







2014.6

Mechanism of Microstructure Evolution during Dynamic Ferrite Transformation in Steels

\*Nobuhiro Tsuji, Nokeun Park, Lijia Zhao, Akinobu Shibata Graduate School of Engineering, Kyoto University

Microstructure evolution in ferritic transformation during deformation of austenite (i.e., Dynamic Ferrite Transformation) in a 6Ni-0.1C steel was studied. It was clarified that not only dynamic ferrite transformation but also subsequent deformation (and possibly dynamic recrystallization) of dynamically transformed ferrite play an important role for grain refinement. The figure shows an example of an EBSD map showing crystallographic orientation parallel to the compression direction of the specimen deformed to a strain of 0.29 at 600°C and a strain rate of 10-2 s-1. The areas with light colors correspond to martensite, while those with dark colors correspond to dynamically transformed ferrite.



#### はじめに

研究部共同利用委員会 委員長 杉 山 和 正

平成 25 年度の研究部共同研究報告をお届けいたします。本所は平成 22 年 4 月より材料科学分野における世界的な中核的研究拠点として採択され、全国共 同利用・共同研究を推進し、材料科学研究を発展させる使命を担っております。 本拠点は、平成 25 年度に実施された拠点の中間評価において、「拠点としての 活動が活発に行われており、共同利用・共同研究を通じて特筆すべき成果や効 果が見られ、関連コミュニティへの貢献が多大であると判断される」と評価され、 最高位の評点「S」を受けることができました。これも、ひとえに皆様のあたたか いご支援・ご協力のたまものと感じております。今後も、本所の「真に社会に 役立つ新たな材料を創出することによって、文明の発展と人類の幸福に貢献す る」という理念のもと、よりいっそう材料科学研究の発展への支援活動を継続 してまいります。皆様のご協力・ご支援をお願い致します。

平成25年度の研究部の共同研究では、国立大学法人83件(38大学)、公立大学10件(3大学)、私立大学11件(10大学)、国立共同利用機関4件(2機関)、 独立行政法人10件(3機関)、高等専門学校3件(3高専)、その他2件(2機関) の合計で123件が採択されました。本報告は平成25年度に行われたこれらの研 究部共同研究報告書をまとめたもので、第1部に重点研究、第2部にワークシ ョップ開催、第3部に一般研究報告、第4部に若手萌芽研究報告、第5部に研 究発表リストを分野別に収録しています。

なお、ここに掲げました研究部共同研究とは別に、量子エネルギー材料科学 国際研究センター(73件)、新素材共同研究開発センター(94件)、強磁場超伝 導材料研究センター(68件)および計算材料学センター(23件)において共同 利用研究が推進されております。それぞれの報告書にも併せて目を通して頂け れば幸いです。

平成26年 6月

#### 平成25年度 研究部共同研究 採択一覧(機関別件数)

国立大学法人		公立大学	
北海道大学	1	大阪府立大学	6
北見工業大学	1	兵庫県立大学	3
弘前大学	6	名古屋市立大学	1
秋田大学	1	小計	10 件
岩手大学	1	私立大学	
山形大学	2	青山学院大学	1
東北大学	11	学習院大学	1
宇都宮大学	1	上智大学	2
筑波大学	4	東京都市大学	1
埼玉大学	1	工学院大学	1
東京大学	6	新潟工科大学	1
東京医科歯科大学	1	豊田工業大学	1
東京工業大学	1	関西大学	1
東京農工大学	1	関西学院大学	1
横浜国立大学	2	近畿大学	1
電気通信大学	1	小計	11 件
静岡大学	1	国立共同利用機関	
福井大学	1	高エネルギー加速器研究機構	1
長岡技術科学大学	1	核融合科学研究所	3
金沢大学	1	小計	4 件
信州大学	2	独立行政法人	
山梨大学	3	物質・材料研究機構	3
名古屋大学	6	宇宙航空研究開発機構	1
名古屋工業大学	1	日本原子力研究開発機構	6
三重大学	1	小計	10 件
京都大学	2	高等専門学校	
奈良女子大学	1	秋田工業高等専門学校	1
大阪大学	5	福島工業高等専門学校	1
岡山大学	1	宇部工業高等専門学校	1
広島大学	1	小計	3 件
和歌山大学	1	その他	
島根大学	1	秋田県産業技術センター	1
山口大学	2	(財)電力中央研究所	1
九州大学	5	小計	2 件
九州工業大学	1	合 計	123 件
宮崎大学	1		
熊本大学	2		
鹿児島大学	2		
小計	83 件		

#### 研究部共同研究件数

・平成21年度~25年度

	重点研究		一般	研究	若手萌芽研究		ワークショップ		111 F	+
	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数
平成21年度	6	6	88	88	21	21	6	6	121	121
平成22年度	3	3	93	93	16	15	6	6	118	117
平成23年度	3	3	101	101	22	22	8	8	134	134
平成24年度	3	3	103	101	17	16	6	6	129	126
平成25年度	2	2	105	102	10	10	9	9	126	123

### 目 次

#### 第1部 研究部 重点研究

#### 磁性、磁性材料

#### 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

液体構造の不均質性を利用した応力誘起ナノ結晶合金の作製
 山崎 徹・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5

## 第2部 研究部 ワークショップ開催

#### セラミックス

1.	外部場励起粉体粉末冶金プロセスによる材料開発の基礎と応用	
	後藤 孝 ・・・・・	10

#### 超伝導材料

2.	新物質とスペクトロスコピーで切り開く超伝導研究	
	遠山 貴巳 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	14
3.	超伝導体における渦糸状態の物理と応用(2013)	
	石田 武和 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	19

#### 磁性、磁性材料

4.	中性子が切りひらく新しい物質科学の展開 ―中距離構造研究の可能性	
	大山 研司 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	24

#### 生体材料

5.	金属系バイオマテリアル研究・開発と医療器具の国産化に向けて	
	新家 光雄	27

#### 結晶成長、欠陥

6.	格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発	
	西谷 滋人	31

#### 結晶構造(X線、電子線回折)

 7. ナノ光が拓く新素材・新材料開発と産業応用

 松嶋 雄太 ······ 37

#### 照射、原子力(材料)

 8. より安全な原子力技術、核融合技術に向けての材料研究の展開

 阿部 弘亨 ······ 42

#### 分光、分析、NMR、メスバウアー

#### 第3部 研究部 一般研究

#### 金属・合金

1.	高圧ねじり加工を用いたナノ組織制御による Co-Cr-Mo 合金の力学的特性の改善	
	堀田 善治	48
2.	ラスマルテンサイトの組織形成のメカニズム	
	森戸 茂一 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	50

3.	X 線回折法による鉄鋼材料の弾塑性ひずみ場解析	
	今福 宗行	52
4.	磁歪式トルクセンサデバイスの小型化に向けた応答性の改善	
	島田 宗勝 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	53
5.	Zr-Nb 合金の水素吸収と水素脆化	
	渥美 寿雄・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	54
6.	Cu-Ni 合金中の Fe 及び Co 磁性微粒子の形成機構と物性評価	
	竹田 真帆人	55
7.	非晶質金属合金の熱的挙動および局所構造変化に関する研究	
	堀 史説	56
8.	鋼の動的相変態に伴う微細組織形成機構の解明	
	辻 伸泰 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	58
9.	Mo-Si-B 合金と炭化物の in-situ 複合化による新たな超高温材料の展開	
	吉見 享祐 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	59

## 半導体

10.	Zn0 基板を用いた窒化物半導体光導波路の作製	
	藤岡 洋・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	61
11.	局所ドーピング構造半導体による量子相関光子生成に関する研究	
	矢口 裕之	62
12.	昇華法を用いた結晶成長における多形制御	
	柿本 浩一	63
13.	疑似金属基板を用いた集積化 GaN 系面発光素子製作のための基本検討	
	本田 徹 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	64
14.	シリサイド半導体による Si 系薄膜結晶太陽電池	
	末益 崇 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	65
15.	次世代太陽電池に向けた高品質窒化物半導体薄膜の選択成長	
	三宅 秀人	66
16.	高圧下における窒化インジウムの結晶成長機構の解明	
	寒川 義裕	67
17.	Si <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> /Si ヘテロ構造の形成における格子間炭素組成の低減による高正孔移動度化	
	有元 圭介	68
18.	タンデムセル太陽電池に向けた In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N 薄膜の結晶成長と電気的特性評価	
	本田	70

## セラミックス

19.	遷移金属酸化物系熱電変換材料の探索と高温熱伝導率測定	
	藤代 博之・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	71
20.	錯体水素化物における磁性と水素貯蔵機能の関係	
	富安 啓輔	73

## 超伝導材料

21.	SQUID 顕微鏡を用いた超伝導磁束量子の直接観察	
	岡安 悟	74
22.	三層構造ビスマス系高温超伝導体の大型単結晶育成法の研究	
	渡辺 孝夫	76
23.	低ホール濃度組成 Bi2201 における反強磁性磁気秩序状態の研究	
	飯久保 智 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	78
24.	超伝導ナノ構造の転移温度上昇と磁束構造	
	加藤 勝	80

## 磁性、磁性材料

25.	L1 <sub>0</sub> FePt-FeCoおよびL2 <sub>0</sub> FeCoに着目した高エネルギー積をもつ革新的磁石に関する	3
	基礎研究	
	石尾 俊二	81
26.	有機半導体へのスピン注入とスピン伝導	
	小野 新平 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	83
27.	イットリウム鉄ガーネット積層膜における電子伝導特性の温度依存性	
	神田 哲典	84
28.	蛍光 X 線ホログラフィーによる強磁性半導体 ZnSnAs2:Mn薄膜の研究	
	内富 直隆	85
29.	フラストレーション磁性体の強磁場中磁気相関のモデル構築	
	坂井 徹	87
30.	窒化鉄薄膜を有する面内スピンバルブ素子の作製とスピン輸送特性に関する研究	
	磯上 慎二	88
31.	強磁性超伝導体の単結晶育成	
	佐藤 憲昭	89

32.	高スピンクラスターの強磁場物性	
	佐藤 治	90
33.	価数揺動自由度を有する Ru スピンダイマー系のNMR	
	後藤 貴行	91
34.	強磁性体 MnBi の合成と分解過程のその場観測	
	小山 佳一 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	93
35.	フラストレートした低次元量子スピン系の磁気励起に関する理論研究	
	森 道康 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	94
36.	ウラン化合物における量子相転移の研究	
	本山 岳 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	96
37.	Co-Fe 合金モルフォトロピック相境界近傍で発現する大磁歪の検証と高出力化	
	久保田 健 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	97
38.	ホイスラー合金におけるハーフメタル物質の探索	
	重田 出 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	99
39.	スピンギャップ有機磁性体の磁気励起に関する研究	
	細越 裕子	101
40.	強相関アクチノイド化合物の熱物性	
	芳賀 芳範	102
41.	多重双安定性化合物における電子状態の外場制御	
10		103
42.	大きな異常ネルンスト効果を示すナノコンホシット材料の創製	
4.0		105
43.	急伶疑固法により作製された非希土類糸 Fe 基磁金合金の磁気特性と振動発電効果	2
		106
44.	マルナノエロイック物質 $Mm_2 U_5 $ のエレクトロマクノン励起の採案	107
		107

## 複合材料

45.	再使用型宇宙往還機の耐熱材料の酸化現象に関する研究
	八田 博志
46.	異種の微量元素を介在した Belite (β-C₂S)結晶の安定性とフォノン特性
	桜田 良治・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 110
47.	ナトリウムイオン導電性セラミックス・ハイブリッド型ポリマー電解質と全固体電池の
	製作
	中山 将伸 ・・・・・ 112

48. チタンの骨適合化を目的とした元素添加生体吸収性リン酸カルシウムコーティング膜からのイオン徐放

成島	尚之	•	•••	•••	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	1	1	4	ŀ
----	----	---	-----	-----	---	---	-----	---	---	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

#### 生体材料

49.	様々な水溶液プロセスで作製した酸化膜の TNTZ 合金への密着強度試験	
	松下 伸広	115
50.	生体材料用 TNTZ 合金表面の超親水化と高骨伝導化	
	黒田 健介 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	116
51.	β型Ti合金の相安定性が及ぼす摩擦摩耗挙動への影響	
	三浦 永理	118
52.	βチタン合金の結晶粒微細化および集合組織制御による特性改善	
	村山 洋之介・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	119
53.	表面近接配置有機分子の発光機構に及ぼす周囲電磁場環境探索	
	根城 均 ・・・・・	120
54.	Ti-Cr 合金のおける Cr 添加量と細胞適合性の関係	
	大津 直史	122

## 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

55.	凝固定常状態における固相および液相の構造相関
	水野 章敏 ・・・・・ 124
56.	アモルファス炭酸カルシウムの構造と圧力誘起結晶化の機構解明
	鍵 裕之
57.	新奇な Pd 基金属ガラスのガラス転移挙動
	山本 篤史郎
58.	Zr基バルク金属ガラスのせん断応力下 における静的破壊および疲労破壊の挙動と機構
	の解明

藤田	和孝			•••		•••			•••	•••		•••	••	•••	•••		• •	•••	••	128
----	----	--	--	-----	--	-----	--	--	-----	-----	--	-----	----	-----	-----	--	-----	-----	----	-----

#### 薄膜、超微粒子

59.	スピンポンピングの分子スピントロニクス材料への応用	
	境 誠司 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	129

60.	サブナノクラスターを基盤とした新物質創製を目指す実験と大規模計算の協同	
	市橋 正彦	130
61.	粒界修飾によるペロブスカイト型誘電体薄膜の絶縁性改善	
	内田 寛 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	131
62.	高エネルギー反応場による強誘電体キャパシタ用新規材料の開発	
	齊藤 丈靖·····	132

## 精製、溶解、凝固、接合、相図

63.	低温で融解する錯体水素化物混合物の水素吸蔵・放出特性に関する研究	
	竹下 博之	133

## 結晶成長、欠陥

64.	荷電コロイド粒子の電気泳動を用いた溶液成長結晶化モデル系の構築	
	山中 淳平 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	135
65.	1 ミクロン帯発光量子ドットの作製と構造評価	
	尾崎 信彦・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	136
66.	Sb ドープした SiGe 混晶中転位欠陥の運動に関する研究	
	山下 善文 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	138
67.	機能性酸化物単結晶中の転位、析出物等の欠陥評価・解析	
	太子 敏則	139
68.	新規作製法によるシンチレータ単結晶の育成と結晶評価	
	綿打 敏司 •••••	140
69.	フッ化物結晶を使ったデバイス応用の研究	
	猿倉 信彦 ・・・・・	142
70.	シリコン結晶中結晶粒界におけるキャリア物性の総合的理解	
	福山 敦彦 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	143
71.	浮遊キャスト成長法による高品質 Si 多結晶インゴットの結晶成長技術の開発	
	宇佐美 徳隆 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	145

## 表面、界面

72.	単結晶表面におけるステップ自由エネルギーと線張力	
	鈴木 孝臣	147

73. グラフェン金属ヘテロ界面の局所電子状態の解明

	斉木 幸一朗	148
74.	金属原子層の電気伝導特性	
	藤川 安仁	150

## 結晶構造(X線、電子線回折)

75.	超重力下でアニールした TiO2 アナターゼ単結晶の構造	
	吉朝 朗 •••••	152
76.	Na <sub>3</sub> M <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> F <sub>12</sub> (M = A1, Fe, Ga) ガーネット型フッ化物の構造不規則性と陽イオン間	引相互
	作用	
	中塚 晃彦 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	153
77.	火星隕石中衝撃斜長石ガラスの構造解析	
	三河内 岳 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	154
78.	光学メディア物質 GeSbTe 結晶の 3 次元原子イメージ	
	細川 伸也 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	155
79.	ホスト・ゲスト系規則性多孔質材料の作製と構造解析	
	阪本 康弘	157
80.	低対称化した鉱物結晶に観察される秩序-無秩序構造に関する研究	
	栗林 貴弘 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	158

## 電気的、光学的性質

81.	磁気強誘電体 NdCrTiO $_5$ の電気磁気効果	
	寺崎 一郎 ••••••	159
82.	カーボンナノ構造の電顕内通電加熱による構造変化その場観察	
	河野 日出夫	160
83.	窒化物半導体の光学的並びに電気的特性評価	
	岡本 浩 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	161

## 電気化学的性質、腐食、触媒

84.	陽極酸化/液相析出複合プロセスを用いるアルミニウム電解コンデンサ用高誘電体皮膜
	の形成

#### 低温

85. 有機伝導体 β'-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(ICl<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(AuCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub>における磁性と誘電特性
 米山 直樹 ······ 165

#### 超高温、プラズマ

#### 照射、原子力(材料)

87.	高速炉被覆管材料と核分裂生成物核種の化学的腐食相互作用研究
	福元 謙一 168
88.	LHD プラズマ対向材料に捕捉された水素粒子の定量評価による燃料粒子バランス解析
	時谷 政行
89.	ナノ構造化による耐照射性材料の開発
	石丸 学
90.	低放射化高 Cr バナジウム合金の高温強度
	長坂 琢也
91.	核融合炉材料の高エネルギー粒子線照射下微細組織発達
	長谷川 晃

## 照射、原子力(アクチノイド)

92.	f 金属錯体における特異な磁気異方性の詳細の解明	
	梶原 孝志 ・・・・・	175
93.	<sup>225</sup> Ac や <sup>213</sup> Bi のα線を利用した悪性黒色腫治療の検討	
	鷲山 幸信 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	176

## 分光、分析、NMR、メスバウアー

94.	低放射化フェライ	ト鋼における酸化膜が水素保持特性に及ぼす影響	
		芦川 直子	177

 95. 表面・バルク励起による Ce:LiCaAlF。結晶の時間分解発光分光

 北浦 守 ······ 178

## 中性子、電子、イオン、X線散乱

96.	ナトリウム-アルミニウム系錯体水素化物の高強度中性子全散乱測定による構造解	豣
	池田 一貴	179
97.	高性能 Ge モノクロメーター結晶の開発	
	金子 耕士	180
98.	電子ネマチック揺らぎによる光散乱理論	
	山瀬 博之・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	181
99.	金属水素化物の超高分解能軟 X 線発光分光	
	関場 大一郎	182

## 計算材料科学

100.	紫外・真空紫外透明ガラス材料の開発	
	清水 俊彦	183
101.	全電子混合基底第一原理プログラム TOMBO の開発と応用	
	大野 かおる・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	184
102.	電子構造計算とマルチスケール・シミュレーションによる物性研究	
	嶋村 修二	186

## 第4部 研究部 若手萌芽研究

## 金属・合金

1.	新規開発シンチレータの高感度な中性子検出器への応用	
	高橋 弘充	187
2.	チタン中における希土類酸化物の溶解/析出挙動	
	上田 恭介	188

#### 半導体

3.	ガラス上における高品質 Ge 層の化学気相成長	
	都甲 薫	189

#### セラミックス

4.	強誘電体薄膜に対する電極からの応力印加効果に関する研究	
	坂元 尚紀	190

#### 超伝導材料

5.	水素ドープによる新規高温超伝導物質の創成	
	堀金 和正	191

#### 生体材料

 6. 電気化学的表面処理による TNTZ 合金の硬組織適合性の向上

 堤 祐介 ······ 193

## 電気的、光学的性質

7.	無機層状化合物の励起子発光によるシンチレータ材料の探索	
	荻野 拓・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	194

### 照射、原子力(材料)

8.	原子炉圧力容器材中の銅富裕析出物形成に対する金属組織影響	
	村上 健太	196

## 照射、原子力(アクチノイド)

9.	フタロシアニン型配位子を用いた新規アクチノイド錯体の合成と性質	
	福田 貴光·····	197

## 計算材料科学

10.	熱間加工された炭素鋼におけるフェライ	ト変態挙動のフェーズフィールドモデリング
	と実験検証	

## 第5部 研究発表リスト

1.	平成25年度研究部共同研究分野別研究発表一覧	200
2.	発表論文······	201
3.	国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表・・・・・・・・・・・・・・	210

# 第 1 部

# 研究部 重点研究

4f-2p ヘテロスピン結合性制御による新規単分子磁石の開発

研究代表者名 電通大先進理工•石田尚行

研究分担者名 東北大学金属材料研究所・野尻浩之、吉居俊輔、Michael L. Baker 東大院総合文化・岡澤 厚 電通大先進理工・井田由美、金友拓哉、餅田直剛、中村健志

1. はじめに

我々はこれまでに希土類 Ln (4f) イオンと遷移金属 M (3d) イオンを含む物質を合成し、単分子磁石 (SMM) としての性能評価を進め、その交換相互作用とエネルギー準位を高周波 (HF-)EPR と磁化測 定により評価してきた。SMM は磁気的に孤立した系であるため、分子に内在する交換相互作用を調査 するのにうってつけの題材である。この交換相互作用の定量に HF-EPR が有効であることを示してきた ことは、我々の研究の独創的な点である。

スピン源として重要なものの一つに 2p スピンを持つ有機フリーラジカルと呼ばれる化学種がある。 ラジカルは本来反応中間体として不安定であり単離できないと考えられがちであるが、立体保護効果な どの条件が整えば安定化され、磁性材料としての応用も可能となる。酸素原子上にスピン中心を持つニ トロキシド(アミノキシルとも呼ばれる)ラジカル類は、その酸素原子が金属イオンへの配位能力も同 時に有する。したがって、そのような錯化合物は、4f-2p あるいは 3d-2p ヘテロスピン系の研究題材と なる。特に、4f-2p 系は研究例が少なく、物質系自体の新規性が高いことに加えて、その中に働く 4f-2p 交換相互作用を評価することは全く前例のない研究となる。

本研究の目的であるが、まず、4f-3d で培った我々の手法が、4f-2p 系を含めて一般的に適用可能であ るかどうかを確認する。次に、系統的研究を進めて、4f-2p 系における 4f イオン依存性などを調査する。 最後に、4f-3d 交換相互作用が SMM の性能にどのような影響を与えるか、その性能向上のために処方 箋を与え、実際に新規 SMM を合成開発する。実際には、強い交換相互作用を持つ系を探索しつつ、同 時にその物質の SMM 性能を調べた。本研究においては、貴研究所の HF-EPR とパルス磁化測定装置の 利用が必須である。また、必要に応じて中性子散乱実験なども実施した。

#### 2. 研究経過と研究成果

2p スピン源の有機ラジカルとして以下の数種類を検討した。

(1) tert-ブチル 2-ピリジルニトロキシド(2pyNO)を用いた系

2pyNO は当研究グループのオリジナルである。このラジカルは室温、空気下で単離することがかな り難しいが、金属錯形成させることにより安定化し、室温空気下で取り扱えるようになる。金属イオン の原料としては hfac 塩を用いて錯形成し、一般式 [Ln(hfac)<sub>3</sub>(2pyNO)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] で表される物質群が得ら れた(Ln-2pyNOと略記)。hfac は hexafluoroacetylacetonate を指し、配位数を限定させるキャップとし ての役割と、金属のルイス酸性(配位を受ける能力)を向上させる目的で使われる。Ln 依存性の調査 を研究目標に掲げているので、結晶構造解析は重要である。つまり、磁気カップリングに差異が見られ た場合、結晶同形であるゆえ、理由を Ln イオンへ帰属できる。本研究課題におけるほとんどすべての 試料の同定は、構造と化学組成を含めて、単結晶 X 線結晶構造解析から行われている。

この系は昨年より継続して検討を進め,(1) Gd-2pyNO においては、現在ニトロキシド-希土類の錯体においては最大の磁気カップリング定数を持つこと [論文リスト(2)]、(2) Tb-2pyNO においては、 新規な SMM であること [論文リスト(3)] などを報告することができた。

図1. (左) Ln-2pyNO と(右) Ln-6bpyNO の構造式。ラジカル酸素原子による直接の 配位結合がある。



(2) tert-ブチル 2,2'-ビピリジル-6-イルニトロキシド(6bpyNO)を用いた系

先の課題(1)で得られた知見に基づき、本課題では、有機ラジカルの分子内平面性を高めることで、 より強い交換相互作用が得られることを作業仮説においた。2,2'-ビピリジンを母骨格とした 6bpyNO (図 1) も我々のグループのオリジナル分子である。これを用いて、[Ln(hfac)<sub>3</sub>(6bpyNO)] (Ln = Gd, Tb, Dy, Y; Ln-6bpyNO と略記) を合成した。結晶構造解析より、二面角  $\angle$  Ln-O-N-C<sub>a</sub>) が-16.6(7)°であった。 Gd-2pyNO の二面角  $\phi$  は 19.5(8)°であったことから、Gd とラジカル間の共平面性を高めることに成功 した。キレートの構築により Ln-O 距離も短縮した (Gd-2pyNO の 2.464(4) Å に対して、Gd-6bpyNO の 2.376(5) Å)。なお、距離は主として相互作用の大きさに影響を与えるが、符号を規定するのは角度等の 構造パラメーターであると考えられる。

磁化率測定より、Gd-6bpyNOはGd-ニトロキシドにおける交換相互作用の記録を塗り替えた (2*Jlk*<sub>B</sub> = -15.9(2) K, 図 2 左)。Tb-6bpyNO と Dy-6bpyNO について SMM 性能の評価を行った。Tb-6bpyNO は、外部磁場 2000 Oe において、交流磁化率の周波数依存性が確認できた。Arrhenius プロットより、エネルギー障壁  $E_A = 6.6(5) - 8.8(7)$  K,緩和時間 $\tau_0 = 1.6(2) - 4.2(3) \times 10^6$  s と求められた。また、パルス磁化測定より、0.5 K で明瞭な磁気ヒステリシスループを描いた。これらのことより、Tb-6bpyNO は SMM であるということがわかった。一方で、Dy-6bpyNO は SMM 挙動を観測することができなかった。この結果は、Tb-2pyNO と Dy-2pyNO の関係に類似している。



図2.(左)Gd-6bpyNOの磁化率の温度変化。(中)Tb-6bpyNOと(右)Dy-6bpyNOのパルス磁化。磁化のジャンプを鋭敏に検出するために、微分した磁化曲線を添えてある。

本系の物質群について、HF-EPR も測定した。Tb-6bpyNO でも Dy-6bpyNO でも、g 値が 10 を越える ようなシグナルが認められ、これは希土類イオンのスピンに帰属される。一方、g =2 周辺のシグナル には、有効な強度になるものが見いだされなかった。詳細は検討中であるが、EPR の選択則において は、全スピン量子数の変化を伴う遷移は本来禁制であるので、測定されなくても不思議はない。4f-3d の 交換相互作用パラメーターを系統的に測定し解析した手法の適用の拡張は、本 4f-2p 系物質群において は見送られたが、Ln-2pyNO のような単純な二中心系は解析方法の適用モデルとして本来重要である。

(3) テトラメチルイソインドリン-2-オキシル (TMIO) を用いた系

本課題では、相互作用を高めるためのもう一つの方法を推進した。有機ラジカルの配位原子上のスピン密度を高めることにより、より強い交換相互作用が得られると考えた。本ラジカル TMIO (図3) は、脂肪族つまり非共役の局在スピンニトロキシドラジカルであるため、2pyNO や 6bpyNO といった芳香族ニトロキシドと比べて、酸素原子上のスピン密度は高い。これは EPR において窒素原子上の超微細結合定数から予想することができる。また、昨年度の先行研究に市販の TEMPO ラジカルを用いたので、ここからの改善を検討した。すなわち、ニトロキシドを含む脂肪族環構造が六員環より五員環である方が、ニトロキシド周辺に配置されているテトラメチル基による立体障害が軽減される(図3左)。希土類イオンへの配位結合距離を短縮することができれば、交換相互作用を高める要因になる。ただし、TMIO は文献既知であるが市販ではないので、本学において合成したものを用いた。



図3. (左) 課題(3) のコンセプト説明図、 (右) Gd(TMIO)<sub>2</sub> の結晶構造。FとHを略。



無水フタル酸から 5 段階で TMIO を合成し、ついで、Ln(hfac)<sub>3</sub> との錯化により、Ln(TMIO)<sub>2</sub> (Ln = Gd, Tb, Dy, Y) を合成した。金属ラジカル比は 1/2 であった。これらの錯体結晶について X 線結晶構造解 析を行ったところ (図 3 右)、予想に反し Ln-ラジカル間の結合長は TEMPO 錯体とほとんど変わりが なかった。2 つのラジカルが非対称な TEMPO 錯体に対し TMIO 錯体は 2 つのラジカルが 2 回軸対称 の関係にあり、また N-O-Ln のなす角が TEMPO 錯体よりも大きいなど結晶構造と対称性に変化が見 られた。さらに Gd(TMIO)<sub>2</sub> について磁化率測定を行い解析したところ 2*J*<sub>Gd-Rd</sub>/*k*<sub>B</sub>=-14.4(2) K、 2*J*<sub>Rd-Rd</sub>/*k*<sub>B</sub>=-39.4(6) K もの非常に強い相互作用が確認された。*J*<sub>Gd-Rd</sub>については先の課題(2)で得られ た値と並ぶ大きさである。

Tb(TMIO)<sub>2</sub>について交流磁化率測定を行ったところ図4左のような結果となり、1000 Oe で僅かながら周波数依存が確認された。Dy(TMIO)<sub>2</sub>について交流磁化率測定を行ったところ図4右のような結果となり、1000 Oe でかなり明瞭な周波数依存が確認された。

SQUID 磁化測定における Tb(TMIO)<sub>2</sub> と Dy(TMIO)<sub>2</sub>の飽和磁化は 7.8 と 7.7  $N_{A\mu B}$ であった。これ は Ln とラジカルとの間に反強磁性的カップリングが働いていることを意味する。パルス磁化測定(図 5)においては、Tb(TMIO)<sub>2</sub> は磁化のステップを観測することができなかったが、Dy(TMIO)<sub>2</sub> は Tb(TMIO)<sub>2</sub> と比べると明瞭なジャンプが確認された。これは交流磁化率の測定結果と矛盾しない。

このようにして TMIO ラジカルを用いて SMM が得られた。この成果のうち、Ln 依存性は TEMPO ラジカルを用いた場合と似ている。すなわち、Tb(TMIO)2 も Tb(TEMPO)2 も SMM 挙動は示さなかったが、Dy(TMIO)2 と Dy(TEMPO)2 は SMM 挙動を見せた。さらに、M/L=1/1 となる 2pyNO と 6bpyNO の Ln 錯体の示した傾向とは完全に逆であり、Tb-2pyNO と Tb-6bpyNO は SMM だが、Dy-2pyNO と Dy-6bpyNO はそうでなかった。

Ln(TMIO)<sub>2</sub>系の物質群について、HF-EPR も測定した。*g*=2 周辺のシグナルには、有効な強度になる ものが見いだされなかった。詳細は検討中であるが、前項に記載のように EPR の選択則にかかわる制 約と考えられる。



図4.(左)Tb(TMIO)2と(右)Dy(TMIO)2の交流磁化率の周波数と温度の依存性。



図 5. (左) Tb(TMIO)<sub>2</sub> と(右) Dy(TMIO)<sub>2</sub> のパルス磁化。磁化のジャンプを鋭敏に検出するために、 微分した磁化曲線を添えてある。

(4) ニッケル(II)の三核錯体

希土類とは異なるスピン源の開発は、磁性材料開発のコストダウンにとって重要である。

我々はこれまでに、με-O、με-O架橋をもつニッケル(II)三核錯体の構造と磁性について研究してきた。 この化合物群は、交流磁化率測定では外部磁場 1000 Oeの条件で磁気緩和の周波数依存と温度依存を 示した。また、0.5 Kのパルス磁化測定ではヒステリシスが観測され、単分子磁石として振る舞うこと を明らかにした[論文リスト(1)]。今回、架橋基や分子の対称性の異なる、με-O、με-Cl架橋をもつ新 規錯体[Ni<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-OMe)(µ<sub>3</sub>-OH)(tmen)<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>]・CH<sub>3</sub>OH・0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(**1**)を合成して、その SMM 性能 等の磁性を調査した(tmen = *N*,*N*,*N*,*N*・テトラメチルエチレンジアミン)。

これまでの物質群と異なる点は、分子の配置と分子間接触の有無である。前回より小さい配位子と、前回よりかさ高いカウンターアニオンを用いたことにより、Ni<sub>3</sub> 三核錯イオンの低次元配列が達成されたことがわかった。図6左のようにファンデルワールス接触距離と非常に近い距離をもつ Cl---Cl の相互作用により、対角 a+c方向に一次元鎖を形成している。1 は SQUID 測定から分子内では Ni イオンが強磁性的にカップリングして、基底 S=3となることがわかった。しかし $\chi T vs T$  プロットは低温領域で大きく $\chi T$  値を低下させるので、分子間反強磁性的相互作用の存在が示唆される。パルス磁化曲線においては、1.2 T に顕著な磁化のジャンプが見られ、その変化においては緩和が付随している。



図6.(左)化合物1の結晶構造。アニオン、溶媒、水素原子を略した。(右)1のパルス磁化測定。

この解釈であるが、S=3化学種の配列が基底反強磁性鎖を形成し、1.2 Tを超えた強磁場下では強磁 性鎖に転ずるというモデルを提案できる。結晶構造においては、運よくこの $Ni_3$ 錯イオンはその三角平 面を結晶学的 ac 面内にほぼ平行に揃えているために、単結晶磁化測定から直ちに磁化容易方向を分子 にあてはめることができる。測定によれば、b軸が磁化容易軸、ac 面が磁化困難面であった。交流磁化 率測定によれば、わずかではあるが磁気緩和の緩やかな温度変化を示した。一軸異方性の存在と合わせ て考えると、磁化反転のバリアーは低いものの、各 $Ni_3$ 錯体は SMM であると考えられる。従って、1 は、SMM が反強磁性的に一次元配列したものであり、磁場によって強磁性的配列へとスイッチする物 質であると考えられる。

3. まとめ

以上のように、有機ラジカルと希土類からなる新規単分子磁石の開発については、Tb-6bpyNO、 Dy(TMIO)<sub>2</sub>などを見いだすことができた。2pスピンからなる磁性材料は、その開発例自体に研究例が 少なく、このような組み合わせの中から次々と新規な SMM が開発できることを明らかにした。また、 4f-2p SMM 中で働く交換相互作用の測定はほとんど行われていない研究分野であり、その比較的強い分 子内磁気的相互作用の解明のために、HF-EPR 測定を適用した。詳細については現在検討中である。

本研究テーマと平行して、ニッケル(II)の三核錯体の研究も継続した。弱い分子間の反強磁性的相互 作用の働く系の研究と、新材料の開発を前進させることができた。

本研究費は、貴所野尻研究室内にあるパルス磁化測定装置および HF-EPR 測定装置の実験の出張費 用として、また一部は化学薬品の購入にも充てられ、本課題推進のために有効に利用された。ここに謝 意を表する。

発表論文

- 1) "A New Family of Trinuclear Nickel(II) Complexes as Single-Molecule Magnets", R. Biswas, Y. Ida, M. L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, and A. Ghosh, *Chem. Eur. J.*, **19**, 3943-3953 (2013).
- "Magnetic Study on Radical-Gadolinium(III) Complexes. Relationship between the Exchange Coupling and Coordination Structure," T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, and H. Nojiri, *Polyhedron*, 66, 183-187 (2013).
- "Single-molecule magnet [Tb(hfac)<sub>3</sub>(2pyNO)] (2pyNO = *t*-butyl 2-pyridyl nitroxide) with a relatively high barrier of magnetization reversal," R. Murakami, T. Ishida, S. Yoshii, and H. Nojiri, *Dalton Trans.*, 42, 13968-13973 (2013).
- 4) "Exchange Couplings and Its Chemical Trend Studied by High-Frequency EPR on Heterometallic [Ln<sub>2</sub>Ni] Complexes," A. Okazawa, T. Shimada, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **52**, 13351-13355 (2013).

#### 研究課題名

課題番号(13K0025)・継続・重点 液体構造の不均質性を利用した応力誘起ナノ結晶合金の作製

> 研究代表者名 兵庫県立大学大学院工学研究科・山崎 徹

研究分担者名 宇部工業高等専門学校・藤田和孝 物質・材料研究機構・土谷浩一 東北大学金属材料研究所・横山嘉彦,加藤秀実

1. はじめに

ナノ結晶合金や金属ガラスは優れた機械的特性を有する極めて均質な材料であり、次世代の金属系ナノ・ マイクロマテリアルとして注目されている。これら材料は高硬質材料であり、一般に、塑性変形中のさら なる加工硬化は生じない。このため、これら材料は引張変形中には Shear Band と呼ばれる局所的な塑性変 形を生じて、脆性的に破壊する。

一方、本申請者らは、これまでに電解析出法を利用して結晶粒径が約6nmのNi-W合金薄膜を作製し引 張試験を実施したところ、加工硬化を伴った最大数%程度の塑性伸びが観察され、破断面近傍で局所的な 結晶粒成長を伴うさらなる硬化が生じていた。この硬化の原因として、結晶粒径が約20nm以下の領域で 観察される逆ホールペッチ則に従って、さらなる変形誘起の硬質化が生じたものと考えられた。以上のと こから、高硬質のナノ結晶合金に加工硬化性能を付与するためには、結晶粒径が20nm以下の超微細ナノ 結晶組織を形成させることが必要であると考えられた。

このような超微細ナノ結晶組織を有するバルク状合金の新しい作製方法として、過冷却液体構造に不均 質性を付与した金属ガラスを作製し、これに応力誘起の超微細ナノ準結晶相を均一に分散析出させる方法 を試みた。昨年度までの実験結果において、Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Au<sub>3</sub> 金属ガラスに、予め、(Tg-50K)-90min の熱 処理を施し、これに 50%の圧延処理を行うと、Shear Bands に沿って粒径が 10nm 以下の準結晶相が多数析 出すること、さらには、これら金属ガラスに大量に塑性ひずみを導入する手法として強ひずみ加工 (High Pressure Torsion, HPT)法を用いて巨大ひずみを導入したところ、試料全体に粒径が 10nm 以下の準結晶相が 析出した。このような超微細粒組織は熱処理のみでは得られないものである。本研究では、準結晶相の析 出が容易な各種の合金組成を有する金属ガラス合金を作製し、熱処理と強ひずみ加工を組み合わせたナノ 結晶化について検討した。

#### 2. 研究経過

高硬質材料であるナノ結晶材料や金属ガラスに延性を付与するためには、従来から、金属ガラス中にデ ンドライド状の延性のある金属析出相等をマイクロスケールで析出させ、高強度と高延性を同時に発現さ せる方法が数多く試みられており、Prof. E. Ma や Prof. D. H. Kim らを先駆者として知られている<sup>14)</sup>。 し かしながら、これら従来の手法では母相の劣化を招き、引張条件下での脆性的挙動の防止には至っていな い。また、マイクロオーダの材料の不均質性が生ずることから、マイクロマテリアルとしての利用には不 向きとなる。さらに、従来からのマイクロマテリアルは主として Si のみが実用材料として利用されている が、本質的に脆く、延性のある金属材料の開発が望まれている。

本申請者らは、電解析出法を用いた高強度 Ni-W 系ナノ結晶合金を開発し<sup>5-9</sup>、Ni 含有量を増加させてい くと、4000 MPa に迫る超高引張強度を示しつつ、加工硬化を伴う塑性変形の発現を見出している。一方、 高強度の金属ガラスについても、引張試験条件下では塑性変形を殆ど示さないが、横山、山崎らにより、 Zr 基金属ガラスの合金組成を亜共晶組成側にシフトさせると、構造緩和中の脆化が大きく抑制されること、 また、藤田、横山らにより、引張条件下での塑性変形の発現も観察されている<sup>10</sup>。また、Saida らは Pd や Pt を含む Zr 基金属ガラスにおいて、引張変形中に形成される Shear Band 内に塑性変形誘起のナノ結晶粒 子のの析出が生じ、引張変形時の塑性伸びの発現に寄与することも報告されている<sup>11-16</sup>。

一方、著者らは、Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Au<sub>3</sub> 金属ガラスに、予め(Tg-50K)-90min の熱処理を施し、これに 50%の 圧延処理を行うと、Shear Bands に沿って粒径が 10 nm 以下の準結晶相が多数析出し、圧縮変形能の大きな 改善が認められた。このような超微細ナノ準結晶相の析出は熱処理後の圧延処理により初めて観察された。 このことから、HPT 等の強加工法を用いることにより、バルク状の金属ガラスにおいても電解析出法で作 製した Ni-W 合金と類似のアモルファス相+ナノ結晶相の複合組織を形成できると推定された。

本研究では、微細なナノ結晶相を大量に析出分散させる目的で、微量の Au を添加した Zr-Cu-Al-Ni 系金 属ガラスに HPT 加工を施し、それら構造と機械的特性についてしらべた。供試材としては Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> および Zr<sub>65+x</sub>Cu<sub>17-x</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Au<sub>3</sub> ( $x=0\sim5$  at. %)金属ガラスを用いた。母合金をアーク溶解により溶解し、10 mm × 40 mmL の形状に鋳造した。as-cast 材および、( $T_g$ -50) K で 5.4 ks の予備熱処理材(以下、annealed 材と呼 ぶ)について HPT 加工を施した。HPT 加工は、試料形状 10 mm× 0.85 mmL, 圧力 5 GPa, 回転速度 1 rpm, N(回転数)=0, 0.5, 1, 10, 50 の条件で行った。X 線回折測定は Cu-Ka 線を用い、管電圧 45 kV, 管電流 200 mA で行った。熱分析は Perkin Elmer 社製 DSC8500 を用い加熱速度 40 K/min で行った。ビッカース硬度測 定は荷重 200~1000 g, 保持時間 15 s で行った。

#### 3. 研究成果

**Fig. 1**に as-cast Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> および as-cast Zr<sub>65+x</sub>Cu<sub>17-x</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Au<sub>3</sub> ( $x = 0 \sim 5$  at. %)金属ガラスの、X 線回 折測定結果および DSC 測定結果を示す。いずれの試料においてもアモルファス合金に特徴的にみられるブ ロードな X 線回折図形が観察される。一方、DSC 測定結果を見ると、Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> 合金においては、明 瞭な吸熱反応を伴ったガラス転移を示し、その後、広い過冷却液体領域を示した後、平衡相である *bct*-Zr<sub>2</sub>Cu の析出による発熱ピークが認められた。一方、Au 添加により、平衡相の析出前に、準結晶相の析出が観察 されるようになった。

**Fig. 2**に、HPT 加工を施した Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Au<sub>3</sub> 金属ガラスの as-cast 材および annealed 材の X 回折図形 を示す. as-cast 材および annealed 材の加工前はアモルファス単相であったが、N=0~50 回転の加工後においても、一部に Zr<sub>2</sub>Ni 相の析出が観察された。しかしながら、全体的には、ほぼアモルファス状のブロード な X 線回折パターンが観察された. このような傾向は、as-cast 材および annealed 材ともに同様であり、顕著な差異は認められなかった。







**Fig. 2** X-ray diffraction patterns of HPT deformed specimens of as-cast and annealed Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Au<sub>3</sub> bulk glassy alloys.

Fig. 3 に HPT 加工を施した as-cast 材および DSC 測定結果を示す。HPT 加工した DSC 試料は、ディスク 形状の試料の、中心から 4 mm の位置から約 10 mg を切り出した。図から明らかなように、HPT 加工の前 後において、ガラス転移温度 T<sub>g</sub>のわずかな低温度側への移動を除いて顕著な変化は認められないが、図中 の塗りつぶした範囲に示すように、T<sub>g</sub> 温度以下の構造緩和による発熱量に変化が見られた。構造緩和中の 発熱量は T<sub>g</sub> 温度まで DSC 中で試料を加熱した後、一旦、室温まで冷却し、再び過熱した時の発熱量の差 から求めた。

Fig. 4 に、HPT 加工した as-cast および annealed の Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Au<sub>3</sub> 試料の、構造緩和による発熱量を、 400~650 K の温度範囲で積分した値 ( $\Delta H$ )と、HPT 回転数 N との関係を示す。ここでは、それら $\Delta H$ の変 化に対応する試料のビッカース硬度の変化測定の結果も示した。As-cast 材では、N=0.5 の時、 $\Delta H$ は極大値 の $\Delta H = 23 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ を示したのち、N=1 で極小値の $\Delta H = 18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ を示した。一方、annealed 材では、N=0.5 の時、 同様に、 $\Delta H$ は極大値の $\Delta H = 18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ を示したが、その後の極小値の出現は大幅に遅れ、N=10 の時 $\Delta H = 12$ J $\cdot \text{g}^{-1}$ を示した。これらの $\Delta H$ の N による変化は、ビッカース硬度の変化とよく一致しており、 $\Delta H$ が極小値 となる条件で、硬度は極大値を示している。



**Fig. 3** DSC profiles of HPT deformed specimens of as-cast and annealed  $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}Au_3$  bulk glassy alloys. The shadow areas of the DSC profiles in the temperature range of 400-650 K denote structural relaxation enthalpy induced by HPT evaluated from the difference between first and second DSC heating runs.



**Fig. 4** Integral values of structural relaxation enthalpy,  $\Delta H$ , and Vickers microhardness of the HPT-deformed specimens of as-cast and annealed  $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}Au_3$  bulk glassy alloys. Sample appearances before and after the HPT deformation were also shown in this figure.



Fig. 5 HR-TEM micrographs of annealed  $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}Au_3$  bulk glassy alloys before and after the HPT deformation. Samples were annealed at (Tg-50) K for 90 min. (a) As-cast, (b) After HPT with N=10, (c) After HPT with N=50.

Fig.5 に annealed Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Au<sub>3</sub> 金属ガラス合金の HPT 処理前後の組織変化を、高分解能透過電子顕 微鏡を用いて観察した結果を示す。HPT 加工前では、アモルファス構造が観察されたが、Fig.5 に示すよう に、N=10 回転材では、アモルファス母相の中に結晶粒径が 5~10 nm 程度の超微細なナノ結晶粒子が高密 度に分散した組織を示しており、ナノ結晶粒子界面には、アモルファス相が残留している。このような組 織は、これまで電解析出法で作製したナノ結晶 Ni-W 合金で観察された組織ときわめて類似しているが、ナノ結晶 Ni-W 合金の場合では、X 線回折パターンはブロード化した FCC 結晶の回折ピークが観察された のに対して、本合金の場合には、Fig. 2 に示した X 線回折パターンにおいては、アモルファス相と大きな 差異は見いだせない。一方、N=50 材では、強加工によって再び全面がアモルファス化していることが分か る。この原因として、Tsuchiya らは、強加工により大量に導入されたフリーボリュームがアモルファス化を 進行させたと考えている<sup>(16)</sup>



**Fig. 6** SEM images of indents in the HPT deformed samples with N=10 and N=50. Samples were annealed at (Tg-50) K for 90 min. Vickers microhardness was measured under a 20 N load and a loading time of 15 s.

Fig.6に2000gfでビッカース硬度測定後の圧痕とその周りの組織を光学顕微鏡で観察した結果を示す。ascast材の加工前では圧痕の周囲に明瞭なせん断帯が認められた.一方, annealed材では加工前材においては せん断帯の形成が認められるが, as-cast材ほど顕著ではなかった. N=0においてもせん断帯が確認された. しかしながらN=10材ではせん断帯が認めらず,均一な塑性変形を示した.一方,N=50材においては、強加 工によるアモルファス化の影響が認められ、硬度の低下が認められる。せん断帯の発生も認められず,均 ーな塑性変形を示した.

#### 4. まとめ

ナノ結晶合金および金属ガラスは、引張破壊において、一つの貫通した主せん断帯ですべる極めて不均 ーな変形により塑性変形を生じ脆性的な破断を生ずる。これが実用化への大きな障害となっている。一方、 Zr65Cu17Al10NisAu3金属ガラスに HPT 法により強加工を施すと、結晶粒サイズが 5~10nm 程度の超微細な ナノ結晶組織を形成できることが明らかとなった。ビッカース硬度試験時の圧痕の形状を観察すると、こ のようなナノ結晶材ではせん断の発生は認められず、塑性変形性の向上が認められる。このように、ナノ 結晶粒を高密度に析出させることにより、塑性変形帯内部のダイナミックなナノ準結晶相の粒成長等を生 じさせることが可能であり、これを利用して、逆ホールペッチ即にしたがった加工硬化を発現させること が可能と考えられる<sup>17-20</sup>。 参考文献

- [1] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou and En Ma: Nature: 419, (2002) 912-915.
- [2] S. Cheng, E. Ma, Y. M. Wang, L. J. Kecskes, K. M. Youssef, C. C. Koch, U. P.Trociewitz and K. Han, Acta Mater.: 53, (2005) 1521-1533.
- [3] Y. C. Kim et al., Mat. Sci. & Eng. A: 375-377, (2004) 749-753.
- [4] J. M. Park, H.J. Chang, K.H. Han, W. T. Kim, D. H. Kim: Scripta Materialia: 53, (2005) 1-6.
- [5] T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino, NanoStructured Materials, 10, 375-388 (1998).
- [6] T. Yamasaki, Sripta Materialia, 44, 1497-1502 (2001).
- [7] 山崎 徹, 表面技術, 55, 242-247 (2004).
- [8] H. Yokoyama, T. Yamasaki, T, Kikuchi et. al., Materials Science Forum, 561-565, 12965-1298 (2007).

[9]T. Yamasaki and K. Fujita, Proc. of Int. Symp. on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM 2010), 34-37, Kyushu University Press.

[10]Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw, A. Inoue, Acta Materialis 56, 6097-6108 (2008).

[11] J. Saida, E. Matsubara and A. Inoue, Mater. Trans. 44 (2003), 1971-1977.

[12] J. Saida, K. Itoh, T. Sanada, S. Sato, M. Imafuku, M. Ohnuma and A. Inoue, *Journal of Alloys and Compounds*, **509S** (2011), 527-533.

[13] J. Saida, H. Kato, A. D. Setyawan, K. Yoshimi and A. Inoue, Materials Transactions, 48 (2007), 1327-1335.

[14] J. Saida, A. D. Setyawan, H. Kato, M. Matsushita and A. Inoue, *Materials Transactions*, **50** (2009), 2079-2086.

[15] S. W. Lee, M. Y. Huh, S. W. Chae and J. C. Lee, Scripta Materialia, 54 (2006), 1439-1444.

[16] F.Meng, K.Tsuchiya, Seiichiro, and Y.Yokoyama Appl. Phys. Lett. (101, 121914 (2012) .

[17] K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki, Materials Science Forum, <u>654-656</u>, (2010) 1118-1121.

[18]T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim, Materials Science Forum, Vol. 654-656 (2010), 1046-1049.

[19]山田昌弘、谷本陽佑、山崎 徹、菊池丈幸、横山嘉彦、井上明久, 材料, 59, 124-129 (2010).

[20]城田明典, 德永仁夫, 藤田和孝, 横山嘉彦, <u>山崎 徹</u>, 井上明久, 材料, 59, 118-123 (2010).

## 第 2 部

# 研究部 ワークショップ開催

#### 研究課題名

外部場励起粉体粉末冶金プロセスによる材料開発の基礎と応用

研究代表者名 東北大学・金属材料研究所・後藤 孝

#### 研究分担者名

#### 東北大学・金属材料研究所・伊藤 暁彦 東北大学・金属材料研究所・且井 宏和

#### 1. はじめに

粉体粉末冶金プロセスにおける研究の最先端は急速に拡がりつつあり、旧来の粉体粉末冶金プロセスを超え た、新たな領域に入りつつある。外部場励起、すなわち大電流の直流パルス通電と高圧力印加を併用した通電 焼結法は、粉末試料の急速加熱により、焼結体を短時間で緻密化できることから、近年世界中の研究者に注目 されている。

通電焼結法を用いて微細構造を精緻に制御した材料は、卓越した機械的、化学的特性を示す。これらの材料 が持つ、高硬度、高強度、耐熱、耐食および耐摩擦性は、他の焼結法で合成した材料には見られない優れた特 性である。通電焼結法は、いまや粉体粉末冶金プロセスにおける重要な位置を占めており、構造用材料、機能 性材料、熱電材料、生体材料、透明光学材料、金属ガラス材料など、幅広い分野の材料へ応用されている。一 方で、所望の特性を持った材料を開発するためには、通電焼結法における焼結メカニズムの解明と、最新の粉 体粉末冶金プロセスに基づく材料開発プロセス学の構築が急務である。

本ワークショップでは、外部場励起粉体粉末冶金プロセスにおける材料開発法を確立するためにふさわしい 討論の場を、国内外の粉体粉末冶金研究者に提供することを目的とする。

#### 2. 研究経過

平成23年度および平成24年度に開催したワークショップではおよそ60名強の研究者が参加した。これまで、 構造材料、機能性材料 (熱電材料、イオン伝導体、磁性材料)、透明焼結体などの合成に関する最新の研究成果 をはじめ、外部場励起下における焼結機構に関する基礎的な討論や、外部場励起粉体粉末冶金プロセスに関す る装置技術について、活発な討論が行われてきた。参加者からは、大変有意義な研究会であり、継続開催を望 む声がが多かった。

当部門の直近の研究成果として、透明焼結体や難焼結性粉末の表面修飾技術と通電焼結を組み合わせた新た な材料開発手法について、話題を提供してきた。代表背的な研究成果の内容を下記に記す。

- ホウ化物は、従来の焼結法では緻密化が困難である。当部門では、TiN-TiB2や SiO2/BN など複合系において、緻密な焼結体を合成することに成功し、高い硬度および靱性を世界に先駆けて報告した。特に、難焼結性粉末の表面を化学気相析出法により修飾し、通電焼結と組み合わせることにより、焼結性だけでなく機械的特性を飛躍的に向上できることを示した。
- 希土類酸化物は、高効率発光材料として期待されているが、融点が高く単結晶成長が難しい。一方、多結 晶透明体の作製には、ナノサイズの粉末を準備する必要があり、高い透過率を示す焼結体を合成するのが 難しかった。当部門では、通電焼結技術を用いることで、市販のLu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末から極めて高い透過率を有す る透明Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体の合成に成功し、シンチレータやレーザー媒質への応用が期待される。

本ワークショップは、2013年12月5日~6日の日程で、金属材料研究所2号館講堂にて開催した。発表件数は22件である。参加者はのべ107名であった(初日58名、二日目49名)。図1に、本ワークショップで作成した講演要旨集と当日の研究会の様子の写真を示す。



図1 本ワークショップ講演予稿集と当日の研究会の様子。

本ワークショップにおける主な話題について、下記にまとめた(敬称略,発表順)。研究会中の、発表および討議の様子も併せて示す(図2)。

#### 技術開発

最近の SPS 情報および SPS 接合技術 鴇田正雄 (株式会社エヌジェーエス)

SPS 技術の用途開発 竹井進一 (株式会社シンターランド)

多軸通電焼結法とその応用事例 砂本健市 (株式会社アカネ)

パルス通電による短時間接合技術の開発 尾崎公洋 (産業技術総合研究所)

#### 機能性材料

SPS 成形した Al/ダイヤモンド複合材料の 熱物性に及ぼすダイヤモンドのバイモーダルな 粒度分布の影響 巻野勇喜雄 (有限会社 MSP)

SPS を活用した熱電変換材料の開発 森 孝雄 (物質・材料研究機構)

周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結による Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電材料の作製 北川裕之 (島根大学)

通電焼結法を用いた Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>x</sub>-C 複合体の作製と その電池特性 竹内友成 (産業技術総合研究所)

SPS 法を用いた熱発電チューブの作製 菅野 勉 (パナソニック株式会社)





図2 発表および討議の様子。

パルス通電焼結法を用いた複合磁石材料の合成 井藤幹夫 (大阪大学)

SPS 法を利用した亜共晶 Cu-Zr 合金線材の開発 (第二報) 村松尚国 (日本ガイシ株式会社)

CNT 分散 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスの放電プラズマ焼結 多々見純一 (横浜国立大学)

#### 透明セラミックス

アルミナの放電プラズマ焼結中に起きる動的粒成長 金 炳男 (物質・材料研究機構)

放電プラズマ焼結 (SPS) 法で得られた透光性アルミナ焼結体の微細組織の比較 川原正和 (富士電波工機株式会社)

PECS における不純物炭素の挙動 南口 誠 (長岡技術科学大学)

#### 難焼結性セラミックス

高温・高強度 (1600°C/800MPa) B<sub>4</sub>C/CNF セラミックスのパルス通電加圧焼結による作製 廣田 健 (同志社大学)

通電加圧焼結による TiC-SiC 複合セラミックスの合成とその機械的性質 杉山重彰 (秋田県産業技術センター)

Perspective for fabrication of TiB<sub>2</sub>-B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> composites by means of SPS Marta Ziemnicka-Sylwester (北海道大学)

ナノ粉末 WC の SPS 焼結挙動 黒川一哉 (北海道大学)

高圧 SPS による緻密な α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の焼結 森 正和 (龍谷大学)

非晶質窒化ケイ素ナノ粉末の SPS 焼結 堀田幹則 (産業技術総合研究所)

通電焼結法による高密度 cBN 基コンポジットの作製 後藤 孝 (東北大学金属材料研究所)

#### 3. 特筆すべき研究成果

- 外部場励起粉体粉末冶金プロセスに関して、現在の研究動向や装置技術開発、材料開発の展望を議論できた
- 当研究部門の直近の研究成果として、CVD 法と SPS 法を組み合わせた難焼結性 cBN 粉末の焼結技術に関する新たな材料開発手法について、コミュニティに話題提供した。
- 参加者同士が討論を通じて互いの見識を深め、親睦を図ることにで、より強固な研究ネットワークを形成 することができた (図 4)。



図4 本ワークショップ参加者の集合写真。

#### 4.まとめ

本ワークショップでは、外部場励起粉体粉末冶金プロセスに関連した分野で活躍する国内外の研究者が一同 に会し、それぞれの分野における最新の研究成果報告を元に闊達な討論を交わした。外部場励起粉体粉末冶金 プロセスに関しては、基礎と応用の両方の側面から活発に議論する場が必要とされており、本ワークショップ の果たす役割は大きい。研究会後のアンケートでは、通電焼結技術を用いた材料開発および実用化に特化した ワークショップの開催を望む声が強かった。

#### 代表的な研究発表論文

- [1] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, B deficiency in TiB<sub>2</sub> and B solid solution in TiN in TiN-TiB<sub>2</sub> composites prepared by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society 32(16) (2012) 4021-4024.
- [2] Z. He, R. Tu, H. Katsui, T. Goto, Synthesis of SiC/SiO<sub>2</sub> core-shell powder by rotary chemical vapor deposition and its consolidation by spark plasma sintering. Ceramics International 39(3) (2013) 2605-2610.
- [3] J.F. Zhang, R. Tu, T. Goto, Precipitation of Ni and NiO nanoparticle catalysts on zeolite and mesoporous silica by rotary chemical vapor deposition. Journal of The Ceramic Society of Japan 121 (2013) 891-894.
- [4] L.Q. An, A. Ito, T. Goto, Transparent Lu<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> bodies prepared by reactive spark plasma sintering and their optical and mechanical properties. Ceramics International 39(1) (2013) 383-387.
- [5] L.Q. An, A. Ito, T. Goto, Fabrication of transparent Lu<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by reactive spark plasma sintering. Optical Materials 35(4) (2013) 817-819.
- [6] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, Spark plasma sintering of TiN-TiB<sub>2</sub> composites. Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 197-203.
- [7] Z. He, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, High-hardness and ductile mosaic SiC/SiO<sub>2</sub> composite by spark plasma sintering. Journal of the American Ceramic Society 97 (2014) 681-683.
- [8] E. Cheng, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, Rod-like eutectic structure of arc-melted  $TiB_2-TiC_xN_{1-x}$  composites, Journal of the European Ceramic Society (accepted).
- [9] L.Q. An, A. Ito, T. Goto, Effect of LiF addition on spark plasma sintering of transparent Nd-doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bodies. Journal of Asian Ceramic Societies (accepted).

#### 研究課題名

新物質とスペクトロスコピーで切り開く超伝導研究

研究代表者名 京都大学·基礎物理学研究所·遠山 貴巳

研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・藤田 全基 総合科学研究機構・松浦 直人 日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・森 道康

上智大学・理工学部・足立匡

1. はじめに

銅酸化物における高温超伝導体の発見以降、室温での超伝導発現を目指した物質探索が精力的に続けら れている。その過程において、日本で次々と新しい超伝導物質が発見され、世界の超伝導研究を牽引して きた。銅酸化物を発端とする量子多電子系の研究では、複数電子自由度に起因する秩序状態の協奏・競合 が多彩な物性を生みだし、それを機能とした強相関電子材料という応用研究の方向を切り開いた。また、 最近の鉄を含む化合物で発見された超伝導では、従来型超伝導体や銅酸化物での超伝導機構とは異なり、 多軌道・多バンドに起因する新しい超伝導発現機構の可能性が指摘され、新奇物質合成の研究をさらに活 気づけている。

一方、室温超伝導の実現には超伝導機構の解明が必須であり、そのために電子が持つ自由度の相関を詳細に調べる必要がある。最近のスペクトロスコピーにおける技術の進展は目覚ましく、銅酸化物における スピン・電荷の空間不均一性、チェッカーボード状電子状態密度の変調、Fermi arc と呼ばれる特異な Fermi 面、また鉄化合物におけるネマティック状態、磁気揺らぎの階層構造など、超伝導状態の背後に隠れた秩 序状態の存在が、実空間、逆空間で見つかっている。また、SPring-8 や J-PARC などの大型施設における 高輝度放射光 X線、中性子・ミューオン線の活用によって、質、量とも従来にない精度で今後得られる測 定結果は、これら新奇状態、および、超伝導発現機構の理解をもたらすと期待される。

このような現状認識に基づいて、本ワークショップでは、スピン・電荷・軌道の電子自由度と格子振動 の競争・競合が織りなす多彩な物性、特に高温超伝導現象とそれに密接に関わる量子状態を、先端光源を 活用したスペクトロスコピーによって如何に解明するかという議論を集中して行うことを目的とした。そ のために、超伝導の物質開発を行っている研究者、各種スペクトロスコピーを用いた実験研究者、さらに 理論研究者が最新の成果を持ち寄り討論するとともに、これら議論を通して室温超伝導発現、新奇超伝導 機構の可能性を模索することを目指した。

2. 研究経過

物質合成、スペクトロスコピーの技術発展は目覚ましく、超伝導研究においても新しい実験データが刻々 と得られている。高い臨界温度を示す物質の開発、超伝導機構の解明は、世界中で多くの物性研究者がし のぎを削って行っており、各々の研究者が膨大な実験データを把握し、最新のデータを含めた全体像を捕 らえるのは大変困難である。この様な状況で、多様な研究手法を持つ専門家が一堂に会し、様々な角度か ら膨大な種類の物質およびそれらの実験データに関して比較検討を行うことは、超伝導研究の包括的理解 と、新しい方向性の議論のために重要である。そこで、銅酸化物、鉄系超伝導体を初めとする高温超伝導 体の物質合成から、スペクトロスコピーによる最新の研究、および、理論研究の進展を議論できる場とし て、本ワークショップを位置づけた。これにより、"物質合成-スペクトロスコピーによる物性測定-理論 研究による理解"という一連の流れと、包括的な研究の枠組みの構築が期待できる。ワークショップでの 総合的な討論を通じて、現象が発現するメカニズムを理解するとともに、より高い臨界温度の可能性を探 ること、さらに、東北大学において新しい超伝導体の開発を精力的に試みているグループ、最先端量子ビ ームを駆使した研究を展開する金研グループと密接に連携することで、高温超伝導研究における未解決な 問題に対して、新しい研究指針を仙台から発信することに留意をしながらワークショップ・プログラムを 編成した。

また、この分野の研究は世界各国の研究者との協力や競争によって急激に進展している。そこで、世界 各国の著名な研究者を含めた国際会議として開催することが望ましいと判断し、金属材料研究所国際共同 センター(ICC-IMR)からの財政的支援を得て共同開催として、海外からの講演者を5名招待することと した。そのほか、研究の内容で緊密な関係を持っている日本原子力研究開発機構先端基礎研究センターと 京都大学基礎物理学研究所からそれぞれ海外講演者1名の財政的支援を受けた。財政支援を受けた日本原 子力研究開発機構先端基礎研究センターを共催とするとともに、中性子科学会、中間子科学会、高温超伝 導フォーラム、中性子物質材料研究センター(金研)からの後援を得た。このように、コミュニティーの 大きなバックアップを受けてワークショップを開催できたことは意義深いものである。なお、共同利用か らは座長を含む27名に国内旅費をサポートしていただいた。

ワークショップの案内は、物理学会領域8のメーリングリスト、物理学会誌、中性子科学会メーリング リスト、中間子科学会メーリングリスト、高温超伝導フォーラムのメーリングリスト、学内部局(金研、 理学部、工学部、多元研、流体研、電通研、WPI)、およびホームページhttp://www-lab.imr.tohoku.ac.jp /~hightc/ にて行った。

#### 3. 研究成果

ワークショップは2013年7月23日(火)-25日(木)に金属材料研究所講堂で開催した。参加 者は100名以上で、その内、外国人は13名、学生30名程度であった。セッションは全て招待講演に よる口頭発表で、36件の発表があった。海外から参加した講演者は10名である。28件が実験に関す る講演、5件が理論に関する講演、3件が量子ビーム関連大型施設に関する講演であった。

以下に、プログラムを掲載する。

Time	Author	Title	Chair
13:20-13:30	-	Opening (M. Fujita)	M. Mori (JAEA)
13:30-13:55	S. Uchida (Univ of Tokyo)	How does doping control electronic correlations in pnictides and cuprates?	
13:55-1 <b>4</b> :20	G.−q. Zheng (Okayama Univ)	Coexisting states of matter and quantum critical points in Fe-pnictide and cuprate superconductors	
14:20-14:45	H. Mukuda (Osaka Univ)	NMR studies in multilayed curpates and Fe pnictides	
14:45-15:05	-	Break	
15:05-15:30	X.J. Zhou (CAS, Beijing)	ARPES on Distinct Electronic Structure and High Temperature Superconductivity in Single-Layer FeSe/SrTiO $_{\rm 3}$ Films	T. Yoshida (Kyoto Univ)
15:30-15:55	K. Nakayama (Tohoku Univ)	High-resolution ARPES study of iron-based superconductors	
15:55-16:20	M. Hiraishi (KEK)	Magnetic ground state of the second superconducting $T_c$ dome in LaFeAs(O,H)	
16:20-16:40	-	Break	
16:40-17:05	A.Q.R. Baron (SPring-8)	A Long-ID Beamline for Non-Resonant Inelastic X-Ray Scattering at SPring-8	S. Maekawa (JAEA)
17:05-17:30	M. Arai (J-PARC)	Necessity of a Strategic Approach in Condensed Matter Science with a Large Facility	
17:30-17:55	K. Yamada (KEK)	How can facilities contribute to materials sciences? – What is the ideal relation between facilities and users? –	
18:00-20:00	-	Banquet	

July 23 (Tue)

	July 24 (Wed)				
Time	Author	Title	Chair		
9:00-9:25	Y. Matsuda (Kyoto Univ)	Quantum phase transition hidden beneath the superconducting dome of iron-pnictides	M. Sato (CROSS)		
9:25-9:50	H. Eisaki (AIST)	Effect of isovalent doping into Fe-based superconductors: $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ , $Na_{1-x}Li_xFeAs$ , and $Ca_4Al_2O_6Fe_2(As_{1-x}P_x)_2$			
9:50-10:15	T. Hanaguri (RIKEN)	Electronic states of defects and vortices in an iron-based superconductor			
10:15-10:40	H. Kontani (Nagoya Unvi)	Superconducting gap structure in Fe-based superconductors: Wide variety due to the competition between orbital and spin fluctuations			
10:40-11:00	-	Break			
11:00-11:25	J. van den Brink (IFW, Dresden)	The light that Resonant Inelastic X-ray Scattering sheds on High ${\cal T}_{\rm c}$ Cuprates and magnetic Iridates	T. J. Sato (Tohoku Univ)		
11:25-11:50	K. Ishii (Spring-8)	Spin and charge excitations in Nd <sub>2-x</sub> Ce <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> using resonant inelastic x-ray scattering			
11:50-12:15	<mark>M. F</mark> ujita (Tohoku Univ)	Neutron scattering study of magnetic excitations in electron-doped T'-Pr_{1.40-} $_xLa_{0.60}Ce_xCuO_{4-y}$			
12:15-13:50	-	Lunch			
13:50-14:15	S. Tajima (Osaka Univ)	Examination of Kinetic Energy Mechanism for High $T_{\circ}$ Superconductivity	Y. Koke (Tohoku Univ)		
14:15-14:40	Y. Krockenberger (NTT)	Superconductivity research advanced by new materials and spectroscopies			
14:40-15:05	A. Fujimori (Univ of Tokyo)	Suppression of antiferromagnetic pseudogap and superconductivity in electron-doped cuprates			
15:05-15:25	-	Break			
15:25-15:50	Y. Takano (NIMS)	New BiS <sub>2</sub> -based superconductors	T. Sasagawa (Tokyo Inst Tech)		
15:50-16:15	N. Takeshita (AIST)	Enhancement of $T_{\rm o}$ in Hg-based high- $T_{\rm o}$ cuprate by isotropic high pressure			
16:15-16:40	T. Nojima (Tohoku Univ)	Bipolar doping in Y123 cuprates using an electrochemical technique			
16:40-17:00	-	Break			
17:00-17:25	H. Kageyama (Kyoto Univ)	Two Superconducting Phases in $BaTi_2Pn_2O$ with a $Ti_2O$ Square Lattice	A. Iyo (AIST)		
17:25-17:50	N. L. Wang (CAS, Beijing)	Optical spectroscopy study on Na $_2$ Ti $_2$ Sb $_2$ O and IrTe $_2$			
17:50-18:15	D. Hirai (RIKEN)	New Superconductors with 4d & 5d Transition-Metal Elements			

Time	Author	Title	Chair	
9:00-9:25	Y. Ando (Osaka Univ)	Experimental Studies of Topological Insulators and Superconductors	M. Matsuura (CROSS)	
9:25-9:50	S. Fujimoto (Kyoto Univ)	Thermal Responses of Topological Superconductors		
9:50-10:15	K. Kudo (Okayama Univ)	Emergence of superconductivity at 45K induced by La and P co-doping of $CaFe_2As_2$		
10:15-10:40	A. Maeda (Univ of Tokyo)	Superconductivity, fluctuation, and quasiparticle dynamics, and flux flow of Fe(Se,Te) investigated by microwave and THz conductivity measurements		
10:40-11:00	-	Break		
ŀ	1	•	ł	

July 25 (Thu)

11:00-11:25	D. Manske (MPI, Stuttgart)	Density-matrix theory for time-resolved dynamics of superconductors in non- equilibrium	T. Ziman (ILL, Grenoble)
11:25-11:50	M. Ogata (Univ of Tokyo)	Superconductivity in the Hubbard model near the Mott insulator	
11:50-12:05	W. Chen (MPI, Stuttgart)	Is $t-t'-t''-J$ model sufficient to describe magnetic excitation in cuprates?	
12:05-12:20	H. Yamase (NIMS)	Superconductivity from orbital nematic fluctuations	
12:20-14:00	-	Lunch	
14:00-14:25	Y. Li (Peking Univ)	Feedback effect on high-energy magnetic fluctuations and doping-dependent resonant Raman scattering in $HgBa_2CuO_{4^{+6}}$	T. Tohyama (Kyoto Univ)
14:25-14:50	J. Chang (EPFL, Lausanne)	Superconductivity and quantum criticality	
14:50-15:15	T. Adachi (Sophia Univ)	$\mu$ SR Study of the Spin Fluctuation in Electron–Doped High– $T_{\rm c}$ Cuprates and Impurity–Substituted Iron Chalcogenides	
15:15-15:30	-	Closing (T. Tohyama)	

初日は、組織委員長の藤田氏(金研)によるオープニングの挨拶に始まり、その後、内田氏(東大理) による、鉄系高温超伝導と銅酸化物高温超伝導研究の現状に対するレビューが行われた。それを受けて鉄 系高温超伝導に関する NMR による研究の現状が報告された。角度分解光電子分光による鉄系高温超伝導 研究では、SrTiO3基板上作成された FeSe の超伝導についての結果が、それを発見した中国からの招待講 演者によって報告された。超高分解能角度分解光電子分光で見た電子状態やミューオン測定によってわか ってきた水素ドープ型鉄系高温超伝導体の磁性が報告された。初日最後のセッションでは、量子ビーム関 連大型施設からの報告があり、SPring-8の非共鳴X線散乱装置の状況や、J-PARCの物質科学研究の現状、 物質科学研究とユーザーの関係についての大変興味深い話があった。

第二日目は、鉄系高温超伝導体の量子相転移、面内電気抵抗異方性からみたネマティック状態、STM/STS で見た欠陥や磁束の振る舞い、さらに軌道揺らぎが超伝導の起源とする理論の報告があった。X線スペク トロスコピーに関しては、ヨーロッパの研究の現状を海外招待講演者である理論家が簡潔にまとめた。日 本からは、電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体の共鳴非弾性X線散乱実験の報告があり、その結果と整合 する非弾性中性子散乱実験の報告が続いた。銅酸化物高温超伝導研究では、光学測定から見た運動エネル ギー起源超伝導の現状のほか、電子ドープ型は存在しないかもしれないという物質創成の講演があり、さ らにそれをサポートするような角度分解光電子分光実験の報告もあり、議論が大いに盛り上がった。新超 伝導物質関連では、最近発見された BiS2を持つ系、TiSb を含む系、4d と 5d 遷移金属を含む系の話題が 取り上げられた。さらに、銅酸化物系の圧力効果の再検討や、電界効果によるキャリアドーピングの試み など超伝導転移温度を上昇させようといういくつかの試みも報告された。

第三日目は、トポロジカル超伝導に関する実験、理論の講演があり、超伝導に関する新しい発展に触れ られていた。前日に引き続き、鉄系高温超伝導体の電子状態や、新規物質に関する講演があった。理論の セッションでは、超伝導体に対する時間分解スペクトロスコピーの理論や、ハバード模型や t-J 模型の基 底状態、磁気励起に関する理論、鉄系高温超伝導体の軌道に起因するネマティック状態の理論などの報告 があった。また、銅酸化物高温超伝導体で話題となっている電荷秩序の振る舞いに関する報告や、ラマン 散乱で見た高エネルギー磁気励起の報告、ミューオン測定から見た電子ドープ型の磁気的な振る舞いなど の報告もあった。

どの講演に対しても活発な討論が行われ、参加者のモチベーションの高さが伺われた。研究会は、遠山 (京大基研)によるまとめで幕を閉じた。

4.まとめ

本ワークショップでは、銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体のようなスペクトロスコピーがその物性 研究に多大な貢献をしている物質群だけでなく、今後、スペクトロスコピーを用いて研究が発展すると思 われる新物質群も含めた総合的なものとなった、ワークショップを通じて、個々の物質の物性研究につい
て最適な量子ビーム研究が明らかにされた。さらに、"物質合成-スペクトロスコピーによる物性測定-理 論研究による理解"という一連の流れなかで研究者のコミュニケーションが図られたことにより、新たに 発見された物質を量子ビーム施設に持ち込む道筋を議論できたことは大変有意義であった。さらに、多く のコミュニティーから後援という形でバックアップを受けてワークショップを開催できたことは、今後の コミュニティーの発展、その中における金属材料研究所の位置づけを明確にできたという点で有意義であ った。今後とも、スペクトロスコピーを用いた遷移金属化合物の物性探索の新しい方向性を金研から発信 していくことは、この分野を世界的にリードしていくためにも重要であると考える。



ワークショップでの集合写真

# 研究課題名

超伝導体における渦糸状態の物理と応用(2013)

研究代表者名

大阪府立大学・工学研究科・石田武和

研究分担者名

東京大学・工学系研究科・為ヶ井強

物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・平田和人

電気通信大学・情報理工学研究科・小久保伸人

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・岡安悟

秋田大学・教育文化学部・林正彦

1. はじめに

高温超伝導体の発見をきっかけとし、磁場中における超伝導状態(渦糸状態)の研究分野は、 その新奇性と重要性から基礎および応用の両面において国際社会で活発となり、渦糸物質物理 (vortex matter physics)という新たな学術領域に発展してきた。我が国においても、同時期 にこの分野で重要な役割を果たすことを使命として、渦糸物理の研究会が発足した。既に開催 は21回と回数を重ねて来た。これは、渦糸物理の研究には、十分な歴史と、それを継続的に支 えるコミュニティ(ボルテックスフォーラム)があることを意味している。これまで渦糸状態 の物理と応用に関連する最新の成果を集めた研究会を毎年開催し、その都度、詳細な情報交換 や専門性の高い議論を行うことにより、我が国の渦糸物理の分野のレベルアップとトレンド創 出に貢献をしてきた。また、これらの研究会が若手研究者(ポスドク、大学院生も含む)の発 掘や彼らの研究進展にも多大な関与をしてきた。今回の開催も、その歴史を踏まえて開催・運 営した。

従って、本研究会は、現在も発展を続ける渦糸物理学の新しい研究展開について議論すると ともに、情報交換を行い、今後の研究の方向性を探り、若手研究者に研究の指針を与えること を目的としている。我が国のこの分野において、長年の伝統がありこれまでも数多くの重要な 磁場中の超伝導体の性質や関連する成果を発信してきた東北大学金属材料研究所で研究会を開 催することで、多くの参加者が集まり密度の濃い議論と情報発信の場となった。

2. 研究経過

平成23年12月12日(木)から14日(土)の3日間にわたり本研究会を「超伝導体における渦糸状態の物理と応用(2013)」と題するワークショップとして、金属材料研究所2号館講堂および会議室で開催した。研究代表者、分担者に加えて東北大学金属材料研究所の野島勉准教授ならびに小山富男助教、九州産業大学工学部の西嵜照和准教授がワークショップの世話人を務めた。

開催にあたり、参加者を日本物理学会インフォーマルミーティング(領域 6)、関連する学術 領域のメーリングリスト、会議ホームページを用いて広く募集した。その際、会議のスコープ と新たに検討し直したキーワード群を提示し、新規参加者および新規テーマの開拓を試みた。 その結果、62名の参加者が集まり(40%が新規参加者)、51件の口頭発表、12件のポスター から構成される比較的大きな規模の研究会となった。若手研究者が中心となったポスター発表 では、教育面も考慮し、セッションに先立って、一人1分30秒の持ち時間でポスタープレビ ューセッションの場も設けた。

本ワークショップのプログラムを以下に記すとともに、ロ頭およびポスター発表の様子(図 1、図 2)、参加者の集合写真(図 3)も併せて示す。また、講演者の方々には発表要旨の原稿

を提出いただき、要旨稿集としてまとめ、当日参加者全員に配布した(図4)。 12月12日(木) 12:50 開会の挨拶 大阪府大院工 石田武和 セッション 12P1 渦糸物理一般・渦糸観察 13:00-14:50 座長:北野晴久(青山大理工) 12P1-1 渦糸物理の将来(25分) 筑波大数理物質 門脇和男 12P1-2 磁束線格子構造因子の横磁場成分の準古典理論評価(25分) 岡山大院自然 市岡優典 12P1-3 シリコン表面インジウム単原子層における超伝導の走査トンネル分光測定(15分) 物材機構 吉澤俊介 12P1-4 傾斜組成超伝導体の磁束(15分) 原子力機構 岡安悟 12P1-5 3次元構造超伝導ストリップアレーにおける磁束雪崩の磁気光学イメージング(15分) 東大院工 土屋雄司 12P1-6 走査型 SQUID 顕微鏡の製作(15分) 大阪府大院工 石田武和 セッション 12P2 磁場下での超伝導物性 15:05-16:30 座長:門脇和男(筑波大数理物質) 12P2-1 パルス超強磁場領域における高周波電気伝導度測定により決定された LSCO 単結晶の 上部臨界磁場(15分) 東大物性研 中村大輔 12P2-2 磁場中角度分解電子ラマン散乱による超伝導ギャップの異方性の解析(15分) 東大物性研 岡田大 12P2-3 鉄系超伝導体のフラックスフロー抵抗とギャップ異方性(15分) 東大院総合 岡田達典 12P2-4 鉄カルコゲナイド超伝導体の高周波伝導度測定(15分) 東大院総合 前田京剛 12P2-5 鉄系超伝導体の磁束状態に対する粒子線照射効果(25分) 東大院工 為ヶ井強 セッション 12P3 新奇超伝導1(空間反転対称性の破れ) 16:45-18:05 座長:市岡優典(岡山大院自然) 12P3-1 SrTiO<sub>3</sub> ヘテロ構造における多軌道型ヘリカル超伝導(15分) 新潟大院自然 中村康晴 12P3-2 局所的な空間反転対称性がない系のエキゾチック超伝導と磁気電気効果(25分) 新潟大理 柳瀬陽一 12P3-3 空間反転対称性の破れた超伝導体の双晶界面における臨界磁場(25分) 京大白眉セ 青山和司 12P3-4 電界誘起超伝導体における Higgs モード(15分) 東北大金研 小山富男 12月13日(金) セッション 13A1 新奇超伝導 2(p波・重い電子系・時間反転対称性の破れ) 9:00-10:30 座長:柳澤孝(産総研) 13A1-1 SrPtAs 超伝導における時間反転対称性の破れについて(15分) 弘前大院理工 御領潤 13A1-2 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>における超伝導多重相図と分数量子渦格子(15分) 新潟大院自然 高松周平 13A1-3 CeCoIn5の高磁場 Hc2線に関する考察(15分) 京大院理 細谷健一 13A1-4 トポロジカル結晶超伝導体としての UPta(15分) 物材機構 川上拓人 13A1-5 重い電子系超伝導体 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の特異なネルンスト効果(15分) 京大院理 山下卓也 13A1-6 ネルンスト効果について再考(15分) 京大院理 池田隆介 セッション 13A2 巨視的量子トンネル・ジョセフソン効果 10:45-11:40 座長: 石田武和(大阪府大院工) 13A2-1 Bi2212 微小固有ジョセフソン接合における高次スイッチング事象の解析(15分) 青学大理工 北野晴久 13A2-2 Bi 系固有ジョセフソン接合における接合間電荷的結合による MQT レートの増大(25分) 京大院工 掛谷一弘 13A2-3 巨視的量子トンネルにおけるバンド間超伝導位相差ゆらぎの効果(15分) 産総研 浅井栄大 セッション13A3 ポスタープレビュー 11:40-12:00 ポスターセッション発表者によるプレビュートーク(90秒/1人)

ポスタープセッション 13Pp 12:40-13:40 座長: 野島勉(東北大金研) 13Pp-1 準古典 Eilenberger 理論における超伝導渦糸状態での NMR 理論評価 岡山大院自然 田中健太 13Pp-2 重い電子系超伝導体人工超格子を用いた空間反転対称性の破れの制御 京大院理 遠藤僚太 13Pp-3 走査型 SQUID 顕微鏡による star 型 MosoGe20 における渦糸分布観測 大阪府大院工 岡本拓人 13Pp-4 Pb 置換 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+8</sub>固有ジョセフソン接合からのテラヘルツ発振 京大院工 前田圭穂 13Pp-5 122 系鉄系超伝導体線材の超伝導特性 東大院工 卞舜生 13Pp-6 ナノ構造超伝導体における奇周波数超伝導 大阪府大理 柏木正隆 13Pp-7 ナノ構造超伝導体の転移温度理論 大阪府大工 梅田政樹 13Pp-8 超伝導複合体 d-dot の量子理論回路 大阪府大工 藤田憲生 13Pp-9 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub>超薄膜を用いた電気二重層トランジスタ構造におけるキャリア制御プロセス 東北大金研 永澤翔平 13Pp-10 SrTiO<sub>3</sub>の電界誘起金属状態の輸送特性 東北大金研 田中 駿 13Pp-11 トポロジカル超伝導体表面における熱伝導の不純物効果 東北大 WPI-AIMR 仲井良太 13Pp-12 トポロジカル超伝導体表面におけるマヨラナフェルミオンの量子熱ホール効果 東北大金研 清水庸亮 セッション 13P1 固有ジョセフソン接合(テラヘルツ波発振) 13:45-15:10 座長: 小山富男(東北大金研) 13P1-1 2 電極を有する Bi-2212 テラヘルツ光源の電流注入調節による特性制御(25分) 京大院工 计本学 13P1-2 固有ジョセフソン接合 Bi2212 単結晶を用いた THz 波発振器の高出力化とその応用(15分) 筑波大数理物質 柏木隆成 13P1-3 固有ジョセフソン接合の THz 発振(15分) 物材機構 羽多野毅 13P1-4 Thermal effects in terahertz radiation from intrinsic Josephson junctions  $(15 \, \beta)$ 物材機構 Liu Feng 13P1-5 固有ジョセフソン接合からの THz 発振の三次元シミュレーション(15分) 東北大理 松本秀樹 セッション 13P2 ホール効果・渦糸束縛状態 15:25-17:15 座長: 池田隆介(京大院理) 13P2-1 超伝導渦のホール効果の自己無撞着な微視的計算(25分) 東大院総合 加藤雄介 13P2-2 準古典方程式とホール効果(25分) 北大院理 北孝文 13P2-3 カイラル p 波超伝導における不純物効果の解析的計算(15分) 東大院総合 黒澤範行 14P2-4 マルチバンド超伝導体に対する準古典理論とその応用について(15分) 原子力機構 永井佑紀 13P2-5 空間反転対称性のない系での渦糸束縛状態に対する不純物効果:自己無撞着 Born 近似による 解析(15分) 大阪府大院工 東陽一 13P2-6 トポロジカル超伝導渦内の束縛準位に対する不純物効果(15分) 東大院理 正木祐輔 セッション 13P3 林伸彦氏追悼セッション 17:30-18:15 座長: 前田京剛(東大院総合) 13P3-1 岡山大学の頃:渦糸電子状態の理論研究(15分) 岡山大院自然 市岡優典 13P3-2 林さんの大阪府立大学での思いで(15分) 大阪府大院工 加藤勝 13P3-3 林伸彦さんとの14年(15分)東大院総合 加藤雄介 12月14日(土) セッション14A1 新奇超伝導3(多成分超伝導) 9:00-10:00 座長:海老澤丕道(東北大教養教育院) 13A1-1 Josephson Effect of Three-Band Superconductors with Time-Reversal Symmetry Breaking 物材機構 Zhao Huang (15分) 多バンド超伝導におけるバンド間フラストレーション(15分) 原子力機構 太田幸弘 14A1-2 14A1-3 多バンド超伝導体におけるゼロモードとトポロジー(15分) 産総研 柳澤孝 14A1-4 多バンド超伝導体において励起されるトポロジカルソリトンの検出(15分) 東理大理 西尾太一郎

セッション14A2 メゾスコピック系・ナノ構造超伝導 10:10-11:25
 座長:大熊哲(東工大院理工)
 14A2-1 メゾスコピック超伝導体におけるボルテックダイナミクス(15分) 物材機構 宇治進也
 14A2-2 三角形状の微小アモルファス超伝導体における量子渦配列(15分)
 電通大情報理工 小久保伸人
 14A2-3 STM-SQUIDによる磁束量子観察のための数値シミュレーション(15分) 物材機構 立木実
 14A2-4 微細結晶粒を持つニオブとバナジウムの超伝導特性(15分) 九産大工 西嵜照和
 14A2-5 多角形超伝導板中の超伝導状態(15分) 大阪府大院工 加藤勝

セッション 14A3 渦糸状態相図・ダイナミクス 11:35-12:35

座長: 西嵜照和(九産大工)

- 14A3-1 固有ジョセフソン接合中のパンケーキ渦糸状態(15分) 物材機構 大井修一
- 14A3-2 高速駆動された渦糸格子の再配列と不安定性(15分) 東工大院理工 大熊哲
- 14A3-3 超伝導量子渦の動的秩序化と動的相転移(15分) 東工大院理工 河村泰樹
- 14A3-4 SrTiO3電界誘起超伝導における熱的・量子的磁束クリープ(15分) 東北大金研 野島勉

12:35 閉会の挨拶 東北大金研 野島勉



図1 口頭発表の様子



図2 ポスター発表の様子



図3 ワークショップ参加者の集合写真



#### 3. 研究成果

これまで続く伝統的な渦糸物理研究の充実・展開に加え、新規トレンドの創出を目指して準備 を進めた成果として、従来からのコアメンバーに加え、約40%の新規参加者(ほぼ同数の新規 テーマの発表)があった。これにより、渦糸物理研究のさらなる進展だけでなく、これまでの 観念にとらわれない、かつ非常に多岐にわたる(将来、渦糸物理学へと発展する可能性のある) 磁場中超伝導状態に関する興味深い研究成果が発表され、渦糸物理の現状および将来に対する 課題の抽出も行うことができた。また、参加者の約60%が40歳以下の若手研究者(PD、学生 も含む)であったこともあり、本ワークショップが新たなコミュニティ形成とフレッシュな議 論の場にもなった。これらは本コミュニティとテーマの継続的かつ健全な発展を意味するもの である。特筆すべき研究成果を以下に記す。

#### 3-1. 渦糸物理の新たな展開

従来から続く渦糸物理研究の延長線上にあるテーマとして、2次元又は異方性の強い超伝導体中での渦糸状態、電流駆動された動的状態での渦糸相図、渦糸コア内の準粒子束縛状態とに関して、実験的・理論的研究の両面で進展があり、新たな現象の発見と解釈がなされた。また、 STM や走査型 SQUID 顕微鏡等の発達を背景とした、渦糸の直接観察に関する成果も数多く発表された。過去には限定的にしか観察できなかったメゾスコピック系、ナノサイズ系等における特徴的な渦糸配列や渦糸侵入が実験的に明らかにされ、理論計算と合わせて詳細に議論された。また強磁場中での新たな実験手法や装置開発も進展していることが発表された。

銅酸化物の結晶構造に起因する固有ジョセフソンを用いた、テラヘルツ波発振と巨視的量子 トンネル現象も渦糸物理のコミュニティから生まれた研究といえる。特にテラヘルツ波の発振 出力とデバイス構造の関係といった、より詳細な議論が実験と理論の両面からなされた。

銅酸化物に続く新たな高温超伝導体である鉄系超伝導体に関しては、この系特有の様々な超 伝導ギャップ構造と磁束フロー抵抗の温度依存性の相関が整理されるとともに、実用化に向け た高い臨界電流(強い渦糸ピニング)を得る手法も議論された。このように基礎と応用の両面 で進展の早い高温超伝導の研究成果に関し、同じセッションでかみ合った議論ができるのも本 ワークショップの伝統的な特徴である。

3-2.新しいトレンドの発掘

本ワークショップのもう一つの大きな成果は、これまで渦糸物理という観点から広くは議論 されなかった、空間反転対称性の破れた超伝導、時間反転対称性の破れた超伝導、多バンド超 伝導、重い電子系やルテニウム酸化物で起こる p 波超伝導、といったいわゆる新奇超伝導の磁 場中のふるまいに関する発表件数が、全体の 40%までに増えたことであろう。半整数量子渦や FFLO・ヘリカル超伝導状態等といった、これからのトレンドの候補となり得る様々な現象が 渦糸物理という舞台おいて発表され、かつ共通の認識として重要視され始めたことは、非常に 有意義であった。

4. まとめ

本研究会は、渦糸物理学のさらなる発展を目指して開催された。物理と応用への新展開を考 えると、磁場中での超伝導研究から新しいトレンドを創出することが大切と総括された。また、 我々のコミュニティー(ボルテックスフォーラム)では、若手研究者は研究室単位で教育に当 たるのではなく、コミュニティのシニアが協力して教育にあたろうとしていることに留意頂き たい。金研の共同利用ワークショップとして多大なるご支援を頂いたこともあり、渦糸物理、 渦糸観察、渦糸相図など銅酸化物高温超伝導体以来の重要事項、鉄系超伝導体の渦糸状態、2 次元系、超伝導人工構造、ナノ構造超伝導体へと守備範囲の拡大、静的な相図から動的な相図 の構築や理解への展開、渦糸芯の電子状態に関するミクロ理論の構築、磁気輸送特性の再構築、 固有ジョセフソン接合を活かしたテラヘルツ発振、実験手法(超強磁場、ラマン散乱、SQUID 顕微鏡、STM)の進展、空間反転対称性の破れた超伝導、時間反転対称性の破れた超伝導、多 バンド超伝導、トポロジカル超伝導の研究と、明らかに話題の範囲が広がっており、今後の発 展が楽しみな状態となった。

# 研究課題名

中性子が切りひらく新しい物質科学の展開 - 中距離構造研究の可能性

研究代表者名 東北大学·金属材料研究所·大山研司

1. はじめに

本ワークショップは、J-PARCの本格稼働をうけ、J-PARCを利用した材料科学を飛躍させる研究テーマの議 論、とくに東北大と高エネルギー加速器研究機構(KEK)が連携して建設を進めている偏極中性子散乱装置 POLANO(図1)を用いて、新しい物質科学の展開を議論することを主目的にして申請した。

中性子散乱は、X線とならび物質科学にとって不可欠の測定手法であり、軽元素の観測、金属ガラスの構造 決定、原子核とスピンのダイナミクス観測などが容易・正確という重要な利点がある。従って、金研が世 界的競争力をもつ先端的材料科学や、強相関電子系の研究において、中性子は重要な役割をはたすことが できる。実際、金研は原子炉施設に2台の特徴ある中性子散乱装置を所有しており、中性子は金研のひとつ の重要な特徴となっている。さらに、金研の得意とするパルス磁場技術との組み合わせによる超強磁場下 でのスピン物性研究もすすめられている。

