

# 先鋭化したイオン伝導性ガラスからの1価イオン放出

名古屋工業大学 生命・応用化学専攻

大幸 裕介

## Monovalent ion emission from sharpened ion conducting glasses

Yusuke DAIKO

*Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology*

### 1. はじめに

2020年12月6日、探査機“はやぶさ2”が宇宙空間を50億km以上飛行して直径わずか1kmにも満たない小惑星リュウグウの砂や石を地球に送り届けた。その試料には太陽系の成り立ちや生命の起源に関する手がかりが含まれているかもしれないという。一見して（筆者には）等方的に思われるガラスや宇宙に密度ゆらぎが存在することを思うと、ガラス網目と宇宙の構造との間にきっと類似性はないものだろうか（なお、脳と宇宙構造の類似性に関する詳細は先日論文発表された<sup>1)</sup>）。さて“はやぶさ2”の飛行を支えたのはイオンエンジンと呼ばれる極めて燃費の良いロケットエンジンで、イオン化したキセノンを噴射することで推力を得ている。燃料のキセノンは～60kgに達し、ガスボ

ンベの探査機に占める体積も大きい。筆者らの研究しているガラス（固体）からのイオン放出では、イオン化に磁場やマイクロ波、プラズマなどは不要でイオン銃のサイズを手のひら程度に小さくでき、この方式のイオン放出でいつか宇宙開発にも貢献したい。ここではイオン放出やガラスへのイオン注入の研究歴を最初に述べた後、筆者らが取り組んでいるイオン伝導性ガラスからのイオン放出について利点や問題点について解説する。真空では無い大気圧でのイオン放出実験にも力を入れており、生細胞への直接イオン注入による効果についても、定性的なデータになるが一例をご紹介します。

### 2. イオン放出の研究歴

固体からのイオン放出に関する研究はおそらく陰極線を用いて電子を発見したJ.J. Thomsonに遡る。1901年のO.W. Richardson（後にノーベル物理学賞受賞）の書籍「Emission of electricity from hot bodies<sup>2)</sup>」の8章の書き出しに「The first experiments to indicate that

〒466-8555

愛知県名古屋市長和区御器所町 名古屋工業大学

TEL 052-735-5614

E-mail: daiko.yusuke@nitech.ac.jp

heated salts possessed remarkable electrical properties were made by Sir J.J. Thomson<sup>3</sup>」と記されている。この1900年前半期はヨウ化カリウム (KI) や  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  などの塩を真空や  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , もしくは水蒸気の共存する雰囲気中で加熱して高電圧を印加する内容<sup>45</sup>で、固体を気化 → 帯電 (イオン化) して放出させる手法は現在のイオン注入装置で広く用いられている。固体を利用したイオン放出としては、 $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Al} \equiv$  アルミノシリケート構造 (4 配位 Si 位置に Al が同形置換して、電荷補償のためにカチオンが周囲に存在する) を有する  $\beta$ -ユークリプタイトを用いて、様々なカチオンが 1000 °C 程度で放出されることが報告されている<sup>6</sup>。この1936年の論文には、電流-電圧特性などの詳細は掲載されていないが、早くも Dempster 型の質量分析器を用いて直接放出イオンの質量が調べられた。30年近く経た1962年になって、F.M. Johnson は  $\beta$ -ユークリプタイトから加熱放出される  $\text{Li}^+$  イオン電流と加速電圧の関係がショットキーモデルによって表されることを実証した。彼はまた論文中で先の Blewett らの質量分析に対して「Blewett and Jones were among the first to recognize the excellent ion-emission properties of  $\beta$ -eucryptite and in fact hypothesized that in the crystal lattice the lithium ions are situated in large “holes”」と言及している<sup>7</sup>。その後、A.N. Dargellis と M. Seidl らは  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  やゼオライトからのイオン放出に関して、 $\text{Na}^+$  イオン電導度の高いことが関係していると明確に指摘した<sup>8</sup>。近年では、高い  $\text{O}^{2-}$  イオン伝導体 (YSZ) からの連続的な  $\text{O}^-$  イオン ( $\text{O}^{2-}$  イオンでは無い) 放出が1997年に日本で確認された<sup>9,10</sup>。東工大の細野先生はナノポーラス構造を有する  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7) のかご状格子内部に電子が包接可能でエレクトロライドとして機能すること、また高電圧を印加することで包接された電子が放出されることを発見した<sup>11,12</sup>。その後、この電子が H, O, F<sup>-</sup> アニオンと置換可能であることが明らかになる

