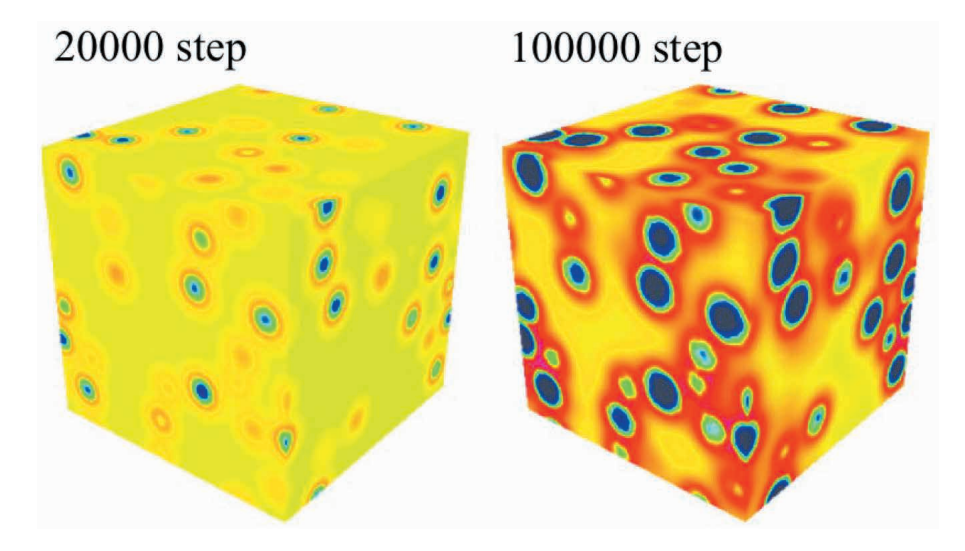
TOHOKU UNIVERSITY

Research

平成26年度

# 東北大学金属材料研究所
# 研究部共同研究報告




2015.7

1916-2016
Institute for Materials Research
Tohoku University

IMR

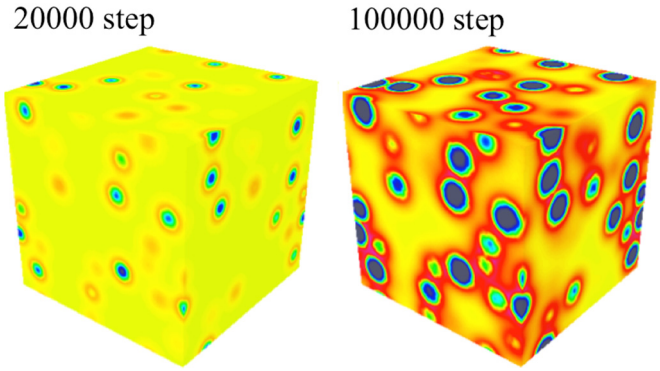
創立百周年 東北大学金属材料研究所

2016年　金属材料研究所は百周年を迎えます

Multi-phase-field Modelling of Austenite-to-ferrite Transformation in Deformed Austenite Phase

Akinori Yamanaka
Department of Advanced Mechanical Systems Engineering, Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

A computational model to simulate the austenite-to-ferrite transformation in a Fe-C alloy using the multi-phase-field (MPF) method and the crystal plasticity fast Fourier transformation (CPFFT) method was developed. Using the model, first, plastic deformation behavior of the austenite phase during plane strain compression was simulated by the CPFFT method. From the CPFFT simulation, we calculated the distributions of stored energy and misorientation in the deformed austenite phase and estimate nucleation rate and sites of the ferrite grains. Furthermore, according to the estimated nucleation condition, the ferrite grain growth and the carbon diffusion behavior during the austenite-to-ferrite transformation in the deformed austenite phase was simulated. The figures show the evolution of carbon concentration during the ferrite grain growth simulated by the MPF method [1].




1) A. Yamanaka, Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2015, Edited by Matthias Militzer, Gianluigi Botton, Long-Qing Chen, James Howe, Chadwik Sinclair, and Hatem Zurob, (2015), pp. 857-864.

※本図の一部はスーパーコンピューティングシステム利用研究成果報告書 Vol. 20 のカラーページにも掲載されております。

# はじめに

研究部共同利用委員会　委員長　　杉　山　和　正

平成 26 年度の研究部共同研究報告をお届けいたします。東北大学金属材料研究所は、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、材料科学研究を発展させる全国共同利用・共同研究を推進しております。本拠点事業は、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 26 年度の研究部の共同研究では、国立大学法人 88 件（40 大学)、公立大学 8 件（5 大学)、私立大学 10 件（9 大学)、国立共同利用機関 3 件（2 機関)、独立行政法人 12 件（6 機関)、高等専門学校 2 件（2 高専）の合計で 123 件が採択されました。本報告は平成 26 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（71 件)、新素材共同研究開発センター（98 件)、強磁場超伝導材料研究センター（72 件）および計算材料学センター（30 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 27 年　7 月

# 平成26年度　研究部共同研究 採択一覧（機関別件数）

| 国立大学法人 | |
|---|---|
| 北海道大学 | 2 |
| 北見工業大学 | 1 |
| 弘前大学 | 4 |
| 秋田大学 | 1 |
| 岩手大学 | 2 |
| 山形大学 | 2 |
| 東北大学 | 12 |
| 茨城大学 | 1 |
| 宇都宮大学 | 1 |
| 筑波大学 | 1 |
| 埼玉大学 | 1 |
| 東京大学 | 10 |
| 東京医科歯科大学 | 1 |
| 東京工業大学 | 2 |
| 東京農工大学 | 1 |
| 横浜国立大学 | 2 |
| 電気通信大学 | 1 |
| 静岡大学 | 1 |
| 福井大学 | 1 |
| 長岡技術科学大学 | 2 |
| 金沢大学 | 1 |
| 信州大学 | 1 |
| 山梨大学 | 3 |
| 名古屋大学 | 6 |
| 三重大学 | 1 |
| 京都大学 | 1 |
| 奈良女子大学 | 1 |
| 大阪大学 | 4 |
| 岡山大学 | 1 |
| 広島大学 | 1 |
| 和歌山大学 | 1 |
| 島根大学 | 2 |
| 山口大学 | 2 |
| 香川大学 | 2 |
| 九州大学 | 4 |
| 九州工業大学 | 1 |
| 宮崎大学 | 1 |
| 熊本大学 | 2 |
| 鹿児島大学 | 2 |

| 公立大学 | |
|---|---|
| 大阪府立大学 | 3 |
| 兵庫県立大学 | 2 |
| 名古屋市立大学 | 1 |
| 広島市立大学 | 1 |
| 高知工科大学 | 1 |
| 小　計 | 8 件 |
| **私立大学** | |
| 青山学院大学 | 1 |
| 学習院大学 | 1 |
| 上智大学 | 2 |
| 東京歯科大学 | 1 |
| 東京都市大学 | 1 |
| 工学院大学 | 1 |
| 新潟工科大学 | 1 |
| 金沢工業大学 | 1 |
| 鈴鹿医療科学大学 | 1 |
| 近畿大学 | 1 |
| 九州産業大学 | 1 |
| 小　計 | 12 件 |
| **国立共同利用機関** | |
| 高エネルギー加速器研究機構 | 1 |
| 核融合科学研究所 | 2 |
| 小　計 | 3 件 |
| **独立行政法人** | |
| 物質・材料研究機構 | 3 |
| 産業技術総合研究所 | 1 |
| 日本原子力研究開発機構 | 5 |
| 小　計 | 9 件 |
| **高等専門学校** | |
| 秋田工業高等専門学校 | 1 |
| 宇部工業高等専門学校 | 1 |
| 小　計 | 2 件 |
| **その他** | |
| 秋田県産業技術センター | 1 |
| (財)電力中央研究所 | 1 |
| 総合科学研究機構 | 1 |
| 小　計 | 3 件 |
| **合　計** | **123 件** |

# 研究部共同研究件数

・平成22年度～26年度

| | 重点研究 | | 一般研究 | | 若手萌芽研究 | | ワークショップ | | 計 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 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 |
| 平成26年度 | 1 | 1 | 102 | 100 | 13 | 13 | 9 | 9 | 125 | 123 |

# 目　　次

## 第１部　研究部　重点研究

### 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. 超微細加工による金属-酵素ハイブリッド触媒電極の開発
山崎 徹 ····· 1

## 第２部　研究部　ワークショップ開催

### セラミックス

1. 通電焼結技術による新材料開発と実用化
後藤 孝 ····· 7

### 磁性、磁性材料

2. スピン・メカニクス
BAUER GERRIT ERNST-WILHELM ····· 11

### 生体材料

3. 金属系バイオマテリアルの研究と医療機器開発
新家 光雄 ····· 17

### 結晶構造（X 線、電子線回折）

4. ナノ光が拓く新素材・新材料開発と産業応用
松嶋 雄太 ····· 22

## 電気的、光学的性質

5. ワークショップ「多自由度が協奏する分子システムの科学」
佐々木 孝彦 ····· 27

## 照射、原子力（材料）

6. 照射損傷・原子力材料研究のこれから
永井 康介 ····· 32
7. 第二回アジア核燃料会議
阿部 弘亨 ····· 39

## 分光、分析、NMR、メスバウアー

8. 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
吉川 典彦 ····· 48
9. スペクトロスコピーで切り開く遷移金属化合物研究の最前線
石井 賢司 ····· 51

# 第３部　研究部　一般研究

## 金属・合金

1. 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 ····· 56
2. 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 ····· 57
3. ラスマルテンサイトに含まれる小角粒界の性格
森戸 茂一 ····· 59
4. Zr-Nb 合金の水素吸収と水素脆化
渥美 寿雄 ····· 61
5. 鋼の温間・熱間巨大ひずみ加工に伴う微細組織形成機構の解明
辻 伸泰 ····· 62

6. 磁歪式トルクセンサデバイス用 FeCo 合金リング材の応力下における
磁歪と漏れ磁束の挙動調査
島田 宗勝 ····· 63
7. 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 ····· 64
8. 準安定β型チタン合金の機械的性質に対するひずみ速度の影響
田中 康弘 ····· 65
9. 金属水素化物の超高分解能軟 X 線発光分光
関場 大一郎 ····· 66
10. Mosibtic 合金の耐酸化性の改善と超高温特性の向上
吉見 享祐 ····· 68

## 半導体

11. 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 ····· 70
12. タンデムセル太陽電池に向けた $In_xGa_{1-x}N$ 薄膜の結晶成長と電気的特性評価
本田 善央 ····· 71
13. 太陽電池材料 $Cu(In,Ga)Se_2$ カルコパイライト半導体単結晶の
蛍光 X 線ホログラフィー
八方 直久 ····· 72
14. $Si_{1-x}C_x$ 混晶の固相再結晶化過程に関する研究
有元 圭介 ····· 75
15. InN 高圧 MOVPE における異相混入の抑制に関する理論検討
寒川 義裕 ····· 77
16. 化合物半導体結晶における欠陥の評価とそのデバイスに与える影響に関する研究
上田 修 ····· 78
17. GaAs:Nδ ドープ超格子の光学特性評価とエネルギー構造の解明
八木 修平 ····· 80
18. 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 ····· 81

## 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
内藤 智之 ····· 82

20. 水熱合成(K0.5Na0.5)NbO3 膜の結晶構造評価と相分離メカニズムの解明
舟窪 浩 ····· 84
21. 新規ホウ化物の焼結と熱電特性評価
森戸 春彦 ····· 85

## 超伝導材料

22. SQUID 顕微鏡を用いた超伝導磁束量子の直接観察
岡安 悟 ····· 86
23. 水素ドープによる新規高温超伝導物質の創成-Ⅱ
堀金 和正 ····· 88
24. バルクナノメタルの超伝導特性
西嵜 照和 ····· 90

## 磁性、磁性材料

25. GaAs に格子整合する強磁性半導体 ZnGeAs2：Mn 薄膜の
蛍光 X 線ホログラフィーによる研究
内富 直隆 ····· 91
26. シアン化物イオン架橋[FeCo]1 次元錯体の物性解析：実験と DFT 計算との共同研究
北河 康隆 ····· 93
27. 強磁性超伝導体の単結晶育成
佐藤 憲昭 ····· 95
28. $L1_0$FePt-FeCo および $L2_0$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
石尾 俊二 ····· 96
29. 磁性体の熱揺らぎを利用した非磁性体中へのスピン注入技術の開発
神田 哲典 ····· 98
30. 強相関アクチノイド化合物の熱物性
芳賀 芳範 ····· 99
31. 4f-2p や 4f-3d ヘテロスピン単分子磁石の構造化と磁性材料への展開
石田 尚行 ····· 100
32. 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
三谷 誠司 ····· 102
33. 磁性材料の強磁場中熱分析と形態その場同時観測
小山 佳一 ····· 103

34. 磁気相互作用の競合する量子スピン系の強磁場物性
細越 裕子 …… 104
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 …… 105
36. ハーフメタル型ホイスラー合金／超伝導体接合の作製と評価
重田 出 …… 107
37. 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 …… 109
38. FeCo 磁歪合金の組織制御による磁気特性と振動発電効果
古屋 泰文 …… 110
39. 擬一次元量子スピン磁性体 $Cu_2(CO_3)(ClO_4)_2(H_2O)(NH_3)_5$ における磁気・誘電異常の研究
後藤 貴行 …… 111
40. 非共面的スピン構造を有する磁性体の薄膜作製とその電気輸送特性
中辻 知 …… 113

## 複合材料

41. 第一原理計算によるビーライト/水界面における水分子吸着機構の理論解析
桜田 良治 …… 114
42. マルチフェロイックエネルギーハーベスタ用 FeSiBP 肉厚アモルファス薄帯の物性調査
久保田 健 …… 117
43. スパークプラズマ焼結法を用いた母材無しのカーボンナノチューブ固化体の作製
佐藤 義倫 …… 119

## 生体材料

44. 食中毒原因菌サルモネラ硫化水素産生を用いて各種金属の Oligodynamic action を解明
翠川 裕 …… 120
45. 種々の熱処理した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の擬似口腔内での耐食性評価
武本 真治 …… 122
46. 生体活性処理後のTNTZ合金の力学的特性評価
松下 伸広 …… 123

47. 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 ····· 124
48. 高圧ねじり加工による Co-Cr-Mo 合金のナノ組織制御および力学的特性の向上
堀田 善治 ····· 126
49. CVD 法により合成した $TiO_2$ 膜の生体適合性の評価
桃沢 愛 ····· 128

## 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

50. Zr 系、Pd 系金属ガラスの構造と電子状態
細川 伸也 ····· 129
51. 火星隕石中衝撃斜長石ガラス（マスケリナイト）の構造解析
三河内 岳 ····· 131
52. 新奇な Pd 基金属ガラスのガラス転移挙動
山本 篤史郎 ····· 133
53. 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 ····· 135
54. 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 ····· 136
55. 金属ガラスの微視的構造の解明
阿部 英司 ····· 137
56. 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 ····· 138
57. 放射性物質汚染地域での農業用ため池における堆積物の Cs 吸着形態の解明
鈴木 正哉 ····· 140

## 薄膜、超微粒子

58. 金属絶縁体(MI)・スピン状態(SS)同時転移を示す Pr-Ca-Co-O 系薄膜の作製と物性評価
藤代 博之 ····· 141
59. ペロブスカイト型酸化物薄膜の選択結晶成長を目的とした結晶質テンプレートの合成
内田 寛 ····· 143
60. 機能性酸化物薄膜のエピタキシャル成長と物性
長谷川 哲也 ····· 144

61. 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 ····· 146

## 結晶成長、欠陥

62. 昇華法を用いた結晶成長における多形制御
柿本 浩一 ····· 147
63. フッ化物結晶を使ったデバイス応用の研究
猿倉 信彦 ····· 149
64. 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 ····· 150
65. 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 ····· 152
66. 坩堝を用いない手法による酸化物シンチレータ結晶の育成
綿打 敏司 ····· 153
67. 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 ····· 155
68. 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 ····· 156
69. 太陽電池用多結晶 Si の組織制御を利用した欠陥発生抑制手法の検討
高橋 勲 ····· 157
70. 増感型太陽電池への応用に向けたコロイダル量子ドットの作製と評価
尾崎 信彦 ····· 159

## 表面、界面

71. 異種金属多層めっきによる高機能ナノ構造バルク材料の作製
坂入 正敏 ····· 161
72. 電界効果による電子物性制御の研究
小野 新平 ····· 163
73. TNTZ 合金の表面形状がハイドロキシアパタイト被膜の密着強度に与える影響
—ハイドロキシアパタイト被膜のチタン基材に対する密着強度—
大津 直史 ····· 164
74. 生体金属材料における金属溶出抑制のための新しい酸素プラズマ表面処理法の開発
佐藤 成男 ····· 166

## 結晶構造（X 線、電子線回折）

75. 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
池田 一貴 ····· 168
76. パラダマイト型プロトン伝導体の結晶構造解析
吉朝 朗 ····· 169
77. Ca-Ge-O-H 系ハイドロガーネットの水素位置と構造不規則性
中塚 晃彦 ····· 171
78. 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：
分域の結晶構造に関して
栗林 貴弘 ····· 172

## 電気的、光学的性質

79. 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 ····· 173
80. 磁気強誘電体 $NdCrTiO_5$ の元素置換効果
寺崎 一郎 ····· 174
81. 窒化物半導体の光学的並びに電気的特性評価
岡本 浩 ····· 175
82. 配位子場制御による新規オージェーフリー発光物質の開発
北浦 守 ····· 177

## 低温

83. 電界効果による酸化物磁性半導体薄膜の電気・磁気特性制御
小塚 裕介 ····· 178
84. トリハライドアニオン $BrCl_2^-$ を用いた新規電荷移動塩の合成と物性評価
米山 直樹 ····· 179
85. $\mu$-SQUID およびトンネル分光によるウラン化合物における強磁性超伝導状態の観測
本山 岳 ····· 180

## 強磁場、高圧

86. 放射光施設での新粒子探索のためのパルス強磁場発生装置の開発
難波 俊雄 ····· 181

## 超高温、プラズマ

87. 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
徳永 和俊 …… 182

## 照射、原子力（材料）

88. 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 …… 183
89. ナノ構造化による耐照射性材料の開発
石丸 学 …… 185
90. 低放射化高 Cr バナジウム合金の高温強度
長坂 琢也 …… 186
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 …… 187

## 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特性の詳細の解明
梶原 孝志 …… 189
93. f－ブロック原子を有するπ共役錯体材料の開発と磁気・電気物性
福田 貴光 …… 190
94. ナノ粒子技術を応用した Theragnostics 対応高効率複数壊変型α線放出薬剤の開発
鷲山 幸信 …… 191

## 中性子、電子、イオン、X 線散乱

95. 高温超伝導銅酸化物における高エネルギースピン揺らぎの研究
松浦 直人 …… 192
96. 電子ネマチック揺らぎによる光散乱理論
山瀬 博之 …… 193

## 計算材料科学

97. 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 …… 194
98. 紫外・真空紫外透明ガラス材料の開発
清水 俊彦 …… 195
99. 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 …… 196
100. 全電子混合基底法プログラム TOMBO による金属クラスター上での分子の解離シミュレーション
佐原 亮二 …… 198

# 第４部　研究部　若手萌芽研究

## 金属・合金

1. 電子ビーム積層造形法により製造されたチタン材を出発材とした塑性加工・熱処理プロセス法による組織制御プロセス設計
松本 洋明 …… 199
2. 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 …… 200

## セラミックス

3. 自発的に生成するチタン酸ストロンチウム超格子薄膜の構造解析
坂元 尚紀 …… 202

## 磁性、磁性材料

4. 極性酸化物上に製膜した磁性遷移金属超薄膜の特性と電界効果に関する研究
千葉 大地 …… 203

## 複合材料

5. 抗菌性付与を目的としたAg添加リン酸カルシウムコーティング膜の創製とその評価
上田 恭介 ····· 205

## 生体材料

6. TNTZ合金における$\alpha$相および$\omega$相の臨界核生成と成長に及ぼす酸素の役割の解明
本間 智之 ····· 206
7. 電気化学的表面処理によるチタン合金の生体適合性の向上
蘆田 茉希 ····· 208

## 薄膜、超微粒子

8. $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 一次元構造における脱分極電界がドメイン構造に及ぼす影響
山田 智明 ····· 210

## 電気的、光学的性質

9. 複合アニオン化合物における発光材料探索
荻野 拓 ····· 211

## 電気化学的性質、腐食、触媒

10. リチウム系水素貯蔵物質の水素吸蔵放出速度とリチウムイオン電導度の相関
礒部 繁人 ····· 213

## 照射、原子力（材料）

11. LHD定常放電における対向材料中に捕捉されたプラズマ粒子の定量評価
時谷 政行 ····· 214
12. 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 ····· 215

## 計算材料科学

13. 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
山中 晃徳 ····· 216

# 第５部　研究発表リスト

1. 平成２６年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧····· 218
2. 発表論文····· 219
3. 国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表····· 229

# 第　1　部

# 研究部　重点研究

研　究　課　題　名
# 超微細加工による金属-酵素ハイブリッド触媒電極の開発

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
兵庫県立大学大学院生命理学研究科・樋口芳樹
宇部工業高等専門学校・藤田和孝
東北大学金属材料研究所・横山嘉彦，加藤秀実

## １．はじめに

近年の $CO_2$ 排出による地球温暖化現象や東日本大震災による原子力発電所の事故を通して、早急なクリーン代替エネルギー開発が重要な社会的要請となっている。しかしながら、現状の風力や太陽光発電技術のみでは蓄電・送電技術に限界があり、安定したエネルギー源としては不十分である。これら自然エネルギーを水素ガス等の形態で貯蔵し、水素エネルギー利用社会を構築すればこれらの問題を解決できる。

一般に、代表的な水素ガス製造方法として水の電気分解法があるが、陰極から発生する水素の発生効率は低く、反応触媒性の高い Pt 系合金等を用いた電極が使用される。また、一般に使用される炭素電極基材は高い水素発生電圧の負荷により、徐々に崩れて消耗する問題を有し、機械的に耐久性のある新しい電極基材の開発が必要とされている。Pt を用いない金属電極開発の研究例としては、Pt よりも高活性な Co-Fe-C アモルファス合金等が報告されている [1]。

一方、自然界の葉緑体中に見られる水素発生酵素触媒であるヒドロゲナーゼの水素発生反応効率は、上述の金属系触媒の数千倍から数万倍も大きく、僅かな電流で超高効率の水素生成が可能である [2]。しかしながら、このような酵素を導電性の電極基板に坦持することが困難であり、酵素坦持に最適の 20～30nm の多孔質構造を有する金属電極の開発が望まれる。また、生体酵素を坦持させる金属基板は、生体毒の発生しない合金系を選択する必要がある。本申請では、筆者らの有する超微細成形加工技術と超微細加工に適したナノ結晶合金および金属ガラスを用いて、生体酵素であるヒドロゲナーゼを担持するのに最適の細孔構造を有する合金電極基板を作製し、超高効率の金属-酵素ハイブリッド水素発生触媒電極を開発することを目的とした。合金系としては、生体毒の効果を抑制するため、Ni 基合金表面に酸化性不動体皮膜を形成させることや、Ｚｒ基等の合金系を検討する。

本研究計画では、生体酵素培養技術に加えて、ナノ結晶合金や金属ガラス等の特殊な材料作製技術と超微細加工技術、表面のナノポーラス組織の形成技術、それらの評価技術を組み合わせて研究を推進することが必要で、頻繁な研究打ち合わせと、東北大学内での材料開発作業が必要であった。このため、新規・重点研究として申請した。

## ２．研究経過

**図１**に樋口らによる水素発生酵素ヒドロゲナーゼのＸ線結晶構造解析結果と、生体酵素担持電極のイメージ図を示す。生体酵素であるヒドロゲナーゼの水素発生反応効率は、金属系触媒の数千倍から数万倍も大きく、従来からその実用的な応用利用が期待されていたが、金属電極上に担持させることが困難である。本研究は超微細加工技術を利用して金属上へヒドロゲナーゼを担持させるのに最適の形状を形成させ、金属－酵素ハイブリッド電極を作製し、飛躍的な水素発生効率を有する電極を開発することを目的としている。生体酵素であるヒドロゲナーゼは兵庫県立大学生体理学研究科の樋口教授から継続的に供与されている。

本提案の Pt を含まない安価な新規電極の開発が実現すれば、社会の隅々にまで、水素エネルギーを利用した燃料電池による発電システムの構築が可能となり、画期的なエネルギー循環型社会の構築を目指すことができる。

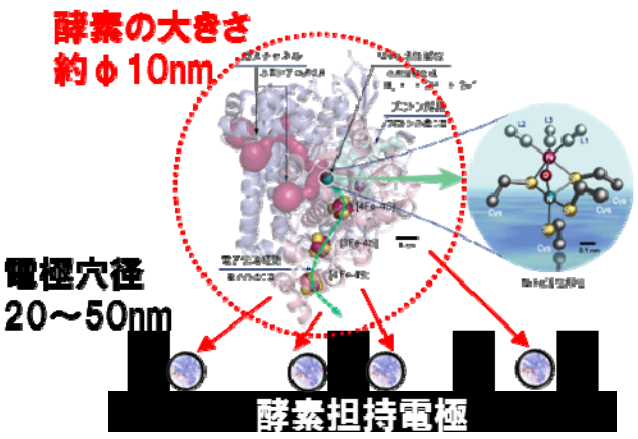



**図１**　水素発生酵素ヒドロゲナーゼ [2]のＸ線結晶構造解析結果と、生体酵素担持電極のイメージ図.

## ２．研究成果

### 2-1. 高比表面積を有する金属電極基板の開発

**図２**に高比表面積化処理後の $Fe_{24}Cr_5Mo_1Ni_{70}$ 系金属ガラス合金表面の SEM 像を示す。本合金基板は、アモルファス構造を有する同合金を、溶融した Mg 融液中で 943 K-30s 保持することにより表面をナノポーラス化処理した結果である。表面に数十 nm 程度の凹凸構造が緻密に形成されており、高比表面積化と生体酵素ヒドロゲナーゼを担持させるのに適当な表面構造となっている。しかしながら、本合金の場合には、電極基板材料として利用する上で、今後の機械的性質の改善が必要とされた。

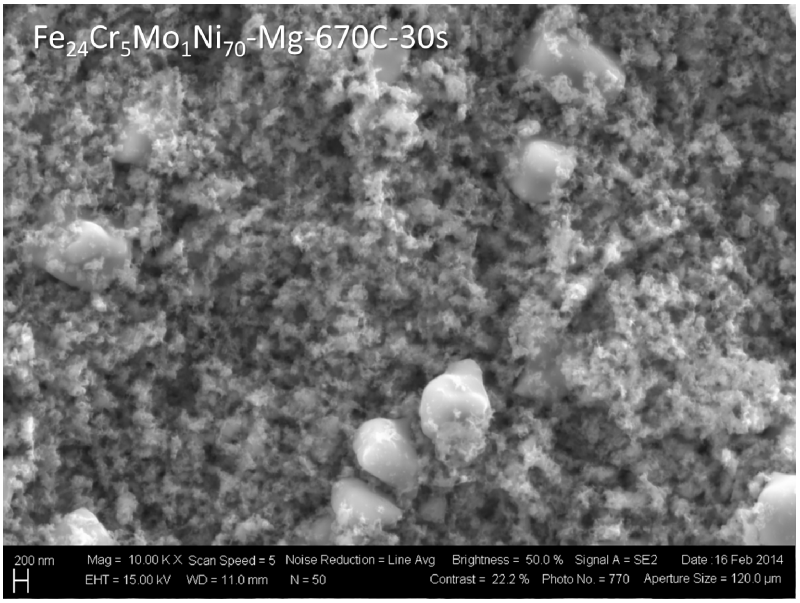



**図２**　ナノポーラス化処理後の $Fe_{24}Cr_5Mo_1Ni_{70}$ 系金属ガラス合金表面の SEM 像

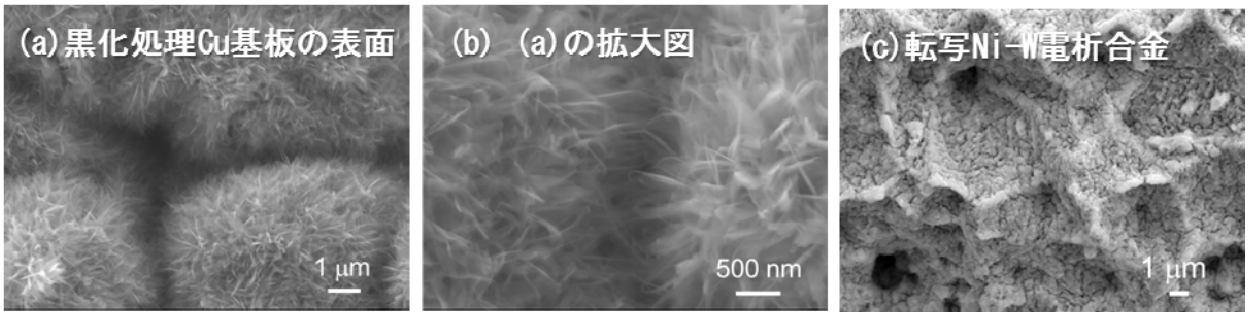



**図３**　黒化処理による Cu 基板表面のナノファイバー化と電析 Ni-W 合金による表面形状転写（SEM 像）

**図３(a),(b)**に、金属電極表面の高比表面積化を目的として Cu 基板表面に黒化処理を施してナノファイバー組織を形成させた後の基板表面の SEM 像を示す。ナノファイバーの直径は 20nm～50nm 程度で、長さは 1000 nm に達している。黒化処理 Cu 基板表面の比表面積は平滑 Cu 板に比べて約 100～200 倍にも達すると推定された。しかしながら、後述するように、陰極電極基板として電位印加前後の黒化 Cu 基板表面はナノファイバー上の構造が消失し、電極として繰り返し使用するには表面構造が溶解しやすく不安定であった。

一方、**図３(c)**に示したように、黒化処理 Cu 板上に高強度・高耐食性能を有するナノ結晶 Ni-W 合金[3-5]を電析処理し、Cu 基板表面上のナノファイバー形状を転写した。その表面の SEM 写真を示す。ここでは、Cu 基板表面のナノファイバー構造を転写し、直径数十 nm の多孔質表面が成形されている。転写表面構造を有する Ni-W 電解析出合金は、生体酵素ヒドロゲナーゼを担持させるのに適当な表面構造となっている。

### 2-2. 高比表面積化した金属陰極基板の電位電流曲線

**図４**に、1N-NaOH 水溶液中で、平滑な電解 Cu 板および黒化処理した Cu 板電極を用いて測定した電位電流曲線を示す。水素発生電位は、平滑 Cu 板の約-1.3V から、黒化処理 Cu では-0.7V にまで低下し、-1.5 Vにおける水素発生電流は黒化処理 Cu 電極基板では、平滑 Cu 板の約 2 倍にまで増加した。また、**図５**には黒化処理 Cu 板の表面形状を転写した Ni-W 合金板および、平滑 Pt 板、Pt 黒板を陰極電極とした時の電位電流曲線を示している。黒化処理 Cu 板の水素発生電流は、Pt 黒電極に匹敵する能力を有し、この表面形状を忠実に転写できれば、Pt 触媒電極の代替材料としての利用が可能である。この表面形状を転写した転写 Ni-W 電極の場合には、図中に示した結果のように、未処理の平滑 Cu 板と黒化処理 Cu 板の中間的な値を示している。

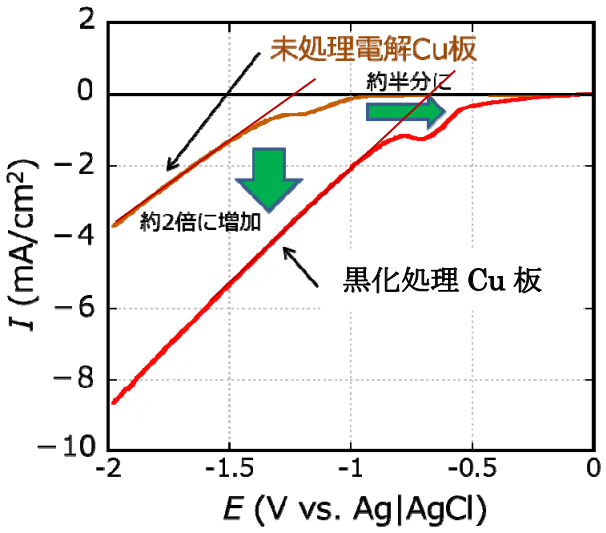



**図４**　平滑な電解 Cu 電極および黒化処理 Cu 電極の電位電流曲線。

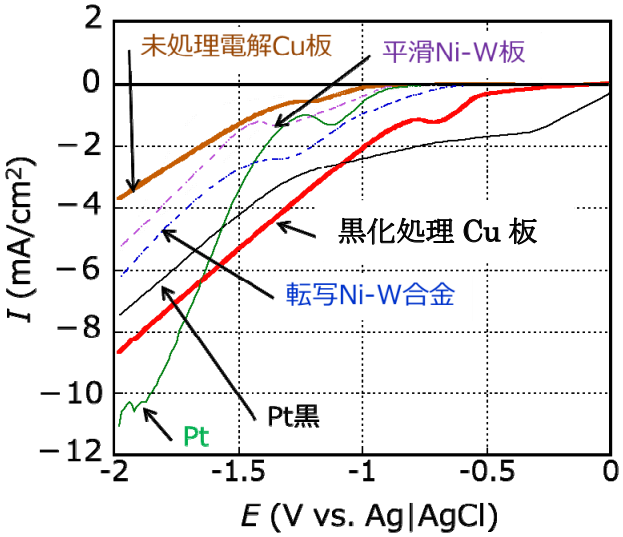



**図５**　黒化処理 Cu、転写 Ni-W 合金、Pt および Pt 黒電極基板の電位電流曲線

**図６**に、黒化処理 Cu 板と、転写 Ni-W 合金を用いて電位電流曲線を繰り返し測定した結果を示す。図に示すように、黒化処理 Cu 板においては、高比表面積化により低電圧側で白金黒触媒電極に匹敵する大きな水素発生電流が観測できたが、繰り返し測定によりデータの不安定性が認められた。この原因として、電極表面形状が変化していることが推定される。一方、黒化処理 Cu 板の表面形状を電析法により転写した Ni-W 合金の場合には、水素発生電圧は高くなり水素発生能は低下するが、電位電流曲線の繰り返し測定によっても、曲線形状に変化はほとんど認められず、安定な電極特性を示している。