大強度陽子加速器施設 J-PARC/MLF では、現在 300kW の出力の中性子線が安定に発生しており、すでに実 質的に世界トップクラスの施設となっている。また数年後には世界最強強度の 1MW 施設となることが確実 である。このような状況では東北大もより戦略的に物質科学への中性子利用をすすめる必要があることか ら、東北大中性子グループは、東北大での物質科学の飛躍につながる新しい装置として、偏極中性子散乱 装置 (POLANO: POLarisation Analysis Neutron spectrOmeter)を J-PARC に建設する計画を KEK と連携し て進めている。POLANO は国際的拠点装置となるべき大規模な装置であり、たんに東北大だけで検討すれば いいものではなく、広くサイエンスの議論を継続することが重要と考え、平成 21 年度、22 年の国内ワー クショップ、平成 22、23 年度の国際ワークショップと金研ワークショップを開催してきた。今回はそれに 続く 5 回目のワークショップに相当する。申請時には、この一連のワークショップの継続的議論から、と くに次の 2 つのテーマを議論する計画であった。

1: 偏極中性子でのスピンー格子相関、干渉項の観測にもとづくサイエンス

2:機能性材料での中距離局所構造の直接理解:中性子ホログラフィー法の可能性

しかし、幸いなことに申請後の平成24年12月末に平成24年度補正予算で建設が予算化され、建設が開始されるという大きな局面の変化があり、テーマを次節で示すように変更してPOLANOでまず実現を目指す べきサイエンスと技術開発研究を軸にすることにした



図1 KEK- 東北大偏極中性子散乱装置 POLANO の完成図

#### 2. 概要

上述の研究会にタイトルは以下のようにきめた。

# 偏極中性子非弾性散乱の新展開

-- J-PARC/POLANO が拓く新しい物質科学 --

平成 25 年 6 月 12,13 日の 2 日間、金研講堂で開催した。参加者は 42 人で、うち金研以外の東北大関係者 が 23 人、学外が 11 人で、所外が 3/4 を占める。講演者として、中村氏や伊藤氏、横尾氏といった J-PARC で先鋭的な研究をされている方、遠藤先生(金研)、加倉井先生(JAEA)、有馬先生(東大)、石原先生(東 北大)など物性研究で指導的立場にいる方などをおよびし、それぞれの立場から新しい中性子装置でのサ イエンスについて議論をいただいた。

以下にプログラムをしめす。

2013年6月12日(木)13:30-14:00はじめに:研究会趣旨説明と装置説明14:00-14:30チョッパー開発14:30-15:00四季の装置設計と高度化計画大山研司(東北大金研)中村充孝(J-PARC)

 

 座長:猪野 隆 (KEK)

 15:15-15:45
 In-situ SEOP 型偏極 <sup>3</sup>He 中性子スピンフィルターの実用化に関する研究 吉良 弘 (CROSS)

 15:45-16:15
 動的核偏極と熱外中性子偏極 スーパーミラー偏極アナライザーの最適化
 清水裕彦(名古屋大)

2013年6月13日(木)

		座長:社本真-	→ (JAEA)
9:30-10:00	東北大装置に期待する	遠藤康夫	(東北大)
10:00-10:30	偏極中性子散乱による複合素励起研究	有馬孝尚	(東大新領域)
10:30-11:00	軌道・格子結合系のダイナミクス	石原純夫	(東北大理)

座長:社本真一(JAEA) 11:15-11:45 中性子散乱による鉄系超伝導体のスピン揺動の研究 李 哲虎(産総研) 11:45-12:15 中性子非弾性散乱における情報理論によるデータ推定と材料研究の可能性 富安啓輔(東北大理)

		唑長 : 伊滕晋一(KEK)
13:30-14:00	偏極中性子散乱研究の発展と現状	加倉井和久(原子力機構)
14:00-14:30	3He 偏極フィルター技術	猪野 隆(KEK)
14:30-15:00	ワンスキャン多波長中性子線ホログラフィー	林 好一(東北大金研)

座長:武田全康 (JAEA)

15:15-15:45偏極中性子と高次散乱過程佐藤 卓(東北大多元研)15:45-16:15偏極中性子散乱と高次モーメントの観測岩佐和晃(東北大理)16:15終わりに大山研司(東北大金研)



12日の第1セッションは、建設に関わる技術的課題を議論することに集中し、POLANOに関わる先鋭的 実験で成果をあげている方々から、POLANOに必要な斬新な技術について講演をいただいた。13日は POLANOで期待されるサイエンスの議論に集中した。13日第1セッションでは遠藤先生(金研)、有馬 先生(東大)、石原先生(東北大)から、複合自由度が起こす豊かなサイエンスと、その解明に期待する中 性子の役割、とくにスピンダイナミクス研究について講演をいただいた。第2セッションでは、李氏(産 総研)から物性物理の重要テーマである鉄系超伝導現象でのスピンダイナミクスを解明する意義について 講演をいただいた

富安氏(東北大)からは、富安氏自身が開発提案したあたらしい交差相関法による画期的な測定方法の理 論を講演いただいた。この相関法は POLANO に取り入れられる。第3セッションでは、加倉井氏 (JAEA) から物性研究全体への偏極中性子の役割を広範囲にレビューいただいた。猪野氏には、POLANO の核心技 術である 3He フィルター法中性子偏極技術の最先端の状況について講演をいただいた。猪野氏は POLANO 偏極デバイスの責任者でもある。林氏(金研)はこのワークショップの共同提案者であり、マクロ物性を 決定づける局所構造の観測とその役割の解明の研究について講演いただいた。POLANO での野心的な試み として、林氏が専門とするホログラフィー法による局所スピン構造観測を狙っている。最終セッションは、 佐藤卓氏(東北大)と岩佐氏(東北大)から、偏極中性子を用いた非弾性散乱で、これまで観測できなか ったスピン自由度、軌道自由度の高次の過程が観測できるという指摘から、この技術により全く新しい高 次自由度のサイエンスが展開できる可能性を提案いただいた。これらは POLANO の重要なテーマとなる。

#### 3. まとめ

偏極中性子は、中性子の最も高度な技術であり、今後のサイエンスでブレークスルーをつくる上で 必須であり、J-PARCの稼働により偏極実験の重要性はさらにたかまっている。POLANO 計画はチ ャレンジングな計画であり多くの克服すべき技術課題があるが、今回のワークショップをはじめ、こ れまでのワークショップシリーズで分かることは、国内外から J-PARC での偏極分光実験への期待で あり、POLANO 実現への期待である。平成24年度補正予算での建設の予算化により一気に夢が実 現に近づいた事から、サイエンスの議論も活発になっており、この金研ワークショップはその議論の 場を提供するという重要な役割をはたせた。本ワークショップは、偏極専門の国際会議 PNCMI をの ぞけば、国内で唯一の本格的な偏極中性子会議であり、周囲から継続していの開催を希望されての開 催であった。これは金研がこの分野での核になりつつあることを示しており、本ワークショップ開催 により、金研のプレゼンスの向上に貢献できたと考えている。 金属系バイオマテリアル研究・開発と医療器具の国産化に向けて

#### 東北大学金属材料研究所 新家光雄

1. はじめに

既に超高齢社会に突入した我が国では、医療技術の高度化が最重要課題の一つとなっている。金属系バ イオマテリアルは、その優れた力学的信頼性から、主に生体硬組織代替器具に用いられており、現代の医 療技術を支えている。一方、我が国の金属系バイオマテリアル分野の研究は世界でもトップレベルにある にもかかわらず、国内の生体硬組織代替器具の大部分は外国からの輸入で賄われており、我が国では研究 と実用との間に大きな隔たりがあると言わざるを得ない現状にある。

本ワークショップは、平成18年度から毎年継続的に開催されてきており、今年度で8回目となる。一昨 年度までのワークショップは、どちらかと言えば、研究の発展に貢献してきたものの、明確に実用化を意 識した内容ではなかった。そこで、昨年度、ワークショップの内容を見直し、それまでのワークショップ で目指されてきた異分野間の融合に加え、実用化を意識し、生体硬組織代替器具のユーザーである医学研 究者および歯学研究者や、生体硬組織代替器具の製造に興味を持つ民間企業研究者の講演数を増やすこと により、医工連携・産学連携の推進を図ることとした。今年度も、この昨年度の方針を継続し、実用化を 強く意識した内容のワークショップを開催した。

2. 研究経過

例年のように、金属系バイオマテリアルであるチタン合金等の開発や、それらの表面処理に関する材料 研究者による講演がなされるとともに、今年度は、医学研究者、歯学研究者および民間企業研究者による 講演数を増やし、金属系バイオマテリアルを用いた生体硬組織代替器具の製造者側および使用者側の要 望・意見・認識を学ぶ機会を設けた。

3. 研究成果

2013年10月7日および8日に東北大学金属材料研究所2号館1階講堂において、東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究ワークショップを日本バイオマテリアル学会東北地域講演会とともに同日開催した。

東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究ワークショップおよび日本バイオマテリアル学会東北地域 講演会

「インプラントデバイス構築に向けた金属系バイオマテリアルの研究開発の最前線」

共催:日本学術振興会第176委員会 日本金属学会東北支部 軽金属学会東北支部 協賛:日本鉄鋼協会東北支部

同ワークショップにおいて、図1に示す表紙および裏表紙を示す概要集が配布された。また、参加者数は 以下のとおりであった。

東北大学(教員) 56 名、東北大学(学生) 20 名、他大学(教員) 37 名、他大学(学生) 0 名、 独立行政法人 2 名、民間 35 名

合計 150 名

本ワークショップのプログラムを以下に示す。また、図2にワークショップの講演中の会場の様子、図3 にワークショップ参加者による集合写真を示す。



13:45 - 14:35 「基調講演」産学官連携によるインプラントデバイス開発へ向けてのストラテジー 東北大学大学院歯学研究科ロ腔システム補綴学分野 〇佐々木啓一

14:35 - 15:00 Ti - Au - Cr 系生体用形状記憶合金の開発 東京工業大学精密工学研究所 ○細田秀樹、田原正樹、稲邑朋也 東京工業大学大学院生 石垣卓也、松木佑、若林薫、篠原百合

15:00 - 15:25 Ca 表面修飾によるチタンの骨伝導性制御 九州大学大学院歯学研究院 ○石川邦夫

15:40 - 16:05 金属炎症・アレルギーの免疫学的解析
東北大学加齢医学研究所 〇小笠原康悦、川野光子、中村生、遠藤実里、武田裕利、樋口繁仁、鈴木隆二
16:05 - 16:30 金属材料の加速腐食試験による金属アレルギーパッチテスト試薬の開発 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○堤祐介、土居壽、塙隆夫 芝浦工業大学大学院生 鈴木貴文 芝浦工業大学工学研究科 野田和彦
<u>10月8日(火)</u>
9:30 - 9:55 生体用低コストβ型Ti - Mn 合金の力学的および生物学的生体適合性評価 東北大学金属材料研究所 〇趙研、新家光雄、仲井正昭、稗田純子 東北大学大学院生 Pedro Fernandes Santos 北見工業大学 大津直史 名城大学 服部友一 関西大学 池田勝彦
9:55 - 10:20 Ti 合金のβ相変態挙動に及ぼす合金元素ならびに熱処理の影響 愛媛大学大学院理工学研究科 〇小林千悟、仲井清眞、阪本辰顕
10:20 - 10:45 医療分野における新規金属系材料の開発および実用化事例 京セラメディカル(株) 〇石水敬大
10:55 - 11:20 TiNbZrAl 形状記憶合金の超弾性挙動と時効熱処理 (株)シャルマン 〇多田弘幸 宇都宮大学大学院工学研究科機械知能工学専攻 山本篤史朗 東北大学金属材料研究所 王新敏、加藤秀実
11:20 - 11:45 Ti - Nb - Ta - Zr 低ヤング率合金による歯列矯正ワイヤの開発 (株) 丸エム製作所 ○山中茂
13:15 - 13:40 骨芽細胞を刺激するインプラント材料の設計 名古屋工業大学 〇小幡亜希子、前田浩孝、春日敏宏
13:40 - 14:05 RF マグネトロンスパッタリング法による元素添加リン酸カルシウムコーティング 東北大学大学院工学研究科 〇上田恭介、成島尚之 名古屋工業大学大学院工学研究科 小幡亜希子、春日敏宏
<ul> <li>14:05 - 14:30 動物実験による Ti - 12Mn,Ti - 12Cr の生体親和性</li> <li>名城大学理工学部 ○服部友一、石倉馨、赤堀俊和</li> <li>東北大学金属材料研究所 仲井正昭、新家光雄</li> </ul>
<ul> <li>14:45 - 15:10 生体内分解性マグネシウム合金の強度・分解性制御</li> <li>神戸大学大学院工学研究科 ○向井敏司、池尾直子</li> <li>(独)物質・材料研究機構 山本玲子、</li> <li>東北大学大学院歯学研究科 清水良央</li> </ul>
15:10 - 15:35 骨配向化を考慮した未来型人工関節の設計と開発 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 〇中野貴由、石本卓也、松垣あいら



図3 東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究ワークショップでの集合写真

## 4.まとめ

本ワークショップは、平成18年度から毎年継続的に開催してきており、金属を専門とする工学研究者だけでなく、その他の分野を専門とする工学研究者、医学研究者、歯学研究者および民間企業研究者等が一同に会して、それぞれの立場から、金属系バイオマテリアルに関する最新の研究成果について議論する場を提供している。さらに、昨年度からの特徴として、医学研究者、歯学研究者、および民間企業研究者の講演数を増やすことにより、医工連携や産学連携の推進を図ったことが挙げられる。その結果、参加者の内訳は、一昨年度に比べて、民間企業研究者の数が大幅に増加した。日本の金属系バイオマテリアル分野は、研究水準は世界でもトップレベルにあると感じているが、実用化の点で遅れをとっていることが問題視されている。今後もワークショップ開催を継続し、この問題の打破に貢献したいと考えている。

## 研究課題

格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発

### 研究代表者

#### 関西学院大学・理工学部・西谷 滋人

研究分担者

#### 東北大学・金属材料研究所・大野 裕、米永 一郎、林 好一、永井 康介、宇佐見 徳隆、千葉 晶彦

1. はじめに

優れたエネルギー・環境材料の創成においては、バルク内部や表面・界面などの格子欠陥の振舞いが重要な役割 を果たす。材料物性に関する欠陥の役割を正しく理解し、積極的に活用する事が不可欠であるが、課題の多様性・ 複雑性から個別の取り組みだけでは解決が困難である。欠陥研究は研究対象が多様化し、個別の研究対象のための 物性評価と制御技術が急進的に発達し、個別の材料・領域における先鋭的な知識の展開が進む。その一方で、研究 領域は分散化し研究が閉塞しつつある。既存の欠陥研究のブレークスルーや新奇な研究対象の発掘には、異分野が 融合した欠陥研究が不可欠である。既存の枠を超えた欠陥研究の足がかりとすべく 2008 年および 2011 年にワーク ショップが開催され、ユニバーサルな欠陥研究領域が広がりつつある。さらなる研究の推進にむけ、研究の現状と 問題を認識し広範な欠陥研究のニーズを発掘する必要がある。

研究対象が急速に拡大する欠陥分野において、基礎と実用の分野、理論と実験を問わず、物質材料区分を超えた 共通的な基盤知識として欠陥研究の方向性を議論するためワークショップを開催する。具体的には、新エネルギー・ 環境材料として、Mgを中心とする軽量構造用材料、SiCなどパワー半導体およびリチウムイオン電池などの特性を 支配する界面・転位などの欠陥に対して、ユニバーサルな欠陥機能の研究手法の進展とニーズ、および今後の物質 材料開発につながる欠陥の共通的な基盤知識を確立する。本ワークショップは欠陥機能研究に携わる関連研究会・ 学会との共催・協賛とし、多角的な格子欠陥研究の方向性について共通認識を広げ研究領域の発展につなげる。

最近の欠陥研究では大規模なシミュレーションや第一原理計算に基づく欠陥機能の評価・設計、自発的・人工的 なナノ構造化あるいは新しい観察原理に基づく微細精密評価・その場観察法による新物性や現象の発見などが推進 され、物質材料の高機能化や新規機能性材料の開発に応用されている。これら新物性・現象および評価法を共有し、 多くの材料に共通する欠陥(粒界、転位、点欠陥など)のユニバーサルな機能解明により、材料に依拠しない基盤 知識としての欠陥研究が展開され、今後の物質材料開発に繋がる。エネルギー・環境に関する社会的課題の中で、 人類社会に有用な材料開発のために欠陥研究のなすべき課題を議論し、多岐にわたる材料の開発、高性能化、潜在 する未知機能の探索および抽出に貢献する。試料の共有ないし相互提供により、実用エネルギー・環境材料の研究 促進のためのシステム構築が期待される。

具体的には、広範な材料分野の研究者の方々が材料の区分を越え欠陥研究の現状を把握し共通の基盤知識の確立 と今後の方向性を議論することで、今後の物質材料の開発のために有用な欠陥の共通的な基盤知識の確立を進める。 特に、物理学会、金属学会、応用物理学会、機械系および化学系学会など異分野で活躍する研究者の方々が一堂に 会して議論する機会を提供することで、異分野融合による既存研究のブレークスルーおよび新奇な研究対象の発掘 などに繋がる。

#### 2. 研究経過

日本物理学会領域 10「格子欠陥フォーラム」、文部科学省科学研究費補助金「新学術領域・シンクロ型LPSO 構造の材料科学」、原子分解能ホログラフィー研究会、応用物理学会「励起ナノプロセス研究会」などの欠陥研究 に個別に関与している関連研究会と共催・協賛し、半導体、セラミックから金属まで広範な材料分野の研究者の方々、 とりわけ第一線で活躍されておられる若手研究者の方々、を参集し、欠陥機能の観点で相互のフランクな意見交換 を行った。具体的には、各研究会および関連学会で選んだ約 30 人の講師とオーガナイザーの先生方を迎え、参加者 が 100 人規模のワークショップを 2 日間にわたり開催した。講演では、各研究会・学会における(主に材料に準拠 した)欠陥研究の現状・トレンドなどを講演頂きくと共に、種々のエネルギー・環境材料における欠陥に関連する 最新の現象や新しい評価法に関するトピックスをご提供頂いた。懇親会も含め十分な意見交換の時間を取り、基盤 知識としての欠陥研究の展開を図った。

3. 研究成果

2013年11月18日と19日、東北大学金属材料研究所会議室において以下の東北大学金属材料研究所ワークショップ を開催した。

東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ「格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発」

共催:日本物理学会領域10 格子欠陥・ナノ構造分科「格子欠陥フォーラム」

協賛:文部科学省科学研究費補助金「新学術領域・シンクロ型LPSO構造の材料科学」 :原子分解能ホログラフィー研究会

賛助:応用物理学会「励起ナノプロセス研究会」

ワークショップの参加者数は以下のとおり。図1に一部の参加者と撮影した集合写真を掲載する。

11月18日

東北大学(教員)13名、東北大学(学生)8名、他大学(教員)18名、独立行政法人1名

11月19日

東北大学(教員)10名、東北大学(学生)8名、他大学(教員)18名、独立行政法人1名

二日間の合計:78名

図2に表紙および裏表紙を示す概要集(103ページ)を作成し、参加者の先生方へ配布した。また、概要集は ワークショップ終了後にwebにて公開した。

概要集アドレス http://lab-defects.imr.tohoku.ac.jp/workshop/2013WS.pdf



図1 参加者の集合写真.



図2 ワークショップで配布された概要集の表紙および裏表紙.

ワークショップのプログラムを示す。太陽電池・電子デバイス関連欠陥(18日午前)、量子エネルギー関連材料・ 機能性ナノマテリアル(18日午後)、回折・散乱を用いた原子分解能の欠陥評価(18日午後と19日午後)、次世代 構造材料Mg-LPS0と欠陥(19日午前)、機能性ナノマテリアル・電子デバイスの欠陥とドーピング効果(19日午後) の講演で構成した。発表は研究の最前線に立つ若手および中堅を中心に構成し、議論する時間も十分取れるように 各講演時間を30分とした。また、欠陥物性の観点での相互のフランクな意見交換を行う目的で、18日夜に懇親会を 開催した。

11月18日 (月)

- 10:25-10:30 西谷滋人 (関学大理工) 「はじめに」
- 「太陽電池・電子デバイス関連材料の欠陥」 座長:小林亮(名工大院工)
  - 10:30-11:00 沓掛健太朗 (東北大金研) 「高効率シリコン太陽電池に向けた機能性粒界の作製と制御」
     11:00-11:30 立花福久 (豊田工大工) 「太陽電池の高効率化に向けた欠陥制御について」
     11:30-12:00 高橋勲(名大院工) 「浮遊キャスト成長法による多結晶組織制御と応力制御による欠陥発生抑制」
     12:00-12:30 白井光雲(阪大産研) 「シリコン結晶成長における応力場の欠陥成長への影響」
     12:30-13:00 大谷昇 (関学大理工) 「SiC単結晶基板の高品質化と欠陥制御の進展」

「回折・散乱を用いた原子分解能の構造・欠陥評価法 I」

座長:林好一(東北大金研)

14:15-14:45	細川伸也 (熊本大院自然)
	「蛍光X線ホログラフィーと格子欠陥」
14:45-15:15	大山研司 (東北大金研)
	「I-PARC装置POLANOにおける中性子線ホログラフィーの展開」

「量子エネルギー関連材料・機能性ナノマテリアルの格子欠陥と励起効果」 座長:大澤一人(九大応力研) 15:15-15:45 橋本直幸 (北大院工) 「鉄中の点欠陥の移動エネルギーに及ぼす不純物原子の効果~密度汎関数によるアプローチ」 渡辺英雄 (九大応用力学) 15:45-16:15 「照射による鉄系構造材料の照射欠陥と組織・組成変化」 義家敏正 (京大原子炉) 16:15-16:45 「高エネルギー粒子による金属中の点欠陥生成とその集合過程のモデリング」 16:45-17:15 堀史説 (大阪府大院工) 「照射励起反応場における格子歪みを内包した金属超微粒子の生成とその機能性」 18:30-21:00 懇親会 11月19日 (火) 「次世代構造材料 Mg-LPSOと格子欠陥」 座長:黒川修(京大院工) 10:00-10:30 木口賢紀 (東北大金研)

- 「局所弾性場に着目したMg-Zn-Y系合金におけるLPSO相の形成・相変態」
   10:30-11:00 奥田浩司 (京大院工)
   「MgYZn合金のLPSO組織発達過程からみたIn-Plane規則構造:放射光小中角散乱法からのアプローチ」
   11:00-11:30 岸田恭輔 (京大院工)
   「Mg基LPSO/0D金属間化合物の構造と変形」
- 11:30-12:00 田中克志 (神戸大院工)
   「Mg基LPS0単結晶の弾性率測定とその解析」
   12:00-12:30 中谷彰宏 (阪大院工)
   「格子欠陥モデリングによるLPS0相の変形と強化機構の検討」

「回折・散乱を用いた原子分解能の構造・欠陥評価法 II」

座長:林好一(東北大金研)

- 13:45-14:15 郷原一寿 (北大院工) 「電子回折イメージングと格子欠陥」
- 14:15-14:45高橋敏男 (東大物性研)「CTR散乱による界面評価と欠陥」
- 14:45-15:15松下智裕 (JASRI/SPring-8)「SPring-8光電子ホログラム計測系と格子欠陥の観測」

「機能性ナノマテリアル・電子デバイス関連材料の格子欠陥とドーピング効果」 座長:目良裕(滋賀医科大生命)

- 15:15-15:45 藤井稔 (神戸大院工) 「不純物ドーピングによるSiナノ結晶の物性制御」
  15:45-16:15 山下善文 (岡山大自然) 「Sb をドープした SiGe 膜中の転位運動と膜の歪緩和」
  16:15-16:20 大野裕 (東北大金研)
  - 「おわりに」



図3 シンポジウム発表の様子.

Siを初めとする半導体材料は、計算機の CPU あるいはメモリーの基板材料としてだけでなく、太陽電池や パワー半導体材料の基板として環境材料として注目されている.「太陽電池・電子デバイス関連材料の欠陥」 では太陽電池材料としてのモノライク Si において高効率を得るための格子欠陥が及ぼす問題点が冒頭に沓掛 からまとめて紹介された.その後、凝固プロセスにおいて、結晶方位、粒界、応力による転位生成を制御する 手法や理論的な背景が、沓掛、立花、高橋、白井からなされた.さらに次世代のパワーデバイスの基板材料と して注目される SiC において従来問題とされていたマイクロパイプが極めて少ない基板材料が得られるよう になるとともに、表面のステップバンチング、炭素単空孔欠陥がデバイス性能にどのようにして悪影響を及ぼ すかが解明されつつある現状が大谷からなされた.しかし、転位に起因するナノピット形成やゲート酸化膜の 信頼性劣化の詳細なメカニズムがいまだに不明であることが指摘された.

「回折・散乱を用いた原子分解能の構造・欠陥評価法 I」ではホログラフィーによる原子レベルの近接原子の観測・評価法が紹介された.細川からは蛍光 X 線による測定法の紹介があり, DVD-RAM 材料の Ge2Sb2Te5 において空孔と結合長の緊密な依存性, GeMnTe 薄膜材料における磁性挙動を支配する構造変化についての 観測が報告された.また,大山からはホログラフィー源に中性子を用いることによって,いままで観測がほぼ 不可能であった軽元素のスピンが感度よく測定できることが示された

「量子エネルギー関連材料・機能性ナノマテリアルの格子欠陥と励起効果」では、鉄鋼材料を中心として、 照射損傷の理論、実験的な進展が報告された.橋本からは従来は不可能であった大きな原子系において第一原 理計算によるエネルギー評価による空孔の移動エネルギーの見積もりが報告された.また、渡辺からは TEM と 3D-AP による微小析出物と脆化の関係解明が報告された.さらに義家から Fe-Cu 系の点欠陥集合過程の濃 度依存性を反応モデルによる速度論から再現されることが示された.さらに、堀は Au-Pd 系の照射還元によ るコアシェル構造を有するナノ粒子の生成機構を実験と第一原理計算から解明している.

「次世代構造材料 Mg-LPSOと格子欠陥」では、Mg で新たに見いだされた Long Period Stacking Order:LPSO 構造に関してここ2,3年での急速に進展した研究内容が紹介された.電子顕微鏡観察や小角散 乱による LPSO の原子レベルの構造およびその生成機構に関する観察結果が木口、奥田、岸田からなされた. また、弾性率の測定結果が田中からなされた.さらに中谷は、LPSO の変形で観測されるキンクバンドのくさ び上の変形を、回位概念を用いた新たな記述法について紹介があった.

「回折・散乱を用いた原子分解能の構造・欠陥評価法 II」では、電子回折による3次元原子分解能イメージング法について郷原から、Crystal Truncation Rod(CTR)散乱法による表面界面・薄膜の構造解析法が高橋からなされた.これは従来の回折・散乱理論とは異なった発想に基づく新しい計測法であり、今後種々の系へ適用されることが期待できる.さらに、松下からは、Sprint-8の光電子励起によるホログラフィー測定のSiCやInPへの適用例が報告された.

さらに、「機能性ナノマテリアル・電子デバイス関連材料の格子欠陥とドーピング効果」では、藤井から Si ナノ結晶において dope した P および B によってコロイド凝縮を制御することによって、広いエネルギー範囲 をカバーする光励起材料の作成が示された.また、山下からは、SiGe 膜において dope した Sb によって転位 挙動が大きく変化し、歪み緩和に影響することが示された.

4. まとめ

2日間の発表を通じて、今まで聞いたことも無い研究手法や材料挙動に関する報告に接することができた. これは、我々の材料研究領域において、半導体、金属、誘電体などの材料による区分、電子顕微鏡、回折・散 乱などの粒子線など計測・観察手法による区分,凝固や照射,doping 等の製造プロセスによる区分,および 電子系,原子系,連続体などの理論対象のスケールによる区分という,大きな学会での発表会場による sectionalism に我々研究者がいつのまにか慣らされているためである.確かに共同研究や精緻な議論を行う上 で、これらの区分に基づく研究グループの集合は効率的である.しかし、時に、格子欠陥というキーワードに 関連する広い領域から研究者が集散することによって、新たな発想・視点が現れることが期待される. 西谷は、 中谷による連続体レベルでの新たな変形挙動の定式化の考え方が,十分に時間をとった今回の講演によってよ うやく理解できた.また、日本物理学会第 69 回年次大会で開かれた領域 10 シンポジウム「局所構造と物性 その評価と応用」(2014.3.29 東海大学湘南キャンパス, 神奈川)において細川が紹介した『2相の全率固溶体 でよく観測される Vegard's 則と Pauling 則の不一致が,誤った平均化に起因する』ことが即座に理解できた が、これは本シンポジウムにおいてホログラフィーの原理にあらかじめ接していたおかげである.このような 他分野との交流はまさに本シンポジウムの企画において意図したものであり, 多くの他の参加者も同様に経験 する(した)と信ずる.今後も材料,手法,プロセス,理論の垣根を越えて研究者が参集することが必要であ り、そのために、「格子欠陥」が材料の共通的な基礎知識を理解する普遍的な学問分野として確立し、多くの 研究者が参集する領域として発展して行くように、学会、研究会で活動を強力に押し進める必要性を再認識し た.

# 研究課題名

# ナノ光が拓く新素材・新材料開発と産業応用 Innovation of new materials by new nano-light-sources and its industrial applications

## 研究代表者名

#### 山形大学・大学院理工学研究科(工学系)・松嶋雄太

#### 研究分担者名

山形大学・大学院理工学研究科(理学系)・臼杵毅 山形大学・大学院理工学研究科(工学系)・古川英光 山形大学・大学院理工学研究科(工学系)・松葉豪 山形大学・大学院理工学研究科(工学系)・真壁幸樹

1. はじめに

我が国が科学技術立国としての優位性を保ち続ける上で、世界最高クラスの 3GeV クラ スの低エミッタンス中型放射光施設の必要性は、もはや放射光ユーザーコミュニティーを 越えて広く一般にも認知されつつある。このような低エミッタンス中型放射光施設は、大 型化・高エネルギー化を目指した従来の放射光施設と一線を画し、いかにコンパクトに省 電力で高性能のものを作るかという視点の下に設計されている。これまで日本が培ってき た放射光技術を総動員すれば世界ーコンパクトな高性能放射光施設が建設可能である。

材料開発の最前線にある産業界では放射光施設の利用需要が増大しており、例えば SPring-8における利用課題の20%が産業利用に達する。無機材料・タンパク質・医薬品・ ソフト材料を問わず、原子・分子・界面レベルの制御が材料の性能を決める時代になりつ つある現在、それを"見る"ための上記低エミッタンス中型放射光は、我が国の産業界が優 位を守り続けイノベーションをリードする上で欠かせないものと言える。

上記背景を受け、現在東北放射光支援協議会では、3GeV 中型高輝度放射光光源(SLiT-J)の建設の必要性を提案している(図 1)。これは、KEK-PF や SPring-8 が不得意とする領域のエネルギー・性能をカバーするもので、最先端施設である SPring-8 の性能水準を確保しつつ建設コストを 1/5 に抑え、東北地方を始めアジアを中心とした広範なイノベーション 推進研究の拠点となることを目指している(図 2)。

本ワークショップは、上記 3GeV 中型高輝度放射光光源構想について、物性・材料・ 光源・放射光科学などのさまざまな専門の研究者が一堂に会し、相互に情報交換、人的交 流を図るとともに、放射光施設実現へ向けた課題について討論することを目的としている。

本申請の研究組織主体は、ソフト材料から無機材料を対象とするいわゆるユーザーサイ ドで放射光を利用する研究者グループと、ビームライン建設等に長けた放射光科学を専門 とする研究者グループの融合である。現在、さまざまな専門的な学術団体が設立されてお り、他の分野の研究者間の交流の欠如が問題点として指摘されることもあるが、本ワーク ショップは「3GeV 中型高輝度放射光光源」をキーワードに、東北のみならず日本中から関 係する研究者が一堂に会する貴重な機会であり、新しい人的交流を通じて今後のイノベー ションの起点になることが期待できる。ワークショップでは、ユーザーサイドからの放射 光の利用、産業利用の実績、ビームライン設計サイドからみた新光源の性能・魅力につい て議論し、今後の放射光利用のあり方、産業利用の促進について幅広い意見交換を行う。



2. 研究経過

次項で述べるように、平成25年7月と12月に2回のワークショップを開催した。そこで は、放射光を用いた先端材料解析の他に、最新の放射光実験施設の近況や、放射光科学専 門家による放射光実験設備の将来像などに関する講演も招き、話題提供していただいた。 さまざまな分野の研究者からなる異なる知識や情報を交えたパネルディスカッションにお ける活発な議論により、オールジャパン体制での3GeV中型高輝度放射光光源構想の意識 を高めることに成功した。ワークショップの成果は予稿集という形で成果にまとめ、PDF を収録した CDを出版した。

3. 研究成果

東北大学金属材料研究所を会場に、下記二回のワークショップを開催し、3GeV 中型放射 光光源(SLiT-J)構想について、期待と動向について議論を深めた。また、放射光光源新設へ 向けオールジャパン体制の人的交流を行った。

第1回ワークショップ:

- 【テーマ】 東北放射光構想ワークショップ
- 【日時】 平成 25 年 7 月 26 日 (金) 13~17 時半(終了後懇親会)
- 【場所】 東北大学金属材料研究所講堂
- 【主催】 東北大学金属材料研究所·東北放射光支援協議会·山形大学東北放射光構想検 討委員会

【発表件数】口頭4件、ポスター18件

パネルディスカッション「東北放射光構想の現状と意義・目指すべき方向につ いて」

【参加者数】86人(大学:73人、公的機関:12人、民間:1人)

【プログラム】

セッション I [東北放射光計画] 13:10-16:00

13:10-13:20 「開会の辞」 結城 章夫 先生(山形大学学長)
13:20-13:50 「東北放射光の意義・山形大学としての取り組み」 神戸 士郎 先生(山形大学工学部副学部長)
13:50-14:30 「加速器コンプレックスの概念設計と光源性能」 濱 広幸 先生(東北大学 電子光理学研究センター教授)
14:30-15:20 「放射光の産官学共同利用(SPring-8 での取り組みについて)」 高田 昌樹 先生(理化学研究所 播磨研究所 主任研究員)

15:20-15:40 「東北放射光構想の現状」 早稲田 嘉夫 先生 (東北放射光代表世話人) 15:40-16:00 休憩 セッションⅡ [自由討論] 16:00-17:30 司会:臼杵毅 (山形大学教授) 「東北放射光構想の現状と意義・目指すべき方向について」 パネラー (五十音順) 任 皓駿 先生(弘前大学助教) 内山 哲治 先生 (宮城教育大学准教授) 高田 昌樹 先生 (理化学研究所 播磨研究所 主任研究員) 山口 克彦 先生(福島大学教授) 結城 章夫 先生(山形大学学長) 吉本 則之 先生(岩手大学教授) セッションⅢ [ポスター]・情報交換会 17:30 (講堂隣会議室にて) 第2回ワークショップ: 【テーマ】第3世代中型高輝度放射光源(SLiT-J)の実現に向けて 一先端学術研究と産業 技術支援-【日時】 平成 25 年 12 月 9 日(月),10 日(火) 【場所】東北大学金属材料研究所講堂 【主催】東北大学金属材料研究所・東北放射光支援協議会・東北大学東北放射光施設推進 会議・山形大学東北放射光構想検討委員会・東北大学多元物質科学研究所 【共催】PF-UA・SPRUC・日本放射光学会・日本鉄鋼協会学術部会フォーラム 【発表件数】口頭18件 パネルディスカッション「低エミッタンス高輝度光源の基盤活用:国際競争 に遅れを取らないために| 【参加者数】140人(大学:84人、公的機関:34人、民間:22人) 【プログラム】 第一日目(12月9日) セッション I 13:30-16:20 13:30-13:40 「開会の辞」伊藤 貞嘉 理事 (東北大学) 13:40-14:00 「SLiT-Jの意義、そして東北放射光支援協議会の取り組み」 入戸野 修 学長(東北放射光支援協議会、福島大学) 14:00-14:20 「持続可能な社会確立を目指す放射光マスタープラン」 水木 純一郎 先生 (関西学院大) 14:20-15:00 「加速器コンプレックスの概念設計と光源性能」 濱 広幸 先生 (東北大学) 15:00-15:40 「光源性能を有効活用した光を創り出す技術: SPring-8 ナノ光源へ の挑戦」 後藤 俊治 先生 (公益財団法人高輝度光科学研究センター) 15:40-16:20 「東北と日本を元気にする放射光による産業支援」 八木 直人 先生 (公益財団法人高輝度光科学研究センター)

セッションⅡ [自由討論] 16:40-18:00 「低エミッタンス高輝度光源の基盤活用:国際競争に遅れを取らないために」 司会 熊谷 教孝 先生 (公益財団法人高輝度光科学研究センター)

パネラー 朝倉 清高 先生 (北海道大学) 熊野 勝文 先生 (東北大学) 村上 洋一 先生 (放射光学会) 八木 直人 先生 (公益財団法人高輝度光科学研究セ ンター) 早稻田 嘉夫 先生 (東北放射光支援協議会) (五十音訓順) セッションⅢ [意見交換会] 18:00(講堂隣会議室) 第二日目(12月10日) セッション IV 9:00-11:50 座長 松嶋 雄太、松葉 豪 (山形大学) 9:00-9:30 「低エミッタンス中型高輝度リングへの期待」 雨宮 慶幸 先生 (東京大学) 9:30-10:00「軽元素工業材料の放射光軟X線分析」 村松 康司 先生(兵庫県立大学) 10:00-10:30「超高分解能軟X線発光分光による水・電池 材料の精密分析」 原田 慈久 先生 (東京大学) 10:50-11:20「軟/硬X線励起バルク敏感光電子分光による固体電子構造研究」 関山 明 先生 (大阪大学) 11:20-11:50「強磁場軟X線分光:レアアース資源に頼らない機能性材料」 中村 哲也 先生 (JASRI) セッション V 13:10-15:10 座長 臼杵 毅(山形大学) 13:10-13:40「ナノドット磁気デバイスの開発戦略と放射光活用」 近藤 祐治 先生(秋田県産業技術センター) 13:40-14:10「なぜ相変化記録材料は高速に構造変化するのか?/放射光の応用」 山田 昇 先生(京都大学) 14:10-14:40「その場観察光電子分光による表面反応キネティクスの解明」 高桑 雄二 先生 (東北大学) 14:40-15:10「時間分解分光法による触媒・電池材料における反応機構解明」 稻田 康宏 先生(立命館大学) セッション VI 15:30-17:30 座長 佐藤 成男 (東北大学) 15:30-16:00「ソフトマター材料評価のための高輝度小角・広角 X 腺散乱法の活 用 | 増永 啓康 先生(JASRI) 16:00-16:30「低エミッタンス高輝度光源を用いたタンパク質の新しい構造解析法 の提案」 佐藤 衛 先生(横浜市立大学) 16:30-17:00 「サステナブル地球科学:放射性元素の挙動解析やレアアースのリ サイクル」 高橋 嘉夫 先生(広島大学) 17:00-17:30 「地球ダイナミクス:量子ビームによる地球惑星深部科学の新展開」 鍵 裕之 先生(東京大学)



図3第2回ワークショップの様子

#### 4.まとめ

放射光科学を専門とする研究者、ユーザーの立場で放射光を利用する研究者、教育として放 射光施設を利用したい研究者など、さまざまな立場の人間による有意義な意見交換を行うこと ができた。報道にも取り上げられるなど(図 4)、復興支援の切り札、そして技術立国・日本を再 興するツール(図 5) として放射光施設が一般社会にも高い関心を持って受け止められた。二回 のワークショップ開催により、東北放射光をめぐる現状と課題について意識を共有できたこと が第一の成果であるが、同時に、東北放射光という枠組みを超えて、将来的にわたりどのよう に放射光を利用していくか、放射光をどのように地域・産業の発展に結び付けていくか、とい った日本の放射光政策に関する議論まで踏み込むことができたのは予想以上の成果であった。 単年度で終わらせることなく、関連のワークショップを継続的に開催し、定期的に意見交換を することが必要であるとの結論に至った。

	<u>復興支援を加速する拠点</u>
第2回「第3世代中型高輝度放射光源(SLiT-J)の実現に向けて	放射光ナノアプリケーションにより、豊富な東北の地域資源を高付加価値化
ー先端学術研究と産業技術支援-」	STIT-Jは、産官学連携・農商工連携を戦略的に推進する中核拠点
皇惠····································	多彩な東北産業クラスター群東北が供給する特徴的な農林水産品
7-7-12 水型 大型 大型 大型 大型 大型 大型 大型 大型 大型 大	
要する。学術研究が存宅産 「要する。学術研究が存宅産 「新したな」 になった。 した。 の水木純一部酸原のたい なられしの に 動した。 の水木純一部酸原の たい なたたい たい たい たい たい たい たい たい たい たい たい たい たい	
介 町 10 職大 ほ広く	・ この ・ こ
る先波を抜くい数算。。 藤敷毒敷をなる	産学共同研究の拠点として機能 世界的競争力がある農林水産品を開発
平成25年12月10日(河北新報) 平成25年12月10日(河北新報) 平成25年12月10日(河北新報)	ソリューション:東北産業群の創成・強化支援が新たな雇用を創出 被災地の生活基盤を再生し、 早期帰還を実現!
図 4 H25.12.10 付け河北新報の記事	図 5 東北放射光が産み出す産業の芽と復興の柱
切り扱さ	

# 金研ワークショップ 「より安全な原子力技術、核融合技術に向けての材料研究の展開」

阿部弘亨 東北大金研

1. 緒言

福島第一原子力発電所の事故を受けて、現行の原子炉の高安全化のための評価や補修に係る技術 開発、より安全な先進原子炉や核融合炉等の開発研究は非常に重要な意義を有する。これらの発電シ ステムにおいて、鉄鋼材料は原子炉容器、炉内構造物、燃料被覆管、ブランケット等様々な部位で利 用される基幹材料である。これら原子炉材料は主に高温高圧水に曝され、また部位によっては放射線 照射という特殊な条件に置かれる。このような環境では、照射損傷組織の形成に伴う硬化や脆化現 象、また応力腐食割れや照射誘起応力腐食割れ現象等が発現する。そのため、適用環境下における材 料劣化を明確に把握し、科学的合理性のある保守管理技術および規制評価に反映させ、将来の安全性 を科学的見地から担保することは重要である。

一方、各種分析技術の向上により劣化機構解明研究は大きく進展している。その代表事例は三次元 アトムプローブ、陽電子消滅法、透過電子顕微鏡等の先進実験手法であり、また、第一原理や分子動 力学等の計算科学的手法である。これらにより、複雑な劣化事象を的確に解釈し、高精度に予測でき るようになった。これらの科学的知見に関する我が国の研究は質、量ともに世界を先導する水準にあ り、申請者の阿部、永井は、これらの手法を駆使した研究を展開しており、学会を先導し、原子力規 制委員会や学協会等における各種検討会において主査や委員を務め社会的にも貢献している。従っ て金研は、これらの研究を俯瞰し、その知見を科学的合理性に基づいた規制に発展させることが可能 な機関として位置づけられる。

そこで本共同研究の目的として、原子炉に適用される鉄鋼材料の照射効果の機構解明に係る最新 研究成果を収集し、照射脆化や照射誘起応力腐食割れといった重要かつ特殊な事象についての今後 の研究方向性を明らかにすることとした。

#### 2. ワークショップの概要

11月7日(木)および8日(金)の二日間にわたって金研講堂において標記のワークショップを開催 しました。原子炉圧力容器鋼照射脆化、照射誘起応力腐食割れ、核融合炉材料開発等に従事する研 究者等により、25件の口頭発表ならびに12件のポスター発表がなされた。大学、研究所、規制当 局、企業等からの参加者、延べ144名の参加者により活発な議論が繰り広げられ、研究領域の深化 および工学研究としての発展を図ることができた。

#### 3. ワークショップの詳細

発表プログラムを表1に示す。

講演の内容をおおよそ分類すると、原子力の安全全般にかかる講演、軽水炉圧力容器鋼の照射脆 化や鋳造ステンレス鋼の照射影響に関するもの、軽水炉の照射誘起応力腐食割れ事象にかかるも の、核融合炉第一壁材料(鉄鋼材料やタングステン材料)の照射影響に関するもの、およびこれら に関する基礎研究や実験技術開発に関するものに分けることができる。

まず原子力の安全全般にかかる基調講演では、山口(阪大)により原子力の安全を確保するため のリスク管理やその考え方についての講演がなされた。これは材料研究とは直接の関連はないもの の、いかなるプラントにとっても材料とその劣化がリスクの要因であって、また事象を律速するも のであることから、材料研究者が原子力を考える上では欠くことのできない大変重要な知見であ る。

軽水炉圧力容器鋼の照射脆化や鋳造ステンレス鋼の照射影響に関する発表では、小岩(京大)の講 演を中心として最近の照射脆化予測式の欠点やその改善方法に関する議論がなされた。渡辺(九大) は圧力容器鋼の照射組織変化に関する顕微鏡学的分析化学的研究について最近の進展を報告し、高 浜(東北大)はアトムプローブ法を用い照射脆化の主たる要因である溶質原子(銅)の拡散係数を精 密測定し現行予測で用いられている値とは大きく異なることを報告し、注目された。鋳造ステンレ ス鋼に関しては、藤井(INSS)により照射効果の微視的観察結果が報告され、また松川(東北大)によ り照射誘起相変態についてのアトムプローブ観察結果が報告された。

軽水炉の照射誘起応力腐食割れ事象にかかる発表では福谷(INSS)により最新の研究についての報告やこれまでの研究のレビューがなされた。

核融合炉第一壁材料(タングステン材料)の照射影響に関しては、長谷川(東北大)らにより核融 合炉第一壁ならびにダイバータとして利用が有望視されるタングステンの中性子照射効果に関する 講演があった。また W-Re 合金の中性子照射影響(福田、東北大)、W中の水素の挙動に関する第一 原理計算(大澤、九大)などの報告がなされた。

核融合炉第一壁材料(鉄鋼材料)に関しては、鵜飼(北大)により加工および熱処理した ODS 鋼の 組織形成に関する詳細な報告がなされ、また谷川(JAEA)により低放射化フェライト鋼の析出物に対 する照射影響について講演がなされた。また関連する基礎的研究としてフェライト系ステンレス鋼 及びそのモデル合金の低照射量域における照射損傷組織の比較(義家、京大)や鉄クロム合金の相 安定性と照射影響(笠田、京大)などの報告があった。

関連する基礎研究や実験技術開発については、イオン照射その場観察法に関する研究のレビュー と課題整理および今後の可能性について石野(東大)の講演があった。その他にもナノインデンテー ション硬さの解析法の検討(木村、京大)、原子炉を用いた低速陽電子ビーム装置の開発(京大、 徐)、超微小引張試験法を用いた照射ステンレス鋼の粒界劣化の検討(三浦、INSS)、電子照射下に おける格子間原子集合体の一次元運動機構(佐藤、東北大)などの報告があった。超高圧電子顕微 鏡、加速器結合型電子顕微鏡、ナノインデンテーション、陽電子ビーム、集束イオンビーム加工装 置などの先進機器を活用した新しい実験技術の開発がなされており、この分野の今後の進展が期待 される発表であった。

#### 4. まとめ

世界的に見て原子炉の設置増が見込まれており、日本は商業炉事故を経験した国として、より高 度で安全な原子力技術の発展を担い、核融合技術の実現に向けた中核としての責務がある。また温 暖化防止策の一つとして原子力への依存度は増加するものと考えられる。本共同研究で提案するワ ークショップでは、これらの社会的要請に応える材料の開発や劣化評価技術開発についての研究最 前線と将来を議論した。その中で、金研におけるナノからマクロまでの種々の評価技術と規制等に かかる種々の知見と合わせ、最新の材料科学的知見に基づいて劣化機構を解明し、材料開発や規制 への適用等に結びつける研究の指針を得ることができた。

また本ワークショップで対象とする、最先端のナノ解析技術を駆使した組織観察から、機械的特 性評価、照射脆化の組成依存性、照射速度依存性、照射前熱処理の効果等に加えて、照射硬化に寄 与する析出物や転位ループの基礎研究、第一原理計算や分子動力学等の計算機シミュレーションま で、非常に幅が広く、これらの成果や知見が一同に介し充実したワークショップであった。これら は、照射損傷の基礎学理の発展にも大きく寄与するものでもある。

今回の金研ワークショップは金属学会シンポジウム「中性子・材料科学と新しい JMTR-材料科学 の発展と社会への貢献-」の後に実施された。原子力材料に関する研究者だけでなく、幅広い参加 者層が集い活発かつ有益な議論がなされ、盛況であった。

#### 5. 経費の使途

#### 予算

旅費	819,000円
消耗品費	97,000円
合計	916,000円

#### 決算

旅費	813 550 円
<sup>/// 頁</sup> 消耗品費	33.244 円
合計	846,794 円

	より安全な原子力技術、核融合技術に向けての材料研究の展開					
11月7日(オ	5)					場所 東北大学金属材料研究所二号館一階講堂
開始時間	終了時間	発表	質疑	発表者	所属	趙目
13:00 広長 同	<b>4</b> 2. 宣			阿部弘亨	東北大	開会あいさつ、趣旨説明
/主天 PI	13:35	0:20	0:05	小岩昌宏	京大	原子炉圧力容器の脆化予測 -JEAC4201-2007をめぐって
13:35	14:00	0:20	0:05	長谷川晃、福田誠、藪内聖皓、野上修平	東北大	タングステンの中性子照射効果に関する研究
14:00	14:25	0:20	0:05	渡辺英雄	九大	原子炉圧力容器鋼の照射による組織・組成変化
座長 渡	辺英雄					
14:25	14:45	0:15	0:05	高濱 郁彦、他	東北大	3次元アトムブローブを用いた強磁性 α-Fe中のCuの拡散係数と固溶限の導出
14:45 应 更	15:05	0:15	0:05	藪内聖皓、野上修平、長谷川晃	東北大	転位ループによる転位デコレーションの形成メカニズムに関する研究
座技 1 15:05	≝7 米 15:45	0:30	0:10	山口彰	阪大	原子力の安全を確保するということ
		休憩	0:10			
座長 笠	田竜太					
15:55	16:15	0:15	0:05	福田誠、藪内聖皓、野上修平、長谷川晃	東北大	HFIRで中性子照射した純W及びW-Re合金の微細組織発達挙動
16:15	16:35	0:15	0:05	鈴土知明、山口正剛、長谷川晃	JAEA	W-Re, W-Os, Mo-Re系の点欠陥第一原理計算(仮題)
16:35	16:55	0:15	0:05	大澤一人、波多野雄治、山口正剛	九大	熱力学的モデルによるタングステン中の水素の研究
座長 鵜	飼重治 17.15	0.15	0.05		吉+	<u> 依クロート</u> なの お な や た に 取 計 影 個
16:55	17:15	0:15	0:05		泉大	
17:15	17:35	0:15	0:05	藤井克彦、福谷耕司	INSS	鋳造オーステナイトステンレス鋼の熊射効果
17:35	17:55	0:15	0:05	福谷耕司	INSS	照射ステンレス鋼の腐食挙動
18:00		懇親会		場所 東北大学金属材料研究所二号館一階会議室		(懇親会およびポスター発表)
11月8日(金 9·00	2)			退所 审北大学会屋材料研究所一号館一際講堂	审业大	あいさつ 連絡車頂
座長 橋	本直幸			※1/1 木化パナ业内で行り/2/1一つは PBH王	*167	のパイン、ためナウ
9:05	9:30	0:20	0:05	石野 栞	東大	イオン照射その場観察について
9:30	9:55	0:20	0:05	木村晃彦、久保博史	京大	ナノインデンテーション硬さの解析法の検討
9:55	10:15	0:15	0:05	徐虬、他	京大	原子炉を用いた低速陽電子ビーム装置の開発
10:15	10:35	0:15	0:05	三浦照光、藤井克彦、福谷耕司	INSS	超微小引張試験法を用いた照射ステンレス鋼の粒界劣化の検討
座長 木	村晃彦					
10:35	11:00	0:20	0:05	橋本直幸	北大	水素吸蔵材料を用いた無電力型水素爆発防止システムの構築
11:00	11:25	0:20	0:05	福元謙一	福井大	JMTR温度制御照射によるバナジウム合金の照射硬化挙動
11:25	11:45	0:15	0:05	笠原茂樹 知見康弘 西山裕孝 中村武彦	JAEA	ハフニウムの材料基礎特性評価
		昼食	1:15			
座長 室	賀健夫					
13:00	13:25	0:20	0:05	鵜飼重治	北大	ODSフェライト鋼の加工・再結晶に伴う集合組織の発達機構
13:25	13:50	0:20	0:05	谷川博康	JAEA	低放射化フェライト鋼における照射下析出物挙動
13:50	14:15	0:20	0:05	黄紹松、徐虬、佐藤紘一、〇義家敏正	京大	フェライト系ステンレス鋼及びそのモデル合金の低照射量域における照射損傷組織の比較
	川博康 14:35	0.15	0.05	海老原健一、鈴土知明、山口正剛、西山裕孝	JAFA	不純物拡散偏析における空孔ドラッグ効果の教値的考察
14:35	14:55	0:15	0:05	佐藤裕樹、他	東北大	電子照射下における格子間原子集合体の一次元運動機構
14:55	15:15	0:15	0:05	松川義孝、他	東北大	原子力材料におけるG相析出物について
15:15					東北大	閉会挨拶
					吉士	低街台ルフィラノレ細の宮道亦形然動
<u>۲</u> ۲			大野直子、鵜飼重治、木村晃彦、近藤創介、橋富興宣	北大	Ni差ODS合金のイオン照射影響評価	
9 			见森達彦、他 河報空宙 短示错一 小姑黍郎 若田豆士	岩大	重イオン照射したFe-x%Cr(x=0-13)合金薄膜の磁区観察	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			「四時」は、1回人時、、小竹筒四、猿田光へ 佐藤拓也、他	<sup>111</sup> 岩大	max エットニーアノフィカト DGビファン町広対称付はの空従切え 熱時効した高に鋼の磁気特性	
<b>中</b> 步			中井亮介、藪内聖皓、野上修平、長谷川晃	東北大	BCC鉄中のボイドの硬化への寄与	
				<u>松水舀也</u> 叶野翔、松川義孝、酒瀬川英雄、谷川博康、阿部弘亨	果北大 東北大	水来1とし7と1rcaloy-4の18温におけるクリーフ 季動 F82H鋼の各熱処理過程における組織形成の評価
Li Yanfen、他 東北大 Microstructural evolution of 9CR-ODS steel during thermalaging at 973K up tp 10,000h			Microstructural evolution of 9CR-ODS steel during thermalaging at 973K up tp 10,000h			
				Li Feng、他 伊藤駿、他	東北大 東北大	Stability of oxide particles under irradiation in ODS steels at elevated temperature 超微細粒材料の格子転位と粒界が室温変形に及ぼす効果
				阿部友紀、佐藤裕樹、松川義孝、松永哲也、阿部弘亨	東北大	改良型中子拡管試験法による原子燃料被覆管炉内挙動の模擬手法の開発

# 研究課題名

金属材料の高度利用、省資源化、及び循環利用に資する分析・解析技術

研究代表者名

名古屋大学・工学研究科・吉川 典彦

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・我妻 和明 東北大学・金属材料研究所・佐藤 成男 東北大学・金属材料研究所・柏倉 俊介

1. はじめに

2000 年度に策定をされた「循環型社会形成推進基本計画」などに代表されるように、近年の環境 問題への意識の高まりから循環型社会の構築に向けた取り組みが随所で行われており、素材産業にお いても資源、エネルギー、環境容量の三つの制約条件を踏まえて環境保全型社会を達成するための技 術発展が重要な課題となっている。特に鉄鋼産業においてはその品質を管理する分析技術において、 上記三点の制約条件の低減を測るための品質管理のための分析方法の高確度化、高精度化、及び迅速 化が求められている。鉄鋼材料の品質管理としては C, N, S, P 等の不純物元素があるが、これらの元 素は数 ug/g の微量濃度の含有量でも素材の特性に重大な影響を及ぼす場合があり、厳密な含有量管 理が必要である一方で、現行の分析法ではこれらを厳密に管理することは不可能であり、いわゆる見 込み管理に頼らざるを得ない状況となっている。

金属素材産業における分析技術の応用範囲は先に挙げた品質管理や材料開発といった製品の生産 段階、所謂"上流"に留まらず、近年では"下流"、すなわち金属スクラップのリサイクルの分野におい てもその活用が試みられ始めている。特に鉄鋼産業はその性能向上のためにレアメタルを大量に消費 する基幹産業であり、国家備蓄7鉱種に指定されているマンガン、ニッケル、クロム、コバルト、タ ングステン、モリブデン、バナジウムはその9割程度が鉄鋼材料の添加剤として用いられている一方 で、これらは単に鉄源としてリサイクルされるに留まり、鉄鋼に添加したレアメタルは電炉鉄中に希 釈・拡散し、有効利用は殆どなされていない。

本申請課題は、金属材料研究所研究部での共同研究の場を最大限に活用することにより、"金属素 材産業に資する分析・解析法の研究"に携わっている研究者が一同に会する機会を提供し、研究討論 ができるワークショップを開催することを目的とする。ワークショップ開催を通じて研究者コミュニ ティの維持拡大を図ると共に、国内の素材産業において日常分析を担当している分析技術者に対して 有益な情報発信を行う。

#### 2. 研究経過

平成25年12月16日(月)から17.日(火)の2日間にわたり、本ワークショップを金属材料研究所に おいて開催した。循環型社会の構築を目指すためのオンサイト分析(プラズマ発光・レーザー発光分析) に関する話題を中心に、化学分析及びその応用に関する多様かつ非常に高度な分析手法についての講演が 行われた。さらに、本ワークショップにて特に着目し、先に述べたリサイクル分野への応用に関して、鉄 鋼分野を中心とした廃棄物市場の現状についてのセッションが設けられ、活発な議論が行われた。

#### 3. 研究成果

循環型社会の構築に向けたオンサイト分析の視点に基づく分析法の研究開発が以下の分類によって行われた。

- 元素探索 工程管理、リサイクルに向けた分析技術
  - ・ 鉄鋼中の微量元素に対する精密化学分析に関する研究報告(5件)
  - ・ 発光分光などを利用した元素分析に関する研究報告(3件)
  - レーザー誘起プラズマを利用した鉄鋼中等の元素分析に関する研究報告(3件)
- 鉄鋼スクラップのリサイクルに係る分析技術及びその社会的背景
  - ・ 元素ベースソーティング技術、及びその社会的需要に係る研究報告(4件)

3.1 鉄鋼中の微量元素に対する精密化学分析に関する研究報告

・岡野 元(日鉄住金テクノロジー株式会社)

「カスケード型濃縮分離法を用いた鋼中の微量ビスマスの定量」

鉄鋼中に含有し、そのリサイクル性を悪化させるトランプエレメントについて、その最大濃度が 0.3ppmwと非常に低く設定をされているビスマスについて、固相抽出法と一滴濃縮法を併用したカスケー ド型濃縮分離を行った後にビスマスを定量する手法についての報告であり、定量下限が 0.1ppm 程度と良 好な結果が得られることが示された。

・長谷川 信一(物質・材料研究機構)

「ICP-MS/固相抽出法による環境調和型鉄鋼分析」

鉄鋼中の微量元素に対して、4-メチル-2-ペンタノン等の有機溶媒を用いない分離方法として、フッ化水素酸分解/陰イオン交換型固相ディスクを用いる方法についての報告が行われ、短時間、スキルフリーにてAl, Ba, Ca, Cd, Mg, Mn, Zn, Sr Ti, Zr, Ta,及びNbについて、精度良い回収率を得られることが示された。

· 芦野 哲也 (東北大学金属材料研究所)

「化学的分離・濃縮を用いた金属材料含有極微量不純物元素分析法」

JIS規格に定められている化学分析法における定量下限値(>1ppmw)以下の分析感度及び精度を達成するための共沈分離法、イオン交換分離法、ガス化分離法、液-液抽出分離法についての報告があり、現在これらの手法の駆使によって鉄鋼中の60種類以上の不純物元素について、sub-ppmレベルにおける定量が可能であることが示された。

·上原 伸夫 (宇都宮大学)

「循環利用を目指した鉄鋼副生成物中の非金属成分の分析」

鉄鋼スラグ中の非主要成分であり、アスファルトなどに再利用された際に割れの原因となる遊離石灰及 び硫黄分について、一般的に用いられているエチレングリコール法の改良についての報告が成された。そ 考察の中において、硫黄分は硫化マンガン及び硫酸マンガンの形態で存在していることが明らかとなった。

・高野 優美(日鉄住金テクノロジー株式会社)

「ICP 発光分光分析法による鉄鋼中の硫黄定量法の検討」

その必要性に反して十分な検討が行われていない機器分析による鉄鋼中の硫黄の定量に関して、ICP 発 光分光分析法を用いた検討についての報告が行われた。硫黄の分析線 180.731nm に関してはマンガン及び ニッケルについて分光干渉が見られ、その結果を排除した結果は良好なものであったことが示された。

3-2. 発光分光などを利用した元素分析に関する研究報告

·中村 利廣(明治大学)

「蛍光X線分析の試料調整と標準物質」

現在の装置開発の劇的な進化により多方面で使用されることとなった蛍光 X 線分析について、その利便 性と引き換えに疎かになりがちな試料の前処理や分析結果の検証についての基礎的な講演が行われた。な お、中村先生は当日怪我にて来訪されなかったため、代理で金属材料研究所助手の中村健一先生が代理で 講演を行った。

· 沖野 晃俊 (東京工業大学)

「大気圧非平衡プラズマを用いた表面付着物高感度分析手法の開発」

生体に適用できる低温プラズマの高エネルギー化を目的として、講演者が開発を進めてきた高出力パル スマイクロプラズマジェットを用いた質量分析の報告があった。この分析手法による検出下限は数 fmol であり、皮膚中の汗から痛風の原因となる極微量の尿酸の検出可能性などが示された。

·大畑 昌輝 (産業技術総合研究所)

「LA-ICPMS の定量法のポイント」

レーザー照射によりアブレーションされた試料表面中の原子を質量分析器に導入することで短時間で高 感度の分析が可能な LA-ICPMS 法について、その概要が紹介された。

3-3. レーザー誘起プラズマを利用した鉄鋼中等の元素分析に関する研究報告

·作花 哲夫(京都大学)

「水中レーザープラズマの生成とレーザー誘起ブレークダウン分光法によるその場元素分析への応用」 レーザー誘起プラズマ発光分析法(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy :LIBS)を水中で用いる分析 例についての報告があった。このうち、長いパルス幅のレーザーを用いる、所謂ロングパルスが、水中に おけるキャビテーションバブルとレーザー誘起プラズマの形成に有利であることが示された。

・吉川 典彦(名古屋大学)

「レーザー誘起ブレークダウン分光法による鉄鋼材中主要元素の計測」

レーザー誘起ブレークダウン分光法(LIBS)法の鉄鋼材柳雄のオンサイト成分分析への適用を目指して、 鉄鋼材に含有される Cr, Ni, Mo の計測事例についての報告が成された。その結果として、10 秒程度の分析 によって良好な含有濃度と発光強度の関係、検量線が得られることが示された。

・吉川 孝三 (八大学工学系連合会)

「鉄鋼材料中微量炭素分析への LIBS の適用性について」

多種多様な特殊鋼に添加をされている微量元素のうち、特に管理が必要な炭素濃度について、LIBSを適用した定量の試みについての報告が成された。炭素は発光線の波長が紫外域にあるなど計測が難しい元素であり、検出下限として 0.08wt%程度が得られたことが示された。

3-4. 元素ベースソーティング技術、及びその社会的需要に係る研究報告(4件)

·大和田 秀二(早稲田大学)

「ソーティング技術を利用した次世代アルミ循環資源プロセス」

現状カスケードリサイクルが成されている 6000 系のアルミ合金について、展伸材に用いられていたものをもう一度展伸材に用いるための分別技術として、XRT(X 線透過検査)及び XRF(蛍光 X 線分析法)を用いたパイロットプラントレベルの操業試験結果についての報告が成され、ここで示された元素ベースのソ ーティングシステムの自動車鋼板への拡充の可能性について示された。

・加藤 由章 (ペレンク ST ジャパン)

「金属やプラスチックのリサイクルにおけるソーティング技術論」

上記の大和田先生の講演に関連して、実際に製品として用いられている元素情報に基づいたソーティン グシステムの紹介があった

· 醍醐 市朗 (東京大学)

「鉄鋼材の循環利用によるトランプエレメントの混入」

鉄鋼材への混入により表面割れなどの性能劣化を著しくもたらすトランプエレメントである。銅濃度の 将来予測を MFA/SFA モデルにて予測した結果、銅濃度は 2050 年度までに 0.4%まで達することはないこ とが示された。

·松八重 一代(東北大学)

「自動車リサイクルにおける鉄鋼合金のマテリアルフロー解析」

鉄鋼と随伴してその大半が消費され移動する合金元素として挙げられるマンガン、ニッケル、クロム、 モリブデン、タングステン、バナジウム等について、その利用量が大きい自動車について WIO-MFA モデ ルにより自動車のパーツ毎の合金利用量が推計をされ、元素ベースのソーティングを行う上での指針が示 された。

4. まとめ

本ワークショップは素材開発及び循環型社会の構築に資する分析・解析技術を主題とした最新の研究に ついて、意見の交換と情報発信を目的としました。講演は、工程管理におけるオンサイト分析(プラズマ 分光・レーザー発光分析)に関する研究と工程管理のための化学分析を中心に成され、参加者(のべ 79 名)は大学及び研究機関以外に、素材製造に関わる企業からも多数の参加を頂きました。広範な分析分野 の研究者が集うことで従来とは異なる視点から質疑応答が成されました。今後、この討論を活かし、それ ぞれの研究分野の新展開が図られることを期待しております。

# 第 3 部

# 研究部 一般研究

# 研究課題名

高圧ねじり加工を用いたナノ組織制御による Co-Cr-Mo 合金の力学的特性の改善

#### 研究代表者名

九州大学大学院・工学研究院・堀田 善治

#### 1. はじめに

Co-Cr-Mo (CCM) 合金は、強度、耐食性、耐摩耗性および血液適合性に優れていることから、人工関節 および金属ステントなど、多くの医療用デバイスの材料として一部実用化されている。しかし、これら医 療用デバイスの高性能化・安全性向上には、本合金のさらなる高強度化および高硬度化等、力学的特性の 改善が不可欠である。また近年では、本合金を金型、ガラス繊維を含む樹脂製品の射出形成シリンダー等、 一般産業用金属材料として使用することが期待されている。一般産業への応用を実現するためにも、本合 金のさらなる力学的特性の改善は不可欠である。

CCM 合金の力学的特性を改善する手段の一つに、マルテンサイト相である $\epsilon$ 相の生成制御が挙げられる。 これは、母相である $\gamma$ 相中に $\epsilon$ 相が生成することにより、強度や耐摩耗性が改善するためである。しかし、  $\epsilon$ 相は、脆性相であるため、延性が著しく低下することが問題となる。これに対して、巨大ひずみ加工の一 つである、高圧ねじり(HPT)加工を施すことにより得られるナノメートルオーダーの超微細組織は、延 性の低下を防ぎつつ強度を改善することが可能である。

本研究では、HPT 加工を用いてγ相中にε相を生成し、かつ組織を超微細化することにより、CCM 合金の力学的特性を改善することを目的とした。

#### 2. 研究経過

まず γ 単相の CCM 合金を得るための溶体化処理条件の決定を行った。受入れまま材に対して、処理温度 および処理時間を変化させて溶体化処理を行い、電子線後方散乱回折法 (EBSD) を用いて構成相を分析した。 次いで、決定した条件に基づいて溶体化処理を行った CCM 合金に対して、回転数 N を変化させて HPT 加工を施した(回転速度 1 rpm、圧力 6 GPa)。回転数は、N=0.25、0.5、1 とした。HPT 加工を施した CCM 合金の微細構造は、光学顕微鏡法、透過型電子顕微鏡法(TEM)、X 線回折法(XRD) および EBSD を用 いて分析した。また、HPT 加工を施した試験片の表面および断面の硬さ分布について、ビッカース試験機 を用いて調査した。

#### 3. 研究成果

図1にEBSDを用いて分析した、各条件で溶体化処理を行った CCM 合金の phase map を示す。処理温度 1273 K、処理時間 3.6 ks および 7.2 ks で溶体化処理を行った場合のγ相の体積率は、それぞれ 91%および 97%である。これに対して、処理温度 1473 K、処理時間 3.6 ks で溶体化処理を行った場合のγ相の体積率 は、99%であり、他の溶体化処理条件に比べ、γ相の体積率が最も高くなることがわかった。以上の結果か ら、本研究では、処理温度 1473 K、処理時間 3.6 ks の溶体化処理を施した CCM 合金を HPT 加工に供した。 HPT 加工前後の CCM 合金の構成相について、EBSD を用いて分析した。図 2 に EBSD を用いて分析し た、HPT 加工前後の CCM 合金のγ相とε相の体積率の回転数依存性を示す。HPT 加工前は、γ相の体積率

が 99%であったのに対して、HPT 加工後は、回転数の増加に伴って  $\gamma$  相が減少し、 $\epsilon$  相の体積率が 65% (N=1) まで増加している。これらの結果から、HPT 加工における回転数を制御することにより、 $\gamma$  相中に生成する  $\epsilon$  相の割合を制御可能であることが明らかとなった。



図1 EBSD を用いて分析した各条件で溶体化処理を行った CCM 合金の phase map.

図3にHPT 加工前後のCCM 合金のTEM像(明視野像および制限視野電子回折像)を示す。明視野像から、HPT 加工を施すことにより、結晶粒径が100 nm 以下に微細化されていることがわかる。また、制限 視野電子回折像において、回折スポットが回折リング(デバイリング)へと変化していることからも、HPT 加工を施すことにより、結晶粒の微細化が生じることがわかる。これらの結果から、CCM 合金に対して HPT 加工を施すことにより、 $\gamma$  相中に生成する  $\epsilon$  相の割合を制御可能であると同時に、組織のナノメート ルオーダーへの微細化が可能であることが明らかとなった。

図4にHPT加工前後のCCM 合金の表面のビッカース硬さ分布を示す。HPT加工を施すことにより、ビ ッカース硬さが283 Hvから、最大564 Hvに増加している。また、N=0.5 では、中心部および外周部のビッ カース硬さの差が30%であるのに対して、N=1 では15%である。以上の結果から、HPT加工を施すことに より、CCM 合金の表面硬さを改善することが可能であり、さらに回転数を増加することにより、硬さ分布 の均一性も改善可能であることが明らかとなった。また、図5にHPT加工後のCCM 合金の表面のビッカ ース硬さの相当ひずみ依存性を示す。相当ひずみ約15までは、急激に表面硬さが改善し、相当ひずみ約 30以降は飽和している。この結果は、相当ひずみ約15までの範囲でε相の形成および結晶粒の微細化が 生じていること示唆している。

#### 4. まとめ

CCM 合金の力学的特性を改善することを目的とし、HPT 加工を用いて CCM 合金の微細組織制御を行った。本研究により、HPT 加工を用いることによりγ相中に生成するε相の割合を制御可能であると同時に、 組織の超微細化が可能であることが明らかとなった。また、HPT 加工を施すことにより、表面硬さが最大 2 倍となることが明らかとなった。以上の結果から、強度についても HPT 加工を施すことにより、改善可 能であると期待される。





図 3 HPT 加工前後の CCM 合金の TEM 像 (明視野像および制限視野電子回折像)



# 研究課題名

ラスマルテンサイトの組織形成のメカニズム Mechanism for Development of Lath Martensite Structure

> 研究代表者名 島根大学・大学院総合理工学研究科・森戸 茂一

## 研究分担者名 島根大学・大学院総合理工学研究科・Pham Hoang Anh 島根大学・大学院総合理工学研究科・島林 佑次

1. はじめに

ラスマルテンサイトは主に高強度鋼に現れる組織である。近年ではこの組織の高い硬度を利用し、抗張 力鋼板などの複合組織鋼の硬質相などにも用いられている。一方、使用用途が増えたことでより変形や延 性破壊および脆性破壊を考慮に入れる必要が出てきた。特に複合組織鋼の場合、ラスマルテンサイトと他 の組織の界面やマルテンサイト内での亀裂が破壊の起点となり得るため、ラスマルテンサイトの変形や破 壊挙動を理解し、それらを制御する必要が出てきた。

組織の変形や破壊を考える上での重要な因子として結晶学的な連結性や組織の形態があり、これらの組 織を制御出来れば力学的性質を制御することも可能である。この視点から本共同研究ではラスマルテンサ イトの組織およびその形成を解明することを目的としてラスマルテンサイトの結晶学的解析及び三次元形 態解析を行っている。

平成 25 年度の共同研究では、結晶方位定量評価プログラムを使用し、結晶方位関係におよぼす炭素(以降 C)および合金元素の影響について解析を行ったのでこれについて報告する。

2. 研究経過

結晶方位関係におよぼす合金元素の影響を調べるために Fe-0.44at%C 合金とこの合金に 1.5 と 3.0at%の Mn もしくは Ni を添加した合金を試料として解析を行った。試料の熱処理は 1100℃300s のオーステナイト 化後に急速噴水冷却によりラスマルテンサイトを得た。解析には昨年度開発された結晶方位定量評価プロ グラムを利用した。

## 3. 研究成果

図 1(a), (b)および(c)はそれぞれ Fe-0.44at%C, Fe-0.44at%C-3at%Mn および Fe-0.44at%C-3at%Ni 合金の ラスマルテンサイトの光顕写真である。Mn を添加した Fe-0.44at%C-3at%Mn では旧オーステナイト粒径が 他の試料と比べ低下しているが組織の構成は従来の報告通りであった。組織サイズも大きな違いは現れて いないが、Ni の添加によりパケットの板状化と角柱状のサブブロックなどが観察された。X 線回折を用い た転位密度測定も行ったすべて 3~6×10<sup>15</sup>m<sup>-2</sup>の間に収まっており、転位密度に関しても大きな違いは見られ なかった。

図 2(a)と(b)はオーステナイトとマルテンサイトの結晶方位関係が最密面平行関係と最密方向平行関係 (KS 結晶方位関係)からどれだけ外れているかを示す図であり、最密面平行関係および最密方向平行関係 からのずれをそれぞれ θ<sub>1</sub> と θ<sub>2</sub>で示している。この図から最密面平行関係は、Mn, Ni にかかわらず、添加 元素の増加と共に平行関係からずれることが分かる。一方、最密方向平行関係は添加元素にかかわらず変 化しない。

図 3(a)と(b)は比較のため Fe-C 合金について解析した結果であり、それぞれ最密面平行関係と最密方向平 行関係からのずれを示している。先ほどの Mn や Ni 添加による影響と異なり、C 添加により最密面平行関 係は変わらず、最密方向平行関係は C 量の増加に伴い平行関係に近づくことが分かる。また、Fe-0.44at%C のみ挙動が異なっている。

これらの測定結果についてマルテンサイト変態の現象論を使い解析したが、C 添加による結晶方位関係 の変化を説明できなかった。これは現象論の拘束条件として入力した晶癖面の仮定に問題があるか、変態 温度近傍での格子定数を入力できなかったためと考えられる。また、以前報告した高炭素鋼ラスマルテン サイトのブロック内での結晶方位回転も影響していると考えられる。

4.まとめ

本研究からラスマルテンサイトの結晶方位関係は同じ添加元素でも侵入型固溶元素であるCと置換型かつオーステナイト安定化元素である Mn および Ni では異なる事が明らかになった。



X線回折法による鉄鋼材料の弾塑性ひずみ場解析

研究代表者

東京都市大学・工学部機械システム工学科 今福宗行

研究分担者

東京都市大学・工学部機械システム工学科 熊谷正芳 東京都市大学・工学部機械システム工学専攻(院) 木谷俊行、関貴之、佐藤晃

1. はじめに

鉄鋼材料は成分調整後の熱処理・加工プロセスにより所望の強度や延性を持たせることができる。これ らのプロセスでは、組織形成と同時に力学状態を反映した残留応力や結晶状態を反映した転位といった弾 性および塑性的ひずみ場が材料中に蓄積あるいは解放されることにより所望の材料特性が得られる。

従来の鉄鋼材料研究では、電子顕微鏡観察による組織・転位観察が広く行われてきたが、これは破壊測 定かつ極微小領域測定であり材料全体の本来の特性を反映していない可能性を否めない。一方、近年、非 破壊かつ広領域測定可能なX線回折法により得られた回折プロファイルの新たな解析手法の開発により、弾 性異方性の大きい合金・セラミックス材料のひずみ場の詳細な解析が可能となりつつある。そこで本研究 では、弾性異方性の異なる種々の金属材料の圧延加工に伴うひずみ場変化解析への新手法の適用検証を行 うとともに、弾性異方性の大きい実用材料である鉄鋼材料の冷間圧延プロセスへの応用を試みた。

#### 2. 研究経過

(試料1) FCC 金属(Cu, Al, Ni), BCC 金属(Fe, Nb、W)

東北大学金研にて圧下率 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70%の冷間圧延試料を作製した。これらの試料に対して、 東京都市大学にてX線回折プロファイル測定を行い、修正 WH 法、修正 WA 法および MWP 法による転位 特性、結晶子サイズの変化を解析した。(解析は圧下率 10~30%まで終了。以下継続測定解析中である。)

(試料2)鉄鋼材料(S45C炭素鋼)

昨年度に引き続き、東北大学金研にて圧下率 10, 20, 30, 40%の S45C 炭素鋼冷間圧延試験片を作製した。 これらの試料に対して、東京都市大学にて各圧下率の試験片に対してX線回折プロファイル測定、引張試 験およびビッカース硬度試験を行い、転位特性と力学的性質との関係を調べた。

3. 研究成果

(試料1)

従来は解析不可能であった弾性異方性の大きい金属材料についても、圧下率増加に伴う転位密度の増加、 転位種類の変化、結晶子サイズの減少等が系統的に解析できることがわかった。また、全回折プロファイ ルのフーリエ形状をフィッティングするMWP法解析コードの作成を行い、その適用検証により、より詳細 な結晶子サイズ分布の変化も解析可能となった。

(試料2)

圧延率の増加にしたがい転位密度が7×10<sup>13</sup> m<sup>-2</sup>から40%では2×10<sup>15</sup> m<sup>-2</sup> へと増加した。結晶子サイズは圧延前155 nm であったが、圧延率の増加と共に減少し、圧延率が40%では35 nm となった。また、圧延初期段階にて転位間の相互作用が大きく増加する(*M*値の減少)ことがわかった。また、流動応力は転位密度の関係は、これまでにTEM 観察などによって示された  $\tau = \tau_0 + k\mu b \sqrt{\rho}$ の関係式が適用できることがわかった。

4. まとめ

弾性異方性の異なる種々の立方晶系金属材料に圧延加工を施し、転位密度、結晶子サイズ、転位配置の 変化を新X線回折プロファイル解析法により系統的に解析することが可能であることがわかった。合わせ て、新手法の一つである MWP 法の解析コードも作成した。

X線回折プロファイル解析を冷間圧延した S45C 炭素鋼のひずみ場解析に応用した。その結果、圧延加 工に伴い、転位密度の増加等の傾向が確認できた。さらには、S45C の力学特性との関連では流動応力と は転位密度の平方根が線形関係にあることがわかった。

今後、本研究で試みた解析法を基に弾・塑性ひずみの定量的評価をさらに進めることにより、鉄鋼材料 の加工プロセスおよび負荷環境下での材料強度・疲労寿命発現といったマクロスコピックな現象を原子配 列の変化といったミクロスコピックなパラメータで評価できるようになることが期待される。
磁歪式トルクセンサデバイスの小型化に向けた応答性の改善

研究代表者名

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・島田 宗勝

研究分担者名

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・久保田 健、 弘前大学・理工学研究科(院生)・イジュラル ハシフ、 弘前大学・理工学研究科(院生)・菅原 健人

1. はじめに

磁歪式トルクセンサは、高磁歪の合金リングを非磁性シャフト材と一体化した部材と磁界センサからな り、ねじり応力負荷時にリングから生じる漏れ磁束の変化 を外部の磁気センサで検出することで機能が達 成される。我々はこの磁歪式トルクセンサを利用した新しいデバイスの創出を目指し各種研究を進めてき た。今後の更なる展開のひとつとして、デバイスの小型化を目指すことも重要な課題である。素子(磁歪 合金リング)の小型化の段において、高品位な素材、つまり小型のリング形状とした際に同径方向または 周方向に組織的・磁気的に均質であることが強く求められ、なおかつ素材の小型・薄肉化による出力低下 と機会強度の確保・維持・向上も必須の検討案件である。今回、素材の均質化と同時にリングの小型化の ための取り組みを同時になすべく、急冷遠心鋳造による円盤材を作製、これの基礎物性調査を行った。

### 2. 研究経過

遠心鋳造法により、Fe29Co71合金を高速回転する C1020 製鋳型に 鋳込み、  $\phi$  7.0x35mm の丸棒状試料を得た。この際、鋳造雰囲気は 10<sup>-3</sup>Pa 以下まで真空引き後に大気圧付近(8x104Pa)までアルゴン 置換した不活性雰囲気とし、鋳込みノズルは石英、加熱は高周波コ イル誘導過熱を用いた。また、鋳型の回転数を調整することにより、 鋳込み材終端部付近の試料採取位置の遠心加速度を 500G、1500G および 2500G の 3 条件とし、加えて 0G 材(通常の鋳型鋳造)の計 4 試料を準備した。採取試料の形状は  $\phi$  7.0x1.0mm であって、ミリ オンカッターにより切り出し、表面切断痕が消える程度に#2000 耐 水研磨紙で平滑化した。次いで、X 線回折による相構造の同定、VSM による磁気測定、歪ゲージによる磁歪測定を行った。

#### 3. 研究成果

図1は作製した4試料の断面で得られたXRDプロフ ァイルを示す。図にみるように全ての試料でbcc相とな るが、低遠心加速度ではfcc相に対応する弱い回折も認め られる。また、遠心加速度が大きくなるに従い、結晶性 が低下すること、bcc回折ピークが低角にシフトするこ と、および(110)と(200)でピーク分裂が確認できる。加 –

えて、1500G と 2500G 試料では平衡状態図から決定できないピークが認められた。表1には4 試料 のビッカース硬さと飽和磁化、保磁力、残留磁化、および飽和磁歪をまとめた。硬さは遠心加速度と 正の相関を示しており、遠心加速度の増加に伴う急冷速度または静圧の増大による結晶粒微細化の影 響であって、高遠心加速下での鋳造は機械強度の向上に寄与する。他方、遠心加速度の増加は磁気特 性に顕著な影響を及ぼした。飽和磁化の低下は格子変調や未知相の生成によると考えられ、保磁力の 増加は結晶粒微細化および遠心鋳造時の応力効果、残留磁化は保磁力の増大の派生結果として、飽和 磁歪(磁化飽和する 5kOe での値)は結晶性の低下によると考えられるが、いずれにせよ高磁歪と軟 磁性の両立観点からすれば、磁気特性の劣化に帰結する。尚、同時期に行った Fe24Co76 合金では、上 述するような飽和磁化と飽和磁歪の顕著な変化は確認されなかった。

## 4. まとめ

遠心鋳造法によって均質な組織、機械強度の向上と磁化のピン止め効果を期待できる材料創製が可能と なることを見出した。ただし、飽和磁化と磁歪の劇的な変化の本質については未だ解明されておらず、 今後、これら素材の熱処理を含めた種々検討とその解明、併せて、デバイスに組み込んで性能評価を 行い、結果を素材作製プロセスにフィードバックした取り組みを行ってゆく。





表 1 種々の Fe29Co71 合金における硬さと飽

和磁化、	保磁ナ	J、残留磁	玄化、ま	ふよび飽利	口磁歪.
遠心加速度 ( <b>G<sub>NO</sub>/</b> G)	硬さ (Hv)	飽和磁化 (emu/g)	保磁力 (Oe)	残留磁化 (emu/g)	<b>飽和磁歪</b> (x10 <sup>-6</sup> )
0	296	197	51	2.3	106
500	356	181	53	3.4	76
1500	386	173	67	4.4	75
2500	441	160	75	4.9	56

【研究部】

Zr-Nb 合金の水素吸収と水素脆化

研究代表者 近畿大学・理工学部・渥美寿雄

研究分担者 近畿大学・理工学部・武村祐一朗 近畿大学大学院・総合理工学研究科・東 邦彦

東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨、佐藤祐樹、松永哲也

#### 1. はじめに

原子力発電の燃料被覆管である Zr 合金は、冷却水との反応で発生した水素を吸収することで水素脆化を 引き起こす可能性がある。一方、原子力発電を行う主要国では、経済性向上のため、炉内での使用期間を 延長する燃料の高燃焼度化が進められており、安全性確保の観点から、この水素吸収および水素脆化を詳 しく検討しておく必要がある。

本研究は、高燃焼度用被覆管として期待されている Zr-Nb 合金について、水素化の機構、表面層での水 素透過、材料中での水素拡散に対する Nb の添加効果を明らかにすることを目的とした。今後の使用が検 討されている Zr-Nb 合金は通常、Nb 含有率が 2.5%以下の非常に低い割合で、耐水素特性は実用の Zircaloy 合金より優れているとされるものの、実際に Nb がどのように働いているか等、基本的な機構が十分に解 明されているとは言えない。本研究では、Nb の効果をより顕在化させるため、高 Nb 含有 Zr 合金を作製 し、水素吸収特性を評価した。

### 2. 研究経過

Nb 含有量を 0~30 wt%の範囲となるよう秤量し、Ar プラズマアーク溶解炉を用いて Zr-Nb 合金を作製 した。試料の表面状態を等しくし、材料中での水素拡散を調べるため、真空中で 773 K、10 時間の均質化 処理・活性化処理を行い、その後、水素ガスに曝露した。水素吸収挙動は、定容法により行い、その際の 圧力変化は、静電容量圧力トランスデューサ(Baratron 722A)により測定した。また、真空熱処理、な らびに水素吸収前後の表面化学状態、結晶構造をそれぞれ XPS、XRD により分析した。

#### 3. 研究成果

水素吸収前の真空熱処理(773 K、10 時間)では、アーク溶解直後の試料が $\alpha + \beta$ 混合相であるのに対し て、 $\alpha$ 単相に変化しており、この熱処理条件で均質化が行われたことが確認できた。一方、Zr100%、な らびに 10wt%以上の試料では、(101)方向の配向性があまり強くないのに対し、1wt%前後の低 Nb 含有 合金では、熱処理後に(101)方向の配向性が強くなる傾向が見られた。真空熱処理後の表面の化学状態に ついては、ZrO<sub>2</sub>がほとんど見られなくなり、この熱処理により、表面の酸化膜がほぼ消失していることが 確認できた。水素吸収による材料中の水素濃度変化を 3 次元平板体系による水素拡散律速と仮定して見か けの(表面層の透過や捕獲・再捕獲効果を含む可能性があるため、真の拡散ではなく、見かけの拡散と呼 ぶことにする)水素拡散係数を評価した。Nb 含有率が低い場合、Zr100%の拡散係数とほぼ等しいものの、

Nb 含有率の増加によって水素拡散係数は 増加する傾向が認められる。3wt%以上で は、拡散係数は著しく増加し、20wt%以上 では、純 Nb の拡散係数に近い値となってい る。表面酸化膜が存在する場合は、Zr-Nb 合金の水素透過は著しく遅いものの、材料 内では、むしろ水素拡散係数が大きくなる ことが分かった。

### 4. まとめ

実用化が計画されているよりも高い Nb 含有率を持つ Zr-Nb 合金を作製し、水素吸 収および水素化挙動について調べた。Zr-Nb 合金の耐水素特性は、表面の酸化膜によっ てもたらされるが、内部では逆に水素の易 動度は大きくなることが分かった。今後、 表面酸化膜および形成される水素化物につ いて、その構造評価と水素拡散挙動につい て検討を行う。



Fig. 1 Zr - Nb 合金試料の水素拡散係数(真空熱処理温度: 773 K、真空保持時間:10時間、水素化温度:573 K、 初期水素圧:0.2 MPa)

Cu-Ni 合金中の Fe 及び Co 磁性微粒子の形成機構と物性評価

研究代表者名 竹田真帆人

# 研究分担者名 李東海、金俊燮、水口将輝、高梨弘毅

1. はじめに

ナノグラニュラー磁性体は、次世代磁気記録技術を支える材料で、応用面でも基礎研究面でも重要 な研究対象である。このため、世界各国でナノグラニュラー磁性体に関わる研究が精力的になされて いる。時効析出現象を用いると、比較的容易に非磁性金属母相中にナノスケールの磁性微粒子を形成 することができる。この手法を用いると熱処理や組成条件を変えることにより粒子サイズや分布の違 う組織を系統的に得られる。組織と物性の対応関係を調べるためには好適な方法である。本研究では 種々の電子顕微鏡手法と物性測定を組み合わせて、研究が手薄であった組織 - 物性の関係を明らかに することを目的とした。

#### 2. 研究経過

筆者の研究室では、通常の TEM 観察の他、ローレンツ顕微鏡、高分解能電顕法を用いてナノグラ ニュラー磁性体の組織や組成、磁化変化を調べている。筆者等は、これまで銅母相中に Co、Fe、FeCo、 FeNi3、CoNi3 等の磁性微粒子を分散させた合金試料を作製してこれらの合金における磁性粒子形成 過程における組織と磁気特性の調査を行い、時効析出の条件で磁性粒子が大きく異なる形状を取るこ と、また組織の違いが磁気抵抗に大きな違いをもたらしていることを明らかにした。同じ磁性元素で も Co と Fe の微粒子では組織形態や磁化変化が異なる事を指摘した。

### 3. 研究成果

現在は、Cu-Ni-FeやCu-Ni-Co合金を主たる研究対象として用いているが、これらの組織形成には 通常の時効析出に見られない特殊な形態が発生することが確認されている。今年度の研究では、従来 の電子顕微鏡手法に加えて光電子顕微鏡法(PEEM)法やスピン偏極 SEM による磁化配列の探索、 熱磁気天秤法の適用を試みた。組織やこれらの結果と磁気特性の比較を行うことで、微粒子がどのよ うに相互作用しながら組織が自己発展するか解明することを目標とした。TEM 観察結果を蓄積する ことにより、Cu-Ni-Coと Cu-Ni-Fe 合金で、それぞれ 700℃、600℃付近の臨界温度を境界にして組 織が大きく変わる事が分かった。単結晶性試料を用いて行った光電子顕微鏡法によって規則的に配列 した磁性微粒子は 60nm 以下の大きさでは個々の粒子が単磁区構造で、互いに反平行の磁化の繰り返 しで並び、60nm 以上では多磁区構造となって粒子内部で 180°磁壁を形成していることが明らかに なった。熱アシスト記録技術から分かるように、ナノ磁性体に対してもキュリー温度は重要な物性で ある。このため、今年度、ナノグラニュラー磁性体研究に熱磁気天秤法を応用した。熱磁気天秤法の 原理は古くから存在するが、これまでの装置はバルク磁性体に適用されているもののナノグラニュラ ー磁性体研究に用いた研究はほとんどない。結果的に本研究で用いた熱磁気天秤法からは、ナノ磁性 体のキュリー温度が再現性を持って得られており、特に興味深いのは Cu-Ni-Co 合金のキュリー温度 が 700℃近いという結果である。また熱磁気曲線にキュリー点直下で磁化が単調に減少する時効条件 と一旦磁化が上昇するホプキンソンピークが見られる析出条件が有った。単結晶では、この上昇が特 に大きく、磁性微粒子が磁気的相互作用していることは間違いない。今後、昇降温速度や外部磁場依 存性に関する系統的な結果を蓄積して緩和特性について検討を進める予定で有る。東北大金研で実施 している VSM 測定は、短時間で多数の条件の磁化曲線が得られるので今後も継続し、上記の実験で 得られた実験データの有機的に統合する基本データとして活用する予定である。

#### 4. まとめ

本研究の主要課題はナノグラニュラー磁性体の組織と磁気特性の関係を調べる事である。2013 年度の共 同利用では、代表者の研究室で試料作製と TEM 観察、熱磁気天秤法を、受け入れ研究室において VSM 測 定を行った。来年度は、更に TEM や PEEM 観察、熱磁気天秤法、SQUID 測定の結果が集積する予定で ある。これにより、未解明なまま残されていたナノ磁性体の組織と磁気特性の関係を解明したい。

# 非晶質金属合金の熱的挙動および局所構造変化に関する研究

研究代表者名 大阪府立大学工学研究科・堀 史説

### 研究分担者名

# 大阪府立大学工学研究科・石井康嗣、石山大志、岩瀬彰宏 東北大学金属材料研究所・今野豊彦、横山嘉彦

1. はじめに

新しい機能性が期待されるアモルファス金属は、長周期の構造を有しておらず相図には現れない準安 定状態ではあるが比較的安定にその状態を保持することが可能である。そのため熱的エネルギー付与によ って構造緩和や結晶化を起こす事が知られている。我々は陽電子消滅法を主にガラスの特徴である空隙(自 由体積)の変化を観察することで、特定の合金系での構造緩和挙動に関する知見を得てきた。一方で、ガ ラスの特性をはじめ、それらの緩和過程も合金組成にも依存する事などがわかってきている。そこで本研 究申請では種々の組成の構造緩和過程における自由体積の変化を、陽電子消滅法を主に用いて自由体積の 緩和とマクロな挙動であるエンタルピー緩和との比較によりバルクアモルファス合金の熱的緩和および結 晶化過程の組成依存性等について調べることを目的に研究を進めている。

## 2. 研究経過

これまで、我々は最も安定な過冷却領域を広い範囲で有している 2r 基のバルクアモルファス合金である Zr-Cu-A13元系のなかでも共晶組成である Zr50-Cu40A110を基準として Zr 組成の多い亜共晶組成での緩和 について検討してきた。その結果、亜共晶組成試料の同時計数陽電子消滅ドップラー(CDB)測定結果から 評価した緩和前の自由体積周囲は合金組成比より Zr 原子の存在比率が高く、緩和によるこの比率に大きな 変化はなく、緩和過程において自由体積周囲の原子の大きな再配置は亜共晶でも起こらないことがわかっ た。また EXAFS 測定から得られた動径構造関数から、共晶、亜共晶いずれの合金系においても構造緩和 による大きな変化は観測されなかったことなどから熱的構造緩和過程においては Zr 濃度の偏った自由体 積周囲は原子の移動や再配列などの変化は起こりにくいことなどを示してきた。今年度は近年 Zr 濃度が共 晶組成よりも少ない過共晶組成領域で、機械的特性が亜共晶組成とは異なる挙動が起こる事などが報告さ れており、その要因として我々は単範囲で生成している微小クラスターなどの構造に違いがあるのではな いかと考えている。そこで、これまでの研究をさらに過共晶領域まで広げ、自由体積を含めた局所構造の 解析とその熱的挙動についての知見を明らかにする事を目的として研究を進めた。今年度は、Zr 組成の少 ない過共晶領域においてバルク状態で作成可能な組成範囲を試行錯誤しながら細かく組成を変化させた試 料を作成し、それらの試料の密度や自由体積についての評価を行った。

試料は、傾角鋳造法によって ZrxCu90-xAl10の(x=45,46,47,48,49,50)組成のバルク状態の試料を作成した。 試料サイズは亜共晶とは異なりナノ結晶化を起こし易い事から、直径 6mm 長さ 6cm のサイズでの鋳込み を行った。これらの試料を従来と同様に陽電子消滅および X 線構造解析測定等にそれぞれ適した形状に切 り出し実験に供した。また、各試料のガラス転移点及び結晶化温度の測定を行い、X 線回折 (XRD)、陽電 子消滅寿命測定、同時計数ドップラー拡がり (CDB)測定、アルキメデス法による密度測定などを行った。 ガラス転移温度等の決定は示差走査熱量測定 (DSC) によって行った。

### 3. 研究成果

図1に各組成でのバルク体密度測定結果を示す。図中のZr組成50~65はこれまでに報告済みの結 果である。図からわかる通り、亜共晶領域から過共晶領域まで領域に関係なくZr濃度と密度はほぼ 線形的な関係にあることがわかる。一方、局所的な空隙の大きさ(厳密には空隙周囲の電子密度分布) に対応する陽電子寿命とZr組成の関係については、図2に示される通りほとんど組成依存性はみら れない。このことはすでに報告済みの亜共晶領域での結果と同じ傾向であり、一見組成によって陽電 子で検出している空隙(自由体積)は組成に関係なく一定に思われる。しかし、亜共晶では陽電子寿 命が一定であるにもかかわらず、検出している領域の電子密度の分布にはZr組成に依存した一定の 変化が確認されたことから、空隙サイズはZr組成が増加するにつれて大きくなるが空隙周囲に存在 する Zr 原子の割合が増加することによって陽電子との消滅比率が相対的に一定になっている事がわ かっている。そこで過共晶領域での電子密度分布を陽電子消滅ドップラー拡がり測定による比率曲線 で比較すると、図3に示す通り各組成の電子分布にほとんど変化が見られなかった。この比率曲線か らフィッティングで求めた空隙周囲の Zr 組成比率を図4に示す。この図から明らかに過共晶領域で は Zr 組成依存性はなく、亜共晶領域での組成依存性とは異なる傾向にあり、過共晶領域では本質的 に空隙の大きさも一定であることがわかった。しかしながら、マクロな状態として図1に示された通 り、密度は全組成に対してほぼ一定の変化を示す事から、過共晶領域では自由体積となる空隙以外に Zr 組成に依存した密度に反映する局所構造の存在を示唆するもと考えられる。実際に、バルクアモル ファス合金では短範囲規則構造を有する微小クラスターとそれ以外の原子で構成されるより液体的 な領域が考えられており、過共晶領域では後者の領域が緩和や強度などに与える影響が大きくなるこ とが考えられる。そのため、現在これらの過共晶の合金の緩和過程や様々な特性の熱的挙動について 亜共晶との違いに着目して実験を継続している。

#### 4. まとめ

以上、本年度は過共晶組成のバルクアモルファス合金を作成し、それらの局所構造の違いを特に自由体 積に着目した組成依存性について調べた。その結果、亜共晶組成と過共晶組成では Zr の濃度変化に対して 大きく異なり、過共晶では空隙周囲の局所構造に大きな組成依存性が無い事がわかった。そのため、各組 成での密度などに対応する状態は自由体積以外の領域の変化が反映されることなどが示された。



図 1 ZrCuAl アモルファス合金における Zr 組成と密度の相関



図 3 過共晶合金の陽電子消滅ドップラー 拡がりスペクトル (Al の電子密度分布を基 準として比率曲線)



図 2 ZrCuAl アモルファス合金の各 Zr 組 成における陽電子寿命



図 4 陽電子消滅ドップラー拡がりスペク トルから求めた各組成での空隙周囲の Zr 元 素の存在比率

# 鋼の動的相変態に伴う微視組織形成機構の解明

研究代表者名 京都大学大学院工学研究科 辻 伸泰

研究分担者名

京都大学大学院工学研究科	朴	魯謹
京都大学大学院工学研究科	趙	立佳
京都大学大学院工学研究科	柴日	日暁伸

#### 1. Introduction

It is well known that reduction of grain size is the most efficient way to improve the strength with enhancing toughness. Dynamic ferrite transformation, which is the ferritic transformation occurring during deformation of austenite, has been studied as one of the methods to obtain finer ferrite grains [1]. Although it has been studied to elucidate mechanisms of dynamic ferrite transformation in the last decade, there is still uncertainty about microstructural evolution in dynamic ferrite transformation. In the present work, we investigate the microstructure evolution in dynamic ferrite transformation.

