http://ofst.or.jp/>

## 令和6年度学術研究助成 特別研究紹介

### 2次元層状物質を基礎にした圧力誘起高温超伝導相の創出

岡山大学異分野基礎科学研究所 教授 久保園芳博

#### 【研究の背景と目的】

我々は、2次元層状物質のFeSeに液体アンモニア法で金属原子をドーピングして作製した物質に対して圧力を印加すると、図1に示すように、徐々に超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が低下した後に、ある圧力で急激に  $T_c$  が上昇することを発見した (図1)

[1]. これは「圧力誘起高温超伝導相の出現」を意味し  $T_c$  は約 50 K に到達する. この物質系では、40 GPa までの高圧において構造相転移はないことを確認しており、圧力誘起高温超伝導出現の起源は、フェルミ面のトポロジ変化が生じて、急激にフェルミレベル上の状態密度が増加することによるとわかった [2]. これは、リフシツ転移と呼ばれる電子相転移に対応する.

さらに、金属原子をドーピングした FeSe 系においては、FeSe 原子層間距離と  $T_c$  の間に、図2に見られる興味深い相関関係が存在することを見いだした. ここでは、先述のリフシツ転移点は、格子定数  $c = 14 \text{ \AA}$  の位置に対応しており、 $T_c$  の非連続転移として表れている. これらの研究成果は、2018年に Physical Review B 誌で、2023年に Chemistry of Materials 誌において報告した [3, 4].

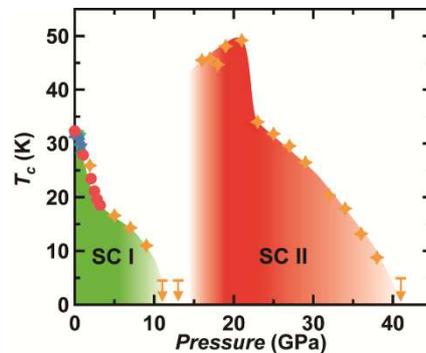


図1.  $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_x\text{FeSe}$  の  $T_c$  の圧力依存性 [1].

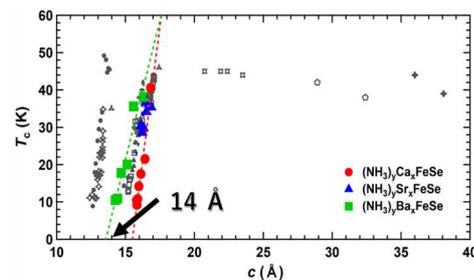


図2. 金属ドーピング FeSe 系での  $T_c$  の FeSe 層間距離との相関 [4].

また、トポロジカル絶縁体である  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  とその関連化合物は、常圧では超伝導を示さないが、高圧では突如として超伝導転移を示す [5]. 電荷密度波 (CDW) やスピン密度波 (SDW) 転移を示す物質系でも、圧力印加により CDW 転移が抑制され、超伝導相が出現することがある [6]. このように物質に圧力を加えることは、物質の電子状態や構造を変化させて、新規な超伝導相を誘起することにつながる. 図 3 に一例として示すのは、申請者の報告した  $\text{BiSbTeSe}_2$  の  $T_c$  の圧力依存性であり [7], phase I (菱面対称系) から phase II (単斜晶系) への構造相転移により超伝導となる.

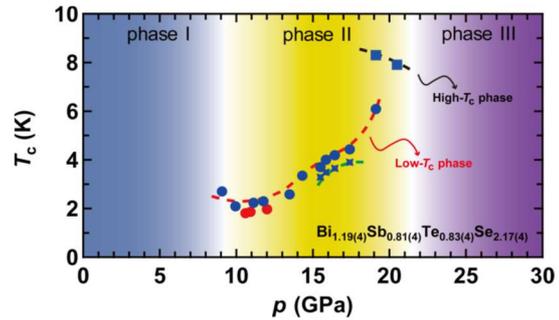


図 3.  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $x = 1.0, y = 2.0$ ) の  $T_c$  の圧力依存性 [7].

このように、我々はこれまで圧力誘起超伝導に関する研究を精力的に進めてきた. 本研究課題では、これまでの研究成果をもとに、新規に合成した多様な 2 次元層状物質に対して圧力を印加して、50 K を超える高い  $T_c$  を示す「圧力誘起高温超伝導相」を実現することを目標とした. また、未だ汎用技術ではない 100 GPa 以上の超高压の発生技術の汎用化により、多様な圧力誘起超伝導相を発見することを目指した. さらに、圧力誘起高温超伝導相出現のメカニズムの解明を通じて、「圧力印加で新規な高温超伝導相を創出するための指針」を得ることも研究の目標である.