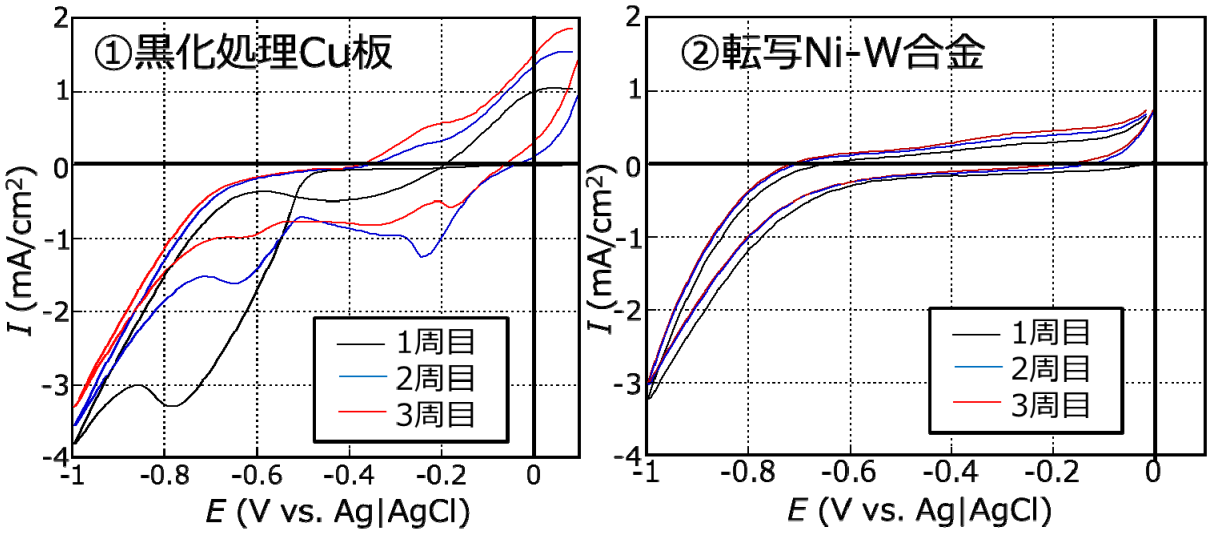
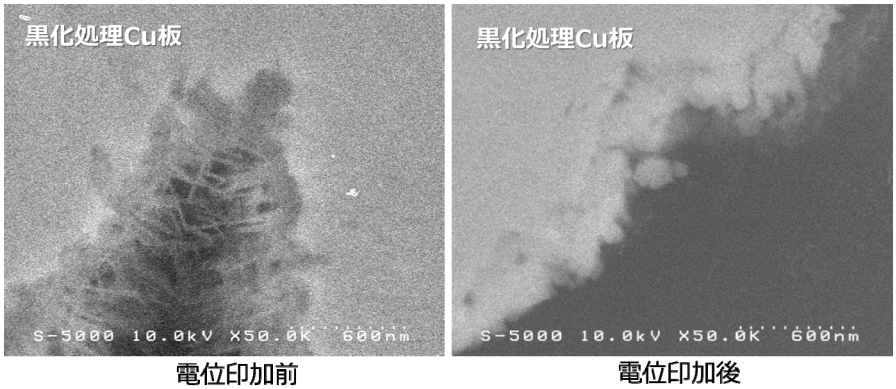



**図６**　黒化処理 Cu 板と、転写 Ni-W 合金を用いて電位電流曲線を繰り返し測定した結果



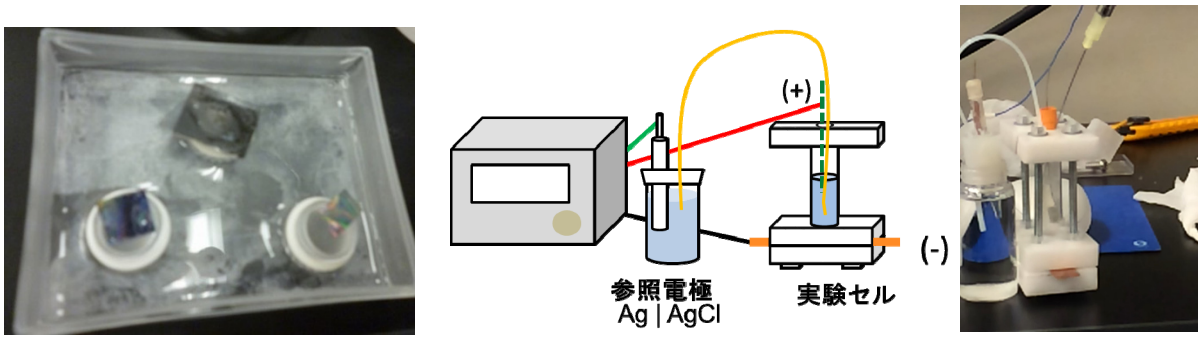

電位印加前　　電位印加後

**図７**　黒化処理 Cu 基板表面の電位印加前後の断面表面形状の変化

**図 7** に、電位印加前後の黒化処理 Cu 基板表面の断面表面形状の変化に示す。図から明らかなように、電圧印加後はナノファイバー上の構造が消失していることから、電極として繰り返し使用するには表面構造が溶解しやすく不安定であるという欠点を有する。

### 2-3. 生体酵素ヒドロゲナーゼを担持した転写 Ni-W 電析合金陰極基板の電位電流曲線

図 8 に、生体酵素ヒドロゲナーゼを転写 Ni-W 電析合金基板上に担持させ、電位電流曲線を測定する手順を示す。図 8(a)のように、水を張ったパット上に試料台を置き、試料台上に生体酵素溶液を滴下した。その後、低温室で徐々に乾燥させて金属基板上に物理吸着させた。図 8(b)に計測装置を示す。0.1 mol/L のリン酸緩衝溶液(pH6.0)中で、電圧掃引速度 20 mV/s、電圧 0 V～−1.5 V の条件で測定した。




(a) 水を張ったパット上の生体酵素用試料台　　(b) 電位電流測定装置

**図 8**　生体酵素を転写 Ni-W 電析合金基板上に担持させ、電位電流曲線を測定する手順

**図 9** に生体酵素ヒドロゲナーゼを担持する前後の転写 Ni-W 合金電極の電位電流曲線の結果を比較して示した。担持前の Ni-W 合金では、水素発生電流は、−0.5 V 付近から徐々に増加していくのに対して、担持後の Ni-W 合金の水素発生電極は、−0.6 V 付近から急激に増加している。その後、5 mA/cm$^2$ 付近で一定値になったが、この値はヒドロゲナーゼの担持量に比例すると考えられることから、今後の基板表面構造と担持技術の改良により、増加させることができると考えられる。

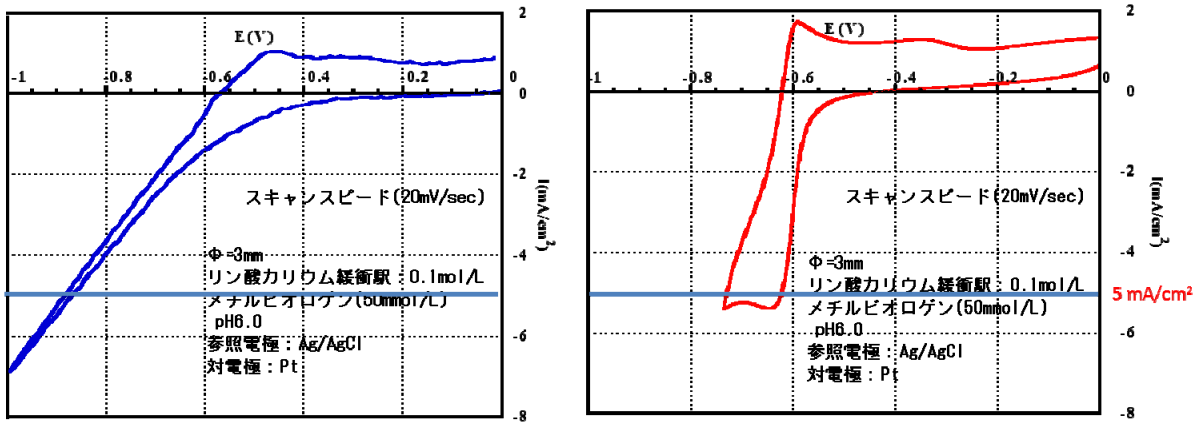



**図 9**　生体酵素ヒドロゲナーゼを担持する前後の転写 Ni-W 合金電極の電位電流曲線

### 2-4. 高易加工性能を有する Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスを用いた高比表面積金属電極の開発

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とから、高比表面積を有する金属電極用基板材料として期待される。さらに、Zr は生体適合性の高い材料であり、生体酵素担持材料としての利用も期待される。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、脆性的に破壊するという問題を有する。一方、著者らは、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの室温における塑性変形性能を向上させるために、最適合金組成の探査研究を行い、Zr-rich 側の組成を選択することや、Au を微量に添加すると、準結晶相の塑性変形中の動的析出が促進され、局所的な Shear Band の進展を大きく抑制できることを報告している [6-12].

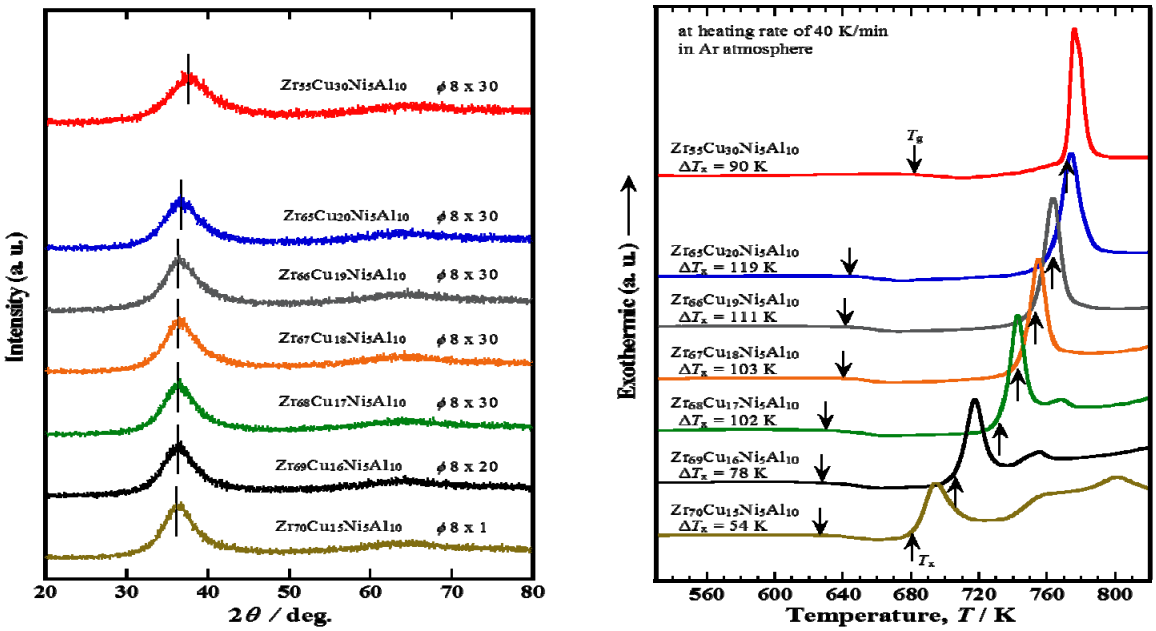



図 10　$Zr_{55+X}Cu_{30-X}Ni_5Al_{10}$（X=0～15 at.%）金属ガラス合金のX線回折測定および示差走査熱量(DSC)測定結果

**図 10** に $Zr_{55+X}Cu_{30-X}Ni_5Al_{10}$（X=0～15 at.%, Zr55～Zr70）金属ガラス合金のX線回折測定と示差走査熱量(DSC)測定結果を示す。いずれの合金においても、アモルファス構造特有のブロードなX線回線パターンをしめしている。一方、DSC 測定による結晶化温度は、Zr 含有量の増加とともに大きく低下し、アモルファス形成能も大きく低下した。**図 11** に $Zr_{55+X}Cu_{30-X}Ni_5Al_{10}$（X=0～14 at.%, Zr55～Zr69）金属ガラス合金の圧縮試験結果を示す。金属ガラス形成能の高い Zr55 合金では、圧縮試験時の塑性変形能は小さく、塑性ひずみは約 2%程度であるが、Zr 含有量が 65 at.%以上になると大きな塑性変形性を示すようになり、特に Zr66～Zr69 合金では圧縮試験時の応力低下も少なく局所的な変形が強く抑制されていることが分かる。

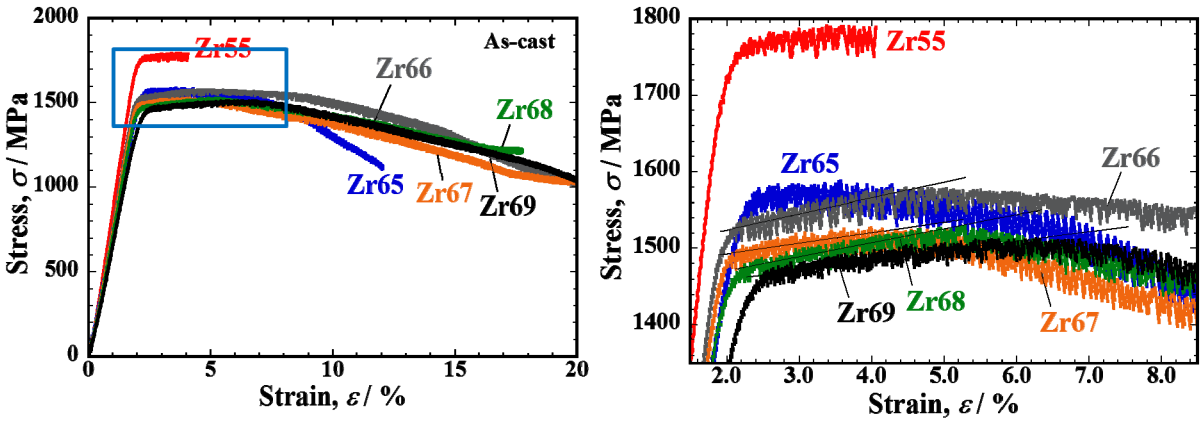



図 11　$Zr_{55+X}Cu_{30-X}Ni_5Al_{10}$（X=0～14 at.%, Zr55～Zr69）金属ガラス合金の圧縮試験結果。

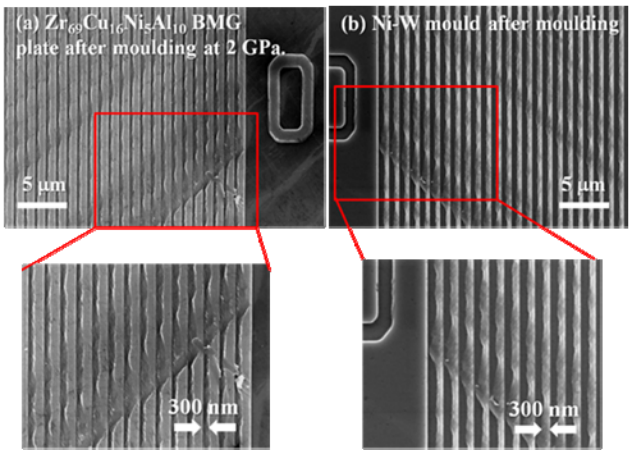



**図 12**
Zr69 金属ガラス合金に、高強度 Ni-W ナノ結晶合金金型を用いて、室温ナノインプリント処理した結果。
(a) ナノインプリント後の Zr69 金属ガラスの表面。
(b) Ni-W 合金製のナノスケールの金型。

**図 12** に Zr69 金属ガラス合金に、高強度 Ni-W ナノ結晶合金金型を用いて、室温ナノインプリント処理した結果を示す。黒化処理等の表面処理技術に加えて、このような超微細加工技術を組み合わせることにより、さらなる高比表面積化が可能になるものと考えられた。

## ３．まとめ

Pt を含まない安価で高耐久性の水素発生電極の開発を目的として、高比表面積を有する金属電極基板の作製と、その基板上への水素発生酵素ヒドロゲナーゼの担持による更なる高水素発生機能の向上を試みた。

銅基板表面を酸化処理することにより、ナノファイバー状の表面形状が形成され、100～200 倍の高比表面積化を実現できた。この黒化処理 Cu 電極を陰極として一定の条件下で使用すると、白金黒電極と同程度の水素発生電流を発生させることが可能であった。しかしながら、電極表面のナノファイバー構造が電気化学的に不安定であり、これを安定化させるために、ナノファイバー構造の表面から高強度・高耐食性の Ni-W 合金を電着させることにより、表面構造を転写させた転写 Ni-W 電極を作製した。水素発生電流の発生は、黒化処理 Cu 電極に劣るが、電極としての安定性は非常に高く、これに水素発生酵素であるヒドロゲナーゼを担持することが可能であった。生体酵素との適合性が高く、表面の超微細加工が可能な Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスを用いた高比表面積を有する電極の開発にも着手した。Zr 基金属ガラスは一般に常温での成形性は悪いが、Zr 含有量の増加により常温での成形性は向上し、高強度 Ni-W 合金で作製したナノスケールの超微細金型を用いて、常温での高圧プレス法によるナノインプリント加工が可能であることを示した。

**謝辞**

本研究は、平成 26 年度東北大学金属材料研究所・研究部共同研究の重点研究として実施されました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

１）Hashimoto et. al., J. Japan Inst. Metals, 68, 447-455 (2004).
２）樋口：燃料電池, 11, 65-70 (2012).
３）T. Yamasaki, M. Yamada, H. Adachi, T. Nabeshima and Y. Yokoyama, Microsystem technologies, Vol. 20, 1941-1948 (2014).
４）藤田和孝、長岡健太、水津泰士、鍋島隆行、山崎 徹；日本金属学会誌, Vol. 77, No. 5, pp. 192-197 (2013)
５）K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki, J. Japan Inst. Metals, Vol. **75**, No. 6, pp. 348-354 (2011).
６）山田昌弘、山崎 徹、横山嘉彦；日本金属学会誌, Vol. 78 No. 12, pp. 449-458 (2014).
７）山田昌弘、山崎 徹、横山嘉彦；日本金属学会誌, Vol. 78, No. 2, pp. 90-97 (2014).
８）M. Yamada, R. Kamisato, T. Yamasaki, H. Adachi, K. Tsuchiya and Y. Yokoyama Materials Science and Engineering **63** (2014) 012167.
９）Y. Yokoyama, M. Yamada, T. Mori, H. Tokunaga, T. Sato, T. Shima, M. Nishijima, K. Fujita, and T. Yamasaki: Mater. Sci. Eng. A **606, pp.** 74-80 (2014).
１０）徳永仁夫、小山順平、藤田和孝、横山嘉彦、山崎徹、井上明久 日本金属学会誌、Vol. **75**, No. 10, pp. 569-574 (2011).
１１） Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita, A. Inoue, Intermetallics, Vol. **19**, pp. 1683-1687 (2011).
１２） Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, T. Kawamata, T. Yamasaki, K. Fujita, K. Sugiyama, P. K. Liaw and A. Inoue, Metallurgical and Materials Transactions **42A**, pp. 1468-1475 (2011).

以上

# 第　２　部

# 研究部　ワークショップ開催

# 研 究 課 題 名
# 通電焼結技術による新材料開発と実用化

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

通電焼結技術は、大電流の直流パルス通電と高圧力印加を併用したプロセスであり、微細組織の制御、難焼結性粉末の焼結、異種材料の接合に応用できる技術として、国内外の研究者から注目されている。通電焼結技術では、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。本手法作製した金属、セラミックス、およびこれらの複合材料は、高強度、高耐熱性、優れた電気的特性を示し、これらの卓越した機械的・化学的特性は、他の焼結法で作製した材料には見られないことから、新材料開発のプロセスとしても注目されている。

通電焼結技術は、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、超硬合金材料や熱電合金材料などは、実用化に向けた研究が進んでいる。一方で、所望の特性を持った材料開発を実現するためには、通電焼結技術における焼結メカニズムの解明に基づく新しい粉体粉末冶金学の構築が急務である。本ワークショップでは、通電焼結技術による新材料開発と実用化に関する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 23～25 年度にかけて、外部場励起焼結プロセスを用いた材料開発の基礎と応用に関するワークショップを開催し、毎年 60 名強の研究者が集まった。研究会後のアンケートでは、特に通電焼結技術に特化したワークショップの企画・開催を望む声が強く、今回のワークショップ開催を申請するに至った。

さらに、今回のワークショップでは、ロシア・ノボシビルスク地区の研究機関から、通電焼結技術に携わる 10 名の研究者を招へいし、11 件の発表があった。ノボシビルスク地区を統括するロシア科学アカデミー・シベリア支部 (SB RUS) と東北大学の間には、学術交流協定に基づく継続的な交流関係があり、本ワークショップは、この国際的な学術交流事業の活発化に資するものである。

当部門の直近の研究成果としては、下記の通り、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関する話題を提供した。

- SiC や BN、ダイヤモンドなどの非酸化物系のセラミックス材料は、従来の焼結法では緻密化が困難である。当部門では、粉体表面上に CVD 法を用いて $SiO_2$ を被覆した粉末を焼結することで、緻密な焼結体を合成することに成功した。また得られた焼結体は、モザイク構造を呈し、高い硬度および靭性を示すことを報告した。このように、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。

- $Lu_2O_3$ 系の透明セラミックスを合成し、通電焼結法を用いて合成した透明セラミックスとしては、世界で初めてレーザー発振に成功した。

本ワークショップは、2014 年 12 月 4 日～5 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 33 件である。参加者は 89 名であった。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話題について、下記にまとめた (敬称略, 順不同)。研究会中の、発表および討議の様子も併せて示す (図 2)。

最近の SPS 情報および SPS 法による量産技術
- ○ 鴇田正雄 (株式会社エヌジェーエス)

SPS 焼結温度について
- ○ 延田勝彦 (富士電波工機株式会社)

SPS 成形した cBN 粒子分散型 Al 基複合材料の熱物性
- ○ 水内 潔 (大阪市立工業研究所)

窒化アルミニウムセラミックスの通電活性化焼結
- ○ 西村聡之 (物質・材料研究機構)

PECS で作製したアルミナ中のマクロ欠陥
- ○ 南口 誠 (長岡技術科学大学)

金属粉体中に於ける放電波形と焼結量の関係
- ○ 石山正明 (株式会社エレニックス)

通電焼結機による溶浸複合材
- ○ 砂本健市 (株式会社アカネ)

シンターランドにおける最新の放電プラズマ焼結技術の展開
- ○ ジャブリ・カレッド (株式会社シンターランド)

酸化物ナノ粒子の表面焼結－粒成長のない緻密化
- ○ 杵鞭義明 (産業技術総合研究所)

通電加圧焼結による(W, Mo)C 系セラミックスの合成と機械的性質
- ○ 杉山重彰 (秋田県産業技術センター)

高熱伝導率を有する黒鉛-金属複合材の SPS 合成
- ○ 上野敏之 (島根県産業技術センター)

周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結による $Bi_2Te_3$ 系熱電材料の組織制御
- ○ 北川裕之 (島根大学)

SPS とセラミックス研究の一つの方向
- ○ 大森 守 (東北大学)

パルス通電加圧焼結による高密度 $Al_2O_3$/CNF/TiN 系コンポジットの作製
- ○ 廣田 健 (同志社大学)

Flash 焼結 $BaTiO_3$ 多結晶体の粒界構造解析
- ○ 山本剛久 (名古屋大学)

**図 2**　発表および討議の様子。

SiC ダイを用いた SPS
○ 掛川一幸 (千葉大学)

通電焼結法を用いた全固体電池(黒鉛／固体電解質／$Li_2S$)の作製
○ 竹内友成 (産業技術総合研究所)

直接通電焼結法による $Mg_2Si$ 系熱電材料の合成
○ 井藤幹夫 (大阪大学)

SPS 焼結プロセスにおける焼結電流の周波数の影響
○ 三沢達也 (佐賀大学)

放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いた透明スピネル創製における焼結条件の影響
○ 森田孝治 (物質・材料研究機構)

ラマン分光法による高熱伝導性ダイヤモンド／金属複合体の界面状態解析
○ 巻野勇喜雄 (有限会社 MSP)

ダイヤモンド基コンポジットの SPS 焼結
○ 後藤 孝 (東北大学金属材料研究所)

The origin of microstructural non-uniformities of Spark Plasma Sintered materials
○ Vyacheslav Mali (Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS)

Application of SPS Technique for Sintering Different Kinds of Ceramics Using Nanostructured Powders
○ Oleg Khasanov (National Research Tomsk Polytechnic University)

Electron Beam Technology for Production of Nanopowders and their Possible Use for Spark Plasma Sintering
○ Sergey Bardakhanov (Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS)

Comparison of the conditions of pulsed electric current sintering (PECS) of powders using single discharges and spark plasma sintering (SPS)
○ Alexander Anisimov (Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS)

Synthesis and design of composite materials by reactive Spark Plasma Sintering
○ Dina Dudina (Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS)

Fabrication of porous materials by Spark Plasma Sintering using the phase separation approach
○ Dina Dudina (Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS)

Using spark plasma sintering technology for fabrication of Ti–Al composites with intermetallic reinforsment
○ Daria Lazurenko (Novosibirsk State Technical University)

Graphitization in nickel–amorphous carbon mixtures during Spark Plasma Sintering
○ Arina Ukhina (Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS)

Spark plasma sintering of nickel–nickel aluminide laminated composites
○ Tatyana Sameyshcheva (Novosibirsk State Technical University)

Behavior of $B_4C$ Ceramics Surface under Local Loading
○ Aleksei Khasanov (National Research Tomsk Polytechnic University)

Influence of the powder on the mechanical properties of the sintered material during the hot pressing
○ Artem Filippov (Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS)

**3. 特筆すべき研究成果**

- 通電焼結技術による新材料開発と実用化に関して、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ダイヤモンド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。
- 参加者が、討論を通じて互いに認識を深め、親睦を図ることで、より強固な協力関係を構築することができた。本研究分野における国際交流の活性化に資した (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、国内外の研究者が一同に会し、最新の研究成果報告を元に闊達な討論を交わした。通電焼結技術に関しては、基礎研究と実用化アプローチの両側面から活発に議論する場が必要とされており、本手法を用いた新材料開発と実用化手法を議論する場として、本ワークショップ以上にふさわしい場はない。次年度は、金研で初めてのワークショップを開催してから 20 年の節目となる。これまでの研究動向や将来展望を小括するワークショップの開催を望む声が多く聞かれた。

**代表的な研究発表論文**


[1] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, Densification and mechanical properties of cBN-TiN-$TiB_2$ composites prepared by spark plasma sintering of $SiO_2$-coated cBN powder, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 3619-3626.

[2] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, Spark plasma sintering of TiN-$TiB_2$-hBN composites and their properties, Ceramics International 41 (2015) 4498-4503.

[3] Y. Li, H. Katsui, T. Goto, Spark plasma sintering of TiC–ZrC composites, Ceramics International 41 (2015) 7103-7108.

[4] L.Q. An, A. Ito, J. Zhang, D. Tang, T. Goto, Highly transparent $Nd^{3+}$:$Lu_2O_3$ produced by spark plasma sintering and its laser oscillation, Optical Materials Express 4 (2014) 1420-1426.

[5] G. Toci,, M. Vannini, M. Ciofini, A. Lapucci, A. Pirri, A. Ito, T. Goto, A. Yoshikawa, A. Ikesue, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, G. Boulon, $Nd^{3+}$-doped $Lu_2O_3$ transparent sesquioxide ceramics elaborated by the Spark Plasma Sintering (SPS) method. Part 2: First laser output results and comparison with $Nd^{3+}$-doped $Lu_2O_3$ and $Nd^{3+}$-$Y_2O_3$ ceramics elaborated by a conventional method, Optical Materials 41 12–16 (2015).

[6] J. Zhang, H. Katsui, Z. He, T. Goto, Spark plasma sintering of cBN(core)/$SiO_2$(shell) powder prepared by rotary chemical vapor deposition, Journal of Asian Ceramic Societies 2 (2014) 201-209.

[7] Z. He, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, High-hardness and ductile mosaic SiC/$SiO_2$ composite by spark plasma sintering. Journal of the American Ceramic Society 97 (2014) 681-683.

[8] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, Spark plasma sintering of TiN-$TiB_2$ composites. Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 197-203.

[9] Z. He, R. Tu, H. Katsui, T. Goto, Synthesis of SiC/$SiO_2$ core-shell powder by rotary chemical vapor deposition and its consolidation by spark plasma sintering. Ceramics International 39 (2013) 2605-2610.

[10] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, B deficiency in $TiB_2$ and B solid solution in TiN in TiN-$TiB_2$ composites prepared by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 4021-4024.

# 研究課題名
# スピン・メカニクス

研究代表者名
東北大学・金属材料研究所・Gerrit E.W. Bauer

## １．はじめに

スピンメカニクスと呼ばれる分野は力学、すなわち格子構造の回転や振動などの時間空間的変動と、ナノ磁気構造におけるスピン自由度の結合に関する科学および工学である。第２回スピンメカニクス国際会議はこの分野をメイントピックとして、２０１４年に東北大学金属材料研究所において開催された。特に電流や熱流における電子のスピンの役割、磁性物質における熱変換や新機能、および熱電技術の効率増加に関する新しい研究結果の報告と意見交換を目的とする。

スピンメカニクスとその背後にある物理学の理解を概観するこの国際会議は、2013 年 2 月に茨城県東海村にある原子力研究開発機構にて第１回国際会議が行われた。今回は第２回目となる。ワークショップのトピックは金属ナノ構造およびトンネル接合系における熱的スピン注入、スピン依存ゼーベックおよびペルチェ効果、スピンゼーベック効果、スピンペルチェ効果、熱的磁気トルク、熱的異常およびスピンホール効果など、スピン・カロリトロニクスのすべての分野をカバーする。理論、計算、実験に関する講演が行われる。

協賛
- Kyodoriyo, IMR (共同利用研究)
- ICC-IMR
- WPI-AIMR
- DAAD (SpinNet)
- Reimei(黎明) Program of ASRC-JAEA
- STCB (Sendai Tourism Convention Bureau)

会議ホームページ
http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~spinmechanics2/

組織委員会
S. Gönnenwein (TU Munich)
Y. Tserkovnyak (UCLA)
M. Kläui (Mainz)
Y. Blanter (Delft)
S. Maekawa (JAEA)
Y. Hirayama (Tohoku)
M. Kotani (WPI-AIMR)
H. Ohno (RIEC & WPI-AIMR)
E. Saitoh (IMR & WPI-AIMR)
K. Takanashi (IMR)
K. Nomura (IMR)
O. Tretiakov (IMR)
M. Terada (IMR, secretary)
G.E.W. Bauer (IMR & WPI-AIMR) [Chair]

２．研究経過

ネーターの定理によれば回転対称な系では角運動量が保存する。固体凝縮系においては磁気モーメント、すなわち多体電子系の波動関数に固有の（スピン）角運動量の時間的あるいは空間的変化は系に含まれる固体結晶格子への力学的回転トルクをもたらす。このスピンと結晶格子の間の相互作用が Spin Mechanics の研究分野における中心的研究課題である。

ICC-IMR ワークショップとして行われた Spin Mecanics 国際会議はこの原理に関係するあらゆる話題を題材とする。特に重要なトピックスとしては、音響フォノンによって誘起されるスピンポンピング、磁気異方性の力学的制御、ナノ構造におけるアインシュタインードハース効果とサグナック効果、系の力学的回転によって生成されたスピン流などが挙げられる。Spin mechanics の応用としては磁気共鳴力マイクロスコピーなどを用いた力学的なスピンの観測などがある。またスピン反転散逸によって誘起される力学的トルクの理論的予測と実験的観測もなされた。マグノンとフォノンの間の相互作用はスピンゼーベック効果と密接に関連している。超音波および表面音波によって誘起される磁化ダイナミクス、スピントルクによる力学的運動、ナノスケールポンプとモーター、磁気共鳴マイクロスコピー、磁気的活性な NEMS、スピン誘起流体ダイナミクス、スピントルクモーター、および磁気トンネル効果やマグノンボーズ凝縮などの量子効果など多くの関係した話題が網羅される。

招待講演者：全３８名

Adachi Hiroto (ASRC),
Balestro Franck (Grenoble),
Back Christian (Regensburg),
Blanter Yaroslav (Delft),
Carman Greg (UCLA),
Chantrell Roy (York),
Chudnovsky Eugene (CUNY),
Freeman Mark (Alberta),
Gross Rudolf (Munich),
Goennenwein Sebastian (Munich),
Heremans Joseph (Ohio State),
Hickey Bryan (Leeds),
Hillebrands Burkhard (Kaiserslautern),
Ieda Jun (ASRC),
Jander Albrecht (Corvallis),
Kläui Mathias (Mainz),
Klein Olivier (CEA),
Kohno Hiroshi (Osaka, Nagoya),

Matsuo Mamoru (ASRC),
Mizuguchi Masaki (IMR),
Murakami Shuichi (TIT),
Nagaosa Naoto (Tokyo),
Nakamura Yasunobu (Tokyo),
Ono Teruo (Kyoto),
Otani Yoshichika (Tokyo),
Rasing Theo (Nijmegen),
Saitoh Eiji (IMR),
Sinova Jairo (Mainz),
Stiles Mark (NIST),
Takahashi Saburo (IMR),
Tatara Gen (RIKEN),
Tretiakov Oleg (IMR),
Tserkovnyak Yaroslav (UCLA),
Uchida Ken-ichi (IMR),
Wang XiangRong (Hong Kong),
Xia Ke (Beijing NU),
Yamaguchi Hiroshi (NTT),
Ziman Timothy (ILL)

３．研究成果

本会議は初日のチュートリアル基調講演と招待講演、およびポスタセッションからなり、スピンメカニクスに関連するすべての学問分野で活発に議論がなされた。参加者は理論物理研究者、数値計算科学の専門家、および実験研究者からなり、分野は磁性、スピントロニクス、ナノメカニクス、熱電エレクトロニクス、低温量子物理学を含む。プログラムの詳細は以下のとおりである。またウェブサイト http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~spinmechanics2/ではアブストラクトの冊子が入手できる。

会議初日（６月２１日）は４つの基調講演が行われた。Heremans はマグノンの熱的性質とフォノンの磁気的性質に関する最近の研究動向について概観した。近年、フォノンとマグノンは熱伝導において重要な役割を担う事が明らかになった。これらの熱伝導理論を解説し、その応用としてスピンゼーベック効果をマグノンの熱伝導現象およびフォノンマグノンドラッグ、フォノン電子ドラッグ現象に起因するスピン流の熱的発生として記述出来る事を紹介した。
続いて Gross はフォノンキャビティーと超伝導、磁性、半導体、力学的ナノ構造現象などに関する量子電磁力学の基礎理論について講演を行った。これによって従来の Jaynes-Cummings 模型による解析を超えた定量的な理論の構築が行えるようになった。山口は電気力学共鳴系における非線形フォノンのダイナミクスに関する基礎理論と最近の実験的発展に関してレヴューを行った。齊藤の講演はスピン流に関する初歩的な解説を行い、スピンとスピン流の関係、スピン流の実験的観測の方法、スピン流を実験的に発生する方法について紹介した。

二日目は４つのオーラルセッションが行われた。初めのセッションではフォノンを媒介とするマグノン凝縮の実験的観測、およびスピン自由度を有するナノメカニクスの現象、相関電子系におけるスキュー散乱に関する最新の研究成果が報告された。二つ目のセッションでは強磁性/常磁性ヘテロ構造におけるスピン流の生成、ストレイン効果によるナノスケールマルチフェロイックス現象の解析と実験、分子レベルでの磁性と力学の結合に関して議論がなされた。３つめのセッションでは超伝導量子ビットと強磁性体の混成系における量子マグノニクス、イットリウム鉄ガーネットとプラチナの接合系における力学的強磁性磁気共鳴に関する実験結果が紹介された。４つめのセッションでは走査型トンネル顕微鏡によるカイラル分子ダイマーの力学的回転、強いスピン軌道相互作用を有する超伝導ニオブに対する非局所スピン注入、強磁性金属薄膜における異常ネルンスト効果とその熱伝効果の応用に関する講演が行われた。

三日目はスピンメカニクスの理論に関する４つのセッションが開かれた。一つめのセッションではメゾスコピック磁性体におけるナノメカニカル AC スペクトロスコピー、イットリウム鉄ガーネットにおける音響波モードとスピン波モードの相互作用、変形結晶におけるスピン伝導の理論が紹介された。二つめのセッションでは DC および AC スピンホール電圧によるスピン流、ストレインによるドメインウォールの制御、イットリウム鉄ガーネットとプラチナの接合系におけるスピンホール磁気抵抗の温度依存性について議論がなされた。３つめのセッションでは強磁性・反強磁性界面において増強されたスピンダンピング効果、熱磁気トルクによるスカーミオン的スピンゼーベック効果、時間変動するグラフェンにおける電磁力学現象の理論が紹介された。４つめのセッションではスカーミオンの熱的運動、スピン軌道相互作用を有する系での磁化テクスチャー、マグノン波束のベリー局率ダイナミクスの理論的解析に関する講演が行われた。