と、これらのアニオンの導電率や電界放出も報告された<sup>13,15</sup>。そのほか超イオン伝導体として知られる  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  などからの  $\text{Ag}^+$  イオン放出も報告されている<sup>16</sup>。なお以上の成果は全て真空中で観測されたイオン放出に関するものである。

筆者はガラスのイオン伝導性やガラスを電解質として電池に応用することに興味を持って研究している。ガラスは前述の KI などの塩やゼオライト、また粉末 (ペレット) や薄膜として得られる C12A7, YSZ セラミックスなどと比べて成形性に特に優れている。同じ力で押しでも尖った鉛筆で押した方が痛く感じるように、電界の強さ (V/m) も先鋭化の度合いによって著しく変化し、たとえば引抜電極とエミッタ (ガラス) 間の距離を仮に 1 mm とした場合、エミッタの曲率半径が  $5 \mu\text{m}$  であれば 3 kV 程度の電圧でも電界強度は  $1 \times 10^8$  V/m (1 億 V/m) に達する。ガラスの成形性を積極的に生かしてイオン伝導性ガラスを先鋭化できれば新しいイオン銃エミッターとして利用できると着想し、実際に真空中や大気圧条件においてガラス先端からのイオン放出を確認している。これらの成果を紹介する前に、次にガラスにイオンを注入した研究例についてまとめる。

### 3. ガラスへのイオン注入の研究例

高電場で加速したイオンを固体に注入して物性変化を誘起する研究は、1950年代から半導体分野で始まった。1957年にはトランジスタの発明で知られる W.B. Shockley によってイオン注入の最初の特許が得られている。ガラスへのイオン注入は1960年代からアメリカで始まり、1968年に Schineller らによってシリカガラスに  $\text{H}^+$  を注入することで光導波路が作られている<sup>17</sup>。これは  $\text{H}^+$  注入によってガラスの密度がわずかに上昇することを利用したもので、シリカガラスでは  $\text{N}^+$  イオンを除き一般にどの種のイオンを注入しても密度増加とそれに伴う 1 ~ 2% の屈折率上昇が確認されている<sup>18</sup>。なおア

ルカリを含むシリケートガラスでは、イオン注入によってアルカリイオンがガラス表面から放出されることがあり、その場合は屈折率の低下が観測されている。ガラスへのイオン注入については、モンペリエ大学(仏)の Jerzy Zarzycki 先生によってまとめられた1991年発刊の *Materials Science and Technology* の第9巻<sup>19</sup>(6章)に詳しくまとめられている<sup>20</sup>。なおこの第9巻は他にもガラス形成や緩和、構造モデル、光学的・電氣的・機械的特性、酸化物ガラス、ハロゲン化物ガラス、金属ガラス等々について数式も多用して全15章約800ページにまとめられており愛読された方も多と思われる。その他、 $\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 系人工骨用結晶化ガラスに $\text{Zr}^{4+}$ イオンを注入した研究では、ガラス表面に形成する $\text{Zr}\text{-O}$ 結合によって機械的強度が上昇すること<sup>21</sup>、ソーダ石灰ガラスに対する $\text{Ar}^+$ イオン照射では1~10 keV程度の低エネルギーでは親水化する一方で、100 keV程度のエネルギーで照射した場合は水滴接触角が $85^\circ$ 程度の撥水性に変化すること<sup>22</sup>、シリカガラスに注入した $\text{Au}^+$ イオンの還元析出によるプラズモン吸収と非線形光学特性<sup>23</sup>、プロトン注入とfsレーザー照射による光導波路(Ridge waveguide)形成<sup>24</sup>、Heイオン照射による金属ガラスの硬度向上<sup>25</sup>などが報告されている。ただやはり従来のイオン注入法は一般に高真空かつ高額装置を用いる表面改質の一つの極限技術で汎用性には乏しい。生細胞などは脱水等によって活性を失うため、わずかな実施例はあるものの<sup>26</sup>、やはり真空中では生細胞や生体組織への直接イオン注入は難しく、より簡便で手軽にイオンを材料や生体組織に注入できれば広く研究の展開・応用が期待される。