#### 2. Experimental

Cylindrical specimens (8 mm in diameter and 12 mm in height) were austenitized at 1200 °C for 180 s to obtain coarse austenite grain size of 400  $\mu$ m. The specimen was cooled to a deformation temperature of 600 °C, held for 60 s at 600 °C, and then compressive deformation was applied to various strains ( $\epsilon = 0.03, 0.07, 0.29, 0.52, 0.96$  and 1.31) at a strain rate of 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> using a thermo-mechanical simulator. After completion of the scheduled deformation, the deformed specimens were immediately water-quenched. Microstructures of the deformed specimens were observed by optical microscopy, SEM-EBSD and TEM.

#### 3. Results and Discussion

Crystallographic orientation map of the specimen deformed to a strain of 0.29 is shown in Fig.1. The microstructure consists of dynamically transformed ferrite together with martensite, which was transformed from retained austenite during water-quenching. The dynamically transformed ferrite is composed of Widmanstätten-like grains and polygonal ones. The Widmanstätten-like ferrite grains with similar orientation grew into particular direction (from lower right to upper left). The dynamically transformed ferrite grains were plastically deformed by subsequent compression deformation, resulting in a formation of large fraction of low angle boundaries (LAB,  $2^{\circ} \le \theta < 15^{\circ}$ ) inside. With increasing strain, fraction of transformed ferrite in the specimen deformed to a strain of 1.31 decreased to approximately 3 µm. The change of misorientation angle distributions at different strains is shown in Fig. 2. It was found that the increase in the fraction of high angle boundaries (HAB,  $\theta \ge 15^{\circ}$ ) was attributed to the subsequent deformation on dynamically transformed ferrite.

#### 4. Summary

It was clarified that not only dynamic ferrite transformation but also subsequent deformation (and possibly recrystallization) of dynamically transformed ferrite play a important role for grain refinement through thermomechanical processing including dtnamic transformation at high temperature.

#### References

N. Park, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji: Acta Materialia, 61 (2013), 163.
J. Mackenzie, M.J. Thomson: Biometrika, 44 (1957), 205.



Fig.1 EBSD map showing crystallographic orientation parallel to compression direction (CD) of the specimen deformed to a strain of 0.29.



Fig.2 Misorientation angle distribution of grain boundaries in the specimens deformed to strains of 0.52 and 1.31. Random distribution of misorientation, which is known as Mackenzie distribution [2], is plotted together. Mo-Si-B 合金と炭化物の in-situ 複合化による新たな超高温材料の展開

東北大学・大学院工学研究科・吉 見 享 祐

東北大学・金属材料研究所・後 藤 孝、且 井 宏 和

### 1. はじめに

エネルギー変換効率の向上は、環境負荷低減と省エネルギーを促進し、持続可能な循環型社会を実現す るための最も重要な技術の一つである。とりわけ、発電やジェットエンジンなど高出力に伴う大量のエネ ルギー消費と発熱を要するエネルギー変換システム(熱機関)に対しては、Ni 基超合金の耐用温度を超え る温度域で使用可能な超高温材料の実用化が強く求められている。そこで本研究では、Mo-Si-B 合金と各 種炭化物の *in-situ* 複合化による新たな超高温材料の展開を図ることを目的とする。これまで申請者は、Mo 固溶体と Mo<sub>3</sub>Si と Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>の三相からなる Mo-Si-B 合金の組織と相安定性、超高温強度について系統的な 調査を行ってきた。その結果として、この三相合金に対して幾つかの炭化物が相平衡することをつきとめ た。そこで本研究では、Mo-Si-B 合金と炭化物からなる新規な超高温材料の創製を目指して、アーク溶解 法によって合金を作製し、その材料特性を調査することとした。

#### 2. 研究経過

本年度は、Mo 固溶体(Mo<sub>ss</sub>)と Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>(T<sub>2</sub>)2相合金に適量の TiC を添加し(図1)、アーク溶解法 にて8種類の合金を熔製した。得られた溶解材は、1800°C、24時間、アルゴン雰囲気中で熱処理を行った。 溶解材、熱処理材の構成相はX線回折法にて同定すると共に、ミクロ組織を走査型ならびに透過型電子顕 微鏡(SEM、TEM)で観察した。熱処理材に対しては、アルキメデス法によって、室温の密度を測定した。 さらに1400°C、2×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>、真空中にて圧縮試験を行い、その高温強度を調査した。

#### 3. 研究成果

本研究で得られた TiC 添加 Mo-Si-B 合金は、以後、Mosibtic 合金と呼ぶことにする。図2に、本研 究で得られた熱処理後の Mosibtic 合金の密度を、ニッケル基単結晶超合金や耐熱モリブデン合金と比 較した。本研究で得られた Mosibtic 合金の密度は、 $8.7 \sim 9.01 \text{ g/cm}^3$ であり、ニッケル基単結晶超合金 と同等であった。また、耐熱モリブデン合金と比べて、圧倒的に軽量化が図られていた。図3に、 Mosibtic 合金のミクロ組織の例として、 $B_1 \sim B_4$ 合金の反射電子像を示す。Mosibtic 合金の構成相は、  $Mo_{ss}$ 、 $T_2$ の他に、(Mo,Ti)C、(Mo,Ti)<sub>2</sub>Cの4相であった。図4に、 $A_1 \sim A_4$ 、 $B_1 \sim B_4$ の1400°C で得られ た応力-ひずみ曲線を示す。また比較のために、耐熱モリブデン合金である MHC で得られた応力-ひ ずみ曲線も併記する。 $A_4$ 、 $B_4$ 合金は、最大圧縮応力を示した後に著しい応力低下を示した。これは、 変形中に大量にマイクロクラックが導入されたためである。その他の合金は、最大圧縮応力を示した 後、わずかに応力低下を示したものの、緩やかに定常的な変形モードへと遷移していった。そのときの最 大圧縮応力は、 $A_3$ ならびに $B_3$ 合金で 800 MPa となり、極めて高い高温強度を示すことがわかった。





### 4.まとめ

TiC を添加した Mo-S-B 合金(通称 Mosibic 合金)は、溶解鋳造法で作製可能な上に、軽量で極めて優れた高温強度を発揮することがわかった。今後、Mosibic 合金の室温破壊靭性や耐酸化性などを調査していく必要がある。

参考文献

1) Shimpei Miyamoto, Kyosuke Yoshimi, Seong-Ho Ha, Takahiro Kaneko, Junya Nakamura, Tetsuya Sato, Kouichi Maruyama, Rong Tu, and Takashi Goto: Metall. Mater. Trans. A, **45A** (2014) 1112 – 1123.



ZnO 基板を用いた窒化物半導体光導波路の作製

研究代表者名 東京大学・生産技術研究所・藤岡洋

# 研究分担者名

東京大学・生産技術研究所・小林篤 東京大学・生産技術研究所・太田実雄

1. はじめに

GaN に代表される窒化物半導体を用いたフォトニック結晶や光導波路の作製が精力的に行われている。 これまで、窒化物半導体には適切な基板が存在しなかったため、ヘテロエピタキシャル成長に由来する高 密度の転位や積層欠陥の導入が問題となっていたが、申請者は GaN 成長用基板として ZnO を採用し、パ ルス励起堆積法 (PXD)による低温エピタキシャル成長技術を用いることで、高品質窒化物薄膜の作製を実 現している。

しかしながら、ZnO 基板上に作製された GaN 薄膜を非線形光学、共振器 QED などに応用する場合、両 材料の屈折率コントラストが小さいため、高密度の光閉じ込めが実現しないことが予想される。本研究で は、この問題を解決するために、エアギャップ構造の提案と試作を行い、その効果を確認することを目的 としている。

2. 研究経過

- ・ZnO 基板上にエピタキシャル成長した窒化物半導体の歪み解析
- ・低温成長窒化物半導体の構造特性(主に界面・表面平坦性)の評価
- ・エアギャップ構造に適した窒化物/ZnO 低温結晶成長の実現
- ・GaN/ZnOエアギャップ構造の試作と評価

3. 研究成果

"Atomic scattering spectroscopy for determination of the polarity of semipolar AlN grown on ZnO" A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, M. Oshima, and H. Fujioka, Appl. Phys. Lett. **103**, 192111 (2013).

4. まとめ

今年度は、ZnO 基板上に構造完全性の高い窒化物半導体薄膜を得る技術開発に注力し、組成や成長温度 を変化させることで薄膜中の残留歪みを制御できることを見出した。これにより、ZnO 基板上に窒化物半 導体をコヒーレントに成長させることが可能となり、エアギャップ構造作製プロセスに耐えうるテンプレ ートを作製することに成功した。また、低温成長窒化物/ZnO 界面は原子レベルで平坦であることを各種評 価により確認しており、ZnO のアンダーエッチングの際にも窒化物薄膜がブリッジとして保持されること が期待できる。

局所ドーピング構造半導体による量子相関光子生成に関する研究

研究代表者名 埼玉大学・大学院理工学研究科・矢口裕之

研究分担者名 埼玉大学·大学院理工学研究科·八木修平,高宮健吾,金日国

1. はじめに

単一光子及び量子もつれ光子対は,量子暗号や量子情報通信において重要な役割を担うことが期待され, その生成に向けて様々なアプローチが検討されている。本研究では,局所ドーピング構造半導体を利用し た,高純度,完全ランダム偏光,かつ優れた波長再現性を有する単一光子および量子もつれ光子対の生成 を目指した。そのために,共同利用では,フーリエ変換赤外分光によって測定した試料の反射率スペクト ルから残留キャリア濃度を非破壊的に評価し,試料作製にフィードバックさせることを目的として研究を 実施した。また,光子生成効率向上を目指して作製する分布ブラッグ反射構造の評価のために高分解能 X 線回折測定を行った。

#### 2. 研究経過

本研究では、分子線エピタキシーあるいは有機金属気相エピタキシーを用いて、局所ドーピング構造半 導体を作製して、これを評価した。昨年度までは GaAs 中に局所ドーピングされた窒素原子対によって形 成される空間的に孤立した等電子トラップを対象として研究を進めてきた。今年度は、これに加えて、分 子線エピタキシー法を用いて作製した希土類元素局所ドーピング GaAs および GaAs/AlAs 多層構造からな る分布ブラッグ反射構造をフーリエ変換赤外分光や高分解能 X 線回折測定によって評価した。

#### 3. 研究成果

共同利用による成果の一例として、分子線エピタキシー法を用いて作製した GaAs/AlAs 多層構造から得られた X線回折の結果を図1に示す。図中に示した赤線

は測定結果,青線は,設計した構造である GaAs 層厚 114 nm, AlAs 層厚 133 nm からなる 10 周期の多層構造に対 するシミュレーション結果である。複数のサテライトピ ークの位置について,測定結果とシミュレーション結果 は良く一致しており,設計通りの多層構造を作製できた ことが確認できた。しかしながら,シミュレーション結果 と比較すると,測定結果におけるサテライトピークの 半値幅が広く,さらなる結晶性の向上を図る必要がある ことが明らかになった。なお,この多層構造には希土類 元素を局所的にドーピングしてあり,発光特性を調べた 結果,多層構造のない場合と比べて,発光強度が増強さ れていることがわかった。この結果は,分布ブラッグ反 射構造が光子生成効率向上の寄与したことを示している と考えている。また,結晶性の改善を図ることによって さらに発光強度の向上も期待される。



図 1 GaAs/AlAs 多層膜分布ブラッグ反射構造 からの X 線回折

#### 4. まとめ

共同利用では、フーリエ変換赤外分光を用いて測定した反射率スペクトルから試料中の残留キャリア濃度を非破壊的に評価し、試料作製にフィードバックさせることができた。また、光子生成効率向上を目指して作製した GaAs/AlAs 多層膜分布ブラッグ反射構造に対する高分解能 X 線回折測定から構造の決定や結晶性の評価を行なうことができた。これらは、局所ドーピング構造半導体を利用した単一光子および量子もつれ光子対の生成を目指す本研究において大変有用であった。

【研究部】

# 昇華法を用いた結晶成長における多形制御

九州大学・応用力学研究所・柿本浩一

東北大学・金属材料研究所・宇田 聡

はじめに:現代社会の喫緊の課題の一つである環境問題とエネルギー問題は、早急に解決されなければな らない。このためには、電力変換装置や電気自動車用等に用いられる高出力パワー半導体の高効率化を実 現させる必要がある。この高効率化の実現には、炭化珪素(SiC)高機能半導体結晶の結晶多形の制御が重要 である。本提案は、過去45年にわたって解決できなかった結晶多形制御を、表面エネルギーや成長の過飽 和度などの結晶成長パラメータの精密制御により実現することである。具体的には、結晶成長炉内の動的 圧力制御による過飽和度の制御法の開発や、従来ほとんど定量的に議論されていなかった不純物ドーピン グによる表面エネルギーを制御することにより、これを可能にすることが目的である。これにより、SiC の結晶多形の精密制御と結晶中の不純物ドーピングの精密制御が可能となり、従来使用されてきたシリコ ンに代わるパワーデバイス用半導体用結晶となりえるSiC 結晶育成を実現できる。今年は、特に転位密度 に注目して解析を行った。

2.研究経過:本研究で研究対象としている SiC バルク結晶成長法は、現在主に使用されている昇華法で ある。図1は本研究で使用している昇華炉の概念図である。本育成炉では、高周波により加熱する方法を 採用しており、下部からガスの導入が可能な形となっている。現在、炉内温度の解析が終わり、結晶多形 に影響を及ぼす転位の計算が一部終了した。この解析結果の例を図2に示す。

#### 3. 研究成果

本研究では、本研究室ですべて開発した多相流解析コードを用いて、温度、流速、化学種の輸送に関す る解析を行っている。図2は、SiC 結晶中の転位分布の解析結果の例をします。これらの解析から、高温 では転位密度が増加することが明らかになってきている。すなわち、結晶の温度の高低により、結晶中に 導入される転位密度が大きく左右されることが分かり、転位密度の観点から、結晶育成時の最適化が可能 であると考えられる。さらに、結晶内の転位は、冷却中に導入されるのではなく、結晶育成中に主に導入 されることがわかった。



4.まとめ

本発表では、従来の昇華法における結晶成長中および成長後の転位密度の解析を行った。その結果、成 長温度が高温では転位密度が増加することが明らかになってきている。結晶中に導入される転位密度は成 長温度に大きく左右されることが分かり、転位密度の観点から、結晶育成時の最適化が可能であると考え られる。さらに、結晶内の転位は、冷却中に導入されるのではなく、結晶育成中に主に導入されることが わかった。

疑似金属基板を用いた集積化 GaN 系面発光素子製作のための基本検討

研究代表者名 工学院大学・工学部情報通信工学科・本田徹

研究分担者名

工学院大学・工学部情報通信工学科・山口智広 工学院大学・工学部情報通信工学科・大澤真弥 工学院大学・工学部情報通信工学科・渡邉悠斗 工学院大学・工学部情報通信工学科・田沼圭亮 工学院大学・工学部情報通信工学科・渡邊菜月 工学院大学・工学部情報通信工学科・磯野大樹

1. はじめに

屋外大型ディスプレイの分野では、III-V 族窒化物半導体を利用した LED を用いる方法が大きな市場を 獲得しており、これは同材料がディスプレイ応用に適していることを意味している。LED の小型化・集積 化は、今後の更なる市場拡大における必須基盤技術となる。金属基板上への半導体成長ならびにデバイス 製作は、縦方向電流注入による素子動作を可能にし、LED の集積化を可能にする。しかしながら、半導 体成長に適する原子層単位の平坦性を有する金属基板表面を得ることは難しい。それに対し我々は、 低コストで原子層単位の平坦性を有する金属基板表面を実現する手法として、エピタキシャル金属層 を基板として用いる「疑似金属基板」を提案している。

本研究では、「屋外で使用可能なマイクロディスプレイへの応用を目指した集積化 GaN 系面発光素子の実現」を目指した「疑似金属基板を用いた集積化 GaN 系面発光素子の製作と評価」を研究目的とする。

2. 研究経過

縦型デバイス応用への展開へと進むために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に行っていた疑似 Al 基板の製作を、導電性を実現 できる SiC 上への疑似 Al 基板の製作へと発展させた。また、ケルビンフォース顕微鏡(KFM)を用いて、 疑似 Al/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に成長した GaN 薄膜の極性評価を行った。

3. 研究成果

4H-SiC 上に疑似 Al 基板を製作したところ、反射高速電子回折(RHEED)で明瞭なストリークパターンを確認し、SiC 上においても、平坦性の高い疑似 Al 基板が製作されたことを確認した。疑似 Al 基板上への GaN 成長を行ったところ、XRD 20-ω測定において、GaN 成長前後で(111)Al のピーク位置がシフトしていることが確認された(図1)。これは、本来であれば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や SiC 基板上にヘテロエピタキシャル成長する GaN にひずみが生じるが、疑似基板として挿入された軟金属の Al 自身が形態を変えながら GaN を成長させることにより、Al が GaN 成長に対する緩衝層としての効果を持つことが明らかとなった。

また、疑似 Al/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に成長した GaN の表面の KFM 測定を行ったところ、 $10 \times 10 \ \mu m^2 \psi 1 / \chi c$  極性の反転領域(Ga 極性と N 極性の混在)は確認されなかった。この GaN は、Ga 極性であると予想される結果が得られた。

4. まとめ

疑似 Al 基板上成長 GaN の XRD 測定結果より、疑似 Al 基板成長に対する新たな利点が確認された。また、疑似 Al 基板上 GaN の極性評価に対する可能性が示唆された。



図1 疑似 Al 基板上への GaN 成長前後の XRD 20-ω測定結果

シリサイド半導体による Si 系薄膜結晶太陽電池

研究代表者名 筑波大学・数理物質系・末益崇

# 研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·松岡隆志

### 1. はじめに

半導体 BaSi<sub>2</sub>は、バンドギャップが約 1.3eV と Si より大きく、光吸収係数が 1.5eV で結晶 Si の 100 倍とカ ルコパイライト半導体に匹敵するほど極めて大きく、Si(111)基板に a 軸配向で格子整合してエピタキシャ ル成長が可能である。さらに、不純物ドーピングにより伝導型およびキャリア密度の制御が可能という太 陽電池材料として優れた特徴を有する。申請者は、SiO<sub>2</sub> 基板上に、<111>配向した単結晶ライクな高品質 Si 薄膜多結晶(膜厚約 0.1µm)を成長する技術を利用して、さらに、新材料である BaSi<sub>2</sub>の高品質薄膜多結 晶(膜厚約 1 µm)の pn 接合を<111>-Si/SiO<sub>2</sub>基板にエピタキシャル成長することで、高効率な薄膜結晶太 陽電池を実現することを目指している。本研究では、薄膜結晶成長および結晶物理学の分野において長年 の経験と知識、さらに研究設備を有する松岡隆志先生と共同研究を行うことで、上記の研究を強力に推進 し、目標を達成することを目的とする。

### 2. 研究経過

これまでの研究で、Si(111)基板上に形成したアンドープn型BaSi<sub>2</sub>膜(電子密度約10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>)では、電子線誘起 電流法で評価した少数キャリア拡散長が約10µmと、結晶粒径が0.2µmであることと比較して、極めて大き いことが分かっている。結晶粒径が小さいのは、基板表面のSi原子の対称性を反映して3つの等価なドメイ ンで構成されているためである。このような膜においても、内部量子効率が70%に達する厚さ0.4µmのBaSi<sub>2</sub>膜が 得られている。このため、BaSi<sub>2</sub>の粒界の性格について明らかにすることが極めて重要である。本年度は、Si(111)基 板上に形成したBaSi<sub>2</sub>膜の結晶粒界におけるポテンシャル分布を、ケルビンプローブ顕微鏡(KFM)法により 評価することを目的として実験した。

### 3. 研究成果

KFM 観察の結果、アンドープ n-BaSi<sub>2</sub>膜では、結晶粒界において正孔に対して高さ約 30meV の障壁が存在 することがわかった。このため、アンドープ n-BaSi<sub>2</sub>膜の結晶粒界には、少数キャリアである正孔は結晶粒 界から離れる方向に力が働き、結晶粒界の影響を受けにくいと思われる。このことが、アンドープ n-BaSi<sub>2</sub> は結晶粒径が小さいにもかかわらず、少数キャリア拡散長が長い理由であると考えている。次に、Sb を軽 くドープした n-BaSi<sub>2</sub>膜(電子密度約 6×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>)を評価したところ、結晶粒界において、正孔に障壁が存在 し、その大きさはアンドープ n-BaSi<sub>2</sub>膜と殆ど変らなかった。引き続き、Sb を重くドープした n-BaSi<sub>2</sub>膜(電 子密度約 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>)を評価したところ、結晶粒界では、アンドープ n-BaSi<sub>2</sub>とは異なり、電子に対して高さ約 20meV の障壁が存在し、正孔を引き寄せる力が働いていることがわかった。このように、Sb のドーピング 量により、結晶粒界でのポテンシャル障壁の符号と大きさが変化することは、結晶粒界でフェルミ準位が ピニングしていると考え、結晶粒内のフェルミ準位が Sb ドーピングにより電子密度が増加するにしたが い、伝導帯下端に近づくと考えると説明できる。同じ実験を、B ドープ p-BaSi<sub>2</sub>膜についても行ったところ、 Sb ドープ BaSi<sub>2</sub>膜と同様に、B ドープにともなう BaSi<sub>2</sub>結晶粒内でのフェルミ準位の変化により、結晶粒界 でのポテンシャル障壁の大きさの変化を説明できた。

4.まとめ

太陽電池動作に極めて大きな影響を与える結晶粒界のポテンシャル分布を KFM 法により評価した。その結果、太陽電池の光吸収層となる電子密度の低い n-BaSi<sub>2</sub>においては、結晶粒界は少数キャリアである正孔の トラップにはならないといえる。この結果は、BaSi<sub>2</sub>が薄膜結晶太陽電池材料として大きなポテンシャルを もっていることを示す。

# 次世代太陽電池に向けた高品質窒化物半導体薄膜の選択成長

研究代表者 三重大学大学院・工学研究科・三宅 秀人

研究分担者 東北大学・金属材料研究所・松岡 隆志, 片山 竜二, 谷川 智之 東北大学・多元物質科学研究所・福山 博之 大阪大学大学院・工学研究科・森 勇介, 今出 完, 今西 正幸 三重大学大学院・工学研究科・岡田 俊祐

### 1. はじめに

Ⅲ族窒化物半導体によるデバイスは、混晶の組成比制御により 0.7eV(InN)~6.2eV(AlN)までの広い範囲 でバンドギャップを変化できるため、赤外域から紫外域にまで対応することから次世代太陽電池応用が期 待されている。 GaN 系窒化物半導体は基板としてサファイアや SiC などの異種基板上へ成長が行われて いるが、成長層と基板との間の熱膨張係数差や格子定数差によって大きな応力が発生し、基板の反りやク ラック、転位が発生する問題がある。これまでの研究では、主に GaN<1-100>方向にマスクを形成して溝 加工を行い、選択成長により転位低減が行われてきた。しかし、GaN<1-100>方向から off が有る選択成長 については、形成されるファセット面や転位・反りの低減効果は明らかでない。本研究では、溝加工の方 向を変えて選択成長を行い、形成されるファセット面及び表面形態の違いを調べ、GaN 膜の結晶性向上と 反りの低減を目指した。

### 2. 研究経過

選択成長用の基板は、GaN テンプレート上に方向を<1-100>から「0° 3° 6° 12° 18° 24° 27° 30°」 off を付けて約 4.5µm の深さで溝加工を行ったもの(GaN Stripe 加工基板)と、別の GaN テンプレート上に 100nm の SiO<sub>2</sub> 膜で同様に off を付けてストタイプマスクを形成したもの(SiO<sub>2</sub> Mask 加工基板)を作製し た。 両基板共に MOVPE 法を用いて GaN 成長を行った。

### 3. 研究成果

0°offの選択成長(図 1(a)(b))では、側面は主 に{11-20}であるのに対して、12°off の基板上 (図 1(c)(d))では、側面は{11-22}と{1-101}で形 成されていると考えられる比較的平滑な斜面 が形成されていた。また、180min 成長後の XRD を用いた結晶性評価については、どの基 板においても off 角で形成したマスク上及び 溝加工で成長を行った結晶では、<1-100>方 向よりも良好であった

上記結果を踏まえ、さらなる高品質な GaN 成長基板を作製するために、ボイド形成技術 を用いて作製した基板(Void 加工基板)にも同 様な off を付けて基板を作製した。下地基板か らの貫通転位を低減するために斜めファセッ トによる成長を行い、さらに GaN を成膜した (図 1(e)(f))。その結果、通常の GaN テンプレ ートや選択成長基板と比較して(0004)のみな らず、(10-10)でも結晶性が大幅に改善された (図 3)。しかしながら、18°off 以上基板では平 滑な表面が得られなかった。この理由として 考えられるのは、{1-101}と{11-22}の出現頻 度の違いが横方向成長に影響し、最終的に GaN 膜の合体に影響していると考えられる。



#### 4. まとめ

選択成長における溝加工の方向を変えてその効果を明らかにした。<1-100>に沿った SiO₂マスクの選択 成長では側面に{11-20}が形成されて、表面が平滑にならない場合がある。それに対して 3º off した溝加工 基板を用いた選択成長で、(0004)(10-10)XRC がともに 250arcsec 程度の高品質基板の作製に成功した。

高圧下における窒化インジウムの結晶成長機構の解明

研究代表者名 九州大学·応用力学研究所·寒川義裕

研究分担者名 東京農工大学・共生科学技術研究院・熊谷義直、富樫理恵 東京工芸大学・工学部・曽根順治 九州大学・工学府・末次弘茂

## 1. はじめに

InN と GaN の混晶である In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N は、その混晶組成 x を制御することにより、吸収波長を InN (x=1.0) の~1800nm (赤外) から GaN (x=0.0) の~350nm (紫外) までの範囲で任意に制御できる材料である。近年、この赤外~紫外の広範な範囲で吸収波長を制御できる InGaN を多接合太陽電池に応用する試みがなされている。ここで、多接合太陽電池とは、吸収波長の異なる太陽電池を複数層積み重ねた、高効率の期待できる太陽電池である。InGaN 材料を多接合太陽電池に応用する上で重要となるのは薄膜結晶の高品質化(低欠陥化)である。しかし、当該材料の開発では、InN の分解温度が低いため、典型的な常圧 MOVPE 成長では高 In 組成材料の成長温度を高く設定することが難しく、高品質薄膜結晶を得ることが困難であった。この課題克服のためには、加圧 MOVPE により最適な成長温度を上昇させ、得られる薄膜の結晶性を向上させることが一つの解決手段として考えられる。本研究では、高 In 組成 InGaN の加圧 MOVPE に着目し、その結晶成長機構を理論的に解明することを目的とする。

### 2. 研究経過

本研究課題は前年度からの継続課題である。2013年度は、東北大学・九州大学・東京農工大学に東京工 芸大学を加えた4研究機関で研究を実施した。それぞれの担当は次の通りである。[東北大学]加圧 MOVPE 成長、[九州大学]高圧環境下における InN 成長表面の再構成構造の理論予測および成長機構の解明、[東京 農工大学]熱力学解析による気相-固相反応解析、[東京工芸大学]原料ガスの熱物性解析。2013年度は、 前年度の共同研究遂行時に抽出されたテーマ「InN 加圧 MOVPE における異相の混入」に注目して研究を 進めた。

### 3. 研究成果

本課題実施機関の共同研究により、次の知見が得られた:(1) InN 加圧 MOVPE における異相混入と 表面モフォロジー((1-1-1)ファセット面形成)に相関が見られる、(2) 第一原理計算に基づく計算技 術を用いて高圧下における InN 表面構造状態図を作成し、成長表面の再構成構造の変化によりファセ ット面が形成されることが示された、(3) 異相混入の要因となるファセット形成条件を表面構造状態 図により明らかにした。ここで得られた知見を、2014 年春季 応用物理学会学術講演会にて報告した。 また、2014 年 6 月 1 日~5 日に韓国済州島で開催される The 5<sup>th</sup> International Conference on White LEDs and Solid State Lighting にて報告予定である。

# 4.まとめ

本課題研究では、第一原理計算および熱力学解析法を基にした理論解析手法により、成長条件(原料ガ ス分圧、成長温度、全圧)と InN の気相成長機構の相関を理解することを目的としている。H25 年度の共 同研究により、InN 加圧成長条件(温度、供給ガス分圧)と異相混入との相関を明らかにした。これまで に得られた知見を実験にフィードバックし、結晶成長条件の更なる最適化を図ることで、高品質(低転位 密度、高相純度) InN 結晶の作製が期待できる。加えて、加圧 MOVPE に関する結晶成長機構の理解が深 まり、同手法を他の材料へ展開する基盤を構築することができる。 Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>/Si ヘテロ構造の形成における格子間炭素組成の低減による高正孔移動度化

# 研究代表者名 山梨大学大学院・医学工学総合研究部・有元圭介

## 研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·米永一郎

#### 1. はじめに

Si に圧縮応力を印加することにより、一般的な Si と比較して正孔有効質量が半減し、正孔移動度は2倍 になると期待されている。この構造を安価な Si(100)基板上に形成するためには、まず自然格子定数を有す る Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>バッファ層を形成し、その上に Si 薄膜を結晶成長する、という手法が有効である。我々は、ガス ソース分子線エピタキシー法を用い、高品質な Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>バッファ層を形成する方法を研究している。その過 程で、Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> 層中に置換位置炭素原子数以上の格子間炭素が存在することが分かった。格子間炭素原子は 歪み緩和過程で転位の伝搬に影響するだけでなく、電気伝導特性にも影響を与えると考えられる。本研究 では、格子間炭素を低減させることによる正孔移動度の向上を目的として研究を行った。

### 2. 研究経過

試料の結晶成長は、ジシラン(DS)およびトリメチルシラン(TMS)を原料としてガスソース分子線エ ピタキシー法を用いて行った。置換位置炭素組成・格子間炭素組成はX線回折法と二次イオン質量分析 (SIMS)測定を併用することで求めた。結晶性の観察は、透過電子顕微鏡を用いて行った。また、FTIR、 分光エリプソメトリおよび DLTS 測定により、炭素原子や欠陥の存在と吸収スペクトル、複素誘電率、キ ャリア・トラップ準位との相関を調べた。また、p型 MOSFET を作製し、格子間炭素組成と電気伝導特 性との相関を調べた。

#### 3. 研究成果

歪みが緩和した Si<sub>1</sub>, C<sub>x</sub> バッファは、DS・TMS 流量をそれぞれ 1.75 sccm・0.5 sccm (TMS 流量比 22%) として 550℃で結晶成長した場合および DS・TMS 流量をそれぞれ 4.0 sccm・1.0 sccm (TMS 流量比 20%) として 570℃で結晶成長した場合に得られた。両者とも、X 線回折測定から求めた置換位置炭素原子密度 が 8.2×10<sup>20</sup> atoms/cm<sup>3</sup> であったのに対し、SIMS 測定から求めた炭素の総量(格子間炭素を含む)は、前 者では 1.3×10<sup>21</sup> atoms/cm<sup>3</sup>、後者では 1.5×10<sup>21</sup> atoms/cm<sup>3</sup> であった。図 1にこれらの試料の断面 TEM 像を示す。これらは明視野像であり、結晶欠陥について詳細に比較することはできないが、両社とも多量 の結晶欠陥を含んでいることが分かる。次に、p型 MOSFET を作製し、正孔移動度の評価を行った。こ れまでの研究では、ゲート電圧によるドレイン電流変調には成功していたが、リーク電流が大きいという 問題点があった。本研究においては、電極形成後の熱処理温度の検討を行い、リーク電流が小さい良好な 動作を得ることに成功している。正孔移動度は、スプリット CV 法と IV 測定の結果から評価した。図 2 に、上記2試料と比較のために作製した単結晶 Si-MOSFET の正孔移動度を示す。横軸はチャネルにおけ るキャリア面密度である。図 1に見られるように欠陥が多いにもかかわらず、圧縮歪み Si/Si1-xCx 構造で は単結晶 Si-MOSFET と比較して 30~50%近く移動度が向上している。過去の研究から、Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>層をチャ ネルとする MOSFET では移動度が単結晶 Si-MOSFET のそれより低下していたため、この移動度の向上 は圧縮歪み Si における有効質量の低減効果の表れであると考えることができる。また、両試料の置換位置 炭素組成はほぼ同等であることから表面 Si 層の歪み率にも大きな差はないが、TMS 流量比を 20%、基板 温度を 570℃として成長した試料の方がわずかに高い正孔移動度を示した。これは、この試料の方が格子 間炭素組成がわずかに低いことと対応していると考えている。さらに、FTIR、分光エリプソメトリおよび DLTS 測定により、炭素原子や欠陥の存在と吸収スペクトル、複素誘電率、キャリア・トラップ準位との 相関を調べた。特に DLTS 測定からは深い準位の存在が確認されており、引き続き測定データを蓄積し、 詳しく調べてゆく計画である。

### 4. まとめ

本研究で歪み緩和 Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>バッファを得られた試料は TMS 流量比が近い上記2 試料のみで、格子間炭素 組成の違いは大きくなかった。この為、移動度の違いはわずかであったが、格子間炭素組成を低減させる ことが移動度の向上につながる可能性を示唆する結果が得られた。



TMS 流量比 22%、550℃

TMS 流量比 20%、570℃

図 1 透過電子顕微鏡による断面観察



図 2 p型 MOSFET の正孔移動度

タンデムセル太陽電池に向けた In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 薄膜の結晶成長と電気的特性評価

研究代表者名 名古屋大学大学院・工学研究科・本田 善央

研究分担者名

名古屋大学大学院・工学研究科・天野 浩 名古屋大学大学院・工学研究科・光成 正 山口大学大学院・理工学研究科・只友 一行 山口大学大学院・理工学研究科・岡田 成仁 山口大学大学院・理工学研究科・山根 啓輔

1. はじめに

窒化物半導体を用いた高効率太陽電池の実現に向けて、現行の太陽電池として用いられているシリコン を結晶成長用基板として InGaN 系太陽電池を作製し、シリコンと窒化物半導体のタンデム型太陽電池を実 現することを目的とする。しかし、シリコン基板上に窒化物半導体を積層する場合、Ga と Si が反応する ため、中間層として AIN が必要とされている。この AIN は電気的には絶縁となることから、タンデム構造 実現に向けて障害となる。さらに、タンデム構造のうち、窒化物半導体 InGaN 混晶を作製する技術は確立 していない。特に In 組成 0.3 以上の InGaN 結晶は相分離が発生し良質な結晶が得られない。

本課題では、上記の課題を解決するため、以下の2つのテーマについて研究を行った。

1. AlN 中間層の作製および電気的特性の向上

2. MOVPE 法を用いた InGaN の結晶成長における面方位依存性の影響解明と高品質化手法の確立 2. 研究経過

AlN 中間層の成膜は名大グループにより遂行した。AlN 中間層の作製にはスパッタリング法を用いた。 スパッタリング法では MOVPE 法と比べ低温下で成膜するため結晶配向性が悪い。そこで AlN 成膜直前に Ti を初期配向層として導入し結晶配向性の向上を試みた。AlN 中間層を成膜したのち、MOVPE 法を用い て GaN を結晶成長し、GaN 膜の配向性評価を行った。

InGaN 結晶成長は名大・東北大・山口大グループにより別々に遂行し、多面的な検討を行った。名大: (0001)面 GaN 上に InGaN/GaN 多重量子井戸を成長し、成長中に試料表面に光を入射し、散乱光強度をモ ニタすることで表面モフォロジーの変化を高精度で評価するシステムを構築た。東北大: (0001)面および (0001)面 GaN 上に InGaN を結晶成長し、成長面方位による In 取り込みの比較を行った。山口大:面方 位の In 取り込み依存性を調べるための初期実験として、サファイア加工基板上を用いて様々な結晶面を持 っ GaN の成長を行い、その結晶品質の評価を行った。

3. 研究成果

・Ti 初期配向層導入による AlN 配向性の向上

初期配向層の有無による GaN 膜の配向性を X 線回折測定により評価した結果、Ti 初期配向層を導入することによって AlN の c 軸配向性が向上していることが分かった。これは通常 AlN の配向性向上に用いられる Al 初期層 に対して Ti が立方最密構造であり c 軸配向を取りやすい結晶構造であることが起因していると考えられる。

・InGaN 結晶成長

名大:散乱光をモニタすることにより、InGaN 結晶成長中に発生するピットなどのサブミクロンオー ダーの表面荒れを精度よく検出することができた。ピットが発生しない条件について、成長中の in-situ 評価と成長後の ex-situ 評価により成長条件の最適化を行った。その結果、最も発光効率の高 い緑色発光を得ることに成功した。

東北大:面方位による In 取り込みを比較した。同じ結晶成長条件下では(0001)面で 4%程度の InN モル 分率であったのに対し、(0001)面では 12%と非常に InN モル分率が高く、より In を取り込みやすいこと が分かった。(0001)面などの表面が窒素原子で被覆される面では In の再蒸発が抑制され、高 InN モル分 率 InGaN を実現しうる可能性を示唆した。

山口大:様々な結晶面を得るためにサファイアの面方位を決定し、{10-11}、{11-22}、{20-21} などの結 晶面の GaN 結晶成長に成功した。結晶品質は高効率太陽電池には不十分であったが、HVPE 成長により 高品質化に取り組んだ結果、転位密度は 10<sup>5</sup>/cm<sup>2</sup> 台まで低減可能であることを実証した。

4. まとめ

今年度はシリコン基板上 InGaN タンデム太陽電池応用に向けて AlN 中間層の作製方法および InGaN 高 品質化について検討した。今後は更なる InGaN 層の厚膜化、高品質化に向けて実験を行っていく。

遷移金属酸化物系熱電変換材料の探索と高温熱伝導率測定

# 研究代表者名 岩手大学・工学部・藤代博之

## 研究分担者名 岩手大学·工学部·内藤智之、渡辺卓真、阿部凛太郎、水野 州

1. はじめに

高温廃熱を電気に変換する熱電変換へ使用する酸化物系物質の探索においては、無次元熱電変換性能指数  $ZT=S^2\kappa^1\rho^1T$ や出力因子  $P=S^2\rho^1$ (ただし、S は熱起電力、 $\kappa$ は熱伝導率、 $\rho$  は電気抵抗率、T は絶対温度)を向上させる材料開発の実験的、理論的検討が盛んに行われている。しかし 1997 年の NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やミスフィット系 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の発見以降、酸化物系バルク材でこれらの性能を上回る新しい高性能熱電材料の報告は無い。このような状況の中で、本研究グループは TiO<sub>x</sub>, Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系などこれまでの検討が不十分な酸化物に注目し、その材料合成と熱電特性評価を行った。本研究では、特に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に 4 価の元素 M を置換した In<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub>系の熱電特性を系統的に検討し、置換元素により異なる熱電特性を示すことを明らかにした。

### 2. 研究経過

In<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub>系試料(M=Ge, Sn, Ce, Si, Te, Ti)は放電プラズマ焼結法(SPS)により作製した。それぞれの金属酸 化物原料粉をを自動乳鉢で混合し、その後SPS法により20 MPaの圧力で1273-1373 Kの温度範囲で5-10分 保持し焼結した。圧力、温度はマニュアル操作で設定した。焼結体の表面に付いたカーボンを取り除くた めに、873 K、2時間空気中でアニールし、その後、試料を長方形に切り出し、酸素欠損を減らすために 1000℃、4時間空気中でアニールした。電気抵抗率ρと熱起電力Sは、4端子法と定常熱流法を用いて室温か ら1273 Kの温度範囲で熱電特性測定装置を用いて同時測定した。高温の熱伝導率κは、レーザーフラッシュ 法(Ulvac-Riko TC-7000)を用いて測定した。ホール効果の測定は室温で行い、キャリア濃度nと移動度μを5 端子法で測定した。

### 3. 研究成果

図1に  $In_{1.9}M_{0.1}O_3$ 系試料の XRD パターンを示す。M=Te では明確な不純物は確認できないが、それ以外の置換系では In と金属の酸化物か、未反応の原料粉の存在が確認された。

図2にホール効果測定から算出した各置換系試料のキャリア密度 n と移動度  $\mu$  を示す。置換元素の違い により n と  $\mu$  に違いが見られ、特に M=Ge ではキャリア密度が最も大きかった。EPMA の面分析から不純 物相の析出の仕方に違いが見られた。M=Ge は不純物相(In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)の大きさが約 50  $\mu$ m と粗大に分散し、不 純物相には空孔が見られた。M=Sn, Ce の不純物相(SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>)は約 20~30  $\mu$ m、M=Si, Ti の不純物相(SiO<sub>2</sub>, Ti は同定できず)は約 10  $\mu$ m と微細に分散した。Te をドープした試料は均一に固溶することが分かった。

図3にIn<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>系試料の電気抵抗率と熱起電力の温度依存性を示す。図2の結果に対応してM=Ge, Sn 試料は電気抵抗率が低く、それを反映して熱起電力の絶対値が小さいことが分かる。

図4に $In_{1.9}M_{0.1}O_3$ 系試料(M=Ge, Sn, Si, Ti)の熱伝導率  $\kappa$ の温度依存性を示す。無置換試料の熱伝導率は約50Kでフォノンピークを示すため、温度上昇とともに熱伝導率が顕著に減少するが、他の置換系試料の熱伝導率は絶対値が小さく、弱い温度依存性を示す。







図5に無次元性能指数ZTの温度依存性を示す。ZTは温度の上昇とともに増大し、M=Ge, Sn, Si がほぼ等しい値をとった。最大値は、M=Si の試料が1023 K で約0.14の値を示した。M=Ge, Sn は電気抵抗率の大きな減少がZTの増加に大きく影響を与えた。一方 M=Si は熱伝導率の大きな減少がZTの増加に大きく影響を与えた。

### 4.まとめ

本研究では、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に4価の元素M (=Ge, Sn, Ce, Si, Te, Ti)を置換したIn<sub>2×</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub>系の熱電特性を系統的に検討し、n型熱電性能を向上させるために有効な置換元素及び置換量の検討を行った。置換元素により固溶限や過剰に置換した場合の不純物のサイズが異なることが分かった。置換元素のうち、M=Ge, Snは電気抵抗率の大きな減少がZTの増加に大きく影響を与えた。一方M=Siは熱伝導率の大きな減少がZTの増加に大きく影響を与えた。すでにIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にGeをドープしたIn<sub>1.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>で、ZT=0.46という高い値が報告されているが、今回の研究はZTの値は低いが、多くの置換元素に対して置換量依存性やキャリア密度nと移動度µを系統的に求めることが出来た。これらの元素のドープのバランスを調整し熱伝導率のさらなる低減を行うことで、ZTをさらに向上することが出来る可能性がある。

錯体水素化物における磁性と水素貯蔵機能の関係

研究代表者名 東北大学・大学院理学研究科・富安啓輔

研究分担者名

## 東北大学・金属材料研究所・佐藤豊人、東北大学・金属材料研究所・折茂慎一

1. はじめに

水素貯蔵材料は未来の水素経済の実現に必要不可欠な鍵の一つである。Bogdanovic と Schwickardi に よる発見以来 [B. Bogdanovic et al., J. Alloys Compd. 253-254, 1 (1997)]、可逆な水素放出/吸収反応を示 す軽量なアルミニウム錯体水素化物 NaAlH4 はその代表的なテーマとなっている。最近では、より軽量な LiAlH4とも Ti 化合物の適切な添加により可逆反応を示すことが報告された [X. Liu et al., J. Am. Chem. Soc. 133, 15593 (2011)]

このような水素化物の機能の理解には、水素原子の価数や化学結合の精査が不可欠である。現在、第一 原理計算、構造解析による静電ポテンシャル分布の算出、分光によるフォノン測定からの結合状態の推論 などが行われているが、水素情報の抽出は極めて困難であり、様々な追加アプローチが求められている。

2. 研究経過

我々は、水素原子(イオン)のラーモア反磁性磁化率が大きく価数に依存することに着目した。H·, H<sup>0</sup>, H+ に対し、それぞれ、理論値は-8.0, -2.4, 0 (10<sup>-6</sup> emu/mol) である [J. H. Van Vleck, Oxford Univ. Press, (1932)]。そこで、我々は、AMH4 (A=Li,Na; M=B,Al) について、初めて磁化率測定により、系内の化学結 合情報の抽出を試みた。本物質群は非磁性であるため、これまで磁化率の報告は無い。

#### 3. 研究成果

右図は磁化率測定の結果を示す。磁性不純物が混入しない よう細心の注意を払って測定した所、図のように、温度依存 性も10K以下で良く現れる不純物キュリー項も小さい典型 的なラーモア反磁性による負の磁化率を得ることに成功し た。

右下表に、本実験から得た反磁性磁化率、理想的なイオン 価数状態 A+M3+H-4 に対し結合による補正項を含まないパス カルの合成則から得た理論値、両者の差をまとめる。いずれ も負の値ではあるものの、理想イオン価数状態からずれてお り、これは、系全体としてイオン結合と共有結合の中間ない しは共存であることを示唆する。また、Li 系と Na 系で有意 な差は得られず、これは Li と Na の電気陰性度が近いこと と一致する。

さらに、理想価数状態との差は、水素化 物におけるパスカルの合成則における、結 合部分に対する補正項(パスカル定数)と 解釈できる。すなわち、[MH4] 錯イオン内の M-H 結合による補正項が +4~6 × 10<sup>-6</sup> emu/mol 程度と見積もられる。一般に、正の 値は共有結合性を示し、[MH4]: 錯イオンが高 い共有結合性を内包するというこれまでの認 識と一致する。



Temperature (	K

materials	experiments (10 <sup>-6</sup> emu/mol)	theory (10 <sup>-6</sup> emu/mol)	difference (10 <sup>-6</sup> emu/mol)
LiAlH₄	-14	-37	23
NaAlH <sub>4</sub>	-15	-39	24
LiBH₄	-17	-33	16
NaBH₄	-19	-36	17

4. まとめ

水素化物 AMH4 (A=Li,Na; M=B,Al) において、初めて磁化率と結合情報を対応づけることに成功した。 今後、その他の水素化物を含め、適用性や精度をさらに検証する必要があろう。

SQUID 顕微鏡を用いた超伝導磁束量子の直接観察

研究代表者名

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 岡安悟

### 研究分担者名

# 電気通信大学 情報理工学研究科 小久保伸人

1. はじめに

SQUID顕微鏡を用いた超伝導体試料の磁束量子直接観察では試料表面の局所的磁束密度を定量的に精密測 定できるという利点があり、半整数磁束量子や微小超伝導体試料中の反渦磁束量子や巨大磁束量子といっ た理論的に予言されている現象の検出に適している。このSQUID顕微鏡を用いて、幾何学的に閉じこめら れた磁束量子状態や傾斜組成超伝導体での磁束量子状態を観測し、新たな磁束量子状態の検出を目指した 研究を行っている。

## 2. 研究経過

試料サイズが超伝導コヒーレンス長 ξ や磁場侵入長 λ 程度の大きさを持つ超伝導体中においては遮蔽電流 が試料形状の幾何学的形状に沿って試料外周を流れる。また試料内部の磁束量子には互いに斥力相互作用 が働くため、磁束量子は試料内部に閉じ込められた状態となる。この系は閉じ込めポテンシャル中で相互 作用する 2 次元粒子として扱われ、幾何学的に閉じ込められた新規な**量子渦状態**が期待される。

量子渦状態を超伝導体で調べる利点として以下の5点があげられる。

- 1. 量子渦の数を印加磁場で制御できる
- 2. 量子渦の中心に磁束を伴うため磁気的にイメージが可能
- 3. 印加電流で駆動制御できる
- 4. 量子渦の運動を電圧で検出できる
- 4. 固体素子であるため様々な形状への加工、再現性が容易
- 5. 相互作用が及ぶ距離を膜厚で制御できる

欠点としては、超伝導物質に含まれる不純物・欠陥などの影響が問題になるため、適切な材料選びが必要なることである。単結晶試料では結晶軸や異方性の問題があるため、我々は均質に乱れた系・等方性を有するアモルファス超伝導物質を選んだ。具体的な物質としてピン止めの少ないアモルファス  $Mo_xGe_{1-x}$ 薄膜を使用した。試料の膜厚 d を  $-0.2 \mu$ m 程度と磁場侵入長  $\lambda$  ( $\lambda$ (0)  $-0.58 \mu$ m) よりも短くすると試料の2 次元性が強まり、有効磁場侵入長  $\Lambda$ (0) は

$$\Lambda(0) = \frac{2\lambda^2(0)}{d} \approx 3.1\,\mu\mathrm{m}$$

とバルク試料のものより長くなる。サイズが 20 ~ 100  $\mu$ m の試料では 6 ~ 30  $\Lambda$  となり、形状依存性が より顕著に見えるようになる。また薄膜化することで磁束量子間の相互作用が、exp(-r/ $\lambda$ ) (r >  $\lambda$ ) のショートレンジから 1/r (r >  $\Lambda$ ) のロングレンジになることも利点のひとつである。

# 3. 研究成果

試料は Si 基板上に堆積させたアモルファス Mo<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>薄膜(x = 0.78、d=0.2 $\mu$ m)にフォトリソグラフィと エッチングの手法を用いて一辺 80 $\mu$ mの正方形に加工したものを用いた。試料表面には保護膜として SiO<sub>2</sub> を 0.1 $\mu$ m かぶせてある。測定は東北大学金属材料研究所低温物質科学実験室に設置の走査型 SQUID 顕 微鏡(SQM-2000、SII ナノテクノロジー)を用いた。 図は正方形とは整合しない渦度 L=3の場合の磁束量子像である。印加磁場はそれぞれ左が 1.8 µ T、右が 2.4 μTである。



5A1-80\_11.vat 1.8 uT

2.4 uT

低磁場で対角に揃う配列、高磁場で二等分線に揃うような配列が得られている。これは同じ L=3 の二つの異なる準安定状態で、試料周囲を流れる遮蔽電流の大きさによってどちらの状態が現れ るのかが決まるために起こる現象と考えている。

4.まとめ

平成25年度は、一辺80µmのアモルファスMo<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>薄膜正方超伝導試料を作製し、内部に閉じこめられた 磁束量子配列について外部磁場と渦度および配列の様子を測定した。渦度が L=3 の場合、同じ渦度でも外 部磁場の大きさによってその配列が異なることを明らかにした。

平成26年度は高磁場までの系統的なデータを測定し、磁束量子の殻構造を明らかにしたい。また傾斜組成 材料については磁束量子の確認だけで終わってしまったので、転移点近傍での詳細な温度変化を測定する 予定である。

三層構造ビスマス系高温超伝導体の大型単結晶育成法の研究

研究代表者名 弘前大学・理工学研究科・渡辺 孝夫

研究分担者名

# 弘前大学・理工学研究科・足立 伸太郎、臼井 友洋 東北大学・金属材料研究所・藤田全基

1. はじめに

広範囲な実用が期待される銅酸化物高温超伝導体は、単位胞内の CuO<sub>2</sub> 面が一層、二層、三層と増える 毎に超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)が上昇するという経験則が知られているが、高 T<sub>c</sub>を示す物理的な機構は未解明で、 T<sub>c</sub>の最高値を更新するような新物質の合成も過去 20 年間実現されていない。

これらを進展させるためには大型で高品質な単結晶が必要である。特に T<sub>c</sub>の高い三層構造型銅酸化物超 伝導体は、溶媒移動型浮遊帯域法(TSFZ 法)による Bi-2223 単結晶化の成果[1]を元にして徐々に進んで いるが、数カ月に及ぶ長期間育成をしなければ単結晶を得ることは難しい。問題は、結晶が小さく(c 軸方 向の厚みは十数 µ m 程)、不純物相(Bi-2212)の混入が目立つことであり、中性子散乱等の実験を行うに はまだ不十分である。

そのため本研究では、三層構造型  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  (Bi-2223)の大型で高純度な単結晶の育成法を開発する。

# 2. 研究経過

Bi-2223 単結晶育成の難しさは、溶液から結晶ができる温度及び組成の範囲(液相線)が非常に狭く、成長の駆動力である過飽和度を得難い事にある。そこで昨年度は、過飽和度を高めるために石英管中心付近を除いてアルミ箔を巻き、鏡から高角度で入射する光を遮ることで固液界面の温度勾配を大きくすることを試みた。その結果、結晶は大型化する傾向が見られたが、同時に溶融帯の縦幅が狭くなり原料棒と結晶があたってしまうという問題が発生した。この問題を回避するために、ランプパワーを強くすると、今度は結晶が全くできなくなってしまった。これは、溶融帯の温度が上昇し Bi-2223 相の包晶点を超えてしまったためと考えられる。そこで、今年度は、あらかじめ原料棒を細く作製する工夫を施した。さらに、育成雰囲気を従来の  $O_2$  20%から 10%にした。そうすると、原料棒が格段に溶けやすくなった。これは、このような還元雰囲気下では液相線が広がるためと思われる。また、昨年度は育成の様子が周期的に変動するという問題も明らかになった。これは、結晶組成と原料棒組成が微妙に異なることに起因して、溶融帯の量や組成が周期的に変動したためと考えられる。育成された結晶の組成分析を行ったところ、やや Bi-rich な組成になっていることが分かった。そこで、原料組成をこれまでの Bi<sub>2.1</sub>Sr<sub>1.9</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> から Bi<sub>2.2</sub>Sr<sub>1.9</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9</sub> にして育成実験を行った[2]。

3. 研究成果

こうして得られた結晶棒の写真を、図1に示す。育成開始1週間後(Part1:図中 P1と略記)から成長 が安定しはじめ、2週間後(Part3)には側面にきれいなc面のファセットが現れた。図2と図3は、それ ぞれ図1に示された SectionA と SectionB の偏光顕微鏡写真である。これらより、c軸方向厚みが 50 $\mu$ m 以上の平板状の単結晶が数多く並んで成長していることが分かる。明らかに従来得られていたものよりも 分厚い。図4~6は結晶棒から劈開された後の単結晶の写真で、実際にきれいで大きな平板状単結晶が多く 成長していることが確認された。図7には、Part1~Part4から取り出された結晶のX線回折図形を示す。 いずれも、Bi-2223の(002n)面が選択的に観測された。このことから、すべての結晶が Bi-2223 相と言え る。結晶性を評価するために、図8にそれぞれのPartの(0010)ピークを重ねて示した。半値幅はそれぞれ、 0.22deg.(Part1)、0.18deg.(Part2)、0.16deg.(Part3)、0.25deg.(Part4)であった。Part2 と Part3 が特に 良質で、これは見た目の評価と一致している。



# 4. まとめ

TSFZ 法を用いた Bi-2223 相の単結晶育成において、温度勾配の急峻化・育成雰囲気と原料棒組成の最適 化によって、従来に比べてサイズ・質とも十分な単結晶の育成に成功した。

参考文献

[1] T. Fujii, T. Watanabe, and A. Matsuda, J. Cryst. Growth 223 (2001) 175-180

[2] 多層型高温超伝導体 Bi-2223 における磁場中輸送特性、足立伸太郎、臼井友洋、渡辺孝夫、山田和芳、 西嵜照和、木村尚次郎、藤田全基、野地尚,小池洋二,藤井武則,日本物理学会 2013 年秋季大会(2013 年 9 月 26 日,徳島大学)、26pED-8

低ホール濃度組成 Bi2201 における反強磁性磁気秩序状態の研究

### 研究代表者名

### 九州工業大学・大学院生命工学研究科・飯久保 智

#### 研究分担者名

#### 東北大学・多元物質科学研究所・榎木勝徳

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体は反強磁性モット絶縁体にホールをドープすることで超伝導が発現す る。反強磁性秩序状態が消失した超伝導組成でも磁気ゆらぎが残っており、これが超伝導発現機 構の主軸を担っていると注目され、磁気励起に対する精力的な研究が進められてきた。これまで ー枚層 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>0</sub>CuO<sub>4</sub> (LSCO) や二枚層 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+d</sub> (YBCO)の大型単結晶を用いた中性子散乱実験で、 磁気励起研究が主に行われてきたが、申請者等はそれらに加わる新たな組成系として一枚層系 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+d</sub> (Bi 2201)の磁気励起・秩序状態の研究を進めてきた。その結果、Bi 2201 は LSCO と同 じー枚層の構造であり、Tc も同程度という特徴を持ちながら、低エネルギー領域のスペクトル 強度が LSCO に比べ、非常に弱いことがわかってきた。この相違の原因解明は磁性と超伝導の関 係を調べる新たな糸口となる可能性がある。一方、Bi 2201 系はホール濃度のコントロールと結 晶育成の困難さの問題から、モット絶縁体組成近傍の反強磁性状態の研究はまだ十分に研究され ていない。本課題では Bi 2201 のホール濃度 0 近傍の組成試料を作成し反強磁性秩序状態の特徴 を明らかにし、LSCO と比較する事で超伝導組成における低エネルギー磁気揺らぎの2系の相違 の原因を調べる。

#### 2. 研究経過

本年度は利用申請した日本原子力研究開発機構の三号炉の中性子散乱実験施設の稼働が間に 合わなかったこともあり、実験の試料作成と評価を中心に進めた。試料は La<sup>3+</sup>を Sr<sup>2+</sup>サイトに 置換しホール濃度を減らした Bi<sub>2</sub>Sr<sub>1.3</sub>La<sub>0.7</sub>CuO<sub>6</sub>と、更に Cu サイトに Fe を置換した Bi<sub>2</sub>Sr<sub>1.3</sub>La<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.97</sub>Fe<sub>0.03</sub>O6 の 2 種類について単結晶育成を行った。粉末試料を 600℃にて固相反 応合成し、棒状に成形することで単結晶育成用の原料棒を作成した。単結晶育成は四楕円赤外 集光加熱炉を用いフローティングゾーン法で行った。また合成した試料は X 線回折装置で Bi2201 相の確認を行った。

3. 研究成果

フローティングゾーン法により育成した試料の写真を図1に示す。育成結晶の成長方向が曲がりやすい問題はあるが、結晶内部は光沢のある劈開面が出る良質な結晶が得られた(図1)。 また劈開試料の劈開面(001)を散乱ベクトルと平行にして行った X線回折実験の回折パターン を図2に示す。回折ピークはBi2201のほぼ単相として指数付けをすることができた。



試料のボリュームは全体で0.5-1.0cc 程 度得ることができ、中性子弾性散乱から磁 気秩序探索を行う準備として十分な量を 確保することができた。更に本研究から、 La を多く置換した単結晶試料の結晶育成 の容易度は、これまで大型の単結晶育成が できた Bi 置換の Bi2201 とあまり変わらな いことも分かった。今後、この系で非弾性 散乱実験も視野に入れた研究を進める方 針も立てられるようになった。



### 4. まとめ

中性子磁気弾性散乱実験に向けて低ホール濃度 Bi2201 の単結晶試料育成を行った。劈開面が 綺麗に出る良質な結晶が得られ、弾性散乱実験には十分な試料を準備することができた。これ までの大型の単結晶育成ができた Bi置換の Bi2201 と単結晶の育成しやすさはあまり変わらな いことも分かったため、今後、非弾性散乱も行える量までボリュームを増やして中性子散乱実 験に望みたい。 【研究部】

超伝導ナノ構造の転移温度上昇と磁束構造

研究代表者名

大阪府立大学・工学研究科・加藤 勝

### 研究分担者名

秋田大学・教育文化学部・林正彦、東北大学・教養教育院・海老澤 丕道、東北大学・金属材料研究 所・小山富男、物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・平田 和人、東京大学・工学系研究科物理 工学専攻・為ヶ井 強、大阪府立大学工業高等専門学校・佐藤修、大阪府立大学・21機構・野口 悟, 大阪府立大学・地域連携部門・川又 修一、大阪府立大学・工学研究科・石田 武和、大阪府立大学・ 工学研究科・宍戸寛明、大阪府立大学工学研究科・東陽一、大阪府立大学工学部・梅田政樹、大阪府 立大学工学研究科・藤田 憲生、九州産業大学・工学部・西嵜照和

1. はじめに

超伝導体へのナノサイズ化への効果は、磁場中での磁束の閉じ込め効果や、電子の閉じ込め効果からく る超伝導状態の変化が調べられてきている。磁束の閉じ込めに関しては、正三角形、正方形、円形状の超 伝導体が研究されてきた。

そこでは、単一量子磁束が三角格子に整列するバルクの超伝導体とは異なり、転移点近傍では巨大磁束 や反磁束が現れ、また、その配置も超伝導体の形状の対称性を反映したものとなる。

電子の閉じ込めに関しては、金属のナノクラスターにおいて電子数が魔法数の場合に超伝導転移温度が上昇することが理論的に予言されてきた。

これらの効果をさらに様々な形状の超伝導体に対して、理論的、実験的にいろいろな物質で調べることが本研究の目的である。

2. 研究経過

磁束構造の形状効果として、磁場下での正五角形の超伝導板中の磁束構造をギンツブルグランダウ方程 式と有限要素法を用いた数値計算によって求めた。また、実験で渦糸ピン留めの効果が弱く一様なアモル ファス Mo80Ge20 の板を正五角形状に加工し、走査型 SQUID 顕微鏡によって、磁場の値によって変化す る量子磁束構造を調べた。

ナノサイズの超伝導体の転移温度上昇を調べるために、微視的理論であるボゴリューボフドジャン方程 式を、有限要素法を用いて解く方法を用いて、転移温度上昇の形状効果を調べた。また、転移温度上昇へ の不純物効果を調べるために、グリーン関数を利用したゴルコフ方程式を有限要素法を用いて解く数値計 算方法を開発した。また、実験的にバルクナノメタル化した Nb と V の超伝導転移温度を測定した。

3. 研究成果

正五角形状の超伝導板での磁束構造は、理論と実験との良い一致を見た。また、実験において、強い渦糸ピン留めを正五角形の中心におくことができ、このときの磁束構造も理論で、中心に真空領域 をおいた時の磁束構造と良い一致をみた。

理論では、さらに超伝導転移温度近傍の磁束構造も調べ、磁束量子の4倍の巨大磁束が生じることを予言した。

超伝導体のナノサイズ化による転移温度上昇に関しては、ナノ構造を連結し、この転移温度上昇を 超伝導電線等に応用するために、紙垂構造と呼ぶ構造を提案し、ボゴリューボフドジャン方程式やゴ ルコフ方程式を利用した数値計算によって、このような構造で転移温度が上昇することを確かめた。

実験では、NbとVのバルクナノメタルで、内部の結晶粒が比較的大きな場合に転移温度が上昇し、 Nbでは、さらに結晶粒が小さくなっても転移温度が上昇したままであるのに対してVでは転移温度 が減少する結果が得られた。

4.まとめ

ナノ構造化による磁束構造の変化と転移温度の上昇に関して、理論,実験の両方から調べることが できた。転移温度上昇に関して、不純物効果を取り入れ、実験と理論の一致を見ることは今後の課題 である。

# L1<sub>0</sub>FePt-FeCo および L2<sub>0</sub>FeCo に着目した高エネルギー積をもつ革新的磁石に関する 基礎研究

# 研究代表者名 秋田大学・工学資源学研究科・石尾俊二

研究分担者名 秋田大学·工学資源学研究科·長谷川崇

1. はじめに

エネルギー削減、希少元素戦略の観点から、種々のエネルギー変換素子の再開発が重要である。特に機械一電気エネルギー変換素子である永久磁石は、希土類元素 Nd や Dy の外国依存度が特に高く、希土類フ リーでしかも FeNdB 磁石を超える高性能永久磁石開発が国家的急務である。代表的な高 Ku 高 Ms を有す る永久磁石材料としては、SmCo5、Nd2Fe14B、Sm2Fe17N3等の希土類元素を含む合金が挙げられる。希土 類を含まないいわゆる希土類フリー磁石材料としては、僅かに L1oFePt があるのみである。大きなエネル ギー積(BH) max と保磁力をもつ永久磁石材料の開発には、高い飽和磁化 Ms と大きな高結晶磁気異方性 Ku をもつ材料が不可欠である。遷移金属合金の中で最大の飽和磁化を有する合金は FeCo 合金である。ま た希土類金属フリーの高結晶磁気異方性材料は前述の L1oFePt である。従って、高結晶磁気異方性 L1oFePt と高飽和磁化 FeCo を適度にナノコンポジット化できれば新しい磁石材料となると期待される。また高飽 和磁化 FeCo では、既知の磁気弾性結合を考慮すれば、10~20%の一軸歪を導入すれば大きな結晶磁気異 方性が誘導でき、究極的な永久磁石材料となる可能性がある(T. Burkert et al, Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 02703-1)。以上の背景から、FePt-FeCo 系において希土類元素 Nd、Dy や貴金属 Pt を含まず、最大エネ ルギー積(BH)max が 500~1000 k J/m<sup>3</sup> レベルの革新的な永久磁石材料の創成が期待される。本研究で は、FePt/FeCo 二層構造を作製し、歪導入に磁気異方性の導出の可能性並びにパターン化による FePt/FeCo 磁石の可能性について検討した。

2. 研究経過

- (1) L1oFePt をバッファーとして、正方晶歪を有する FeCo 膜を製膜し、その磁気異方性の FeCo 膜厚依存 性を明らかにした。
- (2) L1<sub>0</sub>FePt/FeCo 膜に電子ビーム微細加工によってナノパターン、永久磁石特性をX線 MCD によって、 測定した。
- 3. 研究成果

(1) エピタキシャル FePt/FeCo 薄膜の一軸磁気異方性

MgO 単結晶基板上に[001]配向 L1oFePt 薄膜を作製し、更に FeCo 膜をスパッタした L1oFePt/FeCo 薄膜の結晶磁気異方性 Ku と飽和磁化 Ms の FeCo 膜厚依存性を調べた。FePt、FeCo の磁気異方性の導出は、面内・垂直二方向磁化曲線のシミュレーションを用い、ベストフィットによって行った。結果は図 1 に示 す通りである。L1oFePt の磁気異方性の大きさは、FeCo の膜厚によらず 6~8 x 10<sup>7</sup>erg/cm<sup>3</sup>程度であり、 一方 FeCo は 2nm 以下で一軸磁気異方性が発生する。更に一軸磁気異方性の発生を検出するために L1oFePt/Fe1-xCox の x 依存性を調べた。以上の結果から、FeCo 中には、正方晶歪に起因する一軸磁気異方 性が発現すると結論した。

### (2) FePt/FeCo 薄膜のパターン化と永久磁石特性の評価

図3にFePt/FeCoパターンの写真を示した。直径 300 $\mu$ mまでパターン化を合成した。図4には、それらのヒステリシス曲線を示した。図のように、L1<sub>0</sub>FePt、L1<sub>0</sub>FePt/FeCo(1nm)、L1<sub>0</sub>FePt/FeCo(3nm)のいずれでも保磁力は10kOe 程度であった。更に微細化することにより保磁力は増加すると予想される。図5には、上述の磁化曲線をもとに、ドット群が100%の充填率を持つと仮定した場合に示す BH 曲線を示した。最大のエネルギー積は、飽和磁化の大きいL1<sub>0</sub>FePt/FeCo(3nm)で得られ、その値は、約400KJ/m<sup>3</sup>であった。この磁石特性は、L1<sub>0</sub>FePt/FeCo が磁石材料としての十分のポテンシャルを持つことを示しており、さらにL1<sub>0</sub>FePt と FeCo の積層比の最適化によって、FeNdB を超える磁石材料の可能性を有することを示している。

4. まとめ

L1<sub>0</sub>FePt/FeCoエピタキシャル薄膜系で、FeCo膜中に正方晶歪に起因する一軸結晶磁気異方性が誘導されることを示した。またパターン化によって実際に永久磁石特性が発現することを示した。今後は、正方

晶歪を有する FeCoの結晶構造の L20規則化並びにバルク化が検討課題である。

# 参考文献

- 1. T. Hasegawa and S. Ishio, Magnetic phase diagram and crystalline structure of polycrystalline FeMnPt films, FeMnPt 多結晶薄膜の結晶構造と磁気相図, Journal of the society of materials engineering for resources of Japan (素材物性学雑誌), Vol. 25, No. 1/2, pp. 5-12 (2013).
- 2. T. Hasegawa, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, and S. Ishio, Ferromagnetic-paramagnetic patterning of FePtRh films by Fe ion implantation, IEEE Trans Magn, Vol. 49, No. 7, pp. 3604-3607 (2013).
- S. Ishio, S. Takahashi, T. Hasegawa, A. Arakawa, H. Sasaki, Z. Yan, X. Liu, Y. Kondo, H. Yamane, J. Ariake, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, Switching field distribution and magnetization reversal process of FePt dot patterns, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 360, pp. 205-210 (2014).
- 4. Bochong Wang, Hiroyuki Oomiya, Akira Arakawa, Takashi Hasegawa, and Shunji Ishio, Investigation of magnetization and perpendicular magnetic anisotropy of tetragonally distorted FeCo alloy films epitaxially grown on L10 ordered FePt underlayer, J. Appl. Phys., in press.



図1 エビタキシャル *L*1<sub>0</sub>FePt/FeCo 薄膜の 磁化曲線



図 3 *L*1<sub>0</sub>FePt/Fe1-x Cox 中の *L*1<sub>0</sub>FePt と FeCo に誘起された一軸磁気異方性の組成依存 性





図 2 L1<sub>0</sub>FePt/FeCo中のL1<sub>0</sub>FePtとFeCoの 一軸磁気異方性



図 4 微細加工で作製した *L*1<sub>0</sub>FePt/FeCo(3nm)のパターン。ドット 直径は300µm





# 研 究 課 題 名 有機半導体へのスピン注入とスピン伝導

研究代表者名 電力中央研究所・材料科学研究所・小野新平

### 1. はじめに

電荷とスピンの2つの自由度を利用したスピント ロニクスの研究は、無機半導体・金属を中心に基礎物 性・応用研究の両面から盛んに行われている。本研究 課題では、環境負荷が少なく、資源戦略的な観点から も将来が有望視される有機半導体材料を用いた有機 スピントロニクスの研究を行った。有機半導体材料 は、スピン軌道相互作用が弱い炭素や水素が主成分で あるため、無機材料に比べて物質内で長いスピン拡散 長や緩和時間が期待されている。しかし、強磁性体電 極の仕事関数と有機半導体材料のエネルギー準位の

図 1 微細加工した Py (CPW) に有機半導体 Rubrene、

図 I 微細加工した Py (CPW) に有機手導体 Rubrene、 及びゲート絶縁体としてイオン液体フィルム(ILF)を貼 付けた素子の光学顕微鏡像。

差による注入障壁、及び Conductivity mismatch の問題があり、効率よ くスピン注入を行うことが困難であることが知られている。

### 2. 研究経過

有機半導体におけるスピン注入を行うため以下の二つの実験を行っ た。1)イオン液体を利用して有機半導体にキャリア注入を行い、有機 半導体界面の電気伝導度を増加させる。2)電気伝導度を増加させた有 機半導体に対して、微小磁性体の磁化歳差運動に起因したスピンポンピ ングを利用して、スピン角運動量を有機半導体中にトランスファーし、 スピン注入を行う。まず、有機半導体として、最も移動度が高いことが 知られているルブレン単結晶を用いた。また微細加工により、スピン注 入を行うマイクロメーターサイズのパーマロイ (Py: Fe-Ni 合金)矩形 試料と、スピン伝導を確認する Pt 細線を微細加工により準備し、Py に 高周波導波路を併設することにより、GHz での磁化歳差運動を誘起でき るように設計した。この Py 矩形体と Pt 細線の間を、ルブレン単結晶を 張り付けることで橋渡しを行い、その上にゲート絶縁体としてイオン液 体フィルムを用いたデバイスを作製した(図1)。

## 3. 研究成果

作製したルブレンのデバイスに関して、Py矩形体とPt細線をそれぞれ ソース電極、ドレイン電極として、イオン液体フィルムをゲート絶縁体 とする電界効果トランジスタに関して、輸送特性の測定を行った(図2)。 マイナスのゲート電圧を印加すると伝導度は増加していく一般的な半 導体の振舞を観測した。Py及びPtの仕事関数とルブレンのエネルギー順 位には差があるものの、イオン液体を利用した高密度キャリア注入を行 うことで、トランジスタとして駆動することがわかる。その後、同じ試 料を利用して強磁性共鳴スペクトルの測定を行った。明瞭な共鳴ピーク が観測されており、また外部磁場変化によるピークシフトも確認された (図3)。しかしながら、ゲート電圧を変化させてルブレンの伝導度を変 えた際の強磁性共鳴スペクトルの変化は顕著ではなく、共鳴線幅には大 きな違いが観測されなかった。(図4)。このことから、今回の実験では ダンピングの変調に至るほどにはスピンが注入されていないと考えら れるが、電界により若干のスペクトル形状が変化したことから、ルブレ ンの伝導度に依存した磁化ダイナミクスの変化を示唆するデータが得 られた。

#### 4. まとめ

スピンポンピングの実験では、デバイスの作製が行える様になり、現 時点では強磁性共鳴スペクトルが得られたところまで研究が進捗した。 今後は、デバイス構造を最適化することで、スピン注入の検証、逆スピ ンホール効果による有機半導体におけるスピン伝導、ゲート電界による スピン伝導の制御の測定を行っていきたい。



図2 ILF を利用したルブレン単結 晶の伝達特性。ゲート電圧印加で電 気伝導度が増加。



図 3 Rubrene を貼付けた Py の素子 における強磁性共鳴(FMR)スペク トル。明確なピークを観測。



図 4 1000Oe に固定した時の FMR スペクトルのゲート電圧依存性。ゲ ート電圧によって、若干スペクトル の形状が変わる。

イットリウム鉄ガーネット積層膜における電子伝導特性の温度依存性

研究代表者名

秋田県産業技術センター機能素子開発部 神田哲典

研究分担者名

秋田県産業技術センター機能素子開発部 鈴木淑男

1. はじめに

強磁性絶縁体であるイットリウム鉄ガーネット(YIG)は低ダンピング定数という特徴がある。この長所 を活かして強磁性共鳴現象を用いたスピンポンピングによるスピン注入、スピン波を利用した絶縁体での スピン情報の伝達等の興味深い現象が近年報告されており、スピントロニクスの新規デバイス材料として 注目されている。一方、YIGの電子構造の理論計算からはバンドギャップが交換分裂していることが指摘 されているもののスピンフィルター効果を利用した磁気抵抗素子の検討は報告されていない。その磁気抵 抗効果の確認は学術面において重要な知見を与えると共に、低ダンピング定数の特徴を利用したスピント ルク発振素子等のデバイス応用の観点からも重要である。

本研究の目的は、将来のスピントロニクスデバイスへの応用を念頭に、YIG を強磁性層に用いたトンネル積層膜を作製し、その電子伝導・磁気抵抗特性を評価することである。

2. 研究経過

本年度はマグネトロンスパッタ法による YIG 薄膜の作製と YIG をトンネル障壁層に利用した TMR 素子の 作製及びその伝導特性評価を実施した。TMR 評価用多層膜の膜構成は Si\_sub. /Cu(10nm) /Mg0(5nm) /Fe(10nm) /Mg0(1nm) /YIG(3nm) /Cu(10nm) /Ta(5nm) とし、フォトリソグラフィー とAr ミリングを組み合わせた微細加工プロセスにより特性評価用素子の作製を行った。素子の電子伝導特 性及び磁気抵抗測定を高梨研究室所有の低温プローバー装置を用いて4端子法により評価した。 3.研究成果

成膜直後の YIG の結晶構造は非晶質である事に起因して非磁性であるため、高温アニール処理による結 晶化プロセスが必要である。一般に 700℃程度の温度が必要であるが、この温度領域では作製したトンネ ル接合膜の層間拡散が深刻であった。そこで今回は、YIG 膜厚が薄い領域で結晶化の兆候を確認した 500℃ でアニール処理を実施した。測定素子の I-V カーブの温度依存性及び素子抵抗の温度及びバイアス電圧依 存性を図 1 及び図 2 に示す。トンネル障壁層と YIG 層の総膜厚が比較的厚い為、素子抵抗は高いことがわ かる。I-V カーブからトンネル効果によって伝導する典型的な抵抗変化をしていることが見て取れる。実 際、素子抵抗は温度の上昇と共に低下していることも考慮すると、今回作製した試料の電気伝導はトンネ ル効果が現れていると考えられる。しかしながら、図 3 に示す 50K における磁気抵抗曲線の測定結果から わかるように、本年度作製した試料では磁気抵抗が確認されなかった。YIG の飽和磁化が非常に低い為に その磁気特性評価は出来ていないが、この原因として、500℃のアニール温度では YIG の結晶化が不充分で ある可能性が高いと考えている。今後、YIG を低温で結晶化させるプロセスを検討したい。 4. ま と め

YIG をトンネル障壁層に用いた磁気抵抗素子を作製し、共同利用で使用した低温プローバー装置を用い てその電子伝導特性の温度依存性を評価した。今回作製した素子においては磁気抵抗効果を示す素子は無 かった。YIG 薄膜は結晶化熱処理を施す必要があり、多層膜においては層間拡散が大きな技術的な課題で あることが明らかになった。この問題の解決を今後検討し、磁気抵抗効果の発現を実現したい。







蛍光 X線ホログラフィーによる強磁性半導体 ZnSnAs2: Mn薄膜の研究

研究代表者名 長岡技術科学大学・工学部 内富直隆

# 研究分担者名 長岡技術科学大学·工学部 吉沢勇人

1. はじめに

III-V 族希薄磁性半導体や磁性酸化物を中心に半導体スピントロニクスを実現するための材料探査が行われている。そのなかで、室温で強磁性を示す磁性半導体の研究が重要な課題である。本研究では、多元化合物型半導体 ZnSnAs2 に着目し、その磁性半導体薄膜結晶について研究を進めている。磁性原子 Mn を添加した ZnSnAs2 薄膜は InP 基板に擬格子整合して結晶成長させることができ、強磁性転移温度が334Kと室温で強磁性を示す磁性半導体薄膜であることを報告してきた。このような室温強磁性発現の起源と応用を探るために、Mn 原子が ZnSnAs2 結晶のどの原子と置換しているかが重要な課題であり、最先端の蛍光 X線ホログラフィー法(XFH)を用いた Mn 周辺の3次元格子像を測定・解析してきた。現在、さらに解析精度を上げて、蛍光 X線ホログラフィーの測定および解析を行うことで、結晶内の Mn サイトや Zn サイトの位置を明瞭にして室温強磁性発現の起源を明らかにすることを計画している。本年度は、ホログラム解析を明瞭化するために、Ge 基板上にGa As を結晶成長させ、既知の比較試料としてそのX線ホログラムを測定することで、解析の精度の向上を図った。

### 2. 研究経過

蛍光 X 線ホログラム測定では、薄膜を対象とした測定方法は現在開発段階である。磁性半導体 Mn ドープ ZnSnAs2薄膜については蛍光 X線ホログラム測定のSN 比を向上させるために膜厚を厚くした試料を作製し、 Spring-8 で測定した経緯がある。Mn 原子の置換サイトが、Zn あるいは Sn サイトであるかどうかに関する 情報についてはまだ低分解能であり、改善の余地が残されている。この点を明らかにするために、これま で XFH によって Mn をドープしていない ZnSnAs2 薄膜の Zn および Sn サイトについて測定・解析を行ってき た。しかし、薄膜であることから測定データの解析精度を向上させる必要がある。2インチG e 基板上に 分子線エピタキシーによりほぼ格子整合する GaAs 薄膜を成長した。X 線回折測定(XRD)から高品質な GaAs 薄膜が成長していることを確認した。この GaAs 薄膜試料を用いて ZnSnAs2 薄膜解析の参照データとするた めに、これらの蛍光 X 線ホログラム測定を行いその解析を行った。

#### 3. 研究成果



本研究では、InP 基板上に作製した 500nm 厚の ZnSnAs<sub>2</sub>薄膜中における Zn のホログラム測定・解析を行った. 入射 X 線のエネルギーは, 9.80-13.30 keV (0.25 keV steps)である. 試料から発せられる ZnK・線を

Fig.1 Atomic images of Zn/Sn layer at z=0.0 Å and As layer at z = 1.4 Å.

円筒状グラファイト分光結晶で分光し, APD 上に集光することによりホログラムの測定を行った。カチオ ン層の再生原子像からは、カルコパイライト構造における Zn と Sn の規則的配列から想定される強度のコ ントラストは観測されず、スファレライト構造を持つことが明らかとなった。また、Fig. 1 に Zn/Sn 及び As の原子像を示すが、カチオン層の Zn/Sn 原子像に比べて、アニオン層における As の原子像がかなり弱 く再生されていることが分かる。原子像の強度から、Zn/Sn の平均二乗分布は 0.15Å、As のそれは 0.21Å であることが求められた。これより、As は大きく揺らいでおり、Zn と Sn がランダムに置換し合う際のバ ッファ的な役割を果たしていることが考えられる。なお、このような混晶系において、アニオンサイトが 大きく揺らぐことは、バルザロッチによっても提唱されている。1) Fig.2は、ZnSnAs2結晶構造をスファレライト構造としてZn原子を中心とした近接原子のホログラム強度 の距離依存性を示した。黒丸は測定結果で破線はシミュレーション結果である。カルコパイライト構造に ついても同様なシミュレーションを行ったが、スファレライト構造を仮定したシミュレーション結果が実 測データをよく再現していることが確認できた。



Fig.2 原子強度シミュレーションと実測値の比較

1) A. Balzarotti, et al. Phys. Rev. B 31, 7526 (1958).

4. まとめ

本研究では、InP 基板上に作製した ZnSnAs<sub>2</sub>薄膜中における Zn のホログラム測定・解析を行った.今回 のホログラムの結果から、分子線エピタキシー法で結晶成長した ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜は、ディスオーダーしたス ファレライト構造をとることが確認でき、有益な知見を得ることができた。このような結晶構造は Mn を添 加した ZnSnAs<sub>2</sub>の強磁性を考察する上で非常に重要であり、強磁性メカニズムの解明につながる結果を提供 している。引き続き、多元化合物磁性半導体の研究に蛍光 X 線ホログラム測定法を適応して結晶構造と強 磁性の関連性を深めていく。

(1) 林好一、内富直隆、吉沢勇人、八方直久、細川伸也、ZnSnAs2 薄膜における As 原子の異常揺らぎ 第 17 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 13P104

# 研 究 課 題 名 フラストレーション磁性体の磁場中磁気相関のモデル構築

# 研究代表者名 原子力機構 SPring-8 坂井徹

# 研究分担者名 東北大金研 野尻浩之

1. はじめに

磁気フラストレーションのある量子スピン系は、量子ゆらぎとフラストレーションの相乗効果により、 従来の反強磁性長距離秩序が生じずに、低温でも量子スピン液体が実現することが知られている。この量 子スピン液体は、強相関系の高温超伝導体における超伝導発現機構に密接に関連することから、精力的に 研究が進められ、最近ではスピン液体にもさまざまなバリエーションがあることがわかってきた。スピン ネマティック相・スーパーソリッド相・ボーズアインシュタイン凝縮相・カイラル液体相などがあげられ る。これらの多くは強磁場中で実現されるため、これを検証するためには、強磁場中でスピン構造を特定 する中性子散乱や磁気共鳴測定を実行することが最適である。そこで本研究では、上述のような新奇量子 スピン液体相を理論的に記述するフラストレーション系の有効模型を提唱し、強磁場中の中性子等の量子 ビームや磁気共鳴による測定と合わせて、定量的な磁気構造のモデルを決定し、量子スピン液体のメカニ ズムを解明することを目標とする。本年度はとくに、野尻グループで実験が進められているスピンフラス トレーション系の新奇な磁場中相図のメカニズムを解明するための理論模型構築を目指した。

### 2. 研究経過

以前から実験が進められているマルチフェロイクスを示すスピンフラストレーション系について、実際 に観測されている新奇な磁場中相図のメカニズムを解明することを目的として、研究代表者・坂井が数回 金研・野尻グループを訪問し、試料の詳細を聴取するとともに、理論模型を提唱し、その有効性について ディスカッションを続けてきた。

### 3. 研究成果

マルチフェロイクスを示すことで注目されている擬一次元フラストレーション系物質である MnWO4に対する磁場中中性子散乱実験により、新奇な磁場中相図が示されている。新奇な点は、低 温低磁場では非整合な反強磁性長距離秩序が実現し、臨界磁場以上では整合反強磁性長距離秩序相に 変わる一方、さらに強磁場でもう一度非整合な反強磁性長距離秩序が出現する相転移を示すという、 リエントラント転移が観測されたことである。通常は、整合・非整合・動合のリエントラント転移が 予測されるが、この系ではその逆の非整合・整合・非整合のリエントラント転移になっている。そこ で、本研究代表者は、このリエントラント転移のメカニズムを解明する理論模型として、容易軸異方 性を持つ擬一次元量子スピン系を提唱し、少なくとも定性的にはこの磁場中相図を説明することに成 功した。今後は、現実的な模型として、S=5/2の量子スピン系の大規模数値シミュレーションにより、 実験結果との定量的な比較を進める予定である。

#### 4. まとめ

本研究では、マルチフェロイクスを示す擬一次元フラストレーション系で観測された新奇な磁場誘起リ エントラント転移(非整合秩序→整合秩序→非整合秩序)について、それを説明するための理論模型を構 築し、定性的なメカニズム解明に成功した。 【研究部】

# 研究課題名

窒化鉄薄膜を有する面内スピンバルブ素子の作製とスピン輸送特性に関する研究

### 研究代表者名

#### 独立行政法人 国立高等専門学校機構 福島工業高等専門学校 磯上 慎二

1. はじめに

窒化鉄 ( $\dot{\gamma}$  – Fe4N) はフェルミ面における状態密度のスピン分極率が負となる興味深い強磁性材料である. 我々は実際にこの材料を用いた強磁性トンネル接合素子 (Fe4N / MgO / CoFeB - MTJ) を作製したところ,従来材料と比較して逆特性 (インバース TMR 効果,インバース電流誘起磁化反転)を見出してきた. しかしながら, Fe4N 薄膜を流れる伝導電子のスピン非対称性については,負で 100%と理論予測されるものの,実験では未だ確かめられていない.よって積層数が磁気抵抗積層膜より少なくてすむ面内スピンバルブ素子を作製し,Fe4N から電気的に生成されるスピン流シグナルを観測することで伝導電子のスピン非対称性の符号の特定を最終的な目的としている.本研究ではその前段階として,面内スピンバルブ素子作製プロセスの確立と,伝導特性実験の最適化を目的とした.

#### 2. 研究経過

成膜は超高真空対応マグネトロンスパッタリング法を用いて行った. Fe4N 構造解析,磁気測定はそれぞれ X 線回折装置,振動試料型磁力計を用いて行った.ナノメートルサイズ細線から成る面内スピンバルブ素子の作製には電子線描画装置,イオンミリング装置を用いた.スピンシグナルは室温において,局所ならびに非局所伝導測定により行われた.定期的に齋藤・井口グループとディスカッションを行い,実験手法の軌道修正や結果解釈などを行った.