四日目は理論研究に関する３つのセッションが行われた。一つめのセッションでは強磁性体および反強磁性体におけるスピン軌道トルク、スピン・回転結合とバーネット場の繰り込み、非線形磁化を有する３層系におけるスピンホール磁気抵抗が議論された。二つめのセッションでは磁化と結晶格子の相互作用、第１原理計算による酸化マンガンを用いた金属・今日磁性絶縁体界面におけるトンネル結合とスピン波励起、温度勾配によって誘起されたドメインウォール伝播のエントロピー力に関する理論的研究が紹介された。３つめのセッションでは拡散領域におけるスピンカイラリティー誘起異常ホール効果の理論、転移温度近傍においてスピン揺らぎによって増強されたスピンポンピング効果、強磁性・反強磁性構造におけるスピンテクスチャーのダイナミクス、スピンゼーベック効果の実験的プログレスに関して最近の研究成果が紹介された。

ポスターは、全日掲示をし、セッションをコーヒーブレイクの時間に集中的に行った為、ポスターに関する議論は効率よく活発なものとなった。中でもナノピラースピンバル ブにおけるスピン依存ゼーベック効果、熱的スピン蓄積によるスピンゼーベックトンネル効果、逆スピンホール効果を用いたマグノンスピン輸送の直接観測、コヒーレントマグノンと熱励起マグノンの間の相互作用、スピンホール効果とラッシュバトルクの競合、加速系におけるスピン依存伝導、スピンゼーベック効果の温度依存性を測定する実験的セットアップ、マグノンによる熱スピンポンプの理論、熱的に誘起されるトポロジカル状態の力学的回転、磁気補償のあるフェリ磁性体におけるスピンゼーベック効果、強磁性接合系におけるスピン波の反射と透過、トポロジカル逆 フ ァ ラデー効果による高速磁気渦スイッチ、ラッシュバ強磁性体における電流誘起トルク、磁性絶縁体におけるスピン波を媒介とする熱輸送現象、高い磁性項と低い抵抗を有するスピントロニクス薄膜系のポスターが注目を集めていた。

今回、参加者数が多数であったことからも、この研究分野への関心が年々高まっていることが示された。参加者はヨーロッパ、アジア、アメリカの各国からであり国際的な会合となった。実験研究者と理論研究者もバランスよく集まり、有意義な議論がなされた。また、企業研究者も多数参加し、本研究分野がグローバルな対称であることが印象付けられた。

参加者数：126 名（13 ヵ国）

| | |
|---|---|
| Canada | 1 |
| China | 2 |
| France | 3 |
| Germany | 14 |
| Hong Kong | 3 |
| Japan | 81 |
| Korea | 2 |
| Netherlands | 3 |
| U.S.A. | 11 |
| Sweden | 1 |
| U.K. | 3 |
| India | 1 |
| Norway | 1 |

プログラム

| start | 21st June (Sat) | 22nd June (Sun) | 23rd June (Mon) | 24th June (Tue) | 25th June (Wed) |
|---|---|---|---|---|---|
| 8:30 | Registration 1 | *Posters up all time* | | | |
| 9:00 | Opening (Takanashi) | Hillebrands | Freeman | Sinova | |
| 9:30 | Tutorial 1 (Heremans) | Chudnovsky | Jander | Ieda | |
| 10:00 | | Ziman | Matsuo | Takahashi | |
| 10:30 | | Coffee break | | | |
| 11:00 | Coffee break | Gönnenwein | Back | Stiles | |
| 11:30 | Tutorial 2 (Gross) | Carman | Kläui | Xia | |
| 12:00 | | Balestro | Hickey | Wang | *Hot Spring arr. at IMR* |
| 12:30 | | Lunch break | | | |
| 13:00 | Registration 2 Lunch break | | | | IMR to RIEC |
| 13:30 | | | | | RIEC Workshop |
| 14:00 | | | | Kohno | |
| 14:30 | Tutorial 3 (Yamaguchi) | Nakamura | Chantrell | Adachi | |
| 15:00 | | Blanter | Kovalev | Tretiakov | |
| 15:30 | | Klein | Tserkovnyak | Uchida | |
| 16:00 | Coffee break | | | | |
| 16:30 | Tutorial 4 (Saitoh) | Uchihashi | Nagaosa | | |
| 17:00 | | Otani | Tatara | *Hot Spring dep.* | |
| 17:30 | | Mizuguchi | Murakami | | |
| 18:00 | *Posters up all time* | | | | |
| 18:30 | | | *Dinner dep.* | | |
| 19:00 | | | *Conference Dinner* | | |

４．まとめ

本会議のオーガナイザーおよびローカルコミッティーの献身、ご尽力、および活発な議論と興味深い話題を提供していただいた会議の全参加者に感謝します。本ワークショップが今後の国際的な共同研究の発端となり、また分野に新たな活性化をもたらす事を願います。東海村で始まった第１回のスピンメカニクス会議から、本研究分野の豊富な研究課題および成果によって本会議へと、そしてさらには第３回 Spin Mechanics 会議がミュンヘン工科大学にて行われる事となった（セバスチャン グーネンバイン博士主催)。また２０１６年、２０１７年にはマーク フリーマン教授主催で第４回 Spin Mechanics 会議がカナダのアルバータ大学において行われる事となった。

研究課題名
# 金属系バイオマテリアルの研究と医療機器開発

研究代表者名
東北大学金属材料研究所　新家光雄

## １．はじめに

人々の健康とくらしを支える医療の発展は、我が国の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 9 回目となる。一昨年度から、本ワークショップの開催趣旨を明確に実用化に定め、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、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

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、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

平成 26 年 10 月 6 日および 7 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

「産学官連携による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）31 名、東北大学（学生）21 名、他大学（教員）23 名、他大学（学生）2 名、
独立行政法人 2 名、民間 25 名

合計 105 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。

図 1　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配布された概要集の表紙および裏表紙

10 月 6 日（月）

9:30- 9:55 低弾性率 β 型チタン合金の実用化に向けた取り組み
○仲井正昭、新家光雄、成田健吾、趙研
東北大学金属材料研究所

9:55-10:20 Ti 合金準安定 α"相, ω 相の α(α')相生成および機械的特性への影響
○小林千悟
愛媛大学大学院理工学研究科

10:20-10:45 生体用 NiTi の晶析出物と疲労特性
○成島尚之[1]、原健治[1]、上田恭介[1]、山下史祥[2]、石川浩司[2]
[1]東北大学大学院工学研究科、[2]古河テクノマテリアル

11:00-11:25 3 次元綿玉状バイオマテリアルの開発
○春日敏宏[1]、小幡亜希子[1]、前田浩孝[1]、牧田晶士[2]、長田直生[2]、太田義夫[3]
[1]名古屋工業大学、[2]オルソリバース、[3]矢橋工業

11:25-11:50 可視光応答型光触媒活性を示すバイオアクティブチタンの開発
○川下将一
東北大学大学院医工学研究科

13:20-14:05 【基調講演】革新的医療機器開発における PMDA の取り組みと法改正
○鈴木由香
独立行政法人医薬品医療機器総合機構医療機器審査第二部

14:05-14:50 【特別講演】経済産業省における医療機器産業政策について
○菅原廣充
経済産業省商務情報政策局ヘルスケア産業課医療・福祉機器産業室

15:00-15:25 脊椎脊髄外科における金属系バイオマテリアルの現状と臨床的ニーズ
○伊東学
北海道医療センター脊椎脊髄病センター

15:25-15:50 ハイドロキシアパタイト厚膜形成による新規歯科治療システムの開発
○佐々木啓一
東北大学大学院歯学研究科

15:50-16:15 骨表面への金属デバイスの接合
○高久田和夫
東京医科歯科大学生体材料工学研究所

16:25-16:50 Ti-Nb-Ta-Zr 合金の白色化による審美性の改善
○三浦永理[1]、渡辺義見[2]、春日敏宏[2]、新家光雄[3]
[1]兵庫県立大学大学院工学研究科、[2]名古屋工業大学大学院工学研究科、[3]東北大学金属材料研究所

16:50-17:15 高付加価値手術用器具の開発事例とマテリアルに求められる性質
○多田弘幸
株式会社シャルマン生産技術部技術開発課

10 月 7 日(火)

9:30- 9:55 レーザー積層造形法により作製した生体用コバルトクロムモリブデン合金の疲労特性評価
○蘇亜拉図
東北大学金属材料研究所特異構造金属プロジェクト

9:55-10:20 金属積層造形技術を用いた人工関節の機能高度化に関する研究開発
○福田英次
ナカシマメディカル株式会社開発部開発グループ

10:20-10:45 骨配向性健全化を目指した金属バイオマテリアル設計
○石本卓也、中野貴由
大阪大学大学院工学研究科

11:00-11:25 ポーラスチタンへの骨伝導能と初期強度の付与
○上田正人[1]、池田勝彦[1]、土井研児[2]、森重雄[2]
[1]関西大学化学生命工学部、[2]大阪冶金興業株式会社

11:25-11:50 食中毒原因菌サルモネラに及ぼす金属の影響 Oligodynamic action の評価
○翠川裕
鈴鹿医療科学大学保健衛生学部医療栄養学科

13:20-14:05 【基調講演】バイオマテリアルの研究と治療用デバイスの開発
○岩田博夫
京都大学再生医科学研究所

14:05-14:30 ジルコニウム合金実用化への展開
○塙隆夫[1]、堤祐介[1]、蘆田茉希[1]、土居寿[1]、野村直之[2]
[1]東京医科歯科大学生体材料工学研究所、[2]東北大学大学院工学研究科

14:40-15:05 企業から見た歯科用インプラントの薬事承認審査の現状
○竹下隆晴
株式会社ジーシーアドバンステクノロジ―開発センター

15:05-15:30 研究から出たアイデアをいかに事業に結びつけるか？－シリコンバレーのベンチャー事業評価手法について－
○織部一弥[1]、Aaron Anshin[2]、田島詳三[2]、淵上久史[2]、Shigeru Tanaka[3]
[1]昭和医科工業株式会社、[2]Superior Scientific Inc.、[3]Prospect +Health Co.

15:40-16:05 AuCuAl 系生体用形状記憶・超弾性合金の開発
○海瀬晃[1*]、盛田智彦[1*,2]、後藤研滋[3]、田原正樹[1]、稲邑朋也[1]、細田秀樹[1]
[1]東京工業大学精密工学研究所(*院生)
[2]現新日鐵住金ステンレス、[3]田中貴金属

16:05-16:30 動物実験による異種金属接触腐食に関する研究－Ti6Al4V と SUS316L の組合せについて－
○服部友一、加藤佑軌、伊藤晶洋、水野勝雅、赤堀俊和
名城大学理工学部材料機能工学科

図 2　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の講演中の会場の様子

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、一昨年度からは、実用化を強く念頭におき、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ている。その結果、参加者の内訳は、一昨年度から医学研究者、歯学研究者および民間企業研究者の数が大幅に増加しており、今年度もそれを維持した。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　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、松葉豪、真壁幸樹
東北大学・電子光理学研究センター・濱広幸

## 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ている。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一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%は実に産業利用である。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、我が国の産業界をリードするイノベーションを実現する上で欠かせないものと言える。

そのような背景を受け、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 が不得手とする領域のエネルギー・性能をカバーすることを目指しており、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が可能である(図 2)。

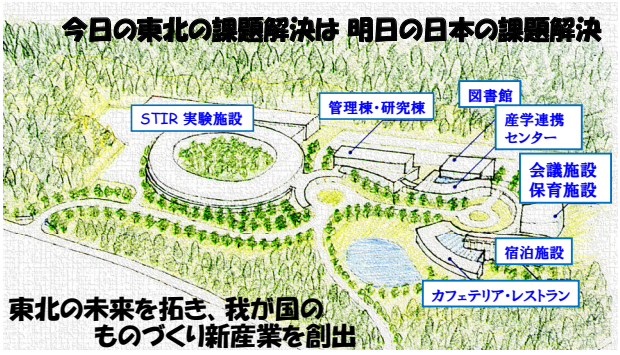



図 1 東北放射光施設(SLiT-J)イメージ

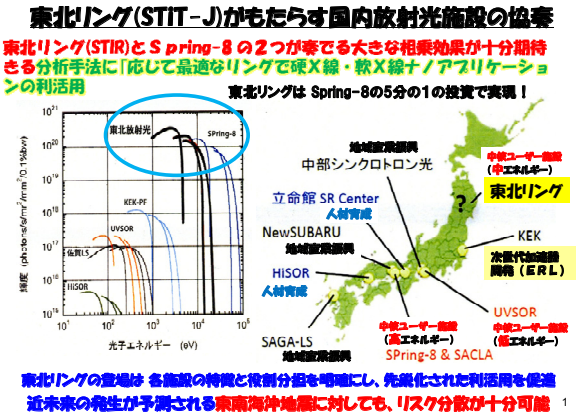



図 2 東北リング(SLiT-J)もたらす国内放射光施設の協奏

本ワークショップは、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。

２．研究経過

詳細を次項で述べるように平成 26 年 12 月にワークショップを開催した。そこでは、「東北放射光」をキーワードに次のような趣旨のセッションを立ち上げ、講師の先生方に話題提供を頂いた。

・放射光科学における「SLiT-J」の位置づけと目指すべき方向性
・SPring-8 や佐賀 LS における産業利用の実際と SLiT-J への期待/可能性
・放射光の文化財/環境問題への取り組み
・硬/軟 X 線によるイメージングとバイオ応用
・放射光によるソフトマター解析

硬・軟 X 線、有機・無機・金属材料など、分野をまたぐ研究者間での活発な議論を通じ、さまざまな角度から東北放射光のあるべき姿について意見交換することができた。本ワークショップの成果は PDF を収録した CD にまとめ出版した。

また、本ワークショップ単独の成果というわけではないが、関係者の継続的な働きにより、学術界のみならず産業界においても中型放射光施設を新設することの重要性/緊急性が認知された結果、2014 年度の予算にニーズ調査費 1 千万円が計上されるに至った。また、本ワークショップと連動する形で下記のようなシンポジウム東北各所で開催され、本ワークショップと合わせて「東北放射光ウィーク」として非常な盛り上がりを見せた。

また、年をまたいだ 3/13 には、山形にて「東北放射光施設(SLiT-J)山形シンポジウム 放射光で切り拓く次世代地域創成研究拠点」が開催されるなど、本ワークショップと協調しながら継続的な活動が行われている。

３．研究成果

東北大学金属材料研究所を会場に下記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意見交換を行った。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。参加者数は 113 人で、内訳は大学関係者：63 人、企業：23 人、行政：21 人、国公研：6 人であった。

図 3 当日の熱気あふれる会場の様子

【プログラム】

開催題目：3GeV 中型高輝度放射光（SLiT-J）の実現に向けて

開催日：平成 26 年 12 月 15 日(月)、16 日(火)

主催：東北大学金属材料研究所、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、東北大学原子分子材料高等研究機構、東北放射光施設推進協議会、東北大学東北放射光推進会議、東北大学省エネルギー・スピントロニクス集積化システムセンター

共催：山形大学有機エレクトロニクス研究センター、秋田大学東北放射光施設委員会、岩手大学ソフトパス工学総合研究センター、秋田県産業技術センター、高分子学会高分子同友会、日本金属学会東北支部、日本鉄鋼協会学術部会

後援：東北経済連合会

プログラム：

12 月 15 日(月) 第一部 『3GeV 中型高輝度放射光（SLiT-J）の実現に向けて

司会 大場 好弘（山形大学 理事（社会連携担当））、上田 潔（東北大学 教授）

14:00－14:10 「開会の辞」

伊藤 貞嘉（東北大学 理事（研究担当））

14:10－14:30 「東北放射光支援協議会の取り組み、そして SLiT-J の実現へ」

進藤 秀雄（東北大学 理事（産学連携担当））

14:30－15:00 「SLiT-J の光が拓く科学技術の未来」

濱 広幸（東北大学 電子光科学研究センター 教授）

15:00－15:30 「SPring-8 兵庫県ビームラインにおける産業利用と産学連携」

篭島 靖（兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター長）

15:50－16:20 「九州地域におけるイノベーション創出と放射光利用」

平井 康晴（九州シンクロトロン光研究センター 副所長）

16:20－16:50 「グリーントライボロジーの進展と放射光ナノ計測」

栗原 和枝（東北大学原子分子材料科学高等研究機構 教授）

16:50－17:20 「ナノデバイス科学からの放射光への期待」

大野 英男（東北大学省エネルギー・スピントロニクス集積化システムセンター長）・松倉 文礼（東北大学原子分子材料科学高等研究機構 教授）
17:20－17:50「中型高輝度放射光と地方創成　－日本再生のオンサイト・エンジンとしてー」
高田 昌樹（(公財）高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門長）
18:00－　意見交換会

12 月 16 日(火)　第二部 『SLiT-J の利活用の可能性について』
午前の部　　司会　臼杵 毅（山形大学)、篠田 弘造（東北大学）
9:00－9:30 「博物館資料を物質文化研究の最前線へ　～放射光を用いたササンガラスの起源解明～」
四角 隆二（オリエント美術館）
9:30－10:00 「福島第一原発事故由来の放射性大気粉塵の放射光 X 線分析」
阿部 善也（東京理科大学理学部）
10:00－10:30 「エアロゾルに付着した微量元素分析と放射光科学への期待」
宇都宮 聡（九州大学理学部研究院）
10:30－11:00 「走査型透過軟 X 線顕微鏡ビームライン利用の現状と東北放射光への期待」
大東 琢治（分子科学研究所 UVSOR 施設）
11:00－11:30 「軟 X 線相関顕微法による生物細胞内の形態と化学組成」
江島 丈雄（東北大学 多元物質化学研究所）
11:30－12:00 「放射光硬 X 線イメージングとイメージベース特性評価」
戸田 裕之（九州大学工学研究院）

午後の部　　司会 松嶋 雄太（山形大学)、松葉 豪（山形大学）
13:00－13:30 「次世代放射光施設のニーズ調査　～世界の産業利用動向～」
鈴木 茂（東北大学多元物質科学研究所）
13:30－14:00 「高エネルギー放射光 X 線を利用した内部応力評価」
鈴木 賢治（新潟大学大学院教育学研究科）
14:00－14:30 「放射光を用いた転位キャラクター解析　～伸線加工材の転位不均一性、異方性解析への取り組み～」
佐藤 成男（茨城大学大学院理工学研究科）
14:30－15:00 「熱可塑性エラストマーの力学物性制御のための放射光 X 線散乱解析」
小椎尾 謙（九州大学先導物質化学研究所）
15:00－15:30 「放射光小角散乱の先進性　～ゴム弾性の解明への取り組み～」
竹中 幹人（京都大学大学院工学研究科）
15:30－16:00 「高分子材料科学分野での放射光利用　～大型放射光施設 Spring-8 での産学の取り組み～」
佐々木 園（京都工芸繊維大学大学院）
16:00－　「次世代放射光計画の今後について」
濱 広幸（東北放射光施設推進室 室長）

４．ま と め

SPring-8 や佐賀 Light Source などの、すでに稼動している放射光施設における産業利用の実際や地域貢献などに関する話題提供をいただきながら、一方で放射光施設にどのような科学的な新しさを付加していくのかといった点について有意義な議論ができた。本ワークショップ以外にも関連するシンポジウムが立ち上がるなど、「東北放射光」というキーワードは着実に根付きつつある。議論のポイントは「新規中規模型放射光施設が必要」というフェーズからより踏み込んで、「どのような放射光施設であれば産業界・科学界に貢献できるか」という段階に移りつつある。東北復興、そして日本産業の活性化、および世界的な諸問題へのソリューションなどにおいて東北放射光が果たす役割は大きいものと期待される(図 4)。東北放射光をめぐる現

状と課題とともに、東北放射光という枠組みを超えて、日本の放射光の役割について継続して議論していく場を提供する必要があると考えられる。

国際競争を勝ち抜く上で、第三世代中型高輝度放射光源の必要性は認知されていると考えられる。今後も東北放射光推進協議会と連携しながら、平成 27 年度の活動としては「東北発の新しい放射光活用法の提案」「地元行政・企業と一体化した東北誘致活動の活発化」をテーマとしたワークショップを企画する予定である。

図 4 東北のポテンシャルと東北放射光が産み出す産業の芽

# 研 究 課 題 名
# ワークショップ開催「多自由度が協奏する分子システムの科学」

研究代表者名

東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

## １．はじめに

柔らかい分子性物質で発現する多彩な電子物性の起源は，イオンや分子格子，分子振動などと動的に相互作用したパイ電子の協奏状態の発現と密接に関係している．従来の分子性固体では，整列した分子が作る周期格子系において，電子の電荷・スピン自由度が分子の自由度と結合することで物質の性質を決めていた．これら電子および分子の自由度に加えて新しい自由度としてイオンが働く系が最近着目されている．動的に揺らぐイオンが格子の枠組みを緩め，非周期的・非局所的ポテンシャルを電子にもたらし従来の電子物性論の基本概念を逸脱する異常物性を生み出している．このような系は，イオンや分子と電子が固体内で動的に協奏した分子システムと呼ばれている．最近，分子性物質の研究分野では，このような新しい分子システムの学理の創成が強く必要とされている．最近見出された室温有機強誘電体では，プロトンの変位と電荷が協奏することで電子分極が発現し大きな自発分極を持つ強誘電性を示している．また，周期性の枠組みを超えたヘテロ界面においても同じような新しい学理が必要とされている．このような学理の構築は，より広い物質系，たとえば生体分子系物質や有機エレクトロニクスの新しい理解と解釈につながるものである．

本金研ワークショップでは，「多自由度が協奏する分子システムの科学」という新しい学理の構築を目指すために，分子性物質の研究者に加えて，物理・化学・デバイス・生体分野の研究者が参加した新しい研究コミュニティーの構築を図ることを目的として，多くの研究者，学生の参加を得たワークショップの開催を試みた．本ワークショップでは，柔らかい分子性物質および界面の開拓・設計，非周期・非局所的なイオンの動きにより揺らぐ新たな電子系との協奏現象の発見・開拓，そして複雑系物理へのパラダイムシフトに繋がる外場下での新たな機能の創出について研究発表，討論を行うとともに，研究グループ間，研究者個人間のネットワーク構築も重要なテーマである．

## ２．研究経過

本ワークショップ開催にあたり，講演者，講演テーマの選定，プログラムの作成において，これまでの分子性導体の分野を主導してきた物性物理，物理化学の分野の研究者に加えて，有機エレクトロニクスデバイス・生体系などの異なる研究領域からも参加いただき議論やアイディアの交換、さらに共同研究のきっかけを作る機会ことを十分に考慮した．

また，本ワークショップは，中心となる研究者によって東北大学金属材料研究所－東京大学物性研究所－分子科学研究所の 3 研究所間で連携して主題を少しずつ変化させながら定期的に開催する連携シリーズ研究会としての意味合いもある．これまで，以下に記す研究会が，金研ワークショップも含めて継続的に行われ，研究コミュニティーの形成，研究の方向性の検討を行う場として認知されてきた．

- 金研ワークショップ「電子自由度による強誘電体最前線」（2011 年 11 月 1－2 日）
- 分子研研究会「生物物質科学の展望」（2013 年 1 月 10 日－11 日）
- 東京大学物性研究所短期研究会「エネルギーと新材料の物性・物質科学 」（2013 年 11 月 11－13 日）

このため，本ワークショップの運営，講演者の選定，プログラム編成に関しては，本研究代表者を中心にして，森初果教授（東大物性研），鹿野田一司教授（東大工），寺崎一郎教授（名大理），山本浩史教授（分子研），石原純夫教授（東北大理），澤博教授（名大工），加藤礼三主任研究員（理研）により各専門分野における研究動向，トピックスなどを検討して行った．また，分野の若手研究者，学生の発表機会，交流を進めるために口頭発表に加えてポスターセッションを行い，特に，実質的な時間をかけた討論と交流がポスターセッションを中心に行われることを意図し，そこから共同研究の機会を形成することができるように懇談会と組み合わせるなどのプログラム編成に工夫を行っている．

ワークショップは，平成 26 年 7 月 18 日―19 日に金属材料研究所 2 号館講堂で行った．前記のようなプログラム編成のためにポスターは 3 日間の会期中，常時掲示し，講演会場内にポスターボードを配置することで休憩時間，懇談会時間においてもポスターを囲んだ討論ができるように配慮した．

ワークショップ参加者数は，18 日　31 名，19 日　44 名，20 日 33 名の計（延べ）108 名であったが，この数は，受付で出席表に各日に記名した人数であるため，複数日の参加者や金研内から参加の学生などに記名もれがあるようで，今回のワークショップ運営の反省点である．

具体的なプログラムは，以下の通りである．

金研ワークショップ「多自由度が協奏する分子システムの科学」
（2014 年 7 月 18 日―20 日東北大学金属材料研究所 2 号館講堂）

7 月 18 日(金)
13:30 はじめに　佐々木孝彦（東北大金研）
[
Session 1]　座長　山本浩史（分子研）
13:40-13:10　「電子とプロトンが協奏する分子システムの開発」
森初果（東大物性研）
14:10-14:40　「有機強誘電体におけるπ電子とプロトンの協奏」
堀内佐智雄（産総研）
14:40-15:10　「トライマー型酸化物絶縁体における電荷自由度」
岡崎竜二（名大理）

15:10-15:30　休憩

[Session 2] 座長　加藤礼三（理研）
15:30-16:00　「有機磁性体による磁気格子設計と量子物性」
細越裕子（大阪府立大）
16:00-16:30　「フォトクロミック錯体の多重機能」
西原寛(東大理)
16:30-17:00　「ヘムモデルと外部刺激の協奏により創出される多重安定な電子状態」
大胡惠樹（帝京大医）
17:00-17:30　「$M(dmit)_2$単純塩の光で誘起される磁性と伝導性」
内藤俊雄（愛媛大理工）

7 月 19 日(土)
[Session 3] 座長　澤博（名大工）
9:00-9:30　「電荷秩序系におけるコスタリッツ・サウレス転移」
宇治進也（物材機構）
9:30-10:00　「反強磁性量子臨界揺らぎと超伝導」
芝内孝禎（東大新領域）
10:00-10:30　「フラーレン超伝導体の超伝導発現機構の第一原理計算による研究」
有田亮太郎（理研）

10:30-10:50　休憩

[Session 4] 座長　石原純夫（東北大理）
10:50-11:20　「協奏する自由度が生み出す光誘起相転移と隠れた物質相」
腰原伸也（東工大理）
11:20-11:50　「相関電子系における光誘起相転移の新展開」
岡本博（東大新領域）
11:50-12:20　「多自由度系分子性導体の有効モデルによる理論研究」
妹尾仁嗣（理研）

12:20-14:00　昼食

[Session 5] 座長　森初果（東大物性研）
14:00-14:30　「単一分子種伝導体$M(tmdt)_2$における、*d*軌道とパイ軌道の協奏と分子運動自由度との結合の可能性」
鹿野田一司（東大工）
14:30-15:00　「θ-$(ET)_2X$塩における電荷フラストレーションと電荷ガラス形成能の相関」
賀川史敬（理研）
15:00-15:30　「有機伝導体におけるディラック電子の輸送現象、電荷秩序」
小形正男（東大理）

15:30-15:50　休憩

[Session 6] 座長　鹿野田一司（東大工）
15:50-16:20　「有機スピン液体物質の熱容量」
中澤康浩（大阪大理）
16:20-16:50　「量子スピン液体の素励起の研究」
山下穣（東大物性研）
16:50-17:20　「1.5 サイクル瞬時強電場が拓く強相関電子の超高速限界駆動」
岩井伸一郎（東北大理）
17:20-17:50　「ダイマーモット系における電荷揺らぎとスピン液体」
石原純夫（東北大理）

18:00-20:00　ポスターセッション　（軽食）

7 月 20 日(日)
[Session 7] 座長　佐々木孝彦（東北大金研）
9:00-9:30　「有機モットＦＥＴにおける相転移挙動」
山本浩史（分子研）
9:30-10:00　「有機大電流発光素子」
竹延大志（早稲田大理工）
10:00-10:30　「分子性ディラック電子系へのキャリア注入と量子伝導現象」
田嶋尚也（東邦大理）

10:30-10:50　休憩

[Session 8] 座長　佐々木孝彦（東北大金研）
10:50-11:20　「分子性結晶における分子軌道分布の自由度」
澤博（名大工）
11:20-11:50　「レーザー光電子分光による分子性導体の研究」
石坂香子（東大工）
11:50-12:20　「多バンド系分子性導体」
加藤礼三（理研）
12:20-12:30　「まとめと提言 I」
榎敏明（科学技術振興機構）
12:30-12:40　「まとめと提言 II」
福山秀敏（東京理科大）

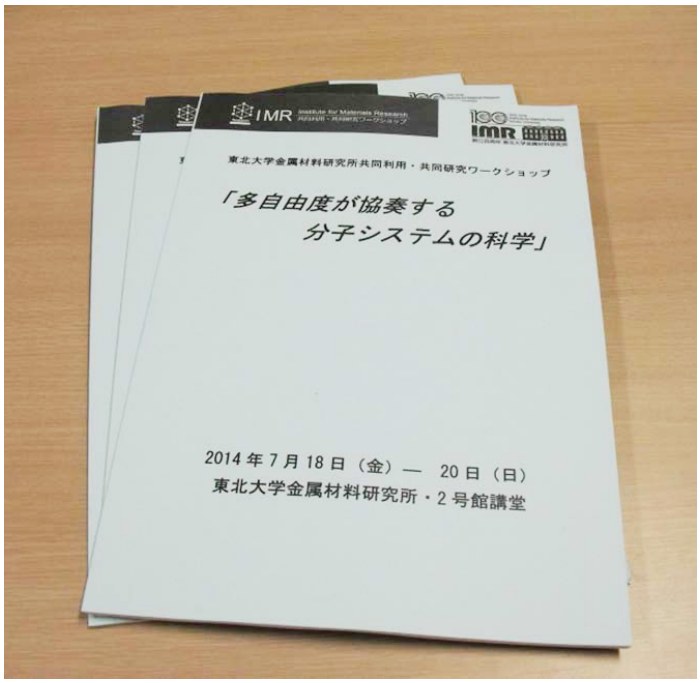
ポスターセッション（7 月 19 日（土）18:00-20:00）

P1　「水素結合ユニット型伝導体κ'-[$H_3$(Cat-EDO-TTF)$_2$]$BF_4$; ユニット屈曲を伴う分子配列変化と連動した電子物性のスイッチング機能」 吉田順哉（東大物性研）
P2　「プロトンとπ電子の協奏による電子物性スイッチング」上田顕（東大物性研）
P3　「プロトンダイナミックスによる電子系への影響」松浦弘泰（東京大学）
P4　「ダイマーモット系における電荷自由度と非磁性状態の理論」中惇（理化学研究所）
P5　「θ-(BEDT-TTF)$_2$X における長周期ストライプ型電荷揺らぎ」中惇（理化学研究所）
P6　「ダイマー内自由度を有する拡張ハバード模型の電子状態」渡邉努（千葉工業大学）
P7　「β'-(BEDT-TTF)$_2$($ICl_2$)$_{1-x}$($AuCl_2$)$_x$ の磁化率と誘電率測定」米山直樹（山梨大学）
P8　「高圧下におけるダイマーモット絶縁体β'-(BEDT-TTF)$_2ICl_2$ の光学伝導度スペクトル」橋本顕一郎（東北大学）
P9　「フラストレート電荷秩序系における光誘起ダイナミクス」橋本博志（東北大学）
P10　「θ-(BEDT-TTF)$_2$TlZn(SCN)$_4$ における電荷グラス的低周波ダイナミクス」佐々木智（東北大学）
P11　「配向制御による導電性高分子 PEDOT/PSS 膜の高電気伝導化」本間優太（東北大学）
P12　「分子性導体κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[$N(CN)_2$]Br のモット転移に対する乱れの効果」斉藤みく（東北大学）
P13　「準一次元強相関電子系有機導体(BPDT-TTF)$_2ICl_2$ の赤外分光測定」小林亮太（東北大学）
P14　「ダイマーモット絶縁体κ-(BEDT-TTF)$_2$$Cu_2$($CN)_3$ における光誘起相転移とテラヘルツ応答」伊藤桂介（東北大学）

本ワークショップ開催の経費は以下の通りである．

配分額　旅費：1,472,000 円　消耗品費：60,000 円　計 1,532,000 円
執行額　旅費：1,341,400 円　消耗品費：71,700 円　計 1,413,100 円
差額 118,900 円（返納 H26 年 9 月 5 日）

旅費に関しては，申請時の旅費配分予定者が 28 名であったが，実際の支給者は 26 名であった．これは，ワークショップの参加に関して，他の用務との連続性の関係や参加者自身による負担の要望があったため申請時人数よりも 2 名分少なくなった．ほぼこの旅費の差額が配分額に対する執行額の差となり，その残余については返納した．
消耗品費に関しての内訳は，
アブストラクト集 （100 部）　37,497 円
インクカートリッジ，用紙他，会議の開催用文房具など　34,203 円
となっている．



ワークショップで作製した，アブストラクト集（40 ページ）

３．研究成果

本ワークショップを開催することにより，もっとも重要な目的とした研究分野の異なる研究者間の交流と情報交換を促進することができた．具体的には，ポスターセッションでの討論などから共同研究に発展するなどしている．また，本ワークショップのプログラム編成を行ったメンバーを中心とした大型科学研究費の申請が計画，実施されるなど，研究コミュニティーの構築に十分な寄与があったと考えられる．

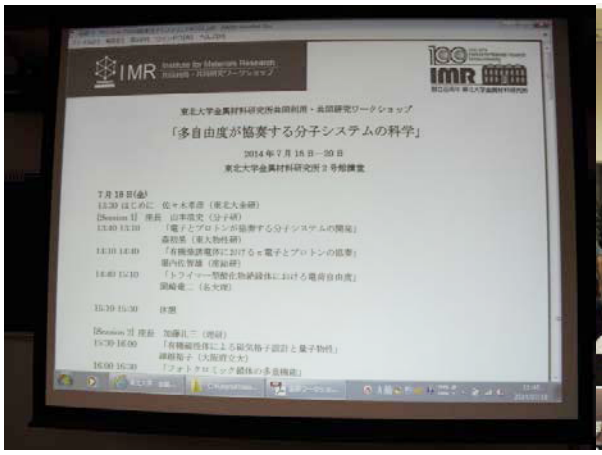
また，個々の講演，ポスター発表においても主催者，プログラム編成者の意図を十分に理解していただき発表していただいたので，単なる研究発表では無い，プログラム主題の「多自由度の協奏」に向けて集約され，十分に内容，焦点が絞られたワークショップとして意義があるものとなった．

４．ま と め

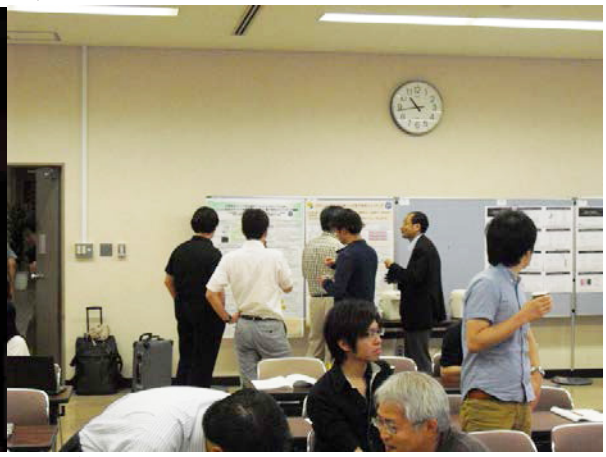
本ワークショップの開催により，「多自由度が協奏する分子システムの科学」をテーマとする分野融合的な共同研究を進展させる機会の形成という成果があった．このような融合研究を発展させる枠組みとしては，共同利用・共同研究拠点間での連携が重要であり，今後も金研－物性研－分子研を中心とした連携活動を進めていきたいと考えている．このような活動を推進することで，新たな新学術領域研究の創成につながることが期待でき，共同利用・共同研究拠点としての責務の一つであると考えられる．