#### 4. 先鋭化ガラスからのイオン放出

イオン伝導性ガラスの先鋭化法として、フッ酸と有機溶媒の2相界面を利用するメニスカスエッチング法を検討した<sup>27</sup>。図1にエッチング時間による先端角の変化を示す。時間の平方根

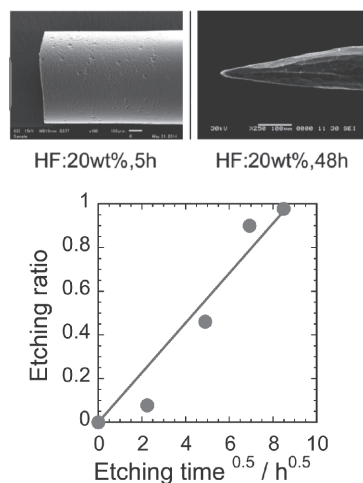


図1 溶融法で作製したプロトン伝導性 $\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスのエッチング時間と先端角(縦軸は72h後の先端角( $\sim 5^\circ$ )を1としたときの先端角を比で表した)

に比例して先端角がおおよそ直線的に変化し、フッ酸濃度と浸漬時間によって先端の曲率半径は制御可能であった。ただしこの方法ではガラス組成によっては溶解再析出のような状況で先端の平滑性が失われたり<sup>28</sup>、またヨウ化物ガラスやフッ化物ガラスではそもそもメニスカスエッチング法による先鋭化に成功しておらず、手引きや急冷が可能な昇降機を用いて電極を兼ねた金属ロッドをガラス融液に直接浸漬して引き上げる方法などによって先鋭化を行っている。

図2(a)にイオン銃のモデル図、また図2(b)~(d)に一例としてヨウ化銀ガラスからの $\text{Ag}^+$ イオン放出結果を示す。たとえば金属銀のロッドやワイヤなどと $\text{Ag}^+$ イオン伝導性の高いガラスを接合し、ガラスを先鋭化して銀ロッドと引抜電極の間に高電圧を印加する。先鋭化先端から $\text{Ag}^+$ イオンが電界放出され、接合しているイオン供給源( $\text{Ag}$ ロッド)から同量の $\text{Ag}^+$ イオンがガラスに溶け込むことで電気的中性を保つ。ダイオードの電流-電圧特性のように、あるしきい値電圧を超えると $\text{Ag}^+$ イオンが先端から放出されて電流値が増大する。イオンが照射されたターゲット表面をEDS分析