### 3. 研究成果

膜構成は、熱酸化膜付き Si 基板 / MgO 2 / Fe<sub>4</sub>N 20 / Cu 2 (nm)とした. X 線構造解析では 20 nm の Fe<sub>4</sub>N 薄膜においても γ '相となっており、かつ 100 nm 厚膜と同等の飽和磁化であることが確かめ られた. 図 1 には電子線描画装置などを用いて微細加工された面内スピンバルブ素子の SEM 像を示 す. 2 本の強磁性細線はいずれも Fe<sub>4</sub>N, 非磁性細線ならびに電極パッド材料は Cu とした. 電子線ド ーズ量,ネガレジスト粘性によって,強磁性細線幅を 80~150 nm のレンジで変化させる手法を得た. 非磁性細線ならびに電極パッドはポジレジストを用いた. その結果 100 nm 程度の非磁性細線幅の作 製に成功した. Cu 細線のリフトオフにおいて細線が切断される問題が発生したが、Cu スパッタ成膜 のガス圧を高め Cu の結晶粒成長を抑制することで解決した.

図2は、素子構造をさらに改良した面内スピンバルブにおける、非局所スピンシグナルの外部磁場 依存性を示す.ここで、2本の強磁性細線材料はいずれも Fe4N とした.2本の強磁性細線の保磁力 差に対応する抵抗値の変化が明瞭に得られた.2本の強磁性細線の磁化が反平行の時にシグナルが小 さく平行の時に大きい、すなわち Ni-Fe(従来材料)を用いた先行研究と同じ結果となった.これは (FM1、FM2)と非磁性細線との界面における電気化学ポテンシャルのスピン非対称性が同一である ことを反映していると考えられる.

4.まとめ

FM1 = FM2 = Fe4N である面内スピンバルブ素子の微細加工プロセスを確立し、非局所測定にてスピン

シグナルの観測を行った. 従来材料である Ni-Fe と の比較ではシグナルの符 号は同一であった.これは 非磁性細線界面における 電気化学ポテンシャルの スピン非対称性から理解 できる. 今後は,シグナル 定量性の追求と, FM2 を 正のスピン分極材料とす ることで,シグナルの符 号反転の確認を行う予定 である.



図 1 微細加工後の面内スピンバルブ 構造を示す典型的な SEM 像.




# 研究課題名 強磁性超伝導体の単結晶育成

研究代表者名 名古屋大学・大学院理学研究科・佐藤 憲昭

研究分担者名

# 名古屋大学・大学院理学研究科・出口 和彦、名古屋大学・大学院理学研究科・井村 敬一郎 名古屋大学・大学院理学研究科・國方 翔太、東北大学・金属材料研究所・山村 朝雄

1. はじめに

磁石と超伝導体は、磁場に対し全く異なった応答を示す。即ち、磁石は磁束を内部に引き込もうとする のに対し、超伝導体は磁束を排除する(Meissner 効果)。この排他的相性は、磁石の内部に存在する巨大 な分子磁場が超伝導 Cooper 対(シングレット対)を破壊することからも理解される。しかし、従来の予 想に反し、超伝導を示す不思議な遍歴電子強磁性体がいくつかのウラン系化合物に見出され、大きな興味 を集めている。

2. 研究経過

遍歴強磁性と超伝導の共存・競合を示す物質として、UGe2、URhGe、および UCoGe の 3 種が知られ ている。我々は、試料の作り易さや実験の容易さ(常圧で超伝導が発現するなど)の理由から、UCoGe に 焦点を絞り、単結晶育成および種々の物性計測を行ってきた。その結果、UCoGe では下部臨界磁場が存在 しないことから「自己誘導ボルテックス」の存在を指摘した [1]。また、核磁気緩和測定から、縦の磁気揺 らぎが超伝導を誘起していることを示した [2,3]。一方、非 5f の遍歴強磁性と超伝導の共存を示す化合物と して唯一知られているのが Y と Co の化合物である。(局在強磁性と超伝導の共存・競合は希土類化合部で 観測され、その物理もよく理解されている。)しかし、その試料育成の難しさから、Y-Co 系の本性は未だ よく理解されていない。

本研究課題の目的は、UCoGeにおける強磁性と超伝導の相関に関する理解を深めるため、参照物質である Y-Co 強磁性超伝導体を育成し、その物性を明らかにすることである。

#### 3. 研究成果

高純度のYとCoを9対7の比率でアーク溶融後、石英管に真空封入 し、アニールした。得られた多結晶試料は、X線回折実験により、ほぼ 単相であることが確認された。強磁性状態かつ超伝導状態における dc 磁化曲線を図1(上パネル)に示す。通常の第2種超伝導体で見られる ようなヒステリシスが観測される。また、初期磁化過程においては、完 全シールディング効果に対応する超伝導反磁性が観測された。これらの 特徴をUCoGeの結果(図1下パネル)と比べると分かるように、両者 は磁場に対し全く異なった応答を示す。これより、自己誘導ボルテック スの存在は、ウラン系に特有の現象である可能性が高い。

4. まとめ

遍歴電子強磁性を示す超伝導体  $Y_9Co_7$ の低温磁化曲線は、UCoGeの磁化曲線と質的に異なり、通常の第2種超伝導に対して期待されるものである。これは、 $Y_9Co_7 \ge UCoGe$  とでは、強磁性と超伝導の共存の仕方が異なっていることを示唆するものである。





図 1. Y<sub>9</sub>Co7(上)および UCoGe(下)の磁化曲線.

- [1] K. Deguchi, E. Osaki, S. Ban, N. Tamura, Y. Simura, T. Sakakibara, I. Satoh, N. K. Sato, "Absence of Meissner State and Robust Ferromagnetism in the Superconducting State of UCoGe: Possible Evidence of Spontaneous Vortex State", J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 083708.
- [2] Y. Ihara, T. Hattori, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, "Anisotropic Magnetic Fluctuations in the Ferromagnetic Superconductor UCoGe Studied by Direction-Dependent <sup>59</sup>Co NMR Measurements", Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 206403.
- [3] T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, Y. Tada, S. Fujimoto, N. Kawakami, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, "Superconductivity Induced by Longitudinal Ferromagnetic Fluctuations in UCoGe", Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 066403.

高スピンクラスターの強磁場物性

# 研究代表者名 九州大学·先導物質化学研究所·佐藤治

#### 1. はじめに

近年 Metal-Organic Polyhedra (MOP; 金属有機多面体)と呼ばれる、金属イオンと有機配位子から構築 される多面体構造をもつ超分子金属錯体の開発が盛んに行われている。多面体は構造の美しさにとどまら ず、外部空間とは異なる内部空間を与える点で極めて重要なトポロジーであり、その孤立空間を利用した ホストーゲスト科学への展開など様々な研究が行われている。一方で、多面体構造を持ち、錯体骨格の金属

間で電子的/磁気的相互作用を併せ持った金属有機多面体の報告例は数少ない。そこで本研究では、スピンを持つ金属(Fe)をシアノ基を有する錯体配位子を用いて架橋した磁性超分子金属錯体を開発することを目指して研究を行った。その結果金属イオン42核からなる3種類の星型多面体状超分子金属錯体(Fe<sub>42</sub>、Fe<sub>24</sub>Mn<sub>18</sub>、Fe<sub>24</sub>Ni<sub>18</sub>:シアノ架橋金属錯体で最大の核数)を開発することに成功した。

### 2. 研究経過

Fe<sub>24</sub>Mn<sub>18</sub> 錯体、Fe<sub>24</sub>Ni<sub>18</sub> 錯体の合成を行い単結晶構造 解析、磁気特性測定、メスバウアー測定を行った。また、 昨年合成した Fe<sub>42</sub> 錯体の強磁場物性測定、X 線吸収分光 を行った。

研究内容に関するディスカッションを 2013 年 6 月 4-5 日、2013 年 12 月 13-14 日、2014 年 1 月 20-22 日にそれ

ぞれ東京、鹿児島、東京で行った。また、2014 年 2 月 21 日に金属材料研究所を訪問し共著論文の内容に 関する打合せを行った。このほかに随時、電話、電子メールで情報のやり取りを行った。

# 3. 研究成果

Fe<sub>24</sub>Mn<sub>18</sub> 錯体・Fe<sub>24</sub>Ni<sub>18</sub> 錯体:単結晶構造解析により、計42 個の金属イオンからなり、1.5 nmの中空構造をとる超分子金属錯体であることを明らかにした(図 1)。18 個の Mn および Ni イオンは、立方八面体(頂点数 12)の正方形部位に凸型の突起部を付け加えた星型多面体の頂点に位置する。この構造は昨年合成したFe<sub>42</sub>錯体と同じである。

Fe<sub>42</sub>錯体:Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>の混合原子価状態であるFe<sub>42</sub>錯 体は、室温から加熱することでFe<sup>II</sup>とFe<sup>III</sup>間での電子 移動が観測された。すなわち、図2(温度可変IR)に 示すように、温度の上昇に伴いFe<sup>II-LS</sup>(Tp)-CN-Fe<sup>III-HS</sup> に帰属されるCN 伸縮振動(2050 cm<sup>-1</sup>)の吸収が減少 し、新たにFe<sup>III-LS</sup>(Tp)-CN-Fe<sup>II-HS</sup>に帰属されるCN 伸



図 1. Fe24Ni18 錯体の構造



図 2. Fe42 錯体の CN 伸縮振動の温度変化

縮振動(2153 cm<sup>-1</sup>)の吸収が現れた (図 2)。単結晶構造解析により、この変化は温度を上げることによって  $Fe^{III}$ イオンに配位している  $H_2O$  分子が脱離し、6 配位環境の Fe イオンが 5 配位に変化したためであるこ とが分かった。IR の可逆的変化から、この構造変化は空気中室温下に戻すことで元の状態に戻ることが確認できた。また、X 線吸収分光により  $Fe^{II-LS}(Tp)-CN-Fe^{II-LS}(Tp)-CN-Fe^{II-LS}(Tp)-CN-Fe^{II-LS}$  状態への電子移動 を確かめた。

# 4.まとめ

星型多面体構造を有する Fe<sub>24</sub>Mn<sub>18</sub> 錯体と Fe<sub>24</sub>Ni<sub>18</sub> 錯体の開発に成功した。 Fe<sub>42</sub> 錯体が配位子の脱離により Fe<sup>II</sup> から Fe<sup>III</sup> への電子移動が誘起され Fe<sup>II-LS</sup>(Tp)-CN-Fe<sup>III-HS</sup> 状態から Fe<sup>III-LS</sup>(Tp)-CN-Fe<sup>III-HS</sup> 状態へと変化することを明らかにした。

価数揺動自由度を有する Ru スピンダイマー系のNMR

研究代表者名 上智大学・理工学部・後藤貴行

# 研究分担者名

上智大学・理工学部・星野侑宏,松井一樹,橋本剛,遠藤明,早下隆士, 東北大学・金属材料研究所・井口敏,佐々木孝彦

1. はじめに

これまで、量子スピン磁性体の研究は、低温で一重項を形成した反強磁性ダイマーに強磁場などの外場 を印加し、いわゆる「三重項粒子」を誘起し、それらが引き起こす、BECやウィグナー結晶化等の新奇相 の探索が主眼であった。本研究では、この一重項/三重項という従来の自由度に加え、ダイマーを化学的 に電子還元する事で、価数揺動と言う新しい自由度を導入する。幅広い価数に対して堅牢な構造を保つ対 称 Ru 二核金属錯体の架橋部分に分子認識

サイトを配置し、これをカウンターアニオ ンと組み合わせて結晶化することで価数 揺動ダイマー系が実現する。



価数揺動ダイマー系では、スピンが二原子間を行き来することで、旧来のダイマー系では見られなかった基底状態や量子相転移が期待される。さらに、ダイマーの中心に分子認識架橋サイトを付加し、ストッパー分子を認識(=結合)させることで、価数揺動を外場制御することが可能になる。これによって、ダイマーを量子ビットとして利用できる可能性という大きな発展も期待出来る。

本年度は、NMR-T1の測定を CF3置換系・非置換系で精密に行い両者の測定を行うとともに、シフト についても測定を行い、超微細結合定数を決定した。

#### 2. 研究経過

分子認識部位が導入可能な( $\beta$ -ジケトナト)ルテニ ウム錯体を合成し、電気陰性度の異なる置換基を入 れ替えることで、Ru 価数を自由に、かつ乱れの影響 なしに可変できることを申請者の所属グループで確 認してある[1]。既に、CF3置換無しの[Ru<sup>III</sup>(acac)3], 一部(2/3)置換した mer-[Ru<sup>III</sup>(ehfa)3], 全置換した [Ru<sup>III</sup>(fhfa)3], カウンターアニオンと結合させた K+[Ru<sup>II</sup>(fhfa)3]の、Ru モノマーの系において、



<sup>19</sup>F-NMR([Ru<sup>III</sup>(acac)<sub>3</sub>]については <sup>13</sup>C-NMR)シフト、線幅、縦緩和率の温度依存性の比較測定を行い、CF3 置換量に伴って、シフト、線幅の減少、緩和時間の伸長など、Ru の価数が+3(4*d*, S=1/2)から、+2(4d6, S=0) へ近づいて行く様子を観察している[2]。

本年度は、Ruダイマー系における置換基効果を NMR とマクロ帯磁率によって調べた。試料は、無置換の[{Ru<sup>III</sup>(acac)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(µ-OEt) 2]及び、2/3 置換した[{Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(µ-OMe)2]であり、それぞれ二種の光学異性体、すなわち二核間に共鳴対称性を持つ meso と持たない racemi が存在する。両者の分離抽出は、カラムクロマトグラフィを利用して行った。

物性測定は、東北大金研低温電子物性研究室に設置されている SQUID 磁束計による磁化率測定、及び 19F-NMR 緩和率及びスペクトルの測定を行った。

#### 3. 研究成果

無置換の[{Ru<sup>III</sup>(acac)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(µ·OEt) 2] では racemi, meso のいずれの光学異性体にお いても、磁化率は、不純物由来と思われる、 5K 以下での僅かなキュリー項を除いて、 室温付近までほぼフラットで、300K で僅 かに上昇する温度依存性を呈した(右図の 赤及び緑の細線)。絶対値は racemi が反磁



性、mesoが常磁性と、測定精度内で、明らかな違いがあった。CF3 置換した系では meso では無置換系と キュリー項の大きさを除いては大差ないのに対し、racemi では大きく異なり、200K 付近に大きなピーク 構造を持つ温度依存性となった。低温では磁化率は急激に減少し非置換系と同様にゼロ付近に収束するが、 200K 付近の大きな山は、価数チューニングによっ て生じたものであることは疑いがない。 [{Ru<sup>III</sup>(acac)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-OEt)<sub>2</sub>] [{Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>]

NMRの測定は、CF3 置換系(racemi)と非置換系 で行い比較した。緩和曲線にはいずれの系にも、速 い成分Fと遅い成分Sの二成分が観測され、両者の 成分比は低温ではSが優勢であるが、温度を上げる に従い、Fが増大し、80K以上ではほぼFのみと なる。緩和率の温度依存性は、非置換系(左図)は 両成分とも、40K付近に極大をとり、高温では再



び小さくなる。一方、置換系(右図)では40K以下では、非置換系とそれほど大きな差はないが、40K 以上で、温度の上昇に伴い、そのまま増加し続ける。これは静帯磁率の差異を反映したものと考えられる。 非置換系での緩和率の40Kにおけるピーク構造何らかのスローダウンが起こっているものと考えられ る。

次に、置換系におけるシフトの温度依存性を測定し、静帯磁率と比較することで超微細結合定数を 1500G/µBと決定した。この値は古典双極子相互作用から期待される値にくらべ10倍以上大きく、Ru-4d 波動関数と周辺の CF3 との間にかなり大きな超微細結合があることを意味している。またさらに、上で述 べた T1の温度依存性は確かに Ru からの寄与であることも示している。

# 4. まとめ

Ru ダイマー系の CF3 置換基効果を、磁化率・NMR 測定によって調べた。両者とも、置換によって大き な差異が見られ、置換基の電気陰性度の違いによって Ru 価数搖動が引き起こされ、非磁性一重項状態か らのずれが起きていることを示唆する結果となった。

# 参考文献

[1] Endo A, Hoshino Y, Hirakata K, Takeuchi Y, Shimizu K, Furushima Y, Ikeuchi H and Satô G.P. 1989 Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 709

[2] T. Goto et al. J. Phys.: Conf. Ser. 302 (2011) 012008

# 強磁性体 MnBi の合成と分解過程のその場観測

鹿児島大学大学院・理工学研究科・小山佳一

鹿児島大学・理学部・宮崎泰樹 東北大学・金属材料研究所・三井好古・高橋弘紀・渡辺和雄・宇田聡

### 1. はじめに

近年、外場により平衡状態図を制御し純良結晶の 育成や組織制御に関する研究が注目されている。小 山らは東北大金研強磁場センターで強磁場中の示差 熱分析により、室温で強い一軸異方性を示す強磁性 体 MnBi に強磁場を印加するその平衡状態図が大き く変化することを見出した。これは、強磁場を用い た新たな永久磁石材料合成の新たな手法になり得る と期待している。そして、物質の合成や分解の磁場 による影響を直接観測できれば、強磁場という外場 中の物質合成観測手法として材料研究に大きく貢献 できる。我々は、2010 年度から強磁場中高温で物質 の分解と合成過程のその場観測装置の開発に着手し た。これまでに、試料の酸化防止、強磁場中磁性材 料の固定、試料温度の決定を克服してきた。本年度 Mn-Bi 合金を代表物質として、磁場中の分解溶融過 程の直接観測に成功した。

#### 2. 研究経過

図1に本研究で開発した強磁場中熱分析・溶解真 空炉を示す。この装置はフランジ外径 \$\\$ mm でその 中に、CCD カメラ、反射観測用プリズム、最高温度 450℃の透明ガラスヒーター、水冷ジャケットからな る。この中心に \$\0 mm の石英管内に \$\6 mm の石英 管を挿入し、試料を保持する。試料空間は真空排気 する。試料の観察は、石英管外部に設置した CCD カ メラによって行う。試料温度は Pt-PtRh 熱電対を石英 管に挿入し、試料と接することで測定する。本装置 は試料保持用石英管の外に、もう1 対の熱電対を挿 入することで試料の示差熱分析を行うことが可能で ある。マグネット中で明かりを採るために、この装 置の周りに EL 発光シートで取り付けた。磁場は金研 強磁場センター100mm ボア無冷媒超伝導磁石を利用した。



図1 MnBiの示差熱分析結果



図2MnBiのゼロ磁場と磁場10T中の昇温に おける熱分析と形態変化の同時その場測定。

#### 3. 研究成果

図2に MnBiのゼロ磁場と磁場10Tの示差熱分析とその場観測動画から取り出した各温度における 形態写真を示す。温度255℃付近の吸熱ピークは主に試料に含まれるBiの融解による。これに伴い一 部Biが表面に現れているのが観測された(赤い〇囲み部)。この融解は磁場によって影響されない。 ゼロ磁場350℃付近の吸熱ピークは強磁性MnBiから常磁性Mn<sub>1.09</sub>Biと液相への分解による。10Tの磁 場を印可することで分解温度が約20℃も上昇し、表面への液相の析出が観測された。

# 4.まとめ

Mn-Bi 試料について 10 T の強磁場中で分解に対応した形態変化のその場観測に成功した。この成果 は、磁性体の磁場中合成の新たな研究手法になると期待している。

フラストレートした低次元量子スピン系の磁気励起に関する理論研究

研究代表者名 日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・森 道康

# 研究分担者名 京都大学·基礎物理学研究所·遠山 貴己

#### 1. はじめに

低次元強相関電子系の低エネルギー磁気励起は、磁気秩序が無いにもかかわらずスピン波に似た集団励 起のような振舞いを示すことがある。このような励起は、スピン液体や Valence-Bond-Solid 状態などに 特徴的な低エネルギー磁気励起でもある。これらの特異な基底状態が現れる理由の一つとして、磁気的フ ラストレーションが挙げられ、精力的に研究が進められている。これまでの研究は基底状態の解明に注力 されていたが、磁気励起に関する研究も急速に進展している。本研究では、金属材料研究所で精力的に推 進されている強相関電子系および量子スピン系の実験研究を、理論研究により加速させると共に、これら 物性の解明を目指す。研究対象として BiCu<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>に取り組むこととした。この物質の有効スピン模型は、 最近接交換相互作用(*J*)と次近接交換相互作用(*J*)がともに反強磁性的である *J*-*J*。鎖を 2本並べ、 反強磁性鎖間相互作用(*J*)を入れた、2本足スピン梯子系であると考えられている。これらの物質に対 して超高輝度中性子散乱実験が進んでおり、従来の実験精度を質的にも量的にも遥かに上回るデータが得 られ始めている。このような高精度かつ高品質なデータを、数値計算を用いた理論研究により解析を行い、 フラストレートした低次元量子スピン系の磁気励起状態を解明する。

#### 2. 研究経過

低次元強相関電子系では、非弾性散乱実験から得られる励起スペクトルを解析的に求めることが難 しく、数値的手法が不可欠となる。本研究で用いる動的密度行列繰り込み群法(DMRG法)は、低次元強 相関系の基底状態および励起状態とそのスペクトルを、極めて高い精度で求めることが出来る非常に 強力な手法である。また、DMRG法は、他の数値計算手法に比べ、格段に大きなサイズの系を解くこと が出来る。この手法を、磁気的フラストレーションを持った量子スピン系に応用すれば、中性子散乱 実験で得られる磁気励起スペクトルデータと比較可能な結果を得ることができる。J-PARCなどの施設 で行われる、中性子散乱実験から得られる詳細な磁気励起スペクトルを解析するために、この数値計 算手法は欠かせない。

#### 3. 研究成果

BiCu<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>の有効模型である  $J_{-J_{c}}$ 梯子量子スピン模型を、DMRG 法を用いて解いて、その磁気的フラストレーションが基底状態、および励起ダイナミクスに与える効果について解析を行った。基底状態として起こり得る3つの状態; Columnar dimer (CD)相、Commensurate rung singlet (CRS)相、Incommensurate rung singlet (IRS)相,に対して、各々の励起スペクトルの特徴の詳細を数値計算により全て求めた(図1参照)[1]。その結果、これら可能な3つの状態は、励起スペクトルに互いに大きく異なる特徴を持つことが明らかとなった。



図1 磁気励起スペクトル強度の分布[1]。(a)と(b)は CD 相( $J_p/J_1=0.2, J_p/J_1=0.6$ )。(c)と(d)は CRS 相 ( $J_p/J_1=1.0, J_p/J_1=0.6$ )。(e)と(f)は IRS 相( $J_p/J_1=1.0, J_p/J_1=0.1$ )。 $q_p=0$  ( $q_p=\pi$ )は梯子の桁方向の反転に対して偶(奇)対称の励起。横軸は梯子方向の波数、縦軸は  $J_1$ で規格化したエネルギー。

### 4. まとめ

BiCu<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>の低エネルギー磁気励起を、動的密度行列繰り込み群法(DMRG 法)を用いて数値的に求めた。この結果から、この物質で起こり得る各基底状態に応じて、特徴の異なる磁気励起スペクトルが現れることが見て取れた。したがって、非弾性中性子散乱実験で得られる磁気励起スペクトルと比較することで、基底状態およびそこからの磁気励起を解明することが可能になると期待される。また、今後は不純物や外部磁場の効果などを計算して、この物質の磁性の全貌を明らかにする。

### 参考文献

- [1] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. Rev. B 87, 155143 (2013)
- [2] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, arXive:1310.6480
- [3] 日本物理学会 2013 年秋季大会,徳島大学 常三島キャンパス,2013 年 9 月 25 日~28 日 "フラストレーション・スピンラダー物質 BiCu<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>の磁気励起"
- 藤田全基, 佐藤研太朗, 森道康, 杉本貴則, 前川 禎通, 梶本亮一, 遠山貴巳 [4] APS March Meeting 2014, Denver (USA), Mar. 3-7, 2013
  - "Successive magnetic-phase transitions in a frustrated two-leg spin ladder"
  - T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa

# 研 究 課 題 名 ウラン化合物における量子相転移の研究

研究代表者名 **島根大学・大学院総合理工学研究科・本山岳** 

# 研究分担者名

# 京都大学・大学院理学研究科・石田憲二、金沢大学・理工学研究域・大橋政司

### 1. はじめに

1979年の Steglich らによる重い電子系化合物 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>における超伝導の発見以降、セリウム(Ce)化合物だけでなく、ウラン(U)、プラセオジウム(Pr)、イッテルビウム(Yb)化合物等においても、様々な超伝導化合物が発見されてきた。これらの中でウラン化合物は、内部自由度を持つ超伝導状態や、強磁性や反強磁性と共存する超伝導状態、空間反転対称性を持たない系における超伝導状態の実現など、多様性において優れている。これらの性質はウランの5f電子が起源になっているであろうと考えられており、それぞれにおける超伝導起源や、ウラン化合物における5f電子の特性について興味がもたれている。またURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>においては、明確な相転移が比熱等で観測されるにもかかわらず秩序変数がいまだに不明である秩序相(隠れた秩序相)があり、我々の5f電子に対する理解が十分でないことを物語っている。

本研究課題において、量子現象を観測するのに十分な良質の単結晶を育成し、これらの化合物で実現し ている強磁性状態や超伝導状態、あるいは量子臨界点と超伝導の関係を、磁化、電気抵抗等のマクロ測定、 核磁気共鳴実験、点接合分光実験から明らかにすることを目指した。

### 2. 研究経過

我々は継続した本研究課題中に URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、URu<sub>2</sub>(Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>、UGe<sub>2</sub>、UCoGe、UCoAl 等の単結晶試料をア ルファ放射体実験室のテトラアーク炉を用いて育成し、同実験室のカンタムデザイン社製物理特性測定装 置を用いてこれらの試料の純良さを評価した。育成した試料をそれぞれが所属する各大学へ移送し、圧力 下点接合分光測定、圧力下ジョセフソン測定、NMR や NQR 測定、高分解能コンプトン散乱実験、熱膨張 測定等の測定システムの開発等による研究を進めてきた。

### 3. 研究成果

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>における隠れた秩序を明らかにするために、<sup>99</sup>Ru-NMR による Ru サイト及び、Si サイトに置換 された <sup>73</sup>Ge の <sup>73</sup>Ge-NMR による Si サイトにおける非対称パラメータの精密な測定を行った。これらの測定 では、磁気共鳴によるセンターピーク及びそのサテライトピークがそれぞれ観測できる。一般的には、前 者は磁気相互作用に影響を受け、後者はさらに核四重極相互作用にも影響する。従って、サテライトピー クは局所的な電荷分布の変化に敏感であるといえる。観測されたサテライトピークの温度変化と非対称パ ラメータを仮定した理論計算によるピークの温度変化を比較したところ、非対称パラメータは実験精度内 で非常に小さいかもしくはゼロであることが分かった。しかしながら、このサテライトピークは磁場の方 向を結晶軸に対して回転させた場合に異常な¢依存性を示すことが観測された。この結果はいくつかのア イデアで説明可能であるが、4 回対称が 2 回対称に低下したと仮定することでも説明できるため、何らか の対称性の低下を観測している可能性がある。今後の更なる検証が必要である。

常圧の隠れた秩序相と圧力下の反強磁性相において点接合分光スペクトルを測定した。異なるスペクト ルが得られることを期待していたが、非常に類似したスペクトルが得られ、5f 電子の局在性・遍歴性に関 して圧力下点接合分光実験からは区別が付かないという結果が得られた。

ウラン化合物における高分解能コンプトン散乱実験が過去に行われたことはなく、世界で初めての本実 験を遂行している。現在、解析および詳細を調べるための実験を行っている。

UCoGeの磁場中の超伝導状態においてナイトシフトを測定した。超伝導転移温度においてナイトシフト が変化を示さないこと、また Co サイトにおける内部磁場が変化しないことが明らかになった。これらの結 果は、シングレット超伝導ペアリングではなく、トリプレット超伝導ペアリングを支持する。

### 4. まとめ

ウラン化合物における隠れた秩序や超伝導ペアリングを明らかにするため、試料の純良化、新しい測定 手法の開発等を行いつつ、研究を進めた。URu2Si2 では対称性の低下が観測できない領域について、現状 の測定限界より定量的に情報を示し、UCoGe では超伝導ペアリングがトリプレットであることを支持する 結果を得た。

Co-Fe 合金モルフォトロピック相境界近傍で発現する大磁歪の検証と高出力化

研究代表者名 弘前大学・北日本新エネルギー研究所・久保田 健

研究分担者名

弘前大学・理工学研究科(院生)・遠藤 直人、
弘前大学・理工学研究科(院生)・佐々木 聡大、
弘前大学・理工学研究科(院生)・福岡 修太、
弘前大学・理工学研究科(院生)・山本 貴久

1. はじめに

Fe-Co 合金(Co: 30~70at%)は高磁歪(単結晶<100>方位で100x10<sup>-6</sup>以上)を発現することが知られているが、希土類系合金材料(室温で1000x10<sup>-6</sup>を優に超える)と比して磁歪が小さい。近年、米国 Takeuchiらは、Co-30at%Fe 合金近傍組成の薄膜に特定の処理を施した場合において、260x10<sup>-6</sup>の大磁歪が発現することを報告している。この磁歪量は、Fe-Co 合金における既存の解釈(単結晶でもせいぜい150x10<sup>-6</sup>)からすれば驚異的であるが、我々グループにおける Fe-Co 磁歪合金の基礎的調査においても、前処理、特に応力状態に起因すると思われる磁歪の増減現象が70at%Co 近傍組成にて確認されていた。

本研究では、Co-Fe 合金が構造的多相境界域(70at%Co 近傍)で示す特異な磁歪現象の定量的解釈、ならびに得られた知見から大磁歪の発現の要件を導出することを目的とした。

#### 2. 研究経過

アーク溶解法にて Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>合金(x: 60~75at%)をボタン状インゴットとして作製、1100℃で溶体化処 理後に水焼入れしたものを放電加工によって 8x8x2mm の平板状試料として切り出した。次いで、表面酸 化相の除去を目的に化学研磨(15%塩酸水溶液)を施し出発材とした。

得られた試料の 8x8mm 面について XRD 構造解析を行った結果、全てが BCC 単相構造であって、規則 相の回折は認められず、配向も確認されなかった。さらに、出発材を 400~900℃の種々の温度にて 3~24 時間保持後、炉冷、除冷または急冷処理を施し、これら試料の結晶構造解析と、磁化曲線および磁歪曲線 を測定した。

3. 研究成果

結晶構造解析から、Fe25C075合金は急冷処理した場合、熱処 理保持温度 740℃以上で BCC(○) と FCC(▲)の混相状態 を取り、熱処理温度が高いほど FCC 相の体積分率が高くなる 傾向を得た(図 1)。一方、炉冷した場合では、混相の温度境 界は 540℃付近であって、BCC と FCC 相の体積分率の温度依 存傾向は急冷材と同様であった。また、熱処理保持温度が低い 場合においては、規則相の生成が認められる試料も得られた が、(h00)反射から計算する規則度は 0.1 にも達しなかった。 また、低 Co 組成(60~72at%)合金での熱処理後に急冷また は除冷した試料全てで FCC 相の生成は認められなかった。な お、中~高温域での熱処理による再結晶化、さらには配向度の 変化については、いずれも確認できた程度にとどまり、定量的 な結果として判断するにはデータ蓄積が足りない段階にある。





図2は溶体化後に焼き入れままのFe-Co磁歪平板における磁 歪曲線を示す。試料形状は一定(8x8x2mm)であって、試料ごとの反磁界はほぼ同一である。また、面内 の磁場印加方向と平行な磁歪の挙動であるため、類似した飽和挙動を示す。飽和磁歪量でみると、70at%Co が極大値(126x10<sup>-6</sup>、ここで10<sup>-6</sup>: ppm)を示す傾向が得られ、さらに細かくみると、低 Co側(60~68at%Co、 図では 60、66at%Co)で110~120x10<sup>-6</sup>の比較的大きな磁歪を示す一方、高 Co側では Co量の増加に伴っ て飽和磁歪量は顕著に低下する傾向(75at%Coに達すると約 90x10<sup>-6</sup>)が確認された。また、磁歪感受率 の側面から図2をみると、60at%Coおよび75at%Coが同様の飽和挙動を示すのに対し、66at%Coはやや 低磁界から磁歪が立ち上がり、70at%Coでは感受率が低く、飽和に達する磁界も大きい。

測定試料の結晶構造はいずれも BCC 単相で、明瞭な配向は確認されなかったものの、磁歪には組成依存の極大、感受特性にも単調ではない変化が観測された。一方、飽和磁化については、Co量の増加に伴って

214emu/g (60at%Co)から 193emu/g (75at%Co)と単 調に漸減した。磁化の変化については、BCC 固溶体中で の高磁気モーメントのFeを低磁気モーメントのCoで置換 した効果として矛盾しない。磁歪については、75at%Co の中温熱処理 (540~780°C)で FCC の生成とともに磁歪 が激減することを踏まえれば、高磁歪は BCC 相に寄与す ることが推察できる。ただし、60~70at%Coでは BCC 単 相であることから、飽和磁歪量は格子レベルでの自発磁歪 量に組成依存はあるにせよ、よりマクロな現象、つまりバ ルク内で構成されている磁区構造によるところが大きい と考えられる。ただし、同組成域では磁化容易方向が <100>BCC から<111>BCC へと変化するとされ<sup>1)</sup>、解析は容 易ではない。

同時に、熱処理材の結果からは、焼入れ時の応力が開放 されることで磁歪量が低下する傾向が得られており、結論 から言えば焼入れ材で最も高い飽和磁歪量が得られてい る。(図3)ここから、応力効果による結晶構造の不整合ま たは転位の大小が大磁歪に寄与する可能性、また、同組成 域が多相境界近傍であって、形成結晶相のエントロピーが 高いことは明らかであり、これに応力効果が影響を与えて いる可能性 4もある。これらを検証する目的で、溶体化後 に焼き入れした板材を圧延した試料の磁歪についても磁歪 測定を進めており、120x10<sup>-6</sup>を超える飽和磁歪が安定的に 得られること、ならびに高 Co 側で生成した FCC 相は圧延 度の進行によって消失することまでを突き止めている。た だし、この段においては、Co-richの Fe-Co が高延性 (90% 以上の圧延率を達成できる)を示すという機械特性の優位 性は分かったものの、磁性観点からすればすべり面や転位 が磁束のピンニングを起こすため、低磁界での磁歪感受率 が低下し、高飽和磁歪量とはトレードオフの関係を余儀な くさせられることを確認した。









いずれにしても、推論に仮説を合わせた考察をするに留まる段階であるため、得られた結果を理論的に 整理するために、より多くのデータ取得が必要である。

#### 4. まとめ

2元系 Fe-Co 合金の 70at%Co 付近で発現する高磁歪現象の確認とその発現傾向を追った実験を行った。 不規則 BCC 構造の飽和磁歪量は広い組成領域で 100x10<sup>-6</sup>を超える高い値を発現するが、FCC 相の混生に より体積効果として高 Co 側で減少する。また、飽和磁歪量には内部応力に強く依存すると推察できる傾 向がみられる。高磁歪発現のための、特にバルク材における条件導出には至らなかったものの、高い磁歪 を発現可能な試料を歩留まりよく作製できる段階には到達した。以後、これら準備材を用いて量的な実験 による定量評価および応力下での磁歪挙動調査、初期導入応力の熱緩和、再結晶化や高配向化など、更な る研究を遂行したいと考えている。

#### 参考文献

- 1. T. Ren, "Magnetostriction and Magnetic Anisotropy of Fe<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>", (Master of Science, Graduate School, University of Maryland, 2011).
- 2. L. Dai and M. Wuttig, "Magnetostriction in Co-rich bcc FeCo Solid Solutions", unpublished, 2007.
- 3. Y. Masiyama, Sci. Reps. of Tohoku Imperial Univ., ser. 1, 21 (1932) 394.
- 4. D. Hunter et al., Nature Comm., 2 (2011) 518.

### 謝辞

本研究の遂行にあたり、東北大学金属材料研究所・非平衡物質工学研究部門の加藤秀実准教授ならびに和田 武助教におかれましては、実験面でのご指導ならびに装置利用における格別のご配慮を賜りました。ここに深く感 謝の意を表します。

ホイスラー合金におけるハーフメタル物質の探索

研究代表者名 鹿児島大学・大学院理工学研究科・重田 出

研究分担者名 鹿児島大学・大学院理工学研究科・廣井政彦 東北大学・金属材料研究所・窪田崇秀、高梨弘毅

### 1. はじめに

本研究では、高スピン分極率のホイスラー合金を創製し、そのホイスラー合金と超伝導体の接合界面で 生じるアンドレーエフ反射とスピン三重項超伝導体による近接効果の役割について統一的な結論を導出す ることを目標とする。従来の研究は Co など単体金属の多結晶強磁性体を用いたジョセフソン効果やスピン 三重項超伝導状態の研究が主流であった。本研究では、ハーフメタル強磁性体として期待されるホイスラ 一合金を用いた強磁性体/超伝導体構造のフルエピタキシャル多層膜を用いて、ホイスラー合金のスピン 分極率やホイスラー合金と超伝導体の接合界面でのスピン三重項超伝導状態を検証するという点に特徴が あり、スピントロニクス分野への超伝導体の素子応用を見据えた研究に取り組もうとするものである。

#### 2. 研究経過

昨年度までの研究で、金属系超伝導体の中で高い超伝導転移温度と大きい超伝導上部臨界磁場を有する NbN 薄膜の成膜条件の最適化に成功した。その際、NbN 薄膜は基板過熱を行わずに、Noと Ar の混合ガス 中における反応性スパッタリングにより成膜し、超伝導転移温度 T<sub>c</sub> = 16.0 K のエピタキシャル薄膜を成膜 することができた。次いで, 超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 Co<sub>2</sub>MnSi (CMS)や Co<sub>2</sub>FeSi (CFS)のフルエピタキシャル二層膜化と電子ビームリソグラフィ技術を利用した素子化に取り組んだ。 NbN/CMS と NbN/CFS フルエピタキシャル二層膜の電気抵抗や磁化の測定に加えて、これらの二層膜を用 いて作製したナノ接合の微分コンダクタンス特性の測定を行った。NbN/CMS 接合ではゼロバイアスコンダ クタンスピーク(ZBCP)が観測された。一方で, NbN/CFS 接合では超伝導ギャップΔにピークをもつギャッ プ構造が観測された。さらに、ハーフメタル型ホイスラー合金を挿入したジョセフソン素子の作製にも取 りかかっており、今後、そのジョセフソン素子の特性評価を行うことも計画している。

#### 3. 研究成果

X線回折(XRD)や反射高速電子回折(RHEED)の測定から, MgO 基板上に NbN や CMS, CFS がエピタキ シャルに成長していることが確認できた。CMS はトンネル磁気抵抗素子のこれまでの報告から少なくとも 極低温においてはハーフメタル特性が確認されている材料である。この NbN/CMS ナノ接合の特性を図 1 と図2に示す。図1はNbN/CMSナノ接合の接合抵抗Rの温度依存性である。図1からわかるように、NbN 薄膜の超伝導転移温度である T。= 16.0 K でナノ接合の接合抵抗も急激に減少していることから,微細加工 後も NbN の超伝導特性は劣化していないことが確認できた。次いで、NbN/CMS ナノ接合の微分コンダク タンス σ(V)の温度依存性を図2に示す。図2からわかるように, ゼロバイアスに常伝導状態の微分コンダ クタンス Gnの2倍を大きく超える大きなピーク構造をもつことが明らかになった。 このゼロバイアスコン ダクタンスピーク(ZBCP)は、超伝導転移温度で消失した。さらに、この ZBCP はナノ接合のピラーの面積







に依存せずに観測された。CFS も CMS と同様に、第一原理バンド計算から高いスピン分極率が期待されて いるホイスラー合金である。NbN/CFS ナノ接合の接合抵抗 R の温度依存性を図 3 に示す。NbN/CFS ナノ接 合の抵抗の温度依存性も NbN/CMS ナノ接合と類似の振る舞いを示したが、NbN 薄膜の超伝導転移温度 T。 である 16.0 K 以下で、温度の減少と共に接合抵抗が上昇した。図 4 に NbN/CFS ナノ接合の  $\sigma(V)$ の温度依 存性を示す。NbN/CMS ナノ接合とは異なり、NbN/CFS ナノ接合では超伝導ギャップ  $\Delta$ の位置にピーク構 造が観測された。温度上昇と共に、このピーク構造は消失して、ZBCP 構造へと変化した。そして、超伝 導転移温度 T。で ZBCP が消失した。NbN/CFS ナノ接合に関しては、低温で超伝導ギャップ  $\Delta$  の位置にピー ク構造が現れていることから、このピークの内側のコンダクタンスの減少はアンドレーエフ反射に起因す るものである。さらに、温度を上昇させた際に現れる ZBCP はアンドレーエフ束縛状態に起因する現象で あると考えられる。

図2と図4におけるゼロバイアスでの微分コンダクタンス $\sigma_0$ の温度依存性を図5に、さらに、ピークや ディップの位置の温度依存性を図6に示す。図5と図6からわかるように、NbN/CMSナノ接合とNbN/CFS ナノ接合ともに $\sigma_0$ やピーク、ディップの値が超伝導体のBardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)理論の温度依存性 と同じ振る舞いを示すことが明らかになった。したがって、NbN/CMSナノ接合のZBCP構造やNbN/CFS ナノ接合のギャップ構造はNbNとホイスラー合金の接合界面における超伝導性に起因していると考えられ る。ただし、NbN/CFSナノ接合の $\sigma_0$ に関しては、温度の上昇と共にピーク構造からZBCP構造へ変化して いくため、BCS理論の振る舞いとは一致しなかった。

現在,NbN/Ag/NbN 構造やNbN/CMS/NbN 構造のジョセフソン素子の作製にも取り掛かっており、今後、 これらのジョセフソン素子の特性評価も行っていく予定である。



4. まとめ

金属系超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 CMS または CFS のフルエピタキシャル二層膜を 成膜し、これらの二層膜を用いたナノ接合を作製した。次いで、これらのナノ接合の電気抵抗や微分コン ダクタンスの特性を調べた。NbN/CMS ナノ接合ではピラーの面積に依存せず、 $G_n$ の2 倍を大きく超える ZBCP が観測された。一方で、NbN/CFS ナノ接合に関しては、超伝導エネルギーギャップ  $\Delta$  の位置にピー クをもつ構造が観測された。微分コンダクタンスの温度依存性の測定から、これらの構造は超伝導体とホ イスラー合金の接合界面の超伝導性に起因するものであることが明らかになった。NbN/CFS 接合に現れる ギャップ構造や ZBCP 構造はアンドレーエフ反射やアンドレーエフ束縛状態の形成を示唆する結果であ る。さらに、NbN/CMS 接合の ZBCP と NbN/CFS 接合のギャップ構造の違いは CMS と CFS のスピン分極 率の違いに起因しているのではないかと考えられる。

スピンギャップ有機磁性体の磁気励起に関する研究

研究代表者名 大阪府立大学·理学系研究科·細越裕子

### 研究分担者名

大阪府立大学・理学系研究科・小野俊雄 大阪府立大学・理学系研究科・菊地健太郎 大阪府立大学・理学系研究科・井川直哉 東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

1. はじめに

有機ラジカルによる p 電子磁性体が理想的なハイゼンベルグスピン系を形成することに着目し、量子ス ピン系の構築とその磁気状態の解明にむけた研究を行っている。今年度は、分子内に S = 1/2 スピンを複数 個含むビラジカルを利用した磁気格子形成とその磁気特性の解明を目指した。 2 つのニトロニルニトロキ シドラジカルを含むビラジカル PyPhBNN および *p*-F<sub>2</sub>TP-*o*-BNN はいずれも一次元交替鎖が連結された蜂の 巣様格子を形成する。その磁化挙動は単純な一次元鎖とは異なる。本研究ではこれら磁性体の磁気的性質 を明らかにするため、パルス強磁場を用いて磁化曲線の全貌を明らかにするとともに、各磁場領域で電子 スピン共鳴実験を行った。

#### 2. 研究経過

安定性と結晶性に優れるニトロニルニトロキシドラジカルをπ共役系に置換したビラジカルを合成した。2-フェニルピリジンの 4,4'-位に置換した PyPhBNN においては平面性分子を形成した。一方、 *p*-F<sub>2</sub>TP-*o*-BNN は分子平面にねじれを持つビラジカルである。結晶構造から、いずれも蜂の巣様格子を形成 するが、PyPhBNN は一次元性が強く、*p*-F<sub>2</sub>TP-*o*-BNN は二次元性が強いと考えられる。PyPhBNN の磁化率 挙動は交互一次元鎖モデルで再現できるものの、磁化曲線に非自明な階段状の磁化挙動が現れた。

### 3. 研究成果

3He 冷凍機とパルス磁石を組み合わせた磁化測定システムを用いて、0.5 K において 30 T までの磁 化曲線を *p*-F<sub>2</sub>TP-*o*-BNN について測定した。この物質の磁化率の温度依存性は 5 K にブロードピークを 示すが、有効磁気モーメントの温度依存性は 20 K 近傍で室温の半分程度の値で停留的挙動を示す。 磁化曲線はゆるやかに増大し 25 T 付近で飽和し、飽和磁化の半分では停留的挙動は見られなかった。 こうした挙動は単純な一次元鎖では説明できず、今後、数値計算により磁性モデルの同定を行う必要 はある。PyPhBNN については、スピンギャップ領域の 135GHz、磁化が生じて磁化が階段状になる領域の 360 GHz,磁化が再び増大を始める 450 GHz で各結晶軸方向に磁場を印加しながら電子スピン共鳴実験を 行った。5 K 以下で共鳴磁場の変化と線幅の増大(ピークの分裂)が観測された。135 GHz では、5 K 以下 で、a 軸方向(鎖間相互作用の方向)に線幅の増大が観測された。360 GHz では 20 K 以下で、全ての結晶 軸方向で線幅の増大が観測され、5 K 以下で、b 軸方向(一次元鎖方向)の線幅が顕著に増大した。450 GHz においては、20 K,5 K の二段階に線幅の増大が観測された。

4.まとめ

安定有機ビラジカルを用いた新しい反強磁性格子の構築を行った。平面性分子および分子平面がねじれた分子において、蜂の巣様格子が形成された。*p*-F<sub>2</sub>TP-*o*-BNN おいては、磁化曲線から二次元性を確認した。磁気相互作用決定に向けて、数値計算による磁化率と磁化曲線の解析を現在行っている。PyPhBNN については、磁化率挙動から一次元性が高いと思われたが、磁化曲線から鎖間相互作用の存在が示唆された。単結晶を用いた強磁場電子スピン共鳴実験から、5 K 以下でスペクトルの急激な変化が観測され、磁場領域によって異方的な変化が観測された。単結晶 X 線構造解析より、25 K までは構造変化がないことを明らかにしているが、5K 以下の低温における構造変化の可能性も含め、低温磁場中磁気状態を慎重に検討している。

強相関アクチノイド化合物の熱物性

(研究代表者) 芳賀芳範<sup>1)</sup>、山本悦嗣<sup>1)</sup>、立岩尚之<sup>1)</sup>、山村朝雄<sup>2)</sup> <sup>1)</sup>原子力機構先端研、<sup>2)</sup>東北大金研

# 1. はじめに

組成式 UXY (X, Y = S, Se, Te)で知られるウランカルコゲナイドはカルコゲン原子の置換により その基底状態が強磁性金属から非磁性絶縁体まで大きく変化する事が知られている。我々はその中 で、US<sub>2</sub>が後者の典型物質であり、しかも圧力等の外場により比較的容易に強磁性が誘起される事 を見いだした。一方、常圧では非磁性であるにも関わらず、弱い強磁性クラスターの存在が示唆さ れ、その磁場に対する応答及び磁気抵抗効果から、磁気ポーラロンの存在を提案した。本研究では、 US<sub>2</sub>を中心に熱物性の立場からその磁性を調べることにした。

# 2. 実験方法

測定に用いる単結晶試料は、原子力機構東海において化学輸送法により作製した。EPMA 及び単結晶 X線回折により、試料の均一性及び結晶構造を確認するとともに、磁化測定から磁気ポーラロンの振舞いを調べた。本試料をアルファ放射体実験室に輸送し、PPMS を用いて磁場中比熱を測定した。

3. 結果および議論

図1に、US<sub>2</sub>の磁場中比熱の測定結果を示す。比熱は 30K 以下で急激に減少している。磁化率の 解析から 5f 電子の結晶場準位が求められており、一重項を基底状態として、約 90K はなれた位置 に近接した第1、第2励起状態が存在すると考えられるが、これとコンシステントな結果である。 磁場の印可は、特性温度をわずかに高温側に上昇させており、磁場中での結晶場準位及び、それぞ

れの準位の磁気モーメントに関する状態 が含まれている。これを解析する事により、 詳細な5f電子状態に関する情報が得られ ると期待される。一方、5K以下の低温で わずかに磁場依存性があることがわかっ た。この温度領域では磁気ポーラロンの存 在が示唆されており、定性的にはこの効果 を反映していると考えられる。磁化の詳細 な振舞いと合わせて解析する予定である。 このほか、一連のウランカルコゲナイド

の測定に着手しており、強磁性の発現と、 伝導特性の変化の関連を詳細に調べて行 く計画である。



図1 US<sub>2</sub>の磁場中比熱。

- 4. 本共同利用に関連する発表論文等
- [1] 山本悦嗣、芳賀芳範、立岩尚之、池田修悟、酒井宏典、山村朝雄、Z. Fisk, 日本物理学会2014 年年次大会.

多重双安定性化合物における電子状態の外場制御

# 研究代表者名 筑波大学·大学院数理物質科学研究科·大塩 寬紀

# 研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・野尻浩之、筑波大学・大学院数理物質科学研究科・ 二瓶雅之、志賀拓也、松本卓士、飯島史周

1. はじめに

様々な分子修飾が可能な有機配位子と多様な電子状態をもつ金属イオンを組み合わせて得られる遷移金 属多核錯体は、適切な分子設計を施すことで多彩な物性を示す機能性材料の構築が可能であるため盛んに 研究されている。我々はこれまでに、架橋性金属錯体と有機架橋配位子や金属イオンを組み合わせること により、様々なホモおよびヘテロ金属多核錯体および低次元の集積型錯体の構築に成功してきた。特に構 築素子となる金属錯体の配位子場や酸化還元電位を制御することで、外場により動的に電子状態が変化す る化合物群を合成した。例えば、多段階のスピン平衡錯体や、電荷移動誘起スピン転移を起こす化合物群 では、温度や光、圧力などによって、磁気的性質や光学的性質などが大きく変化し、双安定性を示すこと を明らかにしている。双安定性物質は同じ温度で2つの熱力学的に安定な状態(相)をもつ化合物であり、 外場による電子状態変換など分子スイッチング素子として期待される物質群である。その外場による相転 移のダイナミクスに関する研究は、機能性材料開発研究を行う上で重要であり、外場により自在に電子状 態を制御できる金属多核錯体の物質開発が望まれている。これまでに我々は、双安定性部位を分子内に複 数個以上有する多重双安定性化合物を合成し、多段階の状態変化に関して報告している("Multiple Bistability and Tristability with Dual Spin-State Conversions in  $[Fe(dpp)_2][Ni(mnt)_2]_2 \cdot MeNO_2$ ". Nihei, M.; Tahira, H.; Takahashi, N.; Otake, Y.; Yamamura, Y.; Saito, K.; Oshio, H., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 3553-3560.)。また、いくつかのシアン架橋コバルト-鉄多核錯体において、電子移動に伴う スピン転移現象に基づく双安定性を示す化合物を報告してきた(Nihei, M.; Okamoto, Y.; Sekine, Y.; Hoshino, N.; Shiga, T.; Liu, I.P.-C.; Oshio, H. Angew. Chem., Int. Ed. 2012, 51, 6361-6364.; Mitsumoto, K.; Oshiro, E.; Nishikawa, H.; Shiga, T.; Yamamura, Y.; Saito, K.; Oshio, H., Chem. -A Eur. J. 2011, 17, 9612-9618.; Nihei, M.; Sekine, Y.; Suganami, N.; Nakazawa, K.; Nakao, A.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Oshio, H., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 3592-3600.)

本研究では、新しい多重双安定性材料の開発を目的として、電子移動を伴うスピン転移現象を示すシアン化物イオン架橋コバルトー鉄集積型錯体に着目し、温度変化に伴うスピン転移挙動および誘電応答の変化に関して研究を行った。本研究では特に、光や電場などの外場による物性のスイッチング挙動に関して詳細に検討を行った。

2. 研究経過

これまでにキラルな構造を持つ4座配位子 (*R*)-pabn (= (*R*)-*N*2, *N*(2')-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1'binaphtyl-2,2'-diamine) を補助配位子として選択し、トリシアノ鉄錯体(*n*-Bu<sub>4</sub>N)[Fe(CN)<sub>3</sub>(tp)] (tp = hydrotris(pyrazol-yl)borate) を架橋性構築素子としてもちい、Ni-Fe 一次元鎖錯体 *catena*-[Ni<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> (CN)<sub>3</sub>((*R*)-pabn)(tp)]PF<sub>6</sub>·2MeOH および Co-Fe 一次元鎖 錯 体 *catena*-[CoFe(CN)<sub>3</sub>((*R*)-pabn) (tp)]BF<sub>4</sub>·MeOH·2H<sub>2</sub>O の構築に成功している。Ni-Fe 一次元鎖錯体では金属イオン間の強磁性的相互作用 によって一次元的な磁気相関がみられ、単一次元鎖磁石としての性質を示すことが明らかとなった (Hoshino, N.; Sekine, Y.; Nihei, M.; Oshio, H. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 6117-6119.)。一方で、Co-Fe 一次元鎖錯体では温度変化や光照射によって電子移動に伴うスピン転移現象が起こり、磁化率や電気伝導 性および誘電率が変化することを見出している (図1、Hoshino, N.; Iijima, F.; Newton, G.N.; Yoshida, N.; Shiga, T.; Nojiri, H.; Nakao, A.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Oshio, H. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 921-926)。 本研究課題では Co-Fe 一次元鎖錯体の電子移動に伴うスピン転移現象に関して、高電場印加時の光学特性 変化の同時測定や温度依存測定に関して検討を行った。



#### 3. 研究成果

電子移動に伴うスピン転移現象を示す Co-Fe 一次元鎖錯体の詳細な多重双安定性を調べるために、高電 圧での抵抗値・誘電率・光学的性質を同時測定できるマルチプローブシステムの開発を行った。図2に示 すように、サファイヤセルと ITO 電極からなるサンプルセルをもちいた測定システムを作製し、粉末サン プルをもちいて、温度依存反射スペクトルの測定を行った(図3)。分光器には Ocean Optics 社製 SB2000 + VIS-NIR-ES をもちい、ITO 電極に 2mm 径の穴を開けて反射法で測定した。室温付近を境にして、電 荷移動遷移吸収帯の顕著な変化が見られたため、低スピン Co(III)-低スピン Fe(II)状態と高スピン Co(II) -低スピン Fe(III)状態間の変化が示唆され、既報の磁化率測定結果や単結晶構造解析結果などと対応して いることが分かった。

また、電気伝導度の温度依存性とスペクトル変化を同時測定した結果、これらの温度変化に伴うスピン 状態の変化は電気伝導度でも見られることが明らかとなった。



### 4.まとめ

本研究では、キラルな4座配位子をもちいて得られるシアン化物イオン架橋コバルト-鉄一次元錯 体の電子移動に伴うスピン転移現象の外場応答性について検討を行った。サファイヤセルと ITO 電極から なるサンプルセルをもちいて、反射スペクトルの温度依存性を測定することで、室温付近で電荷移動遷移 吸収帯の変化が見られ、磁化率測定や単結晶構造解析で示唆されていた電子移動を伴うスピン転移現象が 発現することが明らかとなった。今後はサンプルセルや測定条件および測定機器を最適化することで、高 電場によって誘起されるスピン転移現象などの発現を目指す。

大きな異常ネルンスト効果を示すナノコンポジット材料の創製

研究代表者

#### 物質・材料研究機構・三谷誠司

### 研究分担者

#### 物質・材料研究機構・桜庭裕弥、金属材料研究所・水口将輝、高梨弘毅

1. はじめに

近年のエネルギー問題の高まりを背景として、Energy harvesting 技術とその実現のための材料開発が注目 を集めている。熱電素子は廃熱エネルギーの回収に有効であるが、常に効率やコストの問題に晒されてお り、大規模な実用化においては安価かつユビキタスな元素の利用が重要な鍵となっている。異常ネルンス ト効果は、強磁性体において、そのスピン軌道相互作用を通じて熱流が電流に変換される効果であり、本 研究では安価な材料を用いた異常ネルンスト効果材料の創製とその評価を行う。研究代表者らは、これま でに磁性金属と絶縁体からなるナノコンポジット材料の輸送現象に関する研究を行ってきており、既に Fe-MgO系などのナノコンポジット薄膜において大きな異常ホール効果が得られることを確認している。異 常ホール効果と異常ネルンスト効果の起源は非常に近いと考えられているため、強磁性金属と酸化物から なるナノコンポジット材料において、大きな異常ネルンスト効果が実現される可能性が高い。物質系の探 索とともに、詳細な評価を行い、その結果を物質探索にフィードバックさせることによって効果的な研究 展開をはかる。

#### 2. 研究経過

種々の物質系のナノコンポジット薄膜をスパッタ法によって作製し、磁気特性、伝導特性を調べた。ナノ組織の僅かな違いが磁気特性と伝導特性を大きく変化し得るので、組成のみならず、スパッタ条件を詳細に検討した。その際、スパッタ条件と構造の相関を効率良く評価するために、反射高速電子線回折(RHEED)によって、成長面の構造をその場観察した。定性的ではあるが、組織の配向性や特性長について容易にデータを得ることができた。

3. 研究成果

Fig.1に得られた試料の磁化曲線の一例を示す。Ni 基のナノコンポジット薄膜であり、微細な構造から 期待されるとおりのソフト性が得られている。飽和磁場が小さいことは応用上好適であるが、保磁力や角 型比については改善が必要である。また、磁気伝導特性の観点からは、電気抵抗率の大きさが十分ではな いため、一層の組織の微細化が必要であることが分かった。

4. まとめ

構造と磁気伝導特性の相関を明確にし、有用な新規材料を見出すには至っていないが、良い特性が 見込まれる物質系はおおよそ見えてきたように思われる。継続して材料系の探索を続けることによっ て、有用なナノコンポジット薄膜が得られると期待される。



Fig. 1. Ni 基ナノコンポジット薄膜の磁化曲線

急冷凝固法により作製された非希土類系 Fe 基磁歪合金の磁気特性と振動発電効果

研究代表者名 弘前大学・北日本新エネルギー研究所・古屋泰文

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・後藤孝 弘前大学・理工学研究科・山本貴久 弘前大学・理工学研究科・イジュラル ハシフ 弘前大学・理工学研究科・福岡修太

1. はじめに

これまでの研究から FeCo 磁歪合金が比較的優れた磁歪特性、機械的特性を持つことを確認しており、 エネルギー・ハーベストとしての利用が期待されている磁歪振動発電への応用を目指して研究を進めてき た。そのため、我々の研究では機械特性の良い Fe-Co 磁歪合金を用いた発電デバイスのさらなる発電量の 向上をめざし、Fe-Co 磁歪合金についての磁歪特性の向上をめざし研究を進めてきた。

本研究では、電磁波からワイヤレスで電力を得るエネルギー・ハーベストや高帯域磁界センサを応用視 野とした、①軟磁性高磁歪材料の創製(今回は Fe30Co70 合金)と②作製した磁歪材と圧電材料 PZT を複合 した小型デバイスを試作し、その基本特性を調査した。

# 2. 研究経過

Fe-Co 合金は、高磁歪(90×10<sup>-6</sup><*A*<130×10<sup>-6</sup>)を示すことが報告されており、これと併せて、急冷や強加 工を施した場合の内部応力状態が高磁歪発現の要因であることも提唱されている。そのため、スパッタ法 による極薄膜やバルク溶解材における初期的・基礎的な研究が開始されつつある。しかし、急冷凝固 Fe-Co 磁歪薄帯は、作製に成功したという報告がない。そこで、参考値として、Fe-Co 溶解材での特性を比較し て、組成の選定を行うことにした。Fe-Co 合金 (Co: 50~75at%) における磁化曲線や飽和磁歪量の組成依 存性調査から、Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub> 合金が最も優れた磁気特性を示した。さらに、これまでの報告から、同合金が約 180GPa という高ヤング率と高展性を有する機械特性に優れた組成であることも判明している。よって本 研究では、Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub> 磁歪合金急冷薄帯の作製を試み、得られた薄帯の基礎的な磁気特性を評価した。次い で、Fe-Co 薄帯を PZT(C-62,260µm)と複合化した、エネルギー・ハーベスト/センサデバイスを試作し、発 現する magnetoelectric (ME) 効果による発生電圧と出力電力特性について、最適バイアス磁場、高周波 帯の駆動磁場依存性を調査するとともに、Fe-Co 合金と同様に軟磁性と高磁歪を兼備した Fe-Pd 薄帯で試 作したデバイスの性能と比較することで Fe-Co 薄帯を用いた場合の優位性について検証した。

3. 研究成果

急冷凝固 Fe-Co 磁歪薄帯を熱処理した結果、その磁歪感受率は、≈0.5 ppm/Oe となり、これまでに報告 した Fe-Pd 合金の≈ 0.3 ppm/Oe を大きく上回った。急冷時に導入される熱応力の解放や粒界面の整合度 の改善により、軟磁性化したことが主要因と考えられる。

急冷凝固 Fe-Co 磁歪薄帯を用いた PZT 積層型の発電デバイスは、Fe-Pd 薄帯の最大発生電力 50(µW/Oe) に比べ、Fe-Co 磁歪薄帯ではその最大発生電力は 110(µW/Oe)となり 2 倍以上に達した

4. まとめ

Fe-Co 磁歪薄帯の熱処理材は、低磁界での磁歪感受率において優位性を示すものの、配向度の低下によって発現する飽和磁歪量自体は低下するため、磁歪層の最適化ができていない。滑り面や再結晶優先方位を利用した更なる検証が必要となる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり東北大学金属材料研究所の教員、技術職員の皆様には研究データの解釈面でのご指導ならびに装置利用に際するご配慮・快諾を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

利用機器名(List of equipments used) アーク溶解母合金作製装置 単ロール型高周波誘導溶解-液体急冷凝固装置 マルチフェロイック物質 RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のエレクトロマグノン励起の探索

# 研究代表者名 東北大学・多元物質科学研究所・木村宏之

### 1. はじめに

*RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*(*R* = rare-earth, Bi, Y)は、反強磁性秩序によって自発電気分極が生じるマルチフェロイック物質である.この物質の特徴は、温度相図上で様々な誘電秩序相が隣接して存在し、それらの相転移が磁気相転移と同時に起こる事である.磁気秩序とミクロな電気分極が強く結合しているこれらのマルチフェロイック物質では、電場・あるいは光によって励起される新奇なマグノン(エレクトロマグノン)の存在が指摘されている.光学伝導度やラマン散乱等でエレクトロマグノンの実験的観測が盛んに試みられているが、その時空間構造はよく分かっていない.マグノンの様な素励起の時空間構造(運動量・エネルギー構造のフーリエ変換)を測定する手段として中性子非弾性散乱は極めてユニークである.しかし中性子散乱で観測するのはあくまでもマグノンであり、そのモードが電気的に励起されているかを証明するのは困難である.

#### 2. 研究経過

中性子非弾性散乱で観測されるマグノンが電場(電気分極)と結合しているかを検証する為,我々はEu Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の隣接する強誘電相と非強誘電相(電気分極が殆ど消失する相であるが,詳細は不明)のマグノン を観測し,両相での時空間構造を比較して,電気的に励起され得るマグノンを探索することを計画した. 中性子散乱実験に適した<sup>153</sup>EuMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>単結晶は既に複数作製済であったが,JRR-3M 原子炉のシャットダウ ンにより,金研所有の中性子3軸分光器 AKANE を用いて結晶アセンブルをする事が出来なかった.更に ハドロン事故による J-PARC の稼働停止により,大強度パルス分光器 4SEASONS と AMATERAS を用いた 中性子非弾性散乱実験も行う事が出来なかった.そこで我々は方針を変え,まだ完全には解明されていな い,強誘電相と非強誘電相の磁気構造を明らかにする為,韓国原子炉研究所 HANARO に設置されている 単結晶中性子4軸回折計 FCD を用いて,両相における磁気反射測定を行った.

#### 3. 研究成果とまとめ

右図に電気分極と磁気ブラッグ反射の温度変化を 示す.温度低下とともに,T = 22 K付近で強誘電-非 強誘電相転移を示し,電気分極がほぼゼロになる. この時磁気伝播ベクトル  $q_M$ は(1/2 0 1/3)のまま変化 しない事が確認された.また,(0.501.75)磁気反射の 温度変化も単調増加するのみで,誘電相転移時に特 別な変化は起こさない.しかしそれと異なる(1.5 0 0.25)反射はこの温度で強度が急激に増大することが 分かった.これは,強誘電-非強誘電相転移におい て,磁気構造の周期は変わらずに, $Mn^{3+}$ と $Mn^{4+}$ スピ ンの配列のみが変わった事を示している.今後はこ の両相の磁気構造を完全に解明し,電気分極と磁気 構造の関係を明らかにしたい.また,磁気構造の解 明は,今後測定予定の磁気励起スペクトルの理解に も繋がると考えられる.





再使用型宇宙往還機の耐熱材料の酸化現象に関する研究

# 研究代表者名 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 八田 博志

# 研究分担者名

# 東北大学 金属材料研究所 複合機能材料学研究部門 後藤 孝 総合研究大学院大学 久保田 勇希

# 1. はじめに

宇宙往還機はマッハ 30 程度の速度で大気圏に再突入するので、機体前面に発生する衝撃波による圧力と 温度上昇で生じる対流や輻射によって厳しい空力加熱にさらされ 1600°C 以上の超高温状態になる。この 時、熱防護材には様々な酸化反応による劣化が生じるのみならず、生成された酸化物はさらに基盤材料と 反応し、溶融状態にある酸化物には高速気流によるせん断力が加わり酸化保護膜を除去するなど、多くの 現象が生じる。その様な環境下で使用する熱防護材料には、SiC のやその化合物が有望である。

SiC の酸化には、SiO<sub>2</sub>保護層が生成されて酸化が抑制される Passive 酸化と SiC が SiO と CO ガスとなっ て揮散する Active 酸化があり、前者は低温/高酸素分圧の環境で、後者は高温/低酸素分圧環境で生じる。 通常 SiC は Passive 酸化領域内で使用されている。

最近、SiC の SiO<sub>2</sub>/SiC 界面から Si と C 原子が飛び出す現象が見出され、この現象により Passive 酸化速度を遅くなることが報告された<sup>1</sup>。外部から供給された酸素は、SiO<sub>2</sub>/Gas 界面で SiO<sub>2</sub> に溶解し、SiO<sub>2</sub> 中を拡散して SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に到達し、そこで SiC と反応して SiO<sub>2</sub> と CO が生成される。放出された原子は、SiO<sub>2</sub>/Gas 界面へ向かって拡散する際に、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面へ向かって拡散する酸素と衝突し、その一部は Si+O<sub>2</sub>→SiO<sub>2</sub> や C+1/2O<sub>2</sub>→CO の反応により SiO<sub>2</sub> や CO となり、残りは SiO<sub>2</sub>/Gas 界面まで到達してサンプル周辺から供給される酸素と反応する。これまでに多くの研究者が SiC/SiO<sub>2</sub> 界面での酸化のみが考慮さている。これまでの研究で、900 から 1000℃で大気圧での環境下では、Si や C の飛び出しを考慮しないと、SiO<sub>2</sub> 膜成長を正確に模擬できないことがわかってきた<sup>1</sup>。

本研究では、より高温(最高で約1700℃)で減圧(酸素分圧が最低で約10Pa)された環境下でのSiCの酸化現象を数値計算で評価する。

#### 2. 研究経過

#### 2.1 計算式

#### (1) 基礎式

SiO<sub>2</sub>内部では、酸素、Si、C が SiO<sub>2</sub>中で酸化しながら拡散する。酸素、Si、C それぞれの濃度と拡散係数を  $C_{Ox}$ ,  $C_{Si}$ ,  $C_{C}$ ,  $D_{Ox}$ ,  $D_{Si}$ ,  $D_{C}$ , 酸化速度を  $R'_{Si}$ ,  $R_{C}$  とすると、基礎式は(1)から(3)式の様になる。

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{Ox} \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right) - R_{Si} - R_C \tag{1}$$

$$\frac{\partial C_{Si}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{Si} \frac{\partial C_{Si}}{\partial x} \right) - R_{Si}$$
(2)

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_C \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) - R_C \tag{3}$$

(2) 境界条件

SiC/SiO<sub>2</sub>/界面では供給される酸素がSiCと反応してSiO<sub>2</sub>とCOが生成されるとともにSiとCが飛び出す。酸化反応定数をk、Siの放出率をそれぞれ $v_{Si}$ ,  $v_{C}$ とすると、

$$D_{Ox} \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \bigg|_{I} = \left(\frac{3}{2} - v_{Si} - v_{C}\right) k C_{Ox}^{I}$$

(4)

酸化反応定数の最大値を $k_0$ 、Si と C の SiO<sub>2</sub>への溶解度をそれぞれ  $C^{\theta}_{Si}$ ,  $C^{\theta}_{C}$ 、SiC/SiO<sub>2</sub>界面での Si と C の濃度を $C^{I}_{Si}$ ,  $C^{I}_{C}$ すると、Si や C の飛び出しの影響を含んだ酸化反応定数は(5)式で表わされる<sup>1</sup>

$$k = k_0 \left( 1 - \frac{C_{Si}^{I}}{C_{Si}^{0}} \right) \left( 1 - \frac{C_{C}^{I}}{C_{C}^{0}} \right)$$

# 2.2 計算結果

数値計算と放物線則で SiO<sub>2</sub> 膜成長を求めてその両者を比較した、1675℃で種々の圧力での計算結 果を図1に示す。どの圧力でも数値計算と放物線則での結果に相違が見られ、減圧になるほどその差 は大きくなった。宇宙往還機の大気圏再突入時には飛行時間は最大で 2000 秒程度であるが、酸素分 圧は 100Pa 程度を考えなければならない。その様な条件で SiO<sub>2</sub> 膜成長を計算するには Si と C 原子の 飛び出しを考慮した数値計算が必須であることがわかった。SiC/SiO<sub>2</sub>界面での酸素分圧も計算できる。 図 2 にその時間変化を示すが、時間経過にしたがって低下して Active 酸化が始まる酸素分圧に到達 する (A/P 遷移) ことがわかった。





(5)

Fig. 1 Simulated SiO<sub>2</sub> thickness

Fig.2 Oxygen partial pressure and SiO<sub>2</sub> thickness

Active 酸化開始時間が 1000 秒と 10000 秒での温度/酸素分圧を他の研究者の結果とともに図3に示す。結果が大きくばらついているが、狭められてきたと考えられる。





# 3.研究成果

(1) 宇宙往還機の大気圏再突入時での SiO2 膜成長を計算するには Si や C の飛び出しを考慮しなければな らないことがわかった。

(2)Passive 酸化が生じる温度/圧力であっても、長時間酸化すれば Active 酸化が始まることがわかった。 (3)酸化反応が生じる面での酸素濃度を正確に求め、酸化時間を考慮に入れて本研究での数値計算手法を用い て再評価し、ばらつきの原因を説明することが今後の課題となる。

# 4.まとめ

 $P_{Ox}^{I}$ が  $P_{Ox}^{L}$ に達した時点で SiC/SiO<sub>2</sub>界面では Active 酸化が始まるが、その時の SiO<sub>2</sub>の膜厚、周囲圧  $P^{F}$ や酸素分圧  $P_{Ox}^{F}$ 、生成される SiO の分圧  $P_{SiO}^{I}$ によって考えられる様々な現象の解明も今後の課題である。

# 5.学会発表等

(1)\_Toshinari Yoshinaka; Yuuki Kubota; Hiroshi Hatta,"Numerical Calculation for Evaluating SiC Oxidation under High Temperatures", Materials Science & Technology 2013 Conference & Exhibition

(2) 芳仲 敏成,八田 博志、久保田 勇希,"数値計算による高温下における SiC 酸化の評価",日本機械学 会第 21 回機械材料加工技術講演会(MP2013)

# 参考文献

1.Hijikata,Y.,Yamaguchi, H.,Yoshida,S., A kinetic Model of Silicon Carbide Oxidation Based on the Interfacial Silicon and Carbon Emission Phenomenon, 2009, Appl.Phys. Exp.2, 021203

# 異種の微量元素を介在した Belite(β-C<sub>2</sub>S)結晶の安定性とフォノン特性

# 秋田高専・桜田良治 東北大学・金属材料研究所・R. V. Belosludov 東北大学・未来科学技術共同研究センター・川添良幸 Indian Institute of Science · Abhishek Kumar Singh

1. はじめに

産業廃棄物や副産物を起源とする微量成分のセメントの品質や水和反応性に及ぼす影響については、 国内外で多くの実験的検討が行われているが、Belite (C<sub>2</sub>S)の合成純度や実験条件によっては構造安定性 について異なる結果を示す場合もある.これらの実験結果を裏付けるBeliteの水和反応性に係わる結晶 構造の理論的解析は、セメント化学の分野では殆ど行われていない。また、実際のBeliteには、これら 微量原子が混在していて、この場合の結晶構造の相違に加えて格子振動特性にも違いがあることが考え られる.

そこで本研究では、異種の微量原子としてSr原子とBa原子を取り上げ、これら2個の微量原子を CaO<sub>x</sub>(x=7,8)多面体中のCa原子と置換した場合の置換位置とβ-C<sub>2</sub>Sの結晶構造の変化と安定性に及ぼす 影響とフォノン特性を解析した.これらの解析結果を、2個のSr原子をCaO<sub>x</sub>(x=7,8)多面体でのCa原子と 置換した構造と比較した.

- 2. 研究経過と解析方法
- 2.1 研究経過

セメント原料に由来する微量成分がセメントクリンカー化合物としての  $\beta$ -C<sub>2</sub>S の結晶構造の安定性と 水和反応性に及ぼす影響について、 $\beta$ -C<sub>2</sub>S を構成する CaO<sub>x</sub>(x=7,8)多面体中の Ca 原子を、第 2 価の原子 Sr と置換した場合について第一原理計算を行い、結晶構造の変化を解析した. 2 個の CaO<sub>x</sub>(x=7,8)多面体 中の Ca 原子を 2 個の Sr 原子と置換した 28 全てのケースについて、Sr 原子の置換位置が結晶構造の安 定性に及ぼす影響を解析するとともに、Ca-Ca 平均原子間距離を指標として、Belite ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S)の水和反応 性を解析した.

2.2 解析方法

β-C<sub>2</sub>S (a=5.502Å, b=6.745Å, c=9.297Å,  $\beta$ =94.59°<sup>1</sup>), 単斜晶系)のユニットセル (28 atoms) について密 度汎関数法に基づく第一原理計算を行い,結晶構造の安定性を解析した.この中で,CaO<sub>x</sub> (x=7,8)多面 体中のCa原子をSr原子とBa原子と置換したことによる,結晶構造の安定性について解析した.また, 水和反応性を評価する一指標としてのCa-Ca平均原子間距離( $\leq$ 4Å)の変化を全てのCaO<sub>x</sub>(x=7,8)多面体に ついて算出した.計算モデルとして,CaO<sub>x</sub>(x=7,8)多面体中のCa原子2個を1個のSr原子と1個のBa原子で 置換した次の3モデル28構造について計算を行った(図1).

(1)77SrBa 6構造:2個のCa(1)O<sub>7</sub>多面体中の7配位のCa(1)原子を,1個のSr(1)原子と1個のBa(1)原子で それぞれ置換した.

(2)78SrBa 16構造: Ca(1)O<sub>7</sub>多面体中の7配位のCa(1)原子を1個のSr(1)原子と、Ca(1)O<sub>8</sub>多面体中の8配 位のCa(2)原子を1個のBa(1)原子と置換した.

(3)88SrBa 6構造:2個のCa(1)O<sub>8</sub>多面体中の8配位のCa(2)原子を,1個のSr(1)原子と1個のBa(1)原子で それぞれ置換した.

計算には、第一原理計算プログラムVASPを使用した。結晶系にはPAW擬ポテンシャルと平面波展開 による密度汎関数法を用い、交換相関エネルギーの算定には、一般化密度勾配近似法GGAを採用した.

3. 研究成果

β相のBeliteは、7配位のCa(1)原子とO原子よりなるCa(1)O<sub>7</sub>多面体と8配位のCa(2)原子とO原子よりな

る $Ca(2)O_8$ 多面体,及びSi原子とO原子のSiO4四面体より構成されている. Ca(1)O7多面体は,Ca(1)-O 原子間距離( $\leq$ 3Å)の平均値が2.54Åで,歪んだ五角形を底面とする2つのピラミッドが結合した構造であ る. また,Ca(2)O8多面体でのCa(2)-O原子間距離の平均値は2.58ÅでCa(1)-O原子間距離より長く,その 構造は歪んだ直方体をなす.SiO4四面体でのSi-O原子間距離の平均値は1.62Åである.

各構造での全エネルギーとして、7配位のCa原子2個をSr原子とBa原子で置換した構造(#1-2, #1-3, #1-4, #2-3, #2-4, #3-4)の全エネルギーの平均値は-199.78 eVとなる. これに対して、7配位のCa原子1個 と8配位のCa原子1個をそれぞれSr原子とBa原子で置換した構造(#1-5, #1-6, #1-7, #1-8, #2-6, #2-7, #2-8, #3-5, #3-6, #3-7, #3-8, #4-5, #4-6, #4-7, #4-8)の全エネルギーは-199.48 eVで、7配位のCa原子2個を置換し た構造のエネルギー値より0.30 eV大きい. 8配位のCa原子2個をSr原子とBa原子で置換した構造(#5-6, #5-7, #5-8, #6-7, #6-8, #7-8)の全エネルギーは、-199.40 eVとなる. Beliteの結晶構造の安定性からは、7 配位のCa原子2個をSr原子とBa原子で置換した場合が最も安定した状態にあり、次いで7配位のCa原子1 個と8配位のCa原子1個をそれぞれSr原子とBa原子で置換した場合で、8配位のCa原子2個をSr原子とBa

微量原子置換前と置換後のエネルギー差に関する生成エネルギー(Formation energy)は、7配位のCa原子2個をSr原子とBa原子で置換した構造(#1-2, #1-3, #1-4, #2-3, #2-4, #3-4)では3.37 eV,7配位のCa原子1個と8配位のCa原子1個をそれぞれSr原子とBa原子で置換した構造(#1-5, #1-6, #1-7, #1-8, #2-6, #2-7, #2-8, #3-5, #3-6, #3-7, #3-8, #4-5, #4-6, #4-7, #4-8)では3.67 eV,8配位のCa原子2個をSr原子とBa原子で置換した構造(#5-6, #5-7, #5-8, #6-7, #6-8, #7-8)の全エネルギーは、3.75 eVとなる。

異種の微量原子であるSr原子とBa原子をCa原子と置換する場合に、7配位のCa原子2個をSr原子とBa 原子で置換した構造が最も置換し易く、次いで7配位のCa原子1個と8配位のCa原子1個をそれぞれSr原 子とBa原子で置換した構造で、8配位のCa原子2個をSr原子とBa原子で置換した構造が前の2構造に比べ て置換しにくい状態にある.

次に、Ca-Ca平均原子間距離(≤4Å)によりBelieの水和反応性について調べた.7配位のCa原子2個をSr

原子とBa原子で置換した構造のCa-Ca平均原子間距離(≤4 Å)は 3.54 Åであるのに対して,7配位のCa原子1個と8配位のCa原子1 個をそれぞれSr原子とBa原子で置換した構造,及び8配位のCa 原子2個をSr原子とBa原子で置換した構造では,それぞれ3.55 Å, 3.56 Åとなる.

7配位のCa原子2個をSr原子とBa原子で置換したBeliteのCa-Ca平均原子間距離は、8配位のCa原子をBa原子と置換したBeliteより短くなる傾向にある。K.H.Jost<sup>1)</sup>らは、Ca-Caの原子間距離が短いほど水和反応性が高いとしており、本研究でのCa-Ca平均原子間距離の違いも水和反応性と相関があることが考えられる。これについては、さらなる追求が必要である。



図-1 BaOx(x=7)多面体

# 4. まとめ

本研究での基本特性に基づいて, Belie界面に水分子を吸着させた場合の化学的安定性についてさら に追求を深める.本研究を遂行するにあたりまして,東北大学金属材料研究所計算材料学センターの スーパーコンピューティングシステムを利用させていただきました.ここに記して,関係各位に謝意 を表します.

# 論文

 Ryoji. Sakurada, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, "Atomic Structure of Strontium-Doped Belite", 38th Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol.32, pp.241-248, 2013, Singapore

# 参考文献

1) K. H. Jost et al., Acta. Cryst., B33, pp.1696-1700, 1977. 2) I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Cryst., B41, pp.244-247, 1985. 3) K. Mori et al., J. of Solid State Chem., 179, pp.3286-3294, 2006.

# ナトリウムイオン導電性セラミックス・ハイブリッド型ポリマー電解質 と全固体電池の製作

研究代表者名

### 中山将伸

### 研究分担者名

木口賢紀

1. はじめに

蓄電池の大型化は、電気自動車やスマートグリッド用電源などの実用化につながり、環境・エネルギー・ 地域防災問題を解決する有力な方法になりうる。しかし、安全性と資源的制約の課題を抱えており解決が 急がれている。その点で、ナトリウムイオン電池は潜在的な資源的制約の課題を克服するデバイスになり うる。一方、安全性の面においても本提案の全固体ナトリウムポリマー電池は、可燃性の有機電解液を排 することから圧倒的な安全性を確保することができる。

ナトリウムイオン電池の研究はここ数年間で精力的な研究がはじまったばかりの分野であり、電池全固体化などの報告は皆無の状況である。申請者は、全固体リチウムポリマー電池としては世界トップクラスの電池性能を汎用ポリマーであるポリエチレンオキシド系電解質で報告しており、さらに商用化への問題点であるサイクル劣化(寿命特性)についても、セラミックス材料をポリマーとハイブリッド化させることで解決できることを基礎研究の点で明らかにしてきた。そこで、本研究ではリチウムイオン電池で培ったポリマーによる全固体化技術をナトリウムイオン電池に適用し、すぐれた全固体ナトリウムイオン電池を提案することである。

# 2. 研究経過

固体電解質の作成法は、過去におけるリチウムイオン導電性ポリマー電解質の製作手順に従って行った。 [1] Na 塩に NaTFSI を用い、分子量 10<sup>6</sup>の PEO と溶剤 (アセトニトリル) 中で混合した(Na-PEO 電解質)。 あわせてメソポーラスシリカ(MPS)をくわえた。得られたスラリーをテフロンプール中に流し込み、最終 的に 120℃真空中で乾燥させることでセラミックス・ハイブリッド型の固体電解質を得た。

得られたポリマー電解質に対して、正極に NaCrO2 電極、負極に Na 金属電極を採用して全固体電池を 作成し、その電気化学特性についても合わせて調査を行った。

#### 3. 研究成果

図1に作成した MPS をハイブリッド化したポリマー電解質の図を示す。フレキシブルで一様な電 解質膜を作成することができた。このサンプルについて、イオン伝導度と結晶化温度をそれぞれAC インピーダンス法とDSC測定を行うことで評価した。

図2にイオン導電性の測定結果を示す。Na-PEO 電解質に MPS を添加することで、イオン導電率は 低下することが分かった。しかしながら、結晶化温度(融点)については MPS 量を増加させること で系統的に低下することが明らかとなり、メソポーラスシリカ導入により結晶化が抑制されるという ハイブリッド効果が観察された。また本材料においてナトリウムイオンの移動度が向上することが示 唆されていることから、今後、ガラス転移点の測定を予定している。

作成した固体電解質を用いて、全固体電池を組み立て、その充放電特性を検討した結果を図5に示 す。MPS を含有しない Na-PEO 電解質では、最もイオン導電性が高くなるにもかかわらず、ほとん ど電池容量を示すことがなかった。一方、MPS を 20wt%添加した電解質を用いると、伝導度は減少 するものの可逆的な充放電プロファイルを得ることができた。このことから、ハイブリッド化が電池 特性にも影響を及ぼすことが確認された。



本共同研究により、次世代全固体型Naイオンポリマー電池の電解質にセラミックス・ハイブリッド型 電解質が有効であることを明らかにすることができた。今後は、イオン導電機構にセラミックス添加が果 たす役割を微細構造分析により確認することを検討している。同時に電極・電解質界面の挙動について電 気化学測定とあわせて構造分析を実施する予定である。

# 参考文献

 M. Nakayama, T. Okajima, Y. Yamamoto, S. Baba, K. Iizuka, M. Nogami, D. Mochizuki, T. Kiguchi,
S. Kuroki, "Fabrication and Electrochemical Performance of Lithium Polymer Battery Using Mesoporous Silica/Polymer Hybrid Electrolyte", J. Ceram. Soc. Jpn. 121, 723-729 (2013) チタンの骨適合化を目的とした

元素添加生体吸収性リン酸カルシウムコーティング膜からのイオン徐放

#### 東北大学・工学研究科・成島尚之

東北大学・工学研究科・上田恭介、名古屋工業大学・工学研究科・春日敏宏 東北大学・金属材料研究所・後藤孝

#### 1. はじめに

チタンの硬組織適合性向上にはリン酸カルシウムコーティングが有効な手段の一つである。RF マ グネトロンスパッタリング法により作製された非晶質リン酸カルシウム薄膜は生体吸収性を有して おり、生体吸収性の制御は適用範囲の拡大に繋がる。Nb はリン酸カルシウム系ガラスを安定化させ、 その溶解を抑制すること、Nb イオンは骨芽細胞の分化および石灰化を促進することが報告されてい る。本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法により Nb 添加量を変化させた非晶質リン酸カル シウム薄膜を作製し、基板との密着力、擬似体液中における溶解性を調査した。

#### 2. 実験方法

Ca/P 比を1としたリン酸カルシウムに Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をカチ オン分率で0~0.14 まで添加した焼結体をホットプレ ス法により作製し、ターゲットとした。RF マグネトロ ンスパッタリング法により、鏡面研磨工業用純チタン (CP Ti)およびブラスト処理 Ti-6Al-4V 合金基板(10×10 ×1 mm)上にコーティング膜(膜厚 0.5  $\mu$ m)を作製した。 コーティング膜の組成を ICP 法にて、生成相を薄膜 XRD、ラマン分光法および XPS により分析した。ピン 引き抜き試験によりコーティング膜と基板との密着力 を評価した。生体吸収性評価はブラスト処理基板上に 作製したコーティング膜を 50 ml の Tris 緩衝液に浸漬 することで行った。コーティング膜からのイオン溶解 量を ICP 法で評価した。

#### 3. 研究成果

ターゲットへの Nb 添加量の増加によりコーティン グ膜中の Nb 量が増加し、Ca/P 比は減少した。コーテ ィング膜への Nb 添加は非晶質リン酸カルシウム相安 定域を拡大した。

Fig. 1 に、Nb 含有非晶質リン酸カルシウムコーティ ング膜のラマンスペクトルを示す。Nb 添加に伴い NbO<sub>4</sub> のピーク強度増加と非架橋酸素の存在を示す (O-P-O)s(Q<sup>0</sup>)ピークの減少が確認され、Nb は network former として作用すると推察された。

コーティング膜とブラスト基板との密着力は 60 MPa 以上であり、ISO13779-2 に規定される値(15 MPa) よりも高かった。

Fig. 2 に Tris 緩衝液中 86.4 ks 浸漬後のコーティング 膜からの各イオン溶出量を示す。コーティング膜中の Nb 量増加に伴いイオン溶出量は減少した。これは NbO4 の形成に伴うガラス構造の安定化に起因すると 考察した。Nb の溶出は Nb 添加量に関わらずほぼ一定 であった。これらのことから、Nb 添加による非晶質リ ン酸カルシウムコーティング膜の溶解性制御および Nb の徐放が可能であることが分かった。



Fig. 1 Raman spectra of coating films.





様々な水溶液プロセスで作製した酸化膜の TNTZ 合金への密着強度試験

研究代表者名

東京工業大学・応用セラミック研究所・松下伸広

### 研究分担者名

#### 東京工業大学・大学院総合理工学研究科物質電子化学専攻・武末江莉

1. はじめに

近年、生体材料として毒性元素を含まず低ヤング率を持つβ型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ)合金が新家 らによって開発された。この合金は疑似関節を含めたインプラント材料としての応用が期待されているが、 生体不活性であるため表面を生体活性酸化層に加工する必要がある。そこで我々のグループは、水熱法、 電気化学法、水熱電気化学法を用い、金属腐食作用が極めて強い F<sup>-</sup>を含む化合物を添加し、表面に酸化 層の作製を試みている。得られた酸化層が疑似体液(SBF)テストにより生体活性をもつことを確認してい る。本研究ではこれら形成した酸化層と TNTZ 合金との引張強度試験を新家研究室にて行い、機械的特性 の評価を行った。

### 2. 研究経過

サンプル作製については、反応時間2時間一定として、電気化学法、水熱法(90°C、150°C)、水熱電気 化学法(90°C、150°C)のそれぞれの条件でも、TNTZ基板表面にナノメッシュ構造が形成可能であるこ とを確認した。また、水熱電気化学法90°Cのサンプルに関しては反応時間を1h、0.5hと縮めたものでも ナノ構造ができることを確認したので、これら計7個のサンプルについて引張試験の測定対象とした。

引張試験を行う試料に必要なサイズや表面状態等について、メールならびに電話で予め情報を収集した 上で、1回目の測定のために松下と武末の両名が2013年10月22日に金属材料研究所の新家研究室を訪 問し、稗田助教と修士課程学生の松原綾香さんと引っ張り試験方法の進め方の確認し、翌日の試験の準備 を行った。翌10月23日には武末がASRM F-1147-05基準に基づく引張試験測定を行い、サンプルがどう 引張試験での評価が可能であることを確認した。なお各サンプル3個ずつ測定し、その平均値を算出した。 武末は条件が異なるサンプルも作製後、2014年2月4~6日、2月24~26日にも新家研を訪問し、それ ぞれについて同引張試験を行った

#### 3. 研究成果

作製したサンプルのうち、電気化学法で作製したサンプルが一番良い引張強度を示した(30MPa)。 次いで、水熱法で作製したサンプルの引張強度が良く(90°C: 19MPa, 150°C: 16MPa)水熱電気化学 法で作製されたサンプルの引張強度は低い値を示した(90°C: 13MPa, 150°C: 10MPa)。これらの結 果より、表面に形成したナノメッシュ構造の層厚と表面の割れの関係とに相間があることが判明し た。層厚はそれぞれ、電気化学法(1 $\mu$ m)、水熱法(1.7~3.4 $\mu$ m)、水熱電気化学法(8.6~12.8 $\mu$ m) である。次に、SBF テストにて水熱電気化学法で作製したサンプルの生体活性が一番良かったため、 90°C-水熱電気化学法で作られたサンプルの引張強度改善を試みた。その結果、反応時間を短くした サンプルで高い引張強度を示す結果となった(1h: 20MPa, 0.5h: 21MPa)。この結果も層厚と表面の 割れと相間を持ち、層厚はそれぞれ、1h サンプル(2.3 $\mu$ m)、0.5h サンプル(1.7 $\mu$ m)であった。

4. まとめ

以上の結果より、TNTZ 合金上に作製された酸化層の引張強度はその膜厚と表面の割れと相間があるこ とがわかった。また、引張強度は電気化学法で作製されたものが一番よく、次いで水熱法、水熱電気化学 法という順になることが示された。また引張強度はサンプル作製時間にも関係があり、反応時間を短くす ればするほど引張強度が高くなることが判明した。SBF テスト結果と引張試験の結果を考慮すると、生体 活性が良く、且つ、引張強度が良いサンプルは水熱電気化学法-90°C-1h の条件により作製されたものであ ることが分かった。

生体材料用 TNTZ 合金表面の超親水化と高骨伝導化

研究代表者名 名古屋大学・エコトピア科学研究所・黒田健介

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·新家光雄,仲井正昭,稗田純子

1. はじめに

現在,人工歯根や人工関節などのインプラントには,金属 Ti や Ti 合金が広く使用されている.しかし 骨形成能の低い高齢者などに対しては、インプラント治療が困難な場合が多く、適用者の拡大や治療期間 の短縮など残された課題は多い.骨内埋植材料の持つ強度的問題の一つにストレス・シールディングが挙 げられる.この対応合金の一つである Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ)合金も骨形成能が低く、高骨伝導化 のための有効な表面処理法を確立する必要がある.本研究では、従来から提唱されている「骨伝導性物質 のコーティングによる高骨伝導化」とは一線を画する「コーティング層を有しない高骨伝導化」を実現す るために、TNTZ 合金を始めとする生体材料用各種バルブ金属ならびに合金の表面処理(超親水化)を試 み、動物埋植試験によって生体材料用金属・合金の高骨伝導化を試みた.