最後に，本ワークショップ開催にあたり運営に助言していただいた各研究コミュニティーの先生方，ワークショップ実施のコアメンバー，会場設営，準備などを手伝っていただいた研究代表者の研究室の教職員，学生，共同利用係の皆さんに御礼を申し上げます．

ワークショップ開催の様子（2014 年 7 月 18−20 日）



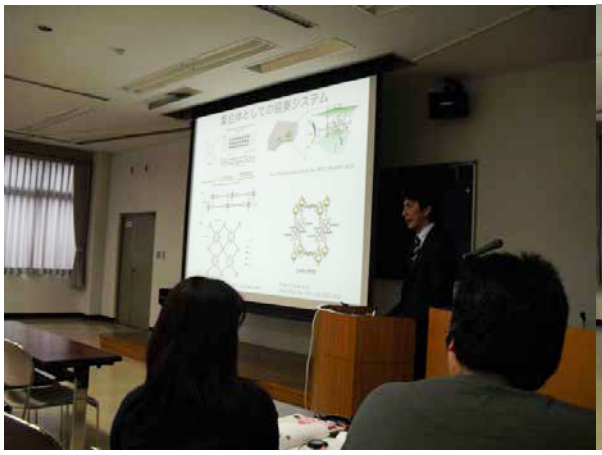

オープニングの開催目的，概要の説明



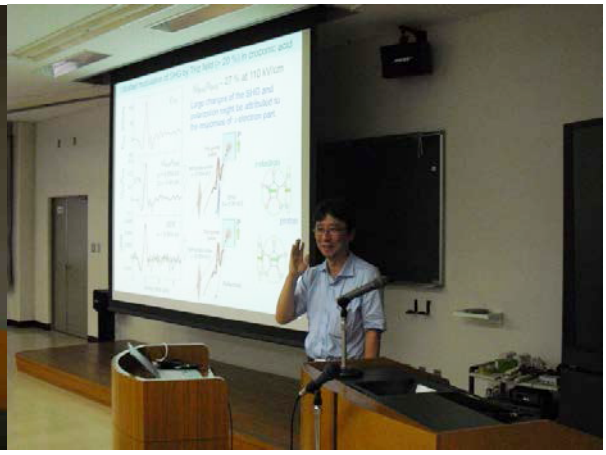
休憩時間中：掲示ポスター前での討論 I

休憩時間中：掲示ポスター前での討論 II

口頭発表の様子 I



口頭発表の様子 II



口頭発表の様子 III

ポスターセッションの様子（軽食付）

プログラム最後のまとめと提言

# 研　究　課　題　名
# 照射材料研究、原子力材料研究のこれから

研究代表者名
東北大学・金属材料研究所・永井　康介

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・阿部　弘亨

## １．はじめに

福島第一原発の事故によって、国民の原子力に向ける目は非常に厳しく、原子炉の安全・安心の要求は従来に増して高まっている。一方、冷静に考えれば、我が国が CO2 を削減しつつ国際競争力を保つには、今後 10～20 年は原子力なしでは成り立たないことも事実である。また、世界的に見れば、我が国の原子炉の状況に関わらず、原子炉は今後大幅に増加することが予想され、それら原子炉の安全性は喫緊の課題である。このような状況を真摯に受け止め、材料研究者として原子力の安全・安心にどのような貢献ができるのか考えることは大変重要である。

我々はこれまで、圧力容器鋼をはじめとして、高い健全性を要求される原子炉構造材料の劣化機構の解明に向けた材料科学を発展させてきた。また、従来の軽水炉よりもさらに安全性の高い新型炉や核融合炉などの将来の原子炉材料の開発研究も発展させてきた。これらの進展には、第一に、ナノスケールの材料解析技術の進展、具体的には、３次元アトムプローブ（3DAP)、陽電子消滅法（PAS)、球面収差補正透過電子顕微鏡（TEM)、中性子小角散乱（SANS）等の最新の手法の進歩によって、従来不可能だったナノ組織観察が、可能になってきたこと、第二に、これら解析技術と中性子照射・イオン照射などの照射技術が高度に結びついた研究に発展させることができたこと、第三に、第一原理計算や分子動力学シミュレーション等の計算科学的手法の進歩によって、実験結果の解釈の高精度化やナノ組織形成機構が解明されつつあること等が挙げられる。我が国は、これらの研究において質・量ともに世界を先導する水準にある。

一方、照射材料研究は、上記の現行軽水炉を中心とした原子炉の安全への貢献にとどまらず、新型炉、核融合炉等の新たな原子力材料研究開発の基盤となる研究領域であることから、他の材料科学分野との交流・連携を図りながら、新たな研究ステージへ発展させ、若手研究者にとって魅力ある研究を発信し続けることがきわめて重要である。

このような背景から、「最新の原子力材料の研究成果を発表・議論するワークショップを開催することによって、照射材料・原子力材料の研究者がこれからの研究の方向性を明らかにすること」を目的に、標記のワークショップを企画した。

## ２．研究経過

上記の議論を行うために、狭い意味の原子力材料研究に留まらず、照射損傷の基礎や、関連材料の劣化機構研究など、幅広い研究成果の発表と議論を行うことを目的とし、幅広い研究発表の申請を受け付けた。その結果、55 名の参加者があり、32 編の発表がなされた。

また、狭い意味での照射材料研究コミュニティーではない科学者の意見を共有するため、京都大学教授、国際廃炉機構理事長（当時）の山名元教授による特別講演を行った。

開催日時、場所は以下の通りである。

日時：　　2014 年 7 月 31 日（木）・8 月 1 日（金）
場所：　　東北大学金属材料研究所 2 号館講堂
経費は以下の通り執行した。
旅費 1,057,900 円、消耗品費 0 円：合計 1,057,900 円
8 月末までに、参加者宛に報告書（講演の要約をまとめた CD-ROM）の配布をおこなった。

以下にプログラムを示す。

<u>7 月 31 日(木)</u>
13：00～13：05　開会挨拶　　東北大学金属材料研究所　永井康介

座長　藤井克彦

13 : 05～13 : 25　「ナノインデンテーション試験における新しい接触面積補正法とイオン照射材への適用」
京都大学エネルギー理工学研究所　笠田竜太

13 : 25～13 : 45　「スピノーダル分解による Fe-Cr 系の硬化　－分子動力学法による解析」
日本原子力研究開発機構　鈴土知明

13 : 45～14 : 05　「3 次元アトムプローブによる A533B 鋼中の Cu の拡散係数測定」
東北大学工学研究科　下平昌樹

14 : 05～14 : 25　「プリズマティック転位ループの一次元すべり拡散過程における量子効果」
島根大学総合理工学研究科　荒河一渡

14 : 25～14 : 35　休憩

座長　福元謙一

14 : 35～14 : 55　「ODS フェライト鋼に粒界すべりはあるか？ 」
北海道大学工学研究院　鵜飼重治

14 : 55～15 : 15　「第 4 世代原子炉を想定した Ni 基 ODS 合金の照射影響評価」
北海道大学工学研究院　大野直子

15 : 15～15 : 35　「Microstructure characteristics of dissimilar friction stir welded ODS ferritic steel and RAFM steel F82H」
京都大学エネルギー理工学研究所　Wentuo Han

15 : 35～15 : 55　「12Cr-ODS 鋼の再結晶組織と材料強度との関係」
東北大学金属材料研究所　叶野翔

15 : 55～16 : 05　休憩

座長　永井康介

16 : 05～16 : 25　「中性子照射した圧力容器モデル合金の硬さ・組織変化について」
九州大学応用力学研究所　渡辺英雄

16 : 25～16 : 45　「原子炉圧力容器の脆化予測－学者・研究者の倫理を問う」
京都大学　小岩昌宏

16 : 45～17 : 05　「反応速度論による原子炉圧力容器監視試験片の照射欠陥データの解析」
京都大学原子炉実験所　義家敏正

17 : 05～17 : 15　休憩

座長　永井康介

17 : 15～18 : 15　特別講演　「福島第一原子力発電所の廃炉への挑戦」
京都大学原子炉実験所　山名元

18 : 30～20 : 30　懇親会（金研会議室）・ポスターセッション

「重イオン照射における原子炉圧力容器モデル合金の Cu 濃度依存性」
九州大学大学院総合理工学府　大西隆敬

「Effect of recrystallization on the ion-irradiation hardening of ODS steels 」
京都大学エネルギー科学研究科　河侑成

「タングステン材料の中性子照射による微細組織発達挙動」
東北大学工学研究科　福田誠

「低放射化フェライト鋼の破壊挙動に及ぼすヘリウムの影響」
東北大学工学研究科　岩田拓也

「F82H/SUS316L レーザー溶接継手に及ぼす溶接位置の影響」
東北大学工学研究科　大場彰

「陽電子消滅法で調べた BR2 で中性子照射した A533B 鋼のミクロ組織」
東北大学金属材料研究所　外山健

「Effect of electron irradiation on the stability of oxide nano-particles in ODS steels」
東北大学工学研究科　李鋒

「Characterization of microstructure and mechanical properties of 12Cr-ODS steel」
東北大学金属材料研究所　Li Yanfen

「FEMAXI-7 を用いた実機燃料通常燃焼時の解析」
東北大学工学研究科　木下詩織

8月1日(金)

座長　大貫惣明

8：30～8：50　「電子線照射下でのα鉄における自己格子間原子型転位ループの成長挙動」
日本原子力研究開発機構　阿部 陽介

8：50～9：10　「核融合炉材料への水素吸蔵とその同位体効果」
九州大学応用力学研究所　大澤一人

9：10～9：30　「中性子照射ステンレス鋼の硬さに及ぼす照射開始時の温度履歴の影響」
日本原子力研究開発機構　笠原茂樹

9：30～9：50　「イオン照射その場観察実験は材料照射研究にいかに寄与できるか」
東京大学　石野栞

9：50～10：00　休憩

座長　笠田竜太

10：00～10：20「V 中ボイド - 転位相互作用による硬化メカニズム：分子動力学シミュレーション」
日本原子力研究開発機構　蕪木英雄

10：20～10：40「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機構の検討」
原子力安全システム研究所　三浦照光

10：40～11：00「Ni-S 二元系における粒界偏析不純物濃度と粒界構造及び粒界割れの関係調査」
東北大学金属材料研究所　松川義孝

11：00～11：20「フッ化物溶融塩によるハステロイ-N 合金の腐食」
福井大学工学研究科　藤村凌太

11：20～11：30　休憩

座長　渡辺英雄

11：30～11：50「タングステンの今後の材料照射研究について」
東北大学大学院工学研究科　長谷川晃

11：50～12：10「アトムプローブによる照射ステンレス鋼の分析」
原子力安全システム研究所　藤井克彦

12：10～12：30「アルミナシリケート添加 UO2 ペレットの腐食性 FP トラップ効果検証試験 」
日本核燃料開発　松永　純治

12：30～12：35　閉会挨拶　　東北大学金属材料研究所　阿部弘亨

３．研究成果

多くの興味ある研究成果が発表され、実りある熱心な討論が行われた。また、議論の結果、以下の成果が得られた。

i)　原発事故後、安全に寄与する原子力材料研究のニーズは増している。従来の延長的な研究だけでなく、新しい方法（分析手法や計算化学的手法とそれらの融合など）が強く求められている。

ii)　イオン照射で代替している研究が活発に行われているが、中性子照射とはやはり異なる。現在は国内の研究炉が全て停止しているが、中性子照射の重要性が再確認された。

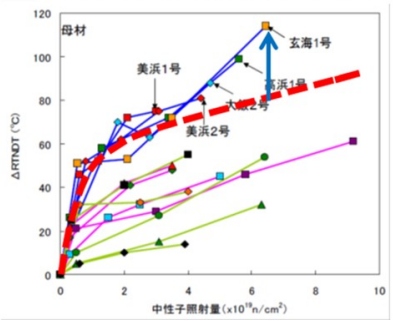
iii)　福島第１原発の廃炉に関連して、新しい多くの研究テーマがある。多くは、ロボットや化学処理的な領域であるが、放射線などの各種分析や腐食、耐放射線半導体など、材料研究として重要な課題も存在する。(山名講演)

iv)　よりニーズを意識した研究を。一方で、重要であるのに忘れられている照射損傷の基礎研究も深める必要性がある。(山名講演など)

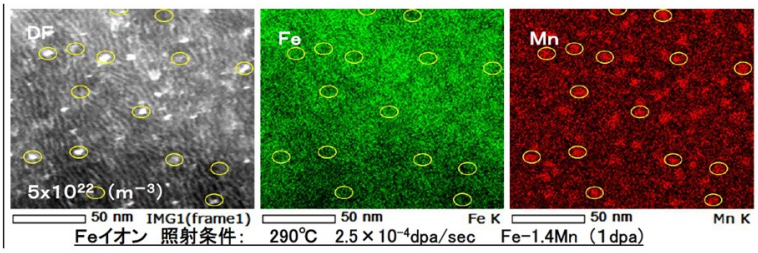
以下に、具体的な発表内容の抜粋を示す。

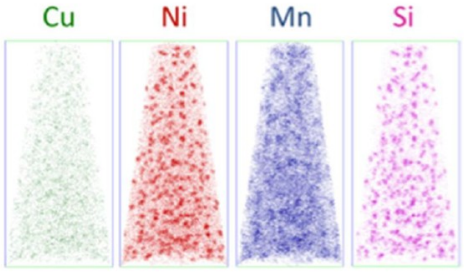
## 圧力容器の照射脆化機構

予想を超える延性脆性遷移温度の上昇

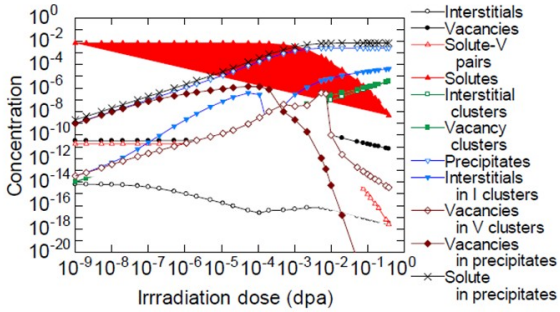


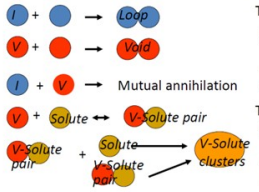

## TEMとAPTの比較




## 反応速度論に基づく予測




The change of vacancy concentration $C_V$

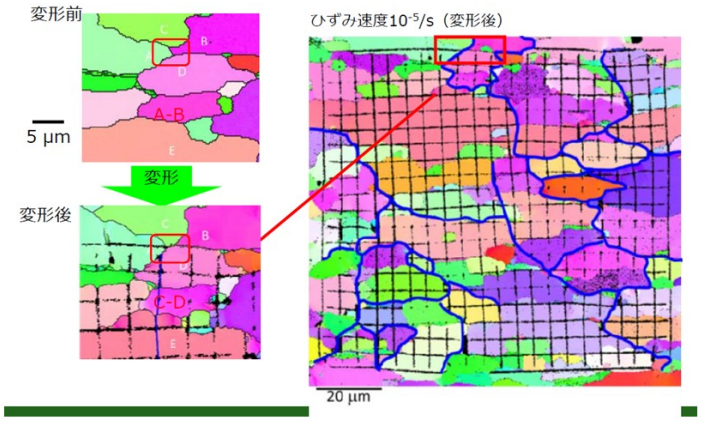
$$\frac{dC_V}{dt} = P_V - 2Z_{V,V}M_V C_V^2 - Z_{I,V}(M_I + M_V)C_I C_V - Z_{V,VM}(M_V + M_{VM})C_V C_{VM} - Z_{V,IC}M_V C_V S_V - Z_{V,IC}M_V C_V S_I - Z_{V,PV}M_V C_V S_{PV} - Z_{V,M}M_V C_V C_M + B_{V,M}M_V C_{VM} + B_{PV}M_V S_{PV} - B_{VC}M_V S_V - N_V P_{VC}$$

The change of vacancy-solute pairs

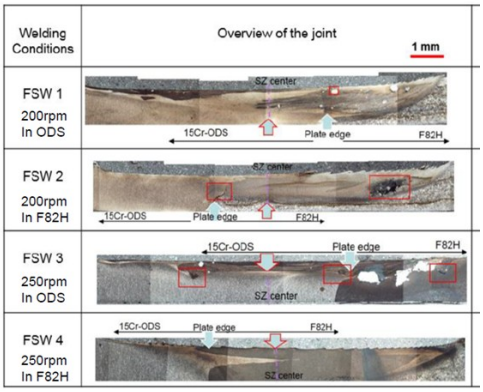
$$\frac{dC_{VM}}{dt} = Z_{V,M}M_V C_V C_M - Z_{I,VM}C_I C_{VM} - Z_{V,VM}(M_V + M_{VM})C_V C_{VM} - 2Z_{VM,VM}M_{VM}C_{VM}C_{VM} - Z_{VM,M}M_{VM}C_{VM}C_M - B_{V,VM}M_V C_{VM} - Z_{VM,IC}M_{VM}C_{VM}S_I - Z_{VM,CV}M_{VM}C_{VM}S_V - Z_{VM,PM}M_{VM}C_{VM}S_P$$

## ODS鋼、F82H鋼

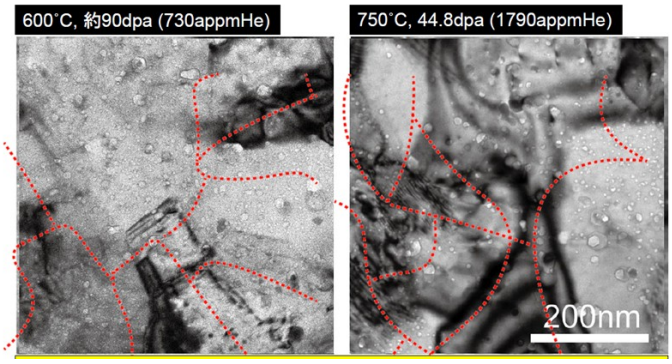
### 強化機構 粒界すべり



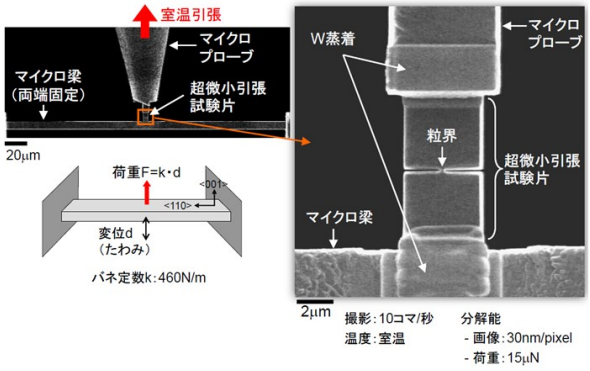

### Friction Stir Welding



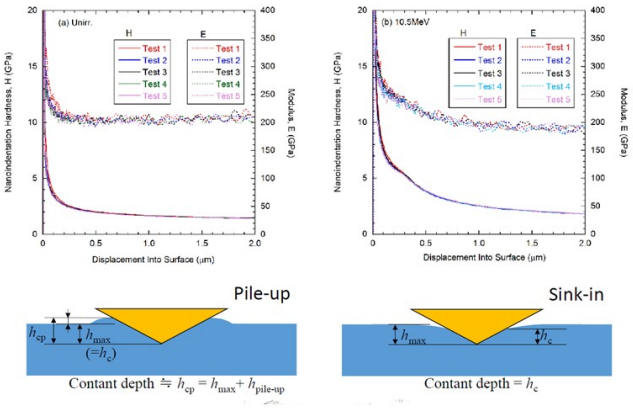

### Ni基ODSの開発



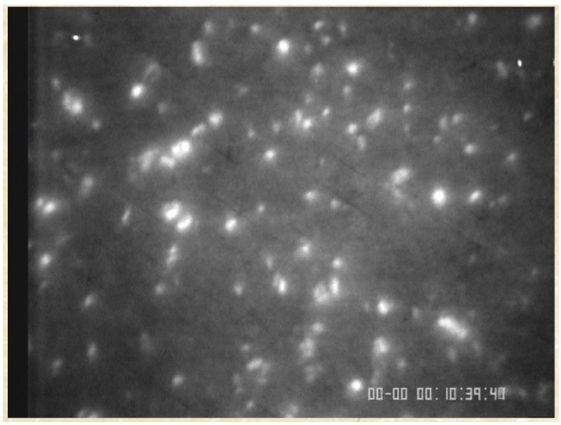
## 照射ステンレスの超微小引張り試験



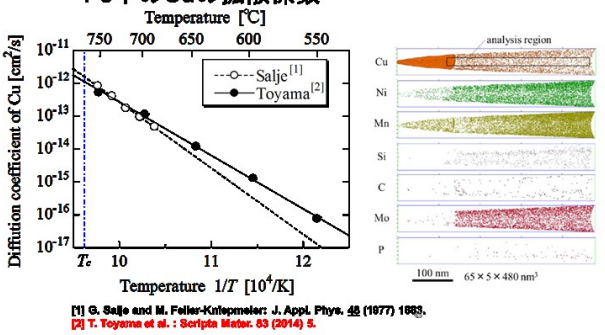

## ナノインデンテーションtoイオン照射材




## 超高圧電顕その場観察:転位移動の量子効果

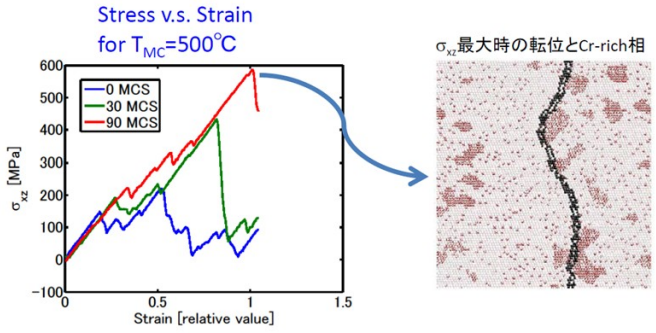


## Fe中のCuの拡散係数

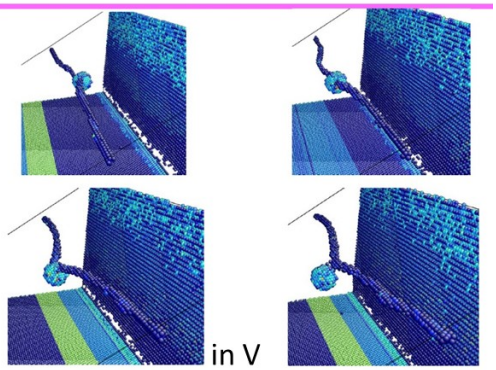



[1] G. Salje and M. Feller-Kniepmeier: J. Appl. Phys. 48 (1977) 1833.
[2] T. Toyama et al. : Scripta Mater. 83 (2014) 5.

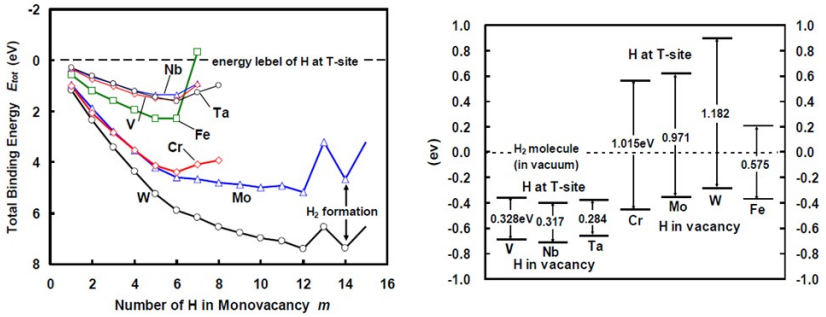
## スピノーダル分解による硬化のシミュレーション

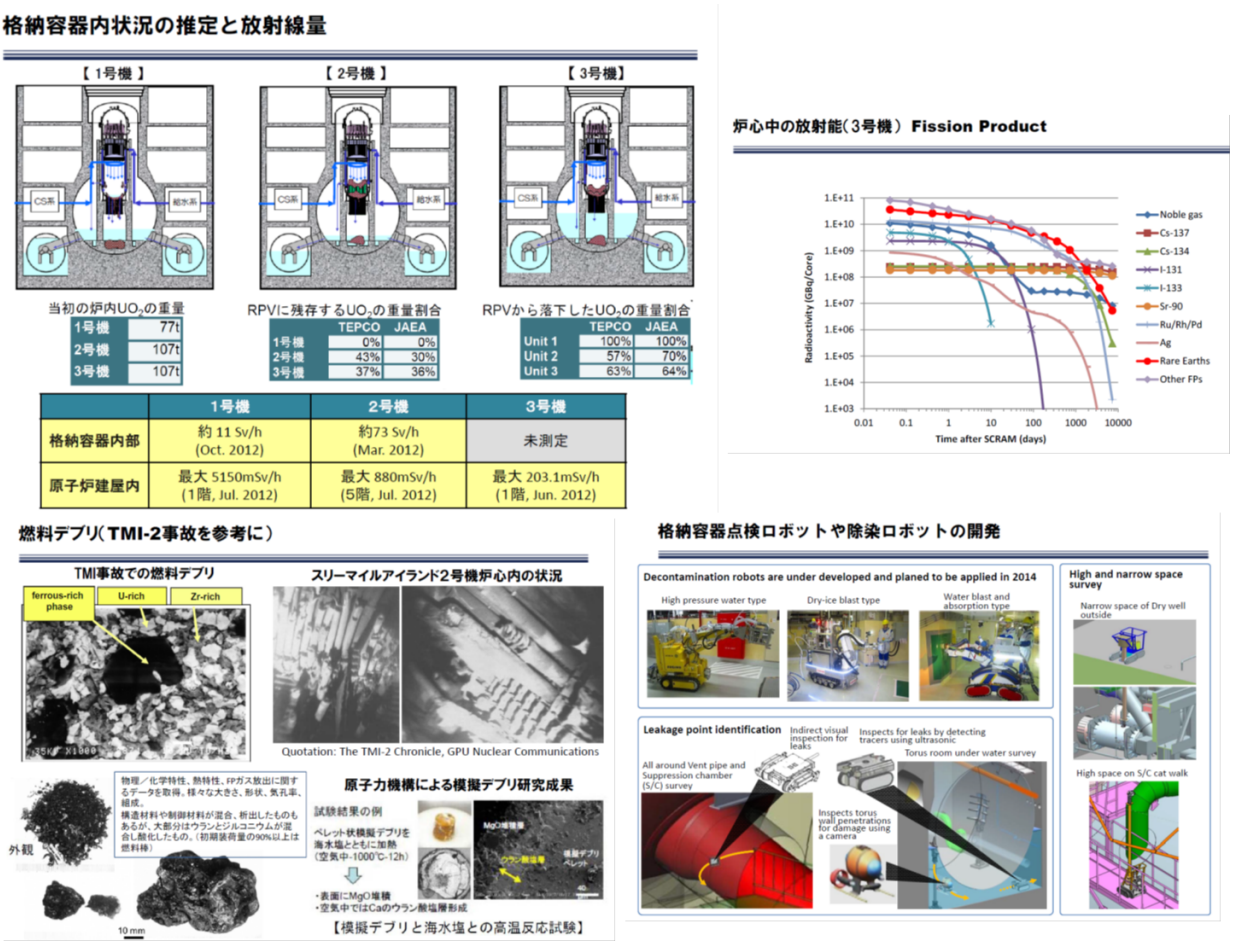


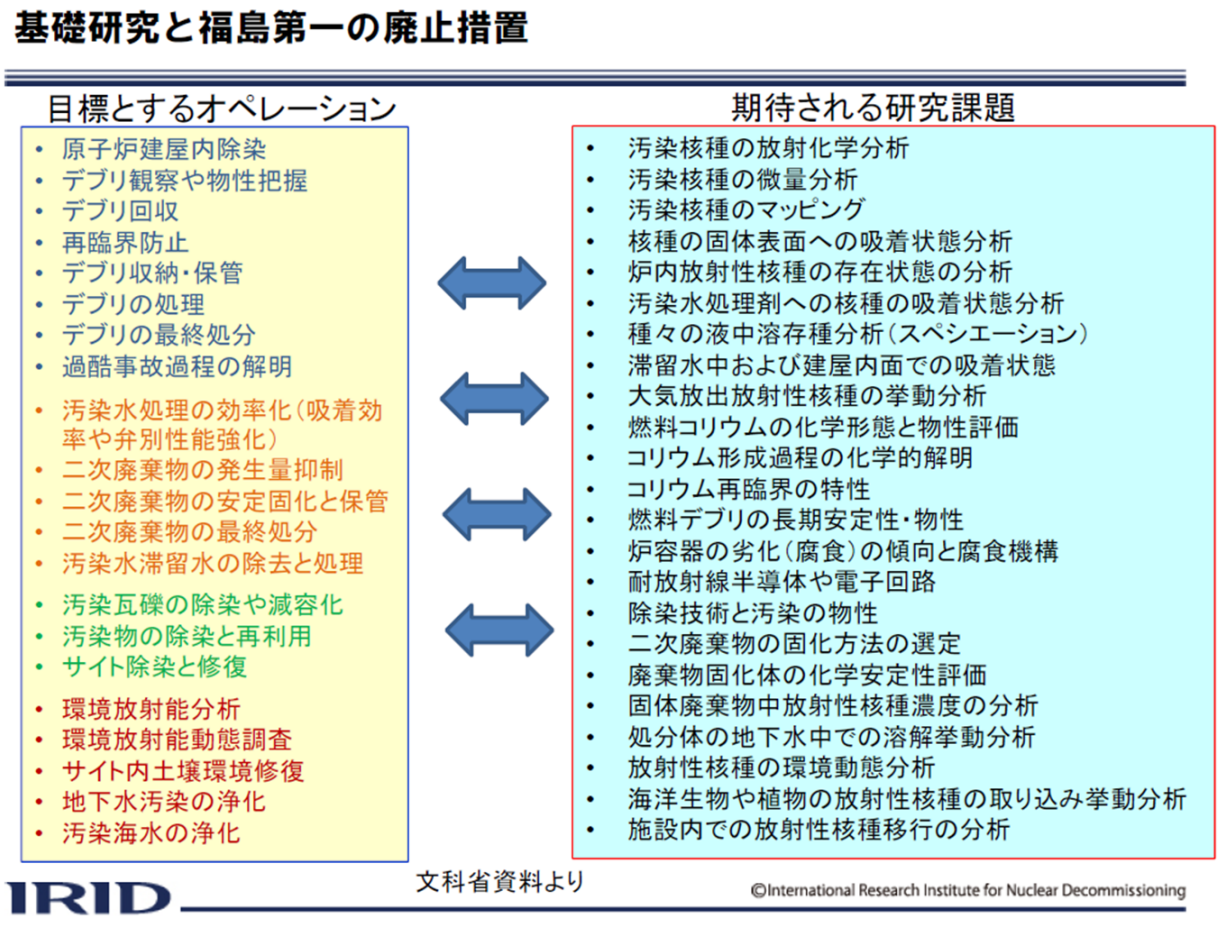

## らせん転位とボイド(d=18Å)の相互作用 T=50K




## 空孔ー水素結合エネルギー






4．ま と め

本ワークショップを通じて、金属材料研究所がこれからも我が国の照射損傷研究を先導していくことを

国内の研究者に明確に示すとともに、国内の研究者コミュニティーの一層の交流・発展にも寄与することができた。来年度以降の開催についても、参加者より強く期待された。

# 金研ワークショップ
# 「第二回アジア核燃料会議（2nd Asian Nuclear Fuel Conference (ANFC2014)）」

研究代表者名
東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨

## １．はじめに

核燃料（燃料ペレットならびに燃料被覆管等）は原子炉の中において最も厳しい環境にさらされ、それゆえに安全に対する高い要求がなされる。また福島第一原子力発電所の原子炉事故によって原子力工学に対する新たな研究の要請があり、特に燃料に対しては事故時の被覆管挙動、燃料ペレットの溶融等の挙動など解明すべき多くの不明点が残されている。さらに、事故事象そのものに対する研究だけでなく、より安全性の高い材料の開発も求められている。

現在、原子燃料に関して最も権威のある国際会議として、EU、米国、アジアで隔年開催されるWRFPM 会議がある。この会議は、企業、電力、規制が中心の国際会議であり、プロシーディングスが限定公開にとどまるなど、研究者にとっては魅力がやや乏しい。そのため基礎科学中心の会議が望まれていた。そこで、日本原子力学会核燃料部会が中心となり中国、韓国の原子力学会関係者と共同で新たにアジア核燃料会議を始めることとした。第一回は 2012 年に大阪大学で開催され盛況であった。第二回としては上記の WRFPM が 2014 年に仙台で開催されることに呼応し、同じ週に東北大学で開催することとした。

この会議の目的は原子燃料に関する基礎的学理と基礎工学の議論の場として機能することにあるが、同時にアジア圏内の関連研究者、特に若手研究者の間のコミュニケーションの促進を図ることも目的の一つとしている。対象分野は以下の通りである。

(1) 原子炉事故関連
- ・シビアアクシデントコードの開発
- ・核分裂物質と水素のソースターム
- ・燃料デブリの物理的化学的性質
- ・汚染水処理問題など

(2) 材料物性と照射影響
(3) コンピューター科学、など

## ２．ワークショップの総括

2014 年 9 月 18 日(木)および 19 日(金)の二日間にわたって片平キャンパスさくらホールにおいて標記のワークショップを開催した。参加者は総勢 100 名の参加（うち一般 72 名・学生 28 名）を得て、計 71 件（招待講演 9 件、口頭発表 21 件、ポスター発表 41 件）の研究発表及び討論が行われた。参加者は、日本 64 名、韓国 18 名、中国 4 名、米国 4 名、台湾 2 名、フランス 2 名、ドイツ 1 名、スイス 1 名、ロシア 1 名、スウェーデン 1 名、ノルウェー1 名、インド 1 名であった。今回、ANFC2014 では、会議ペーパーを原子力学会欧文論文誌（Journal of Nuclear Science and Technology）の 2015 年 10 月号として発行することとしており、これも会議を盛況にした要因と思われる。

添付資料１に発表プログラムを示す。研究発表は、オーラル発表については福島関連、燃料材料基礎、ジルコニウム合金、FBR 及び革新燃料材料の各セッションに分かれ、いずれのセッションにおいても多くの質問と活発な議論がなされた。各セッションは招待講演 1〜2 名及び口頭発表数件からなり、招待講演については日本 2 名、韓国 2 名、中国・ドイツ・フランス・米国・インド各 1 名であり、各国の原子力情勢、最新の燃料材料研究や安全研究の成果紹介等がなされた。ポスターセッションにおいては、すべてのテーマを含む多くの研究発表がなされた。

今回の国際会議を開催することで得られた成果をまとめると以下のようになる。まず、金研がこれからも我が国の原子燃料被覆管材料研究を先導していくことを国内の研究者に明確に示すとともに、国内の研究者コミュニティーの一層の交流・発展にも寄与することができた。次に、原子炉、先進炉で用いられる現行の材料や先進材料を中心とした研究講演がなされた。注目された現象としては、照射効果、水素吸収、腐食等であり、これらが種々の先進技術、例えば電子顕微鏡等の局所分析技術、機械的特性等のマクロ特性評価手法、および規制に向けての機械的特性評価手法開発など、を用いて有機的に評価、分析された。この他にも、福島事故関連（事故分析、現状課題整理)、燃料再処理技術に関する基礎