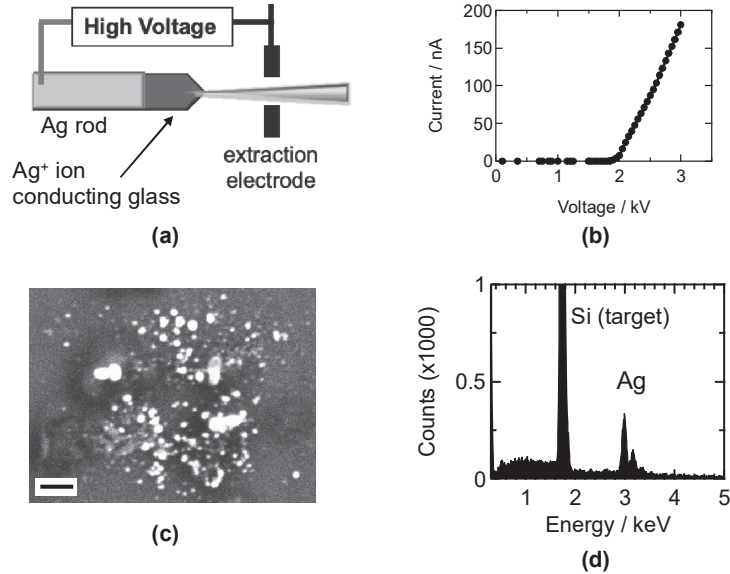


図2 (a) イオン銃のモデル図, (b) 加速電圧とイオン電流の関係, (c) イオン照射実験後のターゲット (Si) 基板のSEM写真 (バーは1  $\mu\text{m}$ ), (d) SEM写真に見られる白色粒子のEDS分析結果

すると確かに銀ナノ粒子が析出しており,  $\text{Ag}^+$  イオンが放出されたと考えられる ( $\text{Ag}^+$  イオンは電流を計測するためにターゲットに接続しているピコアンメーターからの電子供給によって  $\text{Ag}^0$  に還元される)。また筆者らの実験では真空条件下でのイオン放出では,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  および  $\text{F}^-$  イオンなどイオン種によらず電流と電圧の関係はショットキーモデルがよく合うのに対して, 後述する大気圧下での放出の場合はイオンエンジンの場合と同じ空間電荷制限電流モデル<sup>29,30</sup>に従うことを確認している。

金属銀 (ロッド) からガラスへの  $\text{Ag}^+$  イオン供給はいわゆる Tubandt 法と呼ばれる手法を用いて調べている<sup>31,32</sup>。簡単に述べると, この方法は図3のように2枚の金属でガラスを挟み, 直流電流 (もしくは電圧) を所定時間印加したときの電圧上昇 (もしくは電流降下) の時間変化を計測する。+極側 (anode) の銀板は重量が低下し, -極側 (cathode) の銀板は重量が増加する。金属とガラスの熱膨張係数の差や濡れ性などを検討して, 現在では例えば anode 側で 1 mg 重量減少すると, 全く同じ 1 mg の

重量増加が cathode 側で生じるようなガラス組成や接合条件などを見出している。銅ロッドと銅イオン伝導性ガラスを用いると  $\text{Cu}^+$  イオン放出,  $\text{H}^+$  伝導性ガラスを用いて燃料電池のように水素ガスを  $\text{H}^+$  供給源に用いると  $\text{H}^+$  放出がそれぞれ観察される<sup>33</sup>。またフッ化物イオン伝導性ガラスや  $\text{Na}^+$  イオン伝導性ガラスを用いた場合はこれらの伝導種イオンが放出されるが, これらのイオンを長時間安定して放出させ

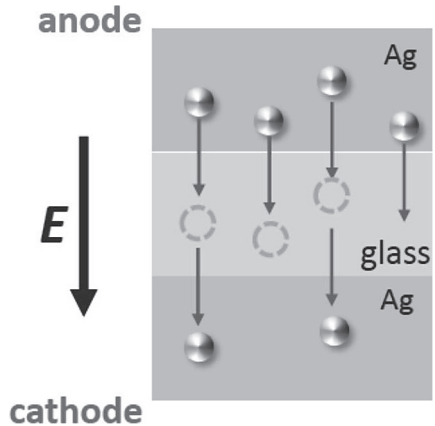


図3 Tubandt 法による Ag 金属からガラスへの  $\text{Ag}^+$  イオン供給の評価



るために適したイオン源の探索を2次電池の研究などを参考に進めている。ガラス先端の先鋭化（曲率半径）によって、放出されるイオン電流値や放出開始電圧は著しく変化し、いかに均一安定にガラス先端を先鋭化するかという点にこの1年ほど取り組んでいる。また先鋭化と並んで、イオン源とガラスの接合（図2の例では銀ロッドとガラスの接合）が特に難しく、当初は手で簡単にガラスが剥がれてしまうような状況であった。当然、このような場合は銀ロッドからガラスに $\text{Ag}^+$ イオンが供給されないため、短時間のうちに $\text{Ag}^+$ イオン放出が停止するほか、ガラス構造（例えばホウ素の配位数）も変化してしまうことがin-situ電気化学赤外分光測定などによってわかってきた。イオン放出が十分では無い場合は周囲ガスの放電が優先して先鋭化ガラス自体がスパッタリングされてしまうような状況も見受けられたが、これらの問題点も詳細は割愛させて頂くが前述の組成探索や接合法の検討によって、目的イオン種のみ放出させることが可能となってきた。