### 2. 研究経過

対象の Ti 合金として、TNTZ 合金のほか、既に生体材料として広く使用されている Ti-6Al-4V ELI(Ti64) 合金, Ti-6Al-7Nb (Ti67) 合金を取り上げた. さらに単体バルブ金属として, 純 Ti 以外に, TNTZ 合金の 構成金属である Nb, Ta, Zr を取り上げた.動物埋植試験には直径 2 mm,長さ 5 mm の丸棒形状材を, 動物埋植評価以外には,平板形状材を使用した.全ての材料表面を湿式研磨によって,表面粗さRa<0.1 µm に統一した.これらの金属・合金表面の親水化プロセスとして、180 ℃蒸留水中水熱処理(180 min.)、 水銀キセノンランプによる紫外線照射(波長 250 nm~, 30 min.), 大気圧プラズマ照射(動作ガス: N<sub>2</sub>, 3 min.)の3つの手法を選定した. さらに, これらの手法によって親水性表面となった材料は,5倍濃度 リン酸緩衝生理食塩水 (PBS(-)) 中に保存し、表面の親水性を保持したまま、各種の分析・評価に供した. 材料表面の生成物の同定には薄膜 XRD を、表面への吸着化学種の分析には XPS 分析を使用した.金属 表面の親水性の評価には、2 μL 水滴を用いた静的水滴接触角(WCA)測定を使用した. 骨伝導性の評価 には、代表者がこれまで行ってきた評価法と同様の手法、すなわち、8週齢雄性ラット脛骨への14日間埋 植評価(in vivo評価)を行い、表面処理した材料の表面への硬組織の生成割合(RB-I)から、骨伝導性を 評価した.一部の試料に対しては,ヒト脱落乳歯幹細胞由来培養上清(SHED-CM)浸漬試験を行い,材 料表面への吸着タンパク質の定性分析(LCMS)ならびに定量分析(ブラッドフォードタンパク質分析) を試み、材料の表面親水性変化にともなう吸着タンパク質と表面への硬組織生成量との相関関係について 検討した. さらに, 細胞接着試験においては, イヌ骨髄間質細胞(dog-BMSCs)を, 各種の表面処理を施 した材料上に播種後,37 ℃に保持した CO2 インキュベーター内で24h 培養後,材料表面への接着細胞数 を測定した.

3. 研究成果

#### (0) 先行研究

純 Ti ならびに Ti64, Ti67 合金を 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中で 100 V 以下の電圧においてスパークを 発生させずに陽極酸化することによって, WCA 10 deg.程度の親水性を有する TiO<sub>2</sub> 皮膜が生成した. しかし, TNTZ 合金, Nb, Ta, Zr に対して同様の陽極酸化処理を施しても,研磨まま材の WCA (いず れも 70 deg.程度) よりわずかに親水性 (WCA 40~50 deg.) な酸化物皮膜が生成し, WCA < 10 deg. を示さないことが分かっている.

(1) 表面親水化

いずれの金属・合金に対しても 180  $\mathbb{C}$ 蒸留水中水熱処理を施すと、干渉色を呈する薄い酸化物皮膜が 表層に生成したものの、その他の2種類の処理では、XRD 分析レベルでは、酸化物皮膜は確認できなかっ た.酸化物皮膜の生成の相違はあるものの、使用した全ての金属・合金に対して、取り上げた3種類の 処理(PBS 中保存処理を含む)は、いずれも親水化に有効であり、処理により WCA < 10 deg.を示し た.いずれの試料に対しても、全ての親水化処理の前後の表面 XPS 分析から、処理によって、表面 に吸着しているハイドロカーボン (C-H)量は激減したが、-OH 量にはほとんど変化がなかったこ とから、純 Ti と同様に、表面親水性に強く影響をおよぼしているのは、吸着 C-H であり、表面親 水化ならびにその保持のためには、C-Hの吸着抑制が極めて重要であることがわかった.なお、表面を親水化した試料を室温の大気下に保存すると、およそ7d程度で、親水化前のWCAまで上昇することも確認しており、これも純Tiとほぼ同様の結果となった.

#### (2) 親水化表面の特性分析

研磨済み基材に対して3種類の親水化処理を行ったところ、水熱処理では基材金属の酸化物(ただしTi 合金はいずれもTiO<sub>2</sub>)がXRDで検出されたものの、紫外線照射ならびに大気圧プラズマ照射では、これらの酸化物は検出できなかった.いずれの処理を行っても、表面粗さRaは、初期研磨状態と変化はないことも確認した.一方、親水性を保持するための5倍PBS浸漬後の試料表面には、親水化処理のない試料に比べて、著しく多量のNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>が吸着していることがXPS分析によって分かり、このイオン吸着が表面親水性を維持させているものと考えられる.

#### (3) ラット埋植評価

180 ℃蒸留水中水熱処理を施した全ての金属・合金のラット埋植評価結果(皮質骨部)を図1に示す. 同図には、代表者らが過去に行った TiO2コーティングの結果もあわせて示している.この図から、従来の 手法によっては高骨伝導化が実現しなかった TNTZ や Nb, Ta, Zr に対しても、表面親水化は骨伝導性向 上に極めて有効な手段であることがわかる.さらに一般に必要と考えられてきた骨伝導性物質のコーティ ングは不必要で、材料表面の親水化だけで十分な骨伝導性の向上が達成できることがわかる.さらに、親 水性を示す材料の骨伝導性が向上する性質は TiO2独特のものではなく、本研究で使用した全てのサンプル (異なる金属種、酸化物のいずれも含む)に対しても同様の結果を示しており、これは、骨伝導性に「物 質種」が強く影響しているとは考えにくく、むしろ「表面状態」が極めて大きな影響を与えていることを 示唆している.

#### (4) タンパク吸着試験ならびに細胞接着試験

純 Ti 基材へのタンパク質吸着試験結果ならびに細胞接着試験結果を図2,3に示す.図2におけ る吸着タンパク質種の大部分は、I型コラーゲンならびにフィブロネクチンといった細胞接着性タン パク質であることを確認している.これより親水化処理を施した試料表面には多くのタンパク質が吸 着し(図2),タンパク質が多く吸着した表面では、多くの細胞が接着していることが分かる(図3). (2)の結果とあわせて考えると、親水性表面には細胞接着性タンパク質が多く吸着し、この表面には 細胞が多く接着するため、動物埋植試験においては硬組織生成量が多くなるものと考えられる.ただ し、親水性表面にコラーゲンやフィブロネクチンといった細胞接着性タンパク質が多く吸着する理由 については、現在までのところ明らかではない.

4.まとめ

TNTZ 合金表面の超親水化によるコーティング層を有しない高骨伝導化を試み,以下の知見が得られた.

- ① 従来から骨伝導性が低いとされてきた TNTZ とその構成単体金属である Nb, Ta, Zr に対して親水化処理を施すことによって WCA<10deg.が達成でき、ラット埋植試験により骨伝導性の著しい向上が認められた.これは、従来から骨伝導性が低いことによって使用されてこなかった新たな材料の骨代替材料への適用を極めて大きく拡げる有用な知見であり、工業的にも意義深い.</p>
- ② 親水性表面には細胞接着性タンパク質(I型コラーゲン,フィブロネクチンなど)が多量に吸着しやすく、また、これらのタンパク質が吸着した表面では、細胞の接着性が向上した.これが、親水性表面の骨伝導性向上の原因であるものと考えられる.







図2 タンパク質吸着量(Ti基材) (1)親水化のみ (2)親水化なし+培養上清浸漬 (3)親水化あり+培養上清浸漬



#### 図3 接着細胞数(Ti基材) (1)親水化のみ (2)親水化なし+培養上清浸漬

(3) 親水化あり+培養上清浸漬

【研究部】

# β型Ti合金の相安定性が及ぼす摩擦摩耗挙動への影響

兵庫県立大学・工学研究科・三浦永理

兵庫県立大学・工学研究科・横川貴啓

1. はじめに

Ti 合金は,優れた機械的特性や生体適合性を有していることから,インプラント材料として広く使用されている.複数の部品で構成されたインプラント材料では,部材間で振幅数mm ~ 数十mm程度の微小な振動(フレッティング)による繰り返し滑り摩擦が起こり,部材の表面損傷や破損の原因となる.破損したインプラントの再置換には手術が必要となり,生体に大きな負担がかかることから,材料そのものの長寿命化が求められる.しかしながら,このフレッティング摩耗は雰囲気や材料の組み合わせ等,複数の要因に影響される複雑な現象であるため詳細はあまり分かっていない.本研究では,単相Ti合金と $\alpha$ + $\beta$ 2相Ti合金のフレッティング摩耗試験後の表面損傷と,その力学特性,摩耗挙動との関連を調査する事を目的とした.

### 2. 研究経過

 $\alpha + \beta$ 型合金である16-6A1-7Nbと $\beta$ 型16-Nb-Zr-Mo-A1を人工体液中でスライディング摩耗試験を行い, 摩擦摩耗表面下の塑性流動層をマイクロビーム2線を用いた表面2線回折法によって調査すると,合金組成 や相の数にかかわらず, $\beta$ 相の回折ピークの定性的変化は同じく,極めて小さいピークシフトを持つ $\beta$ % 相が表れた. ω相や報告されているマルテンサイト相とも一致せず,またこの相は摩耗による塑性流動に よっていきなり表れるのでは無く,負荷荷重の増加や摩耗痕の部位の変化に伴い徐々に $\beta$ から $\beta$ %へのシフ トが起こると考えられた.また, $\beta$ 相と $\beta$ %相の積分ピーク幅より見積もられるひずみ量を比較すると, $\beta$ %相はひずみが少なかった.結果から, $\beta$ %相は応力誘起マルテンサイトとは断定しづらいが,少なくとも  $\beta$ %相は $\beta$ 相のひずみを緩和するために発生すると示唆された.これらの2線回折の結果から,フレッティ ング摩耗にも,相の塑性流動性または相の安定性が摩擦摩耗挙動に関与すると考えられた.

そこで、16-Nb (Nb = 10 ~ 50 mass%)合金をアーク溶解で金属材料研究所にて作製した.得られた鋳造 材をβ域で焼鈍後,水冷して%相~β単相を得た.焼鈍材は板状に切り出し鏡面研磨後,Hanks液あるいは 純水中にて、相手材をZr02とした板状試料のフレッティング摩耗試験を行い、摩擦係数並びに摩耗量の荷 重依存性と摺動距離依存性に関するデータを得た.摩耗後の試料は,表面観察を光学顕微鏡並びにSEM,TEM で行い、摩耗形態の情報を得た.

#### 3. 研究成果

摩耗試験の結果, Fig.1 に示す様に, Hv = 250 付近を極小値として,硬度の上昇,あるいは低下に伴い動 摩擦係数は上昇した.高硬度の試料の摩耗痕表面は比較的凹凸が多く粗いため,動摩擦係数が上昇したと 考えられる.一方,低硬度の試料では,高硬度の試料よりも比較的延性が高いと考えられ,凝着層を形成 しやすく,それが相手材の摺動抵抗となり動摩擦係数を上昇させたと考えられた.

### 4.まとめ

摩耗量は材料の塑性変形能と相関があり、塑性変形能 の高い試料ほど摩耗量が減少する傾向が見られた. **Ti-Nb** 合金では、 $\alpha + \beta$ 二相合金よりも $\alpha$ または $\beta$ 単 相の方が塑性変形能が高く、摩耗量の低下につながっ た.一般的にスライディング摩耗では、高硬度である 方が耐摩耗性が高いとされているが、フレッティング 摩耗では硬度上昇に伴い摩耗量が増加した.

#### 5. 謝辞

試料作製に関し,ご助言,ご協力を頂いた湯蓋邦夫准 教授を初めとする結晶作製ステーションの方々に,厚 くお礼申し上げます.

#### 6. 参考文献

1. 横川貴啓:修士論文, 兵庫県立大学, 2014.



βチタン合金の結晶粒微細化および集合組織制御による特性改善

研究代表者名 新潟工科大学・機械制御システム工学科・村山洋之介

> 研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·千葉晶彦

1. はじめに

これまで、Ti-Cr-Sn-Zr 合金の相安定性と機械的性質の関係について調査し、Ti/Zr 組成比の異な る、いくつかの準安定βTi合金で、β相の相不安定に由来する、低ヤング率特性と超弾性特性を示す 合金を見いだしてきた。低ヤング率特性、超弾性特性、形状記憶特性と高強度かつ強靱性とを両立さ せる方策として、不安定β相を持つTi-Cr-Sn-Zr 合金の結晶粒の微細化と集合組織制御は有効である とともに、特性のさらなる改善に結びつくと考えられる。

結晶粒の微細化と集合組織制御のため、準安定 β Ti 合金の応力誘起変態および相変態(析出相)の 利用を図り、新たな加工熱処理法の開発も行うとともに、集合組織形成における応力誘起マルテンサ イト変態との界面方位関係、析出相との界面方位関係との関連を明らかにしていく必要がある。

本年度は、β相の相安定性に由来する低弾性率や超弾性特性が熱処理による相構成の変化とどのような関係にあるのか調査することとした。

2. 研究経過

本研究課題で取り上げている、Ti-Cr-Sn-Zr 合金は Cr、Sn および Zr 添加量の割合によって、Zr 添加量が 0mass%から 50mass%までの広範囲の合金組成で、ヤング率が極めて低い、準安定 β Ti-Cr-Sn-Zr 合金が存在することがわかっている。このように、Zr 添加量が大きく異なることから、その後の時効熱処理による温度と相構成の関係や超弾性特性は合金系によって大きく異なってくる。

熱処理による相構成の変化は、加工熱処理における結晶粒微細化や集合組織形成に密接に関連しており、100℃から700℃の高温に至るまでの、時効熱処理と相構成の関係を合金組成との関連で詳細に調査した。

3. 研究成果

Ti-Cr-Sn-Zr 合金に溶体化熱処理を施し、 $\beta$ 単相とした合金を 100℃から 700℃の範囲で時効熱処理 を行うと、基本的に、低温では $\omega$ 相の析出、高温では $\alpha$ 相の析出となる。しかし、Zr 添加量によって、  $\alpha$ 相析出が $\omega$ 相析出に取って代わる温度が異なり、Zr 添加量が多いほど低温部へとシフトしていく。 また、大気中時効では高温部では、表面部に酸化物の形成が観察されるが、Zr 添加量によって、酸化 物形成の温度が異なるとともに、形成される酸化物の種類も異なったものとなった。

本年度得られた成果は、日本金属学会での講演大会で報告するとともに、1件の国際会議でも報告した。

1. Y. Murayama, H. Sakashita, D. Abe, H. Kimura and A. Chiba: PhaseStability and Young's Modulus of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys; Biomaterials Science: Processing, Properties and Applications III: Ceramic Transactions, 242, 47-54, Aug. 2013.

2. Y. Murayama, D. Abe and A. Chiba: Mechanical Properties of Meta-Stable Ti-Cr-Sn-Zr Alloys; 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8), Waikoloa, Hawaii, 2013-8-4/9, 1537-1542, Aug. 2013.

3. 阿部大地,村山洋之介,千葉晶彦:高Zr 添加Ti-Cr-Sn-Zr 系合金の相安定性と機械的性質;日本金属学会2013 年秋期(153 回)大会論文集,169,2013,9.(DVD-ROM)

4.まとめ

Ti-Cr-Sn-Zr 合金は、Cr と Sn の添加量により、大幅に Ti と Zr 組成比の異なる組成で極めてヤング率が 低く、超弾性特性を示す合金系がいくつか存在するが、合金組成によって、ω相とα相の競合関係、酸化 特性は異なり、合金組成、特に、Zr 添加量により、結晶粒微細化および集合組織制御に向けた加工熱処理 のプロセス設計をしていく必要があることが見いだされた。

表面近接配置有機分子の発光機構に及ぼす周囲電磁場環境探索

研究代表者名 独立行政法人物質・材料研究機構 根城 均

研究分担者名 東北大学 工学研究科 池庄司 民夫 東北大学 金属材料研究所 Rodion Belosludov 東京工業大学 環境エネルギー機構 尾上 順 滋賀県立大学 工学部 奥 健夫 滋賀県立大学 工学部 鈴木 厚志 東京工業大学 理工学研究科 高嶋 明人 東京工業大学 理工学研究科 増田 秀樹 山梨大学 小林 潔 山梨大学 堀 裕和 早稲田大学 小笠原 義仁

1. はじめに

本報告では、生体適用を目指し、動物実験に供する量子ドットの理論的研究および量子ドットを動物実験 に適用した結果を報告する。癌細胞は生体内において、リンパ管などを通して拡散しひいては転移を引き 起こすことが知られており、転移を阻止するためには、がん細胞の生体内拡散の動態を可視化することが 重要である。たとえば乳癌の場合にはがん細胞はその発生箇所からリンパ管を通って最初のリンパ節(セ ンチネルリンパ節)に到達しているか否かが、全身への転移の有無を判断するには需要である。このため には、がん細胞を可視化する必要がある。このためには、がん細胞と特異的に結合するたんぱく質などに 発光物質を結合させ、これを光励起し、CCDカメラなどを用いて可視化する方法が用いられる。生体内に おける発光を検出するときに、発光物質の発光効率が重要であり、現時点では半導体量子ドットが最適と されている。さらに、半導体量子ドットは生体毒性があるために、これを防止するために量子ドットが最適と されている。さらに、半導体量子ドットは生体毒性があるために、これを防止するために量子ドット周囲 を有機物でコートすることが行われている。また、これら有機物質はたんぱく質などと結合するためのリ ンカーとしても用いられる。一方、半導体量子ドットはナノメータースケールではバルクとその構造が異 なることが知られており、さらに、有機物と結合によって更なる構造変化がもたらされる。これらのナノ メータースケールでの構造変化は実験で確認するには困難を伴うために大規模第一原理計算を行いその構 造および特性を求めた。

#### 2. 研究経過

2-1. 半導体量子ドット第一原理計算

現在通常用いられている半導体量子ドットは CdSe コアと ZnS シェル構造をとっている。この CdSe コア はバルク結晶構造となっており、構造が劣化することに伴い Cd イオンの放出が認められている。この困 難を解決するために(CdSe)n(n=33,34)構造の計算を行った結果、フラーレン構造に似たケージ構造をとる ことが明らかとなった。

2-2. 量子ドットを用いた動物実験

上述のように現在の半導体量子ドットは生体毒性があるために、動物実験により量子ドットの検出を試みた。具体的には、動物の胃内部から半導体量子ドットを注入し、これらがリンパ管に流れてくる状態を CCD カメラで確認することで、検出可能性確認を行った。なお、観察は腹腔鏡下で内視鏡および硬性鏡を挿入し、内視鏡のガイドの下でリンパ管の部位に硬性鏡を誘導することにより、リンパ管内部に存在する量子ドットをレーザー励起し発光を検出した。

3. 研究成果

3-1. 半導体量子ドット第一原理計算

(CdSe)<sub>34</sub>クラスターは(CdSe) 28 および(CdSe) 6の二つのフラグメントから構成されている(図1)。 さらにこれより安定な(より大きな HOMO-LUMO ギャップ)(CdSe) 61 クラスターの存在も見出し た。これらが実験的に合成されたならばおよそ直径 2nm のサイズになるであろう。次にシェルーコ ア構造として(ZnX<sub>1</sub>) 28/(CdX<sub>1</sub>) 6 (X<sub>1</sub>=S,Se)についてその特性を明らかにした。(ZnX<sub>1</sub>) 28/(CdX<sub>1</sub>) 6 および (CdSe) 34 構造は(CdSe) 28/(CdSe) 6 構造よりエネルギー的には不安定となる。

次に有機物キャッピングについてその効果を調査した。量子ドットが生体内で可溶となるためには親 水性の官能基を外側に向けた有機分子を量子ドット表面に配置する。これらの有機物としては次のも のを調査した;mercaptoacetic acid (MAA), dithothreitol (DTT), dihydrolipoic acid (DHLA)である。 MAA を半導体量子ドット表面に配位するときにはケージ状量子ドットに配位するほうが、おのおの の表面原子の配位数が等しいのでより有利となる(図2,3)。MAA,DTT,DHLA を量子ドットに配 位するとき、バルク結晶構造のほうがケージ構造よりも、量子ドットから有機分子への電荷移動のた めに強固な結合となる。しかしその一方で、この電荷移動のために量子ドット表面構造が劣化し、ひ いては時には構造の分解につながる。

量子ドットを動物実験の動物の胃内部に注入し、これら量子ドットがリンパ管に達する状況をリア ルタイムで画像化することに成功した(図4)。さらに、硬性鏡先端にファイバーを設置しそれらのフ ァイバーの出力を分光器に入力することにより、空間的に196点の分光を同時に行う装置の開発に も成功した(図5)。



図1 (CdSe)34

 $\boxtimes 2$  Zn<sub>28</sub>S<sub>28</sub>Cd<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-(MAA)

 $\boxtimes 3 Zn_{31}S_{31}Cd_3Se_3$ -MAA







図5 196点の同時分光スペクトル

4.まとめ

動物実験に適用した量子ドットは、単一波長の蛍光を発するものであった。今後、分子標的薬の開発が進 むにつれて、個々の目標とする細胞を可視化することが必要となってくる。その際には個々の細胞と抗原 抗体反応により結合するプローブを用いられることになるであろう。その際には、同時分光スペクトルを 得ることにより、各々のプローブの位置を確認することが可能となる。このようなマルチプローブの開発 が進むときに、ここで開発された多点同時分光スペクトル装置がその特性を発揮することになるであろう。

# References

1. Atomistic Level Description of Quantum Dots/Organic Ligands Interface by Ab Initio Calculations. 240th ACS National Meeting, 22-26 August, 2010 Boston, USA.

2. Theoretical study of the Quantum Dots/Organic Ligands Interface for Application in Early Cancer Detection. The 6th International Conference on Biomedical Applications of Nanotechnology, 4-6 March, 2009, Berlin, Germany.

# 謝辞

本研究を行うにあたり、東北大学金属材料研究所スーパーコンピューティングシステム HITACHI SR16000 を利用させていただきました。ここに記して感謝いたします。

Ti-Cr 合金のおける Cr 添加量と細胞適合性の関係 一骨芽細胞様細胞の増殖に対する Mn 添加の影響一

# 研究代表者名 北見工業大学・機器分析センター・大津直史

### 研究分担者名

北見工業大学・機器分析センター・平野満大、小塚太朗 東北大学・金属材料研究所・仲井正昭、趙研、新家光雄

1. はじめに

チタンは、生体適合性に優れ、整形外科および歯科領域におけるインプラント材料として十分な応用例 があるが、そのヤング率(約 105 GPa)は、皮質骨(約 10~30 GPa)よりもはるかに大きいため、応力 遮蔽に伴う骨吸収が起こることが問題視されている。チタンにおけるこの弱点は、チタンに元素添加をお こない、チタン材料を $\beta$ 型合金化することで克服できる。 $\beta$ 型合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6V 合金は、 骨類似のヤング率(約 60 GPa)を示しインプラント用材料としての応用が期待されているが、この合金 には推定埋蔵量の少ない元素(ニオブ、タンタル等)が使用されており、資源の枯渇が懸念されている。故 に、推定埋蔵量が多く、かつ生体適合性の高い元素をβ安定化元素として用いた、新規β型チタン合金の開 発が求められている。近年、この新型β合金として、Ti-Cr合金およびTi-Mn合金が注目されている。Ti-Cr 合金は、曲げ変形時のスプリングバックを、応力誘起変態を利用して抑制することが出来、医師が自らの手 で、容易に変形できる医療材料用金属素材としても注目されている。Ti-Mn 合金は、海底資源として豊富に 埋蔵されており、かつバナジウムより生体適合性が高いとされているマンガンに着目したものであり、 Ti-6Al-4V ELI 合金に匹敵する高い強度を示すことが期待されている。しかしこれらの合金においては、Cr および Mn の添加に伴う生体毒性の増大が懸念されており、研究開発をすすめていくためには、元素添加量 と細胞適合性の関係を明らかにすることが必要である。故に本研究では、種々の Cr および Mn 濃度を持つ Ti-Cr および Ti-Mn 合金表面に、骨芽細胞様細胞 MC3T3-E1 を播種、その接着および増殖性能を定量評価す ることで、これら合金における Cr および Mn 添加量と細胞適合性の関係を明らかにすることを目指した。

#### 2. 研究経過

本研究課題の最終的目標は、Ti-Cr および Ti-Mn 合金における Cr および Mn 添加量と細胞適合性の関係を明らかにすることである。昨年度は、まず、Ti-Cr 合金の細胞適合性を、既存の Ti 合金(Ti-6Al-4V 合金および Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金)の適合性と比較することで、Ti-Cr 合金が医療用材料として安全に使えるかどうか調査した。本年度は、同様の検証を Ti-Mn 合金に関して実施した。

具体的に実施した実験は以下の通りである。

- ① Ti-xMn 合金(x=6~18)を浮揚溶解法で作製した。溶製したインゴットは、種々の熱処理を施した 後、圧延により板材へと加工した。
- ② 作製および購入した試料を、ワイヤー放電加工機により円盤形状に加工し、#2400のエメリー紙およびコロイダルシリカを用いて、その表面を鏡面状態になるまで研磨した。
- ③ オートクレーブによって滅菌した後、これら合金表面に骨芽細胞様細胞株 MC3T3-E1を5 × 104 cells・mL<sup>-1</sup> 播種し、5% CO<sub>2</sub>雰囲気下・310 K で培養した。尚、細胞培養用培地として、α-MEM に 10% FBS を添加したものを用いた。
- ④ 72時間培養後、培地を吸引し、表面に接着している細胞をエタノールにて固定した。5% ギムザ染 色液で細胞を染色後、それらを光学顕微鏡で観察することで、それぞれの合金表面における接着細胞の様態を観察した。
- ⑤ 24時間および 72時間培養後、合金表面に接着している細胞を、トリプシン処理により剥がし、ト リパンブルー染色後、血球計算板を用いて生細胞数を計測した。

尚、実験①~②は東北大学金属材料研究所において実施し、③~⑤は北見工業大学にて実施した。

#### 3. 研究成果

図1は、72時間培養後のTi-10Mn 合金および純 Mn 表面における MC3T3-E1 細胞の光学 顕微鏡像である。純 Mn 表面の細胞数は、合金 表面と比較して少ないことが確認できる。本研 究では、このような細胞接着数と添加 Mn 量の 関係を明らかにするために、金属材料表面にお ける接着細胞数を、血球計算板を用いて計測した。

図2は、播種24時間後および72時間後の各 種 Ti-Mn 合金表面における接着細胞数である。 比較のため、従来材料である Ti-6Al-4V 合金、 純 Ti および純 Mn 表面における接着細胞数も 同時に計測した。播種後 24 時間では、各種 Ti-Mn 合金、純 Ti および純 Mn の細胞接着数 はほぼ同じであり、分散分析による検定結果か らも、統計的有意差は見つからなかった。しか し播種後 72 時間では、純 Mn 表面における接 着細胞数は、純 Ti および Ti-Mn 合金と比較し て明らかに少なく、分散分析による検定結果か らも統計的有意差が示された。さらに、Ti-Mn 合金の中で比較すると、Mn 添加量が最も多い Ti-18Mn 合金の細胞数はその他の合金と比較 して少なく、検定結果も統計的有意差を示した。 24 時間後における接着細胞数は、播種細胞の 初期接着性能と関連する。すなわち、Ti 合金に 対する Mn の添加は、細胞接着性能に対して影 響を与えないことを示唆する。他方、72 時間後 における細胞接着数は、細胞の増殖挙動と関連 がある。純 Mn および Ti-18Mn において有意 に細胞数が少ない結果は、Mn の添加が細胞の 増殖を阻害することを示唆する。Ti-6Mn、 Ti-10Mn および Ti-14Mn では、純 Ti と比較し て細胞数の相違は観察されなかった。この結果 は、14wt%以下の Mn 添加であれば、細胞の増 殖に影響を与えないことを示唆する。以上の結 果より、細胞増殖に対する影響を考慮すると、 Ti-Mn 合金における Mn 添加量は、14wt%以下 が適切であることが明らかとなった。



図 1.72 時間培養後の試料表面の光学顕微鏡像。 (a) Ti-10Mn 合金、(b) 純 Mn



図2. 播種24時間後および72時間後の各種Ti-Mn 合金、Ti-6Al-4V 合金、純Ti および純 Mn 表面に おける接着細胞数

### 4. まとめ

本研究では、各種 Ti-Mn 合金、Ti-6Al-4V 合金、純 Ti および純 Mn 表面上に骨芽細胞様細胞 MC3T3-E1 を播種し、その接着および増殖の挙動を比較することで、Ti-M 合金における Mn 添加量と細胞適合性の 関係を調べた。その結果、Ti-Mn 合金において、Mn 添加量 14wt%以下であれば、細胞適合性に影響を 与えないが、18wt%以上添加した場合は細胞増殖を阻害する可能があることが示唆された。すなわち、 Ti-Mn 合金における Mn 添加量は、14wt%以下が適切であることが明らかとなった。

# 研究課題名 凝固定常状態における固相および液相の構造相関

# 研究代表者名 学習院大学・理学部・水野章敏

### 研究分担者名

# 学習院大学・理学部・渡邉匡人、学習院大学・大学院自然科学研究科・原田剛、学習院大学・大学院 自然科学研究科・松原宏次

1. はじめに

本研究では、1700~2800Kの高温融体の一方向凝固を利用し、凝固界面近傍における幾何学的原子配置 をその場観測することにより、凝固現象における液相構造と固相構造の相関を原子スケールで明らかにす ることを目的とした。具体的には、1)放射光 X 線回折に最適化したレーザー加熱型一方向凝固法による 高温融体の新たな精密構造解析手法の構築し、2) 凝固界面近傍の液相における局所構造と固相における結 晶構造との関連を明らかにすることを目指した。

液相から固相への相転移を伴う凝固現象については、低融点透明有機物などのモデル物質を利用するこ とにより、固液の界面形態と凝固相選択との関連を中心として基礎的理解が進みつつある。しかし、融点 の高い合金や化合物については、融体内部が可視光に対して不透明であるために、依然として凝固現象の 観測が困難であり、多くの実用材料の凝固に関する理解は十分ではない。そこで、本研究では、一方向凝 固を利用して、直径数ミリメートルの円柱型試料を凝固定常状態とすることにより、十分に長い測定時間 (~数時間)をかけてX線回折データを収集し、高精度データを取得することを試みた。

#### 2. 研究経過

2013 年 12 月に SPring-8 の BL04B2 ビームラインにおいて、本研究で構築したゾーンメルト装置を用いた放射光 X 線回折実験を実施し、2500K の  $Al_2O_3$ 、3000K の  $ZrO_2$ の液体状態における X 線回折データ、さらに Ti の 凝固界面近傍における構造データの取得に成功した。図 1 に直径 2 mm の  $Al_2O_3$ について、ゾーンメルト状態とした様子を示す。したがって、研究目的 1) については、ほぼ目的を達成できている。取得した X 線回折データ から、構造因子および動径分布関数の算出までは実施しているが、原子配置 解析については現在も進行中であるため、研究目的 2) については、今後の課題とする。



図 1 ゾーンメルト状態 とした Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料。

#### 3. 研究成果

 $Al_2O_3$ や Ti などの高融点物質について、無容器浮遊法に匹敵 する高精度構造データの取得に成功し、新たな液体構造解析手法 として、本手法を利用することが可能であることを確認できた。 したがって、2014年3月の日本物理学会のシンポジウムにおけ る講演発表において、高融点物質の構造解析に関して本成果の一 部を紹介した。また、図2に示すようにTiについて凝固界面近 傍の構造データの取得にも成功したが、固相側については固液共 存状態のデータとなっているため、今後の解析においては、固液 間の構造相関について慎重に考察していく。本研究を進める 上で、宇田研究室との研究打ち合わせおよび共同セミナーを 実施し、実験手法や解析手法に関して、有意義な意見交換を することができた。



### 4. まとめ

放射光 X 線回折実験に最適化したレーザー加熱型のゾーンメルト装置を立ち上げ、高融点物質である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2327K)、ZrO2(2988K)、および Ti(1941K)について、従来は無容器浮遊法でしか得られなかった精 度に匹敵する液体構造データの取得に成功した。また、Ti については、凝固界面近傍の固相のデータの取 得にも成功しており、PDF 解析および RMC 法を用いた原子配置解析を進め、高融点物質の液相と固相の 構造相関に関して考察していく。
アモルファス炭酸カルシウムの構造と圧力誘起結晶化の機構解明

研究代表者名 東京大学・大学院 理学系研究科・鍵 裕之

#### 研究分担者名 東京大学・大学院 理学系研究科・丸山 浩司

1. はじめに

非晶質炭酸カルシウム(以下、ACC: amorphous calcium carbonate、CaCO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, n $\leq$ 1.5)は、生体内でさまざまな結晶構造と複雑な形状を持つバイオミネラル(生体鉱物)へ組織化する前駆物質として知られており、biomimeticな材料開発という観点からも研究が精力的に進められている。

ACC の応用や生体内での観察などの研究はここ数年大きく進歩しているが、ACC の構造と物性に関してはまだ解明すべき問題が多く残されている。我々はACC が室温下で圧力誘起結晶化するという新現象を発見した (Yoshino et al., 2012)が、そのメカニズムは現時点では未解明である。相転移圧力がACC の含水量に強く依存することから、相転移にはACC 中の水が深く関連している可能性が高い。そこで本研究では、ACC の構造と ACC の短距離-中距離秩序構造を明らかにし、ACC の持つ物性との関連性を明らかにしていくことを目指す。得られた構造情報から、ACC の圧力誘起結晶化過程のメカニズムを解明し、新しい材料合成プロセスの創成に寄与したいと考えている。

#### 2. 研究経過

東大側の研究者がACCの試料合成と高圧実験を行い、金属材料研究所ランダム構造物質学研究部門の杉 山和正教授、有馬寛助教と共同でACCの構造解析実験を進めた。含水量の異なるACC(CaCO<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O, n=0.7 ならびにn=1.5)を合成し、両者の短距離・中距離秩序構造を明らかにするため、金属材料研究所に設置され ているMo-Kαアモルファス構造解析装置(X線回折装置)を利用して、X線回折パターンを測定した。

本研究で研究対象としているACCはこれまでの研究では「非晶質物質」と理解されてきたが、ACCの回折パターンにはブロードな回折ピークが観察された。この結果からACCの構造は非晶質とは異なり、微結晶や潜晶質のように長距離の原子相関をもつランダム構造であると考えられる。

実験室系のX線回折装置では散乱ベクトル(Q)範囲が不 十分で詳細な解析が困難であるため、高エネルギー加速器 研究機構放射光実験施設(AR-NW10A)において、28 keV の単色X線を用い角度分散法によって20で2°から140°の 範囲でX線散乱パターンを測定した(図1)。放射光施設で 得られた測定結果は実験室で得られたデータと調和的で、 ACCには中距離秩序構造が存在することが示唆された。今 後は得られた実験データから動径分布関数(RDF)解析、な らびにReverse Monte Carlo (RMC)法による三次元構造モ デリングを行う予定である。ACCの局所構造、特に含水量 との関係を明らかにし、ACCの圧力誘起結晶化プロセスを 明らかにしていきたい。



図1 ACCのX線散乱パターン

3. 研究成果

今年度は ACC の圧力誘起相転移に関連して、高圧下におけるファーテライト(炭酸カルシウムの多形の 一つ)の構造変化、特に未知高圧相の発見に関する研究についても学会発表を行い、現在は投稿論文を準 備中である。また、ACC の圧力下での相転移ならびに微量元素の分配挙動に関しても学会発表を行い、投 稿論文を準備中である。本共同研究における中心的な課題である ACC の短距離・中距離秩序構造の解析結 果については 26 年度に発表を行う予定である。

4. まとめ

ACCの短距離-中距離秩序構造とACCの含水量、そしてACCから結晶化する炭酸カルシウムの多形構造 との関係はまだ解明されていない。本研究で展開される先進的なランダム物質の構造解析手法により、こ れらの問題が解明されることが期待される。

### 新奇な Pd 基金属ガラスのガラス転移挙動 宇都宮大・大学院工学研究科・山本 篤史郎

1. はじめに

ガラスとは原子構造が長周期規則性を持たないアモルファス構造を有し,かつ,加熱すると過冷却液体状態 に変化(ガラス転移)して軟化する固体と定義される.従来,ガラスはその主成分によって大きく分類されてきた. 我々が窓や食器として用いる透明なガラスは酸化物ガラス、プラスチックは高分子ガラスである。 主成分がカル コゲン元素などからなるガラスは無機ガラスである.更に,最近20年の間に主成分が金属元素で構成されるガラ スが多数報告されるようになり、これらを金属ガラスと呼ぶ.これらのガラスが軟化する温度、ガラス転移温度 Teと 融点 T<sub>m</sub>の間には, Beaman-Boyer 則が成り立つことが知られている. すなわち, T<sub>a</sub>を熱力学的に重要な指標とし て用いられることの多い T<sub>m</sub>で規格化した, 換算ガラス化温度 T<sub>rg</sub>について, T<sub>rg</sub> = T<sub>g</sub> / T<sub>m</sub> = 2/3 あるいは 1/2の関 係が成り立つことが多い. Trgの算出に用いた Tmは熱力学的に極めて重要な温度であり,原子が運動する温度 の基準として結晶金属の再結晶温度の評価などで用いられている.一般に,結晶金属の再結晶温度は概ね  $0.6T_m$ であり、この値は  $T_g = 2/3 T_m$ あるいは  $T_g = 1/2 T_m$ と似ている. これは、金属原子が周囲の原子との結合力 が低下し始める温度が Tmの約 6 割であり、その温度は結晶金属と金属ガラスで概ね同じであることを意味して いる. ところが最近,山本らは Pd40Cu20Ge40 金属ガラスを見出し,そのガラス転移温度 Tgが 52 ℃ (= 327 K),融 点  $T_m$ が 625  $^{\circ}$ C (= 898 K) であることを報告した[1]. その換算ガラス化温度は  $T_{rg}$  =  $T_g$  /  $T_m$  = 0.36 であり, Beaman-Boyer 則から大きく逸脱する. このような Trgを示すガラスにはポリテトラフルオロエチレン (PTFE, テフロ ン)とポリエチレン(PE)があるが、PTFE と PE は最も単純な分子構造を有する高分子ガラスである.従って、 Pd40Cu20Ge40 金属ガラスについて調べることは、物理学で未解明の現象であるガラス転移について様々な知見 を与えると期待される.

これまでの研究で Pd-Cu-Ge 合金の液体急冷リボン材を様々な組成について作製したが,組成を Pd<sub>40</sub>Cu<sub>20</sub>Ge<sub>40</sub> から 5at.%変化させるとガラス化し難いことが分かっている. そこで,本研究では, Pd<sub>40</sub>Cu<sub>20</sub>Ge<sub>40</sub> の 一部をNiあるいはAgで置換して作製した合金について,単ロール法により液体急冷リボン材を作製し,その構造ならびに相変化温度を調査した.

### 2. 研究経過

単ロール法によりPd40Cu<sub>20-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ge40ならびにPd40Cu<sub>20-x</sub>Ag<sub>x</sub>Ge40合金の液体急冷リボン材を作製した(x = 0, 5, 10, 15). リボン材作製では直径約200mmのCu製ロールを用いた. ロールを1000rpm程度で回転させながら, その表面を#2000エメリー紙で研磨した後, さらに, 金属磨き粉ピカールを用いて光沢を放つよう磨いた. 研磨したロール面に残った磨き粉の油脂はアセトンを含ませたキムワイプで丁寧に拭き取った. 単ロール法では先端に直径 0.4mmの穴を設けた透明石英管ノズルを用いた. この透明石英管ノズルに Pd, Cu, Ge, Ni, Ag の小片を入れて, 0.04MPaのAr 雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解して合金化した. 合金を液体で保持した時間は長くても20秒程度であった. Pd, Cu, Ge, Ni, Ag の小片が液体合金化させた後に, 0.04MPaのAr ガスでノズル先端から吐出させて, 5000rpmで回転するCuロール表面で急冷しリボン材を作製した. ロール表面速度は52m·s<sup>-1</sup>である. 作製したリボン材試料のうち, 飛行管内で回収された試料は結晶化している割合が多かった. 合金液体をCuロール表面に吐出させた際にロール周辺に絡まった試料の中から, 金属ガラスに特有の鋭い金属光沢を放つ部分を選んで本研究で用いた.

選別されたリボン材の一部について,液体急冷時にロール面と接触していない,急冷速度の遅い自由凝固 面側のみにX線が照射されるように,スライドガラスに貼り付けた両面テープ上にリボン材を並べて,CuKα特性 X線を用いて回折図形を測定した.選別した別のリボンを用いて,示差走査熱量計(DSC)により結晶化温度と ガラス転移温度を測定した.DSC測定はArガス流中で行い,加熱速度は0.67 K·s<sup>-1</sup>であった.また,同じ試料 の DSC 曲線を同じ温度範囲で2回測定し,結晶化後に2回目の曲線を基準として1回目の曲線から減じた.

# 3. 研究成果

図1は作製した Pd40Cu20-xNixGe40 液体急冷リボン材のうち, X 線回折図形に明瞭なハローが観察された試料のDSC 曲線である. このうち, Pd40Cu20Ge40 リボン材のDSC 曲線はすでに報告した結果である[1]. Cuの一部をNi で置換すると, Ni 濃度が 15at.%以上のリボン材の一部が結晶化した. このDSC 曲線を見れば Pd40Cu20Ge40 が結晶化直前に吸熱反応を示し, ガラス転移を示していることが明瞭に分かる. 一方, Pd40Cu15Ni5Ge40 と Pd40Cu10Ni10Ge40 のリボン材ではガラス転移に伴う吸熱が見られなかった. ゆえに, これらのリボン材は金属ガラスではなくアモルファス合金であることがわかった. 次に, Pd40Cu15Ni5Ge40 と Pd40Cu10Ni10Ge40 のリボン材では加熱中に結晶化前にDSC 曲線が発熱側に低下してステップを形成する様子が測定された. これは加熱によって熱力学的に安定な状態に変化していることを示している. しかし, その発熱量は結晶化によるものと比較して小さい. 従って, 作製直後はアモルファス単相合金から成る試料が, 加熱によってスピノーダル分解を生じアモルファス2 相合金に変化している可能性が考えられる.

4. まとめ

単ロール液体急冷法により Pd40Cu20-xNixGe40 アモルファス合金リボン材を作製した. リボン材を加熱すると, ス ピノーダル分解によりアモルファス単相合金からアモルファス 2 相合金に変化している可能性を示す DSC 曲線 が測定された. 今後, 作製直後のリボン材を DSC 曲線がステップを生じる温度まで一度加熱してから冷却し, 透 過電子顕微鏡あるいは走査電子顕微鏡による組織観察を行い, 本当にスピノーダル分解を生じているか確認を する.

# 謝辞

本研究では Pd40Cu20Ge40 金属ガラスに添加する元素の選択で研究部・加藤秀美先生のご助言を賜ったので 御礼申し上げる.

# 参考文献

(1) T. Yamamoto, K. Hayashi, I. Seki, K. Suzuki, M. Ito, J. Non-Cryst. Solids, 359 (2013) 46.



【研究部】

Zr 基バルク金属ガラスのせん断応力下における 静的破壊および疲労破壊の挙動と機構の解明

宇部高専・機械工学科・藤 田 和 孝

東北大学・金属材料研究所・加 藤 秀 実 宇部高専・専攻科・加 藤 大 地、宇部高専・専攻科・平 田 輝

#### 1. はじめに

バルク金属ガラス(BMG)では、多くの引張・圧縮試験が行われ、高強度を有するが、塑性変形はほとんど示さず、このため靭性が小さく信頼性に欠けると見られてきている。一方、トルク伝達軸等への応用では、ねじり試験あるいはせん断試験が必要であるが、これに関する報告は少ない<sup>1,2)</sup>。そこで、本研究では金属ガラスのねじり破壊試験を行い、金属ガラスのねじり応力下における弾塑性変形挙動について明らかにするとともに、その破壊機構を検討する.

#### 2. 研究経過

代表者らは、BMG 単相材の引張試験で生じる塑性変形は主として一つの貫通したせん断帯上で供試材が 剛体的にすべることにより発生することを明らかにした<sup>3)</sup>.また,圧縮試験についても他の研究者により 基本的には引張試験と同様一つの貫通したせん断帯上ですべることにより生じることが示めされてきてい る<sup>4)</sup>。また代表者らは、弾性限度内であっても、擬弾性は特にせん断応力下で顕著に生じる傾向があるこ とを報告してきており<sup>5)</sup>,これは局所的な相変態によると見られた<sup>6)</sup>.このように,金属ガラスの強度,変 形は結晶合金よりも,せん断応力,せん断変形により強く支配されていることが伺われ、ねじり特性を検 討することは BMG を本質的に理解する上においても重要と考えられる。

#### 3. 研究成果

単相 BMG ( $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ )を用いて、ねじり試験を行った結果、せん断弾性限度ひずみは 2.8%を示し、他の研究者による Zr 基 BMG の結果 (2.7%)<sup>7</sup> とほぼ一致した。剛性率 G は 32GPa であった。引張試験下では生じない 1~10%程度以上の大きなせん断塑性ひずみを伴う弾完全塑性変形を生じた.10%程度以上の塑性ひずみとは、試験機の許容ねじり角 50°でも壊れなかった場合である。巨視的な破壊形態は、軸と直交する方向での破壊、軸方向にき裂が生じる破壊、軸と直交する方向と軸方向のき裂が同時に生じる破壊の3種類が見られた.すべての試験片表面において、最大せん断応力方向である軸に垂直な方向と軸方向のせん断帯が見られた.試験機の最大ねじり角 50°においても破断しなかった試験片では、軸に垂直な方向と軸方向に多くのせん断帯が発生・交切し、互いに微小なずれを生じていた<sup>8,9</sup>).これがさらにせん断帯の発生を促し、大きな塑性ひずみ(~10%)につながったと考えられた.平行部における円周方向の長さと軸方向の長さの比によらず、主に軸方向のせん断帯が多く生じた<sup>9</sup>.

#### 4. まとめ

すべてのねじり試験において、せん断応力-せん断ひずみ線図は比較的大きな塑性ひずみを生じ、弾完 全塑性を示した。切合うせん断帯が多いほど、より多くのせん断帯が発生し、大きな塑性ひずみが生じた と考えられた。しかし、この場合においても加工効果は生ぜず、多くのせん断帯の交切が生じても加工硬 化は起こせないと考えられる。加工硬化を生ぜしめるためには、すべりとともによりすべり抵抗が増加す るメカニズムが必要である。

1) T. Yoshikawa, Y. Maeoka, T. Inaba and M. Tokuda, J. Soc. Mater. Sci., Japan, 59 (2010) 110-117.

2) X. Zhang, L. Huang, X. Chen, P. K. Liaw, K. An, T. Zhang and G, Wang, Mater. Sci. Eng. A **527** (2010) 7801–7807.

- 3) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue. PML, **89** (2009) 322–334.
- 4) S.X. Song, X. L. Wang and T.G. Nieh, Scripta Materialia, **62**(2010) 847-850
- 5) K. Fujita, A. Inoue, T. Zhang and N. Nishiyama, Maters Trans, **43** (2002) 1957-1960.
- 6) K. Fujita, J. Ohgi, V. Vitek, T. Zhang and A. Inoue, Maters Trans, 46 (2005) 2875-2879.
- 7) W.L. Johnson and K. Samwer, PRL, **95**,195501(2005)
- 8) K. Fujita, Y. Kihara, Y. Yokoyama and H. Kato, PRICM-8, Hawaii, USA, August 4-9, 2013.

9) 西川裕之,平田輝,木原好昭,藤田和孝,横山嘉彦,加藤秀実,2013 年春期大会(第 151 回)日本金属学会講演大会 概要, PO44 (CD)

スピンポンピングの分子スピントロニクス材料への応用

研究代表者名 境 誠司

# 研究分担者名 圓谷 志郎

1. はじめに

近年、スピントロニクスの新しい候補材料として炭素等の軽元素からなる分子性材料(有機半導体やナノ炭素)が注目されている。分子性材料では、従来の無機材料と比較して著しく長いスピン緩和時間やスピン拡散長の発現が予想され、スピン演算デバイスの実現などスピントロニクスの発展に寄与することが 期待される。近年のスピントロニクスの発展が無機材料について蓄積された材料工学や加工技術に立脚す ることを鑑みると、検討が始まって間もない分子性材料のスピントロニクスへの応用には、関連物性の解 明など基礎的理解の蓄積が不可欠といえる。本研究では、分子性材料の中でスピン輸送材料として特に有 望なグラフェンについて、スピンポンピングの手法によるスピン流生成の検討を行った。

#### 2. 研究経過

スピントロニクスへの応用についてグラフェンや他の分子性材料が直面する課題として、スピン流 生成の問題がある。分子性材料におけるスピン流の生成は、これまで強磁性金属電極からのスピン偏 極キャリアの注入が試みられてきたが、効率的なスピン流の生成(スピン注入)は実現できていない。 分子性材料へのスピン注入の困難の原因について、先行研究では伝導度ミスマッチとの関連が言及さ れてきた。これとは別に、研究代表者らは、特にグラフェンのスピン注入に関してグラフェン/磁性金 属界面で生じる界面性の電子スピン状態がキャリアのスピン偏極を乱す可能性を指摘している[Y. Matsumoto *et al.*, J. Mater. Chem. C 1, 5533 (2013), S. Entani *et al.*, Carbon **61**, 134 (2013)]。

#### 3. 研究成果

キャリア注入によるスピン流生成の困難に対して、磁性電極からのスピン角運動量の移行によりスピン流を生成するスピンポン ピングは、伝導度ミスマッチの影響を受けないことから分子性材料に適したスピン注入の手法として注目されている。磁性金属に よるグラフェンへのスピンポンピングについては、パーマロイ/ グラフェン接合体についてギルバート減衰定数の増大やパーマロ イ/Pt 界面に匹敵するスピンミキシングコンダクタンスが報告さ れている[A. K. Petra *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 162407 (2012)]。本 研究では、強磁性絶縁体のイットリウム鉄ガーネット(YIG)に着目 し、YIG 電極からグラフェンへのスピン流の生成を試みた。

化学気相蒸着法により成長した大面積の単原子層グラフェン (SLG)を YIG 基板上に転写した後、表面に Pt 電極を蒸着すること で Pt/SLG/YIG の積層構造の素子を作成した。電子スピン共鳴 (ESR)装置を用いて、スピン波共鳴条件下にて YIG にスピン流を 励起し、グラフェンに生成したスピン流を Pt 電極の逆スピンホー ル効果により検出することを試みた。その結果、Pt/SLG/YIG 素子 について室温で逆スピンホール電圧を検出することに成功した (右図)。一方、比較のため YIG と SLG の間に SiO<sub>2</sub>(厚さ 10nm)を 挿入した素子では逆スピンホール電圧は観測されなかった。以上 から、本研究ではスピンポンピングの手法により YIG からグラフ ェンへのスピン注入に初めて成功したといえる(論文を準備中)。



図. Pt/SLG/YIG 案子の逆スピンホー ル電圧(V<sub>ISHE</sub>)の磁場(E)依存性(黒線) 測定温度:室温、マイクロ波:9.44 GHz,200 mW。Pt/YIG(青線)と Pt/SLG/SiO<sub>2</sub>/YIG(赤線)の各素子は 比較のために測定。

4. まとめ

強磁性絶縁体 YIG を用いてグラフェンにスピン注入が行えることが明らかになった。今後は本成果をも とにグラフェンの原子層数に応じたスピン緩和の様相やスピン拡散長の評価など素子特性を追究する。

サブナノクラスターを基盤とした新物質創製を目指す実験と大規模計算の協同

研究代表者名 豊田工業大学・クラスター研究室・市橋正彦

研究分担者名

未来科学技術共同研究センター・川添良幸、韓国科学技術研究院・水関博志、 (独)物質・材料研究機構・佐原亮二、九州大学・大学院理学研究院・寺嵜 亨、 豊田工業大学・クラスター研究室・安松久登

1. はじめに

直径が1nm程度以下の原子集合体(クラスター)は50個程度以下の原子から構成されており、数nm以上の 直径を持つナノ粒子では見られなかったような、原子数(サイズ)や元素組成による物性および反応性の劇的 な変化が観測される。さらに、このようなクラスターを組み合わせることによって、個々のクラスターの 物性・反応性に基づく物質設計が可能となる。このような研究展開をねらって、低エネルギーでのクラス ター・クラスター衝突によるクラスター複合体の生成過程およびクラスター複合体の物性・反応性解明を 実験および理論の両面から進めている。例えば、希ガスクラスターと金属クラスターとの複合体では、極 低温下での金属クラスターの物性研究への展開が考えられる。一方、異なる金属からなるクラスター複合 体では、界面での特異的な触媒作用の発現などが期待される。我々は、コバルト2量体イオン Co<sub>2</sub><sup>+</sup> とアル ゴンクラスターAr<sub>N</sub> との衝突によるクラスター複合体の生成に成功しており、このクラスター複合体の構 造に関する研究成果を報告する。

### 2. 研究経過

実験は豊田工大・クラスター研のクラスター複合体生成装置を用いて行なった。得られた実験結果を解釈 するために、東北大・金研のスーパーコンピュータを利用して量子力学計算を行なった。実験では、高真 空下でレーザー蒸発法を用いて生成した Co<sub>2</sub><sup>+</sup> を質量選別した後、超音速噴流法で生成したアルゴンクラス ターと低エネルギーで衝突させ、生成したクラスター複合体 Co<sub>2</sub>Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> を質量分析法で検出した。また、こ のクラスター複合体の構造を、密度汎関数法を用いて求めた。

#### 3. 研究成果

相対速度0.6 km/sで $\text{Co}_2^+ \& \text{Ar}_N \&$ 衝突させることによって、 $\text{Co}_2 \text{Ar}_n^+$  (n = 1-34)が観測された。ここでは反応は以下のように進行する。

 $\operatorname{Co}_{2}^{+} + \operatorname{Ar}_{N} \to \operatorname{Co}_{2}\operatorname{Ar}_{n}^{+} + (N - n)\operatorname{Ar}$ (1)

 $Co_2^+$ と Ar<sub>N</sub> との衝突によって両者が融合した  $Co_2^+$ Ar<sub>N</sub>が短時間生成する。この  $Co_2^+$ Ar<sub>N</sub>は衝突エネルギーを余剰エネルギーとして持っているために、クラスターからアルゴン原子がいくつか脱離し、最終的には  $Co_2$ Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> が生成する。 衝突の際の相対速度が小さいほうが余剰エネルギーが小



さくなり、*n*の大きなクラスターが生成する。生成した Co<sub>2</sub>Ar<sub>n</sub><sup>+</sup>の構造は、Co<sub>2</sub><sup>+</sup> がアルゴンクラスターの内部に入り込んだような構造をとっていると量子力学計算から推定される。これらの構造の中で 特徴的な構造は Co<sub>2</sub>Ar<sub>6</sub><sup>+</sup> および Co<sub>2</sub>Ar<sub>12</sub><sup>+</sup> の構造である (図 1 参照)。Co<sub>2</sub>Ar<sub>6</sub><sup>+</sup> は、それぞれのコバルト 原子に 3 つのアルゴン原子が結合した対称性の高い構造をとっており、比較的安定と考えられる。ま た Co<sub>2</sub>Ar<sub>12</sub><sup>+</sup> は、この Co<sub>2</sub>Ar<sub>6</sub><sup>+</sup>の Co-Co 軸の周りに安定な 6 員環状の Ar<sub>6</sub>を配した構造となっており、 Co<sub>2</sub><sup>+</sup> を囲むように 12 個のアルゴン原子からなる 20 面体の殻ができている。実際に、Co<sub>2</sub>Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> の質量 スペクトルを詳細に見てみると、これらのクラスターの強度が比較的高くなっている。

#### 4. まとめ

Co<sub>2</sub><sup>+</sup>と Ar<sub>N</sub>との合流型衝突により Co<sub>2</sub>Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> が生成することを確認した。アルゴンの凝固点を考えるとこ のクラスターの内部温度は 87 K 程度であると考えられる。金属クラスターイオンとヘリウムクラスタ ーとのクラスター複合体を生成することによって、4 K 程度の極低温クラスターを生成することが可能で ある。このようなクラスターの赤外解離分光を行なうことによって、幾何構造および電子構造に関して、 精度の高い情報を得ることができる。また、希ガスクラスター生成源を、金属クラスター生成源に交換す ることによって、金属クラスター複合体の生成も計画している。

粒界修飾によるペロブスカイト型誘電体薄膜の絶縁性改善

研究代表者名 上智大学・理工学部物質生命理工学科・内田 寛

### 研究分担者名

### 東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

#### 1. はじめに

誘電体層と金属電極層の積層構造で作製された誘電体キャパシタ素子は誘電分極によりその内部に電荷 を蓄積することが可能であり、電子回路での整流素子や電気エネルギーの蓄積デバイスなどとして近代産 業で幅広く利用されている。現在、誘電体キャパシタ素子の性能向上を目指す材料開発指針の一つとして 「キャパシタ誘電体層の絶縁性改善」が挙げられており、電気エネルギーの長期かつ大量保存、高温環境 下でのデバイスの安定駆動、などといった利点を享受する上で重要な役目を果たす。

本研究では多結晶質セラミックス薄膜を使用した「セラミックス薄膜キャパシタ」に注目し、それらの 主要な蓄電損失要因である"粒界電気伝導"を抑制することで従来より安定した蓄電特性を有するキャパシ タの創製を目指す(Fig. 1)。これまでの成果より、粒界構造修飾により電気伝導パスの除去あるいは不活性 化により大幅な絶縁性改善が実現できると期待される。高耐圧ならびに高温対応可能なセラミックス薄膜 キャパシタを実現するために最適な粒界修飾条件の探索を本研究の具体的な課題として設定する。

#### 2. 研究経過

粒界修飾されたセラミックス薄膜キャパシタの作製は化学溶液堆積法に基づいた材料合成手法により作 製した。すなわち、金属アルコキシド、酢酸塩および硝酸塩より調製したアルコール溶液を前駆体として、 数十~数百ナノメートル程度の積層サイズを有した誘電体酸化物の薄膜材料を合成した。その際、基板種 として金属酸化物ナノシート Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> を単相被覆した Pt 電極付 Si ウェハ[(001)*ns*-CN/(111)Pt/ TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(100)Si]を使用することで結晶配向性の整列された薄膜材料を合成し、その直上に Au 上部電極を 真空蒸着することで MIMS キャパシタ素子を製造した。 Boundary phase

#### 3. 研究成果

層状構造酸化物誘電体 CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (CBTi)薄膜キャパシ タ素子における粒界構造を絶縁相 Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>(BSO)を用いて 各種条件で修飾し、その修飾条件の最適化を検討した。上 述の化学溶液堆積法により合成された薄膜キャパシタの うち 0.5~2.0 mol%の BSO を含んだ CBTi 薄膜キャパシタに おいて、200°C 以上の高温領域での誘電損失の低減と温度 依存性の少ない安定したキャパシタ特性の維持 (Fig. 2)、 ならびに室温における絶縁破壊電場の改善改善が確認さ れた。電子顕微鏡による観察結果では BSO 修飾に伴う結 晶粒構造自身の明確な変化は認められず、上記のキャパシ タ特性の相違は粒界における伝導機構が変化した結果に よると推察される。更に、CBTi 結晶粒本体への異元素(Mn) 微量添加により"粒内電気伝導"を抑制できることも確認 され、上記手法との併用により相乗的に CBTi 薄膜キャパ シタの絶縁性を改善する事が期待できる<sup>1)</sup>。

#### 4. まとめ

極微量の BSO を用いた粒界修飾条件の最適化により CBTi セラミックス薄膜キャパシタの絶縁特性の改善なら びに高温キャパシタ特性の安定化を実現することができ た。粒界修飾に基づいた特性改善のアプローチは他の材料 系においても適用可能であると判断されることから、材料 種の選定により高誘電率材料における同様の試行を実現 することも可能であると期待される。

1) Kondoh et al, J. Ceram. Soc. Jpn., in press.









高エネルギー反応場による強誘電体キャパシタ用新規材料の開発

### 研究代表者名 大阪府立大学・大学院工学研究科・齊藤丈靖

研究分担者名 大阪府立大学・大学院工学研究科・高田瑶子、中田洸樹

1. はじめに

半導体素子の微細化・高集積化とともに、磁性体、相変化材料、強誘電体などの新材料を用いた不揮発 素子の開発も急激に進んでいる。素子に応用される材料が単酸化物から複合酸化物へ、素子構造が二次元 から複雑形状な三次元へと移行し、その組成分析や構造評価の必要性が極めて重要になっている。本研究 では、レーザーアブレーション (PLD)法を用いて複合酸化物材料である強誘電体薄膜を作製し、電気特性 の評価を行う。さらに、PLD 法を用いた非貴金属導電材料のエピタキシャル成長を利用した強誘電体キャ パシタの作製と評価を行い、将来の微細化に対応可能なプロセス技術を確立する。

#### 2. 研究経過

強誘電体キャパシタの電極材料に使用される Pt、Ir、Ru などの貴金属類は高価かつ希少、難加工性であ り、また、水素に対して触媒活性が高いため、デバイス製造工程中における熱処理や還元性雰囲気の工程 において、強誘電性が著しく劣化し、信頼性向上や高集積化への障害となる。本研究において、PLD 法で 作製した貴金属代替材料である Al ドープ ZnO (AZO)はエピタキシャル成長することを確認しており、その AZO 薄膜を上部・下部電極に用いた貴金属フリー強誘電体キャパシタの作製が実現すれば、大きな残留分 極値をもつ強誘電体 PbLaZrTiOx (PLZT)薄膜の作製と、AZO 電極による強誘電体キャパシタの作製技術へ の応用が期待できると考えている。一方、PLZT 薄膜中の鉛組成は電気特性に影響を与えるが、鉛は比較的 蒸気圧が高く、製膜条件や熱処理条件によって鉛組成が変化するため、製膜後の鉛組成を正確に把握する 必要がある。そこで、RBS を用いて強誘電体薄膜の組成分析を行った。

#### 3. 研究成果

スパッタPt(111)高配向基板を下部電極に用い、Pt下部電極上の バッファ層としてPLD法を用いてAZOを作製後、化学溶液堆積 (CSD)法によりPLZT (Pb:La:Zr:Ti = 113:3:30:70)薄膜を製膜した。シ ャドウマスクを用いて、バッファ層と同様の製膜条件でPLD法に よりAZO上部電極を作製した。

Pt下部電極上の AZO 薄膜は、ZnO (101)からの回折ピークが僅かに観測できるが、ZnO (002)および(004)からの回折ピークが強く、c軸への優先配向が確認できた (Fig. 1)。また、PLZT 薄膜製膜後の XRD 結果および SEM 画像から、CSD 法で作製した PLZT 薄膜は多結晶であり、ペロブスカイト相のみから成り立つことがわかった。AZO をバッファ層と上部電極に用いた強誘電体キャパシタの分極-電圧 (P-V)ヒステリシスループを Fig. 2 に示す。残留分極値は、43.2  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> (バッファ層なし)から 36.4  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> (10 nm)、13.0  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> (120 nm)と減少し、P-V ヒステリシスループの形状も変化したが、AZO をバッファ層と上部電極に用いた強誘電体キャパシタにおいて、強誘電性を得ることが出来た。

#### 4. まとめ

RBSを用いて本研究で作製した PLZT 薄膜の組成分析を行った。 しかしながら、その元素数が多すぎるため、現時点では組成解明 に至っていない。一方、AZO バッファ層を導入した強誘電体キャ パシタを作製し、強誘電性を得ることが出来たが、バッファ層厚 の増加により残留分極値が低下するため、AZO 製膜条件の最適化 が必要である。



低温で融解する錯体水素化物混合物の水素吸蔵・放出特性に関する研究

研究代表者名 関西大学・化学生命工学部・竹下 博之

研究分担者名

関西大学大学院・理工学研究科・伊藤 洋平 関西大学・化学生命工学部・近藤 亮太 東北大学・金属材料研究所・高木 成幸 東北大学・金属材料研究所・松尾 元彰 東北大学・金属材料研究所・折茂 慎一

1. はじめに

錯体水素貯蔵材料の水素貯蔵・放出反応速度の改善のための一つの方策として、流体化(融解)により 構成イオンの移動を容易にすることが挙げられ、アミド系などで顕著な効果が得られることが分かってい る。しかしながら、(平衡温度にもよるが)どの程度低温まで反応速度の改善が可能であるか、あるいは適 用可能な系に制約があるか否か、という点については不明な点が多い。特に前者については、より低融点 であると考えられる擬二元系状態図の整備すら不十分な状況にある。以上のことから、本課題では、(1) 擬二元系状態図の作成、(2)低融点混合物による水素貯蔵・放出特性の評価、という2段階の検討により、 上記の点についての知見を得ることを目標とする。今年度は昨年度に引き続いてLiBH4-NaBH4 擬二元系 および2LiBH4+(1-x)MgH2+xAl混合物について検討を行った。前者については(1)と(2)の項目を、後者 については(2)の項目を実施した。なお、2LiBH4+(1-x)MgH2+xAl混合物については、まず MgH2 と Alの反応によりMg17Al12やMg2Al3を含むMg-Al合金を生成するが、広い組成範囲で融解温度が710 ~733 Kと低下するため、組成や水素圧力の条件によっては完全に液体になる。一方、より低融点の LiBH4の融解により、550~710 Kという温度範囲では混合物が分離する可能性も考えられる。

2. 研究経過

(1) 擬二元系状態図の作成

前年度に引き続き、LiBH4-NaBH4擬二元系について検討を行った。前年度にDSCから得られた熱流束 プロファイルに、単純な共晶系とは異なる複数のピークが認められたため、その再現実験を行うとともに、 融解・凝固のピーク面積から共晶組成の推定を行った。XRD 測定により測定後の試料の構成相と格子定数 を測定することにより、有意な部分置換の有無を検討した。

(2) 低融点混合物による水素貯蔵・放出特性の評価

LiBH<sub>4</sub>-NaBH<sub>4</sub>擬二元系については、共晶組成を推定した後、質量分析計を付設したジーベルツ装置を用い、これをTPD装置として用いることで水素放出速度を測定した。比較材として試薬LiBH<sub>4</sub>を用いた。

2LiBH<sub>4</sub>+(1-x)MgH<sub>2</sub>+xAl 混合物については、今回は再水素化特性に悪影響を及ぼす因子の明確化を 狙っている。Orimo らにより LiBH<sub>4</sub>の分解過程で出現すると報告されている Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> (S. Orimo et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**(2006) 021920) がこの混合物の再水素化を阻害する可能性を考え、x=0~0.5 の混合物を 673 K で脱水素化した試料をラマン分光測定し、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> 相の有無を調査した。

3. 研究成果

(1) 擬二元系状態図の作成

DSC 測定では、熱流束プロファイルに前年度認められた複数のピークは再現されず、単純な共晶系と推定される挙動が認められた。共晶温度は約500Kであった。測定後の試料のXRD プロファイルも、出発材のLiBH4とNaBH4以外の相の存在を示さず、格子定数も有意な変化を示さなかったことから、LiBH4-NaBH4 擬二元系は互いに固溶度をほとんど持たない共晶系であると判断した。前年度と今年度では、用いた試薬のロットが異なるため、前年度に用いた試薬に何らかの原因があると思われる。DSC 測定のピーク面積の変化から、共晶組成は32.5 mol% NaBH4付近であると判断した。

(2) 低融点混合物による水素貯蔵・放出特性の評価 ①LiBH<sub>4</sub>·NaBH<sub>4</sub>擬二元系

ほぼ共晶組成と考えられる LiBH4-32.5 mol% NaBH4 混合物と試薬 LiBH4 を共晶温度を少し超えた 520 K の温度で保持し、TPD 測定を行った。試薬は、測定開始から約 200 s 経過した後に徐々に水素を放 出し、600 s でピークを示した。一方、混合物は 100 s 経過後から水素を急速に放出し、180 s でピークを 示した。混合物は LiBH4 量が試薬の約 2/3 と少ないにもかかわらず、ピーク強度は試薬の 4 倍以上であり、 これらのことから、融解により LiBH4 の分解が著しく促進されたと考えられる。

②2LiBH<sub>4</sub>+(1-x)MgH<sub>2</sub>+xAl 混合物

Ohba らの第一原理計算によると Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>の Phonon DOS は 500、700、900、2550 cm<sup>-1</sup>付近に 出現 (N. Ohba et al., *Phys. Rev. B* 74(2006) 075110.) し、実測のラマン分光スペクトルとしては、 600、750、900、2500 cm<sup>-1</sup> (J. Purewal et al., *J. Phys. Chem. C* 112(2008) 8481-8485.)、あるいは 750、2500 cm<sup>-1</sup> (Y. Yan et al., *J. Phys. Chem. C* 115(2011) 19419-19423.) 付近のピークが報告され ている。Purewal らが報告したラマン分光スペクトルでは、相対的に 750 および 2500 cm<sup>-1</sup>のピーク 強度が高いことを考慮に入れると、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> が存在する場合には、少なくともこれら 2 つのピーク が検出されるものと予想される。

図1に2LiBH<sub>4</sub>+(1-x)MgH<sub>2</sub>+xAl 混合物の脱水素化後のラマン分光スペクトルを示す。図から分か るように、x=0.2、0.3、0.5を除けばスペクトルは試料によってかなり異なっている。いずれもAl 添 加試料である x=0.2、0.3、0.5 については、700、750、1100、1200 cm<sup>-1</sup>付近に明瞭なピークが認め られたが、2500 cm<sup>-1</sup>付近にはピークが認められず、従ってLi<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>は存在しないと考えられる。x=0、 0.1 についても、750 cm<sup>-1</sup>と 2500 cm<sup>-1</sup>に明瞭なピークは観察されないことから、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>が存在す る可能性は低いと思われる。一方、x=0.4 については、750 cm<sup>-1</sup>と 2500 cm<sup>-1</sup>にピークが認められ、 さらに 600、925 cm<sup>-1</sup>付近にも小さなピークが認められることから、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>が存在している可能 性が高いと判断される。

一部の試料にのみ Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>が存在するという結果から、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>が 2LiBH<sub>4</sub>+(1-x)MgH<sub>2</sub>+xAl 混 合物の再水素化を阻害している主要因であるとは考えにくい。ただし、Yousufuddin ら(Yousufuddin et al., *Inorganica Chimica Acta*, **362**(2009) 3155-3158.)は水和物 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>・4H<sub>2</sub>O の存在を報告し ており、今回、その場測定を行っていないことから、脱水素化時に生成した Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>がラマン分光 測定までに Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>・4H<sub>2</sub>O に変化した可能性を現時点では否定できない。Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>・4H<sub>2</sub>O のラ マンスペクトルは報告されていないため、第一原理計算により Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>・4H<sub>2</sub>O の Phonon DOS を 求め、今回得られたラマンスペクトルと比較、検討する必要がある。

一方、試料によりラマンスペクトルが大きく異なっているという事実は、脱水素化中の構成成分 (LiBH4 あるいは Mg-Al 合金)の部分融解のため、構成相の分離が起こる、という仮説が否定できない ことを示唆している。今後、この仮説について検証を進める必要がある。

4.まとめ

今年度の成果は以下のように要約 される。

(1) LiBH<sub>4</sub>-NaBH<sub>4</sub>系の擬二元系状態 図は、相互に溶解度がほとんどない共 晶系であり、共晶温度は約 500 K、共 晶組成は 32.5 mol% NaBH<sub>4</sub>付近であ ると考えられる。共晶組成の混合物 は、520 K において LiBH<sub>4</sub>と比べ著 しく速く水素を放出した。

(2) 2LiBH<sub>4</sub>+(1-x)MgH<sub>2</sub>+xAl 混合物
 の 673 K での脱水素化後の試料の
 一部にのみ Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>相が認められ

た。この相が水和して Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>・ 4H<sub>2</sub>O に変化した可能性が考えられ るが、ラマンスペクトルの試料間の



差が大きいことから、脱水素化時の構成相の部分融解による分離が再水素化に悪影響を及ぼしている 可能性が脾摘できない。

以上のように、錯体水素化物の水素化・脱水素化速度に流体化は効果的である一方、RHC(Reactive Hydride Composite)のように構成相の十分な混合が要求される系においては、部分融解による分離という問題を制御する必要性があると思われる。今後、改善に取り組みたい。

### 荷電コロイド粒子の電気泳動を用いた溶液成長結晶化モデル系の構築

研究代表者名 名古屋市立大学·大学院薬学研究科·山中 淳平

研究分担者名 名古屋市立大学・大学院薬学研究科・豊玉 彰子、 奥薗 透、大橋 良章

1. はじめに

サブミクロンサイズのコロイド粒子が液体媒体に分散した系は、粒子の空間配置に関して相転移を示す ことが知られている。剛体球粒子の分散系で粒子濃度を増加させると、濃度が約50体積%のとき、粒子が ランダムに配列した液体相から、規則正しく配列した結晶相へと相転移する。また、コロイド粒子が荷電 している場合は、粒子間の静電反発力により、より低濃度でも結晶化する。これらコロイド系の結晶 化は、原子・分子系の結晶化(融液からの結晶化)に類似しており、モデル系として検討されてきた が、結晶成長理論に基づいた研究は数少ない。本課題では、荷電コロイド粒子を直流電場により泳動 させて部分的に濃縮し、粒子濃度を増加させて結晶化する新規手法を検討する。光学顕微鏡法により コロイド粒子の運動と秩序化過程をその場・実時間観察する。本結晶化手法では、結晶相と非結晶相中 で粒子の濃度が大きく異なり、溶液からの結晶成長モデルに対応する。本申請の共同研究先である宇田 聡教授の研究室では、これまでに電場下における溶液からのタンパク質の結晶化を詳細に検討されて おり、大型単結晶試料の作成に成功されている。また、当該検討のために、直流電場印加装置を備え た光学顕微鏡を構築されているため、極めて有益な共同研究が期待される。なお本課題は24年度課 題として採択いただき、26年度も継続して検討予定である。本年度はディスカッションとセミナー実 施に加え、モデル系構築に一層有益なコロイド系の開発や装置の改良を実施した。

2. 研究経過

宇田教授研究室にて数回のディスカッション、セミナーを実施したほか、宇田教授、野澤助教に名 古屋市立大学へお越しいただき、実験装置や手法について打合わせを行った。これを受けて名古屋市 立大学で顕微鏡観察可能なポリスチレン粒子の合成とキャラクタリゼーション、結晶化相図の決定な どを行い、また顕微鏡観察セルを作製し顕微鏡観察試験に供した。一方、宇田教授とのディスカショ ンを通して、コロイド系をより意義のある結晶化モデル系とするためには、コロイド粒子間に引力が 作用する、2 相分離相図を持つ系の開発が重要であるとの結論に至った。このため、粒子間ポテンシ ャルを設計した新規コロイド系の開発に着手した。

3. 研究成果

(1) コロイド結晶化過程の顕微鏡観察を実施し、結晶化過程の一粒子像レベルでの観察に成功した ほか、結晶中に共存させた不純物粒子の排除過程の観察にも成功した。

(2)上記検討では、粒子間に電気的な反発力が作用するコロイド系を用いているが、上述のように 引力系のコロイド系を用いることで、一層有益な検討が可能となることが明らかになった。これまで に、イオン性界面活性剤の吸着の温度依存性を利用して、冷却により結晶化する荷電コロイド系(反 発系)を作製している。また、線状高分子を混合し、相分離による引力(depletion 引力)を発現さ せて引力を発現させる系を得ている。現在両者を併せて最適化検討中である。また、異方性の引力相 互作用を示す、正四面体の粒子クラスターを作製しており、これも候補系として検討予定である。

(3) 上記検討を来年度も継続し、共同研究として外部発表を予定している。本年度は、昨年度に宇田教授、野澤助教(当方は粒子の電荷数決定等で協力)が投稿された論文 Impurity partitioning during colloidal crystallization, by J. Nozawa, S. Uda, Y. Naradate, H. Koizumi, K. Fujiwara, A. Toyotama, J. Yamanaka. J. Phys. Chem. B, 117, 5289-5295 (2013) が印刷されたほか、当方でこれまで報告した関連論文をまとめた総説 Exclusion of impurity particles in charged colloidal crystals, by K. Yoshizawa, A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka. Soft Matter, 2014 in press に、不純物排除に関する宇田教授、野澤助教への謝辞を記載させて戴いた。

4. まとめ

本年度はコロイド粒子合成・実験装置改良に加え、ディスカッションの結果をもとに、新規な引力 系コロイド試料の開発を開始した。次年度も開発を継続し、結晶成長の素過程を構成単位レベルで可 視化できるモデル系の構築を鋭意検討する。

1ミクロン帯発光量子ドットの作製と構造評価

研究代表者名 和歌山大学・システム工学部・尾崎 信彦

研究分担者名 和歌山大学大学院・システム工学研究科・家山 昂

### 1. はじめに

非侵襲な医療・生体断層イメージング技術である光コヒーレンストモグラフィー(OCT)が近年注目 され、様々な臨床分野への応用が期待されている。OCT は低コヒーレンス光の干渉を利用して生体組 織の断面を観察するため、分解能の向上や観察領域の拡大に最も重要となるのが光源である。生体透 過性が高い中心波長を持ち、かつ広帯域な発光を示す光源が求められる。我々はこの要求を満たすべ く、発光材料として自己組織化 InAs 量子ドット(QD)を用いた光源開発を進めている[1]。本研究では、 QD のサイズ制御技術によって、波長1ミクロン帯の広帯域光源の開発を目指した。

#### 2. 研究経過

昨年度は、In-flush 法と呼ばれるサイズ制御技術によって InAs-QD を 1 ミクロン帯まで短波長化す ることに成功した[2]。今年度は、この手法により発光波長を制御した InAs-QD を複数層積層成長し、 発光スペクトルの広帯域化を図った。

MBE 法を用いて GaAs 基板上に InAs-QDを自己組織的に成長後、In-flush 法により高さを制御した QD を作製し た。図1に示すように、In-flush 時にキ ャップする GaAs 層の厚み ( $d_{cap}$ )を様々 に変化させて QD 高さを制御するとと もに、キャップ後に基板温度を短時間で 上昇および下降させる (In-flush) 際の 上昇温度 ( $\Delta T$ )を最適な値にすること で、発光強度が各層で均等になるように した。得られたサンプルは、図1に示す 通り、TEM サンプルとして加工し、断 面観察を行い、予定通り成長されている ことを確かめた。



 図1 In-flush 法により発光波長制御された QD3 層を 積層したサンプルの断面模式図と TEM 像

#### 3. 研究成果

得られたサンプルからの室温での PL 測定結果 を図2に示す。中心波長が約1.09µm であり、発 光帯域は92nm であった。この中心波長は、生体 内のヘモグロビンや水による吸収が最小となる 波長帯であり、より深い浸透長を得られると考え られる。また、広帯域かつ単峰的な発光スペクト ルを示していることから、OCT 光源として用い た場合に、高分解能かつ低ノイズな画像取得が期 待できる。発光スペクトルをフーリエ変換して得 られるコヒーレンス関数から見込まれる分解能 は約5.7µm で、従来の OCT を超える性能が期待 できるものとなった。また、コヒーレンス関数に サイドローブはほぼ見られなかったため、OCT 画像の低ノイズ化も期待できる[3]。



### 4.まとめ

生体・医療 OCT の高性能化に寄与する光源開発を目指し、発光波長 1µm 帯かつ広帯域発光を示す InAs-QD 作製を行った。In-flush 法により 1µm 帯への発光波長制御を行った QD を積層したサンプル を作製し、TEM による構造評価および PL 測定による光学評価を行った。その結果、中心波長 1.09µm、 帯域 92nm の広帯域なスペクトルを実現した。OCT 光源として用いた場合に光軸方向分解能約 5.7µm が期待でき、高分解能かつ高到達深度 OCT 光源としての有用性が示された。

### 参考文献

[1] Nobuhiko Ozaki, Koichi Takeuchi, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Hisaya Oda, Kiyoshi Asakawa, and Richard A. Hogg, Appl. Phys. Lett. **103**, 051121 (2013).

[2] Yuji Hino, Nobuhiko Ozaki, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, J. Crystal Growth **378**, 501 (2013).

[3] Nobuhiko Ozaki, Yuji Hino, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, and Yoshimasa Sugimoto, Phys. Status Solidi C **10**, 1361 (2013).

Sb ドープした SiGe 混晶中転位欠陥の運動に関する研究

研究代表者名

#### 岡山大学・自然科学研究科・山 下 善 文

#### 研究分担者名

### 岡山大学・自然科学研究科・伏 見 竜 也

1. はじめに

半導体中の転位の運動は、結晶の電気的性質の影響を受けることが古くより知られている。シリコンゲルマニウム SiGe 混晶薄膜中の貫通転位の運動に対しても、アンチモン Sb をドープして結晶を n 型にすると、転位運動が増大することを筆者らが見出したが、その効果の大きさは、バルク結晶から予想されるものより著しく大きく、これまでに提案されている運動促進機構では説明できない。一方、バルク半導体結晶中の転位は一般的には拡張していることが知られているが、低温変形した試料中では拡張していないことが知られている。このことが膜中の転位運動に対する Sb ドープの効果に関係している可能性が考えられる。そこで本共同研究では、透過電子顕微鏡観察により SiGe 膜貫通転位の転位芯の拡張状態を明らかにするとともに、さらに種々の Sb ドープ SiGe 膜中の転位速度を調べることにより、この効果の機構解明を目指した。

### 2. 研究経過

Si 基板上に作製した,Sb ドープおよびドープなしの SiGe 膜中の転位速度を岡山大学にて測定し,その 結果に基づき,転位速度測定温度領域である 450℃程度の低温で転位を運動させた試料,および,700℃程 度の高温で転位を運動させた試料を作製し,金研米永研究室にて貫通転位の観察を行った。そのうち,一 部の実験については,2014年1月に岡山大学より山下および伏見が金研に出張して,大野准教授の指導の もと共同で観察を行った。また,Ge 濃度や膜厚の異なる種々のSb ドープSiGe 膜試料について転位速度 測定を行い,試料によるSb ドープの効果の違いを調べた。なお,2013年11月には,これらの研究の途 中経過を金研ワークショップ「格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発」にて報告するとともに, 研究進捗状況と試料準備条件等の打ち合わせを行った。

3. 研究成果

700℃程度の高温で運動させた SiGe 膜中の転位の転位芯は、これまでに知られている通り、拡張してい ることが分かったが、450℃程度の低温で運動させた転位は拡張していないことが電子顕微鏡観察の結果明 らかとなった。しかしながら、拡張の有無は、Sb ドープの有無とは無関係であることも判明し、これが転 位速度増大に関係しているという可能性は小さくなった。この電顕観察実験の過程において、貫通転位の バーガースベクトル解析を行ったところ、ドープなしの試料中では貫通転位の 60° 成分がほとんど見られ ないのに対して、Sb ドープ膜中では、らせん成分も多いことが分かってきた。これは、Sb ドープによる 転位運動増速効果が転位のキャラクターにより異なることを意味している可能性がある。一方、種々の SiGe 膜中の転位速度を測定し、試料の違いを考慮してアレニウスプロットしたところ、活性化エネルギー の減少量はほぼフェルミレベルの高い順になっていることが明らかとなった。これらの結果を、2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会結晶工学分科結晶評価・不純物・結晶欠陥セッションにて報告した (19p-F9-16)。

#### 4. まとめ

今年度の共同研究においては、Sbドープによる SiGe 膜中転位運動増速効果についてその機構解明まで は至らなかったが、転位のキャラクターによる違いがありそうなことや、フェルミレベル効果をもう一度 見直してみる必要があることなど、効果の機構を解明する糸口が見つかった。今後、さらに電顕を用いた 顕微的実験を進めるとともに、SiGe 膜の組成・膜厚および Sb 濃度のさらに系統的な違いによって転位速 度がうける影響を明らかにし、効果の詳細な特徴と増速機構を明らかにしてゆく予定である。

### 機能性酸化物単結晶中の転位、析出物等の欠陥評価・解析

研究代表者名 信州大学工学部 太子敏則 荒浜智貴

# 研究分担者名

### 米永一郎

### 1. はじめに

本研究では、サファイアやニオブ酸リチウムなどの機能性酸化物単結晶、シリコンやゲルマニウムなどの半導体単結晶中の結晶欠陥、不純物などの評価・解析を行った。その中で本報告では、次世代向け高速 電子デバイス材料として、また高効率 III-V 族太陽電池の下地基板もしくはボトムセル[1]として注目され ているゲルマニウム(Ge)単結晶について言及する。ガリウム(Ga)を添加し垂直ブリッジマン(VB) 法と引き上げ(CZ)法で単結晶を育成し、結晶中のGa濃度分布からVB、CZ法におけるGaの偏析係数 について評価、検討した。

### 2. 研究経過

信州大学の VB/CZ 結晶育成装置を用いて、[111]方位の Ge 単結晶を VB 法および CZ 法で成長速度 5mm/h で育成した。このときるつぼに約 150g の Ge 原料とともに原料とともに Ga を添加し、報告されている Ga の平衡偏析係数  $k_0=0.087[2]$ を考慮し、結晶トップ位置(固化率  $g\sim0$ )での Ga 濃度は 1×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> となるよう にした。結晶回転条件は極力 VB 法、CZ 法で同じになるようにした。得られた結晶を厚さ 1.5mm に切断 し、結晶のキャリア濃度(Ga 濃度とみなす)は東北大金研のホール効果測定により評価した。

### 3. 研究成果

図1に、VB法および CZ 法で育成した Ge 単結晶中の Ga 濃度の固化率依存性を示す。ともに、固化率gの増加 に伴って Ga 濃度 ( $C_{s}(g)$ )が増加している。その傾向は g<0.7 ではほぼ一致した。得られた結果を、ノーマルフ リージングの式  $C_{s}(g)=kC_{0}(1-g)^{k-1}$  [3]でフィッティング し、実効偏析係数 k を算出した。ここで、 $C_{0}$ は融液中の 初期 Ga 濃度である。この結果、VB 法で育成した結晶に おける k は 0.107 となった。この値は、CZ 結晶で得られ た結果ともほとんど一致している。また、BPS 理論[4]か ら v と  $k_{0}$ を用いて計算される実効偏析係数は 0.102 とな り、非常に近い値となった。このことから、VB 法と CZ 法は異なる結晶成長方法であるが、成長条件を近づける と、類似な偏析現象をとりうることが示唆された。詳細 は現在検討中である。

### 4. まとめ

本共同研究にて様々な結晶の評価を行った中で、本報 告ではGa添加Ge単結晶育成における偏析現象について 示した。異なる成長方法にもかかわらず、非常に近い実 効偏析係数が得られた。これらの結果をもとに、さらに 実験、解析を進め、バルク単結晶成長における不純物偏 析の理解を深める。

### 参考文献

[1] W.Guter et al., Appl. Phys. Lett.94 (2009) 223504.

- [2] F. A. Trumbore, Bell. Syst. Tech. J. 41 (1960) 205.
- [3] W.G. Pfann, Trans. AIME 194 (1952) 747.
- [4] J. A. Burton et al., J. Chem. Phys. 21(1958) 1987.