化学や、先進再処理技術、使用済燃料処分技術などに関する重要な報告がなされた。加えて、世界的な研究ニーズ、産業界ニーズ、規制ニーズ等の情報共有がなされた。

尚、会議期間中に参加者アンケート調査を行った。その調査結果を整理すると、会議内容及び運営について、全般的に良好との評価を得た。また、ポスターセッションと懇親会を同時開催したことにより、リラックスした雰囲気の中で時間をかけてポスターセッションで議論することができた。その反面、時間的制約により議論が十分にできなかったとの意見もあり、今後の検討課題である。また会議への参加動機について大半の回答者が「会議テーマ」を挙げたことは、ANFC 会議アジェンダの意義が完全に定着したことの一つの証左であると考えられる。その他、会議ペーパーの論文化や適切な参加料についても一定割合の参加動機となったことが伺えた。

３．まとめ

本ワークショップは、インドを含めたアジア諸国からのみならず、欧米からも多数の参加者を得て盛会となった。また韓国からの多くの学生参加等もあり、当初予定を大幅に超える参加者を得て、アカデミックなアジェンダの下、日中韓等アジアを中心とした国々からの研究者、技術者間、ベテラン及び若手間での議論や対話による核燃料、材料に関する国際的なフォーラムを形成するという目的を達成したと考えられる。

経費の使途

予算

| | |
|---|---|
| 旅費 | 554,350 円 |
| 消耗品費 | 50,000 円 |
| 合計 | 879,000 円 |

決算

| | |
|---|---|
| 旅費 | 813,550 円 |
| 会議室借料 | 157,080 円 |
| 合計 | 711,430 円 |

残額　167,570 円

# Program of ANFC2014 (as of September 1, 2014)

| Sep. 18, 2014 (Thu.) | | Sep. 19, 2014 (Fri.) | |
|---|---|---|---|
| 9:00 | Opening | 9:00 | Session-6<br>FBR and Innovative-1 |
| 9:15 | Session-1<br>Fukushima Related-1 | | |
| | | 10:15 | Coffee Break |
| 10:30 | Coffee Break | 10:30 | Session-7<br>FBR and Innovative-2 |
| 10:45 | Session-2<br>Fukushima Related-2 | | |
| 12:00 | Lunch Time | 12:00 | Closing Oral Session |
| | | 12:15 | Lunch Time |
| 13:00 | Session-3<br>Fundamentals | 13:30 | Young Scientist Session |
| 14:30 | Group Photo & Short Break | | |
| 14:45 | Session-4<br>Zr Alloys-1 | | |
| 16:15 | Session-5<br>Zr Alloys-2 | 17:00 | Closing Young Scientist Session |
| 17:30 | | | |
| 17:40 | Poster Session | | |
| 18:30 | Banquet | | |
| 20:00 | Closing Banquet | | |

# ANFC2014 Oral Session Program (as of September 1, 2014)

**Sep. 18, 2014 (Thu.)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 9:00 | **Opening** | |
| **Session 1** | **Fukushima Related-1** | **Chair: Yuji Ohishi (Osaka Univ.)** | |
| Invited 1 | 9:15 | Dong-Seong SOHN (UNIST) | Gas release and rod internal pressure of BN added $UO_2$ Fuel |
| S1-1 | 9:45 | Akira Kirishima (Tohoku Univ.) | Leaching of Actinide Elements from Simulated Fuel Debris to Seawater |
| S1-2 | 10:00 | Akihiro Suzuki (Univ. of Tokyo) | Thermodynamic calculation on possible chemical forms of released fission products from failed fuel rod in the severe accident conditions |
| S1-3 | 10:15 | Claude Degueldre (PSI) | The asset of advanced spectroscopy techniques to complete post irradiation examination of nuclear fuels |
| | 10:30-10:45 | **Coffee Break** | |
| **Session 2** | **Fukushima related-2** | **Chair: Kwangheon Park (Kyunghee Univ.)** | |
| Invited 2 | 10:45 | David Bottomley (ITU) | Investigations of the melting behaviour of the U-Zr-Fe-O system |
| S2-1 | 11:15 | Moonhee Lee (Kyoto Univ.) | Development of SiC materials for light water reactor application |
| S2-2 | 11:30 | Sosuke Kondo (Kyoto Univ.) | Irradiation stability of the SiC fibers at high dose |
| S2-3 | 11:45 | Kyoichi Morimoto (JAEA) | The influence of Pu and Zr on the melting temperatures of the U-Pu-Zr-O system |
| | 12:00-13:00 | **Lunch Time** | |
| **Session 3** | **Fundamentals** | **Chair: Shiori Ishino (RACE, Univ. of Tokyo)** | |
| Invited 3 | 13:00 | Min Xiao (CNPRI/CGNPC) | Practice and Prospect of Advanced Fuel Management and Fuel Technology Application in PWR in China |
| S3-1 | 13:30 | Ken Kurosaki (Osaka Univ.) | Effect of hafnium on the high-temperature stability of zirconium hydrides |
| S3-2 | 13:45 | Bon Young Kim (KAIST) | Spectroscopic properties of lanthanide elements in molten LiCl-KCl eutectic |
| S3-3 | 14:00 | Takumi Sato (JAEA) | Chlorination of $UO_2$ and (U, Zr)$O_2$ solid solution using $MoCl_5$ |
| S3-4 | 14:15 | Yo Tokunaga (JAEA) | Self-radiation effects on the electronic ground state of $AmO_2$ studied by $^{17}$O-NMR |
| | 14:30 - 14:45 | **Group Photo & Short Break** | |
| **Session 4** | **Zr Alloys-1** | **Chair: Junji Matsunaga (NFD)** | |
| Invited 4 | 14:45 | Lance L. Snead (ORNL) | Fully Ceramic Microencapsulated and an Enhanced Accident Tolerant LWR Fuel |
| S4-1 | 15:15 | Kan Sakamoto (NFD) | Change of chemical states of niobium in oxide layer of zirconium-niobium alloys with oxide growth |
| S4-2 | 15:30 | Qing Hui Zeng (Chongqing Univ.) | Compression Deformation Behavior of Zr–1Sn–0.3Nb Alloy with Different Initial Orientations at 700℃ |
| Invited 9 | 15:45 | P.Chellapandi (Indira Gandhi Center for Atomic Research) | TBD |

# ANFC2014 Oral Session Program (as of September 1, 2014)

**Sep. 18, 2014 (Thu.)**

| **Session 5** | **Zr Alloys-2** | **Chair: Isamu Sato (JAEA)** | |
|---|---|---|---|
| Invited 5 | 16:15 | Hiroaki Abe (Tohoku Univ.) | Development of Advanced Expansion Due to Compression (AEDC) Test Method for Safety Evaluation of Degraded Nuclear Fuel Cladding Materials |
| S5-1 | 16:45 | Zen Qifeng (SNDREI) | The investigation on new zirconium alloys with good corrosion properties |
| S5-2 | 17:00 | Hui Long Yang (Tohoku Univ.) | Effect of Mo on microstructural evolution and mechanical properties in Zr-Nb alloys as nuclear fuel cladding material |
| S5-3 | 17:15 | Ioan Arimescu (AREVA) | Towards understanding beneficial effects of slow power ramps |
| | 17:40 | **Poster Session** | |
| | 18:30 - 20:00 | **Banquet** | |

**Sep. 19, 2014 (Fri.)**

| **Session 6** | **FBR and Inovative-1** | **Chair: Tsuyoshi Nishi (JAEA)** | |
|---|---|---|---|
| Invited 6 | 9:00 | Patrick Dumaz (CEA) | CEA R&D related to the fuel behavior under severe accidents |
| S6-1 | 9:30 | Yoko Akutsu (JAEA) | Effect of impurity on sintering and dissolution behavior of simulated molybdenum cermet fuels |
| S6-2 | 9:45 | Peng Dou (Chongqing Univ.) | Aberration-corrected TEM&STEM Characterization of Nanoprecipitates in Al-alloyed high-Cr ODS steels for Generation IV Nuclear Fission Reactors |
| Invited 7 | 10:00 | Kwangheon Park (Kyunghee Univ.) | Mechanistic Modeling of $UO_2$ Oxidation in the Dry Storage Condition |
| | 10:15-10:30 | **Coffee Break** | |
| **Session 7** | **FBR and Inovative-2** | **Chair: Peng Dou (Chongqing Univ.)** | |
| Invited 8 | 10:30 | Nobuaki Sato (Tohoku Univ.) | Pyrochemical Study of Uranium and Zirconium Oxides for Fuel Debris Treatment |
| S7-1 | 11:00 | Kosuke Tanaka (JAEA) | Thermophysical properties of americium-containing barium plutonate |
| S7-2 | 11:15 | Junji Matsunaga (NFD) | An investigation of formation behavior of sodium-uranate |
| S7-3 | 11:30 | Jun-Yeop Lee (KAIST) | Study on the formation of Me-$UO_2$-$CO_3$ complexes (Me = $Ca^{2+}$ and $Mg^{2+}$) |
| S7-4 | 11:45 | Hwang Dongki (Tokyo Institute of Technology) | Studies on Solubility of Lanthanoid(III) Complexes with Fluorinated β-diketones in Supercritical Carbon Dioxide |
| | 12:00 | **Closing Oral Session** | |
| | 12:15-13:30 | **Lunch Time** | |
| | 13:30 - 17:00 | **Young Scientist Session**<br>- Technical Session<br>- Recreation | |

Invited Presentation : 30min. including 5 min. discussion

Oral Presentation : 15min. including 5min. discussion

**18 September, 2014, 17:40-20:00**

| ID | Name | Affiliation | Title |
|---|---|---|---|
| P01 | Hiroaki Muta | Osaka University | Indentation study on zirconium hydride |
| P02 | Yunmock Jung | Kyunghee University | Kinetics of Zr-alloy Cladding Oxidation of the Partial Pressure of Nitrogen at 1200°C |
| P03 | Jeongmin Choi | Kyunghee University | The study of effects on Zinc Injection in CRUD Formation |
| P04 | Donghee Lee | Kyunghee University | Basic Study on the Development of a Metal Cladding with Protective SiC composite |
| P05 | Siori Kishita | Tohoku University | FEM analysis of Advanced Expansion Due to Compression Test Method |
| P06 | Risheng Qiu | Chongqing University | Effect of alloying elements Cr and Cu on secondary intermetallic phase of Zr alloys |
| P07 | Taku Matsumoto | Kyushu University | Oxygen potential measurement of $(Pu_{0.928}Am_{0.072})O_{2-x}$ at high temperatures |
| P08 | Yuhei Fukuda | Tohoku University | Mechanochemical Treatment of $UO_2$-$ZrO_2$ Mixture for Fuel Debris Management |
| P09 | Yoshinobu Matsumoto | Nagaoka University of Technology | Hydrogen generation by water radiolysis of suspension with oxidation products of Zircaroy-4. |
| P10 | Ayako Sudo | Japan Atomic Energy Agency | Fundamental experiments on phase stabilities of Fe-B-C ternary systems |
| P11 | Haruaki Matsuura | Tokyo Institute of Technology | Pyrochemical treatment of fuel debris using selective fluorination and molten salt electrolysis - Fluorination behavior of zirconium oxide and its mixtures |
| P12 | Hitoshi Mimura | Tohoku University | Selective adsorption properties of Cs and Sr for novel granular mixed zeolites |
| P13 | Md. Shakilur Rahman | Tohoku University | Selective removal of Cs and Sr in seawater by novel zeolite honeycomb modeling |
| P14 | Hiroki Shibata | Japan Atomic Energy Agency | Chemical interaction between $B_4C$ and stainless steel materials used in BWR of Japan |
| P15 | Takahiro Usui | The University of Tokyo | SiC coating as hydrogen permeation reduction and oxidation resistance for nuclear fuel cladding |
| P16 | Yukihiro Murakami | University of Fukui. | Advance in estimation technology of thermal conductivity of annular pellet |
| P17 | Yuji Ohishi | Osaka University | Effect of oxygen on crystal structure and thermophysical properties of zirconium-oxygen interstitial solid solutions |
| P18 | Yuuma Sekiguchi | The University of Tokyo | Evaluation of vapor pressure of volatile FP elements from molten salt reactor system |
| P19 | Seung Park | KAIST | Redox Behaviors of Neodymium Chloride in High Temperature LiCl-KCl Eutectic by UV-Vis Absorption Spectroscopy in Combination of Electrolysis |
| P20 | Shengchu Liu | Kyoto University | Electrochemical co-deposition of Pd and Rh in molten LiCl-2CsCl eutectic |
| P21 | Yuji Shibahara | Kyoto University Research Reactor Institute | Fundamental study of analysis of isotopic composition for source analysis of radioactive nuclides by thermal ionization mass spectrometry |

**18 September, 2014, 18:00-20:00**

| ID | Name | Affiliation | Title |
|---|---|---|---|
| P22 | Toshiki Nakasuji | Kyoto University | Computational modeling for realization of rationalized replacement of defective fuels in light water reactors |
| P23 | Kouhei Arakawa | Tokyo Institute of Technology | Studies on Extraction and Recovery of U(VI) in $HNO_3$ aq-[BMI][NfO] Ionic Liquid Biphasic System for Decontamination of Uranium Wastes |
| P24 | Yu Takeno | Kyoto University | Leaching behavior of fission products and U from neutron-irradiated $UO_2/ZrO_2$ solid solutions in non-filtered surface seawater |
| P25 | Toshihide Takai | Japan Atomic Energy Agency | Development of Measurement Technique on the Equilibrium Vapor Pressure of Simulated Fission Products |
| P26 | Emmanuelle Coulon-Picard | CEA | Thermal behavior of thorium fuel rod |
| P27 | Ryota Fujimura | Fukui University | Fundamental study of FP corrosion behavior of Hastelloy-N in molten salt fluoride FLiNaK |
| P28 | Ryosuke Ito | Tokyo Institute of Technology | Synthesis of Crown Ether Derivative with Fluorinated Arms for Decontamination of Radioactive Wastes Using Supercritical Carbon Dioxide as Medium |
| P29 | Masahiko Osaka | Japan Atomic Energy Agency | Oxidation and reduction behaviors of a prototypic MgO-$PuO_{2-x}$ inert matrix fuel |
| P30 | Tsuyoshi Tai | Nagaoka University of Technology | Adsorption behavior of iodine in seawater on inorganic ion exchanger |
| P31 | Yoshihiro Iwata | Japan Atomic Energy Agency | A study on resonance ionization mass spectrometry of fission products released from molten fuel |
| P32 | Kozo Katsuyama | Japan Atomic Energy Agency | Evaluation of Accompanying Behavior of Cerium with Nuclear Materials for the Establishment of Nuclear Material Accountancy Method Using Passive Gamma-ray Spectrometry |
| P33 | Vladimir Likhanskii | SRC RF "TRINITI" | Evolution of metal/oxide interface structure during oxidation of Zr-alloys |
| P34 | Motoyasu Kinoshita | RACE, University of Tokyo | Introduction of safe liquid fuel in present nuclear industry |
| P35 | Masatoshi Akashi | Japan Atomic Energy Agency | The influence of Gd content on the properties of simulated fuel debris |
| P36 | Ji-Hyeon Kim | UNIST | Nb coating effect on interaction between U-Mo powder and Al matrix |
| P37 | Byoung Jin Cho | UNIST | Thermal Conductivity of U-10Mo/Al Dispersion Fuel |
| P38 | Lars Hallstadius | Westinghouse | Evolution of LWR cladding – a Westinghouse perspective |
| P39 | Chikara Ito | Japan Atomic Energy Agency | Development of remote sensing technique using radiation-resistant optical fibers to survey in-vessel for fuel debris |
| P40 | Cheol Min Lee | UNIST | Development of a creep correlation for HT9 |
| P42 | Tae-Won Cho | UNIST | U-Mo Thermal Conductivity Analysis through Abaqus Simulation |
| P43 | Je-Kyun Baek | UNIST | Axial temperature distribution of a high temperature corrosion test specimen |
| P44 | Sun-Ki Kim | KAERI | High Temperature Air Oxidation Behavior and Its Kinetics of Zircaloy-4 During Loss of Coolant Accident in a Spent Fuel Pool |

Location Map of Katahira Campus

Katahira Campus Map

These maps were referred from
http://www.tohoku.ac.jp/english/profile/campus/01/katahira/

# 国内補助金

2014.9/18-9/19

| 氏名 | 職名 | 所属機関 | 日程 | | 日当・宿泊 | 交通費 | 計 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 伊藤　亮輔 | 大学院生 | 東京工業大学大学院理工学研究科 | 9/17-9/19 | ＪＲ | 21,500 | 19,820 | 41,320 |
| Hwang Dongki | 大学院生 | 東京工業大学大学院理工学研究科 | 9/17-9/19 | ＪＲ | 21,500 | 19,820 | 41,320 |
| 荒川　光平 | 大学院生 | 東京工業大学大学院理工学研究科 | 9/17-9/19 | ＪＲ | 21,500 | 19,820 | 41,320 |
| 藤村　凌大 | 大学院生 | 福井大学附属国際原子力工学研究所 | 9/17-9/20 | ＪＲ | 15,800 | 36,560 | 52,360 |
| 竹野　佑 | 大学院生 | 京都大学大学院工学研究科 | 9/18-9/19 | 航空機 | 6,400 | 29,420 | 35,820 |
| Liu shengchu | 大学院生 | 京都大学原子炉実験所 | 9/17-9/20 | 航空機 | 15,800 | 23,650 | 39,450 |
| 松本　卓 | 大学院生 | 九州大学大学院工学府 | 9/17-9/19 | ＪＲ | 21,500 | 17,280 | 38,780 |
| 臼井　貴宏 | 大学院生 | 東京大学大学院工学研究科 | 9/17-9/20 | ＪＲ | 15,800 | 17,280 | 33,080 |
| 関口　裕真 | 大学院生 | 東京大学大学院工学研究科 | 9/17-9/19 | ＪＲ | 11,100 | 19,820 | 30,920 |
| 石野　栞 | 名誉教授 | 東京大学 | 9/17-9/19 | ＪＲ | 32,600 | 22,280 | 54,880 |
| 中筋　俊樹 | 大学院生 | 京都大学大学院エネルギー科学研究科 | 9/17-9/19 | ＪＲ | 21,500 | 37,840 | 59,340 |
| 村上　幸弘 | 研究員 | 福井大学附属国際原子力工学研究所 | 9/17-9/19 | ＪＲ | 27,200 | 21,660 | 48,860 |
| 松浦　治明 | 助教 | 東京工業大学大学院理工学研究科 | 9/18-9/19 | ＪＲ | 14,700 | 22,200 | 36,900 |
| | | | | | | | |
| 小計 | | | | | 246,900 | 307,450 | 554,350 |
| さくらホール使用料 | | | | | | | 157,080 |
| 合計 | | | | | | | 711,430 |

【研究部】

# 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・柏倉 俊介

## １．はじめに

環境省によって策定された「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 が随所で行われている。素材産業においても投入される資源及びエネルギー、また排出廃棄物に対する環境容量の三つの制限を踏まえた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、製造コスト及び投入資源、投入エネルギー量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オンサイトで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。これら製品の品 質管理には従来化学分析が用いられ、その定量は非常に高い正確度と精度を有しているが、その実現には十分な時間と熟達した技術者の技量が必要とされ、簡易 性と迅速性が今後の課題となっている。

一方、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消費前の”上流”に留まらず、近年では”下流”、すなわち鋼ス 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 Mn, Ni, Cr, Co, W, Mo, 及び V 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。これらの添加元素の含有量毎、即ち鋼種ごとにリサイクルを行うためにはリサイクルの前段階で元素分析 を行い分別を行う必要があり、蛍光 X 線分析法(XRF)及びレーザー誘起プラズマ発光分光分析法(LIBS)の応用が期待されている。これらの分析方法は 正確度及び精度の点では化学分析に譲るが、迅速性及び簡易性において大変優れた性能を発揮しており、近年の発展が著しい。

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ものである。

## ２．研究経過

平成 26 年 12 月 8 日（月）から 9.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。

## 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を中心に、13 件の講演が以下の順によって行われた。

・安達 丈晴（日鉄住金テクノロジー株式会社）
「高温高圧水水下その場分析技術を用いた Cr の腐食生成物への影響」
油井管環境が代表的な事例である高温高圧の炭酸ガス腐食環境下(3MPa, $CO_2$, 5%NaCl, 100℃, 1.0ml/min)における添加元素の耐食性への影響について検討がなされ、Cr の添加による Fe の溶出量の減少、及びその原因がスピネル型酸化鉄被膜形成によるものであることが報告された。

・江場宏美（東京都市大学）
「X 線分析法の活用による材料開発」
X 線分析を活用した研究例として「高速 X 線イメージング法の開発とコンビナトリアル材料分析」「共焦点型 X 線回折装置の開発と結晶性物質の 3 次元分布観察」「粉末 X 線回折法による製鋼スラグの分析」といった事例が紹介をされた。

・永井 哲也（日鉄住金テクノロジー株式会社）
「X 線トポグラフと透過型電子顕微鏡を用いた半導体中の結晶欠陥評価」
低損失パワーデバイス用の基板としての開発が求められている SiC 及び $\beta$-$Ga_2O_3$ について、XRT と TEM を組み合わせたマクロからミクロまでの一貫した結晶欠陥評価が可能である事例が紹介された

・山口 仁志（NIMS）
「分析化学からリサイクル」
リサイクルに応用可能である基礎的な研究事例として、「吸光光度法によるケイ素の定量」「蛍光 X 線分析」「イオン交換分離」「携帯電話に用いられている振動モーターからのタングステンの回収」「イオン液体によるセシウムの分離」「希土類磁石からの希土類の回収」「温度応答性樹脂のリサイクルへの適応性」といったトピックの紹介があった。

・上原 伸夫（宇都宮大学）
「鉄鋼スラグをベースとするセシウム(I)の吸着剤の開発」
鋼生産の副産物として生成する鉄鋼スラグをメタケイ酸ナトリウムの修飾により改質し、セシウムの吸着剤とする研究報告がなされた。

・板垣 俊子（東北大金研）
「フレーム原子吸光法における分析精度向上のための連続光源・多波長同時測定内標準法」
基本的には単一波長を測定対象とするため内部標準法の適用が困難であった原子吸光法に対して連続光源による多波長同時分析を試み、内部標準法を適用することにより鉄鋼中のニッケルの定量精度の向上に成功した事例が報告された。

・島田 温彦（東北大金研）
「ヘリウム搬送融解-熱伝導度法を用いる酸化物試料中の窒素分析による誤差の低減」
熱伝導度法による窒素分析において酸素による窒素の誤検出を低減する方策として、モレキュラーシーブ 5A を適量充填したバイパスカラムを装着させて試作された酸素窒素同時分析装置において、標準試料中の窒素を保証値通り検出することに成功した事例が報告された。

・柏倉 俊介（東北大金研）
「ICP-SFMS による南東北地方土壌中の長寿命核種の分布及びその簡易定量」
南東北地方の土壌中のスペクトロメトリーでは分析に長時間を要する $\alpha$ 核種について、加熱酸分解による簡易定量法について報告があった。

・沖野 晃俊（東京工業大学）
「単一微粒子中のアトグラムオーダー元素の分析」
細胞や大気粉塵中 1 粒子に含まれるフェムトグラムからアトグラムオーダーの元素の検出を高感度で行うために、プラズマ中に溶液試料を 1 適ずつ導入可能なドロップレットネブライザの開発と、それを用いた単一細胞中にフェムトグラムオーダーで含有されている Fe, Ca, Mg の検出事例についての紹介があった。

・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を用いたアルミニウム合金の分析」
アルミニウム合金に含有される Mg, Si, Fe 等について、レーザー誘起ブレークダウン分光法（LIBS）を用いた迅速分析の事例について報告があった。

・吉川 孝三（機械化学研究所）
「鉄鋼材料等リサイクルプロセスにおける LIBS 適用技術について」
同氏がこれまでに行ってきた LIBS の適用事例について、「ガラスカレット識別分子システム開発」「高温高圧水中微量元素の In-Situ 分析」「高温高圧燃焼ガス中腐食元素の In-Situ 分析」「鉄鋼材料の出荷前微量添加元素の In-Situ 分析」「高速増殖炉もんじゅ対応の Na 漏洩検知システム」のトピックについての紹介があった。

・波多野 孝亮（早稲田大学）
「LIBS のソーティングへの適用可能性について」
アルミニウム合金を高速に分別に LIBS を適用するための諸条件として、レーザーエネルギー、遅延時間、焦点距離などを変化させた際の発光信号強度及び S/N 比についての報告があった。

・竹下 雅之（名古屋大学）
「レーザー誘起ブレークダウン分光法を用いた鉄鋼材中の銅濃度計測」
鉄鋼中にトランプエレメントとして存在しその除去の必要性が指摘されている銅について、LIBS を用いた高速な検出について報告があった。

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。また、御講演を頂いた先生方の研究室を中心に沢山の学生さんにも御参加を頂き、有意義な学びの場になったのではないかと思います。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。

研　究　課　題　名
スペクトロスコピーで切り開く遷移金属化合物研究の最前線

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センター　石井賢司

研究分担者名
東京理科大学理学部　遠山貴巳
東北大学金属材料研究所　藤田全基
日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター　森道康
京都大学大学院人間・環境学研究科　吉田鉄平

## １．はじめに

科学技術創造立国を目指す日本にとって、高い機能性を有する物質・材料の開発は、基盤となる分野の一つである。そのような物質・材料として期待される遷移金属化合物においては、電荷・スピン・軌道の電子自由度に格子を加えた多自由度が複雑に関わり合うことで多彩な物性、新規な量子相が出現する。これらの物性の発現機構を解明し、より高い機能を持った物質・材料へと進化させていくためには、その背後にある電子や格子のマルチ時間スケールでの階層的複合ダイナミクスの理解が不可欠であり、階層を跨いだ広範なエネルギースケールと実空間・運動量空間での電子状態を複数のスペクトロスコピーにより総合的に把握することが重要となる。

近年のスペクロスコピーの技術発展は著しく、遷移金属化合物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。また、SPring-8 や J-PARC など大型施設での量子ビーム源やそれを利用した最先端の分光器の本格稼働などにより、質、量ともこれまでにない精度での実験データや新しい測定手法による成果が得られるようになってきている。

このような状況を踏まえ、本ワークショップでは、遷移金属化合物を舞台に現れる多彩な物性を最先端のスペクトロスコピーによっていかに理解していくか、ということに焦点をあて、集中的に議論を行うことを目的とした。そのために、各種スペクトロスコピーを利用した実験研究者に加えて、遷移金属化合物の物質開発を行っている研究者、理論研究者が最新の成果を持ち寄り、これらの議論を通して、遷移金属化合物の物性の統一的な理解を目指した。

## ２．研究経過

スペクトロスコピーを利用した実験としては、量子ビームを利用した非弾性Ｘ線散乱、中性子散乱、角度分解光電子分光（ARPES)、μSR に加え、光吸収・ラマン散乱、走査型トンネル分光（STS)、核磁気共鳴（NMR）などの専門家に講演を依頼した。また、新しい切り口として時間軸を考慮した観測も取り入れた。時間分解測定は、光励起によって物質から飛び出した素励起を直接特定することができる有力な方法であり、光励起状態（非平衡状態）の緩和ダイナミクスから、遷移金属化合物における電子と各種揺らぎの相互作用に関する様々な情報を得ることができるからである。一方、研究対象は、銅酸化物や鉄ニクタイド系の高温超伝導をおよそ半数とし、残りの半数はスピン・軌道相互作用に起因す

るイリジウム酸化物（5d 電子系）の異常物性、遷移金属化合物磁性体に見られるスカーミオン状態など遷移金属化合物を舞台にした新しい物理現象とすることで両研究間の相互交流を促した。

ワークショップを開催するにあたっては、進展著しいこの分野での海外での研究動向も俯瞰しながら議論を進めることが望ましい。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することで、海外からの講演者を 5 名招待することができ、国際会議として開催することができた。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）からの後援を得ることができた。なお、本共同利用からは座長を含む 21 名に対し国内旅費を支給していただいた。

ワークショップ開催の案内は、物理学会誌への掲載に加え、メーリングリスト（物理学会領域５、領域８、中性子科学会、中間子科学会、放射光学会、高温超伝導フォーラム)、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２０１４年９月３０日（火）から１０月２日（木）までの日程で金属材料研究所講堂にて開催した。プログラムは招待者による口頭発表３５件で構成し、各種スペクトロスコピーなどを利用した実験に関する講演２８件（うち量子ビームを用いたスペクトロスコピーが１４件)、新物質・新材料が４件、理論に関する講演が７件であった。外国人１２名、学生３０名程度を含めたトータルでの参加者は１００名を越え、活発な議論がなされた。

以下にプログラムの詳細を掲載する。

<u>September 30 (Tue)</u>

13:20-13:30 Opening (M. Fujita)

Chair: M. Mori
13:30-13:55 S. Uchida
Multilayer effect in high-$T_c$ cuprates
13:55-14:20 S. Tajima
Comparative study of the superconducting gap in electronic Raman scattering and ARPES of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_z$
14:20-14:45 K. M. Suzuki
Impurity substitution effects on magnetic correlation in $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}M_yO_4$ ($M$ = Fe, Al)
Break

Chair: Y. Koike
15:05-15:30 Y. J. Uemura
Converting FeAs superconductors into ferromagnetic semiconductors
15:30-15:55 T. Hanaguri
Electronic state of FeSe studied by STM/STS
15:55-16:20 H. Mukuda
Superconducting transition temperature and re-emergence of antiferromagnetic order in $LaFe(As_{1-x}P_x)(O_{1-y}F_y)$

Break

Chair: T. Yoshida
16:40-17:05 T. Sasagawa
Crystal growth and anisotropic properties of various iron-based superconductors
17:05-17:30 A. Iyo

Recent discovery of new superconductors including pnictogen atoms

17:30-17:55 A. Fujimori
ARPES studies of Fe pnictides in the antiferromagnetic-orthorhomic phase and the superconducting phase

18:30-20:30 Banquet

October 1 (Wed)

Chair: S. Shamoto
9:00-9:25 T. Arima
Magnetic-field dependence of directional dichroism in $CuB_2O_4$
9:25-9:50 Y. Taguchi
Combining multiple degrees of freedom to enhance magnetocaloric effect
9:50-10:15 M. Azuma
$Pb^{2+/4+}$ charge glass and intermetallic charge transfer in $PbCrO_3$

Break

Chair: J. Mizuki
10:35-11:10 U. Bovensiepen
Non-equilibrium electronic structure of transient, laser-excited states in Bi-2212
11:00-11:25 H. Okamoto
Ultrafast photoinduced transitions to metallic states in half-filled Mott insulators
11:25-11:50 H. Wadati
Ultrafast dynamics studied by time-resolved x-ray diffraction
11:50-12:15 T. Tohyama
Nonequilibrium electron dynamics in strongly correlated electron systems

Lunch

Chair: Y. J. Kim
13:50-14:15 M. Greven
New insights into the cuprate phase diagram from neutron, X-ray and transport studies of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$
14:15-14:40 S. Wakimoto
Neutron and resonant inelastic x-ray scattering study of magnetic excitations in hole-doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$
14:40-15:05 K. Ishii
Spin and charge excitations in electron-doped cuprates

Break

Chair: T. Tohyama
15:25-15:50 O. P. Sushkov
Implications of resonant inelastic x-ray scattering data for theoretical models of cuprates
15:50-16:15 K. Kuroki
Realistic band structure approaches to unconventional superconductors
16:15-16:40 M. Ogata
Superconductivity and flux state in the Hubbard model

Break

Chair: M. Fujita
17:00-17:25 H. Yamase
Ising spin nematic fluctuations near spin-density-wave phase
17:25-17:50 A. Q. R. Baron
Dynamical anomalies of high temperature superconductors

October 2 (Thu)

Chair: H. Wadati
9:00-9:25 H. Takagi
Exotic magnetism produced by strong spin-orbit coupling in complex Ir oxides

9:25-9:50 Y. -J. Kim
Spin, orbital, and spin-orbit excitations in iridates probed with RIXS
9:50-10:15 Y. Yamaji
Emergent topological states in iridium oxides

Break

Chair: C. Ulrich
10:35-11:00 T. Yoshida
Photoemission and inverse photoemission study of the correlated electron system $SrVO_3$
11:00-11:25 H. Kumigashira
Unusual behavior of the subbands in strongly-correlated oxide quantum well structures
11:25-11:50 Y. Okada
Imaging coherence of two dimensional electronic liquid on $SrVO_3$ surface

Lunch

Chair: O. P. Sushkov
13:30-13:55 S. Seki
Dynamics of magnetic skyrmions
13:55-14:20 Y. Nambu
Electric-field driven motion of skyrmion lattices in the chiral magnet $Cu_2OSeO_3$
14:20-14:45 W. Koshibae
A theoretical design of skyrmion device

Break

Chair : K. Ishii
15:00-15:25 C. Ulrich
Spin wave dispersion in the helical spin ordered system $SrFeO_{3-\delta}$ and $CaFeO_3$
15:25-15:50 Y. Kousaka
Chiral magnetic soliton lattice in inorganic chiral materials

15:50-16:00 Closing (K. Ishii)

初日は、研究分担者の藤田氏（東北大金研）の開会挨拶から始まり、銅酸化物超伝導体に関して、多層系物質での転移温度上昇のための方策、ラマン散乱と ARPES での超伝導ギャップの整合性、不純物置換を利用したストライプ相関についての研究が報告された。引き続いて、鉄系超伝導体およびその関連物質へと進み、STS、ARPES による超伝導ギャップの測定、NMR による反強磁性スピン揺らぎの測定の結果について議論された。物質ついては、FeAs 面の間に大きなブロック層を持つ超伝導体や、プニクトゲンを含んだ新規超伝導体が示された。また、興味深い話として、鉄系超伝導体と全く同じ結晶構造を持ち、強磁性体となる希薄磁性半導体についての講演もあった。

翌日の午前は、まず、遷移金属酸化物で見られる、光吸収の巨大方向二色性、巨大磁気熱量効果、電荷グラスについて報告された。これらの特異な物性は応用の観点でも重要である。次に、実験３件、理論１件の時間分解スペクトロスコピーの講演なされた。時間軸の導入は遷移金属化合物研究の世界的潮流となりつつあるが、残念ながら日本では超高速時間分解型スペクトロスコピーを遷移金属化合物に適用した例は非常に少ない。今回の実験に関する講演のうち２件は海外で行われたものである。幸い、テラヘルツやＸ線自由電子レーザーなどのパルス光源の技術開発において日本は世界の最先端に位置しているので、本セッションが日本での研究進展の契機になることを期待したい。

午後からは、主に銅酸化物高温超伝導体を対象として、中性子、Ｘ線非弾性散乱によるスピン・電荷励起、フォノン励起についての報告があった。以前は、波数空間におけるスピン励起やフォノン励起の観測は中性子非弾性散乱の独壇場であったが、十数年前からＸ線非弾性散乱でフォノンが観測されるようになり、数年前からスピン励起もＸ線で観測が可能となってきた。特に、スピン励起については中性子で観測が難しかった高エネルギー

領域がX線によって観測され、銅酸化物超伝導体におけるスピン励起の全体像が明らかになってきており、その結果を理論的に解釈しようとする試みについての講演もあった。また、理論研究として、ハバードモデルやバンド計算から得た局在ワニエ軌道を用いたモデルによる高温超伝導についての議論やスピンネマチック相についての議論についても報告された。

三日目は、イリジウム酸化物のセッションから始まった。焦点となる物理と物質開発のレビューに引き続き、共鳴X線弾性・非弾性散乱についての研究結果が示された。イリジウムは 2p-5d 遷移を引き起こすX線エネルギーがちょうど波長 1Å程度となり、X線スペクトロスコピーとの相性が非常に良い。また、イリジウム酸化物の特異な磁気相互作用が引き起こす量子スピン液体の可能性などについての理論研究も報告された。次に、d 電子が 1 個で強相関電子を研究するのに適した $SrVO_3$、また。それを用いた量子井戸の電子状態に関する研究が報告された。