## [研究計画と実施状況]

### (A) 「高温融解法」「フラックス法」「水熱合成法」「アーク融解法」と、「液体アンモニア」や「アミン溶媒」を使った溶液法を駆使して新規な 2 次元層状物質合成を推し進め、圧力誘起超伝導相を実現する

アーク融解法を使って空間反転対称性のない  $\text{LaPtGe}$  を作製して、この物質の圧力下での超伝導特性と結晶構造を詳細に調べた. その結果、この物質は 7.91 GPa までは、空間反転対称性を持たないこと、それ以上の圧力では物質が  $\text{La}_5\text{Ge}_4$  へと分解することなどがわかった. また、圧縮率が小さいことも見いだされた.  $\text{LaPtGe}$  の  $T_c$  は、圧力を印加してもほとんど変化せず一定である ( $T_c \sim 4$  K). これは、圧縮率が小さいことによってフェルミ面上の状態密度が変化しないことに起因するものと考えられる.

空間反転対称性のない結晶の超伝導では、非対称スピン軌道相互作用によって超伝導のペアリングが、スピンの対称性によって規定できず、スピンシングレットとスピントリプレットの混合が生ずることになる. しかし、この物質の 5.57 GPa での  $T_c$  の磁場依存性からは、上部臨界磁場  $H_{c2}(0)$  が未だパウリリミットを越していないことから (スピン混合が起こるならば、 $H_{c2}(0)$  は BCS から予想されるパウリリミットの値を越すはずである),  $s$  波のペアリングによる超伝導であると結論された. なお、この物質の空間群は  $I4_1md$  であって、点群が  $C_{4v}$  であることからラシュバ型のスピン軌道相互作用となるので、ラシュバ係数  $\cdot$  が小さいことがスピン混合が起こらない要因と考えられる. これを確認するためには、 $\text{LaPtGe}$  の単結晶を作製して ARPES を測定する必要がある. 興味深いことに、 $H_{c2}(0)$  がオービタルリミットを越していることがわかったが、この起源としては、ペアリングの対称性ではなく強結合カップリングによるものと結論した. この結果は、現在論文投稿中である.

アーク融解法によって、他の複数の空間反転対称性の欠如した超伝導体の作製を進めており、圧

力下での超伝導特性を調べる準備を行っている。また, high entropy alloy (HEA) や middle entropy alloy (MEA) を作製して圧力下での超伝導特性の研究を進めている。この物質系は, 結晶のエントロピーが大きく (乱れが大きい), 「秩序化された結晶格子をもった金属ガラス」として興味深い特性を示す。すでに, MEA に位置づけられる TiHfNbTa をアーク融解法で作製して, 圧力下で結晶構造と超伝導特性を詳細に調べている ( $T_c^{\text{onset}} \sim 5$  K)。この結果については現在論文を作成中である。

### **(B) 水熱合成法で, 金属原子を含む $M(OH)_2(H_2O)$ 層 (M: 金属原子) のような「複雑な構造」を有する絶縁層を組み込むことによって「多重構造的な物質」の形成を図り, 圧力誘起高温超伝導相を実現する**

現在, エチレンジアミン (EDA) を使って FeSe 中に金属原子をドーピングして, これの圧力下での超伝導特性と結晶構造を調べる研究を行っている (この物質では FeSe 内に金属原子を取り囲むアミン錯体による絶縁層が形成される)。この系では, 研究背景に記載したリフシツ転移によって高温超伝導相の出現が期待できるので, 今年中に新たな「圧力誘起高温超伝導相」の出現を狙って研究を進めている。得られた結果については部分的に日本物理学会・秋季大会で報告を行った。また, 水熱合成法による超伝導体合成も現在展開中である。