図 1 VB 法および CZ 法で育成した Ga 添加 Ge 単結晶中の Ga 濃度の 固化率依存性

新規作製法によるシンチレータ単結晶の育成と結晶評価

研究代表者名

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・綿 打 敏 司

研究分担者名

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・田 中 功 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・長 尾 雅 則 山梨大学・大学院医学工学総合教育部・小 野 智

1. はじめに

空港の保安検査場や医療現場やなどでは内部を非接触に調べる撮像装置が用いられている。その性能 と価格は、各撮像装置に用いられるシンチレータ単結晶の結晶性とその製造コストに大きく依存してい る。そのため、良質かつ安価なシンチレータ単結晶を製造することが極めて重要である。これまで多く のシンチレータ単結晶は、単結晶の大口径化による低コスト化が容易な引き上げ法で生産されてきた。 本研究で扱った Pr 添加 Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(以下 Pr:LuAG)もその一つである。この結晶がシンチレータとして機 能するには、PrをLuサイトに均一に固熔させる必要がある。しかし、Prの偏析係数は 0.06 と1比べ て著しく小さい。そのため、引き上げ法でこの結晶を育成すると、著しい Pr の偏析が生じる。 実際の量 産プロセスでは、育成結晶の中で Pr の濃度が許容範囲内となるように固化率を大きく制限している。つ まり、加熱溶融する坩堝中の原料のわずかしか結晶として生産していないため、結晶育成過程における 歩留まりが非常に悪い。これが撮像装置全体の性能と価格に大きな影響を及ぼしている。代表者が従事 してきた浮遊帯溶融法は偏析制御が原理的に可能で育成方向に均一組成の長尺結晶を育成できる方法で ある。しかし、これまでは、単結晶の大口径化が難しいため、シンチレータ単結晶の製造には用いられ てこなかった。最近、代表者は、加熱方法の工夫によって浮遊帯溶融法でも育成結晶を大口径化できる ことをルチルやシリコンの単結晶育成で示してきた。24年度、この大口径化技術を Pr:LuAG 単結晶に -適用し、Pr の偏析のない Pr:LuAG 単結晶の大口径化と長尺化の両立による低コスト化を目指した。24 年度のハロゲンランプを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いた実験では、育成結晶の結晶性は、μ 引き下げ法で育成した結晶の結晶性よりも良いことはもちろん、引き上げ法で育成した結晶の結晶性と 同等以上であった。しかし、Pr:LuAG の融点が 2080℃程度と非常に高いことと育成結晶が比較的透明 であることに起因して、結晶育成可能な結晶径はせいぜい 6 mm 程度に過ぎないことに加えて、原料棒 の最初の溶融に必要とされるランプ出力は85%にも達し、結晶育成の進行とともに溶融帯の保持に必要 なランプ出力は一層増大した。育成長が15mm程度になるとランプ出力を最大としても溶融が困難とな り、育成結晶を長尺化することが困難であった。このことを踏まえ、25年度では、新たに利用可能とな った高融点物質の単結晶育成に適したキセノンランプを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いて Pr:LuAG 単結晶の大口径化と長尺化を目指した。

2. 研究経過

高純度の Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、*a*·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末試薬(>99.99%)を出発原料として用いて、Pr:LuAG の多結 晶原料粉末と状態図に基づき共晶組成の溶媒粉末を調製した。Pr 仕込み量が原料粉末では 1at%、溶媒 粉末では 10at%となるように秤量し、エタノールを用いた湿式混合を行った。乾燥後、空気中で 1300℃、 12 時間と 1450℃、12 時間の焼成を 2 回行った。原料粉末については、焼成後、XRD を用いて炭層試料 となっているかを調べた。焼成後の原料粉末と溶媒粉末は粉砕後、ラバープレス法により、棒状に整形 した。このとき、棒の一端が 1.5 g の溶媒となるように工夫した。作製した原料棒は、空気中で 1500℃、 12 時間の焼結を行って、結晶育成の原料棒とした。結晶育成には、1 灯あたりの最大出力が 3 kW の キセノンランプを加熱光源とした四楕円鏡型赤外線集中加熱炉を用いた。育成速度は 1.0 mm/h、育 成雰囲気はアルゴン水素(Ar:H<sub>2</sub>=96%:4%)で行った。結晶育成においては、回転楕円鏡の傾斜角度を 15°まで 5°ステップで変化させ、溶融帯形成に必要なランプ出力の依存性、溶融帯の安定性の変化を 調べた。育成結晶の中で気泡やクラックのない部分は、切断後、両面研磨し、シンチレーション特 性等の光学特性の評価と XRD による結晶性の評価を行った。

3. 研究成果

図1に回転楕円鏡の傾斜角度を0~15°の範囲で系統的に変化させた条件で育成した Pr:LuAG 結晶の 写真を示した。キセノンランプを加熱光源とした装置を用いて傾斜角度0°の育成では、わずか、30%程 度のランプ出力でも原料を溶融することができた。結晶育成の進行とともに溶融帯の保持に必要となる

ランプ出力は増大する点はハロゲンランプを加熱光源として 用いた 24 年度の実験と同様であった。しかし、25 年度の場 合、ランプ出力に余裕があることから、比較的大口径の原料 を溶融し、比較的長時間にわたって溶融帯を保持できたこと から、直径 15mm 程度で長さ 25mm 程度の比較的大型の結晶 を育成することができた。回転楕円鏡の傾斜効果については、 育成中の溶融帯の安定性にも系統的な効果が見られた。原料 の溶融や溶融帯の安定保持に必要なランプ出力は、傾斜角度 が大きいほど大きくなり、これまでルチル単結晶の育成で見 られていた傾斜効果と類似していることがわかった。また、 溶融帯として形成する融液は垂れにくくなるような傾向示し た。しかし、原料棒と育成結晶が接触しやすくなり、その接 触により育成結晶中にクラックが入りやすい傾向があること がわかった。クラックについては、Fig. 1(c), (d)に示した写真 からもその傾向を確認することができた。結晶育成時の溶融 帯の安定性と育成結晶のクラックの量から判断すると傾斜角 度 5°が最適と判断された。育成結晶に着目すると図1から わかるように育成時の傾斜角度によって育成結晶の色に変化 が見られた。Fig. 1(a)に示した傾斜角度が 0°の場合、育成結 晶の色は淡緑色で透明に近く、24年度取り組んだハロゲンラ ンプを加熱光源とした装置で育成した Pr:LuAG 結晶や引き 上げ法で量産されている Pr:LuAG 結晶に近かった。しかし、 Fig. 1 (b), (c), (d)に示した傾斜角度が 5°以上の場合、結晶の 色は淡褐色透明になった。この色の変化の直接の要因につい ては現時点では不明であるが、賦活剤として添加した Pr の価 数変化に起因しており、育成界面での温度勾配の違いによっ て引き起こされていると考えられる。

先に溶融帯の安定性の観点から最適と述べた 5°の条件で 育成した結晶でも Fig. 1 (b)に示したように育成結晶中には いくつかのクラックが確認できる。その多くは、結晶育成中 の溶融帯観察中には確認されなかったもので、結晶育成後得

冷却過程で生じていることがわかった。結晶育成終了後に時 AGA 間の与具(a)0,(b)3,(b)10,(d)13 間をかけ、切り離しを行うだけでなく、ランプ停止までの冷却速度を低減することでその発生を抑制で きることもわかった。加熱光源がキセノンランプの場合、ハロゲンランプと異なり、出力を徐々に低下 させ0とすることが困難である。点灯可能な最低出力まで徐々に出力を低下させることができるが、出 力を0とするには、最低出力から遮断しなければならず、育成結晶にとっては急冷となることはさけら れない。しかし、育成結晶の集中加熱中心から遠ざかるように継続的に移動させることで形成されるク ラックを大幅に低減できることがわかった。一層の低減には、育成後の冷却過程に工夫が必要であるこ とがわかった。

育成結晶の気泡やクラックの無い部分を終端 部分から切り出し、両面を鏡面研磨した後、透 過率測定をはじめとした光学特性を測定した結 果、24 年度の結晶と同じく、Pr の固溶にともな う吸収や発光が確認された。育成結晶の結晶性 を評価するためにロッキングカーブを測定した ところ、図 2 に示したように育成した結晶の半 値幅は 46.8 arcsec であり、引き上げ法で育成し た Nd:LuAG 結晶の報告値 58 arcsec と同等であ り、 $\mu$ -PD 法で育成した Nd:LuAG 単結晶の報告 値 194 arcsec より小さく、結晶性については、 キセノンを光源として育成した Pr:LuAG は十分 良好であることがわかった。





Fig. 1 様々な傾斜角度で育成したPr:Lu AG結晶の写真(a)0°, (b)5°, (c)10°, (d)15°



4.まとめ

キセノンを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いた浮遊帯溶融法は良質な Pr:LuAG 結晶の製造コ ストの低減に寄与する有望な単結晶育成法であることがわかった。

フッ化物結晶を使ったデバイス応用の研究

研究代表者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・猿倉信彦

研究分担者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・山ノ井航平 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・瀬戸慧大 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・南 佑輝 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・南 佑輝

1. はじめに

微細構造加工など、真空紫外領域におけるレーザーやアプリケーションに対する需要が高まってい る。一方、真空紫外領域の材料には現在、確立した物がない。フッ化物結晶は真空中や大気中で安定 であり、取り扱いが容易な上に、真空紫外領域の光を発する物が多い。マイクロPD法によりこれら のフッ化物結晶を製作し、その光学特性調査を行い、真空紫外デバイスへの応用を目指す。希土類イ オンをドープしたフッ化物結晶はすでに数多く報告されており、放射線計測のためのシンチレータな どに応用されている。また、Nd をドープした物では真空紫外域でのレーザー発振の報告もあり、新 たな光源として期待されている。さらに近年ではバンドギャップ計算により、直接遷移発光を持つフ ッ化物結晶の可能性が示唆されている。真空紫外域で直接遷移発光が観測されれば、これまでの GaN 系発光ダイオードよりも短波長域での発光ダイオード開発の可能性が拓ける。

2. 研究経過

マイクロ PD 法によって作成された Nd: LuLiF 結晶、Nd: LaF 結晶を TiS レーザーの3次高調波、 フッ素レーザーを用いて励起し、2光子吸収による発光の時間と波長に分解しての計測を、クライオスタ ットを使用し、低温での発光特性評価を行った。

3. 研究成果

本年度は引き続き、Nd:LuLiF 結晶、Nd:LaF 結晶等の希土類ドープフッ化物結晶からの発光の 観測を行った。特に本年度の新たに実施したテーマとしてはクライオスタットを導入し、低温での測 定である。低温での計測では発光の時間プロファイルが大きく変化し、この変化の原因について議論

を行ったところ、これは特徴的なバンド構造に 由来する可能性があることが示唆され、Nd 系 フッ化物がレーザー媒質として理想的な3準位 系のバンド構造をとりうることを示すことがで きた。また励起強度依存性評価もあわせて行っ た。レーザー条件によっては強い非線形性を示 す領域があり、強い発光を得やすいということ もわかった。

これらの成果については学会等において一部 報告を行い、データをまとめたものについては 論文を準備中である。

#### 4.まとめ

本年度は、レーザー発振材料の候補である、種々 の希土類ドープ結晶の発光計測の結果をまとめ上 げ、学会発表・論文準備を行った。

今後の追実験次第では、真空紫外デバイス開発、 フッ化物結晶育成の分野における大きなインパク トを与える結果となる。



図:4.8Kと298Kにおける発光中心 172 nm の時 間発展の比較

シリコン結晶中結晶粒界におけるキャリア物性の総合的理解

研究代表者名 宮崎大学・工学教育研究部・福山敦彦

### 研究分担者名 宮崎大学・工学教育研究部・碇哲雄、境健太郎 東北大学・金属材料研究所・沓掛健太朗

#### 1. はじめに

世界の太陽電池開発競争は結晶シリコン系太陽電池が中心で、特に、導入コストを抑えることが出来る 事から約50%が多結晶シリコンである。メガソーラーを始め今後太陽電池導入量が爆発的に増加すると予 測されており、それに伴い結晶粒界を多く含む多結晶シリコン基板の高品質化が強く求められている。一 方で、シリコン結晶の長い研究の歴史の中でも、結晶粒界のキャリア物性は、いまだに未解明のまま残さ れているテーマの一つである。その理由は、結晶粒界という面状の欠陥を、構造を制御しつつ高密度で含 む結晶が得られなかったためであり、さらには欠陥が形成する電子状態を介した電子遷移過程を高感度で 検出する方法がなかったためである。本共同研究によって結晶粒界におけるキャリア物性が明らかとなれ ば、これらの問題解決に向けての道が示され、産業界へ大きなインパクトを与える。

本研究では、東北大学金属材料研究所が所有する粒界制御成長法による任意の構造をもつ結晶粒界の作 製技術と、宮崎大学が所有する圧電素子光熱変換分光(PPT)法によるキャリア非発光再結合過程の高検 出感度評価技術をはじめとしたさまざまなキャリア物性評価手法とを融合することで、シリコン結晶中の 結晶粒界のキャリア物性を総合的に明らかにすることを目的として共同研究を実施した。

#### 2. 研究経過

シリコン結晶の成長は東北大学金属材料研究所にて行った。粒界制御成長法は任意の結晶粒界を形成可 能な方法であり、これまでに同方法を用いて様々な方位の結晶粒界を作製することで、結晶成長過程にお ける結晶粒界からの転位発生メカニズムを報告している[1]。今回作製した結晶粒界は、シリコン結晶で最 安定の{100}配向の{310} Σ5 粒界を優先した。ここで、本粒界制御成長法の特徴を生かし、PPT 法にて効 率的に評価するため、粒界面は平坦かつ切り出しやすい配置とした。また、作成の観点から昨年度はサン プル厚みを 1.5mm としたが、サンプル内の熱弾性波を検出する PPT 法の特徴を考慮して約半分の厚さの サンプルを用意した。ただし、バルク形状のサンプルから直接削り出す手法であるため薄膜化の限界があ る。そのため、次節で説明するような、Σ粒界位置を斜めになるように導入したサンプルを用意した。

結晶粒界を介したキャリア物性評価は宮崎大学にて行った。キャリアの発光再結合過程をフォトルミネ ッセンス(PL)法で、非発光再結合過程を PPT 法で検出し、それぞれのスペクトル測定から粒界起因の 欠陥準位検出を試みた。また、再結合しなかった光励起キャリアの表面蓄積によるポテンシャル変化を表 面光起電力(SPV)法[2]も適用した。これらの測定は全て非破壊的手法であるため、同一サンプルに対し て3つの評価測定を実施した。更に今年度は、非破壊手法ではあるが半導体材料中の欠陥準位検出手法と して一般的に用いられる過渡容量(DLTS)測定装置を東北大学金属材料研究所内に設置し、Si 結晶中の ∑5粒界が形成する準位の検出を試みた。

### 3. 研究成果

本研究で用意したサンプルでは、Σ5 粒界がサンプルを斜めに横断するように形成されている。つまり 上部ではサンプル表面近傍にΣ粒界が位置するが、サンプル下部では裏面に近い位置にΣ粒界が位置する。 これは発生した光励起キャリアの非発光再結合による熱伝搬が、Σ粒界によって大きく遮蔽するためΣ粒 界起因欠陥準位を介した PPT 信号が得られなかったという昨年度の成果を受けてのサンプル準備であっ た。測定位置の変化は、クライオスタット下部にある Z 軸ステージを 2mm 間隔で変化させながら実験を 行った。なお、検出器は透明トランスジューサを用い、検出光照射面の前面に設置して PPT 信号を検出し た。

参照となるシリコン標準サンプル(Σ粒界無し)の PPT スペクトルはシリコンのバンドギャップ (Eg=1.12eV) 近傍から信号の立ち上がりを示し、照射検出光のフォトンエネルギー増加にともない緩や かに増加した。また、測定位置をサンプル上部から下部へ移動させるに従って、全体のスペクトル強度が 上昇した。結晶の均一性を考慮すれば、これは物性に起因する変化ではなく装置に起因する変化である。 つまり今回は回転式のZ軸ステージによってサンプル測定位置を変化させているが、移動中の焦点距離が 若干変化するために照射される光量が増加したのではないかと判断した。より詳細な議論が必要であるが、 今回はこの強度変化はバックグランド信号の変化として、その影響を削除して議論を行った。

Σ5 粒界を導入したサンプルの大まかな形状は、上記のシリコン標準サンプルのスペクトル形状とよく 類似しており、位置依存性も同様な増加を示した。シリコン標準サンプルの信号をバックグランドとして 差し引いたスペクトルを算出し、議論を行った。その結果、Σ5 粒界が検出器に近い領域では約 1.2eV に PPT 信号ピークを観測した。サンプル下部の、Σ5 粒界が存在しない領域での PPT スペクトルにはピーク は観測されなかったことから、Σ5 粒界起因信号である可能性が高い。

今回のサンプルに対しても低温 4K における PL 測定を実施した。母体結晶であるシリコンのものとほぼ 一致する発光スペクトルに加えて、シリコンのバンドギャップ以下に新しい発光ピークが観測された。本 研究で得られた発光ピークがΣ5 粒界起因の欠陥準位に対応する可能性があるが、信号強度が小さく高温 では検出されないことから、現段階では詳しい解析が行えていない。

非破壊手法である DLTS による Σ5 粒界起因欠陥準位については現時点で検出できていない。この手法 ではショットキー電極を形成する必要があり、電極形成時の熱処理等によって形成された欠陥準位が消失 する可能性も否定できず、再度測定を実施する予定である。

4.まとめ

今年度の共同研究の結果から、粒界制御成長法によって特定の結晶粒界をサンプル内の特定の位置に形成することができること、キャリア再結合過程を測定する PPT 法と PL 法が、結晶粒界起因の欠陥準位検出に有効であること、を示すことができた。室温 PPT スペクトルに観測された 1.2eV の PPT ピークや 4K PL スペクトルに観測されたシリコンのバンドギャップ以下の新しい発光ピークが、今回導入した Σ5 粒界起因による可能性が高いことを示した。

理論計算から $\Sigma$ 5 粒界が形成する電子準位は、シリコン伝導帯の上か価電子帯の下に存在すると予測されている。つまり電気的には不活性な粒界である。ただし今回サンプルの $\Sigma$ 5 粒界は完全な $\Sigma$ 5 ではなく、若干ずれた $\Sigma$ 5 粒界であり、これが浅い準位を形成することが期待されている。本年度成果はこの電子準位を検出した可能性も高く、より詳細な測定が必要である。

今後は上記の信号が妥当なものかどうかを、追加サンプルの準備や詳細測定(分解能を上げて位置依存 性をより詳細に取得、温度変化によってその活性化エネルギーを算出)を実施することで、粒界性格(Σ 値)および粒界転位密度と、バンドギャップ中に形成される欠陥準位のエネルギーと状態密度の関係性を 統計的に明らかにする予定である。

参考文献

[1] I. Takahashi, N. Usami, <u>K. Kutsukake</u>, et al., J. Cryst. Growth 312 (2010) 897-901.

[2] A. Fukuyama, T. Ikari et al., J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 2206-2208.

浮遊キャスト成長法による高品質 Si 多結晶インゴットの結晶成長技術の開発

研究代表者

名古屋大学大学院・工学研究科・宇佐美徳隆

#### 研究分担者名

### 名古屋大学大学院・工学研究科・高橋 勲、平松 巧也

1. はじめに

現在主流の多結晶 Si 太陽電池の高効率化に対して、材料である Si 多結晶インゴット中の結晶粒界・転位・不純物といった結晶欠陥を低減させることが必要である。結晶欠陥の中でも転位は太陽電池特性に特に悪影響を与え、その密度低減が望まれる。我々のグループでは、結晶方位や粒界性格といった多結晶組織を制御し、転位発生を抑制するアプローチを実施している。また、浮遊キャスト成長法という独自の結晶成長技術を用い、デンドライト結晶という樹枝状の組織を利用して多結晶組織制御を検討中である。

本研究では、デンドライト同士が接触する際にできる粒界を、デンドライトの主鎖がなす接触角として 定義し、粒界近傍に発生する転位密度との関係を調べた。そしてその結果から、具体的なデンドライト組 織を明示し成長のための温度条件を計算により明らかにした。

2. 研究経過

転位発生を抑制するデンドライト組織を明らかにするため、デンドライトの接触角と粒界近傍の転位密度を測定した。デンドライトの接触角はインゴット上面の凹凸より観察することができる。また、転位密度測定は、フッ酸と硝酸の混合液での表面ダメージ層の除去および Sopori 溶液によるエッチングを行った後、光学顕微鏡の観察により計測した。また、欠陥分布を測定するために米永研究室所有の micro photoluminescence(µ-PL)イメージ装置を利用した。通常の PL イメージ装置は、レーザー光などで Si 基板全体に光を照射し、基板からの発光を CCD カメラにより撮影する。一方µ-PL 装置では Si 基板と CCD カメラの間に対物レンズを挿入することでミクロンオーダーの欠陥密度分布が撮影できる。µ-PL 測定の前処理として、Si 基板をキンヒドロンメタノール溶液でパッシベーションした。

目的のデンドライト組織への成長のため、炉内全体の熱輸送を3次元熱流体解析ソフト PHOENICS に より計算した。計算では、結晶成長直前のヒーター温度を境界条件とし、炉の対称性を考え2次元モデル にて計算を実施した。

3. 研究成果

図1に、デンドライトの接触角と転位密度との関係を示す。デンドライトの接触角が小さいほど、 転位密度が低下している。この結果より、デンドライトを平行に成長させることで、粒界近傍の転位 発生を抑制できることが示される。デンドライトを平行に成長させるためには、融液上面において片 側のみ温度を低下させた非対称な温度分布が必要である。一方、浮遊キャスト成長法の実現に関して は、融液内部が下に凸の対称な温度分布が必要である。この温度分布を実現するため、炉内の熱輸送 計算を行った。その結果を図2に示す。図では、ヒーターとSi融液との間に熱伝導係数の小さいカ ーボン製の断熱材を設置した結果である。融液上部のみ非対称の温度分布であり、融液中心部へ下が るにつれ対称的な温度分布となる。したがって、炉内に断熱材を設置するという安価かつ簡便な手法 により目的の温度分布が実現できることを示した。



図3にµ-PLイメージ像を示す。(a)はアズスライス ウエハを(b)は700℃35分で熱処理したウエハのう ち、粒界近傍と粒内の2箇所で撮影した図である。 この図より、粒界近傍では転位と考えられる欠陥が 熱処理により増殖している様子が明らかとなった。 また、結晶粒内においても析出物と思われる欠陥が 熱処理により新たに発生していることがわかる。通 常のPLイメージ測定は欠陥の種類を判別すること は困難であり、米永研所有のµ-PL 装置を利用するこ とで結晶評価の大きな手助けとなった。



図 3:µ-PL イメージ像(a)熱処理前、(b)熱処 理後

### 4. まとめ

本研究は、高品質なインゴット作製に向け、デンドライト組織制御による転位発生抑制手法を検討した。 その結果、デンドライト同士を平行に成長させることで、粒界近傍に発生する転位を抑制できることを実 験により示し、具体的な成長条件の指針を計算により明らかにした。また、米永研究室と共同で研究する ことにより結晶評価をより詳細に実施することができた。本研究の結果は、多結晶 Si 太陽電池の高効率化 に寄与し、太陽電池の拡大につながる実用性の高いものである。

単結晶表面におけるステップ自由エネルギーと線張力

研究代表者名 信州大学·工学部·鈴 木 孝 臣

### 研究分担者名 信州大学大学院・理工学系研究科・吉 田 美 佳

#### 1. はじめに

昨年度に引き続き当研究者らはコロイド界面化学分野での表面自由エネルギー密度測定の手法を結晶表 面に応用し、結晶モルフォロジーとの関係について議論してきた。コロイド界面化学分野において固体の 表面自由エネルギー密度を液体接触角から求めることは広く行われている。特に、有機物ポリマーの表面 自由エネルギー密度に関しては古くから研究が行われ、接着、表面濡れ性の議論がされている。しかし、 結晶成長分野において実験的にこの表面自由エネルギー密度を求めることは困難であると考えられ、その 試みはほとんど行われてこなかった。その理由として、結晶における表面自由エネルギー密度の再現性の 悪さがあげられる。当研究者は結晶の表面自由エネルギー密度が広い分布を示す原因が液体接触角の測定 誤差ではなく、結晶表面の不均一性によるものであると考えステップとの関係について考察を行った。

#### 2. 研究経過

研究手法はこれまでと同様である。水、フォルムアミド等の液滴を結晶面上に滴下し、デジタルカメラ で撮影することで液滴と結晶面との接触角を測定した。液滴の接触角から、Fowkes 近似および Wu の調 和平均式より、表面自由エネルギー密度を算出した。また結晶中心から結晶面までの距離を測定し結晶面 の成長距離とした。研究の対象としてアパタイト、ルビー、方解石を用いた。表面自由エネルギー密度と 結晶面の成長距離を比較した結果、ルビー単結晶では負のステップ自由エネルギー密度の存在を示唆する 関係が得られた。結晶成長関連の教科書にも記述があるが負のステップ自由エネルギー密度の存在は不可 能なことではない。そこで様々な結晶でステップ自由エネルギー密度の評価を行ったが未だはっきりした 結論は出ていない。ステップ自由エネルギー密度を評価する上で一番の問題点がステップ長の測定である。 そのステップ長を測定するために微分干渉顕微鏡を用いた。また結晶面でのステップ長をコントロールす る目的で方解石を劈開し、その劈開面を再成長させて表面自由エネルギー密度の変化を観測した。

#### 3. 研究成果

光学顕微鏡観察によるルビー単結晶表面の観察ではマクロスコピックなステップ長を評価した。マクロ スコピックなステップ長と表面自由エネルギー密度と比較し、ほぼ一次の関係であることを確認した。光 学顕微鏡で識別できる表面の凹凸はµmレベルであり、原子・分子サイズのミクロスコピックなステップ と比べると数千倍のサイズであるが、マクロスなステップ長がミクロなステップ長を反映するものと見な し、微分干渉顕微鏡でのステップ測定が有意義なものであると考えた。ルビーでの表面自由エネルギー密 度の分布を統計的に処理し、その分布が正規分布であることを確認した。すなわち理想的な平面であるテ ラス面に加えてステップが存在し、その分布が正規分布であることから実測の表面自由エネルギー密度の 分布からステップの影響を差し引いて理想的なテラス面の自由エネルギー密度を見積もることができた。 さらに方解石の劈開面とその再成長面とを比較し、再成長によって表面自由エネルギー密度が減少するこ とを確認した。

#### 4.まとめ

最終的にはステップ自由エネルギー密度と線張力との関係を議論するのが目的であった。残念ながらス テップ長を実測することができない時点で定量的に線張力との関係を議論することは困難であった。しか しステップの影響を差し引いた理想的な平面としての結晶面の表面自由エネルギー密度の評価をすること ができた。結晶面の正長距離と表面自由エネルギー密度とが比例するという Wulff の関係は平衡形の結晶 でなければ成り立たないとされてきたが、当研究者らは予てより非平衡の結晶においても Wulff の関係が 成り立つことを主張してきた。今後は理想的な平面の表面自由エネルギー密度を評価し、さらに決勝成長 速度との関係について研究を行う予定である。

グラフェン金属ヘテロ界面の局所電子状態の解明

研究代表者名

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・斉木幸一朗

研究分担者名

### 東京大学・大学院新領域創成科学研究科・小幡誠司 弘前大学・大学院理工学研究科・藤川安仁

1. はじめに

本研究課題では、グラフェンと金属との格子定数の違いによって生じるモアレ構造の局所的な電子状態の解明を目指して、実験を行った.金属基板上のグラフェンのモアレ構造はグラフェンの電子状態の nm オーダーでの変調という観点からのみでなく、近年では酸素曝露による変調の増大による 300 T におよぶ 擬似的な磁場が印加されているのに相当するランダウ準位が出現することからも非常に大きな注目を集めている.[1]

我々は以前から Pt (111)基板上において様々な周期のモアレパターンが生成することを見出しており[2], 酸素曝露によってモアレ構造の振幅が変化することも確認している.しかし,このモアレ構造の周期によ る電子状態密度 (DOS)や酸素曝露による変化の様子の差異は未解明であった.そこで本研究課題において は、金属材料研究所の所有する走査トンネル顕微鏡をもちいて STM/STS 測定を行い、グラフェン/Pt (111) においてそれらの差異を明らかにすることを目的に実験を行った.

### 2. 研究経過

本研究で使用した試料は酸化グラフェン(GO)を Pt (111)上で 1300 K 前後で加熱することで作製した.東 京大学斉木研究室にて GO を清浄化した Pt(111)に成膜するところまで行い,その後,金属材料研究所にお いて試料加熱を施しグラフェン/Pt (111)を作製した. 試料の輸送による汚染などが憂慮されていたが,輸送 方法,サンプルのチャンバーへの導入などの過程を検討し,汚染を減らすことでグラフェンの生成に成功 した.その試料に酸素を曝露することでモアレ構造の振幅の増大を試み,STM 測定を行った.

3. 研究成果

Fig.2 は酸素を室温で 1000 L (1.0×10<sup>6</sup> Torr, 1000 sec), 400℃で 600 L (1.0×10<sup>6</sup> Torr, 600 sec) 曝露し た後の試料の STM 像である.明瞭なモアレ構造が確認され, ex situ で試料を輸送してもモアレ構造を示す試料の作製に成功したことがわかる. さらに本研究で使用した STM 装置は測定可能範囲が広く, その利点により還元した GO シートの端を確認することに成功した. 今までの結果では GO からグラフェンの生成には成功していたが GO がシート構造を保ったままグラフェン化したことを示す STM 像は得られていなかった. 今回, 広範囲をスキャンすることで Fig.2 に示すように高さ 3Å(グラフェンの一層に対応)の差を示す構造が確認された. 同一テラス内であるので Pt のステップとは考えられず, グラフェン/Pt と清浄な Pt の境界であると示唆される. さらにその端は高さの高いシワのような構造をとっていることがわかる. このような構造は化学気相成長法を用いて作製した試料には見られず, GO から作製したグラフェンが一度, 低分子のフラグメントに分解しグラフェンを生成しているのではなく, GO シートの構造を保ったままグラフェン化したことを強く示唆するものである. この 結果は本研究で用いた装置を利用することで初めて明らかになったものである. しかしながら現段階では再現性の良い STS スペクトルは得られていない.

### 4. まとめ

本研究において今後の共同研究を進める上で必須である, ex situ で試料を移動した際のグラフェン生成 条件の検討を行い、グラフェンの作製に成功した. さらに酸素曝露を行った後のモアレ構造を確認し、STS 測定などへの準備が整った. また藤川研の STM 装置の広範囲測定が可能な利点を生かし、GO から作製し たグラフェンがシート構造を維持したままグラフェン化していることを明らかにした. 今回得られた様々 な結果は、今後の斉木研一藤川研の共同研究を進めていく上で有用な情報となる.

[1] Lu et al. Nature communication. 3. 823 (2012)
[2] M. Yamamoto et al. Surface and Interface Analysis 42, 1637 - 1641 (2010)



Fig. 1. 酸素曝露後のグラフェン/Pt (111) STM 像 (左), 図中緑線に沿った高さ情報 (右)



Fig. 2. GO シートの端の STM 像 (左), 図中緑線に沿った高さ情報 (右)

# 研究課題名 金属原子層の電気伝導特性

研究代表者名 弘前大学理工学研究科·教授 藤川安仁

1. はじめに

近年、JSTの戦略的創造研究や科学研究費の新学術領域研究に、グラフェンなど原子層の基礎・応用研究を唱える領域が相次いで採択され、グラフェンに限らず原子層単位で物性を発現する物質系が、電子デバイスにおける究極の高速・低消費電力動作の実現という観点から注目を集めている。本研究課題においては、その中でも電気伝導・デバイス特性を担う金属性の原子層について着目し、近年原子層で40Kを越える超伝導転移温度を持つ可能性が指摘されている銀基板上シリセン(Chen et al, Appl. Phys. Lett. 102, 081602 (2013).)を研究課題として選び、研究を開始した。

### 2. 研究経過

シリセンの電気伝導特性を調べることが可能な試料を作成す るため、上記先行研究において使用されている銀単結晶基板に代 わり、シリコン基板上に成長した銀薄膜上にシリセン膜を成長す る事を試みた。Si(111)基板上に銀薄膜を最初から常温以上の基板 温度で成長すると凝集を起こしやすいので、液体窒素で冷却した サンプルホルダーを用いて低温での成長を行い、その後 320℃程 度でのアニールを施すと、図1のSTM像に示した様な、ひずみ による局所欠陥構造を伴うものの、基板全体に均一に成長した銀 薄膜を成長する事ができた。この薄膜は今回適用したアニール温 度である 320℃程度まで安定であるが、この温度を超えると凝集 が起こりシリコン基板由来の表面構造がむき出しになってしま うので、成長の動的過程を制御する上で重要となる基板温度には 上限が存在する。この薄膜を基板として、成長速度を変えながら シリコン原子層の成長を行った。



図1 Si(111) 基板上銀薄膜の STM 像

### 3. 研究成果

図2に示すSTM 像は、シリコンの蒸着速度を上記先行研究の5倍(0.5 原子層/分)の条件に設定 し、基板温度を上限の320℃に設定して0.5 原子層程度蒸着した際に得られた表面構造である。明ら かにステップおよびテラス上の構造が変化しており、シリコン原子に由来する表面構造が観察され た。この条件で被覆率・基板温度を様々に変化させてSTM 観察を行ったものの、先行研究で「低被 覆率・低基板温度」にて観察されている、超伝導相とは異なる原子構造のみが観察され、「高被覆率・ 高基板温度」で出来ると報告されている目的の表面構造(超伝導が報告されている構造)を得る事は 出来なかった。一方で、先行研究と同様の0.1 原子層/分程度の条件にすると、図3に示す様に各被覆 率にて表面構造に変化は観察されず、銀基板上の欠陥構造もシャープに観察されるため、この成長条 件では表面にはシリコンは存在しないと結論した。今回設定した基板温度は、銀薄膜が凝集を起こす 一歩手前の状況であり、銀原子の移動が激しく起こっている状況であると考えられるため、蒸着した シリコン原子が銀薄膜表面に留まらず内部への拡散を起こし、シリコン基板に吸収されている可能性 が高いと考えている。

### 4. まとめ

これまでの結果を総合すると、電気伝導特性の変化が観察しやすい銀薄膜上への目的のシリセン膜を成 長するためには、シリコン原子が表面に留まる事のできる基板を選択する事が必要であると考えられる。 今後の研究においては、先行研究で報告されている銀単結晶表面上での実験を行い(今回の研究期間では 表面清浄化に必要なスパッタ用のイオン銃が調達出来なかったため、実験を行う事が出来なかった)、まず は結果が再現することを確認する共に、低速蒸着の成長条件下でシリコン原子が銀薄膜上で留まる様な成 長基板の探索を行っていき、シリセンの電気伝導特性の実測を目指した研究を継続していく予定である。



図2 銀薄膜上にシリコン蒸着 を 0.5 原子層/分で行った表面 の STM 像 (蒸着量 0.5 原子層)



図 3 銀薄膜上にシリコン蒸着を 0.1 原子層/分で行った表面 の STM 像 (蒸着量 (a)0.5 原子層 (b)1 原子層)

# 超重力下でアニールした TiO2 アナターゼ単結晶の構造

研究代表者名 熊本大学・自然科学研究科・吉朝 朗・真下 茂 山口大学・大学院工学研究科・中塚晃彦 東北大学・金属材料研究所・有馬 寛・杉山和正

1. はじめに

本研究グループは、百万Gの超重力下においてアニールした各種化合物の物性と構造の関係を研究している。超重力印加により多くの物質が興味深い構造や物性が出現する。結晶は異方性を持ち、重力を印可する単結晶の方向により物性が変わり、原子レベル構造を操作することができ、重力印可方向と結晶方位を変えることによる材料の対称性や電子構造の操作の可能性を探っている。優れた電気的・磁気的性質等を有する物質は各種のデバイス等に応用されているが、新規物質には各種物理的・化学的情報と併せて詳細な結晶学的データの獲得が必要になり、ランダム構造の決定には高度な結晶学的知識と経験を有する[1-4]。ここでは、超重力下においてアニールした各種化合物の詳細構造決定や局所構造変化、ランダム構造決定について、本年度の成果について報告する。

### 2. 研究経過

各種酸化物単結晶に 100 万 G という超重力を比較的低温で加えることで、新しい性質をもつ結晶の作製 に成功した。重力印可により対称性が落ち、異なった対称性(空間群)をもつ新物質の創世に成功してい る。特異な格子定数や軸比 c/a、格子体積等は、2000℃を超える超高温や 50GPa を超える条件下の試料よ り大きな変化をもたらす物が多く、電気的・磁気的性質の興味深い変化が観測されている。これら新たな 物性の発現機構を知るために、精密な結晶学的データを獲得し、結晶構造解析や局所構造解析を東北大学 金研のイメージングプレートを搭載した各種 X 線回折装置により測定した。ランダム構造の詳細データ収 集もおこなった。単結晶回折実験やランダム構造解析には最新の解析ソフトを用いた。良好な単結晶選別 により高精度の解析成果が得られた。

### 3. 研究成果

TiO2アナターゼ単結晶に100万Gという超重力を比較的低温で加えることで、新しい性質をもつ TiO2アナターゼ単結晶作製に成功した。1軸方向への重力印可により対称性が落ち、特異な格子定数 や軸比c/aをもつ。アナターゼは正方晶であるが重力印加方向を変えることで、斜方晶(ブルッカイト 型とは異なる)や単斜晶相など低対象のアナターゼを作製できた。アナターゼは光触媒能などよく知 られた材料である。重力の印加方向と温度条件により構造を操作できることが明らかになった。構造 変化は大変大きく、まったく新しい構造が常温常圧に凍結することができ、構造変化に伴うバンド構 造の大きな変化が起こり、様々な条件操作を行うことで新規物質が創成できる。

4.まとめ

超重力は、静水圧による加圧と異なった物理的作用を固体に及ぼす。1次元方向に超重力を加えると、 イオンのサイズ・密度・硬さ等により、浮力と沈降の作用が強く働く。そのことで、まったく異なった結 晶構造を化合物は取ることになる。単結晶に超重力を加えることで、単結晶の上・中・下部で構造が大き く異なっていることが特徴で、そして、材料科学や物性学に、各種イオンの分配・分布の議論において大 変重要な意義を含んでいる。結晶のランダム性・不均一性、ダイナミクスの理解に大きく貢献できる側面 を持つと考えられ、さらなる研究を進めて行く。さらなる研究を展開しており、国際誌に数篇を投稿中で ある。

[1] Temperature dependence of pre-edge feature in Ti K-edge XANES spectra for ATiO3 (A= Ca and Sr), A2TiO4 (A=Mg and Fe), TiO2 rutile and TiO2 anatase. T. Hiratoko, A.Yoshiasa, T. Nakatani, M. Okube, A. Nakatsuka and K. Sugiyama, Journal of Synchrotron Radiation, **20** (2013) 641-643

[2] Local structure of iron in tektites and natural glass probed by X-ray absorption fine structure spectroscopy L. Wang, A. Yoshiasa, M. Okube, T. Hiratoko, Y. Hu, H. Isobe, H. Arima and K. Sugiyama, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, **108** (2013) 288-294

[3] Effect of strong gravity on YBa2Cu3O7-x superconductor. R. Bagum, A. Yoshiasa, S. Okayasu, Y. Iguchi, M. Ono, M. Okube ,T. Mashimo, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (2010) 108 053517 7pp

[4] Effective pair potential for Ca-O bonds in CaGeO3 polymorphs. A. Koganemaru, A. Yoshiasa, L. Wang, T. Nakatani, A. Nakatsuka, M. Okube, H. Arima and K. Sugiyama. Journal of Physics: Conference Series, 430 (2013) 012068 4pp

# Na<sub>3</sub>*M*<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>(*M* = Al, Fe, Ga) ガーネット型フッ化物の構造不規則性と陽イオン間相互作用

研究代表者名 山口大学·大学院理工学研究科·中塚晃彦

研究分担者名

熊本大学・大学院自然科学研究科・吉朝朗、東北大学・金属材料研究所・杉山和正、 東北大学・金属材料研究所・有馬寛

### 1. はじめに

ガーネット化合物は、8 配位十二面体・6 配位八面体・4 配位四面体が稜や頂点を互いに複雑に共有した構造をとる。Paulingの第3原理に謳われているように、稜共有構造の安定性を考える上で重要となるのが、共有稜を挟む陽イオン間の斥力である。陽イオン電荷の分布と陽イオン間距離の関係から、知る限りすべてのガーネット型酸化物において、8 配位-4 配位イオン間で斥力が最大となる。この斥力効果は、原子の動的・静的変位や陽イオンの不規則分布など、構造に内在している不規則性(三次元的周期性からの乱れ)に大きな影響を与える。ところが、本研究で取り上げる Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub> (M=Al, Fe, Ga) ガーネット型フッ化物は、低電荷でイオン半径の大きな1 価の Na と Li がそれぞれ 8 配位席と4 配位席を、イオン半径の小さな3 価の Al・Fe・Ga が6 配位席を占め、ガーネット型酸化物とは対照的に 8 配位-4 配位陽イオン間で斥力が最小となる。このため、構造の不規則性を含め、ガーネット型酸化物とは異なった構造変化・特性をもつと期待できる。また、6 配位イオンである Al・Fe・Ga と 4 配位イオンである Li の陽イオン分布の関係は、半径比則(Paulingの第1原理)に反しており、陽イオン間斥力との関連において非常に興味深い。一方で、6 配位店間での Al・Fe・Ga と Li の席分配において、ある程度の不規則性の存在も否定できない。本研究は、単結晶 X 線精密構造解析から、Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub> (M=Al, Fe, Ga) ガーネット型フッ化物における原子の動的・静的変位や陽イオン分布などの構造不規則性を明らかにし、陽イオン間斥力との関係を検討することを目的とする。

### 2. 研究経過

共同研究者である吉朝朗教授(熊本大学)の協力を得て、熊本大学に設置されている水熱合成装置を用いて、 Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>単結晶を合成した。Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>とNa<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>については、フラックス法による単結晶育成を 試みた。その結果、Na<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>単結晶の合成には至らなかったが、Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>単結晶の合成には成功し た。単結晶合成に成功した Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>は 100–623 K の温度範囲内の 13 個の温度点で、Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>は室温 で、貴研究所の4軸型X線回折装置によりMoK $\alpha$ 線( $\lambda$  = 0.71069Å)を用いてX線回折強度測定を行い、構造精 密化を行った。X線回折実験および構造解析は、貴研究所の杉山和正教授と有馬寛助教の協力のもと行った。

### 3. 研究成果

### <u>Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>の温度変化実験</u>

Na-F, Al-F, Li-F の各結合距離の熱膨張は <sup>VI</sup>Al-F < <sup>VIII</sup>Na-F の順に大きくなり、ガーネット型酸 化物の場合と比較して、4 配位席と6 配位席における結合距離の熱膨張の関係が逆転することがわかった。 平均二乗変位 MSD の温度依存性に対してデバイモデルフィッティングを行った結果、有意な静的変位成分 は観測されなかった。また、デバイモデルフィッティングから決定した各原子のデバイ温度から調和振動 近似した一粒子有効ポテンシャルを求めたところ、Na, Al, Li, F のポテンシャル係数はそれぞれ 1.39(1) eVÅ<sup>-2</sup>, 3.34(3) eVÅ<sup>-2</sup>, 2.07(4) eVÅ<sup>-2</sup>, 1.81(2) eVÅ<sup>-2</sup>となり、Na < F < Li < Al の順に大きくなることがわか った。この大小関係は、上述の熱膨張から期待される結合の硬さの関係とよく一致した。

### <u>Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>の構造精密化</u>

Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>とNa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>の室温における結果の比較から、ガーネット型フッ化物では、6配位イオンの サイズの増加に伴い、8配位席と6配位席の各結合距離は有意に増加するが、4配位席の結合距離 (Li-F)はほとんど変化しないと考えられる。また、6配位イオンのサイズの増加に伴い、各配位多面 体の共有稜と非共有稜の長さの比は減少し、各配位多面体の歪みは大きくなることがわかった。今後、 温度変化実験によって、原子の動的・静的変位に関する構造不規則性を検討する予定である。

### 4.まとめ

 $Na_3Al_2Li_3F_{12}$ ガーネット型フッ化物の低温・高温下での単結晶 X 線構造解析を行った。4 配位席と6 配位席 における結合距離の熱膨張挙動が、ガーネット型酸化物の場合と比較して大きく異なることがわかった。 この原因を明らかにするために、 $Na_3Fe_2Li_3F_{12}$ の温度変化実験とともに、さらに研究を進めていく。

# 研 究 課 題 名 火星隕石中衝撃斜長石ガラスの構造解析

研究代表者名 東京大学·大学院理学系研究科·三河内 岳

研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・杉山 和正 東京大学・大学院理学系研究科・青柳 雄也

### 1. はじめに

マスケリナイトは、斜長石が強い衝撃変成作用によってガラス化したもので、火星隕石には普遍的に見られる。マスケリナイトは光学的には完全に等方的であるが、火成起源の累帯構造を残しているのが特徴である。このことから、マスケリナイトは非晶質であるが、マクロスケールに見ると大規模な元素の移動は起こっていないことを示唆している。しかし、マスケリナイトが実際にどのような非晶質構造を持っているかについて詳しく分析した研究はこれまでに行われていない。マスケリナイトの形成過程についてもまだ未知な点が多く、固相-固相の反応によるものか、液相を経て形成したものかについても未解明である。この問題は火星隕石が受けた際の衝撃圧の見積りや結晶化年代を理解する上で非常に重要である。もし、マスケリナイトが液相を経て形成されたのであれば、衝撃圧はそれほど高くなく、むしろ加熱温度が高かった可能性があり、また、得られた放射性年代は結晶化年代ではなく衝撃によってリセットされた年代と考えられる。また、衝撃を受けた斜長石は様々な種類の地球外試料中に含まれるために、これらを総合的に鉱物学・結晶学的観点から分析を行うことは、惑星物質の進化過程を探る上で非常に重要である。

#### 2. 研究経過

火星隕石については、RBT04262 と LAR06319 の 2 つの南極隕石に注目し、Ar ガス同位体組成について 鉱物学的分析と合わせて分析を行った。また、ごく最近、南極で発見された火星隕石 LAR12095 について も詳細な分析を行なった。本年は火星隕石と比較する意味で、その他の様々な地球外試料の分析を中心に 行った。はやぶさ小惑星探査機が小惑星イトカワからサンプルリターンした塵試料からは、含有される斜 長石の放射光 X 線回折、放射光 Fe-XANES 分析を実施した。また、2013 年 2 月にロシアに落下した Chelyabinsk 隕石の鉱物学的分析にも従事し、斜長石をはじめとした各種の衝撃変成作用の解析を行った。 さらに、近年サハラ砂漠で発見され、水星起源である可能性が指摘されている NWA7325 隕石についても 斜長石に注目して衝撃変成作用に伴う二次的加熱の証拠を辿った。

#### 3. 研究成果

RBT04262 と LAR06319 はそれぞれ輝石オイコクリスティックシャーゴッタイトとカンラン石フィリッ クシャーゴッタイトであるが、Ar-Ar 年代測定の結果、1.6-1.7 億年前のほぼ一致した形成年代が得られた (Park et al. 2013)。また、含まれている斜長石から低温でリリースされるガスからは地球起源の Ar のみが検 出されたが、より高温でリリースされる輝石中のガスからは火星の大気起源と考えられるガスが検出され た。小惑星イトカワの塵試料に含まれる斜長石はほとんど衝撃の影響を受けていないことが明らかになり、 少量の Fe<sup>3+</sup>を含み、結晶構造から推定される平衡温度は約 800 ℃ であった (Mikouchi et al. 2013)。このこと は、小惑星イトカワが熱変成作用を受けた LL コンドライトからなると言うこれまでの研究結果と調和的 であった。Chelyabinsk 隕石は強い衝撃変成を受けているが、斜長石はマスケリナイト化するまでには至っ ておらず、偏光顕微鏡下で波状消光を示す程度であった (Popova et al. 2013)。この隕石の鉱物組成はイトカ ワ塵と非常によく似ており、元々は同一の天体を起源とする可能性が明らかになった。また、水星起源の 可能性のある NWA7325 隕石中の斜長石は細粒化しており、月隕石中に見られる再結晶斜長石と非常によ く似た組織を示していた。これは、斜長石が溶融して急速に再結晶したためだと考えられる (Hasegawa et al. 2014)。このような組織はサイズの大きな天体 (例えば、火星、月、小惑星ベスタ) からの試料しか見つか っておらず、NWA7325 の水星起源を支持する結果となった。

### 4.まとめ

火星隕石だけでなく、その他の多くの地球外試料中の斜長石に注目した結果、衝撃に起因する様々な変 成組織を捉えることができた。特に、再結晶により細粒・繊維状の組織がサイズの大きな天体に起因する 可能性が示唆された。今後は、マスケリナイトの鉱物・結晶学的な特徴に注目し、斜長石の衝撃ガラス化 がどのような過程で起こったかについて、より詳細な分析と解析を行う予定である。同時に、マスケリナ イトの加熱実験を行い、再結晶した斜長石についても同様の分析を予定している。

# 光学メディア物質 GeSbTe 結晶の3次元原子イメージ

### 研究代表者名 熊本大学·大学院自然科学研究科·細川伸也

### 研究分担者名 広島市立大学・大学院情報科学研究科・八方直久 東北大学・金属材料研究所・林好一

#### 1. はじめに

書き換えが可能な光ディスク DVD あるいは blu-ray などの代表的な記録材料として Ge-Sb-Te 薄膜が広 く使われている。この物質はレーザー照射により、高速で結晶-アモルファス相変化を起こし、その光学 的性質を大きく変化させて、ミクロなサイズの記録、消去が行われる。DVD などの実用化が広く進んでい るにもかかわらず、なぜこの物質で高速の相変化が起こるのか、またなぜ一度相変化を起こすと室温では 10 年以上にわたって安定であるのか、これまで 20 年以上にわたって議論されてきたが、そのメカニズム は必ずしも明らかになっていない。

本稿では、異なる組成比を持つ Ge-Sb-Te 単結晶薄膜(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>、Ge<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>11</sub>、GeTe)を分子ビームエ ピタキシー(MBE)法で作成し、蛍光X線ホログラフィー(XFH)によって、その3次元原子配列イメー ジを描き出し、高速相転移のメカニズムを探ることを目的とする。

本年度は、最も基礎的な GeTe 薄膜結晶の Ge のまわりの 3 次元原子配列イメージを求める Ge Ka XFH 実験のデータ解析を詳細に行った結果、X 線回折(XD)の結果と比較してやや短い Ge-Te 結合長を見出し たこと、またその結果について XAFS や第一原理分子動力学(AIMD)計算との比較を行い、その違いが 矛盾なく説明できることを報告する。それらの結果は、現在論文[1]としてまとめ、早急に投稿を行う予定 である。

#### 2. 研究経過

GeTe 単結晶薄膜試料は、MBE 装置により作製した。格子定数が試料のものに近い BaF<sub>2</sub>(111)基板上に、 厚さ約 1000 nm、平面の大きさ 10×10 mm<sup>2</sup> 程度の薄膜単結晶を積層成長させた。

XFH 測定は PF-KEK/BL6C において、インバースモードによって行った。試料をゴニオメータ上にお き Ge K 吸収端を超えるエネルギーの入射 X 線に対して、0° < θ < 74°、0° < φ < 360°の角度範囲で試料を回 転させ、そのときの Ge Ka 蛍光 X 線強度が 0.1%程度変化する様子(ホログラム)を観測した。蛍光 X 線は円 筒型グラファイト結晶アナライザーによってエネルギー分解した後、APD 検出器を用いて高速検出した。 測定は、室温で行った。実験手法については論文[2,3]に詳しい。

ホログラフィー測定に特徴的な双イメージ(実際の原子位置の点対称な位置に現れる偽のイメージ) を 抑圧するために、入射 X 線エネルギーを 7 つ変化させてホログラムを測定し、Barton のアルゴリズム[4] を用いて原子像の重ね合わせを行った。

#### 3. 研究成果

Fig.1 に、Ge 中心原子の最近接原子である Te 原子 の再生像を示す。破線の交点は、XD 実験より求めた、 理想的な Te 原子の位置を示す。この結果には、以下の ような特徴がある。1)再生像は角度方向に楕円形をし ている。これは結晶が岩塩構造からわずかに歪んだ菱 面体構造であるため、ホログラフィーのデータ解析に 通常用いることができる結晶の対称性が制限され、全 方位のわたるホログラムデータが得られ無いことによ る影響である。2) 最近接 Te 原子のイメージが明瞭に 見られるのとは対照的に、第2近接原子以遠のイメー ジが観測できない。これは通常15近接原子まで観測で きる XFH の結果としては非常に異例なことであり、 大きな格子位置のゆらぎが示唆される。3) Ge-Te 結合 の距離 0.274 nm が X 線回折の結果 0.284 nm と比較し てやや短く、Te-Ge-Te 結合角がやや小さい。結合距離 については、Fons らが XAFS 実験の結果は XD の結果 と比較してやや短いことを指摘しており[5]、今回の



### XFH 実験の結果と一致している。

以上の実験結果を説明するために、熊本大学大学 院自然科学研究科の下條教授と共同研究を行い、 AIMD計算による GeTe 結晶の動的な特徴を得ること を試みた。その結果、短い Ge-Te 結合でできた GeTe<sub>3</sub> クラスターは常に同じ方向を向いているわけではな く、約 25%のクラスターが別の方向を向いているこ とがわかった。Fig. 2 に計算で得た、Ge からみた最 近接 Te 原子の位置分布を示す。図から明瞭にわかる ように、位置分布は動径方向に非対称になっており、 Ge 中心原子から見たその平均位置(+)とピークの 位置におよそ 0.04 nm の違いがある。XFH や XAFS のような局所的な構造を反映する実験結果はピーク 位置に対応し、回折実験が観測しているのは平均位 置であるので、それぞれの実験で求まる最近接 Ge-Te 原子間距離の結果に違いが出ると結論できる。

すなわち、結晶中には、Ge-Te 結合の距離がやや 短く、Te-Ge-Te 結合角がやや小さい強固な GeTe<sub>3</sub>ク ラスターが存在し、そのクラスターは X 線回折で求



Fig. 2. AIMD 計算で得た、Ge からみた最近接 Te 原子の位置分布

められるような平均的な格子点のまわりで大きく位置がゆらぐ。AIMD 計算で第2近接以遠の原子の位置 分布が大きくゆらいでいる結果も得られ、このため XFH では第2近接以遠の原子イメージが観測できな いことが示唆される。これらの結果は、XDや XAFS など、既存の構造解析法で得ることは非常に難しく、 XFH 実験の特長を非常にうまく使うことのできた研究である。

4. まとめ

最も基本的な DVD 材料である GeTe 薄膜単結晶について、Ge Ka XFH 実験を行い、Ge 原子のまわりの 3 次元原子配列イメージを得た。得られた実験結果より、最近接 Te 原子の結合距離と Te-Ge-Te 結合角が XD の結果とは少し異なっていることを見いだした。AIMD 計算を行うことによって、それらの結果の正 当性を証明し、また、電子状態や動的な挙動についての新たな知見を得ている。

来年度は、当初の目標である Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>や Ge<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>11</sub> などのより実用的な DVD 材料の薄膜結晶を作成 し、XFH 実験を行って、基本物質 GeTe との比較から、レーザー誘起結晶—非結晶転移のメカニズムの解 明を行いたい。また、X 線非弾性散乱実験を行うことにより、原子の運動のダイナミクスを調べ、転移に 伴う原子の運動のようすについて、知見を得たい。また最近、Ge<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>が新たな相変化材料として見いだ されたので、同様な実験を行いたいと考えている。

他の物質系に対する XFH 実験の結果、および XFH のレビューについては、本年度に2報の英文論文[6,7] および2報の邦文解説[8,9]にまとめた。

5. 謝辞

試料作成については、宇部工業高等専門学校の仙波伸也准教授にお世話になった。PF-KEK/BL6C での XFH 実験では、東京工業大学の佐々木聡教授にサポートをしていただいた。本研究は広島市立大学特定研 究費(一般)の助成を受けた。XFH 実験は PF-KEK/BL6C で行った。

6. 引用文献

- 1) S. Hosokawa et al.: Phys. Rev. Lett., 投稿準備中.
- 2) K. Hayashi: Adv. Imaging Electron Phys. 140, 120 (2006).
- 3) K. Hayashi et al.: J. Phys.: Condens. Matter 24, 093201 (2012).
- 4) J. J. Barton, Phys. Rev. Lett: 67, 3106 (1991).
- 5) P. Fons et al.: Phys. Rev. B 82, 155209 (2010).
- 6) S. Hosokawa et al.: Phys. Rev. B 87, 094104 (2013).
- 7) S. Hosokawa et al.: J. Phys.: Conf. Ser., 印刷中.
- 8) 細川伸也、八方直久、林好一: 表面科学 34, 592 (2013).
- 9) 林好一、八方直久、細川伸也: 放射光 26, 195 (2013).

ホスト・ゲスト系規則性多孔質材料の作製と構造解析

研究代表者名

大阪府立大学・ナノ科学材料研究センター・阪本康弘

### 研究分担者名

#### 東北大学・金属材料研究所・杉山和正

#### 1. はじめに

ゼオライトなどの規則性多孔質材料は、その構造中に規則的に空いた数 Å から数十 nm の均一な大きさの細孔(狭い細孔径分布)と高い比表面積を有する環境調和型ナノ材料として、触媒、吸着剤、薬剤の担体など様々な分野で研究が行われている。そのような規則性多孔質材料の空隙にゲスト物質を導入することにより作製したホスト・ゲストシステムは、バルクのゲスト物質がもつ特性とは異なった性質(物性や構造など)を示す。本研究課題では、ゼオライトをホスト物質として用い、その空隙にゲスト物質を内包したホスト・ゲスト系規則性多孔質材料の作製とそれらの構造解析を目的とする。

#### 2. 研究経過

本研究ではまずホストとなるゼオライトの構造評価を透過電子顕微鏡(TEM)法を用い行った.電子顕 微鏡観察は、日本電子社製JEM-3010(加速電圧 300kV)を用い低電子線量条件下で観察を行った.記録 は、Gatan 社製 ORIUS-1000(2048 x 2048 pixels)を用いた. 試料は、瑪瑙鉢で粉砕後、エタノール分 散し電子顕微鏡用マイクログリッド上へ滴下し準備した.

#### 3. 研究成果

図1にゼオライトZK-4 (Si/Al=1.36)の高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)像(<211>入射)とそのフ ーリエ回折(FD)図形,ゼオライトLTAの結晶構造を示す.この観察ではSiとAlが規則配列している ドメインをHRTEM観察し,SiとAlの違いをイメージングすることを試みた.FD図形(図1a)をみる とSiとAlの規則配列による531反射が観察できるが,HRTEM像(図1b)でそのコントラストは明瞭で ない.その理由として,(i)SiとAlの原子番号(それぞれ14と13)が一つしか違わないため,HRTEM 像ではそのコントラストへの寄与が非常に小さい(つまり531反射強度が相対的に弱い).(ii)FD図形に 禁制反射が観察されていることから多重散乱の効果によりSiとAlの違いが見えにくくなっていることが 考えられる.



図 1. ゼオライト ZK-4 (Si/AI=1.36)の HRTEM 像(中央)とその FD 図形(左). およびゼオライト LTA の 結晶構造モデル(右).

新規 zincosilicate の HRTEM 観察を行った. 試料は、針状の結晶外形(長手方向にメインチャネルが空いている)をもつため、ミクロトームにより切片を作製した. 図2に示すようにメインチェネル(10員環または12員環)が明瞭に観察され、その周りに不鮮明であるがより小さなミクロ孔が存在することがわかった.

#### 4. まとめ

**TEM** 法を用い規則性多孔質材料ゼオライトの構造評価を行った. 今後,これらゼオライトをホスト物質として用いホスト・ゲスト系の作製を試みる.



図2. 新奇構造をもつ zincosilicate の HRTEM 像(左)とその FD 図形(右).

低対称化した鉱物結晶に観察される秩序- 無秩序構造に関する研究

東北大学・大学院理学研究科・栗林貴弘

東北大学・総合学術博物館・長瀬敏郎, 東北大学・大学院理学研究科・中村友梨江 東北大学・金属材料研究所・杉山和正

1. はじめに

天然鉱物の化学組成が理想式として産することは極めて稀であり、不純物として異種の元素が多か れ少なかれ含まれ多様性を呈する.それら元素は特定サイトでの元素置換あるいは格子欠陥として構 造中にとり込まれる.本研究では、固溶体としての元素置換型を対象として考える.こうした置換に より、構造中の特定席では、元素占有の様式により秩序・無秩序配列が生じ、規則的な周期構造を乱 され変調構造をとる鉱物が知られている.その場合に、元来有する構造の対称性(空間群)が変化する 例(トパーズ、電気石グループ鉱物、沸石鉱物など<sup>[1:3]</sup>)が多く報告されている.また場合によっては、 本来持っている特性とは全く異なる未知の物理的性質が発現する可能性もある.そのため、こうした 化学的特徴のある鉱物の結晶構造の詳細を調べることは重要である.本研究では、天然に産するガー ネットグループの鉱物に関して、光学的な観察とX線および電子線回折実験によって結晶構造の詳細 を調べた.

2. 研究経過

共同研究者の中村(2012)<sup>[4]</sup>は、マリ産ザクロ石の光学的観察から幾つかの分域構造を有すること、 それら各分域がそれぞれ低対称性を示すことを確認し、実験室における X 線回折実験により各分域 の構造の詳細を調べた.しかしながら、該当する分域の構造解析に使用する結晶は微小(約 0.05 mm 角以下)であり、高角側や消滅則を破る反射の回折強度データの統計精度は十分とはいえず、詳細を 議論するためにより確証の高いデータが必要であった.そこで本年度は、これら試料に対して放射光 X線回折実験を行うことで、より詳細な構造データ、特に消滅則に関連する強度データを取得し、こ れまで得られている結果との比較を行い、構造データの精査を試みた.また、透過型電子顕微鏡によ る観察を合わせて行い、X線による平均構造の情報と電子線による局所構造の情報から、ガーネット の対称性に関してアプローチした.

3. 研究成果

単結晶放射光 X 線回折実験により,各分域ごとの格子定数と空間群に関す る詳細な情報を得た.光学的観察で複屈折が観察されているため本来のガー ネットの対称性である等軸晶系からは対称性が低下しているが,得られた格 子定数には,等軸晶系からの大きなずれは見られなかった.一方,消滅則を 破る回折位置における多重回折を考慮した強度測定から幾つかの回折ピーク の存在を確認し,空間群を単斜晶系以下に制約することが出来た.空間群の 決定にはさらに細かな検討が必要である.さらに得られた回折強度データ を用いた結晶構造解析は八面体席における Fe-Al の秩序配列の可能性が改 めて示唆された.加えて,それ以外の不純物の影響に関して検討する必要 が生じた.また,透過型電子顕微鏡による予察的な回折像の観察では,X 線の結果とは異なり,特定方向にのみ消滅則を破る反射が見られた(Fig.1).



**Figure 1** Diffraction pattern (TEM) of garnet from Mali.

4. まとめ

放射光単結晶 X 線回折実験から各分域ごとの格子定数を決定と強度データの解析を行い,対称性 と空間群に関して,単斜晶系以下と制約することができた.構造データから八面体席における Fe-Al の秩序配列が示唆されるが,他の不純物元素の影響を考慮した検討(XAFS 等による局所構造データ による精査)を行う必要がある.継続的研究により,X 線と電子線による平均構造と局所構造の結果 を十分に検討し,空間群を決定する必要がある.

5. 参考文献

[1] Akizuki, M. Hamper, MS. and Zussman, J. (1979) An explanation of anormalous optical properties of topaz. Mineralogical Magazine, 43, 237-241. [2] Akizuki, M., Kuribayashi, T., Nagase, T. and Kitakaze, A. (2001) Triclinic riddicoatite and elbaite intergrowth of tourmaline from Madagascar. American Mineralogist, 86, 364-369. [3] Akizuki, M. Kudoh, Y. and Kuribayashi, T. (1996) Crystal structures of the {011}, {110} and {610} growth sector in brewsterite. American Mineralogist, 81, 1501-1506. [4] 中 村友梨江, 栗林貴弘, 長瀬敏郎 (2012) マリ産低対称化ガーネットの鉱物学的特徴, 日本鉱物科 学会 2012 年会.

【研究部】

### 磁気強誘電体 NdCrTiO5の電気磁気効果

研究代表者名 名古屋大学·理学研究科·寺崎一郎

研究分担者名

名古屋大学・理学研究科・岡崎竜二 名古屋大学・理学研究科・岡村卓真 名古屋大学・理学研究科・郡 俊輔 明治大学・理工学部・安井幸夫

1. はじめに

磁気秩序と誘電秩序が共存する物質、いわゆるマルチフェロイック物質は、国内国外で精力的に研究されている。その多くは、MnやFeの古典スピンのらせん型磁気秩序に由来する誘電分極を伴う物質である。 本研究対象の酸化物 NdCrTiO5は、Nd, Ti, Cr が結晶学的に別のサイトを占有した層状構造をもつ。 この物質の磁気誘電性は 70 年代に発見されて以来、ごく最近の一報(Phys. Rev. B 85, 024415 (2012))しかない。その起源については、単純な電気磁気効果によるという考え方とマルチフェロイック物質としての誘電秩序から来るという考え方があり、現在コンセンサスは得られていない。

この問題に取り組むべく、本研究では、多結晶試料を用いて低温電子物性学研究部門にて低温強磁場下での誘電率、分極の精密測定と解析を行った。

#### 2. 研究経過

名古屋大学の PPMS 上に構築した分極測定システムでそ 7T までの分極を測定した後に、低温電子物性 学研究部門にて 15 T までの分極および誘電率を測定した。

#### 3. 研究成果

図1に実験結果を示す。7Tまでの磁場中の電気分極は、先行研究と同様に磁場の増大に伴って大きくなる振る舞いを示した。さらに磁場を大きくした結果、電気分極の大きさは9Tで最大値をとり、その後、減少していく振る舞いが見られた。

この結果は、この物質の電気磁気効果が単純でない (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分極は外部磁場に比例する)でないことを明 確に示す。すなわち、この磁気誘電性は何らかの電気 双極子モーメントの秩序を伴うものであること、 NdCrTiO<sub>5</sub>がある種のマルチフェロイック物質である ことを示す。

我々は non-collinear な磁気構造から期待される分 極を Katsura-Nakagosa-Balatsky モデル(Phys. Rev. Lett. 95, 057205 (2005))で調べ、この系に反強誘電 秩序というべき、電気双極子の反平行パターンを見出 した。磁気構造が外部磁場によってねじれると誘電分 極が生じてもよく、強磁場極限で再び消失することも 理解できる。

### 4. まとめ,

本研究によって、この物質が電気磁気物質であるか マルチフェロイック物質であるかという論争に終止 符を打つことができた。この物質は、noncollinear な 反強磁性秩序と反強誘電的秩序が *T*<sub>N</sub>~20 K 以下で共 存するマルチフェロイック物質であり、分極は外場に 対して非単調な応答を示す。今後は単結晶による精密 計測と不純物置換された試料における分極と誘電率 の振る舞いを詳細に調べることにより、この問題によ り深く迫りたい。



# カーボンナノ構造の電顕内通電加熱による構造変化その場観察

### 研究代表者名 河野日出夫

### 研究分担者名 増田悠介

1. はじめに

平均的な物理量ではなく、個々のナノ構造においてどのような物性が出現するのか、またどのような現象 が起こりえるのか、そしてそれらはその構造とどう相関するのかという問題は、近年ますます重要視されて いる。しかし、対象物が極微である為に、こうした問題に取り組みそして解明していくことは、非常に困難で ある。東北大学金属材料研究所には、透過型電子顕微鏡内において、観察対象の電気的及び光学的特性を評 価する為の設備がある。この装置を有効に活用すれば、私達が作製する各種ナノ構造の構造と性質の関係を その個々において明かにしていくことをが可能である。本研究課題では、各種カーボンナノ構造(カーボン ナノチューブが潰れてできたカーボンナノリボン、カーボンナノ四面体、カーボンナノチューブ)の通電加 熱の透過型電子顕微鏡その場観察を目指す。

#### 2. 研究経過

研究代表者の所属機関である大阪大学理学研究科において、シリコン基板を用いた鉄ナノ粒子触媒化学気 相堆積法によりナノチューブ、ナノリボン、ナノ四面体を生成した。これらを透過型電子顕微鏡内で動作す るマイクロマニピュレーター付きの試料ホルダーにマウントし、個々のカーボンナノ構造にプローブを接 触させ電圧を印加することによって電流を流し、ジュール加熱を行った。

### 3. 研究成果

ナノリボン/ナノ四面体複合体に 3V 程度の電圧を印加したところで電流値は数十から数百マイクロ アンペアとなり、ナノリボンの破断が起こった。その際、ナノリボンはチューブ状に開くことなく、また ナノ四面体はその形状を保ったままで、壊れることはなかった。このことから、カーボンナノリボン、ナ ノ四面体ともに、非常に高い熱的安定性を有することがあきらかになった。

#### 4. まとめ

現在、上記研究成果に関する論文を準備中である。来年度はこれまでの研究成果を踏まえ、その高い熱的安 定性の起源を開きらかにしていきたい。また、熱的安定性の層数依存性、サイズ依存性にも着目していく予 定である。
窒化物半導体の光学的並びに電気的特性評価

研究代表者名 弘前大学·大学院理工学研究科·岡本 浩

研究分担者名

# 弘前大学・大学院理工学研究科・成田 英史 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・播磨 弘、蓮池紀幸、岡田行彦 千葉大学・大学院工学研究科・石谷 善博、今井 大地

1. はじめに

窒化物半導体(GaN、AlN、InN)とその混晶は将来の光・電子デバイスへの応用をめざして注目を集めて いるが、良質の結晶成長が困難で基礎的性質も未解明な点が多い。この傾向が特に顕著な InN や高 In 組 成の混晶は通信用半導体レーザや太陽電池などの応用が期待されているにも関わらず成長技術の確立と物 性の解明が後れている。また、最も実用化が進んでいる GaN に関しても N 極性の良好な表面や p 型の結 晶を得ることが難しいという問題がある。

本研究では東北大金研の松岡研究室と密接な連携のもとに、試料の結晶性等について光学的特性と電気 的特性の両面から詳細な評価を行い、結晶成長法の確立に資することを目的としている。具体的には、弘 前大学グループにおいては松岡研究室で作製された N 極性と Ga 極性の GaN の電気的特性評価、京都工 芸繊維大学グループにおいてはラマン散乱分光を中心とする同 GaN、および InGaN 混晶の評価、千葉大 学グループでは InN のフォトルミネッセンスを中心とした光学的評価を行っている。

#### 2. 研究経過

弘前大学グループにおいては松岡研究室で作製された N 極性と Ga 極性の n 型、p 型 GaN のショット キー、オーミック電極の検討と I-V、C-V、DLTS (deep level transient spectroscopy) 評価を進めた。こ の際、p 型 GaN 試料においてはアクセプタレベルが深いため、DLTS 用の 1 MHz 信号を用いた高速キャ パシタンスメータでは評価ができないことがわかったため、高速電流アンプを用いた電流 DLTS 評価装置 を構築した。

京都工芸繊維大学グループでは、同じく松岡研究室で作製された N 極性面の一連の試料の可視光励起顕 微ラマン散乱分光評価を行った(主な評価ポイントを括弧内に付す): (a) Mg ドープ GaN (Mg ドープ量 依存性)、(b) Mg ドープ GaN (Mg 活性化過程依存性)、(c) Si ドープ GaN (Si ドープ量依存性)、(d) Si ドープ InGaN 混晶 (Si ドープ量依存性)、(e) サファイア off 基板上の N 極性 GaN (off 角依存性)、(f) ト リメチルインジウム (TMI) を添加したサファイア off 基板上の N 極性 GaN (サーファクタント効果)。

千葉大学グループでは、InNの発光デバイスへの応用を目的として、特にp型InNでフォトルミネッセンス強度が弱いことに着目し、非輻射再結合過程の解明を目指した。これまでに少数キャリア拡散長に着目し、p型試料における電子がn型試料における正孔に比べ3桁大きな速度で非輻射再結合欠陥に輸送されることが分かった。本研究では、非輻射再結合欠陥に輸送されたキャリアの再結合過程がどのように活性化されるかに着目し、フォノン相互作用の評価手法を開拓することを目的とした。

3. 研究成果

弘前大学グループの検討においては現状、以下のことが明らかとなっている。n型GaN:容量DLTS評価によってE3と呼ばれることがあるトラップの密度が試料によって大きく異なることが明らかになった。ただしこの差異は一般に大きいことが知られており、N極性とGa極性試料による違いに関しては今後の検討を要する。p型GaN:新たに構築した電流DLTS評価装置によってトラップの評価が可能となり、ドーパントのMgによる深いアクセプタ準位が高密度なトラップとして検出された。しかしながらスペクトルがこの信号と重なる位置にあるトラップは検出できないという原理的な問題が明らかになったため、今後は試料構造に工夫を加えた評価が必要である。

京都工芸繊維大学グループの主要成果は以下の通り:(1) Mg ドーピングを受けた GaN 層の p 型化が確認された。(2) Mg ドープ GaN 成長において、Mg 原料ガスの反応炉内流入量は単純に正孔濃度と比例するわけでは無いことが分かった。(3) Mg ドープ GaN 膜において、Mg 活性化過程の有無と GaN 層の p 型化には確実に対応関係があることが確かめられた。ちなみに今回測定した試料の p 濃度は~1x10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>程度であった。(4) Si ドープ GaN 膜において、Si ドープ量の増加に比例して自由電子濃度の増加が確認された。(5) サファイア基板の off 角度を変化させることで成長する GaN の表面モフォロジーが変化し、基板からの受ける応力も変化することが確認された。(6) 成長時に添加する TMI は表面モフォロジーの改善に寄与

することが確認され、供給量の増大に伴ってキャリア密度(電子密度)が増加することも確認された。またその一方でキャリア移動度は低下する傾向が見られた。最後に、(7)どの試料についても比較的良好な結晶性を示すラマン散乱信号を観察した。なお、Siドープ InGaN 混晶試料については未完了であった。

千葉大グループでは、InN の赤外発光強度とラマン散乱スペクトルピークエネルギーや半値幅との相関 を得た。E<sub>2</sub>(high)モードでは、励起強度増加に対する格子膨張の観点からフォノン拡散状態について、結 晶欠陥における散乱に由来する LA モードの半値幅から LA フォノンの散乱速度が見積もられた。発光強 度の減少および残留電子密度の増加に伴うフォノン拡散の減少と LA フォノン散乱速度の増加が観測され た。今後これを基に非輻射再結合過程との関連を追及してゆく。

#### 4. まとめ

N 極性と Ga 極性 GaN の電気的特性評価に関しては容量 DLTS による n 型 GaN の評価と電流 DLTS による p 型 GaN の評価が可能となった。N 極性と Ga 極性試料による違いに関しては今後、サンプル構造 を工夫した検討を要する。

ラマン散乱評価に関しては当初予定された実験計画のうち Si ドープ InGaN 混晶試料を除き、ほぼ所望の実験成果を得ることができ、N 極性面成長 GaN 膜試料の p 型化過程に関わる諸性質、サファイア off 基板上の N 極性 GaN の結晶性および TMI のサーファクタント効果について有益な知見を得ることができた。

InNの光学的特性評価に関しては赤外発光強度とラマン散乱スペクトルの相関が得られた他、LAフォノンの散乱速度を見積ることができた。今後、非輻射再結合過程との関連の解明が期待できる。

以上の通り、窒化物半導体とその混晶(GaN、InGaN、InN)に関する電気的特性並びに光学的特性を 行い、各種の知見が得られている。今後、結晶成長条件と各種の特性の関連等を調べていくことにより、 高い結晶品質を得るための成長技術の確立とこれまでに未知の物性の解明が期待できる。 陽極酸化/液相析出複合プロセスを用いる アルミニウム電解コンデンサ用高誘電体皮膜の形成

北海道大学・大学院工学研究院・坂入正敏

1. はじめに

電子機器の小型化や動作周波数の高周波数化,自動車における化石燃料消費量の削減のために,耐電圧 が高く,周波数特性に優れ,高電気容量を有するキャパシタが切望されている。キャパシタの中で,アル ミニウムの酸化物皮膜を誘電体とするアルミニウム電解コンデンサは,日本が高いシェアを有する蓄電デ バイスである。前述のように,周波数や耐電圧特性から,アルミニウム電解コンデンサの用途は益々増 加していが,常に電気容量の増加が求められている電機部品である。

その電気容量は、誘電体の厚さ(耐電圧)が同じであれば表面積と誘電体の誘電率に依存するため、様々 な方法により電気容量を大きくする研究がある。表面積の拡大は、電解エッチングにより行われているが 従来の方法では限界に達している。新規な試みとして、スパッタ法等で微粒子を体積させる研究がある。 酸化物の結晶構造制御による比誘電率の向上が行われているが従来の方法では比誘電率の向上は限界に達 している。新規な誘電体皮膜の誘電率を高くする試みとして、ゾル・ゲル法や有機金属蒸着法と陽極酸化 の複合プロセスにより高誘電率の複合酸化物皮膜を形成する研究が行われている。これらの方法は、溶液 の水分管理が重要にるため、未だ実用に至っていない。

本研究では、アルミニウム上に酸化物被膜を形成する方法として、水溶液に基板を水溶液に浸漬するだけで酸化物被膜を形成できる液相析出(LPD)法に着目し、研究を進めている。

これまでの共同研究により、フッ化物イオンから基板を保護する前処理や析出温度などを種々変えてチ タニアとアルミニウム複合酸化皮膜を形成でき、その被膜は電解研磨試料に比較して2倍を超える電気容 量を有していた。しかし、位相が90度に到達せず、表面にNaFが析出していた。実プロセスとして利用 するには、NaFの析出を抑える必要がある。そこで、昨年度はpH 調整にKOHを用いる液相析出法により アルミニウム基板上へのチタン酸化物被膜形成の際に使用するスクロース濃度の影響や形成した皮膜の微 細構造と化学組成及び誘電的性質を調査した。その結果、LPDと再陽極酸化により、フッ化物の析出を阻 害し、位相差がほぼ90度を示す酸化物皮膜をアルミニウム上に形成できた。しかし、極端な容量変化は得 られなかった。このことは、Naイオンの存在が重要であることを意味している。そこで、本年度はNaOH とKOH 混合溶液でpH 調整を行った溶液を用いてLPDを行い、形成した被膜の構造解析を行った。

#### 2. 研究経過

<u>試料と前処理</u>: 電解コンデンサ用高純度 Al 箔(99.99 mass %, 15×15 mm, 厚さ 100 μm)を超音波洗浄,電解 研磨を行った。その後,LPD 中の素地アルミニウムの溶解を防ぐため,823 K の大気雰囲気下で熱酸化処 理を行った後,353 K の 0.5 kmol m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / 0.05 kmol m<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>溶液中で 50 A m<sup>-2</sup>の定電流を印加し,電 圧が 100 V になるまで陽極酸化を行い,結晶性の陽極酸化皮膜(保護皮膜)を形成した。

<u>液相析出 (LPD)法による被膜の形成</u>: 353 K の 0.05 kmol m<sup>-3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> / 0.2 kmol m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.047 kmol m<sup>-3</sup> KOH+0.47 kmol m<sup>-3</sup>NaOH 混合溶液にスクロースを 0.75 kmol m<sup>-3</sup> 添加して用い,溶液量は 25 mL とした。 この溶液に保護皮膜を形成した試料を 3.6 ks, 10.8 ks 浸漬することで LPD 処理を行った。

<u>再陽極酸化:LPD</u>処理を行った試料を 293 K の 0.5 kmol m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / 0.05 kmol m<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 溶液中で 10 A m<sup>-2</sup> の定電流を印加し,電圧が 104 V 到達後,その電圧に 30 s 保持した。

観察,分析:試料の表面を SEM-EDS により観察と組成分析行い,RBS により形成した被膜の深さ方向の 元素分布を調査した。

## 3. 研究成果

再陽極酸化挙動

時間を変えて LPD した試料の再陽極酸化の際に測定されたセル電圧の時間変化を Fig. 1 に示す。初 期の電圧変化は LPD 時間に関わらずほぼ同じである。しかし、セル電圧が 10V 付近から 10.8 ks LPD 試料の電圧変化が緩やかになっている。その結果, 10.8 ks LPD 試料の設定電位に到達する時間は, 3.6 ks LPD 試料のそれより約 2 倍以上である。このことは、長時間の LPD により初期に形成した保 護酸化皮膜が溶解したためと考えられる。

## 表面観察と分析

全ての試料において、アルミニウム、酸素、チタンとナトリウムに対応するチャンネル付近でピークを観察した。Fig. 2 に LPD 時間 10.8 ks 試料(a)とその試料を再陽極酸化した試料(b)の RBS スペクトルのナトリウムとチタンに対応した部分を拡大して示す。波形解析の結果析出している NaF の平均厚

さは、約 300nm であり、LPD 時間が長くなると厚くなって いた。LPD により析出したチタン酸化物は NaF 層の下に析 出しており、その厚さは、数 nm で、LPD 時間によって殆ど 変化しなかった。その下部にはアルミニウム酸化物とチタン 酸化物の複合した層が形成していることが示唆されたが、再 陽極酸化による顕著な変化は観察できなかった。 Fig. 3 に 10.8 ks LPD と 10.8 ks LPD+再陽極酸化後の SEM による表面観察結果を示す。LPD を行うと表面に NaF (EDS により確認)の結晶(樹脂状と多角形状)が形成しているこ とが分かる。樹脂状の析出物は、3.6 ks では観察されなかっ たことから、LPD 時間が長くなると多角形状の析出物が成長 することで形成したと予想される。



Fig. 1 Change in cell voltage of 3.6 and 10.8 ks LPD samples.

4. まとめ

NaOH と KOH により pH を調整した溶液を用いることで、チ タン酸化物を析出することに成功したが、NaF の析出を減らす ことは出来なかった。電解コンデンサ用の被膜として思量する

には、チタン酸化物の析出量を変えずに、NaFの析出を減らすことができる、溶液組成や保護皮膜形成条件を検討する必要がある。



Fig. 2 RBS spectra of (a) LPD and (b) LPD + re-anodized samples. LPD time is 10.8 ks.



Fig. 3 SEM images of (a), (b) LPD for 10.8 ks, and (c), (d) LPD for 10.8 ks and re-anodizing.

# 有機伝導体β'-(BEDT-TTF)2(ICl2)1-x(AuCl2)xにおける磁性と誘電特性

# 研究代表者名

# 山梨大学·大学院医学工学総合研究部·米山直樹

# 研究分担者名

山梨大学·大学院医学工学総合教育部·黒部貴秀 東北大学·金属材料研究所·佐々木孝彦

1. はじめに

有機伝導体 $\beta$ '-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X=ICl<sub>2</sub>, AuCl<sub>2</sub>) はドナー分子 BEDT-TTF が二量体 (ダイマー) を形成し,そのダイマーからなる伝導層とアニオン X からなる絶縁層が交互に積み重なっ た構造をとる.ダイマーあたり 1 つ存在するホールキャリアが強い電子相関により局在し たダイマーモット絶縁体と呼ばれる電子状態にある.ダイマー上に存在する S=1/2 の局在 スピンは  $T_N = 22$  K (X=ICl<sub>2</sub>塩), 28 K (AuCl<sub>2</sub>塩) で反強磁性相転移を示す.最近, ICl<sub>2</sub>塩の 誘電率において約 150 K 以下でキュリーワイス則的な比誘電率が緩和型の周波数依存性を 持つことが報告された<sup>1)</sup>. これはダイマーを構成する二つのドナー分子の間で電荷の揺ら ぎが存在し,電気双極子モーメントが誘起していることを示唆する.このように β'-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xにはそのダイマー上にスピンと電荷の二つの自由度が存在し,両者の間の 相関性については有機マルチフェロイクス物質のモデルケースとしても興味深い.そこで 本研究ではβ'-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の ICl<sub>2</sub>塩と AuCl<sub>2</sub>塩の混晶試料を育成し,その磁化率と誘電率 を調べた.

# 2. 研究経過

育成したβ'-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(ICl<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(AuCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub>について EDX による組成分析,単結晶 X 線回折で の構造解析を行った.磁化率測定は金研佐々木研究室所有の SQUID 磁束計を用いて *c* 軸(磁 化容易軸) 方向に 0.5T, 5T の磁場を印加して,誘電率測定は *a*<sup>\*</sup>軸方向に 500 Hz-1 MHz の交流電場を印加して行った.





# 3. 研究成果

AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>の仕込み比 x<sub>0</sub>(モル比)に対する EDX から得られた分析組成比 x を Fig. 1 に, 単結 晶 X 線回折で得られた格子定数の x 依存性 を Fig. 2 に示す. Fig. 1 から x<sub>0</sub> にほぼ比例し た組成を持つことがわかる.格子定数のb,c 軸には有意な変化が見られないのに対し、a 軸で x の増加に伴う単調な減少が見られて おり、AuCl2<sup>-</sup>の置換によって面内の積層構 造は一定のまま面間方向に一軸圧縮されて いることが示唆される. Fig. 3(a) に磁化率 測定から求めた T<sub>N</sub>の x 依存性, Fig. 3(b) に 500 Hz での誘電率のピーク温度 T<sub>max</sub>の x 依 存性を示す.T<sub>N</sub>は x=0.5付近まで一定でx= 1に向けて増加する. 一方で混晶試料の T<sub>max</sub> は低温側に抑制され, x ~ 0.5 で最小値を取 る.  $T_N$  と  $T_{max}$  の x 依存性は, x の増加に伴



う面間方向への実効的な化学圧力の効果と $x \sim 0.5$ 付近で最大となるアニオン置換に起因した乱れの効果で定性的に理解できる.面間方向の一軸圧縮に相当する化学圧力によって $T_N$ はx = 0からx = 1に向けて直線的に増大すると予想されるが、アニオンの乱れが長距離秩序を抑制するためxに対して $T_N$ は下凸の振る舞いを持つと考えられる.一方で $T_{max}$ は伝導面内の誘電特性を反映して、アニオンの乱れの効果が顕著に現れている.このように磁化率と誘電率の両方に混晶化による影響が強く見られ、x = 0.5以上において $T_N$ が連続的に変化したとき、誘電率も系統的に変化することが分かった.

4.まとめ

β'-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(ICl<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(AuCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub>の混晶結晶の育成を行い,その磁化率,誘電率の測定を行った.磁化率,誘電率ともにアニオンの乱れによる影響が顕著であり,今後は焦電測定により強誘電転移を調べることでスピンと電荷の自由度に関する相関性の検証を行う.

参考文献

1) S. Iguchi et al., Phys. Rev. B, 87, 075107 (2013).

# 高温プラズマ閉じ込め実験装置におけるプラズマ・壁相互作用による 水素挙動と材料損傷

# 研究代表者名 九州大学·応用力学研究所·徳永和俊

研究分担者名

九州大学・応用力学研究所・荒木邦明、藤原 正、宮本好雄

東北大学・金属材料研究所・永 田 晋 二

名城大学・理工学部 土 屋 文

核融合科学研究所 時 谷 政 行

富山大学・水素同位体科学研究センター 松 山 政 夫、阿 部 信 介

1. はじめに

次世代の基幹的なエネルギー源として磁場閉じ込めによるプラズマを用いた核融合発電が計画・研究されている。これまで、既に、核融合反応が発生することが実証され、今後、プラズマ放電の定常化及び炉工学的な課題に関して研究が進められる予定である。この核融合炉において定常運転を行うには、プラズマの熱・粒子制御を行うダイバータを開発する必要がある。このためには、特に、燃料である水素同位体のダイバータ板表面での挙動及びプラズマ照射時の熱負荷によるダイバータ材料の表面損傷挙動を第一壁表面挙動と関連づけて明らにし、これに基づいた材料及びプラズマ制御法の開発を進める必要がある。

九州大学応用力学研究所に設置された高温プラズマ閉じ込め実験装置である球状トカマク QUEST 装置 では、将来の核融合原型炉以降のダイバータ板及び第一壁・ブランケットの表面材料の候補材料となって いるタングステンをプラズマ対向材料とし、プラズマ放電実験が行われている。本研究では、この QUEST 装置において真空容器壁やダイバータ板表面に設置した試料や真空容器壁近傍に導入しプラズマ照射を受 けた試料について、ダイバータ板や第一壁表面のかなりの部分を覆い水素挙動の鍵を握ることがわかって きた再堆積層に注目し、その表面の水素の吸・放出特性に関する基礎研究を行うと共に、プラズマ照射に よる熱負荷による材料損傷過程について明らかにする。

2. 研究経過

本年度は、第9サイクル(2012年11月から2013年3月)に九州大学応用力研究所の球状トカマク QUEST 装置の真空容器壁表面にW試料を長期設置し、一連のプラズマ放電実験後の大気開放時に試料を 取り出し、X線光電子分光分析器(XPS)及び加速器(RBS、ERD)等を用いて、分析・観察を行った。さらに、 T曝露装置を用いてTを含む水素同位体に曝露し、イメージングプレート(IP)法及びAr中でのβ線誘起X 線計測(BIXS)法によりTの吸収・保持特性を調べた。Tの曝露時間は4時間、曝露圧力は1.3 kPa、トリ チウム濃度は5%である。また、予備排気及び曝露時の温度は、プラズマ放電中の真空容器壁と同じ100℃ である。

3. 研究成果

図1に長期壁したWの XPS 分析結果を示した。試料表面には、再 堆積層が形成されており、Fe、0、W、Cr が主成分でることがわかる。 Fe 及び Cr は真空容器壁の SUS 3 1 6L から、また、W は、上下ダイ バータ、センタースタック部及び ₩プロテックターの ₩アーマ材を 起源にもつものと考えられる。さらに、これらの元素加え、残留ガ ス成分である 0 が共堆積していることがわかる。また、厚みは数十 nm 程度であると考えられる。図2には、RBS-ERD 同時分析の ERD 分 析結果を示した。特に、表面近傍に H が検出されており、再堆積層 中に共堆積しているものと考えられる。この試料の T 暴露実験では、 未使用の試料と比較すると T の保持量は 1.1 倍と大きな変化は見ら れなかった。しかし、Tの分布を観察すると、未使用のWの場合は、 T 量が多い部分が斑点状に存在するが、再堆積層が形成されている 試料ではほぼ均一であることがわかる。これは、使用した₩材は厚 みが 0.1mm と強加工されたもので、さらに Wの場合は硬く加工後の 表面には加工に起因した凹凸が形成されており、この凹凸により不 均一なT分布が発生したものと考えられる。再堆積層が形成された 試料では、この再堆積層の表面にほぼ均一にTが保持されているも のと考えられる。

#### 4. まとめ

長期設置された W 試料の表面分析及び T 挙動について調べた。 試料表面には、水素及び残留ガスの O や壁の構成元素の金属を含む 再堆積層が形成されている。また、この再堆積層は T の吸蔵の影響 を与えることが明らかとなった。



高速炉被覆管材料と核分裂生成物核種の化学的腐食相互作用研究

# 福井大学附属国際原子力工学研究所・福元謙一 東北大学金属材料研究所・阿部弘亨

#### 1. はじめに

次世代高速炉では燃料燃焼度を高めることによって経済性向上を目指しているが高燃焼度化に 伴う核分裂生成物(FP)と燃料被覆管の化学的および物理的相互作用により燃料被覆管の劣化 損傷が危惧される。次世代炉の燃料被覆管である高クロム鋼や ODS フェライト鋼中の各種 FP の質量移行挙動を模擬燃料を用いて知見を得、燃料要素健全性の把握および劣化防止対策を講じ る指針を提供できると考えられる。本研究では高速炉あるいは次世代軽水炉の耐被覆管-燃料化 学的相互作用(FCCI)性を向上させるため、高クロム鋼への微量元素添加による耐 FP 腐食特性 について明らかにする。特にアルミニウムやチタンなどの微量元素添加によるセシウム、セシウ ム-テルルやヨウ素などの模擬 FP 元素を用いた高温腐食試験による腐食耐性について機構を明 らかにする。

#### 2. 研究経過

試料は、PNC-316 鋼、PNC-FMS 鋼、9Cr-ODS 鋼、Fe-Cr-0.14C 鋼、Fe-9Cr-0C 鋼、Fe-12Cr-5Al 鋼で、Fe-Cr-0.14C 鋼、Fe-9Cr-0C 鋼、Fe-12Cr-5Al 鋼は東北大学金属材料研究所でアーク溶解し た。試料、模擬 FP である Cs-Te(Cs:Te = 1mol:1mol)をアルミナ保護管に混入し、酸素ポテンシャ ルを模擬するための Mo/MoO2 バッファ材が装荷されたコック付き石英管内に封入して腐食試験を 行った。試験温度は 650℃、試験時間は 100h である。腐食試験後は試料断面を SEM-EDS で断 面観察、元素分析を行った。また FIB、腐食部の構造解析を TEM-EDS を用いて行った。

3. 研究成果 - Cs-Te 腐食低減手法 Cr-ODS 鋼(Fe-Cr 鋼)の Cs-Te 腐食メカニズム この研究で得られた結果を用いて 9Cr-ODS 鋼(Fe-Cr 鋼)の Cs-Te 腐食メカニズムの説明を行う。 粒界内に  $Cr_{23}C_6$ に代表される粒界炭化物が存在する。また、Fe-Cr 鋼表面には安定酸化被膜であ る  $Cr_2O_3$ が形成されている。まず、粒界の  $Cr_{23}C_6$ が成長する事によって周囲の Cr、取分け表面 近傍の Cr が欠乏する事によって酸化被膜に欠陥(いわゆる鋭敏化)が発生し、そこから Cs-Te 腐 食が発生すると考えられる。ギブスの生成自由エネルギーより、侵入した Te と炭化クロムが  $Cr_{23}C_6+92/3Te \rightarrow 23/3Cr_3Te_4+6C$   $\therefore \Delta G_f = -1491 \text{ kJ/mol } @600^{\circ}(-1477\text{ kJ/mol } @650^{\circ})$ の過程 で反応し粒界腐食が進行する。反応が進むと、次は粒界付近の Fe が Te によって溶出し、粒界を 介して粒内にて Te が Cr+4/3Te  $\rightarrow 1/3Cr_3Te_4$   $\therefore \Delta G_f = -82 \text{ kJ/mol } @600^{\circ}(-81\text{ kJ/mol } @650^{\circ})$ の過程で反応し Cr 欠乏相が発生したものと考えられる。なお、 $Cr_3Te_4$ のギブスの生成自由エネ ルギーの計算式の範囲が 600^{\circ}こでしかなかったため、式の計算は 600^{\circ}Cで行った。 Cs-Te 腐食低減アイデア

① 防食被膜の形成による金属素地内への Cs-Te の侵入の防止

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より安定である不動態被膜を材料表面に形成させ、Cs-Te の侵入を防止するというもので ある。不動態被膜は近年、高温酸化環境下で鉄鋼材料表面に安定酸化被膜を形成することで注目 されている Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を防護被膜として選定した。アーク溶解にて Fe-12Cr-5Al 鋼を、Al 酸化条件且 っ Cr 還元条件下( $\Delta G_{02}$ =-880 kJ/mol < x < $\Delta G_{02}$ =-560 kJ/mol)で焼鈍することによって試験片表 面に Al 酸化被膜のみを形成させた。被膜処理時間は、最初は 10 時間で行い、アルミナ被膜処理 (10h)Fe-12Cr-5Al 鋼と被膜処理を行っていない Fe-12Cr-5Al 鋼に Cs-Te 腐食試験(650°C×10h)を行 った。腐食試験後は両鋼種に粒界腐食が発生しており、粒界に Te の侵入、粒界付近の Cr,Al の 欠乏が見られ、アルミナ被膜による Cs-Te 防食を確認できなかった。そこで、被膜処理時間を 10h から 30h に伸ばし、被膜をより厚めに成膜することにより、より欠陥の少ない被膜の生成を 試みた。図にアルミナ被膜処理(30h)Fe-12Cr-5Al 鋼の Cs-Te 腐食試験結果を示す。この腐食条件 では腐食相は生成されず、アルミナ被膜よる Cs-Te 腐食の防止を確認した。

② Cs-Te 腐食反応に関わる炭素添加の低減効果

これまでに求めた腐食メカニズムから、

Cs-Te-炭化物反応がメインの腐食反応であ ったため、粒界炭化物を減らすことによっ て、Cs-Te 腐食を緩和させるというものであ る。アーク溶解で作製した Fe-9Cr-0.14C 鋼、 Fe-9Cr-0C 鋼に Cs-Te 腐食試験(650 $^{\circ}$ ×100h) を行った。腐食試験後、腐食深さの測定を した結果、Fe-9Cr-0.14C 鋼(170 $\mu$ m)> Fe-9Cr-0C 鋼(60 $\mu$ m)となり、合金中への 炭素添加量を低減することによって Cs-Te 腐食量を抑制できる可能性を見出せた。



図 アルミナ被膜処理(30h)Fe-12Cr-5Al 鋼の Cs-Te 腐食試験(650℃×10h)結果

4. . 結言

被覆管材と反応させる FP 量、酸素ポテンシャル値、温度を制御した模擬燃料ピン環境下でオー ステナイト系、フェライト系材料の Cs-Te 腐食炉外試験を行い、3 鋼種(PNC-316 鋼, PNC-FMS 鋼, 9Cr-ODS 鋼)の腐食の振る舞いを調査した。3 鋼種に共通して粒界腐食が見られ、9Cr-ODS 鋼 の Cs-Te 腐食試験から腐食生成物質を特定し、熱力学的考察を用いて腐食メカニズムを考察した 結果、粒界炭化物と Cs-Te 反応がメインの反応であることを確認した。また、Cs-Te 腐食低減対 策として、アルミナ被膜の形成による金属素地内への Cs-Te の侵入の防止と粒界炭化物の減少に よる Cs-Te 腐食の緩和を提案した。 LHD プラズマ対向材料に捕捉された水素粒子の定量評価による燃料粒子バランス解析

研究代表者名 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・時谷政行

## 研究分担者名

# 東北大学・金属材料研究所・永田晋二

#### 1. はじめに

核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)では、イオン温度 2keV、電子密度 1×10<sup>19</sup>m<sup>-3</sup>のプラズマ を長時間維持する高性能定常放電が実施されている.長時間放電では、対向材料表面から燃料粒子(軽水 素)が放出され、プラズマ密度維持が困難となる現象が観測されている.このような事情から、本共同 研究は当初、材料中に蓄積された軽水素の定量評価を行うことで、軽水素放電の粒子バランスを明ら かにすることを目的としていたが、LHDの定常放電実験が、水素マイノリティのヘリウム放電で実 施されることが多くなり、長時間放電の主要なガス種がヘリウムであることから、ヘリウム粒子の粒 子バランス解析を行うことに方針を変更した.ヘリウムであっても水素であっても、安定した定常長 時間放電を行うには材料への燃料粒子の捕捉がどのようなメカニズムで発生するのかを把握し、グロ ーバルな燃料粒子バランス解析と照らし合わせることは重要である.したがって、本研究では、LHD の水素マイノリティ・ヘリウム放電にステンレス試料を曝露し、表面に捕捉されているヘリウム粒子 の深さ分布を、東北大学金属材料研究所の加速器を用いて計測を行うことを目的とした.

#### 2. 研究経過

LHD の対向材料は第一壁がステンレス鋼,ダイバータタイルが炭素材料で構成されており,面積比は 95%:5%と前者が大部分を占めている.そのため,本研究においてもステンレス鋼試料を照射材料とした. 図1に,ステンレス鋼試料をLHDで照射する場合の挿入位置と試料台の模式図を示す.挿入後,高周波 (ICRF+ECH)加熱の水素マイノリティ・ヘリウム放電に合計で約10000秒間曝露(照射)した.照射後の試 料を東北大学金属材料研究所の加速器実験室まで持参し,表面に捕捉されたヘリウム粒子の深さ分布を, 弾性反跳粒子検出法(ERD)を用いて調べた.