午後には、磁気スカーミオンとその電場応答やデバイスへの応用、カイラル磁性体についての講演が行われた。これらの研究では、伝統的な手法である中性子散乱が今なお威力を発揮している。最後に石井（原子力機構）の挨拶で終了した。

いずれの講演に対しても活発な議論が行われた。

## ４．ま と め

スペクトロスコピーによる遷移金属化合物の研究では、新しい実験データが次々と発表されている。また、新規超伝導体や新しい量子相の発見を目指した研究も活発に続けられている。このようなめまぐるしい進展がある状況で、本ワークショップにおいて、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大変有意義であった。また、物質開発を行っている研究者による「創る」、スペクトロスコピーの実験研究者による「観る」、理論研究者による「知る」という循環が再確認されたことで、今後のコミュニティーの活性化が多いに期待できる。

ワークショップでの集合写真

# 第　３　部

# 研究部　一般研究

# 研　究　課　題　名
# 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

準安定βチタン合金は、β相の相安定性により、低弾性、超弾性、形状記憶といった様々な機能を発現する。硬組織の代替え用インプラント材料としては、ストレスシールディングによる骨吸収の懸念から、できるだけ人骨のヤング率に近い低弾性合金が求められる。βチタン合金のヤング率は結晶方位に依存し、〈001〉方位が最も低ヤング率を示すとされている。従って準安定βチタン合金の集合組織制御はインプラント材料としての準安定βTi 合金の特性と直接関連している。

これまで、準安定βTi-Cr-Sn-Zr 合金の板材のヤング率を評価してきたが、本年度は、脊椎矯正用ロッドへの応用を考慮して準安定βTi-Cr-Sn-Zr 合金の棒材を作製し、集合組織と機械的性質の関連について調査することとした。

## ２．研究経過

これまで板材で低ヤング率を示した Ti-2Cr 系および Ti-3.5Cr 系合金を取り上げ、棒材の作製を試みると共にその特性を評価した。アーク溶解法にて所望の組成のインゴットを作製し、溝ロール圧延で直径約 8mm の棒材とした後、酸化膜を除去し、950℃2 時間の溶体化熱処理後焼き入れを行った。その後、旋削と研磨によって直径 5.5mm 長さ 150mm の脊椎矯正用ロッドとした。また、脊椎固定用スクリューも焼き入れ後の棒状試料から旋削により作製した。いずれも、外観は市販のもの同様の仕上がりを示した。

作製した棒材の集合組織評価を行うと共に、ヤング率、強度、超弾性特性などの機械的性質を評価した。

## ３．研究成果

いずれの合金系も引っ張り試験において、応力誘起マルテンサイト変態に由来する二段降伏現象を示した。強度レベルと、一段目および二段目の降伏間のひずみ量に合金系による大きな違いはあるが、いずれも、50GPa 以下の低ヤング率と超弾性特性を示した。これらの特性に加工法による大きな違いはなかったが、合金系にかかわらず棒材の強度レベルが板材よりも一貫して高かった。集合組織は、板材および棒材とも圧延方向に〈001〉方位の強い集積が見られ、低ヤング率に優位な方位であった。しかし、棒材の半径方向は優先方位が長手方向を中心に回転するような方位分布を示し、このことが、板材よりも棒材の強度が高くなった要因と思われる。

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 and A. Chiba : Super-Elastic Behavior of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys ; International Conference on Martensitic Transformations 2014 (ICOMAT2014), Bilbao, Spain, 6-11, July. 2014.
２．西片陽介，関矢健宏，内山剛，矢川翔平，村山洋之介 : 低弾性Ti-Cr-Sn-Zr合金による脊椎矯正用ロッドの作製と特性評価 ; 平成２６年度日本金属学会・日本鉄鋼協会　北陸信越支部共催　連合講演会　大会論文集, 2014.12.6

## 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。これら、Zr 添加量の大きく異なる二つの合金系で脊椎矯正用ロッドのための棒材を作製し特性を評価した。合金系にかかわらず、低ヤング率、超弾性特性を示した。また、圧延方向の優先方位が〈001〉方位となる集合組織を示した。

【研究部】

# 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、小林一基、岩瀬彰宏
東北大学金属材料研究所・今野豊彦

## １．はじめに

一般にアモルファス金属は、金属でありながら長周期の構造を有しておらず比較的安定にその状態を保持することが知られている。そのため熱的エネルギー付与などによって構造緩和や結晶化を起こす。また、非晶質状態を凍結して作製するため急冷速度も異なり、合金の大きさによっては内部に残された残留応力がリボン状の合金とバルクサイズのものでは大きく異なるはずである。しかし、そのような残留応力に関連した議論はあまり行われていない。我々は陽電子消滅法を主に用いて局所的な原子および電子状態として空隙（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。特に、それらの緩和過程が合金組成に大きく依存する事などがわかってきており、緩和や合金の特性に対する合金組成比の影響についての局所的な歪みや応力の観点からの知見を得ることが重要である。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局所的な自由体積の緩和の傾向とマクロな挙動であるエンタルピー緩和を比較することにより、合金特性の組成依存性について検討することを目的としている。

## ２．研究経過

これまでの研究で、過冷却領域を広い範囲で有している Zr 基のバルク非晶質合金である Zr-Cu-Al３元系の共晶組成である Zr50-Cu40Al10 を基準として Zr 組成比の多い亜共晶組成領域での緩和について検討し、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を示した。また EXAFS 測定から得られた動径構造関数から、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。さらに前年度は、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の報告を参考に、その要因として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、過共晶領域での自由体積を含めた局所構造の解析を行った結果、亜共晶組成と過共晶組成での自由体積に関連する局所構造の組成依存性は違いがあり、亜共晶組成で見られる空隙サイズや局所構造原子配置の組成依存性は過共晶組成では観察されなかった。そこで、今年度は各 Zr 組成に対する緩和挙動の違いについての評価などを行った。

試料は、傾角鋳造法によって作製された $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$(x=45～60)組成のバルク状態の試料を用いた。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。緩和挙動については *T*g-50K での緩和熱処理を行った後、示差走査熱量測定（DSC）により評価した。

## ３．研究成果

図 1、2 に Zr 組成比 50 と 60 での緩和熱処理による吸熱量の違いを示す。このように組成比の違いにより緩和による吸熱量が異なり、Zr 組成が多い方が緩和の効果が少ない事がわかる。そこで表１に各組成における緩和熱処理におけるエンタルピー変化量の測定結果を示す。この表からも共晶組成である Zr50 の合金で最も緩和のエンタルピーが大きく変化しており、Zr 組成が増加するとその変化量は小さくなりほぼ飽和しているような傾向を示す事がわかった。この傾向は、陽電子消滅寿命で観測される緩和による空隙の変化量の組成依存性と非常に良く対応している。空隙の緩和については、陽電子で観測される局所的な空隙の緩和消滅に対して密度変化で観測されるマクロな緩和量が一致していなかった。すねわち空隙の緩和については、陽電子で観測される局所的な空隙の緩和消滅に対して密

度変化で観測されるマクロな緩和は傾向については一致していたが、密度変化には空隙の変化が見られなくなった Zr 過剰組成領域でも一定量の体積変化が観測されていた。今回の DSC 測定結果でも、Zr 過剰組成でのエンタルピー緩和の変化がほぼ見られなくなっておいた。これらのことから、自由体積となる空隙以外に Zr 組成に依存した密度に著しく寄与する領域が存在することをより強く示すものと考えられる。すなわち、自由体積周囲では短範囲規則構造を有する微小クラスターが存在し、それ以外の領域では規則配置を持たない液体的な領域になっており、それぞれの領域で緩和が生じるがエンタルピー緩和に関しては、主に規則構造を有する領域の変化に対応しているのではないかと考えられる。

## 4．ま と め

本年度はバルク非晶質合金の内部構造に対して、局所構造のドメインの違いを自由体積に関連する領域とそれ以外領域とに分類される変化を有していることを、熱量変化の組成依存性などから検討した。その結果、エンタルピー変化に寄与する内部構造を有する領域での緩和は、主に自由体積に関連した領域において起こることが示唆された。

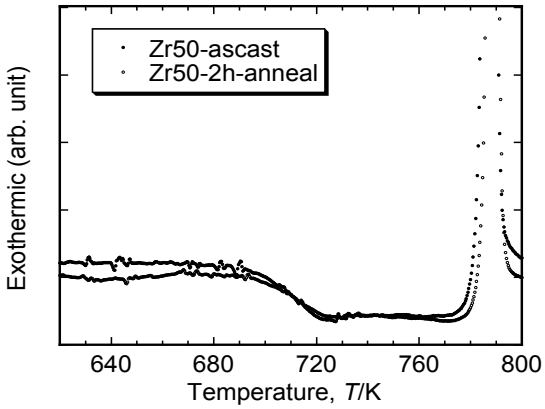



図 1 Zr50%非晶質合金の DSC スペクトル

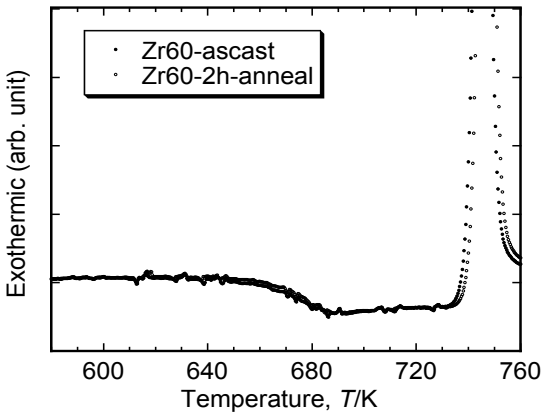



図 2 Zr60%非晶質合金の DSC スペクトル

表 1 各組成非晶質合金の DSC 測定により得られた物性値

| | Tg(K) | Tx(K) | ΔTg(K) | H(J/g) | ΔH(J/g) |
|---|---|---|---|---|---|
| Zr50Cu40Al10 ascast | 693 | 787 | 94 | 38.341 | |
| Zr50Cu40Al10 anneal | 694 | 789 | 95 | 26.487 | -11.854 |
| Zr60Cu30Al10 ascast | 657 | 745 | 88 | 19.477 | |
| Zr60Cu30Al10 anneal | 657 | 746 | 89 | 17.623 | -1.854 |
| Zr65Cu25Al10 ascast | 645 | 736 | 91 | 5.921 | |
| Zr65Cu25Al10 anneal | 649 | 737 | 88 | 4.252 | -1.669 |

# 研 究 課 題 名
# ラスマルテンサイトに含まれる小角粒界の性格
# Grain boundary nature of low angle boundaries in lath martensite

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・戦略的研究推進センター・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（以降ラスM）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。これらの機械的性質のうち強度は過飽和に固溶している固溶炭素や高密度の転位が要因とされているが、靭性は微細かつ複雑な内部組織に起因すると言われている。そのため機械的性質を完全に制御するためには、ラスM内の組織を理解し、それらを制御する必要がある。

ラスM内部の中で内部に大角粒界を含まない最も大きい組織単位はブロックと呼ばれる板状の組織であり、この組織が靭性などに影響を与えている。極低および低炭素鋼ラスMには板状のブロックが存在し、その内部にサブブロックという小角粒界で構成された組織が含まれている。一般的にブロックは固溶炭素量の増加により急激に微細化する。この際サブブロックはあまり微細化されず、サブブロックはブロックとほぼ同じサイズとなり互いに区別がつかなくなる。この様にブロックとサブブロックとの関係は炭素量に依存している。また、ブロック形成時にサブブロックを伴う事が指摘されており、ブロック形成を考える為にはその形態を理解する必要がある。そのためにはこれらの形態を形作る境界について解析する必要があるが、その定量的な評価は少なく、特に界面の定量評価はほとんど行われていない。

申請者らは今までの共同研究によりラスMの結晶学的解析及び三次元形態解析を行っており、組織に含まれる界面の知見はある。しかし、個々のデータを持っているだけで統計的な解析を行っていなかった。平成 26 年度の共同研究では低炭素ラスMの完全な三次元データを構築し、極低炭素から高炭素鋼までのラスMに内包される小角粒界の解析を行った。

## ２．研究経過

使用した試料は Fe–0.18C–2.04Mn(mass%)合金を使用した。この合金に対して 1473K, 600s 保持後に水冷により焼入れ処理を施した後、ソルトバスで 973K, 3.6ks の焼もどし処理を施した。さらにソルトバスで 1103K, 120s のオーステナイト化後に水中に焼き入れて全面ラスM試料とした。この試料に対し、FIB 加工によるシリアルセクション法と SEM/EBSP 法を併用し三次元的かつ結晶学的な組織解析を行った。解析には以前共同研究により開発された結晶方位定量評価プログラムを利用した。また、以前に測定した Fe–0.0049C–3.14Mn，Fe–0.49C–2.04Mn，Fe–0.78C 合金に対しても精度を上げた解析を行い本研究に使用した。

## ３．研究成果

図 1(a)は Fe–0.18C–2.04Mn 合金のブロックを示している。ブロック内の色はそれぞれサブブロックの関係にある 2 種類のバリアントを示している。この試料に含まれるブロックは以前報告した Fe–0.0049C–3.14Mn 合金ラスMに含まれるブロックと比べ凹凸が多く、ブロック内の微細ブロックの存在が確認される。このブロックに含まれるサブブロック境界の局所的な平均曲率（H）とガウス曲率（K）の分布を示した図（H-K プロット）を図 1(b)に示す。この図は局所的な凹凸を示すものであり、原点に近いほど板状成分を持ち、原点から離れるにしたがって凹凸がきつくなる事を示している。つまりこのサブブロック境界は凹凸に富むことが分かる。この傾向は Fe–0.0049C–3.14Mn 合金ラスMと同様であり、高炭素鋼ラスMであっても変わらない。一方、他の大角ブロック境界で H-K プロットによる解析を行った結果、Fe–0.0049C–3.14Mn 合金では板状の成分をもつブロック境界で構成されていたのに対し、他の試料の全てのブロック境界で図 1(b)のような凹凸を持つ界面が多く存在している事が分かった。この傾向および頻度は 0.18mass%C 以上の炭素量を含むラスMでほぼ同一であり、ブロックの形態は、低炭素から高炭素鋼まで炭素量に依存せず一様に凹凸成分を多く含む形態を持つことが明らかになった。

図 2 は Fe–C–Mn 合金ラスMの三次元像から求めたバリアント隣接頻度である。この中で V1-V4（サブブロック境界の組み合わせ）と V1-V8 の組み合わせがラスマルテンサイトに含まれる最も結晶方位差のにくいバリアントの組み合わせである。図を見ると炭素量の増加により小角の方位差を持つ境界が減少していくことが分かる。Fe–0.18C–2.04Mn の低炭素鋼ラスMではサブブロック境界の組み合わせが多く、ブロック内にサブブロックが存在していることを示しているが、図 1 では低炭素鋼ラスMではブロックは板状か

ら離れていることを示している。極低炭素ラスMではブロックが厚み方向に成長していると言う観察結果を踏まえると、V1-V4 の組み合わせによりブロックが板状になるのではなく、厚み方向にサブブロックを含むブロックが障害無く成長する事が出来る場合に板状になると考えることが出来る。これはまだ仮定であり、厚み方向への成長で板状成分が増える理由は検討中である。考察のためには他の高合金極低炭素鋼ラスなどの板状ブロックを持つラスMを観察する必要がある。

## ４．まとめ

本研究からラスMに含まれる小角のブロック境界の形態は炭素量に依存しないが、大角粒界は炭素の添加により凹凸の成分が増加する事が明らかになった。また、ブロックの形態は、0.2mass%以上の炭素を含む場合、隣接バリアントの頻度が変わっても形態は大きく変わらない事が明らかになった。

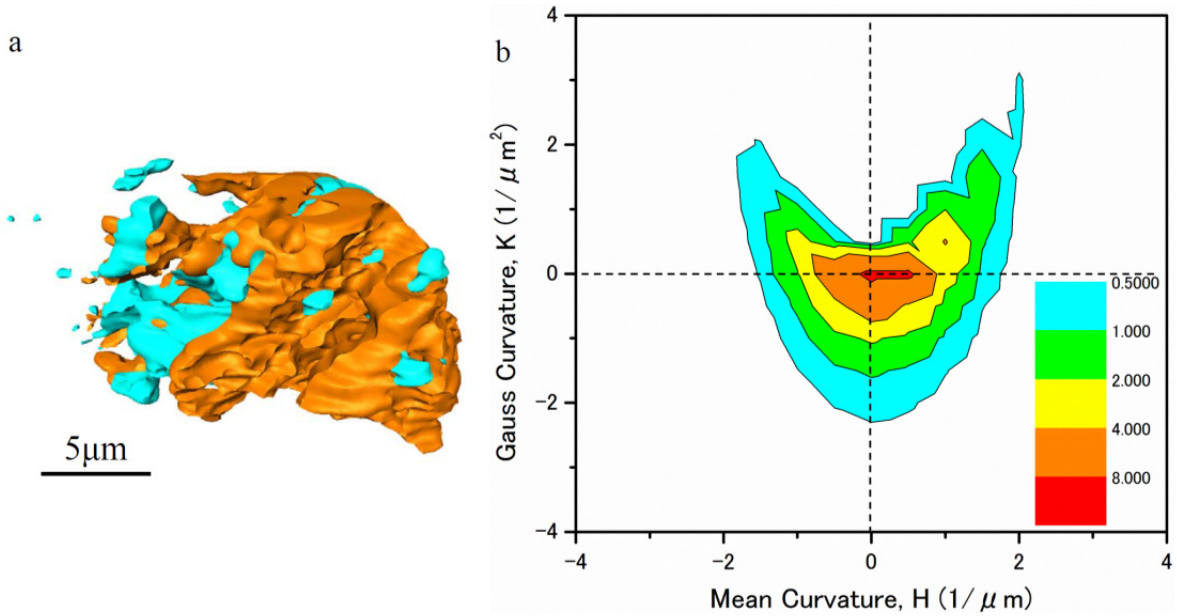



図 1　Fe–0.18C–2.04Mn 合金ラスMの(a)ブロックおよび(b)サブブロック境界の H-K プロット．(a)の色はそれぞれバリアントの種類を示している．

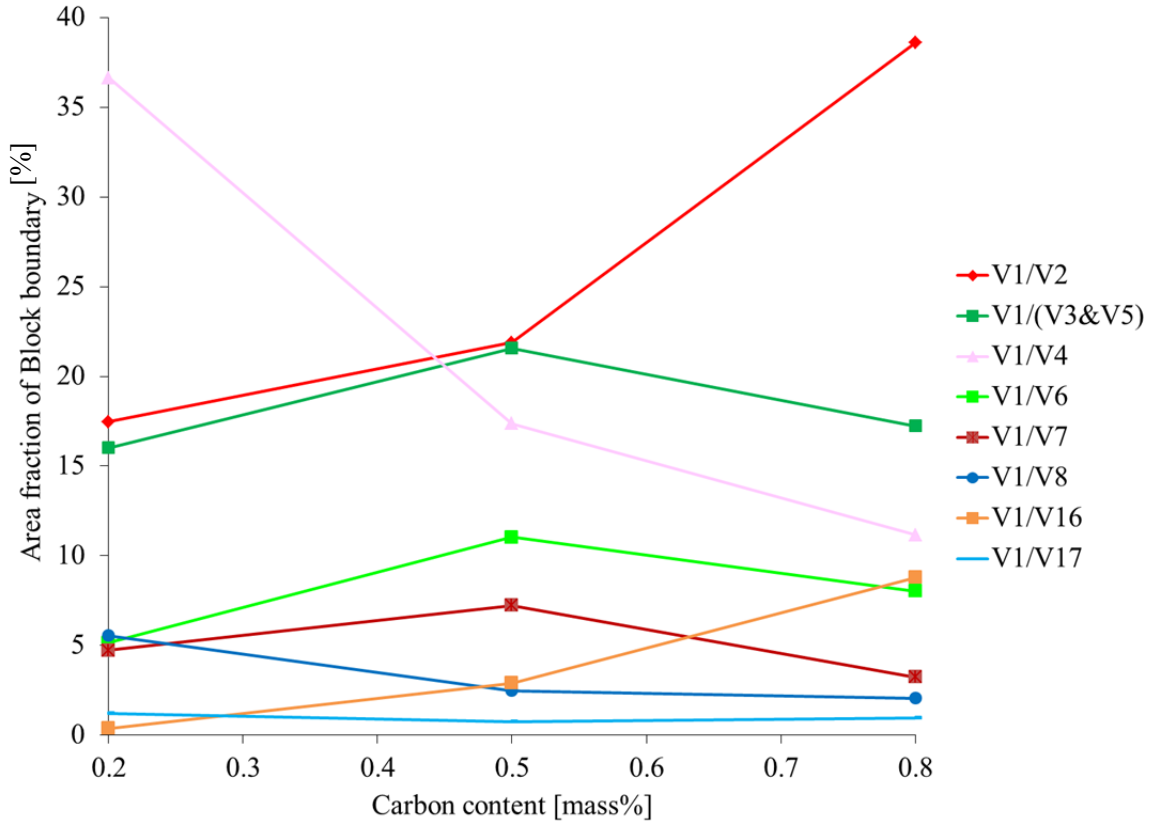



図 2　Fe–0.18C–2.04Mn，および Fe–0.49C–2.04Mn，Fe–0.78C 合金ラスMにおける隣接バリアント頻度．

研究課題名
# Zr-Nb 合金の水素吸収と水素脆化

研究代表者名
近畿大学・理工学部・渥美寿雄

研究分担者名
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

原子力発電を行う主要国では、経済性向上のため、核燃料の高燃焼度化が進められているが、燃料被覆管である Zr 合金は、冷却水との反応で水素を発生し、これを吸収することで水素脆化を引き起こす可能性がある。本研究は、改良型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。使用が検討されている Zr-Nb 合金の Nb 含有率は通常、2.5%以下の低い割合で、水素吸収・水素脆化に及ぼす Nb の働きなど、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、実用で想定されるより高い Nb 含有率で Zr-Nb 合金を作製し、水素吸収特性を評価した。

## ２．研究経過

0~30 wt%の Nb 含有率となるよう秤量した Zr, Nb 原材料を Ar プラズマアーク溶解炉で溶解し､その後、真空中で 773 K、10 時間の均質化処理を施したものを試料とした。この試料を 1)大気中で 1 日間保存、2)大気中で 1 週間保存、3)大気圧酸素プラズマで処理、の 3 条件で表面に酸化膜を形成させた。水素吸収実験は定容法により行い、その際の圧力変化を静電容量圧力トランスデューサ（Baratron 722A）により測定した。実験前後の表面化学状態、結晶構造は、それぞれ XPS、XRD で分析した。

## ３．研究成果

Nb 含有率を変化させた Zr-Nb 合金試料に対する水素吸収量を Fig. 1 に示す。Nb 含有率が 10 wt%以下では、水素吸収量は直線的に減少し、その後は一定ないし若干増加する傾向が認められる。低い Nb 含有率において Nb は Zr 中に分散して偏析するが、この Nb は水素化物を形成せず、母体である Zr に優先的に結合するものと考えられる。これに対して、含有率が 10 wt%を超えた場合には、Nb にも水素が結合することを示唆している。次に、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（表面層の透過や捕獲・再捕獲効果を含む）見かけの水素拡散係数を評価した（Fig. 2)。Nb の含有率が増加すると合金内部での水素の拡散は速くなる傾向にあることがわかる。一方、表面に酸化膜が存在すると、水素吸収が開始される時間が今回の実験条件で最大 5 時間程度遅延するが、見かけの水素拡散係数も 1/3 程度に減少する（プラズマ処理試料の場合（酸化膜厚 200～300 nm））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、酸化膜は水素拡散障壁として働くだけでなく、水素化開始後も水素の易動度を下げる働きを持つことが確かめられた。

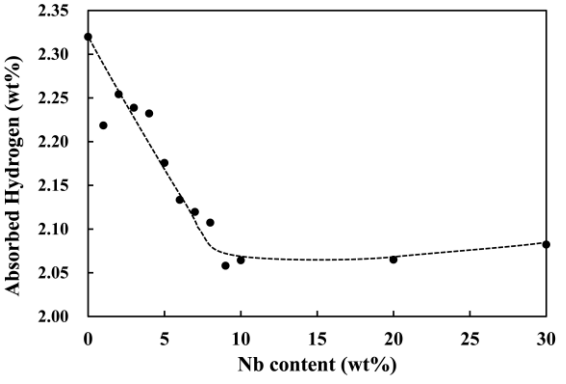



Fig. 1　Nb 含有率に伴う Zr-Nb 二元合金の水素吸収量
（真空熱処理温度：773 K、真空保持時間：10 時間、
水素化温度：573 K、初期水素圧：0.2 MPa）

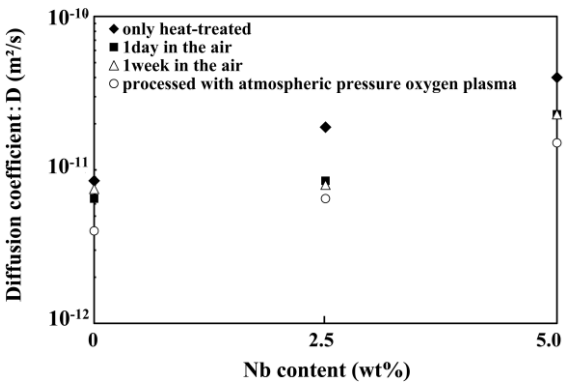



Fig. 2　酸化膜形成前後の見かけの水素拡散係数変化
（真空熱処理温度：773 K、真空保持時間：10 時間、
水素化温度：573 K、初期水素圧：0.2 MPa）

# 研究課題名
# 鋼の温間・熱間巨大ひずみ加工に伴う微細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・柴田暁伸

## １．はじめに

動的フェライト変態は，オーステナイトの変形中にフェライト変態が生じる現象である．この現象を通じて粒径 1 μm 以下の超微細粒フェライト組織を得ることが可能であるため，動的フェライト変態に関して近年数多くの研究がなされている．これまで我々は，オーステナイト温度域を低温まで拡大させたモデル合金である 6Ni-0.1C 鋼(平衡変態温度 ： $Ae_3$＝728 ℃）を用いて，動的フェライト変態の発現条件や組織形成過程を調べてきた [1-3]. 本研究では、普通鋼と同様に変態温度が比較的高い 2Mn-0.1C 鋼（$Ae_3$＝806℃）を用い，高温度域で生じる動的フェライト変態挙動の詳細を調べることを目的として実験を行った．

## ２．実験方法

試料には 2Mn-0.1C (mass%) 鋼を用いた. Thermocalc により計算した $Ae_3$ 温度は 806 ℃であった．真空中で 1150 ℃,12 hr の均一化熱処理を行った後，氷食塩水焼入れによりマルテンサイト単相組織を得た．そこから切り出した 8mmφ×12mm の円柱状試験片をアルゴン雰囲気中で 1000 ℃, 300 s のオーステナイト化処理後，種々の加工温度 (700 ℃ ~ 1000 ℃) まで 30 K $s^{-1}$ で冷却し，加工温度で 10 s 保持した後，ひずみ速度 $10^{-1}$ $s^{-1}$ および $10^{-2}$ $s^{-1}$ で 60 %の単軸圧縮加工を施した．圧縮試験後，試験片を直ちに室温まで水冷した．圧縮試験後の試料の組織は光学顕微鏡および SEM により観察した．

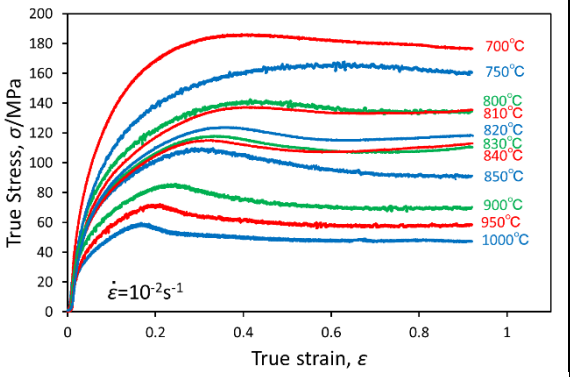



Fig.1 True stress - true strain curves of the 2Mn-0.1C steel deformed at various temperatures at a strain rate of $10^{-2}$ $s^{-1}$.

## ３．研究成果

**Figure** 1 に, 700 ℃ ~ 1000 ℃の種々の温度でひずみ速度 $10^{-2}$ $s^{-1}$ にて圧縮試験を行い得られた真応力ー真ひずみ曲線を示す. 1000 ℃における応力ーひずみ曲線は、初期の加工硬化の後に軟化する典型的な動的再結晶型の曲線となっている．加工温度の低下に伴って，軟化が生じ始めるひずみ量が大きくなっていくが，700 ℃では 750 ℃よりも小さなひずみ量で軟化が起こっている．これはオーステナイトよりも変形応力の低いフェライト相の生成によるものと考えられ，動的フェライト変態が生じていることを示唆している. Figure 2 は、810 ℃での 60%加工後に水冷した試験片の SEM 像である．加工温度が $Ae_3$ 温度 (806℃) よりも高温であるにもかかわらず，少量ではあるがフェライト相が生成している (Figure 2 中の F). 以前の 6Ni-0.1C 鋼を用いた研究では，加工条件によっては $Ae_3$ 温度以上でも動的フェライト変態が発現し得ることが見出されており [1], 変態温度が比較的高い 2Mn-0.1C 鋼においても動的フェライト変態が $Ae_3$ 温度以上で発現する可能性が示唆された．

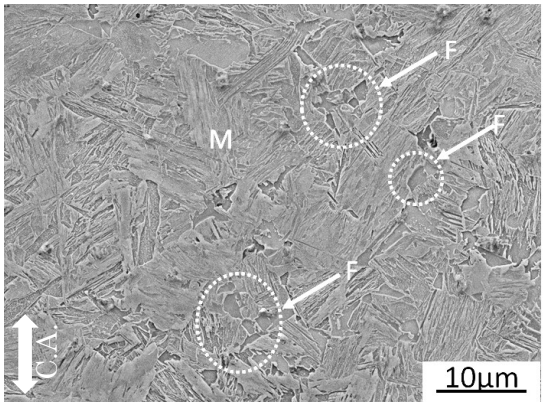



Fig.2 A SEM image of the specimen deformed to a strain of 0.92 (60% compression) at 810 ℃ and a strain rate of $10^{-2}$ $s^{-1}$. F and M indicate ferrite and martensite, respectively.

参考文献

[1] N. Park, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji : Acta Mater., 61 (2013) 163-173.
[2] N. Park, S. Khamsuk, A. Shibata, N. Tsuji : Scripta Mater., 68 (2013) 538-541.

# 研　究　課　題　名
# 磁歪式トルクセンサデバイス用 FeCo 合金リング材の応力下における磁歪と漏れ磁束の挙動調査

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・大学院理工学研究科・山本 貴久，木村 奈津子，イジュラル ハシフ

## 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合金シャフトと一体化した部材と磁束センサからなり、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束センサで検出することにより機能が達成される。我々はこれまで、この磁歪式トルクセンサを利用した新しいデバイスとして、移動体向けの操舵・転舵系システム、“ステア・バイ・ワイヤ”システムの構築を目指した各種研究を進め、試作機を作るに至っている。また、昨年までに、デバイス小型化の検証を行い、磁気トルクを発生する FeCo 磁歪リング材の寸法を Φ12ｍｍから Φ6ｍｍまで低減しても漏れ磁束（出力信号）はデバイスの要求スペックを満たすことを確認した。小型化はトルク（ねじり応力）の伝達において、試料内の負荷応力の均一化という正の作用が生じるものの、これを加味しても、発生可能な漏れ磁束は有限であって、デバイスの小型化はこの漏れ磁束をどのようにして効率的に引き出すかが重要である。そのため、リングをシャフトにはめ込んだ際のたが応力により、リング周方向に磁束を整列させた状態とし、ビラリー効果で漏れ磁束を発生させる手法を用いるが、リングの薄肉化はリングが受けるたが応力の増大を引き起こし、ビラリー効果が抑制される可能性が生じる。よって本申請では、応力負荷下でのリング材の磁歪挙動の調査を行った。

## ２．研究経過

FeCo 系磁歪合金である Permendur（東北特殊鋼、K-MP11）をワイヤーカットで 12mm 角に切り出し、これを真空中 850℃で 3h 熱処理した。熱処理条件は予め DSC と XRD、ならびに磁化測定より決定した条件で、磁歪や軟磁気特性の両方が良好な値を示す。得られた試料は XRD で相同定、VSM で飽和磁化と保磁力をそれぞれ測定した。磁歪は特注の非磁性応力付与治具を用いて試料に圧縮応力をかけながら測定した。このとき歪ゲージは抗磁性の無誘導ゲージを用い、試料を取り付けた治具ごと VSM の電磁石磁極間に設置し、磁界を低速スイープさせながら動ひずみアンプでデータ取得した。応力の付与は治具の熱膨張を利用している。なお、試料に印加される応力は、FeCo 合金のヤング率を 200GPa と仮定し、歪量から算出した。

## ３．研究成果

図 1 は Permendur 角材における圧縮応力下の磁歪ー印加磁界曲線を示す。ここから、無応力下での飽和磁歪量は、過去の文献値における多結晶合金の値と同程度であること、ならびに圧縮応力の付与により、測定上観測される磁歪量が増大することがみて取れる。また、その飽和磁歪量は圧縮応力と正の相関を示しており、ここでは詳細を示さないが、70MPa 程度で飽和を呈する。磁歪の増大現象は、磁歪測定方向に圧縮応力を付与することによる磁気モーメントの再配列の結果として生じるもので、FeCoV 合金が正の磁歪を有することを考えれば、圧縮応力によって磁気弾性エネルギーを介して磁気モーメントを圧縮軸と垂直方向に整列させた結果と言える。同時に、ねじり応力（トルク）を利用した漏れ磁束の発生にあたり、リング締結のためのたが応力はリング材の性能を充分に引き出すためには、70MPa が一つの指標となることが分かった。

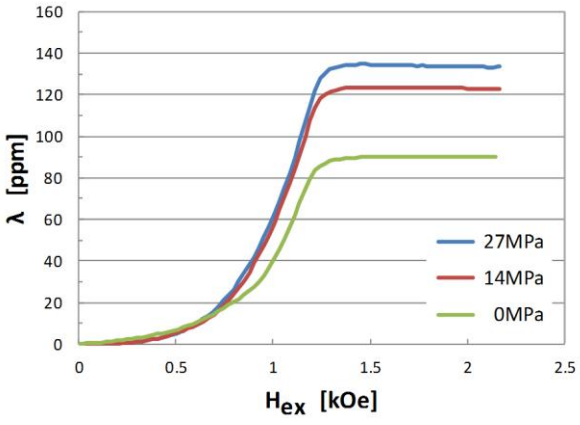



図 1 FeCoV 合金における磁歪挙動の応力感受性.