## 5. 大気圧でのイオン放出

荷電粒子を扱う研究の圧倒的多数は（高）真空中で実施されていると思われる。それも当然で、大気圧ではせつかく取り出したエネルギーの高い電子やイオンも大気分子との衝突でエネルギーを失ってしまう。一方で大気圧プラズマとよばれる技術が2000年頃から徐々に産業・医療分野に広がり始め、これまでに $\text{SiO}_2$ 単層大規模成膜（化学蒸着法, CVD）のプラズマ源やプラズマ処理による表面濡れ性の改善、表面のクリーニング（洗浄）などのほか癌細胞の選択死滅、心筋梗塞の緩和、組織再生などが報告されている<sup>34-36</sup>。ArやHe、最近では $\text{N}_2$ をプラズマ化して利用するもので、大気圧動作のため真空装置と比べて手軽で装置の大型化による大面積処理なども進んでいる。筆者らも大気圧条件でのイオン放出にも注目しており、これまでに $\text{H}^+$ 放出による高分子膜へのプロトン付加反応

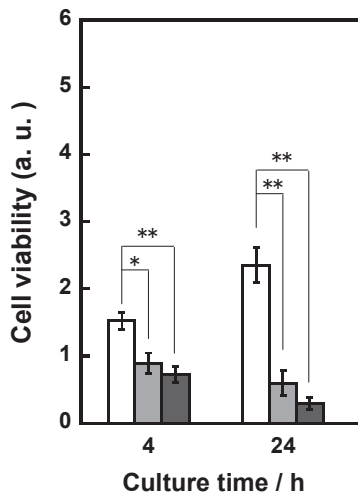


図4  $\text{H}^+$ イオン照射後の生細胞数変化（左から control, 未照射, 照射試料の順）

<sup>37</sup>や $\text{Ag}^+$ イオン放出による銀ナノ粒子析出を確認している<sup>38</sup>。最近生細胞に直接イオンを照射することを始めており、図4にNIH3T3細胞に大気圧で $\text{H}^+$ 照射したときの4および24時間後の細胞生存数の変化を示す（controlは比較試料の意味で通常の培地（インキュベータ内）で培養した場合、no injectionはイオン照射無しだが照射有り試料と同条件でイオン照射チャンバーに保持したもの）。外気に晒した汚染等の影響でイオンを照射していない場合もcontrolと比較して細胞数が減少しているが、 $\text{H}^+$ 照射することで顕著に生細胞数が減少している。特にイオン照射直後だけでなく、4時間から24時間にかけて継続的に数が減少していることから、細胞の分裂や代謝、活性などに対するイオン照射の効果に興味をもって詳細を調べている。

## 6. おわりに

ガスや液体をイオン化して放出するのは異なる固体（イオン伝導性ガラス）からのイオン放出について紹介した。2016年に第一報を報告した当初と比べ放出イオン種も増え、放出機構やガラス構造変化に対する理解もだいぶ進んできた。現状で実用化にまだかなり遠いことも産業界など多くの方々にコメントを頂いて強く認

識しており、かゆみやむし菌などの原因菌を効果的に死滅できないか、逆に細胞活性との関連は無いかといったこと、またガラスの高密度化の研究<sup>39</sup>なども参考に、ソーダライムなど板ガラスになるべく低・非真空条件でイオン照射を行い、その効果などを調べている。論文や学会、こういった記事などでまたご紹介できるように精励したい。最後に本研究はJSPS科学研究費補助金(16K14385, 19H02432)、公益財団法人(日本板硝子材料工学助成会, 立松財団)および東海広域5大学ベンチャー起業支援によるものである。