### **(C) Bi や Sb 系化合物を使った「非従来型超伝導創出」と CDW などの超伝導以外の秩序相を制御することによる新規超伝導相の実現**

$Bi_2Rh_3Se_2$  は CDW と超伝導の共存する物質であり, 圧力により CDW 転移を抑制することで超伝導相が安定する [6]。常圧では CDW 転移が存在するが, 未だ CDW 転移後の結晶構造は明らかになっていなかった。これは,  $Bi_2Rh_3Se_2$  の良質な単結晶を得ることが困難であったからである。そこで, 乱れた単結晶を使って実施可能な X線蛍光ホログラフィー (XFH) によって CDW 転移後の結晶構造がどうなっているかを調べた。いくつかのモデル構造との比較で, 「超格子構造」が形成されていることを確認できた。示唆された構造は「CDW 転移ではない」と報告されている  $Bi_2Rh_3S_2$  [8] の低温の結晶構造に類似したものである [9]。この結果は, Phys. Chem. Chem. Phys. 誌に投稿して掲載された。さらに,  $Bi_2Rh_3(S_{1-x}Se_x)_2$  の CDW 転移や超伝導特性の系統的な  $x$  依存性, ならびに高压での結晶構造と超伝導特性を調べて, 得られた結果を Inorganic Chemistry において公表した [10]。CDW 転移温度は,  $x$  の増加 (Se が S に変わっていく) に連れて, 連続的に低下しており  $x = 0.6$  以上では観測されなくなる [10]。しかし  $x = 1.0$  で突如として転移が出現する。この転移は「CDW 転移」ではなく, 「1 次の構造相転移」と報告されているが [8], 上述のように  $x = 0$  に対応する  $Bi_2Rh_3Se_2$  の CDW 転移温度以下の結晶構造が,  $x = 1.0$  の  $Bi_2Rh_3S_2$  の構造相転移温度以下の構造と同じであることについての理由はよくわからない。また, CDW 転移は  $x = 0.4$  でも圧力の印加によって消滅する [10]。

高压実験は, 50 GPa までは我々の研究グループで実施可能であり, 通常のダイヤモンドアンビルセルを用いて研究を進めている。一方, それ以上の圧力での実験を, ドイツならびに中国のグループとの協力により進めるべく準備している。

### **【まとめ】**

本研究助成にもとづいて, 多様な超伝導体の圧力下での超伝導特性と結晶構造の解明を進めている。特に重要な「50 K を超える高温超伝導相の実現」に向けた研究としては, EDA を使った金属原子の FeSe へのドーピングによる超伝導体作製と圧力下での超伝導特性の研究を実施中である。この

研究課題を成功させるために、さらに研究遂行の速度を加速させる予定である。また、アーク融解法により形成される HEA 超伝導体は、超伝導特性以外に、剛性や耐腐食性などの多様な力学的・化学的特性をもっており、その点から材料応用の可能性を広げるものである。

[1] M. Izumi *et al.* Emergence of double-dome superconductivity in ammoniated metal-doped FeSe, *Sci. Rep.* 5, 9477 (2015)

[2] P. Shahi *et al.* High- $T_c$  superconductivity up to 55 K under high pressure in a heavily electron doped  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  single crystal, *Phys. Rev. B* 97, 020508(R) (2018).

[3] T. Terao *et al.* Pressure dependence of superconductivity in low- and high- $T_c$  phases of  $(\text{NH}_3)_y\text{Na}_x\text{FeSe}$ , *Phys. Rev. B* 97, 094505 (2018).

[4] M. Ikeda *et al.* Pressure dependence of superconductivity in alkaline earth metal-doped FeSe: toward completion of the phase diagram of superconducting transition temperature versus FeSe layer distance, *Chem. Mater.* 35, 4338 (2023).

[5] K. Kirshenbaum *et al.* Pressure-induced unconventional superconducting phase in the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* 111, 087001 (2013).

[6] M. Ikeda *et al.* Pressure dependence of superconductivity in a charge-density-wave superconductor  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ , *Inorg. Chem.* 62, 7453 (2023).

[7] T. He *et al.* Superconductivity in  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $x = 1.0$  and  $y = 2.0$ ) under pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* 32, 465702 (2020).

[8] U. S. Kaluarachchi *et al.* Superconductivity versus structural phase transition in the closely related  $\text{Bi}_2\text{Rh}_{3.5}\text{S}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ , *Phys. Rev. B* 91, 174513 (2015).

[9]\* Z. Zhang *et al.* Structure of  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  above and below charge density wave transition determined by  $\text{Bi } L \cdot \cdot$  and  $L \cdot$  X-ray fluorescence holography, *Phys. Chem. Chem. Phys.* doi: 10.1039/d4cp02694b (2024).

[10]\* Z. Zhang *et al.* Structural and superconducting properties of  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  ( $x = 0 - 1.0$ ), *Inorg. Chem.* accepted (2024).