## ４．ま と め

本研究では、逆磁歪式トルクセンサのデバイス化に向けた各種検討の一つとして、応力下における磁歪リング材の磁歪挙動を調査した。一例として示す FeCoV 合金の場合、漏れ磁束検知センサの対角方向への圧縮応力付与で検出感度を増大できることが確認できた。同時に、磁歪リング材のシャフト材への締結応力（たが応力）で、目的を達成できること、70MPa 級の応力までは設計自由度があることを理解した。

【研究部】

# 研　究　課　題　名

## 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
横浜国立大学・大学院工学研究院・竹田真帆人

研究分担者名
横浜国立大学・大学院工学府・李東海、金俊燮
東大物性研究所・極限コヒーレント光科学研究センター・谷口敏之
東北大学・金属材料研究所・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、次世代磁気記録の基本材料として興味を持たれている。その製法や物性は重要な研究課題になっており、関連分野の研究において多くの研究が継続されている。現在、 ナノ磁性体の製造法として種々の手法が利用されているが、時効析出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 連続的に組織発展させることができる。熱処理や組成条件を変えることによって粒子サイズや分布の違う組織を広範囲に実現することもできる。このため組織と 物性の対応関係を調べる目的には好適な研究材料である。本研究では種々の電子顕微鏡学的手法と物性測定を組み合わせて、組織-物性の関係を詳細に調査することを研究目的とした。

２．研究経過

これまでに Cu-Ni-Fe 合金における磁性粒子形成について組織と磁気特性の面から実験を行い、焼鈍温度等の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。この合金について、更に熱磁気天秤法測定により系統的にキュリー点の推移を調べているところである。また Cu-Ni-Co 合金についても実験を実施し、Co 成分比率で析出粒子形状や分布が大きく変化することを実験的に明らかにしている。

３．研究成果

本研究で用いる合金系は Cu-Ni-Fe 合金及び Cu-Ni-Co 合金で､それぞれの合金で強磁性元素である溶質元素の比率を変えた複数の試料について実験を行った。通常の析出現象では、溶質元素比率を変化させても析出量は増えるが形状や配列に大きな変化が見られない。しかし磁性元素を含むこれら 2 種の合金では析出粒子の形状や配列に大きな変化が見られた。本研究では単結晶性試料作製により表面結晶方位を適正に設定した試料を得る方法が確立され、光電子顕微鏡（PEEM）観察を適用できることになった。実際に Cu-25at%Ni-5at%Fe 試料に、この手法を応用して析出粒子の磁区観察を行ったところ、析出初期段階の 60nm 程度の粒径では粒子は＜100＞方向に一次元配列し、個々に単磁区構造を持つこと、また磁化方向は配列方向に垂直な＜010＞あるいは＜001＞で、隣接する粒子間では反平行になっていることが明らかになった。析出段階が更に進行して析出粒子サイズが 100nm 程度まで増大すると粒子内部に磁壁が入り、個々の粒子は 180°あるいは 90°磁壁を持つ多磁区構造となった。パーマロイを仮定した LLG 計算を行ったが、粒子サイズが小さい場合は単磁区構造、更に大きくなった場合はボルテックスが安定になった。LLG 計算においても磁化分布は粒子サイズや粒子間隔に敏感との結果が得られた。析出粒子の組織観察、磁化方向の直接観察に平行して、SQUID-MPMS により、M-H 測定、DC と AC モードの M-T 測定を行った。M-H 測定によれば、高温焼き入れから短時間焼鈍した試料で保磁力が最大になり、焼鈍時間を伸ばすと、析出粒子自体は成長するが保磁力が低下すると言う測定結果が得られた。AC モードによる M-T 測定では、短時間焼鈍のm″変化にダブルピークが観察され、複数相の出現を示唆する結果が得られた。m′－m″による Cole-Cole 図を描くと、焼鈍時間によって曲線形状の大きな変化が見られた。その詳細究明が今後の課題である。上記の観察・測定に加えて、本研究では簡易熱磁気天秤装置を試作して上記の研究試料のキュリー点測定を試みた。この手法は従来の強磁性体元素 Fe、Co、Ni のキュリー温度を良く再現し、かつ析出量としては Cu-Ni-Fe についても Cu-Ni-Co についても極めて微量のナノ析出粒子のキュリー温度変化を感度良く検出することが可能であった。Cu-Ni-Co では、Ni-Co 平衡状態図の合金組成から読み取ったキュリー温度より Cu-Ni-Co 合金の方が高いキュリー温度を示した。以上の測定の他、PPMS による磁気抵抗測定を始めたが紙面の関係で詳細は割愛する。

４．ま と め

本研究では、上記の課題に対して組織と物性の関連性を系統的に調べ、それらの相互関係を解明することを試みた。PEEM 観察による磁化の直接観察では、この合金系において世界最高水準の解像度を持つ像を得た。研究試料は組成や組織を容易に変えられるので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に極めて有用である。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。これによりナノ磁性体の組織と磁気特性の詳細関係を解明したい。

# 研　究　課　題　名

## 準安定 β 型チタン合金の機械的性質に対するひずみ速度の影響

## Influence of strain rates on the mechanical properties of metastable β-type titanium alloy

研究代表者名
香川大学･工学部･田中康弘

１．はじめに

準安定 β 型チタン合金では α"マルテンサイトや ω 相の生成要因が機械的性質と関連する。我々は $10^{-3}$～$10^{3}$ /s の幅広いひずみ速度範囲で室温引張試験を行うことができる。一般に高ひずみ速度での塑性加工は、熱活性化過程と対比して強度向上･延性低下が説明される。しかし、α"マルテンサイトや ω 相の生成、変形双晶の発生など、様々な要因が複雑に影響する β 型チタン合金に対して、機械的性質に対するひずみ速度の影響は十分には理解されていない。そこで本研究では Ti-Nb 合金に対して、低速及び高速引張試験を行い、歪み速度の影響を検討することを目的とした。

２．研究経過

浮揚溶解炉を用いて Ti-22 mol%Nb 合金を作製した。小型高真空炉を用いて 1150 °C で 86.4 ks 均質化処理を行い炉冷した。室温で圧下率 85 %の圧延後、Ar 雰囲気下 800 °C で 0.6 ks または 3.6 ks の再結晶熱処理を行い、氷水中に落下急冷した。検力ブロック式高速材料試験機(TS-2000, 鷺宮製作所)を用いて、歪み速度 $10^{-3}$～$10^{3}$ /s で引張試験を行った。破断試験片の均一伸び部から X 線回折、SEM-EBSD 観察用試験片を切り出し、構造および組織解析を行った。

３．研究成果

0.6, 3.6 ks の再結晶熱処理後、平均粒径 16, 25 μm の bcc 組織となった。3.6 ks 熱処理材の公称応力－公称塑性歪み曲線を Fig. 1 に示す。歪み速度の増加に伴い降伏強さと引張強さは増加し、延性は低下した。高ひずみ速度での塑性変形は、見方を変えると歪み速度一定で低温の場合の熱活性化頻度の低下と対応して考えることができ、低温での高強度、低延性と同様の傾向を示す。さらに高ひずみ速度で局部伸びの著しい減少が見られた。Fig. 2 に示す X 線回折では、加工誘起 α"マルテンサイトの生成が確認された。Fig. 3 に EBSD より得られた Band Contrast 像を示す。マルテンサイト変態に伴う変態双晶が一面に生成しているが、そのサイズは大きく異なり、低速でより微細な組織となっている。

４．ま と め

高ひずみ速度で局部伸びの低下と変態双晶組織の粗大化が観察された。TEM 観察を今後実施する。

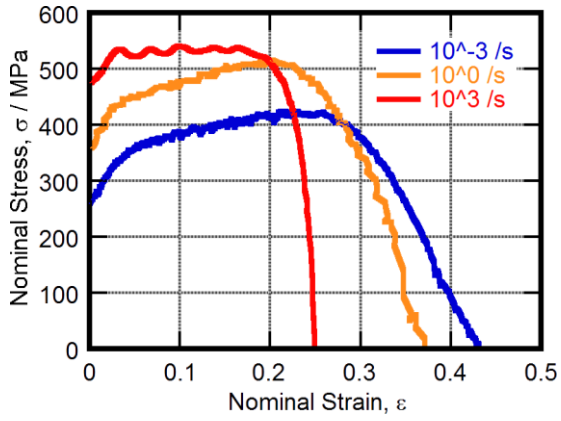



Fig. 1 Nominal-stress-nominal plastic strain curves.

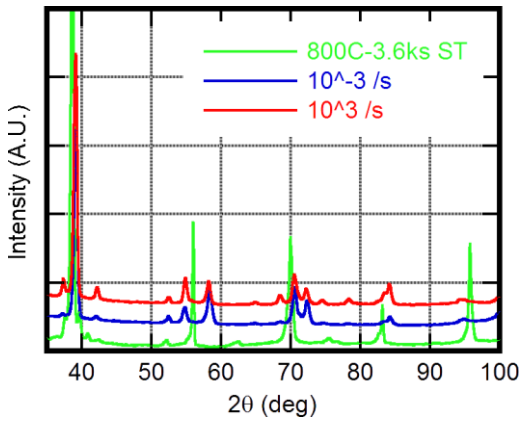



Fig. 2 X-ray profiles from ST and tensile specimens.

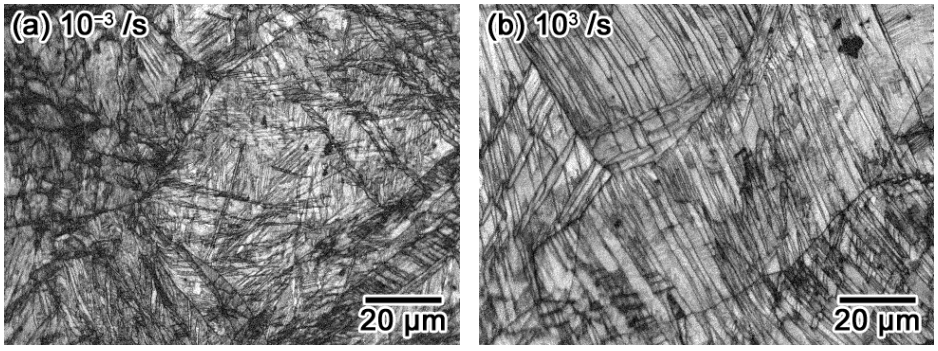



Fig. 3 EBSD band contrast images of tensile samples at (a) low and (b) high strain rates.

# 研　究　課　題　名
# 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

## １．はじめに

水素は最も軽い元素であり、その軽元素性ゆえに固体の内部では核である陽子が波動関数として広がっていると考えられている。これは核を点電荷とみなすボルン・オッペンハイマー近似が適用できないことを暗に示しているが、実際に核が波動関数になることの電子状態への影響を定量的に調べた例はほとんどない。特に実験的に直接電子状態の形で影響を抽出した例はなかった。本研究では $Mg_2FeH_6$ という $Mg^{2+}$ のカチオンと $FeH_6^{4-}$ の錯イオンからなる金属水素化物の一種に着目し[1]、その電子状態を観察することで水素の核の波動関数が固体の電子状態に与える影響を調べることを目的とする。結晶構造を図 1 に図示した。水素は自身が持つ唯一の電子を他の原子との結合に使ってしまい、水素に直接帰属される電子は固体内に存在しない。そのためフェルミ面近傍ならびに内殻においても光電子分光のような手法では水素の影響を調べることは原理的にできない。そのため水素の結合相手である金属の電子状態を元素選択的に調べることで、水素の影響を効率的に抽出することとした。特に、$Mg_2FeH_6$ は $FeH_6^{4-}$ という錯イオンが電子状態の観点から比較的孤立しており、結晶学的なアプローチとクラスター的なアプローチの両方が可能である。また 6 個という多数のヒドリドが Fe の周囲に対称的に配位し伝統的な結晶場のアプローチも可能であり電子状態の研究の舞台としては有利な点が多い。元素選択的な電子状態観察の手法として、本研究では Fe2p の内殻励起にともなう軟 X 線吸収分光法（XAS: X-ray absorption spectroscopy）と軟 X 線発光分光（XES: X-ray emission spectroscopy）を用いた。$Mg_2FeH_6$ はフェルミ面にギャップを持つため、後者の場合は共鳴 X 線非弾性散乱（RIXS: Resonant inelastic X-ray scattering）もしくは軟 X 線ラマン散乱として dd 励起や振動励起などの観察も可能となる。本研究では $Mg_2FeH_6$ とその重水素化物である $Mg_2FeD_6$ の実験結果を比較することで核の波動関数の影響を見出すことを期待した。

## ２．研究経過

$Mg_2FeH_6$ および $Mg_2FeD_6$ の良質な粉末試料を東北大学金属材料研究所の折茂研究室が作製した。大気中の酸素や水との反応を完全に排除した環境でミリングおよびアニーリングを行うことで酸化物等の不純物を除くことに成功した。実験は SPring-8 の BL07LSU（東京大学アウトステーション）の超高分解能発光分光装置で行った[2]。試料のペレット作製および真空槽への搬送もグローブボックスを用いるなどして試料の酸化を注意深く回避した。試料温度は 80 K から室温まで 4 点変えて測定した。$Mg_2FeH_6$ の XAS および XES はクラスターモデルによる半経験的な計算でフィッティングを行い、両方のスペクトル形状をよく再現するパラメータを得ることができた。しかし各ピーク等の帰属までは終了していない。以下に代表的な研究成果を示す。

## ３．研究成果

図 2 に $Mg_2FeH_6$ で得られた(a) XAS スペクトルと 707.2 eV の入射光で励起した際の(b) XES スペクトルを示す。この発光スペクトルは XAS スペクトルのなかで、”shoulder 1”と示された状態に共鳴励起した際の発光と考えられる。発光スペクトルでは 707.2 eV の部分に弾性散乱の鋭いピーク、704.6 eV 付近に dd 励起に相当する電子ラマン散乱のピークが見られる。2 つのピークの間の幅広いピークは電荷移動などをともなった電子状態とみられるが、詳細はまだ明らかになっていない。$FeH_6^{4-}$ という錯イオンの電子状態をもっともよく反映するのは電子ラマン散乱のスペクトルである。本研究の趣旨である水素の核の波動関数の影響を調べるために $Mg_2FeH_6$ と $Mg_2FeD_6$ で電子ラマン散乱のスペクトルを比較してみた。その結果、同じ 80 K のスペクトルでは D 体の方が 100 meV 以上ラマンシフトが大きいことが分かった。H と D の核のゼロ

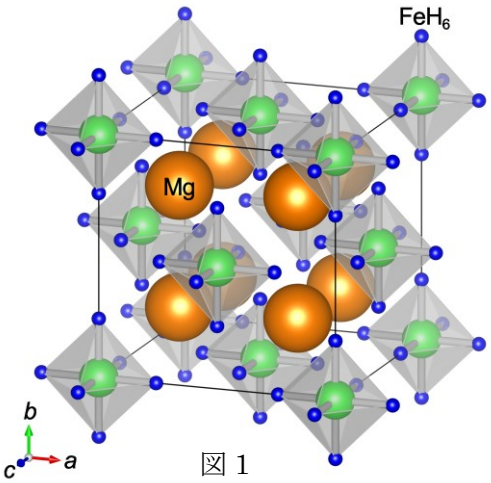


図 1

点振動を考慮した簡単なモデルでD体の方が見かけ上ラマンシフトが大きくなることを定性的に説明できるが、100 meVというのは明らかに大きすぎる。自然な解釈としてはHよりもDの方がゼロ点振動の振幅が小さいことに起因する格子定数の違いが挙げられる。いわゆるケミカル・プレッシャーと呼ばれる効果である。実際、X線回折（XRD: X-ray diffraction）によりD体の方が0.2%ほど格子定数が小さいことが分かった。錯イオンでも同様にFe-Dの結合長がFe-Hのそれよりも小さいとすると、D体の方がFe電子の感じる結晶場が強くなり、ddギャップが大きくなる。熱膨張係数を考慮すると、室温のD体と80 KのH体でちょうど格子定数が同程度になる。それらの温度におけるスペクトルを比較しても依然としてD体の方が30 meV程度電子ラマンシフトが大きいことが分かった。これはゼロ点振動の差や非断熱効果を反映したものかもしれないが、この温度領域の熱膨張係数が不明なこと、格子定数が本当に一致しているかを直接確認していないことから不確定要素が大きい。現在のところ電子ラマンシフトの実験結果はモデル計算とは矛盾しないものの、定量的な議論をするには格子定数と温度に関する補足データが不足している。今後の課題と言える。

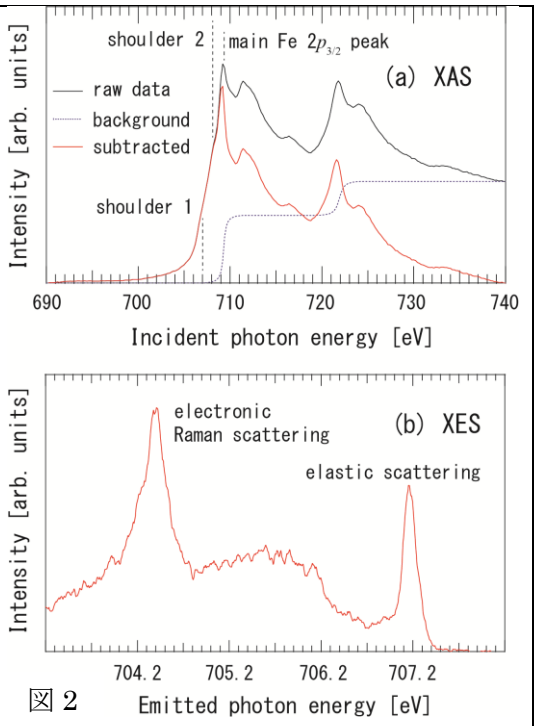


図2

一方、弾性散乱近傍に興味深い微細構造を観察することができた。図3に709.2 eVの入射光のもとで得られた発光スペクトルのうち、弾性散乱近傍の様子を示す。上がH体、下がD体のスペクトルである。ガウス関数を用いたフィッティングにより、H体ではラマンシフトとして226 meV、485 meV、D体では162 meVと382 meVが観察された。$Mg_2FeH_6$ではラマン分光、赤外分光、中性子散乱で過去に振動スペクトルが詳しく調べられており[3]、H体で見られた226 meVのラマンシフトはラマン分光および中性子散乱で示された1873 $cm^{-1}$（232.2 meV）のFe-H対称伸縮モードに極めて近い。また、D体で見られたラマンシフトの値162 meVとの比は226 / 162 = 1.39(5)となり、$\sqrt{2}$に極めて近い。これはHとDの核の質量比がちょうど2倍であることで自然に説明できる。よって我々はこのスペクトル構造が振動ラマンであること、H体、D体それぞれで振動の第2励起状態まで観察できているものと帰属した。一般にFe2pの内殻寿命は500アト秒程度とされ、その寿命の短さから内殻励起分光では振動励起は見えないと考えられてきた。実際、古典的な描像でHやDの振動周期を考えると500アト秒というのは1周期の10分の1程度の時間であり、励起された電子が核の振動と十分に結合するには短すぎる。今回の結果はそのような古典的な描像はRIXSのような内殻電子分光に直接適用できないことを示唆している。また、第2励起状態まで観察されたことにより、この系では電子とフォノンの結合が極めて強いことが理論から示唆される。いずれにしても水素が非常に軽く、非常に堅いフォノン・モードを持つことが今回の観察に繋がった。金属水素化物の電子状態やそのフォノンとの結合様態を調べるうえで軟X線ラマン散乱が有効であることが示された。

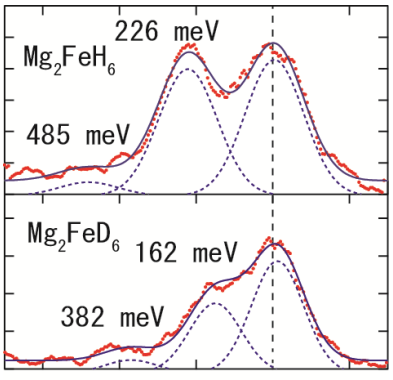


図3

## 4．まとめ

$Mg_2FeH_6$および$Mg_2FeD_6$について、XASおよびRIXSの観察を行った結果、電子ラマンシフトおよび振動ラマンシフトを観察することができた。電子ラマンシフトにおいてはD体の方がH体よりも数10 meV大きな値を示し、定性的な解釈とは矛盾しないが、ケミカル・プレッシャーの影響を排除できず、定量的な議論には至っていない。同位体効果からFe-H対称伸縮モードの振動ラマンを観察できたと考えている。Fe2pの内殻寿命を考慮すると極めて珍しい実験結果であり、さらなる検証が期待される。

[1] J. –J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schffer, M. Gubelmann, A. F. Williams, Inorg. Chem., **23**, 1953 (1984).
[2] Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin, M. Oshima, Rev. Sci. Instrum, **83**, 013116 (2012).
[3] S. F. Parker, K. P. J. Williams, M. Bortz, K. Yvon, Inorg. Chem., **36**, 5218 (1997).

# 研究課題名
# Mosibtic 合金の耐酸化性の改善と超高温特性の向上

研究代表者名
東北大学・大学院工学研究科・吉 見 享 祐

研究分担者名
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それに伴う多大な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。これまで著者らは、このような要求を満足しうる新しい超高温材料として、Mo-Si-B 合金に TiC を添加した通称 Mosibtic 合金（第 1 世代）を開発し、様々な材料特性を調査してきた。Mosibtic 合金（第 1 世代）は、耐熱温度 1350 °C 以上の優れた高温クリープ強度に加えて 15 MPa$(m)^{1/2}$ を超える室温破壊靭性を有し、新規超高温材料開発に向けて重要な設計指針を示した。しかし残念ながら、Si 含有量が少ないため十分な耐酸化性が得られず、超高温材料として依然開発の余地を残すものであった。そこで本研究では、第 1 世代 Mosibtic 合金の優れた機械的性質を維持しつつ、Si 濃度を高め良好な耐酸化性を有する次世代の Mosibtic 合金の開発研究を行うことを目的とする。

## ２．研究経過

本年度は、Mo に Si (17 at.%)と Ti (25 at.%)、さらに TiC (10 at.%)を添加し、第 1 世代 Mosibtic 合金に比べて 10 at.%以上 Si 濃度を高めた合金を、アーク溶解法にて熔製した。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電子顕微鏡（SEM）で観察した。また、SEM に付帯のエネルギー分散型 X 線分光器（EDX）で、構成相の組成の半定量分析を行った。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。また、室温にてビッカース硬度を測定した。さらに 1400°C、$2\times10^{-4}$ $s^{-1}$、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

熔製された合金の as-cast ミクロ組織、ならびに 1800 °C、24 時間熱処理した後の熱処理ミクロ組織を図１に示す。as-cast ミクロ組織では、初晶と思われるデンドライト状の TiC 相、第二相と思われる伸張した $Ti_5Si_3$ 相、さらに Mo 固溶体（$Mo_{ss}$）と $Ti_5Si_3$ による微細な共晶が観察された。$Ti_5Si_3$ の融点はおよそ 2130 °C[1)]との報告があることから、$Mo_{ss}/Ti_5Si_3$ 共晶反応温度はそれ以下であることが想定される。また、Mo-Ti-Si 三元系状態図[2)]において、$Mo_{ss}$-$Ti_5Si_3$ 二相共存域、ならびに $Mo_{ss}$-$Mo_5Si_3$-$Ti_5Si_3$ 三相共存域が示されているが、本合金中には $Mo_5Si_3$ 相は観察されなかった。また、$Mo_{ss}$-$Ti_5Si_3$-TiC 三相共晶と思われる領域もところどころ観察された。1800 °C、24 時間の熱処理によって $Mo_{ss}$-$Ti_5Si_3$ 二相共晶、ならびに $Mo_{ss}$-$Ti_5Si_3$-TiC 三相共晶領域は粗大化した。また、初晶 TiC 相中には、大量の微細な $Mo_{ss}$ 析出物が観察された。

熱処理後の合金の密度は 6.85 g/$cm^3$ であり、Mosibtic 合金（第 1 世代）に比べて 1 g/$cm^3$ ほどの大幅な密度の低減が見られた。室温のビッカース硬度はおよそ 1030 Hv であり、Mosibtic 合金（第 1 世代）と同等であることが確認された。そこで、1400°C、$2\times10^{-4}$ $s^{-1}$、真空中にて圧縮試験を行い、高温強度を調査した。得られた応力−ひずみ曲線を図２に示す。本研究で調査された合金の応力−ひずみ曲線は、降伏直後にピーク応力を示し、その後ひずみの増加と共に徐々に変形応力の低下を示した。これは、Mosibtic 合金（第 1 世代）と同様である。ピーク応力の値はおよそ 600 MPa であり、同条件で得られた Mosibitc 合金と比べて 200 MPa 以上低い値であった。変形ミクロ組織の観察の結果、$Mo_{ss}/Ti_5Si_3$ 共晶領域で顕著な組織変化が見られたことから、$Mo_{ss}/Ti_5Si_3$ 共晶相の強度を反映した結果であることが示唆された。

## ４．ま と め

本研究によって、高 Si 濃度で低密度の新たな Mo 基超高温材料の開発指針が示された。今後、酸化特性の調査や、高温強度の改善などを進めていく必要がある。

## 参考文献


1) H.L. Lukas and G. Petzow: Z. Metallkd., 87 (1996), 2 – 13.
2) Anatoliy Bondar, Hans Leo Lukas: SpringerMaterials, edited by G. Effenberg, S. Ilyenko, Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 11A4 (2006), 398 – 400.

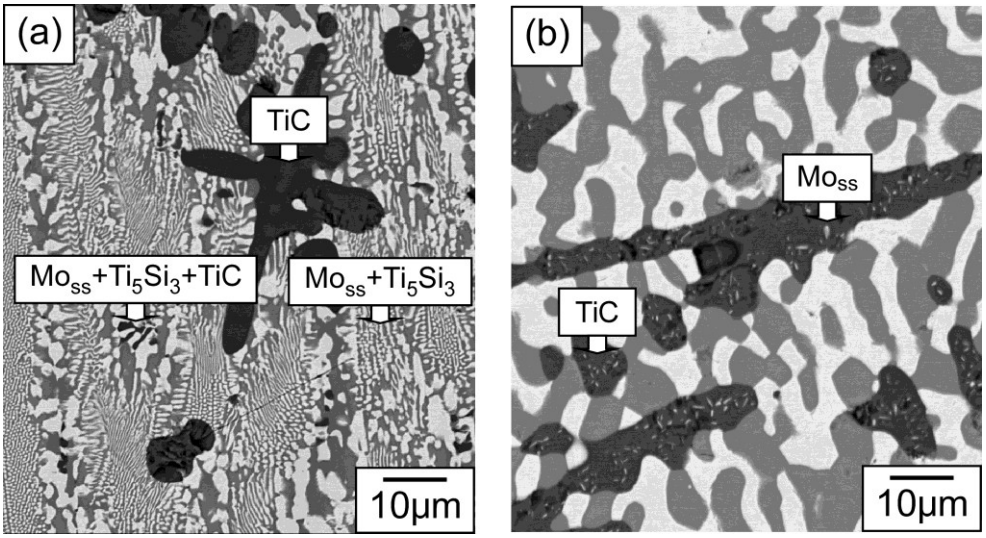




図１　Mo-Ti-Si-C 合金のミクロ組織．(a) as-cast 材．(b) 熱処理材．

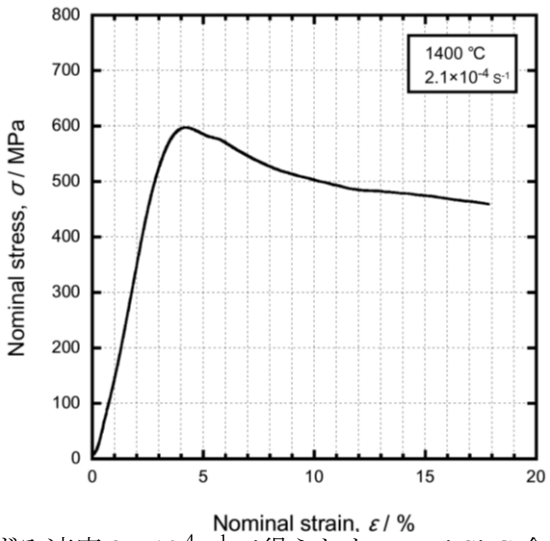



図２　1400℃，初期ひずみ速度 $2\times10^{-4}$ $s^{-1}$ で得られた Mo-Ti-Si-C 合金の応力−ひずみ曲線．

# 研　究　課　題　名
# 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、星川侑也、渡邉悠斗、田沼圭亮

## 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。

一連の研究では、「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」をめざした「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」を研究目的としている。

## ２．研究経過

本年度は、$Al_2O_3$ 上に製作した疑似 Al 基板を用い、同基板上に GaN 薄膜を成長した。また、ケルビンフォース顕微鏡（KFM）を用い、GaN 薄膜の表面ポテンシャル評価を通して同薄膜の極性評価を行った。

## ３．研究成果

KFM 測定は、Pt コートされた Si カンチレバーを用い、カンチレバーとサンプル表面の間に 53kHz、2.5V の交流電圧を加え行った。なお、カンチレバーの振動周波数は 63kHz であった。標準サンプルとして HVPE 法により製作された GaN の Ga 極性面および N 極性面の KFM 測定を行ったところ、Ga 極性面、N 極性面の相対表面ポテンシャルは、それぞれ 0.18 V、0.00 V であった。それに対して、製作した疑似 Al 基板上 GaN 薄膜における相対表面ポテンシャルは 0.10 V を示した（図 1 参照）。薄膜の持つキャリアタイプ（n 型）であることを考慮に入れると、疑似 Al 基板上 GaN 薄膜は Ga 極性を持っていると結論つけられる。

## 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。

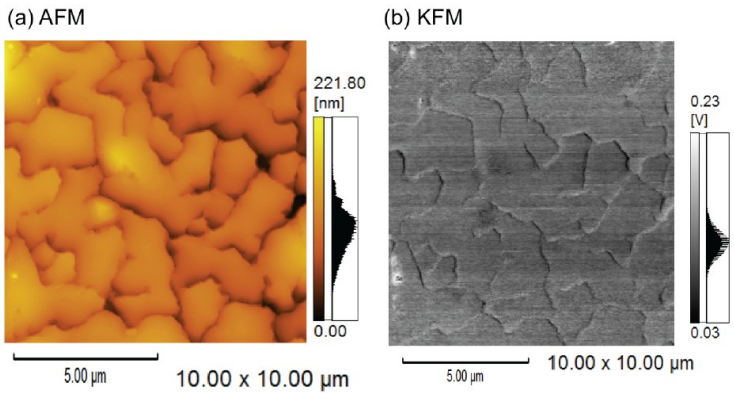



図 1　疑似 Al 基板上 GaN 薄膜の(a)AFM (b)KFM 測定結果

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# タンデムセル太陽電池に向けた $In_xGa_{1-x}N$ 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、光成 正、久志本 真希、田村 彰
山口大学・大学院理工学研究科・只友 一行、岡田成仁、杉本浩平

## 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 AlN が必要とされている。この AlN 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。

平成２６年度の研究課題では、活性層となる InGaN/GaN 多重量子井戸層の高 InN モル分率化および高品質化の手法を確立するため研究を行った。

## ２．研究経過

有機金属気相成長法を用いて GaN 上に InGaN/GaN 多重量子井戸構造の成長を行った。各グループにより以下の項目を遂行した。名大：結晶成長中に試料表面にレーザー光を入射し、散乱光強度をモニターすることで表面状態のその場観察を行った。東北大：窒素極性面 GaN 上に InGaN/GaN 多重量子井戸構造を成長し、成長温度を変化させて InN モル分率を変化させ、LED 特性を評価した。山口大：活性層の下層に歪緩和超格子層を成長し、意図的にピットを発生させた。超格子の周期を変化させて作製し、フォトルミネッセンスと近接場光学顕微鏡を用いて発光特性を評価した。

## ３．研究成果

名大：その場観察より、高 InN モル分率を有する InGaN を成長する際に表面状態が悪化する傾向が精度よく観察された。表面状態の悪化は、特に In 原料供給量が高い場合に顕著にみられ、低温成長においては過剰に In 原料を供給すると In の凝集が発生し、表面平坦性に影響を与えることが分かった。東北大：窒素極性面に InGaN/GaN を成長する際、準安定な閃亜鉛鉱構造が混在し表面が荒れることが電子線後方散乱測定と走査電子顕微鏡観察により確認された。これを抑制するために InGaN と GaN の成長時にアンモニア供給量およびキャリアガス流量の最適化を行い、閃亜鉛鉱構造の混在を抑制し、表面平坦性に優れた結晶が得られた。成長条件の最適化を行った後、LED 構造を成長し、青色から赤色に渡る可視光 LED の発光が得られた。成長温度に対する発光波長は III 族極性上に成長した場合と比べ長波長で、窒素極性面成長においては In を取り込みやすいことが確認された。山口大：超格子層数を増やすほど、再表面に観察されるピットの直径が増大した。内部量子効率と比較すると、ピット直径がある程度拡大する範囲では効率が向上することが分かった。近接場光学顕微鏡で発光の空間分布を調べると、転位部付近の発光スペクトルは主な発光成分より高エネルギー側にポテンシャルバリアを有し、ポテンシャルバリア高さが超格子の層数に伴い上昇することが明らかとなった。つまりポテンシャルバリアの形成により貫通転位へのキャリアの拡散を妨げた結果であると推察される。

## ４．ま と め

今年度は InGaN/GaN 活性層の高品質化に向けて多面的な検討を行った。今後は太陽電池の発電特性を調べ、高効率化を目指す。

研究課題名

# 太陽電池材料 $Cu(In,Ga)Se_2$ カルコパイライト半導体単結晶の蛍光 X 線ホログラフィー

研究代表者名
広島市立大学・情報科学研究科・八方直久

研究分担者名
広島市立大学・情報科学研究科・窪田昌史
熊本大学・自然科学研究科・細川伸也
愛媛大学・理工学研究科・白方祥
東北大学・金属材料研究所・林好一

## １.はじめに

カルコパイライト半導体 $Cu(In,Ga)Se_2$（CIGS）を用いた太陽電池は、最近、20.7%の変換効率が達成され、その発電能力の高さとエネルギーペイバックタイム（設備投資回収期間）の短さから、太陽電池の主流となる可能性を有している。また、理論限界変換効率は最大 30%をとることが見込まれている [1)]。この半導体では伝導制御を真性欠陥で行っていることが特徴である。しかし、真性欠陥を含むことによる局所的原子配列の歪みは明らかにされていない。それを明らかにし、電子状態との間の関係を考察することで物性制御が可能となり、変換効率向上に結びつくものと期待される。蛍光Ｘ線ホログラフィー（XFH） は、最大で第 10 近接程度までもの三次元的原子配列を明らかにすることができるユニークな局所構造解析法であり [2)]、このような混晶系の局所構造解析に威力を発揮する。そこで本研究では、CIGS の微視的原子配置を直接的に観測することを目的として、まず、$CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_2$ バルク単結晶の Ga-*K*α XFH 実験を行い Ga 周辺の局所構造解析を行った。

1) J. J. Loferski, J. Appl. Phys. **27**, 777 (1956).
2) K. Hayashi *et al*., J. Phys.: Condens. Matter, (Topical Review) **24**, 093201 (2012).