#### 参考文献

- 1) F. Vazza, A. Feletti, "The quantitative comparison between the neuronal network and the cosmic web", *frontiers in Phys.*, **8**, 525731 (2020). doi: 10.3389/fphy.2020.525731 (open access)
- 2) O.W. Richardson, "The emission of electricity from hot bodies", section VIII (pp. 234-282) London, (1916).
- 3) J.J. Thomson, "On the passage of electricity through hot gases", *Phil. Mag.*, **29**, 358-366 (1890) (<https://doi.org/10.1080/14786449008619948>).
- 4) F. Horton, "A spectroscopic investigation of the nature of the carriers of positive electricity from heated Aluminium phosphate", *Proc. Royal Soc. A.*, **84**, 433 (1910) (<https://doi.org/10.1098/rspa.1910.0090>).
- 5) C. Sheard, "The ionization produced by heated salts", *Phil. Mag.*, **25**, 370 (1913) (<https://doi.org/10.1080/14786440308634174>).
- 6) J. P. Blewett, E. J. Jones, "Filament sources of positive ions", *Phys. Rev.*, **50**, 464 (1936).
- 7) F. M. Johnson, "Studies of the ion emitter beta-Eucryptite", *RCA Review*, Volume XXIII, 427 (1962). (<https://worldradiohistory.com/ARCHIVE-RCA/RCA-Review/RCA-Review-1962-Sep.pdf>)
- 8) A.N. Dargellis, M. Seidl, "Thermionic emission of alkali ions from zeolites", *J. Appl. Phys.*, **49**, 4933 (1978).
- 9) Y. Torimoto, A. Harano, T. Suda, M. Sadakata, "Emission of O- radical anions from a solid electrolyte surface into the gas phase", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L238 (1997).
- 10) Y. Fujiwara, T. Sakai, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, "Effect of electrochemical polarization on the emission of O- ions from the surface of YSZ", *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E543 (2003).
- 11) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, "Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor", *Nature*, **419**, 462 (2002).
- 12) Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, "Field Emission of Electron Anions Clathrated in Subnanometer - Sized Cages in  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$ ", *Adv. Mater.*, **16**, 685 (2004).
- 13) F. Huang, J. Li, H. Xian, J. Tu, J.Q. Sun, S.Q. Yu, Q.X. Li, Y. Torimoto, M. Sadakata, "Substitution of H- for O- and H- emission of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 114101 (2005).
- 14) Q.X. Li, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, M. Hirano, Y. Torimoto, H. Hosono, M. Sadakata, "Absolute emission current density of O- from  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal", *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4259 (2002).
- 15) C. Song, J. Sun, J. Li, S. Ning, M. Yamamoto, J. Tu, Y. Torimoto, Q. Li, "Characteristics and Mechanism of Atomic Fluorine Anions Emission from Nanoporous Crystal  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}\cdot(\text{F}^-)_{3.36}(\text{O}^{2-})_{0.32}$  Surface", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19061 (2008).
- 16) A. Tolstogousov, H. Aguas, et al., "Vacuum solid-state ion-conducting silver source for application in field emission electric propulsion systems", *Vacuum*, **131**, 252 (2016).
- 17) E. Ronald Schineller, Richard P. Flam, and Donald W. Wilmot, "Optical Waveguides Formed by Proton Irradiation of Fused Silica", *J. Opt. Soc. Am.*, **58**, 1171 (1968).
- 18) A.P. Webb, P.D. Townsend, "Refractive index profiles induced by ion implantation into silica", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9** 1343 (1976).
- 19) J. Zarzycki (volume editor), Materials Science and Technology, Volume 9, "Glasses and amorphous materials", New York (1991) (ISBN: 978-3527268221)
- 20) R.A. Weeks, "Optical and magnetic properties of ion implanted glasses", 331 (ref. 19 の 第 6