本研究助成により実施した研究で公表した論文にはアスタリスクを付けた。

「令和 6 年度特別研究（内山勇三科学技術賞）受賞者」

## IoT 機器のソフトウェアサプライチェーンを考慮したセキュリティ対策技術の研究開発

岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域 教授 山内 利宏

### 1. はじめに

現在、膨大な数の IoT 機器が利用されており、IoT 機器を攻撃対象とする Mirai に代表される IoT マルウェアが活発に活動している。NICTER プロジェクトのダークネット観測では、2021 年は 1 つの IP アドレス当たり約 175 万パケットが観測されており、多くのサイバー攻撃が観測されている。このため、国内外で IoT 機器のセキュリティ上の問題は、重要な課題となっており、研究が続けられている。しかし、IoT 機器を対象にセキュリティ機能の研究などが行われているものの、根本的にサイバー攻撃を防止できる手法は実現できておらず、実際の IoT 機器に搭載可能で有効なセキュリテ

セキュリティ機能が求められている。

多くのIoT機器にはLinuxが搭載されているものの、IoT機器のセキュリティ機能の活用状況は明らかではなかった。そこで、文献[1]において、Linuxを搭載するIoT機器のファームウェアの大規模解析を行い、アプリケーションプログラム（以降、AP）のバイナリに適用可能なセキュリティ機能の適用率が低いことを報告した。具体的には、Linux OSを搭載する7,339個のIoT機器のファームウェア（ハードウェアを制御するためのOSやプログラムなどを一つにまとめたソフトウェア）を分析し、Linuxで標準搭載されているほとんどのセキュリティ機能の適用率が20%未満であり（図1）、ソフトウェアの脆弱性を悪用する攻撃に対して、十分な対策がなされていないことを明らかにした。また、IoT機器を開発しているベンダにインタビューを行い、IoT機器のソフトウェアサプライチェーン上の問題点を明らかにした[1]。また、IoTマルウェアの感染の仕組みを、コマンド実行とシステムコールの関係に着目し、感染の仕組みを明らかにした（図2）。本研究では、IoT機器のセキュリティを向上させるセキュリティ機構について研究開発を行う。

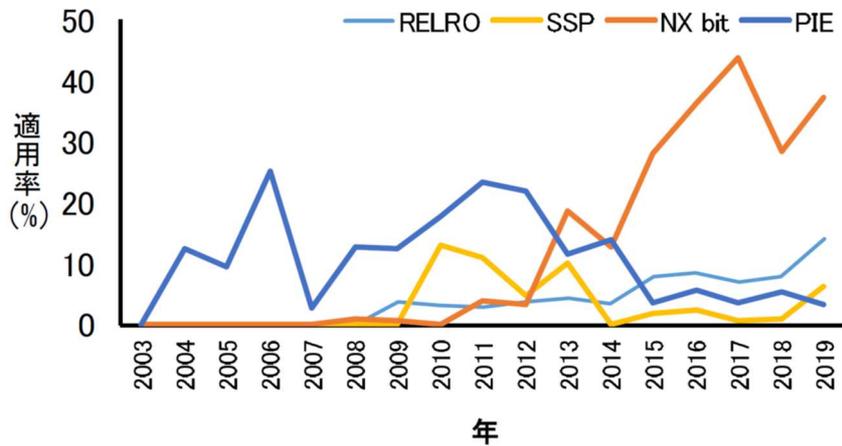


図1 各リリース年における主要なセキュリティ機能の適用率

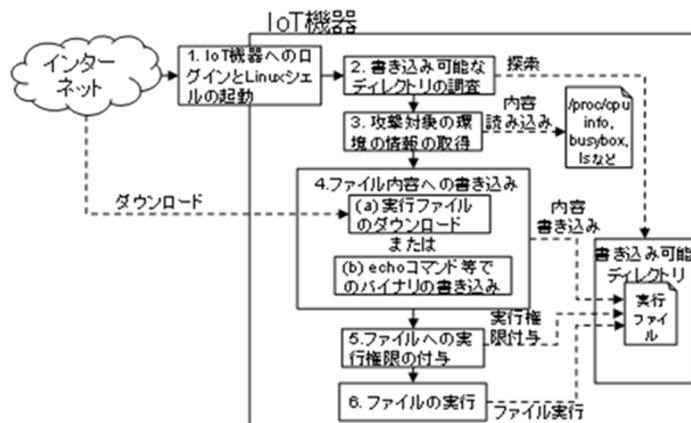


図2 IoTマルウェアの感染の仕組み

また、米国等を対象として、ソフトウェアサプライチェーンの弱点を狙った攻撃が行われ、多くの被害が出ている。米国では2021年5月12日の米国大統領令14028が出されてから、サイバーセキュリティ