#### 3. 研究成果

照射後の試料の表面を,透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ,再表面に炭素と鉄を含む Mixed-material 堆積層が形成されていることが確認できた.その厚さは約40nm であり,この堆積層にヘ リウム粒子が捕捉されることで壁表面へのヘリウムの捕捉が連続して発生している可能性が示唆された. このような事実を踏まえ,ERD でヘリウムの深さ分布を調べた.プローブビームには5MeV の<sup>16</sup>O<sup>4+</sup>を用 いた.図2に得られたERD スペクトルを示す.ヘリウムのピークはおおよそ100nm 程度であると考えら れるが,分解能の問題もあり,正確な深さを示すには議論を要する.しかしながら本結果は、少なくとも、 ステンレス鋼試料の再表面からヘリウムが捕捉されている証拠を示すものであり,Mixed-material 堆積層 がヘリウム粒子を捕捉し、それが壁排気に影響を与えていることを示す結果である.

#### 4. まとめ

Mixed-material 堆積層に捕捉されたヘリウム粒子の定性的な深さ分布を得ることができた、今後は、 ERD 分解能の議論や表面堆積物の組成などを詳細に調べ、ヘリウム粒子の捕捉量の定量化を実施する.





ナノ構造化による耐照射性材料の開発

#### 研究代表者名

九州工業大学大学院・工学研究院・石丸学

# 研究分担者名

### 東北大学・金属材料研究所・佐 藤 和 久、今 野 豊 彦

1. はじめに

原子力発電所から排出される高レベル放射性廃棄物の処理が世界規模で問題となっている。現在、高レベル放射性廃棄物はガラスと共に融解され、ステンレス容器へ注入・固化されている。しかしながら、ガラス固化体の寿命は数百年程度で、放射性元素崩壊の半減期に較べるとかなり短い。放射性廃棄物を人類から長期間に渡って安全に隔離するには、新たなコンテナ材料の開発が急務である。

放射性元素は崩壊の際に多量の放射線を発生し、周囲の材料に原子レベルの欠陥を与える。このため、 照射環境下に曝されても、構造変化やそれに伴う材料劣化が起こらないことが、コンテナ材料に対する1 つの要求となっている。最近我々は、低次元ナノ構造化により、炭化ケイ素(SiC)の耐照射性が飛躍的に向 上することを見いだした(Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 13429)。この原因を明らかにするため、本研究 では電子線照射下における本物質の照射挙動を、透過電子顕微鏡法(TEM)により調べた。

#### 2. 研究経過

減圧化学気相堆積法により、Si(001)単結晶基板上に SiC 薄膜を成長させた。本試料は、米国テネシー大 学より提供頂いた。トライポッドポリッシャーによる機会研磨およびイオンミリングにより薄片化し、断 面 TEM 試料を作製した。この試料に加速電圧 300kV で電子線照射を施し、構造変化の「その場」観察を 行った。観察には、大阪大学産業科学研究所の JEOL JEM-3000F TEM を用い、照射量はファラデーカップ により測定した。

# 3. 研究成果

断面観察の結果、蒸着試料では 3C-SiC が(111)配向してロッド状に成長し、10nm 以下の間隔で、高密度 の積層欠陥および双晶が存在することが明らかとなった。この試料に加速電圧 300kV で電子線照射を施し たところ、アモルファス化が起こった。図1は、SiC ナノロッドの照射時における構造変化の高分解能「そ の場」観察の結果である。照射前の試料(a)には、成長方向に対して垂直な(111)面欠陥に加えて、矢印で示 したところに方位の異なる面欠陥が存在する。これらは他の(111)面に乗った積層欠陥や双晶である。この 試料に、2.2x10<sup>20</sup> e/cm<sup>2</sup>/sec の照射速度で電子線照射を施した。照射後 240s(b)で、小さな面欠陥部がアモル ファス化し、照射量の増加に伴い、その領域が拡大する(c)。更なる照射により、矢印で示した(111)面欠陥 は全てアモルファス化しているのに対し、成長方向に対して垂直な(111)面欠陥部は結晶性を保っているこ とが確認された(d)。この結果は、照射時に導入された格子間原子や空孔等の点欠陥が成長方向に対して垂 直な(111) 面欠陥の間を移動し、方位が異なる面欠陥部でトラップされることを示唆している。

面欠陥を多量に含む本試料の場合、点欠陥の移動が面欠陥と面欠陥の間に制限される可能性がある。実際、イオン照射試料ではアモルファスと結晶からなるラメラー構造の領域が観察され、欠陥の移動が2次

元的であることが示唆される(Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 13429)。この場合、照 射により一旦導入された格子間原子と空孔 が互いに出会い、合体・消滅する機会がバル ク試料のそれよりも大きくなる。この欠陥移 動に対する空間的制限が、本物質の耐照射性 の向上に寄与していると考えられる。

#### 4. まとめ

面欠陥を多量に含む SiC のアモルファス 化過程を高分解能「その場」観察により調べ た。その結果、点欠陥は(111)面の間を 2 次 元的に移動し、方位の異なる面欠陥によりト ラップされることが示唆された。



図1. 電子線照射に伴うナノロッド SiC の構造変化。(a) 照射前、(b)240s、(c)480s、(d)960s 照射試料。照射速度は 2.2x10<sup>20</sup> e/cm<sup>2</sup>/sec。

低放射化高 Cr バナジウム合金の高温強度

研究代表者名 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・長坂琢也 研究分担者名 総合研究大学院大学・物理科学研究科・宮澤 健 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・室賀健夫 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・菱沼良光 東北大学・金属材料研究所・阿部弘享 東北大学・金属材料研究所・佐藤裕樹

1. はじめに

放射化バナジウム合金(V-4Cr-4Ti 合金)は高温強度、耐照射性、リチウムとの共存性に優れることから核融合炉ブランケットの構造材料として期待されている。さらに、照射後の崩壊熱が小さいので中性子照射環境で固有の安全性を持つ材料でもある。バナジウム合金の高温強度をさらに改善する、あるいは耐食性を高めるためには Cr 量を増やすのが有効である。それにより、高熱効率でコンパクトな発電ブランケットが実現できるばかりでなく、原子炉への応用も拓けてくる。本研究では、高 Cr バナジウム合金の試作を行い、その高温強度を明らかにする。特に、Cr、Y そして酸素等不純物が高温強度に影響を及ぼすメカニズムを明らかにして、それに立脚した高 Cr バナジウム合金の開発指針を得ることを目的とする。

#### 2. 研究経過

これまでに、6~10 wt%まで Cr を増量する一方で、低温延性を損なう侵入型不純物酸素を微量 Y 添加 で制御した合金の試作を行った。具体的には、V-(4, 6, 10)Cr-4Ti-0.15Y 合金を試作した。試作材の加工、 熱処理とシャルピー衝撃試験を行った。シャルピーV ノッチ衝撃試験片のサイズは 3.3×3.3×25.4 mm、 ノッチ深さは 0.66 mm、ノッチ先端半径は 0.08 mm、ノッチ開き角度は 30°である。

#### 3. 研究成果

4Cr 合金の冷間加工性は優れており、圧下率 99.8%、厚さで 0.25 mm まで室温で板材加工が可能であった。6Cr、10Cr 合金では圧下率 60 %、厚さ4 mm で割れが入り、6Cr 合金は割れていない部分から試料を採取ができた。このような割れは室温での降伏強度が Cr 量とともに高くなるのが原因である。10Cr 合金については、中間焼鈍や熱間圧延等、従来のバナジウム合金とは異なる高温プロセスを考える必要がある。

図 1 は衝撃試験の結果を示す。基準となる V-4Cr-4Ti 共通合金の NH2 に比較して、Y 添加材 (V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.27O)の吸収エネルギーに低下は見られなかった。Cr を増量した 6Cr 合金では懸念 された吸収エネルギーの低下は見られず、むしろ上昇した。上部棚エネルギー(USE: Upper shelf energy) は 4Cr 合金では 100 J cm<sup>-2</sup>であるのに対し、6Cr 合金では 150 J cm<sup>-2</sup>まで改善された。別途行った引張試 験の結果より、6Cr 合金では降伏強度が上昇するものの、伸びの低下がほとんどないために、結果として 吸収エネルギーが上昇したものと考えられる。よって、Cr 増量は 6 wt%であれば、Y 添加材の強度を補う のに効果があり、衝撃特性も改善されることになるので好ましいといえる。



4. まとめ

V-(4, 6, 10)Cr-4Ti 合金を試作し、加工性、衝撃特性を評価した。6Cr 合金は室温で加工可能であったが、 10Cr 合金は加工できなかった。6Cr 合金では、4Cr 合金に比較して衝撃エネルギーが改善された。これら は、Cr 添加による降伏強度上昇が原因と理解できる。次年度よりクリープ強度の評価を開始する。 核融合炉材料の高エネルギー粒子線照射下微細組織発達

(研究代表者)長谷川晃<sup>(1)</sup>、藪内聖皓<sup>(1)</sup>、野上修平<sup>(1)</sup>、阿部弘亨<sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup>東北大学工学研究科、<sup>(2)</sup>東北大学金属材料研究所

1. 緒言

低放射化フェライト鋼は核融合炉ブランケット構造材料の有力な候補材料として開発が 進められている。低放射化フェライト鋼は炉心プラズマからの中性子照射に曝されること で様々な機械特性の劣化が引き起こされる。なかでも核変換ヘリウム(He)によって材料 中に形成する He バブルは、DBTT の上昇や粒界割れの促進などを引き起こすことが知られ ている。このような機械特性の劣化はミクロな微細組織に起因している。核融合炉材料の 劣化を予測するにあたり、微細組織に基づく機構論的な理解を深めておくことが極めて重 要である。本研究では、He バブルの照射硬化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし た。

2. 実験方法

供試材として純鉄 (99.99%)を用いた。直径 3mm の円盤上に打ち抜いた後、1050℃、1 時間、水冷、 その後 800℃、1 時間、水冷の熱処理を行った。本研 究では、材料中に He バブルを形成させる手段として、 加速器による He イオン注入および注入後焼鈍を実 施した。He 注入実験は東北大学ダイナミトロン加速 器を用いて、3 MeV の He イオンを材料中に室温に て 3000appm まで注入した。深さ方向に均一な濃度 分布となるようにエネルギーディグレーダを使用し



図1SRIM による注入量分布計算結果

ている。SRIM による注入量分布の計算結果を図1に示す。He 注入後の試験片は、材料中 に He バブルを形成させるため、600℃、0.5h の熱処理を実施した。

その後、He 注入領域のみの照射硬化の評価のために、京都大学エネルギー理工学研究所 に設置されている Nanoindenter G200 を用いて超微小硬さの測定を行った。また、損傷組 織の観察には金属材料研究所α放射体実験室の透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、硬さに 寄与する He の注入領域におけるバブルの分布(サイズおよび数密度)を評価するためにシ ングルジェット電解研磨装置を用いて組織観察用薄膜試験片を作製した。

3. 結果·考察

He 注入前後のナノインデンテーション測定の結果(左)および Nix-Gao モデルに基づく 検討結果(右)を図2に示す。注入前後で硬さの変化が観察されており、He バブルの影響



図 2 ヘリウム注入前後のナノインデンテーション硬さ試験の結果:(左)硬さの深さ分布、(右)Nix-Gao モデルによる硬さの解析結果

であると考えられる。Nix-Gao モデルに基づく解析の結果、純鉄におけるバルク相当硬さ は注入前 1.20 GPa、注入・焼鈍後 2.06 GPa であり、ヘリウムバブルによる照射硬化は 0.86 GPa であることが分かった。

図 3 に He 注入・焼鈍後の微細組織観察の 結果の一例を示す。矢印で示すように He バブ ルの形成が確認された。He バブルの平均サイ ズと数密度は、2.0 nm および 7.4 × 10<sup>21</sup> m<sup>-3</sup> であった。

照射欠陥による硬化への寄与は、欠陥が転 位の障害物として働くことで転位を動かすた めの応力を増大させるというオロワン機構に よって説明されている。オロワン機構は次の 式によって表される。

$$\Delta \sigma_{v} = M \alpha \mu b \sqrt{Nd} \qquad (1)$$

また、降伏応力とバルク相当硬さとの関係は 以下の式で与えられることが報告されている。



図 3 He 注入・焼鈍後の微細組織。矢印は He バブルを示している。

$$HV = 0.8H_0 \tag{2}$$

$$\Delta \sigma_{v} = 3.06 \Delta HV \tag{3}$$

式(1)から(3)より、Heバブルの強度因子はおよそ 0.9 と求まり、バブルが照射硬化に 大きな寄与を及ぼす欠陥であることが明らかとなった。

— 174 —

f金属錯体における特異な磁気異方性の詳細の解明

# 研究代表者名 奈良女子大学・理学部・梶原孝志

#### 1. はじめに

f 金属である希土類を含む金属錯体を対象に、個々の分子が磁石として振舞う単分子磁石 (Single Molecule Magnet, SMM) について設計指針の探索と磁気異方性の評価法開拓を目指した研究を展開した。 4f 電子は閉殻の 5s、5p 電子による遮蔽を受け結合に関与せず、自由電子のように振る舞うため、軌道角運 動量を保持している。そのため f 金属の電子状態は全角運動量 J=S+L により記述される。J 基底準位中 の Jal 準位において Ising 性の強い Kramers' pair を結晶場の異方性設計により安定化し、遅い磁化緩和を実 現するというのがこれまで提唱してきた SMM の分子設計の指針である。これに基づいて Tb(III)、Dy(III)、 Er(III)、Yb(III)などの重希土類について SMM の探索を進め、2012 年度には軽希土類である Ce(III)について 初めての SMM 合成に成功している。一連の成功により SMM 合成の指針の正しさが示されたが、次の検討 課題として磁気構造(磁気異方性)の詳細の解明が重要性を増している。

## 2. 研究経過

前述のように、希土類錯体における磁化の遅い緩和は、 $J_z$  副準位が結晶場の異方性の効果により分裂することに起因する。量子数Jは重希土類ではJ=S+Lで表されるのに対し、軽希土類ではJ=|S-L|と表されることから、Jの値の大きい重希土類を中心にSMMの研究が行われてきた。しかし、適切な分子設計を行えば軽希土類でもSMM特性が発現することを見出しており(原著論文1)、本年度は物質探索をNd(III)まで拡張した(梶原ら、日本化学会第93春季年会、口頭発表2F3-44、2F3-45、2014年3月27-30日、名古屋大学)。一方、重希土類SMMである Dy(III)錯体において、バイアス磁場中で数時間におよぶ非常に遅い磁化緩和を見出している(梶原ら、第62回錯体化学会討論会、2013年11月2-4日、琉球大学)。さらに、希土類SMMの磁気構造を観測する手法として非弾性中性子散乱法を検討し、その最初の測定と解析の結果を論文としてとりまとめることができた(原著論文2,3)。中性子散乱法を適応するためには化合物に対する制限が多いが、本年度の物質探索において最適な錯体を3種見出すことに成功している。これらの錯体について動的な磁気特性の測定を終えており、次年度は中性子散乱測定の結果と合わせて磁気構造の詳細を議論する予定である。

#### 3. 研究成果

2013年度の研究成果に基づく原著論文が1報、関連する原著論文が2報掲載された。

1) S. Hino, M. Maeda, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, <u>T. Kajiwara\*</u>, "An SMM behavior observed in Ce(III)Zn(II)<sub>2</sub> linear tri-nuclear complex", *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 1276-1278. DOI:10.1246/cl.130602.

- 2) M. Kofu, <u>T. Kajiwara</u>, J. S. Gardner, G. G. Simeoni, M. Tyagi, A.Faraone, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, M. Nakano, O. Yamamuro, "Magnetic relaxations in a Tb-based single molecule magnet studied by quasielastic neutron scattering", *Chemical Physics*, **2013**, *427*, 147-152. DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.10.004
- 3) M. Kofu,\* O. Yamamuro, <u>T. Kajiwara</u>, Y. Yoshimura, M. Nakano, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, Y. Inamura, "Hyperfine structure of magnetic excitations in a Tb-based single-molecule magnet studied by high-resolution neutron spectroscopy", *Phys. Rev. B*, **2013**, *88*, 064405. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.064405

はじめの論文は軽希土類 Ce(III)を用いた SMM の二報目の報告である。二番目、三番目の論文は希土類 SMM に関するこれまでの研究成果を基盤に新たに展開した研究であり、希土類 SMM の磁気特性の解明に非弾性中性子散乱法の手法を応用した成果を取りまとめたものである。特異な磁気異方性、電子構造の解明に向けて新たな方法論を提示する内容となっている。

本年度の研究成果を受け、国際シンポジウムにおいて当研究室の学生が講演し、優秀ポスター賞を受賞している。

1) T. Poh Ling, C. Takehara, K. Yamashita, <u>T. Kajiwara</u>, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, "Syntheses and SMM Behaviours of Linear Zn(II)-Dy(III)-Zn(II) Trinuclear Complexes", The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium 2013, 2013 年 11 月 25-28 日, 奈良, 優秀ポスター賞.

## 4.まとめ

希土類 SMM の探索については、軽希土類の Sm(III)を残すだけである。Sm(III)に対しては Ce(III)に対す るのと異なる分子設計のアプローチが必要なこともわかっており、次年度は Sm-SMM の合成に挑戦する予 定である。また、Dy(III)における非常に遅い磁化緩和の考察や、中性子散乱実験を通して、希土類の磁気 異方性の本質について議論を進めていく予定である。

# 研究課題名 <sup>225</sup>Acや<sup>213</sup>Biのα線を利用した悪性黒色腫治療の検討

# 研究代表者名 金沢大学•医薬保健研究域保健学系•鷲山幸信

# 研究分担者名 金沢大学•医薬保健研究域保健学系•天野良平 東北大学•金属材料研究所•山村朝雄

1. はじめに

悪性黒色腫は皮膚癌の一種で、進行度が早く全身に転移する癌である。悪性黒色腫の腫瘍細胞膜表面は メラノコルチン-1 型受容体を過剰発現し、この受容体と色素細胞刺激ホルモンの1つである α-MSH (Melanocyte Stimulating Hormone) は結合親和性をもつ。そこで、環状キレートの DOTA 基を持つ α-MSH ペプチド類似体 DOTA-Re(Arg<sup>11</sup>)CCMSH に放射性同位体を標識することで、悪性黒色腫の腫瘍細胞に集中 的に放射線を照射することが可能となる。我々はこれまでにα線放出核種である<sup>225</sup>Ac 標識の検討を行って きた。その結果<sup>225</sup>Ac の最適標識条件は、pH5、反応温度 95℃、反応時間 15 分であることが分かった。本 研究では、標識条件をさらに検討するために鎖状キレートである EDTA の類似体 SCN-Bz-EDTA に対する 標識条件について検討した。

## 2. 研究経過

<sup>225</sup>Ac は、金属材料研究所アルファ放射体実験室で分離精製して調製した。検討項目として、pH,キレート溶液濃度,反応時間を変化させた。標識では<sup>225</sup>Ac 溶液と 1mM SCN-Bz-EDTA 溶液、蒸留水、2M NaOH 溶液を加えて全量を 200µL とした。キレート溶液濃度を変化させる場合は、1mM と 10mM の 2 種類を用いた。反応時間は 30 分、18 時間、42 時間で検討した。またその際のキレート溶液濃度は 10mM とした。反応後、混合溶液の一部を分収し、ペーパークロマトグラフィーを行った。展開溶媒には 9%KCl/10mM KOH を用いた。この場合は、<sup>225</sup>Ac 標識キレートは R<sub>f</sub>=1 に、<sup>225</sup>Ac<sup>3+</sup>イオンは R<sub>f</sub>=0 に展開される。展開後、R<sub>f</sub>=0.5 でペーパーを切断し、それぞれの紙片の $\gamma$ 線測定を行い <sup>225</sup>Ac と放射平衡状態の <sup>213</sup>Bi の 440keV の $\gamma$ 線を測定した。<sup>213</sup>Bi の $\gamma$ 線の計数率から <sup>225</sup>Ac の標識率を求めた。

#### 3. 研究成果

100	Γ	表 1. キレート溶液	<b>変濃度による標識率の違い</b>	表 2. 標識率の時間依存性	
80		キレート溶液 <i>濃度(mM)</i>	標識率(%)	時間(h)	標識率(%)
》 60 资		1	51.4	0.5	51.4
難 40	- <b>II</b>	10	81.9	18	71.4
20	-		<u> </u>	42	88.0
0	3 4 5 6 7 8	 9			

図 1.<sup>225</sup>Ac 標識率の pH 依存性

NaOH で pH を調整し、標識率の変化を観察した(図 1)。pH が上がるにつれて標識率は上昇した。特に 中性付近で最も標識率が高くなった(77.1%)。次にキレート溶液濃度による標識率を検討した結果、10mM では 1mM よりも高い標識率(81.9%)を示した(表 1)。これはキレート試薬と<sup>225</sup>Ac<sup>3+</sup>イオンが接触する確率 が高くなったためと考えられる。また反応時間を変化させた場合、反応時間が長いほど、標識率が上昇し た(表 2)。この結果もキレート濃度の違いの結果同様、キレート試薬と<sup>225</sup>Ac<sup>3+</sup>イオンが接触する確率が高 くなったためと考えられる。

## 4.まとめ

<sup>225</sup>Ac と SCN-Bz-EDTA の標識を検討した結果、pH は 7~8 付近が最も良く、SCN-Bz-EDTA 溶液は濃度が 高い方が、そして反応時間は長い方が標識率が高くなることが判明した。以上より最適条件では標識率 88.5%という高い値を得ることができた。

今後は環状キレート DOTA と鎖状キレート EDTA での標識後の化合物の安定性を検討した上で、悪性 黒色腫の抗原に特異性を持つモノクローナル抗体やペプチドへの標識を行い、最終的には悪性黒色腫を移 植した動物実験を用いた臨床前試験を展開していく予定である。 低放射化フェライト鋼における酸化膜が水素保持特性に及ぼす影響

研究代表者名 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・芦川直子

研究分担者名 総合研究大学院大学・核融合科学専攻・周海山 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・廣岡慶彦 東北大学・金属科学研究所・永田晋二

# 1. はじめに

低放射化フェライト鋼は、FFHR/DEMO炉におけるブランケット/プラズマ対向壁候補材料である. FFHR/DEMO炉では、現在の磁場閉じ込め装置とは異なり、D-T核融合反応によりヘリウム灰が生成され るため燃料である水素同位体ガスとヘリウムが混在し、壁材料の運用温度は500℃以上とされている.これ ら材料は10年以上の長期運用が検討され、その間に中性子を含む損傷が生じると考えられている.

原子力発電所の運用方式を考えると、核融合炉運用期間中に発電運転とメンテナンスを交互にしながら 使用される.その際、大気成分もしくはプラズマ真空容器内残留ガスによる水や酸素により、材料表面に は表面酸化が生じると考えられる.実際に低放射化フェライト鋼(F82H)を第一壁材として使用した JT-60Uトカマク装置の例では、F82H鋼表面に大気吸着による酸化被膜と異なり、F82H鋼の成分である Fe, Cr, Wによる酸化物が表面で検出されている.本研究では、酸化膜がF82H鋼の水素保持特性に及ぼす 影響について評価を行うことを目的とする.

#### 2. 研究経過

低放射化フェライト鋼(F82H) 試料サンプルを酸素ガス雰囲気下の真空中にて約500℃に加熱し,表面 に酸化膜を形成した.その後,核融合研・Vehicle 装置にて、2時間の水素プラズマ照射実験を実施した. 照射時のプラズマパラメータは電子温度 3eV,電子密度 9x10° cm<sup>-3</sup>で,試料表面温度は500℃である.試 料表面の化学組成は,X線光電子分光法(XPS)にて分析した.また材料中の水素は弾性反跳粒子検出法 (ERDA)にて測定した.今回の測定ではヘリウムも測定対象としたため,5MeV 酸素ビームを使用した.

#### 3. 研究成果

図1に XPS による原子組成比の深さ方向分布を示す. 使 用した F82H 鋼表面に形成された酸化膜は,鉄ピークに対す る Narrow(化学結合状態)測定と共に評価を行い,厚みは 表面から約15nm 程度であった.大気曝露による酸化被膜は 1-3nm 程度であるため,本試料は大気による酸化被膜と比 べると顕著な酸化膜であることが分かる.

図2は5MeV酸素ビームによるERDAで検出された水素 を示す.水素は大気による材料表面吸着も生じるため,比較 として未使用F82H鋼に対する結果を合わせて示す.図2の 水素の注入領域において,未使用材では表面吸着水素のみが 検出され,より深い領域での水素は検出されていない.しか しながら酸化膜付きF82H鋼では,未使用材で水素が検出さ れた深さ領域と比較すると,より深い領域でも水素が検出さ れていることが分かる.大気による酸化被膜程度のF82H鋼 へ同様の水素プラズマ照射を行った試料に対するERDAス ペクトルの結果では,水素が表面のみに存在するため今回の 未使用材の結果と同じであることが分かっている.よって, 酸化膜付きF82H鋼では,大気による酸化被膜試料に比べて 水素は深さ方向へ広がって捕捉されていることが分かった.

#### 4.まとめ

厚さ15 nmの酸化膜を形成した F82H 鋼を水素プラズマへ曝露 し、水素保持特性を ERDA で評価した.酸化膜付き F82H 鋼では 捕捉された水素は、表面から深さ方向へ広がりを持つことが分か った.酸化膜の厚みより深い領域まで水素が検出されているため、 その理由については今後検討を行う.







図2. 未使用および酸化膜付き F82H 鋼に対する 5MeV 酸素ビ ームによる ERDA スペクトル.

# 表面・バルク励起による Ce:LiCaAlF<sub>6</sub>結晶の時間分解発光分光

## 研究代表者 山形大学・理学部・北浦 守

# 研究分担者

# 山形大学・大学院理工学研究科・石井 忍,佐藤亜都紗,山形大学・理学部・沼田裕之, 東北大学・金属材料研究所・黒澤俊介,吉川 彰

1. はじめに

無機シンチレーターの需要は宇宙・高エネルギー物理学に留まらず,生活に身近な医療や食品,交通 や流通の分野でも高まっている。ガンマ線に対し感度を有するシンチレーターは数多く存在する一方,熱 中性子に感度を有するシンチレーターは数少ない。その中でも、<sup>6</sup>Li アイソトープを含む LiCaAlF<sub>6</sub>は熱中 性子との核反応に付随して発生するガンマ線の割合が比較的低い。そのため,熱中性子検出用のシンチレ ーター結晶として注目され、実用化に向けた検討が進められている。最近,熱中性子励起時とガンマ線励 起時における発光減衰時間の違いを利用した弁別法が有効であることが分かり、この手法を用いた熱中性 子検出法が確立されつつある (Yamazaki et al., NIM A, 652, 435 (2011)。しかし、試料によっては中性子/ガン マ線弁別能が悪いなど幾つかの問題があり、これらは早急に解決すべき課題である。そこで、本研究では、 Ce:LiCaAlF<sub>6</sub>結晶を放射光とレーザー光を用いて励起し、時間分解発光分光法により弁別能を低下させる原 因を明らかにする。これにより、その抑制方法に関する知見を得ることを目的とした。

2. 研究経過

LiCaAlF<sub>6</sub>結晶に Ce<sup>3+</sup>イオンを添加するには電荷補償体の導入が必要であり,格子欠陥が必然的に導入 されることを示す。そのため、Ce<sup>3+</sup>イオン濃度や育成雰囲気などの条件によって LiCaAlF<sub>6</sub>結晶の発光特性 が著しい試料を依存性を示すおそれがある。そこで、問題を簡単にするために、まずは Ce<sup>3+</sup> をドープした LiCaAlF<sub>6</sub>に代えて、チョクラルスキー法で育成した Eu<sup>2+</sup>ドープ LiCaAlF<sub>6</sub>結晶を用いた。これらの結晶では Eu<sup>2+</sup>イオンの 4f→5d 遷移による吸収が紫外域に現れるので、その吸収位置に対応する波長のレーザー光 ( $\lambda$ = 266nm) で光励起して Eu<sup>2+</sup>イオンによる 5d→4f 遷移による発光の時間分解測定を 10-300K の温度範囲で 行い、バルク励起の効果を調べてきた。分子科学研究所 UVSOR での真空紫外分光では、Eu<sup>2+</sup>をドープした LiCaAlF<sub>6</sub>および LiSrAlF<sub>6</sub>結晶の吸収スペクトルを 10K で測定してきた。

3. 研究成果

発光の時間分解測定に用いた結晶には 2mol%の Eu<sup>2+</sup>イオンが含まれている。比較的高濃度であり,隣 接する Eu<sup>2+</sup>イオン間において共鳴エネルギー伝達が起こり,これが弁別能を低下させる原因となる可能性 がある。実際に測定した発光減衰曲線の減衰初期時間では,通常観測される指数減少関数とは明らかに異 なる,ゆっくりと減衰する発光成分が見られた。これが共鳴エネルギー伝達によるとは考え難い。おそら く Eu<sup>2+</sup>イオンの 5d 軌道に作られた励起電子が,部分的に結晶中に存在する欠陥位置で捕獲・放出を繰り返 すためと考えられる。一方,熱中性子線やガンマ線で励起した場合に報告されているような"立ち上がる" 発光成分やデルタ関数的な応答を示す発光成分は見られない。弁別能を左右するこれらの成分は,高エネ ルギー励起特有の現象であると結論される。

4.まとめ

Eu<sup>2+</sup>イオンをドープした LiCaAlF<sub>6</sub>結晶のチョクラルスキー法で育成し、その発光特性を紫外レーザー 励起の下、10-300K の温度範囲にわたって時間分解測定で調べた。発光減衰曲線は初期時間を除けば、ほ ぼ単一指数減少関数で近似できた。初期時間領域には Eu<sup>2+</sup>イオンと格子欠陥との間での励起電子の捕獲と 放出に起因した特長的な発光成分が観測された。その時間応答の様子は、ガンマ線や熱中性子線の励起の 下で観測される様子とは明らかに異なっていた。弁別能を左右する発光成分は高エネルギー励起特有の現 象であり、これを明らかにするには放射光を利用した発光分光実験が望まれる。 ナトリウム・アルミニウム系錯体水素化物の高強度中性子全散乱測定による構造解析

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・池田一貴

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・大友季哉 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・大下英敏 総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科・藤崎布美佳 東北大学・金属材料研究所・佐藤豊人 東北大学・金属材料研究所・松尾元彰 東北大学・金属材料研究所・折茂慎一

1. はじめに

大強度陽子加速器施設(J-PARC)に建設された高強度全散乱装置(NOVA)は高い中性子フラックスを 利用した実験が可能である。これまで、AlH<sub>3</sub>(AlD<sub>3</sub>)粒子表面に存在するわずか数%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[1]や、秒単 位で進行する Pd の水素化過程(Pd(金属)  $\rightarrow \alpha$ -PdD<sub>0.3</sub>(水素固溶相)  $\rightarrow \beta$ -PdD<sub>0.7</sub>(水素化物相))の 検出に成功してきた。すなわち、NOVAは中性子散乱測定による水素位置に関する構造情報の取得と、放 射光 X線回折測定と同等の検出限界を実現している[2]。これは J-PARC における世界最高レベルのパルス 中性子源と NOVA の様々なバックグラウンド低減技術を組み合わせることにより可能となっている。

NaAlH4 は数 mol%の Ti 系触媒を添加することで水素吸蔵放出反応(NaAlH4 ≠ 1/3Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> + 2/3Al + H<sub>2</sub>)の速度が 10 倍程度促進されるが[3]、反応機構は未だ解明されていない。本研究では、空孔の生成・ 拡散が上述の反応に関与していることを想定して、(その場)中性子回折測定および構造解析を実施した。

#### 2. 研究経過

LiAlD<sub>4</sub>とAlCl<sub>3</sub>を用いた液相反応によりAlD<sub>3</sub>を合成し[4]、NaDと混合して重水素雰囲気でミリング処理(0.3 MPa D<sub>2</sub>, 5 h) することによりNaAlD<sub>4</sub>を得た[5]。さらに、6 mol %のTiCl<sub>3</sub>を添加してミリング処理(0.1 MPa He, 3 h) を行った。試料をバナジウム製の常圧セルに封入して、NOVAにおいて室温での中性子回折測定を実施した。また、試料を単結晶サファイア製の耐圧セルに封入し、温度を393Kに保持した状態で重水素ガス圧力を $0\sim10$  MPa の範囲で変化させながらその場中性子回折測定を実施した。

#### 3. 研究成果

室温における中性子回折曲線の Rietveld 解析結果から、TiCl<sub>3</sub>添加した NaAlD<sub>4</sub>では Al サイトの約 3%が Ti に置換されており、D サイトの約 4%に欠損が生じていることが示唆された(図)。また、重水素吸蔵放出反応に対するその場中性子回折測定により、NaAlD<sub>4</sub>からNa3AlD<sub>6</sub>への可逆的な構造変化を確認した。

#### 4. まとめ

高強度全散乱装置(NOVA)により NaAlD4のその場 中性子回折測定を行った。Ti系触媒の添加により促進され る水素吸蔵放出反応に関連する元素置換および欠損の情 報が得られた。バックグラウンドを低減したその場中性子



図 NOVA で測定した NaAlD<sub>4</sub>-0.06TiCl<sub>3</sub>の 中性子回折曲線と Rietveld 解析結果。

散乱測定データの局所構造解析を併用した構造解析を引き続き実施する。また、放射光科学研究施設(PF)の高輝度 X 線を利用した NaAlH4の X 線吸収微細構造スペクトルから得られる Al 周囲の化学結合性に関する情報と合せて、NaAlH4における固相水素吸蔵放出反応の機構解明に取り組む。

- K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H.-W. Li, S. Semboshi, S. Orimo, *Mater. Trans.*, 52 (2011) 598.
- [2] 大友季哉,池田一貴,大下英敏,鈴谷賢太郎,まてりあ,52 (2013) 346.
- [3] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, J. Alloys Compd., 253 (1997) 1.
- [4] K. Ikeda, S. Muto, K. Tatsumi, M. Menjo, S. Kato, M. Bielmann, A. Züttel, C.M. Jensen, S. Orimo, Nanotechnology, 20 (2009) 204004.
- [5] T. Sato, K. Ikeda, H.-W. Li, S. Orimo, Mater. Trans., 50 (2009) 182.

# 高性能 Ge モノクロメーター結晶の開発

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・ 金 子 耕 士

# 研究分担者名

# 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・山内宏樹、長壁豊隆、脇本秀一 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・平賀晴弘、 東北大学・多元物質科学研究所・木村宏之、東北大学・金属材料研究所・大山研司

1. はじめに

中性子は、静的・動的構造の研究に有効なプローブとして基礎科学から応用に至る広範な分野で活用されている。一方で、放射光等と比べそのビーム強度の弱さが難点である。この弱点を補うため、様々な光学系の改良が進められ、その一環として本研究では、モノクロメーターの開発を進めている。世界最高性能を誇るパルス中性子源が本格稼働をする中、定常中性子源の非弾性散乱装置には、1 データ点における高い品質が求められ、その実現に向けて、高輝度、高調波混入の抑制に加え、ビーム強度や波長、幅における、高い柔軟性が求められる。この点で高次反射の存在しない Ge 結晶は、PG と比べて反射能は劣るものの、高調波の問題がなく、モノクロメーターとして有効である。Ge 結晶そのものは結晶性が良すぎるため、使用にはモザイクを悪くするホットプレス処理が必要で、これが単色化結晶としての質を左右している。これまでの3年間において、金研に蓄積されたノウハウを活かし、高分解能型と高強度型、2つの異なるタイプのGe モノクロメーター結晶の開発を進めてきた。

#### 2. 研究経過

昨年度までにホットプレスした高分解能型結晶について、現状国内では評価出来ないため、韓国の研究用 原子炉にて調べた。結果をもとに、共同研究者間でホットプレス条件の精査を進め、高分解能用及び高強 度用それぞれについて、(1)結晶サイズ,(2)ホットプレス温度,(3) 圧力(4)プレス方法等の条件を定めた。決 定した条件のもと、12 月~2 月にかけて計7枚の Ge 結晶のホットプレスを金研にて行い、処理した結晶に ついて、韓国で評価を行った。

#### 3. 研究成果

これまでのホットプレス及び中性子を用いたモザイク評価結果から、高分解能用のモザイク~0.15°に向け たホットプレスパラメーターとして、(1)モノクロメーターサイズに加工済みの結晶(100 mm x 20 mm)(2) 750℃(3)36 MPa(4)30 秒間のプレス後すぐに圧を開放、との条件を定めた。また今回新たに高強度用と して、より大きなモザイク~0.4°を目指し、過去のデータを元に、(2)温度800℃、もしくは(3) 圧力50MPa にあげ、プレス後の処理を(4)650℃まで加圧維持、に変更し、処理を行った。これまでにプレスした結晶

について、モザイク幅と強度の関係をまとめた結果を図1に 示す。高分解能型として処理した結晶について、モザイク 0.15°の結晶を再現性良く得ることが出来た。また温度、ま たは圧力を変化させることで、目標に近い 0.3°程度のモザ イクの導入に成功し、大幅な強度増加を実現した。また今回 のモザイクの範囲では、モザイク幅と強度に線形関係がある ことを明らかにした。これにより、モノクロメーターの要求 仕様に応じて、ホットプレスを行うための基礎データが整え ることが出来た。

#### 4.まとめ

これまでの結果から、研究用原子炉 JRR-3 の 3 軸分光器 TAS-2において高分解能及び高強度用として実用するための モノクロメーター結晶のホットプレス条件を決定することが 出来た。さらに、多様なニーズに応えることを可能にする、プ レス条件の基礎データをそろえることが出来た。





電子ネマチック揺らぎによる光散乱理論

研究代表者名

(独)物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット量子物性 山瀬博之

研究分担者名

#### 東北大学金属材料研究所 量子ビーム金属物理学研究部門 藤田全基

#### 1. はじめに

銅酸化物高温超伝導機構の背後には、反強磁性相関、電荷秩序相関、軌道カレントの秩序相関、電子ネマチック相関等、マルチな相関が存在していることが明らかにされつつある。また、最近、鉄系高温超伝導体でも、反強磁性相関以外に電子ネマチック相関の存在が示唆された。電子ネマチック相関が、高温超伝導機構の新たな可能性として浮上してきただけでなく特異な物性発現にも深く関わっていることから、多くの研究者の興味を引きつけている。電子ネマチックとは、電子系において方向対称性のみが低下した新しい量子状態であり、超伝導や磁性と同様な自発的対称性の破れに伴うものである。電子ネマチックとして電荷の自由度を起源とする「電荷ネマチック」と軌道成分を起源とする「軌道ネマチック」がある。前者は銅酸化物超伝導体、後者は鉄系超伝導体で生じている可能性が議論されている。自発的対称性の破れの概念が物質科学にとって極めて重要であることは周知の通りである。それ故に、電子ネマチックの学理形成もまた物性論の中で重要な位置を占め、新しいパラダイムを切開くことが期待される。しかし、これまでの電子ネマチックの報告は間接的な観測例であるため、幅広い物質に普遍的に適応出来、かつ電子ネマチックを直接的に観測する手段を確立することに着目し、ラマン散乱理論を構築することで電子ネマチックを微視的に検証する手段を確立する。

#### 2. 研究経過

電子ネマチックの特徴の一つはフェルミ面上にギャップが開かないことである。その状態でのラマン散 乱理論は、電子の自己エネルギー効果を陽に取り込んで構築する必要があるため、一般には難しい理論テ ーマとして知られている。しかし、申請者は既に単バンド模型での電荷ネマチック揺らぎに対するラマン 散乱理論の構築に成功した[PRB 83, 115116 (2011)]。本研究では、この理論を基に、軌道ネマチックを扱 うミニマル模型、つまり、鉄のdyzとdzx軌道を含んだ2バンド模型への拡張を行い、 鉄系高温超伝導体に 対して実験を先導する理論的基盤を与えた:研究成果(1)。

更に本研究期間中に、鉄系超伝導体のネマチック揺らぎを観測した、というラマン散乱実験が報告され [PRL 111, 267001 (2013)]、B<sub>1g</sub>の偏光配置に対してセントラルモードが現れるが、B<sub>2g</sub>の偏光配置では現れ ない、という我々の理論的予言と一致していることが確認された。したがって、鉄系超伝導体においてネ マチック揺らぎの存在が微視的な観点から支持されたと言える。一方で、セントラルモードの現れるエネ ルギースケールが理論的予言よりも10倍弱大きい、という定量的不一致も浮上した。

ラマン散乱によるネマチック揺らぎの微視的観測は、「ネマチック揺らぎは本当に高温超伝導機構にな り得るのか、その場合はどのような超伝導性が導かれるのか」という、更に一歩踏み込んだ疑問を投げか けた。そこで、この問題に答えるため、軌道ネマチック揺らぎのみを取り込み、極低温まで十分な精度を 保って、電子の自己エネルギーを含めてEliashberg方程式を解くことに挑戦した。その結果、フェルミポ ケット内の軌道ネマチックの揺らぎによって強結合超伝導が導かれること、したがってフェルミ面のネス ティングは本質的に重要ではないこと、さらに転移温度は鉄系超伝導体で観測されたものと同程度かそれ 以上になり得ること、クーロン斥力による超伝導抑制は比較的弱いことが分かった:研究成果(2)。

#### 3. 研究成果

- (1) H. Yamase, R. Zeyher, Phys. Rev. B 88 125120-1 125120-11 (2013)
- (2) H. Yamase, R. Zeyher, Phys. Rev. B 88 180502 (R) -1 180502 (R) -5 (2013)

#### 4. まとめ

鉄系超伝導体におけるネマチック揺らぎは多くの研究者の興味を引き、とてもホットな話題を提供して いる。この現状を鑑みて上記の研究を更に発展させたいと考えている。特に、「2.研究経過」で触れたラ マン散乱実験と理論との定量的不一致は、単にパラメタを変えるだけでは解決出来ないことから、より現 実的な電子の自己エネルギー効果を考慮するか、または軌道ネマチック揺らぎ以外の揺らぎが混じってい る可能性を追求するなどして、より踏み込んだ研究につなげたい。

# 金属水素化物の超高分解能軟 X 線発光分光

研究代表者名 筑波大学数理物質系 関場大一郎

研究分担者名

筑波大学数理物質科学研究科 栗田圭輔 東北大学金属材料研究所 折茂慎一 東北大学金属材料研究所 高木成幸 東北大学金属材料研究所 松尾元彰

1. はじめに

本研究では水素系の錯体である  $Mg_2FeH_6$ とその重水素体  $Mg_2FeD_6$ についてその電子状態を調べること を目的とした。この物質は 2 つの  $Mg^{2+}$ イオンと  $FeH_6^4$ :錯イオンからなる物質で、 $FeH_6^4$ :錯イオンがある程 度電子状態的に孤立していることから化学的な直感が働きやすい。水素が元素の中で最も軽量なため、固 体中で波動関数として存在していることが知られている。物質を構成するイオン核が点電荷でなく波動関 数として空間中に広がっている場合、現代電子論の基礎となっているボルン・オッペンハイマー近似がど の程度有効なのかは自明ではない。本研究では質量が 2 倍異なり、大きな同位体効果が期待される  $Mg_2FeH_6$ と  $Mg_2FeD_6$ に電子状態の違いが検出されるかどうかを調べ、ボルン・オッペンハイマー近似の有効範囲を 検証することとした。実験には SPring-8 の放射光による内殻分光の一つである軟 X 線発光分光を用い、 理論解析には VASP による第一原理計算と、そこから導かれた断熱ポテンシャル内での H と D の波動関 数計算により行った。

#### 2. 研究経過

 $Mg_2FeH_6$ に関しては折茂研究室にて作製実績があったが、 $Mg_2FeD_6$ の作製に関しては初めての試みであった。作製に関しては折茂研の設備、経験・発案により、折茂研のスタッフが行った。具体的には $MgH_2$ および Fe をミリングした後、加熱しながら水素雰囲気中で $Mg_2FeH_6$ を作製した。D 体の作製においては、 $MgD_2$ という標準試料が存在しないため、 $Mg_2FeH_6$ と同様の方法はとれなかった。そこで $Mg_2FeH_6$ を脱水素化した後、重水素雰囲気中で加熱することにより $Mg_2FeD_6$ を作製した。作成された試料は互いに H と D の混入が検出限界以下であり、非常に良質なものとなった。

これまでに2回、SPring-8のBL07LSU(東大アウトステーション)にて軟X線発光分光を行った。Fe2pの内殻励起に対して発光分光の分解能は100meVであり、実験条件としては試料、分光器とも世界最高レベルのものを揃えることができた。

#### 3. 研究成果

軟 X 線発分光では内殻電子をフェルミ面の上の空状態に共鳴的に励起してやることで、RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering)という現象が起きる。 錯イオンの Fe の場合は 710~720 eV の放射光を入射することで RIXS 測定を行うことができる。RIXS 条件にしてやることで内殻の寿命 (>1 eV) に縛られることなく 10 meV 程度の精度でフェルミ面近傍の電子状態を議論できる。この 物質の場合には Fe の周りに 6 配位した H の影響で d 状態が結晶場分裂しており、そのエネルギー差 だけ非弾性散乱されたフォトンが観測される。これを軟 X 線ラマン散乱、エネルギーロスをラマンシ フトとも呼ぶ。本実験ではエネルギーロスなしで散乱された弾性散乱とラマン散乱の差として 2.8 eV の明瞭なラマンシフトが確認された

#### 4.まとめ

金研において良質な Mg2FeH6と Mg2FeD6を作製してもらい、超高分解能軟 X 線発光分光測定を行った。 どちらの試料でも 2.8 eV 程度の明瞭なラマンシフトを観測した。D 体の方が常に数 10~100 meV 程度ラ マンシフトが大きいという現象が再現良く観察された。これが直接ボルン・オッペンハイマー近似の破れ につながるかどうかは慎重に解析をする必要がある。例えば、D は振動エネルギーが小さいために D 体の 格子定数は小さくなる傾向がある。これをケミカル・プレッシャーと呼ぶ。この場合 Fe と D の距離が Fe と H の距離より短くなるため、結晶場分裂が大きくなると予想される。現在のところ、熱膨張係数を考慮 することでこの問題を解決できるか、温度依存の実験をすることで調べている。

紫外・真空紫外透明ガラス材料の開発

研究代表者名 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・清水俊彦

研究分担者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・猿倉信彦 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・山ノ井航平 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・瀬戸慧大 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・カイ・ロン・ヴィエト

1. はじめに

現在、実用化されている VUV 領域の透明光学素子材料は結晶のみで、結晶に比べ大型化・成形の容易な VUV 領域で透明なガラスの実現は、VUV 光応用を飛躍的に進展させる鍵となりうる。ガラス物性研究手 法には、ラマン分光法や EXAFS やクラスター近似による量子化学計算があり、短距離・中距離構造およ びそれに由来する物性を解明してきた。しかし、長距離構造については例えば Salmonet al.による報告例 があるものの、詳細については不明なことも多い。近年、計算機科学の進歩により複雑な組成のガラスで も再現できるほど多数の原子をユニットセルに組み込むことも可能となり、結晶のような理論計算に基づ く物質設計による材料開発を行う環境がガラスでも整いつつある。そこで、本申請者は真空紫外発光ペロ ブスカイト型フッ化物開発で用いたバンド計算に基づく物質設計および分光学的手法による特性評価とい う手法をガラス開発に応用し、従来からあるラマン分光や広域エックス線吸収微細構造(EXAFS)解析によ る物性評価手法と組み合わせた、ガラス物性制御・開発手法の確立を目指す。

## 2. 研究経過

物質設計に関しては、ペロブスカイト型フッ化物のバンド計算を行い、多くの直接遷移型フッ化物の存在 を明らかにした[1]。そして、SPring-8 にある EUV-FEL(SCSS 試験加速器)を励起源に、KMgF3 の時間 分解発光スペクトル測定に成功した。その他にも、紫外・真空紫外発光する様々な希土類添加フッ化物結 晶を開発し、その光学特性を明らかにしてきた。また、これらのフッ化物結晶を利用した紫外レーザーの 増幅にも成功している。我々は新たに複合フッ化物を圧縮することでバンド構造の折り畳みを発生させ、 VUV 発光が可能なバンドギャップが生み出せるのではないかと考えた。そこで、その可能性のある材料の ラウエ計測とバンド計算を行った。

[1] T. Nishimatsu, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) L365.

3. 研究成果

本年度は複合フッ化物を圧縮することに関連した話題を中心に取り扱った。まず実験面では KEK フ オトンファクトリにおいて幾つかの複合フッ化物を圧縮しラウエパターンを取得した。この結果から 実際にバンド構造の折りたたみの可能性が示唆された。理論面からは、LuLiF と YLF のバンド計算 を行った。計算スキームは ab-initio 法を採用し、東北大学金属研所有のスーパーコンピュータに搭載 されているシミュレーションパッケージ ABINIT を利用し無圧縮時のバンド計算を行った。目標は複 合フッ化物を圧縮した際のバンド構造の変化であるので、来年度以降はこちらの計算に移行する予定 である。

4. まとめ

今年度は主に VUV 発光のためのバンド構造についての足がかりとなるような調査を行った。現状はまだ 理論面からの VUV 発光が確認できる段階までは辿りつけてはいないが、貴研究機関の西松助教の協力の もと達成の見込みである。

ガラスのバンド計算はこれまでに例がなく、実際に行うには今しばらく時間がかかると思われるが、実現 すれば材料設計分野の重要な指針の一つとなるため、慎重にすすめていくべきであると考える。

# 全電子混合基底第一原理プログラム TOMBO の開発と応用

研究代表者名 横浜国立大学・大学院工学研究院 大野 かおる

# 研究分担者名

# 横浜国立大学・大学院工学研究院 小野 頌太 横浜国立大学・大学院工学府、アクセルリス(株) 桑原 理一 物資・材料研究機構 佐原 亮二 東北大学・未来科学技術共同研究センター 川添良幸 東北大学・金属材料研究所 Rodion Belosludov

#### 1. はじめに

本研究では、Rodion Belsludov 博士との共同で全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発と応用を進 めている。このプログラムには幾つかのバージョンがあり、それらを統合して、ユーザーフレンドリなプ ログラムパッケージとして完成させ、一般公開することを目標にしている。全電子混合基底法は1電子軌 道を数値的原子軌道関数(AO)と平面波(PW)の重ね合わせとして解くという特徴をもち、我が国が世 界に誇ることのできる完全オリジナルな第一原理計算手法である。芯電子のような空間的に極めて局在し ている状態から、伝導電子のように空間的に広がっている状態まで、あらゆる電子状態を比較的少数の基 底で表現でき、孤立系から表面、結晶まで扱うことができる。

## 2. 研究経過

平成 25 年度は、プログラムの統合に向けて、任意の斜方結晶に適用できる MPI+OpenMP ハイブリッ ド並列バージョンの TOMBO に (1) Broyden 法+RMM-DIIS 法+Davidson 法による電子状態の収束高速 化ルーチン、(2)電子状態収束ループにおける Broyden 法による電荷密度混合ルーチン、(3) Broyden 法に よる構造最適化ルーチン、(4)状態密度とフェルミ準位を計算するルーチン、などのインプリメントを行 うと同時に、(5) 原子球内ポテンシャルの Chebyshev 多項式によるフィッティングによるポテンシャル行 列の計算の高速化、(6) 斜方格子系に対して三角関数の計算を多用する 3 次元 (Fourier 成分) ⇔1 次元 (動 径方向)フーリエ変換の高速化、(7) 自己無撞着 GW 近似における全エネルギー計算ルーチンのインプリ メント、(8) 2<sup>nd</sup> exchange などのバーテックス補正を取り入れた自己無撞着 GW Γ 法のインプリメント、な どを行った。この内、(1)-(3) は以前金属材料研究所の助教授だった Marcel Sluiter 氏(現:デルフト工科 大学准教授)が TOMBO の開発のために独自に作成していたものを移植する作業で、文部科学省 HPCI 戦 略プログラム(分野2「新物質・エネルギー創成」)の支援(補正予算)を受けて企業委託により行った。 具体的には日立ソリューションズ東日本に委託し、同社の安達斉氏との共同で移植作業を進め、平成 25 年 8 月末には納品・検収が完了した。(4) は 1997 年当時の古いバージョンから大野が移植した。(5),(6) は小野が新規に多数のサブルーチンを作成してインプリメントした。これらは平成25年11月頃までに完 了したが、幾つかの不備があったため、さらに調整を続けている。(7),(8)については、横浜国大の社会人 ドクターコースに在籍中の桑原が作業を行った。(7) はインプリメントが完了して Li2 に対するベンチマー クテストを行った。(8) は一部の計算部分に不具合があったために、まだ完全には動作していないが、来 年度中には完成する予定である。

## 3. 研究成果

(1) Broyden 法を用いた電子状態の収束と構造最適化が可能となり、計算効率が大幅にアップした。 (2) 状態密度とフェルミ準位の計算から金属のバンド計算が出来るようになり、Al や Cu, Ni などの バンド計算を行い、計算精度を確かめた。(3) Chebyshev 多項式ポテンシャル・フィッティングによ る行列要素計算部分の高速化と斜方格子系に対する 3 次元⇔1 次元フーリエ変換の高速化により、計 算時間が大幅に短縮することが分かった。(4) 様々な結合長の Li2 に対する GW 全エネルギーの計算 に成功し、最適結合長の場合に virial 定理(ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの比が-2 にな るという定理)を 0.04%の誤差で満たすことを確認した。結合長が離れた場合の漸近的振る舞いは良好で、GW 近似が分散力の記述に向いていることを確かめることが出来た。(5) バーテックス補正を取り入れた GW  $\Gamma$ 法で Na クラスターの計算を行っているが、Bethe-Salpeter 方程式を用いた光吸収スペクトルの計算結果が芳しくないことからプログラムを精査したところ、2<sup>nd</sup> exchange の計算ルーチンに不具合があることが見つかった。この部分のプログラムを慎重に修正することにより、TOMBO により、これまで誰も行って来たことのない GW  $\Gamma$ 法+Bethe-Salpeter 方程式による夢の高精度計算が実現できる可能性が見えて来た。

**TOMBO**の普及活動としては、平成 25 年度には、7 月 5 日に **TOMBO** セミナー(東京駅八重洲北 ロサピアタワー10 階 「東北大学」東京オフィス)、7 月 22 日・23 日に **TOMBO** Workshop(タイ、 スラナリ工科大学)、8 月 22 日に **TOMBO** 20 周年記念研究会(東北大学)、11 月 8 日に **TOMBO Tutorial**(東北大学、ACCMS・VO8)などを開催した。

# 4.まとめ

全電子混合基底法 TOMBO は開発からかなりの時間を経過したが、このようにいろいろな形で開発・整備・応用が進んでいる。平成 25 年 12 月から平成 26 年 3 月中旬まで大野が病気で仕事を中断したために、 平成 25 年度中に予定していた TOMBO の LDA 部分の一般公開は時期を遅らさざるおえない状況にある が、来年度に入ってからすみやかに公開に向けた準備を進めていきたいと考えている。

# 電子構造計算とマルチスケール・シミュレーションによる物性研究

#### 研究代表者

山口大学・大学院理工学研究科・嶋村 修二

#### 研究分担者

山口大学・メディア基盤センター・赤井 光治,山口大学・大学院理工学研究科・仙田 康浩 山口大学・大学院理工学研究科・今橋 信行,山口大学・大学院理工学研究科・金平 大輝

1. はじめに

我々は、様々な材料の性質を理論計算または計算機シミュレーションによって予測・解明する研究を行っ ている.本研究では、第1原理電子構造計算に基づいて、高い熱電性能をもつクラスレート系熱電材料の設 計指針を得ることをめざしている.また、マルチスケール・シミュレーションによって、マクロスケールな サイズの探針で試料表面のミクロスケールな原子像を観測できる原子間力顕微鏡 (AFM)の観測原理を解明 することをめざしている.

#### 2. 研究経過

カゴ状構造をもつクラスレート半導体は、3 族元素と4 族元素の混晶化により半導体特性を実現している. この材料は高性能熱電材料として注目されているが、熱電特性を評価するためには、混晶原子の空間的な組 成ゆらぎとキャリア輸送係数の相関を明らかにする必要がある.しかし、この系においてどの程度の組成ゆ らぎがあるのかは知られていない.そこで、原子間相互作用を考慮したモデルを用いて、3 族元素と4 族元 素間の組成ゆらぎを理論的に検討した.

AFM 観測におけるカンチレバーの振動減衰の仕組みは未だ解明されていない. AFM のマルチスケール・シミュレーションにより、この振動減衰の仕組みを調べた. カンチレバー先端と試料表面間の原子間相互作用は古典的分子動力学法によって追跡し、カンチレバーのマクロスケールな振動はバネの振動としてモデル化した. これら2つのスケールの異なる計算モデルを我々の研究グループが開発した MD/連続体接続法を用いて接続して、AFM のマルチスケールモデルを作成した.

#### 3. 研究成果

中温域で高い熱電性能をもつクラスレート半導体 BasGa16Sn30 (BGS)の組成ゆらぎについて調べた. BGS はタイプ 8 型のクラスレート構造をもつ物質で、ゲスト原子 Ba は 2 価のカチオン、ホスト原子の Ba は 1 価のアニオン、Sn は中性と考えられ、イオン結晶的な特徴をもつ. この Ba イオンと Ga イオン間のクーロン相互作用を考慮して、Ga の空間的分布を計算した. BGS では Ga は単位格子内に平均として 16 個存在するが、実際には単位格子間でばらつきが生じる. 計算により 1.3 個のばらつき(ゆらぎ)が生じることがわかった. 完全にランダムな場合には単純なモデルで約 3 個のばらつきが生じる.

AFM のマルチスケール・シミュレーションの結果,カンチレバーの振動が減衰する原因として、(1)プローブ・表面間の原子の熱振動によってカンチレバーに非保存力が作用したため,(2)プローブ・表面間の原子間相互作用を通してカンチレバーの振動エネルギーが表面結晶格子へ吸収されたためであることがわかった.また,先行研究で使用されていた揺動散逸定理を用いた原子熱振動による減衰量と本計算結果を定量的に比較した. 揺動散逸定理による減衰量は本計算結果と比べて数オーダー程度の小さな値を示し,熱振動による AFM のエネルギー散逸量を予測する場合,この定理の適用は不向きであることを指摘した.

#### 4. まとめ

今年度の研究により, Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub>の混晶構造に起因する Ga 分布のゆらぎを計算した. その結果, イオン 間の相互作用により Ga の空間的なばらつきは 1/3 程度に抑えられるが, 1 個程度の大きな Ga 分布ゆらぎが 存在している. 今後, このゆらぎが輸送係数におよぼす影響を検討する予定である.

AFM のマルチスケールモデルによりカンチレバー振動のエネルギー減衰を再現することができた. 今後は、観測量との定量的比較が可能な現実のAFM 観測に近い計算モデルを用いて減衰のメカニズム を解明する予定である.

# 第 4 部

# 研究部 若手萌芽研究

新規開発シンチレータの高感度な中性子検出器への応用

# 研究代表者名 広島大学・理学研究科・高橋弘充

#### 研究分担者名

なし

1. はじめに

我々(広島大学と東北大学の吉川研究室、株式会社トクヤマからなる研究チーム)は、これまでに中性 子に感度の高いシンチレータ結晶 LiCaAlF<sub>6</sub> (LiCAF)を開発してきており、本課題ではこの LiCAF を実際 の検出器として応用できるように研究を進めている。

世界中において、これまでは中性子検出器としてヘリウム3ガスを利用した検出器が主流であったが、 最大の供給源であった米国がヘリウム3の生産を中止したことにより今後数年でヘリウム3の枯渇が予想 されており、ヘリウム3ガスに代わる物質を利用した中性子検出器の開発に注目が集まっている。こうし た中、我々は熱中性子と核捕獲反応を起こす反応断面積が大きいリチウム6を含んだ LiCAF 結晶シンチレ ータの開発に成功した。LiCAF は固体であることからガスに比べて密度が高いため、コンパクトでありな がら高感度な検出器を作ることができる。また潮解性もなく安定した素材である。LiCAF だけでは中性子 だけでなく荷電粒子やX線・ガンマ線にも反応するが、周囲を BGO シンチレータで覆うフォスウィッチ 構造とすることで、中性子のみを精度よく検出することもできる。

こうした LiCAF の特色を活かし、我々は中性子を高感度で計測できる検出器の開発を進めている。この 検出器は一般向けには中性子にも感度がある線量計になるとともに、宇宙 X線・ガンマ線検出器にとって は中性子バックグランドを計測する装置ともなる。

#### 2. 研究経過

本研究の目的は以下の3点である。(1) LiCAF と BGO シンチレータを組み合わせたフォスウィッチ検出 器を製作し、高感度な中性子計測を行えるようにすること、(2) 宇宙からの硬 X 線を検出しその偏光を観 測する PoGOLite 気球実験に、開発した検出器を搭載して北極圏の上空での大気中性子のフラックスをリ アルタイムで精度よく計測できることを実証すること、(3)BGO は原子番号が大きいが発光量が少ないた め、BGO よりも光量が大きくかつ LiCAF と組み合わられるシンチレータの新規開発、である。

昨年度までに(1)のため、5mm 厚の LiCAF の上下を 5cm 厚の BGO 2 個で覆い、そのシンチレーション 光を 1 本の光電子増倍管で読み出すフォスウィッチ検出器、およびその読み出し回路を製作した。さらに (2)の前段階として、(1)の検出器を搭載した PoGOLino 気球実験をスウェーデン・キルナ市にある Esrange 気球実験場から 2013 年 3 月に放球し、30km 上空までの大気中性子のフラックスを実測した。

今年度は、PoGOLino 気球実験で得られた大気中性子の観測データを解析するとともに、7 月に PoGOLite 気球実験を Esrange 気球実験場から放球することに成功し、スウェーデンからグリーンランド までの上空 40km での大気中性子フラックスを3日間にわたって実測することができた((2)を達成)。

#### 3. 研究成果

PoGOLino 気球実験に搭載された2台のLiCAF+BGOフォスウィッチ検出器は、地上から上空30kmまでの全時間にわたって正常に動作し、このフライトの間に数 counts/s の熱中性子捕獲イベントを5分刻みで精度良く検出することができた(2台のうち1台は、中性子を熱化させる7cm厚のポリエチレン内部に入れられている)。これにより、今回開発した我々の検出器で大気中性子を計測できることが実証された。また、ポリエチレンの内部に入れた検出器とそうでない検出器のフラックス比から、大気中性子の大まかなエネルギースペクトルも推定した。航空機の飛行高度10kmでは、ポリエチレン内部の検出器は大気中性子を約7.3±0.3 counts/秒で検出していた(5分間の測定時間)。これは1000km/時で飛行する航空機でも、80km/5分の位置精度で搭乗者の放射線環境をモニターできる性能を示している。こうした成果は、IEEE国際学会や日本物理学会、日本天文学会の年会で口頭発表した。

このフォスウィッチ検出器1台を搭載した PoGOLite 気球実験のデータ解析は現在進行中である。

4. まとめ

開発した LiCAF+BGO フォスウィッチ検出器を PoGOLino および PoGOLite 気球実験に搭載し、荷電 粒子やガンマ線のフラックスが高い環境下においても中性子を高感度で計測できることを実証した。今後 はシンチレータや回路の性能向上により、よりコンパクトで高精度な中性子検出器の実現を目指す。 チタン中における希土類酸化物の溶解/析出挙動

東北大学・工学研究科・上田 恭介 東北大学・金属材料研究所・新家光雄、趙研

1. はじめに

チタン(Ti)は高温安定相であるβ相域において優れた加工性を有するが、β相の粒成長が著しいため 製造プロセス上の制約になることもある。Ti のβ粒微細化の手法として、希土類元素添加により生成 する希土類酸化物によるピンニングが知られている。(1)式に示すように、添加した希土類元素(RE)が Ti 中に固溶している酸素(O)と反応し、希土類酸化物(RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)として析出する。

#### $2\underline{RE}$ (in Ti( $\beta$ )) + $3\underline{O}$ (in Ti( $\beta$ )) = RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)

(1)

当グループではこれまで、工業用純 Ti (CP Ti)中への Y 添加により析出する Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に着目し、その電 解抽出による Ti マトリクスからの分離・回収方法を確立した。更に、電解抽出後の電解液中の Y 濃 度を測定することにより、Ti 中における固溶 Y 濃度測定に成功し、1173 K における Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶解度積 を算出した。しかし、固溶 Y 濃度の温度依存性は不明である。さらに、Ce や Er といったその他の希 土類元素に関しては電解抽出法による析出物の分離・回収は報告が無い。

本研究では、CP Ti への添加希土類元素として Y, Er, Ce に着目し、Ti-RE 二元系合金における希土 類酸化物の溶解/析出挙動の把握を目的とした。

2. 実験方法

CP Ti (2 種 <u>O</u> = 950 mass ppm)をベース材に用い、添加希土類元素として Y, Er, Ce を 0.1 および 0.5 mass%添加した Ti-RE 二元系合金をアーク溶解法にて作製した。なお、添加した添加 RE が全て RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となったと仮定した場合においても酸素を過剰とした。インゴットは 1373 K での粗鍛造および 1073 K での仕上げ鍛造によって直径 10 mm の丸棒とした。試料は石英管内に Ar 封入し、1173 K ~ 1573 K、

保持時間 0.6~86.4 ks、水冷の条件にて熱処理を行った。析出 物のマトリクスからの分離は電解抽出法にて行った。電解液と して 10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムク ロライドーメタノール混合液(10%AA 系電解液)を用い、電解液 量 80 mL、電解電圧 0.5 V、電解時間 7.2 ks の条件にて抽出を行 った。抽出後の残渣は濾過回収し、XRD により相同定した。 濾液は 5% HNO3 にて 20 倍に希釈後、ICP-MS にて溶液中 Y 濃 度を測定した。電解液中の Y は全て合金中に固溶していたもの と仮定し、Ti 合金中の固溶 Y 濃度を算出した。

3. 研究成果

Y および Er を添加した鍛造材の電解抽出後、得られた残渣 の XRD パターンからはそれぞれ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークが 検出され、数百 nm 程度の球状の析出物であることが分かった。 ただし、Ce 添加合金からは残渣を得ることができず、電解抽 出条件の検討が必要である。

Fig. 1 に 0.1mass%Y 添加材の 1573 K における熱処理時間と 固溶 Y 濃度の関係を示す。なお、図中には熱処理後の合金中酸 素濃度およびそこから算出した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度積を示した。熱 処理時間の増加に伴い固溶 Y 濃度は減少したが、合金中酸素濃 度は増加していた。本研究において熱処理は Ar 封入雰囲気下 で行ったが、高温であったため残留酸素もしくは SiO<sub>2</sub> と合金 が反応し、合金中酸素濃度が増加したと予想される。ただし、 いずれの条件においても溶解度積はほぼ一定の値を示した。な お、他の温度においては熱処理時間に対して固溶 Y 濃度は一定 であった。Fig. 2 に Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度積と熱処理温度の関係を示 す。図から 1173~1573 K においては(2)式の関係が得られる。  $\log([mass%Y]^2 \cdot [mass%O]^3) = 2.9-14000/T$  (2) よって、(1)式の標準自由エネルギー変化ΔG<sup>o</sup> は(3)式となる。 ΔG<sup>o</sup> = RTln([mass%Y]<sup>2</sup> · [mass%O]<sup>3</sup>)

= -268000 + 56T (J) (at 1173 to 1573 K)(3)









# 研 究 課 題 名 ガラス上における高品質 Ge 層の化学気相成長

# 研究代表者名 筑波大学·数理物質系·都甲 薫

# 研究分担者名 筑波大学·数理物質科学研究科·沼田 諒平

# 1. はじめに

太陽電池の最高効率を更新し続けるタンデム型太陽電池の低コスト化に向け、高価なバルク単結晶 Ge 基板を、安価な Ge 薄膜/ガラス基板構造に置換する研究が行われています。報告者は「Al 誘起成長法」という手法を用い、ガラス基板上に(111)面配向(99%)した大粒径(~100 µm)のGe層(50 nm)を低温形成(325℃)する独自技術を保有しています[Appl. Phys. Lett. 101, 072106 (2012)]。本 Ge 層をテンプレートとして光吸収層(~2 µm)を化学気相成長すれば、タンデム型太陽電池の良好なボトム層となることが期待されます。

# 2. 研究経過

本研究では、AI 誘起成長条件の最適化(Ge-AI 混晶アイランド層の除去)を行った上で、実際に化学気相 成長を行って AI 誘起成長 Ge 層のテンプレートとしての有効性を実証すると共に、太陽電池特性の評価に 必須となる下部電極(下地導電膜)を形成する技術を研究しました。さらに、安価・軽量・フレキシブルなプ ラスチック(軟化温度:~200 °C)基板への展開を目指し、AI 誘起成長温度の極低温化を検討しました。

# 3. 研究成果

Al 誘起成長における Ge/Al 膜厚比の最適化[ESC J. Solid State Sci. Tech. 2, Q195 (2013)]、および成長 Ge 層の表面クリーニング(選択性ウェットエッチング)[Crystal Growth & Design, 13, 3908 (2013)]の技術を確立し、成長 Ge 層表面に残存する Ge-Al 混晶アイランド層を除去しました。

本 Al 誘起成長 Ge 層(50 nm)をテンプレートとすることで、光吸収 Ge 層(300 nm)を化学気相エピタキ シャル成長することに成功しました[J. Crystal Growth 372, 189 (2013)]。これは、Al 誘起成長 Ge 層が極めて大 きな結晶粒径(~100 µm)を有することに起因しており、バルク単結晶並の特性を薄膜で実現する可能性を示 す成果です。

(2) ガラス基板を化学的に安定な導電膜(ITO, AZO, TiN)で被覆し、その上で Al 誘起成長を行った結果、成 長 Ge 層の結晶性(粒径・方位)が下地導電膜の種類によって劇的に変化することが判明しました[Jpn. J. Appl. Phys. 53, 04EH01 (2014)]。本現象は、Ge の核発生が下地導電膜上で起きていることを示唆しています。

報告者は下地導電膜の結晶性に着眼し、適正化することによって、成長 Ge 層の(111)優先配向と大粒 径化が可能となることを明らかにし、特に微結晶 TiN 導電膜を用いた際にガラス上と同等の結晶性が得ら れることを見出しました[CrystEngComm 16, 2578 (2014)]。

(3) Al 誘起成長は、①Ge 原子が AlO<sub>x</sub>界面層を通過し、Al 中に拡散する。②Ge 濃度が Al 中の固溶限を超 えて過飽和状態となる。③過剰な Ge 原子が結晶状態で析出する。との過程で誘起されます。報告者は「Al 中に Ge 原子をあらかじめドーピングしておき、過飽和になるまでの時間を短縮すること」および「界面層 を Ge 拡散のより速い材料に変更すること」により、成長温度を低減することを検討しました。

その結果、Al 中への Ge 原子の初期ドーピングにより核発生時間を短縮できること[This Solid Films (in press)]、また Ge/Al 界面を GeO<sub>x</sub>層とすることで Ge の拡散、すなわち核発生と核成長の両方を向上できること[Jpn. J. Appl. Phys. 53, 04EH03 (2014)]を明らかにしました。両社の手法を重畳することによって、180 °C もの低温において、Ge 薄膜太陽電池として十分な結晶粒径(平均 12  $\mu$ m)を有する(111)配向 Ge 層を形成しました [Appl. Phys. Lett. 104, 022106 (2014)]。成長温度、結晶粒径、配向性の観点から、従来の結晶成長手法を凌駕する成果であり、関連研究を数件の学会賞(2013 年秋 応物理学会講演奨励賞、ASCO-NANOMAT Best Oral Presentation Award 等)に帰結しています。

# 4. まとめ

Al 誘起成長 Ge 層を基盤とした光吸収 Ge 層の光学特性評価に向け、成長条件の適正化、化学気相エピ タキシャル成長の実証、下部電極上の Ge 形成等の基盤研究を構築すると共に、より安価なプラスチック基 板への展開を推進しました。今後、プラスチックを基板としたタンデム型太陽電池との革新構造の実現を 目指し、分光感度測定を中心とした光学的特性の評価を進めていきます。

本共同研究をご支援いただきました東北大学金属研究所の関係各位に深く感謝申し上げます。

強誘電体薄膜に対する電極からの応力印加効果に関する研究

研究代表者名 静岡大学大学院・工学研究科・坂元尚紀

研究分担者名

静岡大学大学院・工学研究科・新井貴司 静岡大学大学院・工学研究科・奥田卓也

1. はじめに

近年の電子機器の軽薄短小化に伴い、高い誘電率を有する BaTiO<sub>3</sub>(BT)や圧電材料として利用されている Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)に代表され る強誘電体材料も小型化・高性能化を目指し、薄膜化が求められている。一 方で材料を薄膜化した際、多くの因子(サイズ効果、微構造、配向性、応力)が特性 に影響を及ぼすことが 一般に知られている。課題申請者らのこれまでの研究から、化学溶液法(CSD 法)で作製した LaNiO<sub>3</sub>(LNO) あるいは (La,Sr)MnO<sub>3</sub>(LSMO)等の熱膨張係数の大きい酸化物 (LNO:12.5x10<sup>-6</sup>/K, LSMO:11.0x10<sup>-6</sup>/K, PZT:7.9x10<sup>-6</sup>/K) を下部電極として用いると、PZT 薄膜の強誘電特性を著しく向上させられることを見出 している。XRD およびラマン散乱に より、この原因は電極薄膜と強誘電体薄膜との熱膨張係数差に起因 する強誘電体薄膜面内方向への圧縮応力であることが示唆されている。

薄膜界面における応力状態、微構造、結晶配向性等に関する情報はこれら薄膜の強誘電特性・圧電特性等 に対する応力や電極構造の影響を明らかにするために必須である。しかしながらXRDおよびラマン散乱 による解析では薄膜の膜厚方向に関する情報を持っていないため、これらの情報を得ることが出来ない。 そこで本研究課題では薄膜試料を膜面内方向に薄片化すること、および透過型電子顕微鏡による観察・解 析によって応力印加された強誘電体薄膜の微構造・結晶構造に関する知見を得ることを目的とした。これ らの研究を遂行するためには、イオンミリング・イオンスライサー・FIB等による精密な試料加工技術お よび収差補 正レンズを搭載した高分解能 TEM 等による解析が必要である。特に今年度は LNO 薄膜の積 層に対する影響を詳しく調査することを目的とした。

## 2. 研究経過

CSD 法による LNO 薄膜の断面 TEM 観察により膜内の微小領域 (100nm 以下)における電子回折パターンから格子定数を算出し た応力分布を測定した。これまで、LNO 薄膜上の PZT 薄膜につ いて応力状態の解析を行っていたが、LNO 単独での解析により、 基板と LNO 薄膜との界面において LNO 層は面内引っ張り応力 を受けている一方、解放されている LNO 膜表面では応力が緩和 されていることが明らかとなった。この現象は PZT 薄膜が積層 されている場合には見られないものであり、PZT 薄膜との間の 相互作用により結晶格子が歪んでいることが明らかとなった。両 者の熱膨張係数差に依存した応力が原因となっていることの裏 付けとなる証拠であると言える。また LNO 薄膜は基板付近から 積層数が増えるに伴って面外方向に[001]配向が強まっていく傾 向にあり、自己配向性を有した成長をしていることが明らかとなった。

# 3. 研究成果

1. "Micro/Crystal structure analysis of CSD derived porous LaNiO<sub>3</sub> electrode films", Naonori SAKAMOTO, Kotaro OZAWA, Tomoya OHNO, Takanori KIGUCHI, Takeshi MATSUDA, Toyohiko KONNO, Naoki WAKIYA and Hisao SUZUKI, Journal of the Ceramic Society of JAPAN 121[8] 619-622 (2013)

## 4. まとめ

熱膨張係数の高い LNO あるいは LSMO 電極上に PZT 等の強誘電体薄膜を積層した構造について、面内 圧縮応力と面外方向への[001]配向制御により強誘電特性の向上が起こることが示唆された。今後は BTO 等の他の強誘電体薄膜系についても調査範囲を広げていきたい。



1-3. The lattice parameters indicated the LNO film is subjected to tensile stress

in-plane.

水素ドープによる新規高温超伝導物質の創成

研究代表者名 青山学院大学・理工学部物理数理学科・堀金和正

研究分担者名 青山学院大学・理工学研究科・藤田慧 青山学院大学・理工学研究科・安田慎吾

1. はじめに

LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>( $T_c$ =26K)の超伝導体発見(2008年)を端緒として、世界中で鉄系超伝導が精力的に研究されている。鉄系超伝導体は現段階でその $T_c$ はSm(Nd)OFeAs系で55Kまで上昇している。このように鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体に次ぐ高温超伝導体となっており、その超伝導メカニズムの解明に加え、より高い $T_c$ をもつ超伝導体の発見が期待される。

本物質群は元素置換による化学ドープにより超伝導特性が発現するが、元素置換では固溶限界が存在し 必ずしも超伝導特性を最適化することは困難であった。ごく最近細野グループは LaOFeAs に対して水素原 子を結晶に導入することにより固溶領域を拡大し従来の3倍以上の電子を注入することに成功し、新たな 超伝導相が実現していることを報告した。この報告は水素吸蔵法が鉄系超伝導体で有効であることを示唆 している。以上の研究背景を踏まえ、これまで発見された鉄系超伝導体を中心に様々な物質群に対して水 素吸蔵法を行うことにより新規超伝導物質を設計し、多量キャリア注入による大幅なT<sub>c</sub>の向上を狙う。

2. 研究経過

本研究課題では鉄系物質群のなかで Mott 絶縁体(強相関極限物質)とされる La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>OSe<sub>2</sub> およびスピン・ 軌道相互作用を考慮した全角運動量  $J_{eff}=1/2$  の新しい(特異な)Mott 絶縁体である Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>に着目して水素 化処理を行ってきた。

## 3. 研究成果

鉄系超伝導体関連物質 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>OSe<sub>2</sub>への水素化の試みは、水素圧の増加に伴い粉末 X 線回折の系統的な 変化が見られている。図 1-(a)に各水素化条件における(103)反射のグラフを示す。水素化処理により相の分 解は起こらず、母相を保つことが明らかになった。さらに水素圧の増大に伴いピーク位置の系統的な減少 がみられ、a・c 軸長共に減少する傾向が観測された(図 1-(b))。過去の LaFeAsO<sub>0.85</sub>H<sub>x</sub>(x=0-0.85)での水素化 実験では x の増大にともない格子定数の系統的な減少が観測されており(PRB, 86 054523 (2012))、今回の結 果も La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>OSe<sub>2</sub> に対して水素化が有効に行われていることが期待される。本研究成果は<u>学士論文</u> 「La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>OSe<sub>2</sub> に着目した新規超伝導物質探索」(五十嵐涼)として報告している。

また、特異な Mott 絶縁体 Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>への水素化については母物質、Sr<sub>1.85</sub>La<sub>0.15</sub>IrO<sub>3.6</sub>F<sub>0.4</sub>および Sr<sub>2</sub>IrO<sub>3.6</sub>F<sub>0.4</sub>の3 試料について水素化処理を実施している。表1にこれまで行った各種水素化条件における結果をまとめる。 水素分析装置によって決定した水素含有量から、すべての各種水素化条件において水素が有意に含まれて いることが明らかになった。さらに超伝導特性を明らかにするため、本研究室において磁化測定を実施し た。その結果、2MPa - 200 $^{\circ}$  - 1hold の条件で水素化した Sr<sub>1.85</sub>La<sub>0.15</sub>Ir O<sub>3.6</sub>F<sub>0.4</sub>において、15 K 付近に磁化率 の異常を確認した(図 2)。



ごく最近、Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>に対して電子ドープを施すことによ り *J*<sub>eff</sub>=1/2 と-1/2 が"pseudospin singlet"を組んだ新たな 超伝導相が実現することが理論計算により提案されてい る(PRL, 110 027002 (2013))。再現性を含めた更なる合成条 件の最適化が必須であるが、本物質で超伝導を発見するこ とができれば本該当分野においてインパクトのある研究 成果を提供することが出来る。本研究成果は<u>修士論文「ペ ロフスカイト型イリジウム酸化物 Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>の超伝導化」(安 田慎吾)として報告している。</u>



図2 水素化処理後の Sr<sub>1.85</sub>La<sub>0.15</sub>Ir O<sub>3.6</sub>F<sub>0.4</sub>に おける直流磁化率温度依存性

表1Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>の各種水素化条件における水素含有量

試料	水素ガス圧 (MPa)	温度 (K)	水素化時間 (時間)	水素含有量 (wt.%)	組成比
Sr.IrO.	1	383	1	0.98	Sr <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub> H <sub>4.1</sub>
5121104			5	1.65	Sr <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub> H <sub>7.2</sub>
Sr. La IrO E	1	473	1	0.2	Sr <sub>1.85</sub> La <sub>0.15</sub> IrO <sub>3.6</sub> F <sub>0.4</sub> H <sub>0.9</sub>
Sr <sub>1.85</sub> La <sub>0.15</sub> Ir O <sub>3.6</sub> r <sub>0.4</sub>			5	0.35	Sr <sub>1.85</sub> La <sub>0.15</sub> IrO <sub>3.6</sub> F <sub>0.4</sub> H <sub>1.5</sub>
Sr IrO E	1	473	1	0.94	$Sr_{2}IrO_{3.6}F_{0.4}H_{4.1}$
Sr211 O 3.61 0.4			5	1.03	$Sr_{2}IrO_{3.6}F_{0.4}H_{4.5}$

4. まとめ

鉄系超伝導体関連物質 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>OSe<sub>2</sub>への水素化については、水素化処理した水素圧の増加に伴い、系統 的な軸長の減少が観測された。この事は本物質においても水素化が有効に行われていることが期待される。 そこで今後は更なる水素圧下での合成を行うと共に、水素導入サイトの特定を行うため結晶・磁気構造を 中性子回折法を用いることにより決定し、本試料合成法の有効性を示す。このことにより新規材料創成の 可能性が一挙に広がり大きな波及効果が生まれると考える。

また、特異な Mott 絶縁体 Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>への水素化については水素化処理を行うことにより水素が有意に含ま れていることが明らかになった。さらに、直流磁化率測定から Sr<sub>1.85</sub>La<sub>0.15</sub>Ir O<sub>3.6</sub>F<sub>0.4</sub>において、15 K 付近にマ イスナー反磁性を示唆する磁化率の急激な減少を確認した。本物質については水素化による有意な水素含 有量の増大は観測されているものの超伝導シグナルと思われる有意な磁化の減少がみられない試料もあり 再現性が乏しいという課題がある。その原因として水素化反応の不均一性に起因していると考えている。 そこで、さらなる水素化反応の向上のため遊星ボールミルによる粉末の微細化(比表面積増大にともなう 反応性の向上)を今後実施する。また、これまでの結果から 5MPa で水素化処理を行った場合、X 線回折 パターンは明確なピークを示さずアモルファスになってしまうため 1MPa 下において温度等の条件の最適 化を実施する。

# 電気化学的表面処理による TNTZ 合金の硬組織適合性の向上

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・堤 祐介

芝浦工業大学・工学部・新関尚史(現:芝浦工業大学・大学院工学研究科) 東北大学・金属材料研究所・稗田純子、新家光雄、仲井正昭

#### 1. はじめに

骨折部内固定材や人工関節、歯科インプラントには Ti や Ti 合金が主に用いられている。Ti は疑似体液 中で自発的にリン酸カルシウムを表面に形成し、この特性が骨との早期な結合、すなわち優れた硬組織適 合性の要因であることが知られている。近年では、材料と骨とのヤング率の乖離による荷重遮断から引き 起こされる骨吸収の問題に対し、低ヤング率合金の開発が要求されている。低毒性元素である Ti、Nb、 Ta および Zr から構成される特異な組成合金(以下 TNTZ 合金)は、非常に低いヤング率を示し、実用化 が期待されている。一方、この合金は、擬似体液中でのリン酸カルシウム形成能が低いため、これを改善 するための表面処理が必要とされる。 これまでの研究では、マイクロアーク陽極酸化(MAO)処理を TNTZ 合金に適用することで、硬組織適合性を改善することを確認した。今年度は、MAO 処理により Ag を金属表面に導入することにより、硬組織適合性と抗菌性の両立が可能であるか検討した。

## 2. 研究経過

Agを導入するための最適条件を検討するため、試料には工業用純Ti (JIS2種)を用いた。表面を#800 まで湿式研磨し、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄を行った。MAO処理ではディスク状の試験片を PTFE 製の電極ホルダーに固定し、作用極とした。対極には作用極と比較して十分な面積をもつステンレ ス板を用い、高電圧型直流電源にそれぞれ接続した。処理溶液には従来組成であるグリセロリン酸カルシ ウムと酢酸カルシウムの混合溶液に加え、硝酸銀を1-10mMの範囲で添加した。電流密度188 Am<sup>-2</sup>の定 電流条件で8 min 通電した。処理後の試料について、SEM/EDS、XRD分析を行った。また、東北大学金 属材料研究所において EPMA 分析を行った。

#### 3. 研究成果

MAO 処理を施した Ti 表面は、図1に示すように多孔質な酸化皮膜を形成しており、EDS から Ag が 1mol%程度存在することが確認された。また、EPMA によるマッピング分析結果から、Ag は酸化皮膜内 に特定の位置に濃縮しているのではなく、均一に分布していることが明らかとなった。XRD から、MAO 処理により形成された酸化皮膜はほぼアナターゼ型の TiO2のピークのみを示し、ルチル型の TiO2 のピー クはほとんどの試料で確認されなかった。

酸化皮膜内からの Ag イオンの溶出量を図 2 に示す。擬似体液中に浸漬した試料から Ag イオンが少なくとも 3 ヶ月以上は徐放されることがわかった。また、浸漬後 7 d までの溶出量が最も多く、その後はほぼ 一定の速度で Ag イオンが溶出されることが明らかとなった。



図1 MAO 処理により Ti 表面に形 成した Ag を含む酸化物層



図2 Agを含む酸化物層から擬似体液中へのAgイオンの放出挙動

4. まとめ

TNTZ 合金への応用に先立ち、純 Ti を用いて MAO 処理による硬組織適合性と抗菌性の両立が可能かど うか検討した。MAO 処理液に適切な濃度の硝酸銀を添加することで、多孔質酸化皮膜中に Ag が取込まれ ることを確認した。また、Ag を含む酸化皮膜から、長期間にわたって微量の Ag が放出することが確認さ れた。この濃度は Ag イオンによる抗菌性示すのに十分な値であったことから、本研究で用いた手法はり、 硬組織適合性と抗菌性を両立するデバイス開発に有用であることが示された。

無機層状化合物の励起子発光によるシンチレータ材料の探索

研究代表者名 荻野 拓

# 研究分担者名 吉川彰 東北大学金属材料研究所

1. はじめに

陽電子断層撮像装置や X 線 CT の検知部、空港の手荷物検査機などに 用いられる放射線検出器は、放射線を紫外~可視光に変換するシンチレー タと、その光を電気信号に変換する受光素子とからなっており、その性能 はシンチレータの特性に大きく依存する。シンチレータは応用上高発光量 かつ短寿命であることが望ましいが、現状の希土類発光中心を用いるシン チレータは振動子強度の制約から、これ以上の特性の向上は難しい。そこ で発光原理として半導体の励起子発光を用いることが試みられており、 ZnO や PbI2 などいくつかの化合物で室温での発光量は非常に低いもの の、短寿命なシンチレーション特性が報告されている。一方単純な半導体 ではなく有機絶縁体-無機半導体層を積層させることで、量子閉じ込め効 果により室温でも短寿命かつ比較的高い発光量を示す化合物が発見され た印。この物質は有機層を含むことから放射線阻止能が非常に低く、物性 評価も電子線照射によるもののみに留まっているが、同様の構造を無機化 合物で実現できれば既存シンチレータに対する大きな優位性を有するこ とが期待できる。申請者はごく最近、酸素と硫黄・酸素と砒素など複数の アニオンを含む系(以下、層状複合アニオン化合物と呼称)において、超 伝導層が数 nm の非常に厚い絶縁層で隔てられた化合物が生成すること



Fig. 1 Crystal structure of (Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>)(Ba<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

を発見した。そこで、この特異な層状構造を利用して絶縁体-半導体層が積層した化合物を合成し、層状 無機シンチレータとしての可能性を探ることを企図した。

#### 2. 研究経過

層状複合アニオン化合物のうち、LaCuSO・LaCuSeO は半導体-絶縁体層が第一種量子井戸と同様の 構造を形成し、励起子発光を示すことが報告されている[2]。申請者らは最近、酸化物-砒化物層が積層し た層状複合アニオン化合物において、超伝導層が非常に厚い絶縁体層に隔てられた層状化合物を多数見出 した[3]。更にこの知見を半導体-絶縁体層となる系に適用した結果、半導体-絶縁体層が積層した構造を 有する新物質である(Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)及び(Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)を発見し、この化合物が室温で励起子発光を 示す化合物であること、結晶構造により特性を制御できることを明らかにした[4]。そこで今年度は、同様 に半導体層-絶縁体層が積層した化合物の探索を進め、特に AgSe 層とペロブスカイト型酸化物層が積層 した化合物を探索し、発見した化合物については磁性や光学 特性の評価を行った。

## 3. 研究成果

Ag, Se, Ba, BaO<sub>2</sub>, *RE*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(*RE* = Sc, Y, Sm ~ Lu)等の原料を 化学量論比となるよう秤量し、固相反応法にて 900 ~ 1100<sup> $\circ$ </sup> で 24 h 焼成することで多結晶試料を合成した。試料は粉末 X 線回折法による相の同定と格子定数の評価、SQUID 磁束 計による磁化率の測定及び拡散反射率測定を行った。

系統的な物質探索の結果、Fig. 2 のように (Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>)(Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (RE=Sc, Y, Sm~Lu)の12種類の新規 化合物の合成に成功した。これらの化合物はいずれもFig. 1 に示すように Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>層と Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層が積層した構造を有 しており、このうち希土類元素はペロブスカイト層の6配位 サイトを占有している。単純ペロブスカイト酸化物において RE<sup>3+</sup>イオンが6配位サイトを完全に占める例はないが、本化 合物中ではペロブスカイト層がAg<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>層と積層することで、



12 配位の金属サイトにイオン半径の大きい  $Ba^{2+}$ を用いることができるため完全な占有が可能となっている。また *RE*の種類により、格子定数は a = 4.22, c = 28.66 Å(*RE* = Sc)から a = 4.49, c = 28.53 Å(*RE* = Sm) まで変化した。これらの化合物の磁化率を測定したところ、いずれの化合物も挙動は常磁性的で、RE<sup>3+</sup>の種類によって磁化の絶対値が変化し、軽希土類から中希土類で磁化が増大、重希土類では減少することが分かった(Fig.3)。 AgSe 層は磁化にほとんど影響しないため、ペロブスカイト層の RE<sup>3+</sup>の磁化のみが観測されていることになるが、これは定性的には希土類の全角運動量量子数 *J*に依存していると考えられる。(Ag2Se2)(Ba3Lu2O5)の拡散反射率測定から、この化合物はバンドギャップが約 2.5 eV の直接遷移型半導体であることが分かった。これは Ag2Se のバンドギャップとして報告されている値( $E_g = 0.15 \text{ eV}[2]$ )よりもかなり大きい。これらの化合物について、引き続き光学特性の評価を行っていく予定である。



Fig. 3 Temperature dependence of magnetization for (Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>)(Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

References

- [1] K. Shibuya et al., Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) L1333-L1336
- [2] K. Ueda et al., Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2333
- [3] H. Ogino et al., Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 072506
- [4] H. Ogino et al., Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 191901
### 研究課題名

原子炉圧力容器材中の銅富裕析出物形成に対する金属組織影響

#### 研究代表者名 東京大学·大学院工学系研究科·村上健太

#### 研究分担者名

該当なし

#### 1. はじめに

原子力発電プラントの心臓部である原子炉圧力容器 (RPV)は、供用期間中に中性子照射に曝されること により、破壊靱性が低下する。中性子照射脆化と呼ばれるこの現象は、運転プラントの安全における重要 な経年劣化事象として、丁寧に管理されている。

**RPV**は、低合金鋼の圧延鋼板あるいは鍛造品で作られており、照射脆化が想定される領域には溶接部 も存在する。そこで、母材に加えて、溶接金属や溶接熱影響部の監視試験片が装荷されており、破壊靱性 変化に対する金属組織依存性は考慮されている。一方で、脆化の原因となるミクロ組織の発達に対して金 属組織がどのような影響を与えるかについては、ごく限られた知見しか存在しない。

申請者らは、系統的にイオン照射された RPV 鋼に対して多数 (>>100) 回のナノインデンテーションを実施し、微小領域の照射硬化に対する様々なパラメータの影響を系統的に調査した。その結果、銅の多い鋼材では、炭化物の多い微小領域における照射硬化が、比較的早い段階から発現する等の金属組織依存性(らしきもの)が観測された。しかしながら、詳細なメカニズムについては、未知のままである。

そこで、本研究では、初期の照射脆化の主因と考えられている銅富裕析出物の形成に着目し、空孔の熱 拡散による銅富裕析出物の形成に対する、金属組織の影響を明らかにする。

#### 2. 研究経過

東北大学・金属材料研究所・阿部研究室のアーク溶解炉をお借りして、圧力容器鋼のモデル合金の作成 を行った。作成した試料は以下の6種類である。数字は質量%を意味する。

- ・ A533B 鋼+0.6 % Cu : 銅富裕析出物の発達を促進させる A533B 鋼模擬材
- Fe-0.6Ni-1.4Mn-0.3Si-0.6Cu-0.2C : クラスタリングする主要元素すべてと炭素を含む
- ・ Fe-0.6Ni-1.4Mn-0.3Si-0.6Cu : クラスタリングする主要元素すべてを含み、炭素を含まない
- Fe-0.6Cu
  : クラスタリングする主要元素の一部を含む
- ・ Fe-0.6Cu-0.6Ni : クラスタリングする主要元素の一部を含む
- ・ Fe-0.6Cu-1.4Mn : クラスタリングする主要元素の一部を含む

現在、これらの元素に対して、溶接熱影響部を模擬した熱処理を施している。具体的には、1000 ℃以上 まで加熱した電気炉内にて数分の焼鈍を行った後、焼入れ(水、油)を試みている。溶接熱影響部を模擬 できたか否かは金相観察によって判断する。

#### 3. 研究成果

アーク溶解によって、6種類の合金を作成した。熱処理によって溶接熱影響部の模擬を試みている が、十分な性状のものを作成するには至っていない。

4. まとめ

RPV 溶接熱影響部の模擬材の作成に着手した。モデル合金を作成して、熱処理を試みた。モデル合金完成後、焼鈍および照射によって銅富裕析出物を形成し、その特性を評価する予定である。

### 研究課題名

フタロシアニン型配位子を用いた新規アクチノイド錯体の合成と性質

研究代表者名 大阪大学·大学院理学研究科·福田貴光

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・山村朝雄、大阪大学・大学院理学研究科・重吉奈都子

1. はじめに

2つのフタロシアニン (Pc) 配位子でランタノイドイオン (Ln) を挟んだ サンドイッチ型の単核8座錯体(右図)が、4f電子系の大きな全角運動量と 磁気異方性に由来する、それまでに知られていた 3d 遷移金属クラスター型 とは全く異なるメカニズムに基づく、遅い磁気緩和現象を示すことが 2003 年に報告されて以来、多くの Ln 錯体が「単分子磁石 (SMM)」として報告 されるようになり、近年においても活発な研究が進められている.また、局 在化した 4f 電子系に対して、5f 電子系の多様性に着目した、アクチノイド



錯体を用いた SMM 開発も精力的に進められている.しかし,本来のf電子系 SMM は,配位子の高い対称性に基づくf 副殻準位の配位子場分裂に由来する現象であるため,外部静磁場が存在しない条件であっても,遅い磁気緩和が観測されるのが特徴であるのに対し,後発で報告された錯体の多くは,量子磁化トンネリング現象によって磁気緩和が促進されるため,これを抑制する外部静磁場の存在下においてのみ,遅い磁気緩和を示すという点で Pc型ランタノイド SMM とは一線を画したものとなっている.この点において,高い対称性を有する Pc配位子は依然としてアクチノイド SMM の構成要素として魅力的な可能性を有しており,アクチノイド Pc 錯体研究に向けた基礎研究として,Ln型を含むサンドイッチ型 Pc 錯体の磁気緩和現象を詳細に理解することは重要である.