- 章).
- 21) 八尾健, 小久保正, “生体材料としてのガラスへのイオン注入の応用”, *NEW GLASS*, **8**, 91 (1993).
  - 22) 多賀康訓, 大脇健史, “イオン注入法によるガラス表面の撥水化”, *NEW GLASS*, **8**, 104 (1993).
  - 23) K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, J. Hayakawa, M. Satou, “Au<sup>+</sup> Ion implanted silica glass with non-linear optical property”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L742 (1991).
  - 24) J. Bai, X. Long, J. Li, C. Liu, “Ridge waveguides in Yb<sup>3+</sup>-doped silicate glass fabricated by combination of proton implantation and femtosecond laser ablation”, *Mater. Res. Express*, **7**, 105201 (2020) (open access).
  - 25) Y. Wang, K. Zhang, Y. Feng, Y. Li, W. Tang, Y. Zhang, B. Wei, Z. Hu, “Mechanism of local hardening in metallic glass during He ion irradiation”, *Materialia*, **11**, 100691 (2020).
  - 26) 品田賢宏, “イオンビームによる細胞へのドーピングと細胞機能修飾”, 科研費成果報告 No. 24651106 (2014).
  - 27) 物部秀二, 大津元一, “近接場光学用プローブの作製法”, 精密工学会誌, **66**, 667 (2000).
  - 28) Y. Daiko, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto, “Ag<sup>+</sup> ion emission from a sharp Ag<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-fiber emitter”, *Solid State Ionics*, **322**, 5 (2018).
  - 29) C.D. Child, “Discharge from hot CaO”, *Phys. Rev.*, **32**, 492 (1911).
  - 30) Y.Y. Lau, “Simple theory for the two-dimensional child-langmuir law”, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 278301 (2001).
  - 31) C. Tubandt, “*Handbuch der Experimentalphysik*”, (Eds. W. Wien and F. Harms), Akadem. Verlag, p. 383 (1932) (原文, 独語).
  - 32) 南 努, 池田裕司郎, 田中雅美, “ヨウ化銀-酸化銀-酸化ホウ素系超イオン伝導性ガラスの赤外吸収スペクトルと熱的・電気的特性”, *日本化学会誌*, **10**, 1617 (1981) (<https://doi.org/10.1246/nikkashi.1981.1617>) (open access).
  - 33) Y. Daiko, S. Mizutani, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto, “Development of H<sup>+</sup> emission gun using a proton conducting glass fiber”, *Proc. IEEE 16<sup>th</sup> Int. Conf. Nanotechnol.* 351-353 (2016) (DOI: 10.1109/NANO.2016.7751521).
  - 34) E. Suetomi, K. Ozaki, K. Fukazawa, “窒素大気圧グロー放電プラズマのシミュレーション”, *コニカミノルタテクニカルレポート*, **2**, 93 (2005) ([https://www.konicaminolta.jp/about/research/technology\\_report/2005/pdf/treatise\\_010.pdf](https://www.konicaminolta.jp/about/research/technology_report/2005/pdf/treatise_010.pdf)).
  - 35) S. Iseki, K. Nakamura, *et al.*, “Selective killing of ovarian cancer cells through induction of apoptosis by nonequilibrium atmospheric pressure plasma”, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 113702 (2012).
  - 36) 平田孝道, 筒井千尋, 金井孝夫, 工藤美樹, 岩下光利, 森 晃, “大気圧プラズマによる組織の活性化と医療応用”, *J. Plasma Fusion Res.*, **91**, 771 (2015) (open access).
  - 37) Y. Daiko, S. Mizutani, K. Machida, H. Imanaka, S. Honda, Y. Iwamoto, “H<sup>+</sup> emission under room temperature and non-vacuum atmosphere from a sol-gel-derived nanoporous emitter”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **83**, 252 (2017).
  - 38) Y. Daiko, K. Segawa, K. Machida, H. Imanaka, S. Honda, Y. Iwamoto, “Palm-sized Ag<sup>+</sup> ion emission gun operated at room temperature in non-vacuum atmosphere”, *Adv. Func. Mater.*, **20**, 1800198 (2018).
  - 39) M. Fujimaki, Y. Nishihara, Y. Ohki, “Ion-implantation-induced densification in silica-based glass for fabrication of optical fiber gratings”, *J. Appl. Phys.*, **88**, 5534 (2000).