セキュリティの強化の検討が継続的に行われており、ソフトウェアには、ソフトウェア部品表 (Software Bill of Materials, SBOM) を開示することを推奨事項とすることが米国 NSA (国家安全保障局) 等が作成した文書で周知されている。また、SBOM をセキュリティ脆弱性の管理に活用する検討やその試行は、国内外で数多く始まっている。日本でも経済産業省を中心として、SBOM の活用方法の検討などが行われている。

欧州では、サイバーレジリエンス法が検討されている。この法律では、「デジタル要素を持つ全ての製品」について EU 域内で販売されるものに「認証、脆弱性対策、SBOM の作成」の作成が要求されており、日本企業への影響も大きい。SBOM を作成するツールは、様々なものが開発されているものの、ツールによって生成された SBOM に誤りが多く含まれることが多く、SBOM の活用法や運用方法はまだ確立されていない。

本研究課題と取り組む内容は、大きく 2 つある。一つ目は、IoT 機器向けに提案したセキュリティ機能を IoT 機器に組み込み容易にする実装方法の研究とその有効性の評価がある。二つ目は、ソフトウェア部品表 (Software Bill of Materials, SBOM) をセキュリティの向上に役立てる手法の研究開発を行うことである。ソフトウェアサプライチェーンは、この 2~3 年以内で世界中の各国で重要なものと認識され、サプライチェーンを考慮して、セキュリティを向上させる手法の研究開発が必要不可欠になっている。本研究は、ソフトウェアサプライチェーンセキュリティ向上のために、SBOM を活用する手法を研究開発するものである。

## 2. IoT 機器向けのアクセス制御機構の研究開発

図 2 に示す IoT マルウェアの感染活動を防止するため、各感染動作で利用するシステムコールを明らかにし、これに基づき、感染動作のコマンド実行においてシステムコールのアクセスを制御する独自の機構を提案した[2]。この手法は、あらかじめアクセス制御機構とそのアクセス制御ポリシーを組み込んでおくことで、多くの IoT マルウェアの感染活動を防止できる。一方で、研究課題として、実際の IoT 機器に組み込みやすい実装方法の検討や、提案機構を組み込んだ機器での攻撃防止実験を伴う評価がある。実際の IoT 機器での利用における課題を解決するため、これらの課題を解決する。

また、Linux 標準のシステムコールアクセス制御機能である **Seccomp** を用いた IoT マルウェアの攻撃防止手法も研究開発を行っており、こちらについては **Seccomp** のフィルタルール生成のためのプログラムの静的解析手法の確立と評価を行い、生成した **Seccomp** フィルタを用いて、実際の IoT マルウェアの攻撃防止実験を行う。

## 3. IoT 機器のソフトウェア構成情報取得手法とその活用手法の研究

大規模な IoT 機器のファームウェアのセキュリティ機能の調査から、IoT 機器のファームウェアには多数の実行ファイルが含まれており、脆弱性対策のために実行ファイルを調査分析する場合に、すべての実行ファイルを網羅的に調査するには時間とコストがかかりすぎる問題がある。この課題を解決するため、提案している起動時に実行されるプログラムの特定手法[3]の精度を向上させる手法を研究する。また、多くのファームウェアでの IoT 機器起動時に実行されるプログラムの実態調査を行い、起動時に利用されるプログラムを優先的に分析し、脆弱性対策する手法の有効性を評価する。

SBOM をセキュリティ脆弱性に活用する取り組みの検討は、国内外でこの 1, 2 年で急速に検討が始まったばかりであり、まだ SBOM の活用において、有効な活用法は確立されていない。この研究では、SBOM を単にセキュリティ脆弱性の管理に使う方法だけではなく、さらにセキュリティ向

上に役立つ方法について検討を進める。

#### 4. 謝辞

本研究を採択いただいた公益財団法人 岡山工学振興会に感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] Mitsuaki Akiyama, Shugo Shiraishi, Akifumi Fukumoto, Ryota Yoshimoto, Eitaro Shioji, Toshihiro Yamauchi, "Seeing is not always believing: Insights on IoT manufacturing from firmware composition analysis and vendor survey, " *Computers & Security*, Vol.133, p.103389, (10, 2023).
- [2] 山内利宏, 吉元亮太, 吉岡克成 : IoT マルウェアの感染処理に着目したアクセス制御手法の提案, コンピュータセキュリティシンポジウム 2022 (CSS2022) 論文集, vol.2022, pp.160-167 (2022).
- [3] 島本裕大, 吉元亮太, 秋山満昭, 山内利宏 : OpenWrt ベースの IoT 機器起動時に実行されるファイルの調査を自動化する手法の提案, 電子情報通信学会技術研究報告, vol.123, no.448, ICSS2023-74, pp.36-42 (2024).