#### 2. 研究経過

局在f電子系間のf-f相互作用についての知見を得るために,クラマース系4層積層型2核テルビウム ーテルビウム錯体,および対照実験のため,同じ構造を持つテルビウム-イットリウム錯体を合成した. また,これらをイットリウム-イットリウム錯体で希釈したサンプルを調製し,低温領域における動的磁 気挙動を交流磁化率測定により評価した.

#### 3. 研究成果

1000 Oe の静磁場を印加した条件での交流磁化率デー タの一部を右に示す. 横軸は印加交流磁場の周波数,縦 軸は交流磁化に追随しない磁化率成分(複素磁化率の虚 数成分)を表している. これまでのf電子系 SMM 研究 の知見では, f-f相互作用の存在は,いわゆる量子磁化 トンネリング現象による磁気緩和を抑制し,結果として 磁気緩和が遅くなる(右グラフにおいて,ピーク周波数 が小さくなる)というのが通説であった.しかし,右図



かな磁気緩和の促進が見られた.理論モデルを用いたシミュレーションにより,これはf電子系全角運動 量とテルビウム原子核の核スピン間の超微細相互作用に基づくものであると結論された.

#### 4. まとめ

構造が制御された局在f電子系2核錯体を合成し、その動的磁気挙動を検討した.通常,f電子間の相互 作用は量子磁化トンネリング現象を抑制すると考えられているが、特定の条件を満たす場合には、むしろ トンネリングが促進されることを実験的、また理論モデルを用いたシミュレーションによって示すことが できた.局在性の高い4f電子系に対し、局在性が低くなるアクチノイド系において、このような磁気挙動 がどのような影響を受けるかは非常に興味深く、今後の研究課題としたい.

#### 研究課題名

熱間加工された炭素鋼におけるフェライト変態挙動の フェーズフィールドモデリングと実験検証

### 研究代表者名 東京農工大学・大学院工学研究院先端機械システム部門・山中晃徳

#### 研究分担者名

なし

#### 1. はじめに

長年に渡り、鉄鋼材料の製造プロセスで生じるミクロ組織の形成過程を予測するための数値シミュレーション技術の開発が行われている。特に最近では、マルチフェーズフィールド(MPF)法に基づく鉄鋼材料の ミクロ組織形成シミュレーションが注目されている。研究代表者は、既に MPF 法を用いた鉄鋼材料のオー ステナイト→フェライト( $\gamma \rightarrow \alpha$ )変態の3次元シミュレーションを行っているが、シミュレーション結果の実験 的検証が十分でなく、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の予測精度は実用レベルに達しているとは言えない。

そこで本研究では、東北大学金属材料研究所の熱間加工再現試験装置(TM-Z)を用いて、炭素鋼の熱間圧縮試験と連続冷却過程における $\alpha$ 相の体積分率変化の測定および光学顕微鏡による $\alpha$ 相の結晶粒径の測定を行った。さらに、実験結果と MPF シミュレーションから得られた $\alpha$ 相の体積分率変化と $\alpha$ 相の粒径分布を比較し、これまで研究代表者が開発してきた $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の MPF モデルで使用するパラメータの同定を行うことで、実用に供せられる高精度な $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の MPF シミュレーション技術を開発することを目的とした。

#### 2. 研究経過

本研究では、市販の炭素鋼 S10C(Fe-0.13C-0.26Si-0.5Mn-0.012P-0.018S-0.02S-0.03Ni-0.06Cr (wt.%))を供試 材として用いた。供試材より円柱形状の試験片に切り出した後、合金元素の分布を均一とするため均質化 処理を行った。均質化処理はアルゴン雰囲気で行い、温度を 1200°C、保持時間を 12 時間とした。均質化処 理を行った試験片を熱間での単軸圧縮と連続冷却することで生じる $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態により生成する $\alpha$ 相の体積分 率変化を TM-Z を用いて測定した。Table 1 に実験条件を示す。試験片は、室温から 1323K まで昇温速度 1Ks<sup>-1</sup>で加熱し、その後 5 分間保持することで $\gamma$ 化した。その後、Sample 1、Sample 2 および Sample 3 に関 しては、冷却速度による $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態挙動の影響を調べるために、圧縮変形を加えずに冷却速度 1Ks<sup>-1</sup>、3Ks<sup>-1</sup> および 5Ks<sup>-1</sup>で室温まで連続冷却した。一方、Sample4 および Sample 5 に関しては、 $\gamma$ 化後、試験片に圧縮 変形を与え、0.16 または 0.25 のひずみを加えた。その後、冷却速度 1Ks<sup>-1</sup>で室温まで連続冷却することで、 与えたひずみが $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態挙動に及ぼす影響を調べた。すべての試験片は、鏡面研磨とエッチングを施し、  $\alpha$ 相の体積分率と結晶粒径を測定した。

Sample	Heating rate [K/s]	Holding time [s]	Strain rate [/s]	Strain	Cooling rate [K/s]	
1	1	5	0	0	1	
2	1	5	0	0	3 (with Ar gas)	
3	1	5	0	0	5 (with Ar gas)	
4	1	5	0.1	0.16	1	
5	1	5	0.1	0.25	1	

Table 1. Conditions of heat treatment and uniaxial hot compression.

#### 3. 研究成果

実験で得られた熱膨張曲線に基づき、てこの原理を用いて a 相の体積分率変化の計算をした。Fig.1 に、 各 Sample の  $\alpha$ 相の体積分率曲線を示す。Fig.1(a)より、冷却速度が増加すると、より低温側で $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が生 じた.一方で、Fig.1(b)に示すように、ひずみを加えた試験片は $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が促進され、与えたひずみが大き いほど高温側で変態が開始することを確認した。なお、Fig.1 中の体積分率曲線の打ち切り点は、組織観察 により測定した  $\alpha$ 相の体積分率とした。Fig.2 に、Sample1, Sample4 および Sample 5 の  $\alpha$ 相の粒径分布を示 す。ひずみを加えることにより、多くの  $\alpha$ 相が形成され、 $\alpha$ 相の平均粒径が減少する傾向が見られる。体積 分率は、Sample 4、Sample 5 の順に多い結果となった。ひずみが増加するほど、より高温側で $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が 生じたため、ひずみの増加とともに $\alpha$ 相の体積分率は増加すると考えられるが、その傾向とは反した結果が 得られた。この点は、今後の研究によって再確認するべき事項である考えている。



Sample 4 の実験条件と同様の条件で、MPF シミュレーションを実施した。MPF シミュレーションでは、炭素原子の拡散のみを考慮し、化学組成を Fe-0.13wt.%C とした。計算領域は 120 $\mu$ m×80 $\mu$ m とし、組織観察結果に基づき $\gamma$ 粒の粒径を 45 $\mu$ m とした。また、初期温度を 1110K、冷却速度 1Ks<sup>-1</sup>とした。

20

Grain size [µm]

(b)

Fig. 2. Histogram of ferrite grain size in (a) sample 1 (b) sample 4 and (c) sample 5.

40

50

0

40

30

Grain size [µm]

(c)

20

50

Fig.3(a)に MPF シミュレーションにより得られた $\alpha$ 相の成長過程を炭素濃度分布で示す。連続冷却とともに、 $\alpha$ 相が $\gamma$ 相への炭素の拡散を伴いながら成長する様子を再現できていることがわかる。Fig.3(b)に実験および MPF シミュレーションより得られた $\alpha$ 相の体積分率曲線を示す。この結果より、MPF シミュレーションに用いるパラメータである界面モビリティー $M_0$ 、 $\alpha$ 相の核形成サイト密度に関係するパラメータK<sub>1</sub>および K<sub>2</sub>を、それぞれ  $M_0$ =1.0×10<sup>-7</sup>、K<sub>1</sub>=2.6×10<sup>4</sup>、K<sub>2</sub>=1.0×10<sup>-15</sup>と同定することで、1000K 付近までは実験で得られる体積分率曲線を精度よく再現できることを確認した。しかしながら、 $\alpha$ 相の粒径分布については実験結果とシミュレーション結果に差異が見られた。2014 年度に継続する研究において、3D シミュレーション結果との比較を行うなど更なる検討を行う必要があると考えている。





4. まとめ

0

30

Grain size [µm] (a)

20

50

40

0

TM-Z を用いた炭素鋼の熱間加工および連続冷却実験により a相の体積分率変化と粒径分布を測定する とともに、実験と同条件での MPF シミュレーション結果との比較を行うことで、MPF シミュレーション で用いるパラメータを同定した。これにより a相の体積分率の変化は予測精度が向上したが、粒径分布につ いては実験結果との差異が見られた。継続研究では 3D シミュレーションとの比較を行う予定である。

# 第 5 部

# 研究発表リスト

# 平成25年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧

	採択課題数			発表論文数			国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表					
	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	ワークショップ	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	ワークショップ	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	ワークショップ
1. 金属·合金	0	10	1	0	0	9	1	0	0	9	7	0
2. 半導体	0	4	1	1	0	2	9	0	0	10	12	0
3. セラミックス	0	2	1	1	0	0	0	0	0	3	0	0
4. 超伝導材料	0	4	1	2	0	2	0	0	0	1	0	0
5. 磁性、磁性材料	1	22	0	1	0	15	0	0	0	28	0	0
6. 複合材料	0	4	0	0	0	1	0	0	0	5	0	0
7. 生体材料	0	4	1	1	0	0	0	0	0	7	6	0
8. 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶	1	3	0	0	4	2	0	0	10	8	0	0
9. 薄膜、超微粒子	0	2	0	0	0	7	0	0	0	12	0	0
10. 精製、溶解、凝固、接合、相図	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
11. 結晶成長、欠陥	0	13	0	0	0	13	0	0	0	20	0	0
12. 表面、界面	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13. 結晶構造(X線、電子線回折)	0	6	0	1	0	15	0	0	0	16	0	0
14. 電気的、光学的性質	0	4	1	0	0	1	0	0	0	9	0	0
15. 電気化学的性質、腐食、触媒	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
16. 機械的性質	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17. 低温	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18. 強磁場、高圧	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
19. 超高温、プラズマ	0	1	0	0	0	1	0	0	0	2	0	0
20. 照射、原子力(材料)	0	5	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
21. 照射、原子力(アクチノイド)	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0
22. 分光、分析、NMR、メスバウアー	0	3	0	1	0	0	0	3	0	3	0	19
23. 中性子、電子、イオン、X線散乱	0	2	1	0	0	2	0	0	0	4	0	0
<u>24. 計算材料科学</u>	0	3	1	0	0	3	0	0	0	9	2	0
小計	2	102	10	9	4	73	10	3	10	149	29	19
合 計		12	23			90	0			20	)7	

# 発表論文



- An Advanced Fitting Method for Crystallographic and Morphological Analyses of EBSD Data Applied for Low-Carbon Steel Martensite, Anh H. Pham, Takuya Ohba, Shigekazu Morito and Taisuke Hayashi, http://dx.doi.org/10.2320/matert, Materials Transactions, Vol. 54, No. 8, 2013, 1396-1402
- 2. 中炭素鋼ラスマルテンサイトの三次元構造, 森戸茂一, 一ノ谷健太, 大庭卓也, 林泰 輔, 古原忠, 宮本吾郎, 熱処理, 53, 2013, 97-98
- Quantitative analysis of three-dimensional morphology of martensite packets and blocks in iron-carbon-manganese steels, Shigekazu Morito, Yuma Edamatsu, Kenta Ichinotani, Takuya Ohba, Taisuke Hayashi, Yoshitaka Adachi, Tadashi Furuhara, Goro Miyamoto, Naoki Takayama, http://dx.doi.org/10.1016/j.jall, Journal of Alloysand Compounds, 577S, 2014, S587-S592
- 冷延焼鈍後のフェライトーマルテンサイトニ相組織鋼中のマルテンサイトの結晶学的 組織解析,吉田裕美,高木周作,酒井翔大,森戸茂一,大庭卓也, http://dx.doi.org/10.2355/tetsut,鉄と鋼,99,2013,625-633
- 5. 宇宙観測で利用されるシンチレータ結晶: PoGOLite気球実験, 高橋弘充、PoGOLite チーム, 日本結晶成長学会誌, 40・3, 2013, 167-174
- Flow Stress Analysis for Determining Critical Condition of Dynamic Ferrite Transformation in 6Ni-0.1C Steel, Nokeun Park, Akinobu Shibata, Daisuke Terada and Nobuhiro Tsuji, 10.1016/j.actamat.2012.09.043, Acta Mater., Vol.61, Issue 1, 2013, 163-173
- Occurrence of dynamic ferrite transformation in low carbon steel above Ae3, Nokeun Park, Sunisa Khamsuk, Akinobu Shibata and Nobuhiro Tsuji, 10.1016/j.scriptamat.2012.12.010, Scripta Mater., Vol. 68, Issue 7, 2013, 538–541
- Effect of austenite grain size on kinetics of dynamic ferrite transformation in low carbon steel, Nokeun Park, Sunisa Khamsuk, Akinobu Shibata and Nobuhiro Tsuji, 10.1016/j.scriptamat.2012.12.021, Scripta Mater., Vol.68, Issue 8, 2013, 611–614
- Experimental Study of Moss-T2, Moss-Mo3Si-T2, and Mo3Si-T2 Eutectic Reactions in Mo-rich Mo-Si-B Alloys, Seong-Ho Ha, Kosuke Yoshimi, Junya Nakamura, Takahiro Kaneko, Kouichi Maruyama, Rong Tu, Takashi Goto, http://dx.doi.org/10.1016/j.jall, Journal of Alloys and Compounds, 594, 2014, 52-59
- Phase Equilibria, Microstructure, and High Temperature Strength of TiC-Added Mo-Si-B Alloys, Shimpei Miyamoto, Kyosuke Yoshimi, Seong-Ho Ha, Takahiro Kaneko, Junya Nakamura, Tetsuya Sato, Kouichi Maruyama, Rong Tu, Takashi Goto, http://dx.doi.org/10.1007/s11661, Metallurgical and Materials Transactions A, 45A, 2014, 1112-1123



- Large-grained polycrystalline (111) Ge films on insulators by thickness-controlled Al-induced crystallization, K. Nakazawa, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, ESC Journal of Solid State Science and Technology, Vol. 2, 2013, Q195–199
- Double-layered Ge Thin Films on Insulators Formed by an Al-induced layer exchange process, K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, Crystal Growth and Design, Vol. 13, 2013, 3908
- Temperature dependent Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films on SiO2 substrates, K. Toko, N. Fukata, K. Nakazawa, M. Kurosawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu, Journal of Crystal Growth, Vol. 372, 2014, 189–192
- Al-induced Crystallization of Amorphous-Ge Thin Films on Conducting Layer Coated Glass Substrates, K. Nakazawa, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 53, 2014, 04EH01
- Structural Characterization of Polycrystalline Ge Thin Films on Insulators Formed by Diffusion-enhanced Al-Induced Layer Exchange, R. Numata, K. Toko, N. Oya, N. Usami, and T. Suemasu, Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 53, 2014, 04EH03
- Orientation control of Ge thin films by underlayer-selected Al-induced crystallization, K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, CrystEngComm, Vol. 16, 2014, 2578–2583
- Low-temperature (180° C) formation of large-grained Ge (111) thin film on insulator using accelerated metal-induced crystallization, K. Toko, R. Numata, N. Oya, N. Fukata, N. Usami, and T. Suemasu, Appl. Phys. Lett., Vol. 104, 2014, 022106-1-4
- Growth promotion of Al-induced crystallized Ge films on insulators by inserting Ge membranes into Al layers, R. Numata, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, 10.1016/j.tsf.2013.08.040, Thin Solid Films, 2014
- Effect of Ge/Al thickness on Al-induced crystallization of amorphous Ge layers on glass substrates, K. Nakazawa, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, Physica Status Solidi ©, 10, 2013, 1781
- Molecular beam epitaxy of ErGaAs alloys on GaAs (001) substrates, Ri Guo Jin, Shuhei Yagi, Yasuto Hijikata, Shigeyuki Kuboya, Kentaro Onabe, Ryuji Katayama, Hiroyuki Yaguchi, 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.043, Journal of Crystal Growth, Vol. 378, 2013, 85-87
- Biexciton emission from single isoelectronic traps formed by nitrogen-nitrogen pairs in GaAs, K. Takamiya, T. Fukushima, S. Yagi, Y. Hijikata, T. Mochizuki, M. Yoshita, H. Akiyama, S. Kuboya, K. Onabe, R. Katayama and H. Yaguchi, 10.1063/1.4848523, AIP Conference Prodeedings, 1566, 2013, 538-539

# 超伝導材料

- Vortex Dynamics in Nano-Sized Superconductors, M. Kato, D. E. Fujibayashi, O. Sato, http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP., JPS Conference Proceedings, 1•2, 2014, 012113 1-4
- Vortex states in de facto mesoscopic Mo80Ge20 pentagon plates, H. T. Huy, M. Kato, T. Ishida, doi:10.1088/0953-2048/26/6/06500, Superconductor Science and Technology, 26•6, 2013, 065001 1-11

## 磁性、磁性材料

- 1. Magnetic phase diagram and crystalline structure of polycrystalline FeMnPt films, FeMnPt多結晶薄膜の結晶構造と磁気相図, T. Hasegawa and S. Ishio, Journal of the society of materials engineering for resources of Japan(素材物性学雑誌), Vol. 25, No. 1/2, 2013, 5-12
- Ferromagnetic-paramagnetic patterning of FePtRh films by Fe ion implantation, T. Hasegawa, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, and S. Ishio, IEEE Trans. Magn., Vol. 49, No. 7, 2013, 3604–3607
- Microwave magnetic properties of the oriented CoIr soft magnetic film with negative magnetocrystalline anisotropy, T. Wang, Y. Wang, G. Tan, F. Li, S. Ishio, Physica B: Condensed Matter, Vol. 417, 2013, 24–27
- Towards an understanding of microstructure of patterned FePt dots by magnetometry using pulse fields, Z.J. Yan, S. Takahashi, T. Hasegawa, S. Ishio, Y. Kondo, J. Ariake, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 349, 2014, 5–8
- Switching field distribution and magnetization reversal process of FePt dot patterns, S. Ishio, S. Takahashi, T. Hasegawa, A. Arakawa, H. Sasaki, Z. Yan, X. Liu, Y. Kondo, H. Yamane, J. Ariake, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 360, 2014, 205–210
- Fabrication of dot pattern using magnetic phase change on Pt ion-implanted L10 FePtRh film with high magnetocrystalline anisotropy, T. Hasegawa, T. Yamazaki, Y. Kondo, and S. Ishio, J. Appl. Phys., Vol. 115, No. 17, 2014, 17B721 1-3
- フラット・パターニング法により作製したL10 FePtRhパターンにおけるナノスケール組成分布と磁気特性,長谷川 崇,石尾 俊二,電子情報通信学会技術研究報告;信学技報(IEICE Technical Report), Vol. 113, No. 102, 2013, 27-31
- Effects of frustration on magnetic excitations in a two-leg spin-ladder system, T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, 10.1103/PhysRevB.87.155143, Phys. Rev. B, 87, 2013, 155143
- Investigation of Local Symmetries in the Hidden-Order Phase of URu2Si2, Takeshi Mito, Midori Hattori, Gaku Motoyama, Yoshio Sakai, Takehide Koyama, Koichi Ueda, Takao Kohara, Makoto Yokoyama, Hiroshi Amitsuka, 123704, 10.7566/JPSJ.82.123704, JPSJ, 82, 2013, 123704-1-4

- Magnetic-Field Modulation of the Josephson Effect between URu2Si2 and Al, Akihiko Sumiyama, Kazuyoshi Hikawa, Jun Gouchi, Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi, Tetsuo Honma, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga, Yoshichika Onuki, 025005, 10.7566/JPSJ.82.025005, JPSJ, 82, 2013, 025005-1-2
- 11. Thermal and Magnetic Properties in Ce1-xErxAl2 Intermetallic Compounds, Masashi Ohashi, Hidenori Miyagawa, Tomohito Nakano, Gendo Oomi, Vladimir Sechovsky, Isamu Satoh, Takemi Komatsubara, 024701, 10.7566/JPSJ.83.024701, JPSJ, 83, 2014, 024701-1-5
- Spin susceptibility in the superconducting state of the ferromagnetic superconductor UCoGe, T. Hattori, K. Karube, Y. Ihara, and K. Ishida, K. Deguchi and N. K. Sato, T. Yamamura, 10.1103/PhysRevB.88.085127, Phys. Rev. B, 88, 2013, 085127-1-5
- Transport and magnetic properties of fully epitaxial superconducting NbN/halfmetallic Heulser alloy Co2MnSi bilayer films, I. Shigeta, Y. Sakuraba, S. Kimura, K. Koyama, K. Watanabe, K. Takanashi, M. Hiroi, http://dx.doi.org/10.3379/msjmag, Journal of Magnetics Society of Japan, 37, 2013, 222-226
- Crystal structure and magnetic properties of a verdazyl biradical m-Ph-V2 forming a ferromagnetic alternating double-chain, Kenji Iwase, Hironori Yamaguchi, Toshio Ono, Tokuro Shimokawa, Hiroki Nakano, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Hiroyuki Nojiri, and Yuko Hosokoshi, J. Phys. Soc. Jpn., 82•7, 2013
- Crystal structure and magnetic properties of honeycomb-lake lattice antiferromagnet p-BIP-V2, Hironori Yamaguchi, Shintaro Nagata, Masami Tada, Kenji Iwase, Toshio Ono, Sadafumi Nishihara, Yuko Hosokoshi, Tokuro Shimokawa, Hiroki Nakano, Hiroyuki Nojiri, Akira Matsuo and Koichi Kindo, Takashi Kawakami, Phys. Rev.B, 87•12, 2013

# 複合材料

 Fabrication and Electrochemical Performance of Lithium Polymer Battery UsingMesoporous Silica/Polymer Hybrid Electrolyte, M. Nakayama, T. Okajima, Y. Yamamoto, S. Baba, K. Iizuka, M. Nogami, D. Mochizuki, T. Kiguchi, S. Kuroki, 10.2109/jcersj2.121.723, J. Ceram. Soc. Jpn, 121, 2013, 723–729

# 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

- Local structure of iron in tektites and natural glass probed by X-ray absorption fine structure spectroscopy, Ling Wang, Akira Yoshiasa, Maki Okube, Tatsuya Hiratoko, Yuan Hu, Hiroshi Isobe, Hiroshi Arima and Kazumasa Sugiyama, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 108, 2013, 288-294
- Nano-microscale moulding of some metal plates with high strength Ni-W alloy moudls, T. Yamasaki, M. Yamada, H. Adachi, T. Nabeshima and Y. Yokoyama, DOI 10.1007/s00542-013-2005-7, Microsystem technologies, 2013

- 3. Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの過冷却液体粘度と熱的特性の合金組成依存性,山田昌 弘、山崎徹、横山義彦, 10.2320/jinstmet.J2013055,日本金属学会誌, 78巻、2号, 2014, 90-97
- 4. 電解析出ナノ結晶Ni-W合金の疲労特性,藤田和孝、長岡健太、水津泰士、鍋島隆 行、山崎徹, 10.2320/jinstmet.J2012067,日本金属学会誌,77巻、5号,2013,192-197
- Martensitic Transformation from Nanocrystalline Austenite in Fe-Ni Alloys Fabricated by Electrodeposition, F. Ichikawa, A. Shibata, H. Adachi, T. Yamasaki and N. Tsuji, Proceedings of PRICM8, 2013, 3315-3322
- Detection of structural change of Pd-Cu-Ge metallic glass thin films upon heat treatment by using X-ray reflectivity, T. Yamamoto, K. Hayashi, K. Suzuki, M. Ito, 10.7567/JJAP.53.05FH03, Japanese Journal of Applied Physics, 53, 2014, 05FH03 1-4

### 薄膜、超微粒子

- Oxidation of composition-selected cerium oxide cluster cations by O2, Shinichi Hirabayashi and Masahiko Ichihashi, 10.1016/j.cplett.2013.02.019, Chem. Phys. Lett., 564, 2013, 16-20
- 2. CO oxidation by copper cluster anions, Shinichi Hirabayashi, Yoshiyuki Kawazoe and Masahiko Ichihashi, 10.1140/epjd/e2012-30493-5, Eur. Phys. J. D, 67, 2013, 35
- Oxidation of CO and NO on Composition-Selected Cerium Oxide Cluster Cations, Shinichi Hirabayashi and Masahiko Ichihashi, 10.1021/jp406339z, J. Phys. Chem. A, 117, 2013, 9005-9010
- 4. Reactions of Size-Selected Copper Cluster Cations and Anions with Nitric Oxide: Enhancement of Adsorption and Reactivity of NO in Coadsorption with Oxygen, Shinichi Hirabayashi and Masahiko Ichihashi, 10.1021/jp410059e, J. Phys. Chem. A, 118, 2014, 1761-1768
- Thermal stability of uni-size Pt cluster disk constructed on silicon substrate, Nobuyuki Fukui and Hisato Yasumatsu, 10.1140/epjd/e2013-30648-x, Eur. Phys. J. D, 67, 2013, 81
- Ultrahigh-sensitive detection of molecules produced in catalytic reactions by uniatomic-composition bi-element clusters supported on solid substrate, Hisato Yasumatsu and Nobuyuki Fukui, 10.1088/1742-6596/438/1/012004, J. Phys. Conf. Ser., 438, 2013, 012004/1-8
- Low-temperature catalytic activity of CO oxidation by uni-size Pt30 cluster disks bonded to silicon substrate, Hisato Yasumatsu and Nobuyuki Fukui, 10.1002/cjce.21987, Can. J. Chem. Eng., in press, 2014

# 結晶成長、欠陥

- Thermodynamic Interpretation of the Morphology Individuality of Natural and Synthesized Apatite Single Crystals, Takaomi Suzuki, Haruka Takemae, Mika Yoshida, Journal of Crystallization Process and Technology, Vol. 3, No. 4, 2013, 119– 122
- Impurity partitioning during colloidal crystallization, Jun Nozawa, Satoshi Uda, Yuhei Naradate, Haruhiko Koizumi, Kozo Fujiwara, Akiko Toyotama, and Junpei Yamanaka, 10.1021/jp309550y, J.Phys.Chem.B, vol. 117 no.17, 2013, 5289-5295
- Growth of InAs/GaAs quantum dots with central emission wavelength of 1.05um using In-flush technique for broadband near-infrared light source, Yuji Hino, Nobuhiko Ozaki, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.077, J. Crystal Growth, 378, 2013, 501-505
- 生体・医療OCT光源への応用を目指した1μm帯広帯域発光InAs量子ドットの作製と 光学評価,尾崎信彦、日野雄司、大河内俊介、池田直樹、杉本喜正, 10.2472/jsms.62.679,材料, vol. 62, no. 11, 2013, 679-682
- Broadband emission centered at ~1um with a Gaussian-like spectrum by stacking Influshed QD layers, Nobuhiko Ozaki, Yuji Hino, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, and Yoshimasa Sugimoto, 10.1002/pssc.201300291, Phys. Status Solidi C, 10, 2013, 1361-1364
- Improved Czochralski Growth of Germanium Single Crystalsfrom a Melt Covered by Boron Oxide, T. Taishi, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, ACTA PHYSICA POLONICA A, 124, 2013, 231–234
- 7. Constitutional supercooling in heavily As-doped Czochralski Si crystal growth, Toshinori Taishi, Yutaka Ohno, Ichiro Yonenaga, J. Cryst. Growth, 393, 2014, 42-44
- 8. Effect of the Inclusion of T ransparency on the Thermal Field and Interface Shape in Long-term Sublimation Growth of SiC Crystals, Bing Gao and Koichi Kakimoto, 日本結晶成長学会誌, Vol.40、No.1, 2013, 20-24
- Dislocation-density-based modeling of the plastic behavior of 4H-SiC single crystals using the Alexander-Haasen model, B. Gao, K.Kakimoto, http://dx.doi.org/10.1016/j.jcry, Journal of Crystal Growth, 386(2014), 2014, 215-219
- Study of the effect of doped impurities on polytype stability during PVT growth of SiC using 2D nucleation theory, T. Shiramomoa, B. Gao, F. Mercierc, S. Nishizawac, S. Nakanob, K. Kakimoto, http://dx.doi.org/10.1016/j.jcry, Journal of Crystal Growth, Volume 385, 2014, 95-99
- 11. Optimization of powercontrol in the reduction of basal plane dislocations during PVT growth of 4H-SiC single crystals, B. Gao, K.Kakimoto, http://dx.doi.org/10.1016/j.jcry, Journal of Crystal Growth, 392(2014), 2014, 92-97
- 12. Three-Dimensional Modeling of Basal Plane Dislocations in 4H-SiC Single Crystals Grown by the Physical Vapor Transport Method, Bing Gao and Koichi Kakimoto, DOI: 10.1021/cg401789g, Cryst. Growth Des., 2014, 14 (3), 2014, 1272-1278

13. Towards implementation of floating cast method for growing large-scale high-quality multicrystalline silicon ingot using designed double crucibles, Supawan Joonwichien, Isao Takahashi, Satoru Matsushima, Noritaka Usami, 10.1002/pip.2428, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS, in press, 2014

# 結晶構造(X線、電子線回折)

- Effective pair potential for Ca-O bonds in CaGeO3 polymorphs., Ai Koganemaru, Akira Yoshiasa, Ling Wang, Tomotaka Nakatani, Akihiko Nakatsuka, Maki Okube, Hiroshi Arima and Kazumasa Sugiyama., Journal of Physics: Conference Series, 430, 2013, 012068 4pp
- Temperature dependence of pre-edge feature in Ti K-edge XANES spectra for ATiO3 (A= Ca and Sr), A2TiO4 (A=Mg and Fe), TiO2 rutile and TiO2 anatase., Tatsuya Hiratoko, Akira Yoshiasa, Tomotaka Nakatani, Maki Okube, Akihiko Nakatsuka and Kazumasa Sugiyama, Journal of Synchrotron Radiation, 20, 2013, 641-643
- Single-crystal metastable high-temperature C2/c clinoenstatite quenched rapidly from high temperature and high pressure, A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, M. Okube and T. Katsura, Acta Crystallographica B, 69, 2013, 541-546
- Crystal Structures of Cobalt Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution, K. Fujiwara, T. Tamaki, C. Kishimori, R. Titorenkova, A. Nakatsuka and N. Nakayama, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 38[8], 2013, 455-458
- Structural Phase Transitions of Li2MgSiO4 and Li2MgGeO4, N. Nakayama, K. Takahashi, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe and Y. Ueda, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 38[3], 2013, 419–422
- Temperature dependence of pre-edge feature in Ti K-edge XANES spectra for ATiO3 (A = Ca and Sr), A2TiO4 (A = Mg and Fe), TiO2 rutile and TiO2 anatase, T. Hiratoko, A. Yoshiasa, T. Nakatani, M. Okube, A. Nakatsuka and K. Sugiyama, Journal of Synchrotron Radiation, 20, 2013, 641-643
- Effective pair potential for Ca-O binds in CaGeO3 polymorphs, A. Koganemaru, A. Yoshiasa, L. Wang, T. Nakatani, A. Nakatsuka, M. Okube, H. Arima and K. Sugiyama, Journal of Physics: Conference Series, 430, 2013, 12068
- Static disorders of atoms and experimental determination of Debye-temperature in pyrope: Low- and high-temperature single crystal X-ray diffraction study - Reply, A. Nakatsuka, M. Shimokawa, N. Nakayama, O. Ohtaka, H. Arima, M. Okube and A. Yoshiasa, American Mineralogist, 98[4], 2013, 783-784
- Conceptual study and key technology development for Mars aeroflyby sample collection, Fujita K., Ozawa T., Okudaira K., Mikouchi T., Suzuki T., Takayanagi H., Tsuda Y. Ogawa N. Tachibana S., and Satoh T., Acta Astronautica, 93, 2014, 84–93

- Chelyabinsk airburst, damage assessment, meteorite recovery, and characterization, Popova O. P., Jenniskens P., Emelyanenko V., Kartashova A., Biryukov E., Khaibrakhmanov S., Shuvalov V., Rybnov Y., Dudorov A., Grokhovsky V. I., Badyukov D. D., Yin Q.-Z., Gural P. S., Albers J., Granvik M., Evers L. G., Kuiper J., Kharlamov V., Solovyov, Science, 342, 2013, 1069–1073
- Ar-Ar ages and trapped Ar components in Martian shergottites RBT 04262 and LAR 06319, Park J., Bogard D. D., Nyquist L. E., Garrison D. H. and Mikouchi T., Geochimica et Cosmochimica Acta, 121, 2013, 546-570
- Experimental evidence of fast transport of trace elements in planetary basaltic crusts by high temperature metamorphism, Yamaguchi A., Mikouchi T., Ito M., Shirai N., Barrat J. A., Messenger S. and Ebihara M., Earth and Planetary Science Letters, 368, 2013, 101–109
- 13. Extent and feature of lattice distortions around Ga impurity atoms in InSb single crystal, S. Hosokawa, N. Happo, T. Ozaki, H. Ikemoto, T. Shishido, and K. Hayashi, http://dx.doi.org/10.1103/PhysRe, Physical Review B, 87, 2013, 094104 1-8
- 14. 蛍光X線ホログラフィー:回折実験による構造解析の矛盾とその解決,細川伸也、八 方直久、林好一, http://dx.doi.org/10.1380/jsssj.,日本表面科学会誌「表面科学」,34, 2013,592-597
- 15. 蛍光X線ホログラフィーによる局所格子ひずみの評価,林好一、八方直久、細川伸也, 日本放射光学会誌「放射光」, 26, 2013, 195-205

# 電気的、光学的性質

 Analysis of non-radiative carrier recombination processes in InN films by midinfrared spectroscopy, Daichi Imai, Yoshihiro Ishitani, Masayuki Fujiwara, Xingian Wang, Kazuhide Kusakabe, and Akihiko Yoshikawa, 10.1007/s11664-013-2550-y, Journal of Electronic Materials, 42 (5), 2013, 875-881

# 超高温、プラズマ

 Properties of deposited layer formed by interaction with Be seeded D-He mixture plasma and tungsten, K. Tokunaga, M. J. Baldwin, D. Nishijima, R. P. Doerner, S. Nagata, B. Tsuchiya, H. Kurishita, T. Fujiwara, K. Araki, Y. Miyamoto. N. Ohno, Y. Ueda, Journal of Nuclear Materials, 442, 2013, S313-S319

# 分光、分析、NMR、メスバウアー

- Comparative Studies on the Excitation Mechanism of Fe II Lines in Low Pressure Laser-Induced Plasma of Argon and Neon, L. Zhang, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, 10.1080/00387010.2012.656875, Spectroscopy Letters, 46, 1, 2013, 1–12
- Characteristics of the Calibration Curves of Copper for the Rapid Sorting of Steel Scrap by Means of Laser-induced Breakdown Spectroscopy under Ambient Air Atmospheres, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, 10.2116/analsci.29.1159, Analytical Sciences, 29, 12, 2013, 1159-1164

3. Rapid determination of small amounts of copper in steel scraps by laser-induced plasma spectrometry, L. Zhang, K. Wagatsuma, http://dx.doi.org/10/2355/isijin, ISIJ International, 53, 12, 2013, 2201-2205

# 中性子、電子、イオン、X線散乱

- 1. Electronic Raman scattering from orbital nematic fluctuations, H. Yamase and R. Zeyher, 10.1103/PhysRevB.88.125120, Physical Review B, 88, 2013, 125120 1-11
- 2. Superconductivity from orbital nematic fluctuations, H. Yamase and R. Zeyher, 10.1103/PhysRevB.88.180502, Physical Review B, 88, 2013, 180502(R) 1-5

### 計算材料科学

- First-Principles Study of Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Ge-Doped Tin Clathrates, K. Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, Y. Kono, and S. Yamamoto, 10.1007/s11664-013-2963-7, Journal of Electronic Materials, on-line, 2013, s11664-013-2963-7
- Atomic Force Microscopy Simulation by MD/continuum Coupling Method, Yasuhiro Senda, Nobuyuki Imahashi, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, Integrated Ferroelectrics, in press, 2014
- Computational model for atomic force microscopy using the MD/continuum coupling method, Yasuhiro Senda, Nobuyuki Imahashi, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, submitted, 2014

# 国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表

# 金属、合金

- 1. 高圧ねじり加工による生体用Co-Cr-Mo合金の微細組織制御, 趙 研, 新家光雄, 仲 井正昭, 稗田純子, MURAT ISIK, 堀田善治, 平成25年度秋期第62回日本歯科理工学 会学術講演会, 2013, 新潟
- 2. Improvement of Mechanical Properties of Co-Cr-Mo Alloy Using a High Pressure Torsion, Murat Isik, Mitsuo Niinomi, Ken Cho, Masaaki Nakai, Junko Hieda, Zenji Horita, 第12 回日本金属学会東北支部研究発表大会, 2014/1/13, 名取
- 3. Microstructural analysis of biomedical Co-Cr-Mo alloy subjected to high-pressure torsion processing, Murat Isik, Mitsuo Niinomi, Ken Cho, Masaaki Nakai, Junko Hieda, Zenji Horita, 2013 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for "Materials Integration Center" and "Materials Science Center" in conjunction with International Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, 2014/3, 仙 台
- 4. Quantitative characterization of three dimensional morphology of lath martensite in high-carbon steel, Yuji Shimabayashi, HIkaru Mochiduki, Shigekazu Morito, Taisuke Hayashi, TakuyaOhba, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhara, The International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, 2013/12/4, Las Vegas, NV, USA
- 5. Microstructure of prior-austenite reconstructed from lath martensite in high carbon steels, Anh H. Pham, Takuya Ohba, Shigekazu Morito, Taisuke Hayashi, 日本金属学会 秋期大会(2013), 2013/9/17, 金沢
- 6. 高炭素鋼ラスマルテンサイトにおける三次元形態の定量評価, 島林佑次, 森戸茂一, 大庭卓也, 林泰輔, 中国四国支部 日本鉄鋼協会第56回・日本金属学会第53回合同 講演大会, 2013/8/19, 愛媛
- 7. Zr-Nb合金のNb含有率における水素吸収特性及び構造変化, 東邦彦、渥美寿雄、阿部弘亨, 日本原子力学会2014年春の年会, 2014/3/26, 東京
- 8. LiCAF and BGO Detectors for Simultaneous Measurements of Atmospheric Neutrons and Gamma-Rays, Hiromitsu Takahashi, Yasushi Fukazawa, Kentaro Fukuda, Sumito Ishizu, Miranda Jackson, Noriaki Kawaguchi, Takafumi Kawano, Mozsi Kiss, , Merlin Kole, Elena Moretti, Mark Pearce, Stefan Rydstrom, Takayuki Yanagida, 2013 IEEE NSS/MIC/RTSD, 2013/10/31, ソウル、韓国
- PoGOLite気球実験 2013年パスファインダーフライト, 高橋弘充、河野貴文、水野恒史、深沢泰司、釜江常好、田島宏康、片岡淳、高橋忠幸、河合誠之、M. Axelsson, M. Jackson, M.Kiss, W. Klamra, M. Kole, S. Larsson, E. Moretti, M. Pearce, F. Ryde, S. Rydstrom, G. Olofsson, H-G. Floren, G. Varner、PoGOLite チーム, 日本物理学会 2013 年秋季年会, 2013/9/21, 高知大学
- PoGOLino気球実験による大気中性子フラックスの計測,高橋弘充、河野貴文、水野 恒史、深沢泰司、M. Kole, M. Pearce、PoGOLite/PoGOLino チーム,日本物理学会 2014年春季年会,2014/3/28,東海大学

- 11. PoGOLite気球実験 2013年パスファインダーフライト, 高橋弘充、河野貴文、水野恒 史、深沢泰司、釜江常好、田島宏康、片岡淳、高橋忠幸、河合誠之、M. Axelsson, M. Jackson, M.Kiss, W. Klamra, M. Kole, S. Larsson, E. Moretti, M. Pearce, F. Ryde, S. Rydstrom, G. Olofsson, H-G. Floren, G. Varner、PoGOLite チーム, 日本天文学会 2013 年秋季年会, 2013/9/11, 東北大学
- PoGOLino気球実験で計測した気球高度での中性子バックグラウンド,高橋弘充、河野 貴文、水野恒史、深沢泰司、M. Kole、M. Pearce、他PoGOLinoチーム,日本天文学会 2014年春季年会,2014/3/22,国際基督教大学
- 13. PoGOLite気球実験 2013年パスファインダーフライトの状況と今後, 高橋弘充、 PoGOLiteチーム, 大気球シンポジウム, 2013/11/15, ISAS/JAXA
- 14. Zr-Cu-Alバルク金属ガラスにおける局所構造の組成依存性,石山大志、石井康嗣、 石井顕人、横山嘉彦、今野豊彦、岩瀬彰宏、堀史説,材料物性工学談話会, 2014/1/28,京都
- 15. Zr基バルクアモルファス合金の構造緩和における局所構造変化の組成依存性, 堀史 説, 石井顕人, 石井康嗣, 石山大志, 小野寺直利, 岩瀬彰宏, 横山嘉彦, 今野豊彦, 日本陽電子科学会, 2013/12/6, 大阪
- 16. チタン中における希土類酸化物の溶解/析出挙動,上田恭介、神﨑文兵、成島尚之, 軽金属学会第124回春季大会,2013/5/19,富山

### 半導体

- Growth Promotion of Al-Induced Crystallized Ge Thin-Films on Insulators by Enhancing Ge-Supply into Al Layers, K. Toko, R. Numata, K. Nakazawa, N. Usami, and T. Suemasu, The 6th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-VI), 2013/6/6, 福岡
- 2. Al-induced crystallized Si and Ge thin films on insulators as epitaxial seeds for silicide materials, K. Toko, K. Nakazawa, R. Numata, N. Usami, T. Suemasu, APAC Silicide 2013, 2013/7/28, つくば
- 3. Effect of Ge/Al thickness on Al-induced crystallization of amorphous Ge layers on glass substrates, K. Nakazawa, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, APAC Silicide 2013, 2013/7/28, つくば
- 4. Large-grained Al-induced crystallized Ge thin films for developing tandem solar cells on glass substrates, K. Toko, K. Nakazawa, R. Numata, N. Usami, and T. Suemasu, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013/9/18, 京都
- 5. 導電膜/ガラス上における非晶質Ge薄膜のAI誘起成長,中沢宏紀,都甲薫,宇佐美徳隆,末益崇,第73回応用物理学会学術講演会,2013/9/18,京都
- 6. 絶縁基板上における大粒径Ge(111)薄膜の極低温(200℃)AI誘起成長, 沼田諒平, 都 甲薫, 大谷直生, 宇佐美徳隆, 末益崇, 2013/9/18, 京都
- AI 誘起層交換成長法によるGe 結晶薄膜/絶縁基板の極低温形成, 沼田諒平, 都甲 薫, 大谷直生, 宇佐美徳隆, 末益崇, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/18, 神奈川

- 8. プラスチック基板上における非晶質Ge薄膜のAI誘起成長法,大谷直生,都甲薫,沼田 諒平,中沢宏紀,宇佐美徳隆,末益崇,第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/18,神奈川
- 9. 逆 AIC 法を用いた多結晶 Ge/AI/ガラス構造の形成と拡散制御層効果,中沢宏紀,都 甲薫,宇佐美徳隆,末益崇,第61回応用物理学会春季学術講演会,2014/3/18,神奈 川
- 10. 非晶質絶縁体上における大粒径Ge(111)薄膜のAI誘起低温成長,都甲薫,末益崇,シ リコン材料・デバイス研究会(SDM), 2014/4/10, 沖縄
- 11. Al-induced Crystallization of Amorphous-Ge Thin Films on Conducting Layer Coated Glass Substrates, K. Nakazawa, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2013/9/26, 福岡
- 12. Structural Characterization of Polycrystalline Ge Thin Films on Insulators Formed by Diffusion-enhanced Al-induced Layer Exchange, R. Numata, K. Toko, N. Oya, N. Usami, and T. Suemasu, 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2013/9/26, 福岡
- 13. 窒素 δドープGaAs中の単一等電子トラップによる励起子分子発光の時間分解フォトル ミネッセンス測定,高宮健吾,八木修平,土方泰斗,望月敏光,吉田正裕,秋山英文,窪 谷茂幸,片山竜二,尾鍋研太郎,矢口裕之,第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013/9/19,京田辺
- 14. Excitation power dependence of the emission from various N-N pairs in N *ô*-doped GaAs, K. Takamiya, S. Yagi, Y. Hijikata, T. Mochizuki, M. Yoshita, H. Akiyama, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe, and H. Yaguchi, 4th International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, 2013/10/3, レイクアローヘッド、アメリカ合衆国
- RF-MBE growth of GaN/AI heterostructures on 4H-SiC, S. Ohsawa, D. Tajimi, T. Yamaguchi and T. Honda, International Conference on Advanced Electromaterials 2013 (ICAE 2013), 2013/11/13, 済州、韓国
- 16. The GaN growth on pseudo aluminum templates by molecular beam epitaxy, S. Osawa, T. Hatakeyama, D. Tajimi, T. Yamaguchi and T. Honda, 32nd Electronic Materials Symposium (EMS-32), 2013/7/11, 滋賀
- 17. Formation of aluminum templates grown on (0001)4H-SiC for the GaN growth by RF-MBE, S. Ohsawa, D. Tajimi, T. Yamaguchi and T. Honda, First Conference on LED and Its Industrial Application (LEDIA '13), 2013/4/17, 横浜
- InN 加圧MOVPE 成長における立方晶混入メカニズム, 寒川義裕, 濵田達郎, 木村健司, 片山竜二, 松岡隆志, 柿本浩一, 2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/19, 東京
- 19. 圧縮歪みSi/Si1-xCx/Si(100)ヘテロ構造における結晶欠陥形成過程の研究, 酒井翔 一朗、古川洋志、有元圭介、山中淳二、中川清和、宇佐美徳隆、星裕介、澤野憲太 郎、白木靖寛, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013/9/18, 京都

- 20. 圧縮歪みSi/Si1-xCx/Si(100)ヘテロ構造における炭素傾斜組成の電気伝導特性への 効果,酒井翔一朗、古川洋志、有元圭介、山中淳二、中川清和、宇佐美徳隆、星裕 介、澤野憲太郎,第61回応用物理学会春季学術講演会,2014/3/17,神奈川
- 21. 不純物イオン注入および熱処理がSi1-xCx層の結晶性に及ぼす影響,藤原幸亮、酒井翔一朗、古川洋志、井上樹範、有元圭介、山中淳二、中川清和、宇佐美徳隆、星裕介、澤野憲太郎,第61回応用物理学会春季学術講演会,2014/3/17,神奈川
- 22. イオン注入法がSi1-xCx/Si(001)構造の欠陥形成過程に及ぼす効果,中込諒、酒井翔 一朗、藤原幸亮、古川洋志、有元圭介、山中淳二、中川清和、宇佐美徳隆、星裕介、 澤野憲太郎,第61回応用物理学会春季学術講演会,2014/3/17,神奈川

### セラミックス

- 1. In酸化物の熱電特性に対する4価元素の置換効果,阿部凜太郎、内藤智之、藤代博 之,第74回応用物理学会秋季学術講演会,2013/9/16,京都
- 2. TiOxの作製と熱電特性II, 渡辺卓真, 内藤智之, 藤代博之, 日本物理学会2013年秋季 大会, 2013/9/26, 徳島
- 3. In酸化物の熱電特性に対する4価元素の置換効果II,阿部凜太郎、内藤智之、藤代博 之,第61回応用物理学会春季学術講演会,2013/3/19,東京

### 超伝導材料

1. SQUID 顕微鏡で直接観測した微小超伝導体の磁束配列, 小久保伸人, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013/9/27, 徳島

### 磁性、磁性材料

- フラット・パターニング法により作製したL10 FePtRhパターンにおけるナノスケール組成分布と磁気特性,長谷川崇,石尾俊二,電子情報通信学会,磁気記録・情報ストレージ研究会,2013/6/21,仙台
- 2. L10型FePt規則合金薄膜におけるFe, Ptサイトの3d-5d遷移金属置換に伴う非磁性相の安定化, 長谷川崇, 石尾俊二, 第23回日本素材物性学会, 2013/6/27, 秋田
- [001] L10-FePtRh薄膜へのPt照射による強磁性-反強磁性パターンとFe照射による 強磁性-常磁性パターンの作製,長谷川崇,川戸宏紀,近藤祐治,石尾俊二,第37回日 本磁気学会学術講演会,2013/9/6,札幌
- 4. [001] 垂直配向したL10型(Fe1-xMnx)50Pt50規則合金薄膜における強磁性-非磁性相 変化,山田紘己,笠原諒亮,長谷川崇,上林一彦,荒川明,石尾俊二,第37回日本磁 気学会学術講演会,2013/9/6,札幌
- 5. L10型(Fe1-xMnx)50Pt50薄膜へのMnイオン照射による強磁性-常磁性フラットパター ンの作製,山崎隆史,佐々木香,荒川明,長谷川崇,石尾俊二,第37回日本磁気学会 学術講演会,2013/9/6,札幌

- 6.7 Tパルス磁場を用いた磁気光学カー効果の測定,福士雄祐,荒川明,長谷川崇,石 尾俊二,第37回日本磁気学会学術講演会,2013/9/3,札幌
- MgO(001)単結晶基板上に成長させた[FePt/FeCo]積層膜の垂直磁気異方性,大 宮裕之,王博羽中,吉田真司,荒川明,長谷川崇,石尾俊二,第37回日本磁気学会 学術講演会,2013/9/4,札幌
- 8. Investigation of magnetization and magnetic anisotropy of tetragonal distorted FeCo alloy epitaxially grown on L10 FePt film, 王博羽中, 大宮裕之, 荒川明, 長谷川崇, 石 尾俊二, 第37回日本磁気学会学術講演会, 2013/9/4, 札幌
- Ferromagnetic-nonmagnetic transition on FePt-M films with M=3d-5d transition metals, T. Hasegawa, H. Yamada, T. Yamazaki, K. Uebayashi, S. Ishio, The 7th Joint European Magnetic Symposia (JEMS2013), 2013/10/26, Rhodes, Greece
- Combining high magnetization of FeCo and magnetic anisotropy of FePt in an epitaxial FePt/FeCo film, B. Wang, M. Kobayashi, H. Oomiya, T. Hasegawa, S. Ishio, The 7th Joint European Magnetic Symposia (JEMS2013), 2013/10/27, Rhodes, Greece
- Fabrication of ferromagnetic-paramagnetic pattern by Mn ion implantation into [001]oriented L10 (Fe1-xMnx)50Pt50 film, T. Hasegawa, T. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Kondo, S. Ishio, The 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2013), 2013/11/6, Denver, USA
- Combining high magnetization of FeCo and magnetic anisotropy of FePt in an epitaxial FePt/FeCo film, B. Wang, M. Kobayashi, H. Oomiya, T. Hasegawa, S. Ishio, The 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2013), 2013/11/7, Denver, USA
- 13. MgO(001)基板上に成長させた[FePt/FeCo-X(=C,B)]の垂直磁気異方性, 大宮裕之, 王博羽中, 吉田真司, 荒川明, 長谷川崇, 石尾俊二, 日本金属学会2014年春期講演大 会, 2014/3/22, 東京
- 14. Magnetic property of FeCo film grown on L10 FePt, Bochong Wang, Hiroyuki Oomiya, Akira Arakawa, Takashi Hasegawa, Shunji Ishio, Hiroaki Nemoto, 日本金属学会2014年 春期講演大会, 2014/3/22, 東京
- 15. ZnSnAs2薄膜におけるAs原子の異常揺らぎ,林好一、内富直隆、吉沢勇人、八方直 久、細川伸也,第17回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2014/1/13,広島
- New Results on Micro Raman Apectroscopy for the Shock Classification of Martian Meteorites: Clue for Deciphering the Magnetic Record, Hoffmann, V. H.; Hochleitner, R.; Kaliwoda, M.; Funaki, M.; Torii, M.; Yamamoto, Y.; Kodama, K.; Mikouchi, T., 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, 2013/7/30, Edmonton, Canada
- 17. 価数搖動自由度を有したRuダイマー系の構築およびNMR II, 細谷陽介, 星野侑宏, 後藤貴行, 遠藤明, 橋本剛, 早下隆士, 井口敏, 佐々木孝彦, 日本物理学会, 2014/3/27, 東海大学湘南キャンパス
- 18. 価数 格動 自由 度を 有した Ruダイマー系の 構築および NMR, 星野 侑宏, 後藤貴行, 遠藤明, 橋本剛, 早下隆士, 井口敏, 佐々木孝彦, 日本物理学会, 2013/9/25, 徳島大学

- 19. フラストレートスピン梯子系BiCu2PO6における不純物誘起長距離秩序, 杉本貴則, 森道康, 遠山貴己, 前川禎通, 日本物理学会2013年秋季大会, 2013/9/25, 徳島大学
- 20. Successive magnetic-phase transitions in a frustrated two-leg spin ladder, T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, APS March Meeting, 2014/3/3, Denver (USA)
- 21. 最新磁性材料の開発動向,久保田健,電気学会・半導体電力変換合同研究会, 2013/6/15,青森
- 22. Magnetostriction on FeCo Alloy, T. Okazaki, T. Kubota and Y. Furuya, 3rd Asia Arab Sustainable Energy Forum, 2013/5/6, Hirosaki
- 23. Transport properties of fully-epitaxial superconducting NbN/half-metallic Heusler AlloyCo2MnSi bilayer films and junctions, 重田出, 窪田崇秀, 桜庭裕弥, Cor Molenaar, Joost Beukers, 木村尚次郎, Alexander Golubov, Alexander Brinkman, 小 山佳一, 渡辺和雄, 高梨弘毅, 廣井政彦, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/17, 青山学院大学相模原キャンパス(相模原市)
- ハーフメタル型ホイスラー合金/超伝導体接合の輸送特性III,重田出,桜庭裕弥, C. G. Molenaar, J. N. Beukers,木村尚次郎, A. A. Golubov, A. Brinkman,小山佳一,渡辺和雄,高梨弘毅,廣井政彦,日本物理学会2013年秋季大会,2013/9/26,徳島大学常三島キャンパス(徳島市)
- 25. S=1/2三角格子反強磁性体混晶系Cs2CuCl4-xBrxの磁場中相転移,富永紘基,小野 俊雄,岩瀬賢治,山口博則,石橋広記,田中秀数,中野博生,野尻浩之,細越裕子, 日本物理学会2013年秋季大会,2013/9/25,徳島
- 26. フェルダジル系ビラジカルを用いた新規スピンモデルの構築,岩瀬賢治,山口博則,永 田慎太朗,小野俊雄,下川統久朗,松尾晶,金道浩一,野尻浩之,川上貴資,細越裕 子,日本物理学会 第69回年次大会,2014/3/27,神奈川
- 27. ボンドランダムネスのある三角格子反強磁性体の基底状態と熱力学特性,富永紘基, 小野俊雄,岩瀬賢治,山口博則,石橋広記,栗田伸之,田中秀数,中野博生,野尻浩 之,細越裕子,日本物理学会第69回年次大会,2014/3/30,神奈川
- 28. ウランカルコゲナイドの比熱,山本悦嗣、芳賀芳範、立岩尚之、池田修悟、酒井宏典、 山村朝雄、Z. Fisk,日本物理学会2014年年次大会,2014/3/28,東海大学

# 複合材料

- 1. Repetitive Dehydrogenation and Rehydrogenation of 2LiBH4+(1-x)MgH2+xAl (x=0~0.5) Composites, Hiroyuki Nagai, Youhei Ito, Shin-ya Endo and Hiroyuki T. Takeshita, PRICM 8, 2013/8/8, 米国 ハワイ
- 2. Durability of 2LiBH4 + (1-x)MgH2 + xAl mixture (x=0~0.5), Hiroyuki Nagai, Yohei Ito, Shin-ya Endo, Ryota Kondo and Hiroyuki T. Takeshita, 8th International Symposium in Science and Technology at Kansai University, 2013/8/22, 吹田
- 3. Effect ofMgH2/AI ratio on de/rehydrogenation properties of LiBH4-MgH2-AI system, Yohei Ito, Hiroyuki Nagai, Tsukasa Yoshitake, Masayuki Takada, Ryota Kondo and Hiroyuki T. Takeshita, 8th International Symposium in Science and Technology at Kansai University, 2013/8/23, 吹田

- 4. MgH2/AI比によるLiBH4-MgH2-AI混合物の脱・再水素化特性の変化, 伊藤洋平, 永井 宏征, 吉竹 司, 高田将行, 近藤亮太, 竹下博之, 日本金属学会 2013年秋期講演大 会, 2013/9/18, 金沢
- 5. Nb添加リン酸カルシウム薄膜の作製と評価,高橋拓巳、上田恭介、後藤孝、小幡亜希子、春日敏宏、成島尚之,日本金属学会 第153回大会(2013年秋期),2013/9/18,金沢

# 生体材料

- (Invited) Improvement of biocompatibility of metallic biomaterial by electrochemical surface treatments, Yusuke TSUTSUMI, Naofumi NIIZEKI, Peng CHEN, Maki ASHIDA, Hisadhi DOI, Kazuhiko NODA, Takao HANAWA, International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013), 2013/11/18, 釜山、韓国
- 2. Formation of antibacterial and bioactive porous oxide layer on Ti by micro-arc oxidation treatment, Yusuke TSUTSUMI, Naofumi NIIZEKI, Peng CHEN, Maki ASHIDA, Hisashi DOI, Kazuhiko NODA, Takao HANAWA, International Symposium on EcoTopia Science, 2013/12/14, 名古屋
- 3. (招待講演)電気化学的表面処理による医療用金属材料表面の生体適合性の向上, 堤 祐介,陳 鵬, 蘆田茉希, 土居 壽, 塙 隆夫, 稗田純子, 仲井正昭, 新家光雄, 第4 回6大学6研究所連携プロジェクト公開討論会, 2014/3/7, 東京
- 4. (招待講演)電気化学処理による歯科材料表面の生体機能化,堤 祐介,日本材料学 会生体・医療材料部門委員会,2014/3/17,東京
- 5. (ハイライト講演)Ti表面への抗菌性酸化皮膜の形成とその評価,新関尚史,堤 祐介, 蘆田茉希,陳 鵬,土居 壽,野田和彦,塙 隆夫,第35回日本バイオマテリアル学会大 会,2013/11/26,東京
- 6. マイクロアーク陽極酸化処理によるチタンへの抗菌性の付与,堤 祐介,チタン協会 「チタン若手研究者・技術者交流会」,2013/11/15,大阪
- 7. Nanostructure control on TNTZ surface using solution processes for apatite, E. Takematsu, J. Hieda, M. Niinomi, F. Chimoto, K. Katsumata, Kiyoshi Okada, N.Matsushita, The International Symposium on Biomimetic materials processing(BMMP), 2014/1/25, 岐阜県高山市
- 8. Bioactive Surface Modification on TNTZ by Hydrothermal-Electrochemical Technique, E.Takematsu, J.Hieda, M.Niinomi, F.Chimoto, K.Katsumata, T.Ikoma, J.Tanaka, K.Okada, N.Matsushita, ISETS'13 and AMDI4, 2013/12/14, 名古屋
- 9. Hydrophilic Modification on TNTZ Surface by Hydrothermal-Electrochemical Technique, E.Takematsu, K.Katsumata, K.Okada, N.Matsushita, 第23回日本MRS年次 大会, 2013/12/10, 横浜
- 10. 表面親水化処理を用いたTNTZ合金の高骨伝導化,黒田健介,興戸正純,稗田純子, 仲井正昭,新家光雄,特異構造金属・無機融合高機能材料研究開発プロジェクト公開 討論会,2014/3/7,東京

- Highly Osteoconductive Surface of Ti Alloys using Hydrothermal Treatment, A. Waki, M. Zuldesmi, K. Kuroda, M. Okido, M. Ueda, M. Ikeda, M. Niinomi, ISETS2013-AMDI4, 2013/12/14, 名古屋
- 12. 水熱処理を用いたTNTZ合金の高骨伝導化表面処理, 脇 淳, M. Zuldesmi, 黒田健介, 興戸正純, 新家光雄, 第35回 日本バイオマテリアル学会大会, 2013/11/26, 東京
- 13. Nb添加非晶質リン酸カルシウム薄膜の生体外評価,上田恭介、髙橋拓巳、後藤孝、 小幡亜希子、春日敏宏、川野光子、小笠原康悦、成島尚之,日本金属学会 第154回 大会(2014年春期),2014/3/23,東京

### 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

- 1. Plastic Deformation of High Strength Nanocrystalline Ni-W Alloys, T. Yamasaki and K. Fujita, PRICM8, 2013/8/4, Hawaii, USA
- 2. Shear Deformation Characteristic and Work Hardening of High Strength Amorphous and Nanocrystalline Ni-W Alloys, T. Yamasaki and K. Fujita, TMS2013, 2013/3/3, San Antonio, Texas, USA
- 結晶粒径の異なるナノ結晶Niにおける引張り変形中の転位増殖挙動の観察, 唐松佑 衣、足立大樹、中山翔太、岡本佳奈、鍋島隆行、山崎徹、宮澤知孝, 日本金属学会 2014年春期講演大会, 2014/3/21, 東京
- 4. 放射光回折を用いた電析Ni-Wナノ結晶合金の変形に伴う組織変化測定,足立大樹、 中山翔太、鍋島隆行、岡本佳奈、山崎徹、宮沢知孝,日本金属学会2014年春期講演 大会,2014/3/21,東京
- 5. 強加工によるZr-Cu-Ni-Al-Au系金属ガラスのナノ結晶化, 神里良、山田昌弘、足立大 樹、山崎徹、土谷浩一、横山嘉彦, 第57回日本学術会議材料工学連合講演会, 2013/11/26, 京都
- 6. Ni-Wナノ結晶合金の熱処理による組織変化, 松本章央、鍋島隆行、足立大樹、山崎 徹, 日本金属学会2013年秋期講演大会, 2013/9/17, 金沢
- 強加工によるZr65Cu17Ni5Al10Au3金属ガラスのナノ結晶化,神里良、山田昌弘、足立 大樹、山崎徹、土谷浩一、横山嘉彦,日本金属学会2013年秋期講演大会,2013/9/17, 金沢
- 電析Ni-Wナノ結晶合金における引張変形中の組織変化観察,中山翔太、岡本佳奈、 鍋島隆行、足立大樹、山崎徹、宮澤知孝,日本金属学会2013年秋期講演大会, 2013/9/13,金沢
- 9. 強加工を利用したバルク状高強度Zr-Cu-Ni-AI系ナノメタルの創製,山田昌弘、神里 良、足立大樹、山崎徹、土谷浩一、横山嘉彦,日本金属学会2013年秋期講演大会, 2013/9/18,金沢

- 10. 電解析出法による高強度 Ni-W ナノ結晶合金の作製と高耐久性精密金型への応用, 山崎徹、足立大樹, 日本金属学会2014年春期講演大会 [招待講演], 2014/3/22, 東京
- 11. 無水非晶質炭酸カルシウムの合成およびその高圧下における挙動, 松沼 智史、丸山 浩司、鍵 裕 之、吉野 徹, 日本鉱物科学会, 2013/9/13, つくば
- 12. 準安定相ファーテライトの圧力応答および未知高圧相の発見,丸山浩司、小松一生、 鍵裕之、吉野徹、中野智志,日本地球化学会,2013/9/12,つくば
- 13. Sr を構造中に取り込んだカルサイト: 非晶質炭酸カルシウムからの結晶化, 鍵 裕之、 松沼 智史、丸山 浩司、吉野 徹, 日本地球化学会, 2013/9/12, つくば
- 14. Pd40Cu20Ge40金属ガラス液体急冷薄帯の3DAPによる微細構造評価,山本 篤史郎, 細川 伸也,林 好一,加藤 秀実,宮本 吾郎,古原 忠,日本金属学会,2014/3/23,東京
- 15. Novel Pd-based metallic glass with a low reduced glass transition temperature, T. Yamamoto, THERMEC, 2013/12/3, Las Vegas, United States
- 16. Change in X-ray Reflectivity of Pd-Cu-Ge metallic glass thin films, T. Yamamoto, K. Hayashi, K. Suzuki, M. Ito, JSAP-MRS合同シンポジウム, 2013/9/17, 京田辺
- 17. Torsional Fracture ·in Zr-based Bulk Metallic Glass, K. Fujita, Y. Kihara, Y. Yokoyama, 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing Registration Confirmation(PRICM8), 2013/8/4, Hilton Waikoloa Village, Hawaii, USA
- 18. Zr基バルク金属ガラスのねじり応力下における変形破壊挙Zr基バルク金属ガラスの ねじり応力下における変形破壊挙動,西川裕之(M),平田輝(1P),木原好昭(東工大院),藤田和孝,横山嘉彦,加藤秀実,2013年春期大会(第151回)日本金属学会講演 大会概要,PO44(CD),2014/3/21,東京

### 薄膜、超微粒子

- Chemical Reactions on Metal Clusters and Metal Oxide Clusters, Masahiko Ichihashi and Shinichi Hirabayashi, 5th Jekyll Island Conference on Clusters and Nanostructures, 2013/4/22, Jekyll Island, Georgia, USA
- 2. Mechanism of product formation in merging collision of cobalt cluster ion beam with neutral argon cluster beam, Hideho Odaka and Masahiko Ichihashi, 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2013/6/5, 仙台
- 3. Reactions of NO Molecules on Copper and Copper Oxide Cluster Ions, Masahiko Ichihashi and Shinichi Hirabayashi, The 8th General Meeting of Asian Consortium Computational Materials Science -Virtual Organization, 2013/11/9, 仙台
- Novel Catalysis due to Charge Accumulation in Subnano Space Created by Cluster– Substrate Interaction, Hisato Yasumatsu and Nobuyuki Fukui, 2013 Asian Consortium on Computational Materials Science Working Group Meeting, 2013/1/17, Taipei, Taiwan

- 5. Catalytic Function Induced by Charge Accumulated at Sub-Nano Interface between Platinum Cluster Disk and Silicon Substrate, Hisato Yasumatsu and Nobuyuki Fukui, The 8th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization, 2013/11/7, 仙台
- 6. X-ray spectroscopy of size-selected free metal-oxide clusters for oxidation-state analysis, T. Hayakawa, K. Egashira, M. Arakawa, T. Ito, S. Sarugaku, K. Ando, and A. Terasaki, The 8th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization, 2013/11/7, 仙台
- 7. セリウム酸化物クラスターイオンによるCOおよびNOの酸化反応, 平林慎一、市橋正 彦, ナノ学会第11回大会, 2013/6/7, 東京
- 8. 銅クラスター正負イオンとNOとの反応:酸素との共吸着によるNO吸着・反応性の向上, 平林慎一、市橋正彦,第7回分子科学討論会,2013/9/24,京都
- 9. 異種クラスター間での衝突による複合クラスターの生成 ---アルゴンクラスターによる コバルトクラスターイオンの取り込み,尾高英穂、市橋正彦,日本化学会 第94春季年 会,2014/3/28,名古屋
- 10. 白金クラスターディスクとシリコン表面とのサブナノ界面に蓄積された負電荷による特異的触媒活性,安松久登、福井信志,ナノ学会第11回大会,2013/6/7,東京
- 11. シリコン表面上に担持形成したサブナノ白金クラスターディスクの熱安定性と高温での 挙動,福井信志、安松久登,第7回分子科学討論会,2013/9/25,京都
- 12. サイズ選別した酸化セリウムクラスターのX線吸収分光,早川鉄一郎、江頭和宏、荒川 雅、伊藤智憲、猿楽峻、安東航太、寺嵜亨,日本物理学会 第69回年次大会, 2014/3/27,平塚

### 精製、溶解、凝固、接合、相図

1. Effect of melting point depression exerted on hydrogen desorption reaction of LiBH4-NaBH4 mixture, Daiki Hatamoto, Hiroyuki T. Takeshita, Shigeyuki Takagi, Shinichi Orimo, PRICM 8, 2013/8/6, 米国 ハワイ

# 結晶成長、欠陥

- 1. Thermodynamic interpretation of the morphology individuality of inorganic oxide single crystal, Mika Yoshida, Takaomi Suzuki, 17th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy, 2013/8/13, Warsaw, Poland
- Specific Surface Free Energy and Morphology of Barium Chlorapatite Single Crystals, Mika Yoshida, Takaomi Suzuki, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2013), 2013/6/12, Cancun, Mexico
- 3. Growth of stacked In-flushed-QD layers emitting at 1um with Gaussian-like broadband spectrum, Nobuhiko Ozaki, Yuji Hino, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, and Yoshimasa Sugimoto, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2013), 2013/5/20, 神戸

- 4. 種々のSbドープSiGeエピタキシャル膜中の転位運動,牧慎也,伏見竜也,山下善文, 大野裕,米永一郎,西川亘,林靖彦,第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/19,相模原市
- 5. Growth of heavily tin-doped Si, Ichiro Yonenaga, Toshinori Taishi, Kaihei Inoue, Kentaro Kutsukake, Yuki Tokumoto, Yutaka Ohno, The 17 th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2013/8/13, ワルシャワ、ポーランド
- 6. Constitutional supercooling observed in As-doped Si grown by Czochralski method, T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga, The 19th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2013/7/27, キーストーン、アメリカ
- Study of the effect of doped nitrogen and aluminum on polytype stability during PVT growth of SiC using 2D nucleation theory, Koichi Kakimoto, Takuya Shiramomo, Bing Gao, Frederic Mercier, Shin-ichi Nishizawa, Satoshi Nakano, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), 2013/8/15, Warsaw, Poland
- 8. B. Gao1, S. Nishizawa2, K. Kakimoto, B. Gao, S. Nishizawa, K. Kakimoto, 第74回応用 物理学会学術講演会, 2013/9/18, 京都
- islocation density-based modeling of plastic deformation of 4H-SiC single crystals by the Alexander-Haasen model during PVT growth, B. Gao, S. Nishizawa, K. Kakimoto1, The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM2013), 2013/10/1, Miyazaki
- Formation Mechanism of Carbon Nano-Ribbons/Tetrahedra via Collapse of Multiwalled Carbon Nanotubes, Hideo Kohno Takayuki Komine, and Satoshi Ichikawa, MNC2013, 2013-11, Sapporo
- 11. カーボンナノチューブの自発的潰れによるナノリボンおよびナノテトラヘドロン形成,河 野日出夫、小峯拓也、長谷川駿行、市川聡,日本顕微鏡学会,2013-05,大阪
- 12. カーボンナノチューブ中におけるカーボンナノチューブCVD成長,長谷川駿行、河野日 出夫,日本物理学会,2013-09,徳島
- 13. カーボンナノチューブsheath-core連続成長の発現条件と最適成長条件,長谷川駿 行、D. J. Arenas、河野日出夫,日本物理学会, 2014-03, 神奈川
- 14. 浮遊キャスト成長法により作製した大型インゴットの粒界性格と転位発生の関係,高橋 勲, Supawan Joonwichien, 松島悟,宇佐美徳隆,第74回応用物理学会秋季学術講演 会, 2013/9/16, 京都
- Control of microstructures and reduction of stress in multicrystalline Si ingot grown by floating cast method using designed double crucibles, S.Joonwichien, S.Matsushima, I.Takahashi, N.Usami, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013/9/16, 京都
- 16. Towards implementation of floating cast method for growing large-scale high-quality multicryalline Si ingot using designed double crucibles, S.Joonwichien, S.Matsushima, H.Watanabe, N.Usami, 28th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 2013/9/30, パリ、フランス

- 17. Large-scale implementation of floating cast method to grow high-quality multicrystalline silicon ingot, N.Usami, S.Matsushima, S.Joonwichien, and I.Takahashi, 7th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, 2013/10/23, 福岡
- Relationship between dendritic structure and dislocation generation in a large-scale multicrystalline Silicon ingot grown by floating cast method, I.Takahashi, S.Joonwichien, S.Matsushima and N.Usami, 7th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, 2013/10/23, 福岡
- 19. Control of dendritic structure to suppress dislocation generation during crystal growth in a large-scale ingot, I. Takahashi, S. Joonwichien, S. Matsushima, and N. Usami, the 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2013/11/1, 台北、台湾
- 20. Improvement of Annealing Procedure to Suppress Defect Generation during Impurity Gettering in Multicrystalline Silicon for Solar Cells, Isao Takahashi, Supawan Joonwichien, Kutsukake Kentaro, Satoru Matsushima, Ichiro Yonenaga, Noritaka Usami, the 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2014/6/8, デンバー、アメ リカ

# 結晶構造(X線、電子線回折)

- Abundant Anomolous Chondrules in an Ungrouped Carbonaceous Chondrite, Y-82094, Kimura, M.; Yamaguchi, A.; Imae, N.; Mikouchi, T.; Weisberg, M. K., 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, 2013/8/1, Edmonton, Canada
- Early Solar System Cryovolcanics in the Laboratory, Zolensky, M.; Fries, M.; Bodnar, R.; Yurimoto, H.; Itoh, S.; Steele, A.; Mikouchi, T.; Hagiya, K.; Ohsumi, K.; Le, L.; Rahman, Z., 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, 2013/7/28, Edmonton, Canada
- Cooling History of Almahata Sitta Ureilite as Inferred from Transmission Electron Microscopy of Iron Metal, Mikouchi, T.; Aoyagi, Y.; Goodrich, C. A.; Yubuta, K.; Sugiyama, K.; Zolensky, M. E.; Goldstein, J. I., 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, 2013/7/29, EDmonton, Canada
- Mineralogy of Grain Boundary Metal in Ureilitic Fragments of Almahata Sitta, Aoyagi, Y.; Mikouchi, T.; Goodrich, C. A.; Zolensky, M. E., 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, 2013/7/30, Edmonton, Canada
- 5. Almahata Sittaユレイライトに見られる鉄・鉄化合物の共存組織と形成過程, 青柳 雄 也, 三河内 岳, Goodrich Cyrena, 日本鉱物科学会2013年年会, 2013/9/11, つくば
- NWA1950火星隕石中黒色カンラン石に見られる微細組織, 竹之内 惇志, 三河内 岳, 小暮 敏博, 井上 紗綾子, 日本鉱物科学会2013年年会, 2013/9/11, つくば
- 7. Almahata Sitta 隕石から復元した母天体とラブル・パイル状天体の普遍性について, 三河内 岳, 青柳 雄也, Michael Zolensky, 日本鉱物科学会・日本地球化学会 合同シ ンポジウム「地球外物質科学の現状と未来」, 2013/9/13, つくば
- On the Relationship Between Cosmic-Ray Exposure Ages and Petrography of CM Chondrites, Takenouchi, A.; Zolensky, M. E.; Nishiizumi, K.; Caffee, M.; Velbel, M. A.; Ross, K.; Zolensky, A.; Le, L.; Imae, N.; Yamaguchi, A.; Mikouchi, T., 45th Lunar and Planetary Science Conference, 2014/3/20, The Woodlands, USA

- TEM Study of LIME Silicates in Y-81020 Primitive Chondrite, Komatsu, M.; Fagan, T. J.; Mikouchi, T., 45th Lunar and Planetary Science Conference, 2014/3/18, The Woodlands, USA
- Mineralogy and Petrology of LAR 12095 Olivine-Phyric Shergottite: A Possible Launch Pair from Mars with Dar al Gani 476 et al. and Sayh al Uhaymir 005 et al., Mikouchi, T.; Takenouchi, A., 45th Lunar and Planetary Science Conference, 2014/3/20, The Woodlands, USA
- Petrology and Mineralogy of Ungrouped Achondrite NWA7325, Hasegawa, H.; Mikouchi, T.; Connelly, J.; Bizzarro, M., 45th Lunar and Planetary Science Conference, 2014/3/20, The Woodlands, USA
- 12. Mineralogy and Crystallography of some Itokawa Particles Returned by the Hayabusa Mission, Mikouchi, T.; Komatsu, M.; Hagiya, K.; Ohsumi, K.; Zolensky, M.; Hoffmann, V.; Martinez, J.; Hochleiner, R.; Kaliwoda, M.; Terada, Y.; Yagi, N.; Takata, M.; Satake, W.; Aoyagi, Y.; Takenouchi, A.; Karouji, Y.; Uesugi, M.; Yada, T.; Miyamoto, M., 45th Lunar and Planetary Science Conference, 2014/3/20, The Woodlands, USA
- Mineralogical Variation of Chelyabinsk with Depth from the Surface of the Parent Meteoroid, Yoshida, S.; Mikouchi, T.; Nagao, K.; Haba, M. K.; Hasegawa, H.; Komatsu, M.; Zolensky, M. E., 45th Lunar and Planetary Science Conference, 2014/3/20, The Woodlands, USA
- 14. Mineralogy and crystallography of Itokawa particles by electron beam and synchrotron X-ray analyses, Mikouchi T., HAYABUSA 2013: Symposium of Solar System Materials, 2013/10/18, 相模原
- 15. 高圧下における炭酸カルシウム準安定相ファーテライトの構造変化,丸山 浩司,小松 一生,鍵 裕之,吉野 徹,中野 哲志,第54回高圧討論会,2013/11/14,新潟
- 16. マリ産低対称ザクロ石の結晶構造解析, 中村友梨江・栗林貴弘・長瀬敏郎, 日本結晶 学会, 2013/10/12, 熊本市

# 電気的、光学的性質

- 1. Phonon polariton and infrared absorption effects in III-nitride thin films, Keisuke Hatta and Yoshihiro Ishitani, The 38th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 2013/9/1, Mainz, Germany
- (invited) Carrier recombination dynamics of III-nitrides based on infrared spectroscopy, Yoshihiro Ishitani and Daichi Imai, Analytix2014, 2014/4/28, Dalian, China
- 3. InNのバンド端発光効率低減過程におけるフォノン輸送特性の影響, 今井大地, 石谷 善博, 王新強, 吉川明彦, 第74回秋季応用物理学会学術講演会, 2013/9/16, 京都

- 4. 窒化インジウムにおけるフォノン放出を伴う非輻射再結合, 今井大地、石谷善博、王新 強、吉川明彦, 日本物理学会, 2013/9/26, 徳島
- 5. III族窒化物半導体における光子-フォノン相互作用,八田佳祐,石谷善博,日本分光 学会テラヘルツ分光部会シンポジウム,2013/10/28,京都
- 6. InNの非輻射再結合速度決定機構におけるキャリア・フォノン輸送特性, 今井大地, 森田健, 塚原捷生, 馬 蓓, 石谷善博, 王 新強, 草部一秀, 吉川明彦, 第61回応用物理学 会春季学術講演会, 2014/3/17, 神奈川
- 7. 縮退型ポンプ-プローブ法によるInNの超高速ダイナミクス観測,今井大地,森田健,塚原捷生,馬蓓,石谷善博,王新強,草部一秀,吉川明彦,第61回応用物理学会春季学術講演会,2014/3/17,神奈川
- p型GaInPを用いた2種フォノンと連続準位の量子干渉効果,坂本裕則,石原一行, 馬 蓓,森田健,石谷善博,第61回応用物理学会春季学術講演会,2014/3/17,神奈川
- 9. GaN励起子発光のフォノンレプリカに着目した励起子運動量および再結合過程の解析,高橋賢治,後藤圭,今井大地,森田健,馬 蓓,石谷善博,三宅秀人,平松和政, 第61回応用物理学会春季学術講演会,2014/3/17,神奈川

### 電気化学的性質、腐食、触媒

1. フォノンレプリカを用いた励起子解離ダイナミクス解析の可能性,後藤圭,今井大地, 高橋賢治,森田健,石谷善博,三宅秀人,平松和政,第74回秋季応用物理学会学術 講演会,2013/9/20,京都

### 強磁場、高圧

1. 熱分析・溶解観察真空炉装置の開発と磁性材料への応用, 宮崎泰樹, 第3回サイエン ス・インカレ, 2014/3/1, 千葉

# 超高温、プラズマ

- Behavior on tritium retention of long term installed samples on first wall in spherical tokamak QUEST, K. Tokunaga, M. Matsuyama, S. Abe, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Tokitani, K. Araki, T. Fujiwara, Y. Miyamoto, M. Hasegawa, K. Nakamura, K. Hanada, H. Zushi, 16th International Conference on Fusion reactor materials, 2013/10/24, 北京、 中国
- プラズマ対向材料のトリチウム吸蔵特性に及ぼすプラズマ照射効果, 徳永和俊、松山 政夫、阿部信介、永田晋二、土屋 文、時谷政行、荒木邦明、藤原 正、長谷川 真、中 村一男、花田和明、図子秀樹, 京都大学原子炉実験所研究会「材料照射効果と応用」, 2013/12/13, 熊取、大阪

## 照射、原子力(アクチノイド)

- 1. 4層積層ランタノイドフタロシアニン錯体における核スピンを介した量子磁化トンネリン グ現象に対するf電子間相互作用の効果,福田貴光,松村和哉,石川直人,第24回基 礎有機化学討論会,2013/9/5,東京
- 2. 核スピンを介した量子磁化トンネリング現象に対するf電子間相互作用の効果,福田貴 光,アルファ放射体実験室利用報告 および 基盤研究(S)「価数不安定性をもつアク チノイド化合物に特有の新奇量子状態の研究」合同研究会,2014/2/24,仙台

# 分光、分析、NMR、メスバウアー

- 1. Linear and nonlinear optical response from strained silicon layers, R. Carriles, R.E. Balderas-Navarro, N.A. Ulloa-Castillo, K. Arimoto, L.F. Lastras-Martínez, H. Furukawa, J. Yamanaka, A. Lastras-Martínez, N. Usami, D. Stifter, K. Hingerl, R. Herrera-Jasso, A.C. Lin, J.S. Harris, M.M. Fejer, Optics of Surfaces and Interfaces, 2013/9/8, チェムニッツ、ドイツ
- SrCeO3結晶の光学スペクトルと電子構造, 沼田裕之、北浦 守、大西彰正、佐々木 実、湯蓋邦夫、宍戸統悦、黒澤俊介、吉川 彰, UVSOR SYMPOSIUM 2013, 2013/12/7, 岡崎
- 3. 浮遊体域溶融法で育成したSrCeO3結晶の光学特性, 沼田裕之、北浦 守、大西彰 正、佐々木実、湯蓋邦夫、宍戸統悦、黒澤俊介、吉川 彰, 第8回日本フラックス成長 研究発表会, 2013/12/6, 東京
- 4. Laser-induced plasma atomic emision spectrometry for application to element-based sorting of steel scraps, L. Zhang, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, World Green Energy & Resorces Congress 2013, 2013/10/28, 昌原、韓国
- 5. Investigations on the calibration curves of copper obtained from Fe-Cu binary alloys by Laser-Indued breakdown spectroscopy, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, Asianalysis XII, 2013/8/23, 福岡
- 6. Investigations on the calibration lines of chromium and nickel obtained by Fe-Cr and Fe-Ni binary alloys for rapid sorting of stainless steels with the aid of laser-induced breakdown spectroscopy, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, EMSLIBS2013, 2013/9/16, バーリ、イタリア
- 7. Rapid Evaluation of Alumina Inclusion Particles by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, G. Kasahara, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, Asianalysis XII, 2013/8/23, 福岡
- 8. The suppression of elution of boron, arsenic, and selenium from coal fly ash particles by the removal with acid washing, S. Kashiwakura, PetroChemisty 2013, 2013/11/19, サンアントニオ、アメリカ
- 9. Okamoto-cavityマイクロ波誘導プラズマを用いた発光分光分析の高感度化, 我妻和明, 第165回日本鉄鋼協会春季講演大会, 2014/3/28, 東京

- 10. レーザー誘起プラズマおよびグロー放電プラズマを用いた介在物粒子の空間分布の 解析, 我妻和明, 第165回日本鉄鋼協会春季講演大会, 2013/3/29, 東京
- 11. レーザー誘起プラズマ発光分光分析を利用した鋼スクラップ中のステンレスの判定, 柏倉俊介、我妻和明, 第165回日本鉄鋼協会春季講演大会, 2013/3/28, 東京
- 12. レーザー誘起プラズマ発光分光分析法による介在物粒子の迅速評価, 笠原岳、柏倉 俊介、我妻和明, 第165回日本鉄鋼協会春季講演大会, 2014/3/28, 東京
- 13. Okamoto-cavityマイクロ波誘導プラズマの励起機構, 我妻和明、岡本幸雄, 第73回分 析科学討論会, 2013/5/18, 函館
- 14. レーザー誘起プラズマ発光分光分析法を用いた大気圧下におけるステンレス種の判定に関する検量線の選択,柏倉俊介、我妻和明,第73回分析科学討論会,2014/5/18, 函館
- 15. Okamoto-cavityマイクロ波誘導プラズマの励起機構(2)-鉄1価イオン線からの考察, 我妻和明、岡本幸雄,日本分析化学会第62年会,2013/9/11,東大阪
- 16. 大気圧下LIBSを用いた低合金鋼中の微量元素の簡易定量,柏倉俊介、我妻和明,日本分析化学会第62年会,2013/9/10,東大阪
- 17. レーザー誘起プラズマ発光分光分析法による鉄鋼中の微量銅の分析条件の最適化, 張蕾、柏倉俊介、我妻和明,日本鉄鋼協会第166回秋季講演大会,2013/9/18,金沢
- レーザー誘起プラズマ発光分光分析法による介在物粒子の空間分布の迅速評価(第2 報), 笠原岳、柏倉俊介、我妻和明, 日本鉄鋼協会第166回秋季講演大会, 2013/9/18, 金沢
- 19. 鉄鋼プラズマ窒化反応における窒素励起状態の効果,佐藤成男、荒井勇喜、我妻和 明、山下昇、古城篤志、児玉憲治、岡本幸雄、大津直史,日本鉄鋼協会第166回秋季 講演大会,2013/9/18,金沢
- 20. 鋼材料のイオン窒化源としてのOkamoto-cavityマイクロ波誘導プラズマ, 我妻和明、 佐藤成男、荒井勇喜, 日本鉄鋼協会第166回秋季講演大会, 2013/9/17, 金沢
- 21. 硫酸セリウム(IV)四アンモニウム滴定法による高クロム鋼中クロムの定量, 芦野哲也、 永井満家、高田九二雄、我妻和明, 日本鉄鋼協会第166回秋季講演大会, 2013/9/18, 金沢
- 22. 極微量(1mg)土器試料のガラスビート蛍光X線分析,中山健一、我妻和明、中村利廣, 第49回X線分析討論会及び第15回全反射蛍光X線分析法国際会議,2013/9/24,大阪

## 中性子、電子、イオン、X線散乱

- NaAlH4の水素吸蔵放出反応とXAFによる化学状態分析,藤崎布美佳、大友季哉、池田一貴、大下英敏、北島義典、阿部仁、鈴谷賢太郎、松尾元彰、佐藤豊人、折茂慎一、榊浩司、中村優美子,日本金属学会2014年春期(第154回)講演大会,2014/3/21,東京
- FUN ヒボナイト包有物に関する同位体的研究,福田 航平,比屋根 肇,佐々木 翔吾, 三河内 岳,藤谷 渉,高畑 直人,佐野 有司,森下 祐一,日本地球化学会2013年年 会,2013/9/11,つくば
- Noble Gases in the Chelyabinsk Meteorite, Haba, M. K.; Sumino, H.; Nagao, K.; Mikouchi, T.; Komatsu, M.; Zolensky, M. E., 45th Lunar and Planetary Science Conference, 2014/3/20, The Woodlands, USA
- Ultra high resolution Resonance Inelastic soft X-ray Scattering for Mg2FeH6, K. Kurita, D. Sekiba, I. Harayama, K. Chito, Y. Harada, H. Kiuchi, C. Sakai, M. Oshima, K. Sodeyama, Y. Tateyama, R. Sato, M. Matsuo, S. Orimo, 8th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, 2013/8/11, SLAC National Accelerator Laboratory Menlo Park, California, USA

### 計算材料科学

- 1. Snクラスレートの熱電特性に対する原子置換の効果,赤井光治,河野欣,岸本堅剛, 小柳剛,山本節夫,第10回熱電学会学術講演会,2013/9/9,名古屋大学
- 2. First-principles study of electronic structure and thermoelectric properties on Ge doped Tin clathrates, K. Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, Y. Kono, S. Yamamoto, 32nd Int. Conf. on Thermoelectrics, 2013/7/1, Kobe, Japan
- First-principles study of carrier-doping effects for electronic structure on conducting polymers, K. Akai, H. Anno, M. Hokazono, and N. Toshima, 24th International Symposium on Transport Phenomena, 2013/11/4, Tokyo University of Science, Yamaguchi, Japan
- Study of alloys effects for electronic structure on Sn-base Clathrates, K. Akai, Y. Kono, K. Kishimoto, S. Yamamoto, S. Shimamura, The Eighth General Meeting of ACCMS-VO, 2013/11/7, Tohoku University, Japan
- 5. イオンモデルによるSnクラスレート半導体Ba8 Ga16 Sn30 におけるGa分布ゆらぎの解 析, 松本浩一, 赤井光治, 岸本堅剛, 栗巣普輝, 小柳剛, 山本節夫, 第61回応用物理 学会春期学術講演会, 2014/3/19, 青山学院大学
- Atomic Force Microscopy Simulation by MD/continuum Coupling Method, Y. Senda, N. Imahashi, S. Shimamura, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, The 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7), 2013/7/25, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand
- シミュレーションによる原子間力顕微鏡のエネルギー減衰の研究, 仙田康浩, 今橋信行, 嶋村修二, Janne Blomqvsit, Risto M Nieminen, 日本物理学会2013秋期大会, 2013/9/26, 愛媛大学

- The Mechanism of the Energy Dissipation of AFM Studied by MD/continuum Coupling Model, Y. Senda, N. Imahashi, S. Shimamura, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2013/11/8, Tsukuba, Japan
- Theoretical Consideration of Fractoluminescence in Silicate Glass, H. Kanehira, M. Zainurin, and S. Shimamura, The Eighth General Meeting of ACCMS-VO, 2013/11/7, Tohoku University, Japan
- 10. Three-dimensional Multi-Phase-Field Simulation of Orientation-dependent Ferrite Grain Growth in Steel, Akinori Yamanaka, 5th Asia Pacific Congress on Computational Mechanics, 2013/12/11, Singapore
- 11. Ferrite Transformation Behavior in Deformed Austenite During Continuous Cooling: Multi-Phase-Field Simulation and Experimental Study, Shingo Ishida, Akinori Yamanaka, Yuichiro Koizumi and Yunping Li, 5th Asia Pacific Congress on Computational Mechanics, 2013/12/11, Singapore

発 行 日	2014年6月
編集・発行	東北大学 金属材料研究所
	〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
	Phone: 022-215-2183
	Institute for Materials Research
	Tohoku University
	Aoba-ku Katahira 2-1-1, Sendai 980-8577, Japan

\_\_\_\_\_