「令和 6 年度特別研究（内山勇三科学技術賞）受賞者」

### 財団コラム

## PFAS 規制とトライボロジー

業務執行理事 藤井 正浩

PFAS(有機フッ素化合物)規制についてご存じでしょうか。PFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸)や PFOA(ペルフルオロオクタン酸)は、環境や食物連鎖を通じて人の健康や動植物の生息・生育に悪影響を及ぼす可能性が指摘されています。日本では、2010 年に PFOS の製造や輸入が原則禁止され、2021 年には PFOA の製造および製品への使用が原則禁止されました。また、全国各地で高濃度の PFOS や PFOA が検出された事例が報告されており、特に沖縄県や神奈川県のみ軍基地周辺、大阪府の工場周辺の河川などで高濃度が検出されています。2023 年には吉備中央町の水道水で、使用済み活性炭を原因とする高濃度の PFAS が検出され、多くの方が問題を身近に感じたのではないのでしょうか。

PFAS は、ペルフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物の総称であり、1 万種類以上の物質が存在するとされています。その中の一つである PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)は、テフロンという商標名でも知られており、耐熱性や摩擦・摩耗・潤滑特性に優れた材料で、PFOS や PFOA とは異なります。ただし、現時点では PFAS 規制の対象外ではあるものの、多分に政治的要素が大きい PFAS 規制の動きが今後強まれば、いつ対象になるかは不透明な状況です。PTFE は、トライボロジーの分野では水潤滑や固体潤滑下など潤滑油を用いないところで多用されており、これを超える代替材料の開発は容易ではありません。カーボンニュートラルを推進するためにも、PFAS 規制に対応する新しいトライボマテリアルの開発が求められています。

## 学術研究助成報告会

令和6年度学術研究助成報告会を次のとおり行いました。

日 時 令和6年10月25日(金) 13:30~16:40

場 所 岡山大学工学部1号館4番講義室

学術研究助成金贈呈式と同日に行っていた研究成果報告会の規模を拡大し、また地域への公開を目的として、過去受賞者5名による報告会を独立に開催しました。関連分野22名の参加により熱心な議論が交わされました。地域における学術研究や産学官連携の推進に繋がれば幸いです。

- (1) 自律的マニピュレータボットの動作生成のためのトポロジーに関する研究：松野隆幸氏（岡山大学）
- (2) キラルなルイス酸触媒を用いる非天然型アミノ酸の合成法の開発：坂倉彰氏（岡山大学）
- (3) 空間変化する電磁場下でのグラフェンの電子物性：後藤秀徳氏（岡山大学）
- (4) 取着発熱反応を利用して人間の快適性を実現する高分子取着剤繊維不織布の各種性能に関して：春木直人氏（岡山県立大学）
- (5) 麹菌固体培養技術を駆使する地域植物資源の高機能化研究：神崎浩氏（岡山大学）



### 《(公財)岡山工学振興会賛助会員の募集について》

(公財)岡山工学振興会は、平成元年2月に設立された特定公益増進法人で、平成23年11月公益財団法人に移行した法人です。本財団は、理工学に関する研究を振興するとともに、先端技術の向上を目指した大学と産業界等との連携を図り、もって学術および技術開発の進展に寄与することを目的としています。本会の趣旨にご賛同のうえ、是非とも賛助会員をお引き受け頂き、ご支援賜りたくお願い申し上げます。

**平成27年度から賛助会費については、定款の変更に伴い、寄附金控除の対象となる旨の税務署の確認をいただいております。**

賛助会費（年額）

- (1) 法人会員 1口 50,000円 1口以上                      (2) 個人会員 1口 5,000円 1口以上

電話/Fax：(086)255-8311                      e-mail：ofst@okayama-u.ac.jp

※詳しくは当財団ホームページ <http://ofst.or.jp/> をご覧ください。