## ２．研究経過

Ga-*K*α XFH の測定は、2014 年 5 月に高エネルギー加速器研究機構・放射光施設 KEK-PF の２結晶分光・シリンドリカルベントミラー集光ビームライン BL-6C にて行った。愛媛大学の白方祥教授より御提供いただいた $CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_2$ 単結晶の(110)表面にＸ線を入射し、そのエネルギーを 10.5～14.0keV の範囲で 0.5keV 刻みで変化させて、計８つのホログラムを室温で測定した。試料を２軸で回転させ（$0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$、$0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ の角度範囲を、それぞれ 1° と 0.3° 刻み）、放出された Ga-*K*α蛍光Ｘ線（9.3 keV）を円筒型グラファイト分光器を用いて分光・集光し、アバランシェ・フォトダイオードで検出した。一つの照射Ｘ線エネルギーでの生データの測定には約３時間を要した。2014 年 11 月に東北大学・金属材料研究所にて、林好一准教授との共同作業で、測定結果の解析（生データからのホログラム信号の抽出、原子像の再生など）を行った。

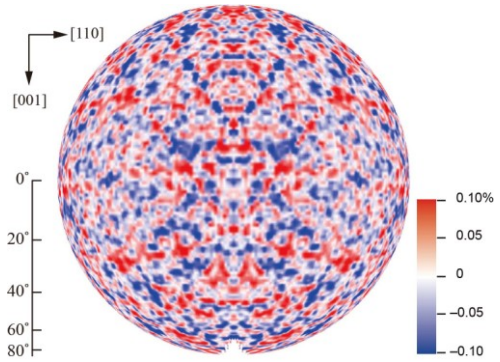



図１入射Ｘ線のエネルギーが 11.0 keV で測定した Ga-*K*α XFH

## ３．研究成果

入射Ｘ線のエネルギーが 11.0 keV のときに得られたホログラムを図１に示す。<110>方位からの正射影となっている。この測定・抽出したホログラムに対して３次元フーリエ変換的なデータ処理（Barton のアルゴリズム [3]）を施して再生した $CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_2$ の Ga 周りの(001)面の原子像を図２(a)に示す。赤黒色が原子位置を示し、黄色はバックグラウンドである。この面は陽イオン（Cu と In/Ga）が並ぶ面である。緑色の＋印で示したのは蛍光発光中心の Ga の位置、赤色と水色の○印はそれぞれ、理想的なカルコパイライト構造の Cu と In/Ga 原子位置を示す。強い虚像が見られるが、理想位置付近に原子像が認められた。ただし、次に示す Se の像と比べると全体的に弱い。また、(008)面の原子像を図２(b)に示す。この面は陰イオン（Se）が並ぶ面である。陽イオンに比べ比較的はっきりと原子像が観測された。これらの結果から、Ge 周辺において、陽イオン(a)のサイトの方が乱れていることが推測される。（b）

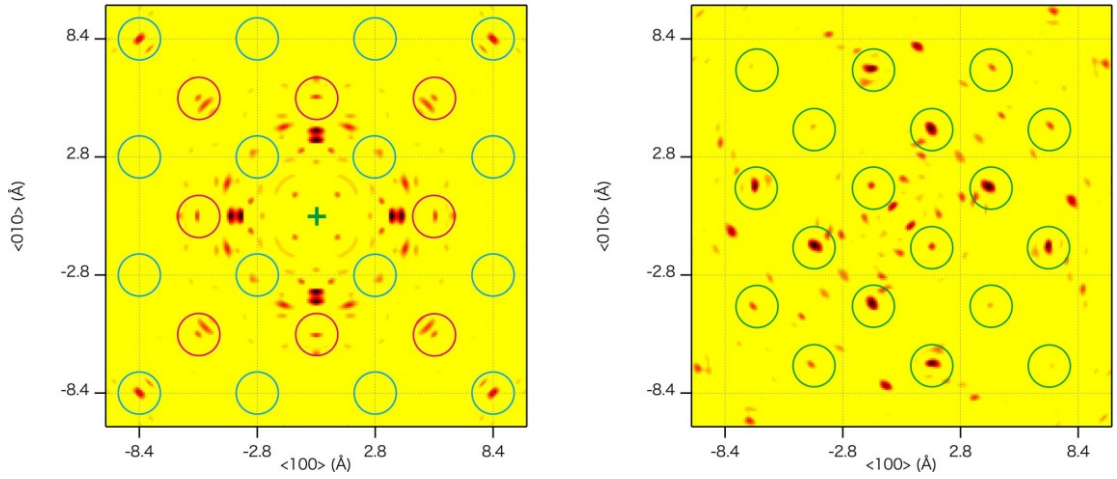



図２ Ge 周辺の（a）(001)面の再生原子像と、(b)（008)面の再生原子像

3) J. J. Barton, Phys. Rev. Lett. **67**, 3106 (1991).

## ４．まとめ

太陽電池材料 $CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_2$ の Ga 周りの局所的な原子配置を明らかにするために Ga-*K*α XFH の測定を行い原子像を得た。虚像が多く、予備的な解析の段階ではあるが、Ga 周辺の陽イオンの位置が乱れていること

が分かった。今後、原子像の強度・位置についての詳細な解析を行い、変換効率との関連を考察したい。この結果は2015年4月末にバート・ホンネフ（ドイツ）で開かれる国際ワークショップ「Element Specific Structure Determination in Materials on Nanometer and Sub-Nanometer Scales using modern X-Ray and Neutron Techniques」で発表し、プロシーディング（Zeitschrift fuer Physikalische Chemie）にまとめる予定である。また、最終的にはJ. Appl. Phys.またはJpn. J. Appl. Phys.に投稿する予定である。

**５．発表（投稿）論文**


・ ”Distorted and undistorted atomic sites in a ferromagnetic semiconductor $Ge_{0.6}Mn_{0.4}Te$ film clarified via x-ray fluorescence holography”, N. Happo, K. Hayashi, S. Senba, H. Sato, M. Suzuki, and S. Hosokawa, Journal of the Physical Society of Japan, **83**, 113601-1-4 (2014).

【研究部】

# 研究課題名
# $Si_{1-x}C_x$ 混晶の固相再結晶化過程に関する研究

研究代表者名
山梨大学大学院・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、大野裕、沓掛健太朗、出浦桃子

## １．はじめに

電子デバイスの性能を向上させる上で、材料面でのアプローチとしてはキャリア移動度を高めることが効果的である。特に、正孔移動度は電子移動度よりも低いため、これを改善することは電子デバイスの特性向上に大きく寄与する。半導体デバイスの製造は大規模な設備投資を要するため、従来の製造技術との整合性も実用化に向けて重要な要素である。Si プロセス技術と整合性が良い材料系として、我々は Si と C を用いた IV 族半導体ヘテロ構造デバイスを提案している。Si を格子定数が小さい $Si_{1-x}C_x$ 混晶上に形成することで Si 層に面内圧縮応力を印加すると、エネルギー・バンド構造の変調により Si 層中での正孔有効質量が低減し、移動度が上昇すると期待されている。実際に、圧縮応力の印加が移動度の向上に寄与することがこれまでの実験で確認されている。しかしながら、結晶性や表面モフォロジーも移動度に対して大きく影響するため、様々な方面で改善すべき課題が残されている。その一つに、MOSFET のソース・ドレイン領域での電気抵抗が Si－MOSFET のそれと比較して２桁も高いという問題がある。本研究では、この問題を解決するため、試料への不純物打ち込み後の電気的活性化過程において結晶構造や結晶欠陥がどのように変化してゆくのかを調べた。

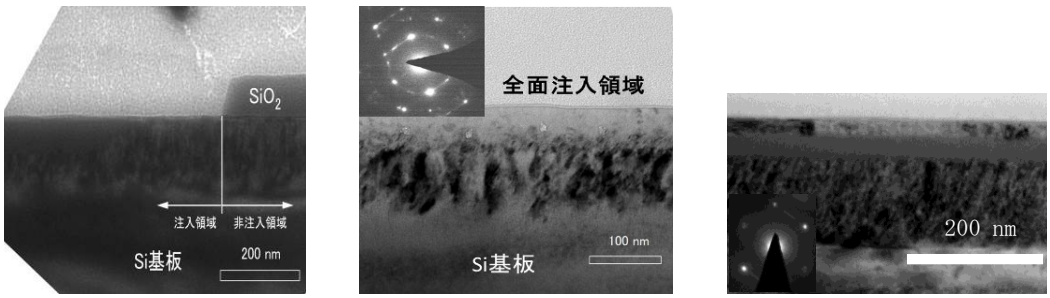
## ２．研究経過

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。成長層中に形成される結晶欠陥と不純物活性化プロセス後の結晶性との関係を調べるため、$Si_{1-x}C_x$ 混晶層の組成を漸次変化させる傾斜組成法と、成長前に基板に $Ar^+$イオンを注入して歪み緩和を促進するイオン注入歪み緩和法を用いた薄膜試料を作製した。以下、前者を試料 A、後者を試料 B と記す。また、比較用にイオン注入歪み緩和法を用いず、$Si_{1-x}C_x$ 混晶層の組成が均一な試料 C を用意した。これらの薄膜を用い、ソース・ドレイン領域の形成条件が異なる MOSFET デバイスを作製し、不純物の電気的活性化過程における結晶モフォロジーの変化と電気抵抗との関係を調べた。結晶モフォロジーの観察は透過電子顕微鏡を用いて行った。また、ラマン分光測定、吸収率測定、DLTS 測定、Hall 測定およびコンタクト AFM を用いた電気的特性評価により、結晶欠陥の様態や電気的性質を調べた。

## ３．研究成果

成長した薄膜試料にホウ素を注入し、熱処理を行ったものの断面 TEM 像を図１に示す。熱処理は窒素雰囲気中で行い、熱処理時間は全て１時間であった。650℃における１時間の熱処理は、通常の Si-MOSFET では結晶性回復と電気的活性化が可能な条件である。しかしながら試料 A においては、この条件では電気的活性化ができないことが分かった。これは、格子位置へのホウ素原子の取り込みが炭素の存在によって阻害されることを示している。熱処理温度を 800℃とすると、注入領域の結晶化が完全に完了した。しかしながら、再結晶化領域は多結晶となる。これも Si-MOSFET の場合と大きく異なる現象である。寄生抵抗は 650℃で熱処理した場合と比較すると１桁減少した。このことは、ホウ素原子が格子位置に取り込まれる割合が増加したためと考えられる。800℃での熱処理における炭素原子の挙動については更に調べる必要がある。一方試料 B では、650℃での熱処理でも結晶化が誘起され、しかも表面側からも結晶化することが確認された。類似の成長条件で作製した試料を用いた追実験でもこの現象は再現しており、イオン注入歪み緩和法を用いた場合に特有の現象である。800℃で熱処理した試料 B の高分解能 TEM 像を図２に示す。基板に近い側から結晶化した領域には基板結晶に対して{111}双晶の関係にある多量の面欠陥が形成されている。それに対し、表面に近い領域の結晶は多結晶状である。寄生抵抗を測定した結果、試料 A と試料 B では大きな違いが見られなかった。これらのことから、イオン注入歪み緩和法を用いることにより活性化プロセスを低温化できるという大きなメリットを見込めることが明らかとなったが、寄生抵抗の低減を実現するため、更に条件の最適化が必要である。図３に、試料 C の AFM 電流像を示す。この試料の熱処理後の結晶性等は試料 A のそれと類似している。650℃で熱処理した試料では電気抵抗の不均一が見られる。この像で一定のコントラストをもつドメインのサイズは TEM で観察される結晶粒径より大きい。これまでに得た TEM 像では確認できないような、より大きなスケールでの不均一性が存在していることが分かる。800℃で熱処理した試料の AFM 電流像は均一であることから、650℃で熱処理した試料の不均

一性はアモルファス領域と結晶領域の混在を示唆している。この点も踏まえ、更に詳細な研究を行う必要がある。




試料 A、650℃　　試料 A、800℃　　試料 B、650℃

図１　熱処理後の試料の断面 TEM 像

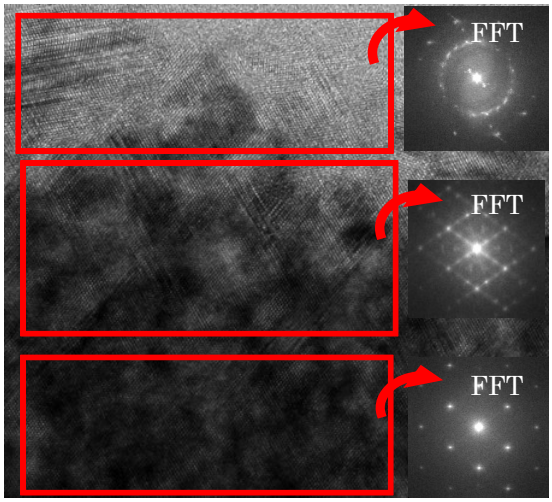



図２　熱処理後の試料 B の高分解能 TEM 像と FFT 像

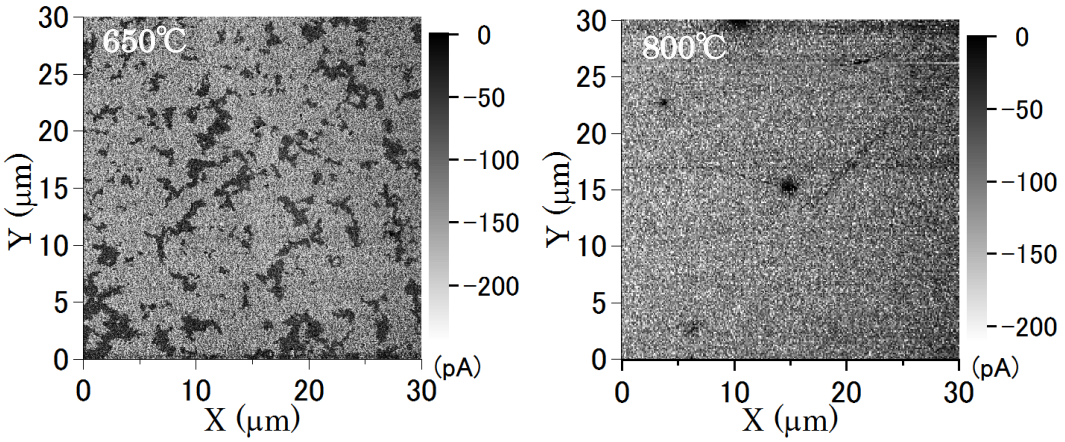



図３　コンタクト AFM 電流像（試料 C）

４．ま と め

以上の結果から、圧縮ひずみ $Si/Si_{1-x}C_x$ ヘテロ構造デバイスにおけるソース・ドレイン領域の固相結晶化・電気的活性化過程においては、熱処理条件だけではなく結晶成長時の条件に対応する結晶欠陥の様態や分布の違いが、結晶回復のため必要な熱処理温度や結晶回復が誘起されやすい部位、結晶化後の微細構造に大きく影響することが明らかとなった。本研究の範囲では、従前と比較して寄生抵抗を１桁減少させることができたが、これは通常の Si-MOSFET のそれと比較すると依然として１桁高い値である。今後はイオン注入歪み緩和法の条件の最適化や、更に高温での熱処理など、条件を広げて寄生抵抗の更なる低減を目指す。

# 研　究　課　題　名
# InN 高圧 MOVPE における異相混入の抑制に関する理論検討

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
東北大学・金属材料研究所・松岡隆志、片山竜二、谷川智之

## １．はじめに

InNとGaNの混晶である$In_xGa_{1-x}N$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からGaN（$x$=0.0）の~350nm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。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、高品質薄膜材料を得ることが困難といった技術的課題を抱えている。この課題克服のためには、高圧（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。しかし、InN高圧（加圧）MOVPEにより成長温度の上昇が可能となる一方で、異相が混入する成長条件が出現するといった新たな問題が発生することが明らかとなった。本研究では、InN高圧（加圧）MOVPEにおける異相混入メカニズムを解明し、異相の混入を抑制する作製指針を提案することを目的として理論解析を行う。

## ２．研究経過

本研究は、理論（九州大学、東京農工大学）と実験（東北大学、東京工芸大学）の協調により、InN材料の開発（異相混入の抑制、貫通転位の低減）を加速することを目的としている。これまでに、実験研究により、以下の知見が得られている。（１）平坦な(000-1)面上に２次元的に結晶成長が進行する場合、ウルツ鉱型構造のInNが成長する、（２）(1-1-1)ファセット面を含む島状成長が起こる場合、閃亜鉛鉱型構造のInNが混入する。これらの知見を受けて、理論解析では、成長条件と成長面方位の相関を解析し、成長形の状態図を作成する。状態図を基に松岡研究室（東北大金研）にて成長実験を行い、状態図の妥当性および異相の混入メカニズムに関する考察・検証を行う。以上により、InN薄膜の開発を進める。

## ３．研究成果

本課題実施機関の共同研究により、次の成果が得られた：(1) 量子計算科学により高圧（加圧）下における InN 表面構造状態図を作成した、(2) 成長条件により表面再構成構造が変化することで各結晶面の相対的安定性が変化し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、The 5th International Conference on White LEDs and Solid State Lighting (WLED-5) / 済州島 / 2014 年 6 月、33rd Electronic Materials Symposium (EMS-33) / 修善寺 / 2014 年 7 月、【招待講演】2nd Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors (IDGN-2) / 仙台 / 2014 年 10 月、【招待講演】SPIE Photonic West OPTO 2015 / サンフランシスコ / 2015 年 2 月にて報告した。また、【Invited Review Paper】Y. Kangawa et al., "[*Selected Topics in Applied Physics ~Progress and Future Prospects in Nitride Semiconductors*~] Progress in theoretical approach to InGaN and InN epitaxy: In incorporation efficiency and structural stability", Jpn. J. Appl. Phys. 53, 100202 1-11 (2014)が掲載された。

## ４．ま と め

本課題研究では、量子計算科学により、成長条件（原料ガス分圧、成長温度、全圧）と高圧（加圧）下における 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。本課題実施機関の共同研究により InN 高圧（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、高圧（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。

【研究部】

研究課題名
化合物半導体結晶における欠陥の評価とそのデバイスに与える影響に関する研究

研究代表者
金沢工業大学・大学院工学研究科・上田　修

研究分担者
東北大学・金属材料研究所・松岡隆志、片山竜二
東北大学・電気通信研究所・末光哲也
福井大学・山本あき勇
弘前大学・小林康之

１．はじめに

半導体レーザ、発光ダイオード(LED)などの光デバイスおよび MESFET、HEMT などの電子デバイスは、現在、社会および産業の様々なシステム・電子機器に用いられており、その材料・構造も多種多様となっている。従って、高性能で高信頼なシステムや電子機器を実現するためには、これらのキーデバイスの性能を向上させるとともに、長期信頼性も同時に確保する必要がある。そのためには、デバイス用材料・構造の最適設計化とともに、材料の高品質化（欠陥低減）や劣化の未然防止を図ることが不可欠となる。

これまで、1)デバイスの材料である各種半導体薄膜の高品質化および 2)デバイスの劣化メカニズムに関して多くの研究がなされてきたが、1)については依然として不十分な材料も多く、また 2)では未解明な点も少なくない。そこで、本研究では、主として、ナイトライド系材料(InGaN, AlGaN, AlInN)から作製される発光デバイスおよび電子デバイスの高性能化および高信頼化を実現することを目的とする。

具体的には、まず上記材料の高品質化を妨げる要因の一つである、結晶成長時導入欠陥（grown-in 欠陥と呼ぶ）特に点欠陥と転位の微細構造、光学的特性、および電気的特性に与える影響について調べる。次いで、これらの結晶欠陥が光デバイス（太陽電池含む）および電子デバイスの特性や信頼性に与える影響について明らかにし、高性能化および高信頼化に繋げる。

２．研究経過

２－１　研究の進め方と方法

本研究では、1 年を前期、後期の 2 期に分け、下記のように研究を進めることにした。

**前期**：ナイトライド系薄膜の grown-in 欠陥および熱的不安定性（組成揺らぎ）についてマクロおよびナノレベルの評価（評価方法：光学的評価（PL など）、電気的評価（デバイス特性評価、DLTS など）、および構造評価（TEM など））を行う。また、それらの、材料の物性に与える影響についても調べる。本研究では、以下のような材料系に焦点を絞る。

発光デバイス、電子デバイス用 InGaN/GaN, AlGaN/GaN 系材料および太陽電池用 AlGaN/InGaN 系材料

**後期**：前期で得られた結果に基づいて、欠陥のデバイスの信頼性に与える影響について調べる。また、研究の纏めを行うと共に、欠陥低減方法およびデバイスの性能向上、信頼性向上の方策についても議論する。研究体制と主な役割は、以下の通りとした。

研究代表者　上田　修（金沢工大）: TEM による格子欠陥評価およびデバイス劣化解析

研究分担者

松岡隆志、片山竜二（東北大）　　: 結晶成長、発光デバイス作製および評価
末光哲也（東北大）　　: GaN 系 HEMT 作製およびデバイス特性・信頼性の評価
山本あき勇（福井大）　　: InGaN/AlInN 系太陽電池作製および評価
小林康之（弘前大）　　: GaN 系デバイスの高機能化（チップの機械的転写技術）および評価

２－２　研究の経緯

本研究においては、以下の通り、各メンバによる研究が精力的に進められた。

**上田**：Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体薄膜中の欠陥評価に関するこれまでの成果を纏める一方、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体発光デバイスの 3 つの主要な劣化モードに関しても、これまでの研究成果の纏めを行った。また、GaN 系発光デバイスの劣化メカニズム解明の予備実験として、InGaN/GaN 系 QW 構造への光照射実験を進めた。

**末光**：GaN 系 HEMT のプロセス技術を構築し、既存 AlGaN/GaN 構造においてゲート長 100-300nm の HEMT を試作し、良好なトランジスタ特性を得た。特に、HEMT の耐圧および信頼性向上を目的として、傾斜フィールドプレート構造を導入するためのプロセス技術を提案し、その効果の

確認を進めた。一方、電子移動度の向上を目的として、窒素極性 InGaN チャネル HEMT を提案し、その実現に向けて松岡グループと検討を進めている。

**松岡、片山**：まず発光デバイスとしては InGaN/GaN 多重量子井戸発光ダイオード構造を検討し、一方で電子デバイスとしては AlGaN/GaN 高電子移動度トランジスタ構造を検討した。

**山本**：バルク形 InGaN/AlInN 系太陽電池への適用をねらいとして、AlInN、InGaN の MOVPE 成長について検討を進めた。AlInN 膜成長では TMA とアンモニアとの中間反応によるアダクトの抑制について、InGaN 膜成長では厚膜化に伴う相分離現象の発生について検討した。

**小林**：GaN 系デバイスの高機能化のために、層状 BN を剥離層とする GaN 系デバイスの機械的転写技術の開発を進めた。GaN 系デバイスの機械的転写技術のメカニズムを解明するために、分子線エピタキシー法による層状 BN 成長の準備を進めた。

３．研究成果

以上の研究経過を経て、各メンバが上げた成果は、以下の通りである。

**上田**：

・Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体薄膜中の grown-in 欠陥および熱的に不安定性な構造を評価し、低減方法を提案
・Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体発光デバイスの 3 つの主要な劣化機構を解明し、それらの抑制方法について提案
・III-V ナイトライド系における劣化メカニズム解明の予備実験として InGaN/GaN 系 SQW 構造への光照射実験を行い、劣化現象を検証（p-GaN クラッド層厚さの増大とともに劣化が抑制された）

**末光**：

・AlGaN/GaN HEMT において、傾斜フィールドプレートの導入により、従来のフィールドプレート構造と比較して高い耐圧向上効果および電流コラプス抑制効果を確認
・傾斜フィールドプレート構造付き HEMT のゲート遅延時間解析を行い、フィールドプレートの効果によってドレイン空乏領域の広がりが従来構造より大きく、これが耐圧向上や高周波特性のドレイン電圧依存性に影響していることを解明

**松岡、片山**：

・サファイア基板上 InGaN/GaN 多重量子井戸発光ダイオード構造を作製し、成長温度の変更による組成制御技術の確立と、電流注入発光を実現

**山本**：

・AlInN の MOVPE 成長では、成長圧力とサセプタ上基板位置を適当に選択することにより、アダクト形成が抑制できることを実証
・InGaN の MOVPE 成長では、成長温度に依存した相分離の臨界膜厚が存在し、厚膜化には成長温度の低下が必須であることを解明

**小林**：

・層状 BN により GaN デバイス構造をサファイア基板から別基板に剥離し機械的に転写する手法を提案
・層状 BN を用いた機械的転写により転写された LED 等のデバイスの劣化ダメージが極めて小さいことを評価。

４．ま と め

本研究課題について、6 名のメンバにより 1 年間研究を進めた結果、以下の成果が得られた。

**上田**は、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体薄膜中の欠陥・組成変調構造・秩序構造を評価し、低減方法を提案した。また、発光デバイスの 3 つの主要な劣化機構を解明し、抑制方法についても提案した。さらに、InGaN/GaN 系 SQW 構造への光照射実験を行い、劣化現象を検証した。また、**末光**は、AlGaN/GaN HEMT において、傾斜フィールドプレートの導入により、高耐圧向上効果および電流コラプス抑制効果を確認する一方、同構造の HEMT では、ドレイン空乏領域の広がりが従来構造より大きく、これが耐圧向上や高周波特性のドレイン電圧依存性に影響していることを解明した。さらに、**松岡、片山**は、サファイア基板上 InGaN/GaN 多重量子井戸 LED 構造を作製し、成長温度の変更による組成制御技術の確立と、電流注入発光を実現した。一方、**山本**は、AlInN の MOVPE 成長では、成長圧力とサセプタ上基板位置を適当に選択することでアダクト形成が抑制できることを実証した。また、InGaN の MOVPE 成長では成長温度に依存した相分離の臨界膜厚が存在し、厚膜化には成長温度の低下が必須であることを解明した。さらに、**小林**は、層状 BN により GaN デバイス構造をサファイア基板から別基板に剥離し、機械的に転写する手法を提案し、同機械的転写法により、転写された LED 等のデバイスの劣化ダメージが極めて小さいことを明らかにした。

これらの成果に引き続き、残された課題、新たな問題点の解決などについて、次年度も研究を継続して行きたい。

# 研　究　課　題　名
# GaAs:N δ ドープ超格子の光学特性評価とエネルギー構造の解明

研究代表者名
埼玉大学・大学院理工学研究科・八木修平

研究分担者名
埼玉大学・大学院理工学研究科・矢口裕之、高宮健吾、金日国

## 1．はじめに

高効率な中間バンド型太陽電池の光吸収層材料として、GaAs 中に数%の窒素を添加した GaAsN 混晶の利用が検討されている。我々はこれまで、GaAs 中に窒素を δ ドープ状に添加した層を周期的に形成した「GaAs:N δ ドープ超格子」を用いることで、一様に N ドープした通常の GaAsN 混晶に比べ高エネルギー伝導帯サブバンド（$E_+$バンド）に起因する光学遷移が増強することを見出し、これらの超格子構造がより優れた中間バンド材料と成り得ることを示した。本研究では、GaAs:N δ ドープ超格子の詳細なエネルギー構造および光学特性を明らかにし、中間バンド材料としての特性を調べることを目的とした。特に、共同利用のフーリエ赤外分光（FT-IR）により、中間バンド型太陽電池動作のキーポイントとなる中間バンド($E_-$)―伝導帯($E_+$)間の光学遷移による光吸収特性の評価を行った。

## 2．研究経過

RF プラズマ分子線エピタキシー法により、GaAs(001)基板上に周期 4 - 6 nm、平均窒素濃度 0.2 - 2.2%、積層数 20 層の GaAs:N δ ドープ超格子を作製した。これらの試料について、フォトリフレクタンスおよび FT-IR によりエネルギー構造や光学特性の評価を行った。FT-IR 測定では中間バンド－伝導帯間の光学遷移による光吸収を評価するために、GaAs pin 構造の i 層中に超格子構造を配置した試料を作製し、順方向バイアスの印加により電流を注入することで、中間バンド内へのキャリア供給を行った。

## 3．研究成果

フォトリフレクタンス測定の結果、作製した超格子試料内で中間バンド型のエネルギー構造が形成されていることが確認された。超格子周期や δ ドープ層内の窒素濃度に対し光学遷移エネルギーが系統的に変化したことから、これらの構造パラメータにより中間バンド構造のエネルギー配置を制御できることが実験的に示された。図 1(a)に周期 5 nm, 平均窒素濃度 1%の GaAs:N δ ドープ超格子の FT-IR 透過スペクトルを示す。試料両端への電圧印加により電流を流して超格子構造へキャリアを注入することで、透過率が減少することが観測された。無バイアス状態に対するバイアス印加時の透過率の変化量（$T_{bias}/T_0$）を、図 1(b)に示す。この試料の中間バンド－伝導帯間のエネルギーギャップに相当する 0.4 eV 付近で特に吸収率が減少していることから、中間バンドへ供給された電子が伝導帯へ遷移することで光吸収が生じていると考えられる。

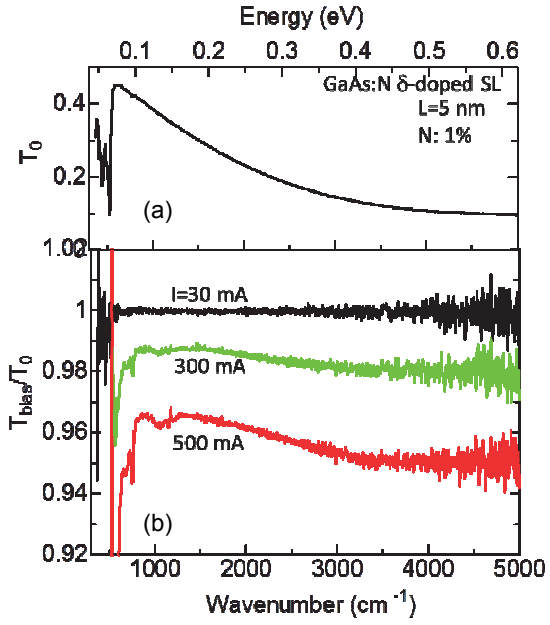



図 1 GaAs:N δ ドープ超格子の FT-IR スペクトル

## 4．ま と め

中間バンド型太陽電池の吸収層材料としての利用を目指し、GaAs:N δ ドープ超格子の作製と光学特性評価を行った。共同利用で用いた FT-IR では、pn 接合を利用したキャリア注入によるダイナミックな光学応答を調べることで、従来観測が難しかった中間バンドから伝導帯への電子遷移による光吸収特性を観測することができ、非常に有益な結果が得られた。今後これらの結果についてより詳細な解析を進めることで、高効率太陽電池への応用へ向けた研究を推進する予定である。

# 研　究　課　題　名
# 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

研究代表者名
三重大学・大学院地域イノベーション学研究科・三宅 秀人

研究分担者名
三重大学・大学院工学研究科・岡田 俊祐、秋山 亨
大阪大学・大学院工学研究科・森 勇介、今出 完、今西 正幸、
大阪大学・工学部・林 正俊
東北大学・多元物質科学研究所・福山 博之

## １．はじめに

窒化物半導体からなる青色発光ダイオードは、一般に Ga 極性で成長した(0001)（+*c* 面）GaN 上に作製されている。N 極性(000$\bar{1}$)（−*c* 面）GaN を利用できると、分極方向を反転することでデバイス設計の自由度が拡がり、デバイス特性の向上も期待できる。しかし、サファイア基板上に作製した現状の− *c* 面 GaN には格子不整合に起因した $10^9$ cm$^{-2}$ 程度の高密度の貫通転位が存在する。この貫通転位は非輻射再結合中心として働くため、高効率発光デバイスを実現するには、転位密度低減技術が必要不可欠である。本研究では、貫通転位を低減させることで知られる選択成長法に着目し、− *c* 面 GaN の選択成長を試み、転位密度を低減できることを報告する。

## ２．研究経過

*c* 面から *m* 軸方向に 0.8°傾斜したサファイア基板上に、厚さ 1.35 μm の− *c* 面 GaN を MOVPE 成長した。この上に、ウィンドウとマスクの幅が共に 5 μm であり、GaN の<1$\bar{1}$00>方向に平行なストライプ状 $SiO_2$ マスクパターンを形成した。−*c* 面 GaN の MOVPE 再成長においては、成長温度と成長圧力をパラメータとした。成長した試料のモフォロジは走査型電子顕微鏡（SEM）で、貫通転位密度はカソードルミネッセンス（CL）における暗点密度を用いて評価した。

## ３．研究成果

ストライプパターン上に再成長した GaN 結晶の表面と断面の SEM 像を図 1 に示す。成長温度の低温化にともない GaN 結晶が水平方向に伸張していき、$SiO_2$ マスク上に数 μm 程度成長している。一方、垂直方向には最大で 500 nm しか成長していない。+*c* 面 GaN の選択成長の場合、1050 °C 以上の高温成長では、側壁面である{11$\bar{2}$0}面が不安定となるために水平方向成長が促進される。一方、低温成長では垂直方向に伸びることが知られている。しかし、今回の実験では、+*c* 面 GaN の場合とは異なり、成長温度の低下とともに水平方向成長が促進され、垂直方向成長が抑制されている。この原因は、低成長温度領域では、− *c* 面 GaN の側壁面である{11$\bar{2}$0}面よりも水平面である(000$\bar{1}$)面が安定面となるためと考えられる。CL 測定により貫通転位の伝搬特性を観察したところ、$SiO_2$ マスク上に成長した領域では結暗点が全く確認されなかった。

## ４．ま と め

N 極性 GaN の選択成長における成長挙動を明らかにした。N 極性 GaN の選択成長においては、成長温度が低いほど横方向成長が促進されることが分かった。貫通転位の伝搬特性は通常の ELO と同様にマスク領域の貫通転位がマスク部で終端し、ウィンドウ領域の貫通転位は屈曲せず表面まで伝播した。

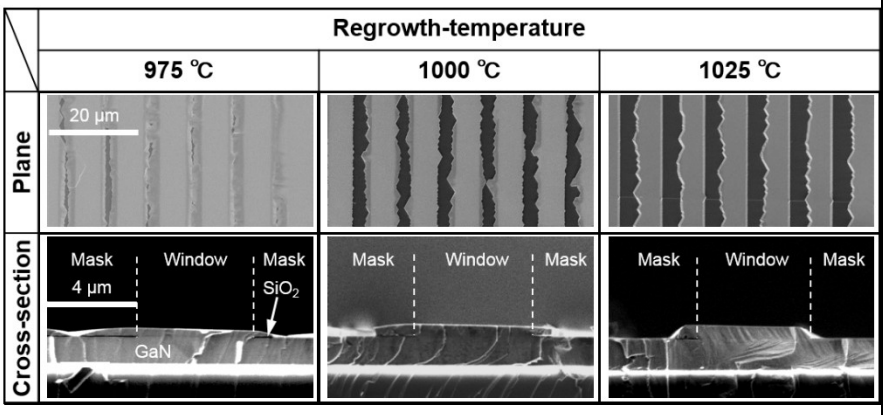



図 1 異なる成長温度で再成長した GaN の表面モフォロジ

# 研　究　課　題　名
# 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・内藤智之

研究分担者名
岩手大学・工学部・阿部凜太郎、水野 州、佐々木一真、原 貴充
東北大学・金属材料研究所・且井宏和、後藤 孝

## 1．はじめに

酸化物熱電変換材料は従来の重金属系と比較して高温環境下で化学的に安定であるという利点あるが、熱電変換効率を表す無次元性能指数 $ZT$ ($=S^2/\kappa\rho$ : $S$ はゼーベック係数、$\kappa$は熱伝導率、$\rho$は電気抵抗率)が実用化レベル($ZT \geqq 1$)を実現するためには単結晶を必要とする(商業的には製造コストが低い多結晶体が望ましい)。$ZT$ の式から分かるように変換効率はゼーベック係数を増大、熱伝導率と電気抵抗率を低下させれば良いが、これらを同時に満たすことは困難な場合が多い。最近、BiCuSeO が $[Bi_2O_2]^{2+}$層と$[Cu_2Se_2]^{2-}$層の積層構造に起因した非常に低い熱伝導率を示すことが見出され、更に Bi サイトを二価元素の Ba で置換(ホールドープ)して電気抵抗率を減少させることで、多結晶体の $Bi_{0.875}Ba_{0.125}CuSeO$ において無次元性能指数 $ZT$ が 1.1 (923 K)となることが報告された[1]。そこで本研究では、BiCuSeO の Bi サイトへの二価元素(M=Sr、Ba、Mg、Ni)置換効果を詳細に明らかにすることを目的とした。

## 2．研究経過

原料粉を化学量論比に基づいて秤量し、Ar 中で混合後、真空中で石英管封入し温度 923 K, 保持時間 12 h で焼成した。その後、粉砕・混合し Spark Plasma Sintering(SPS)法によりペレット(直径 10 mm, 厚さ 6 mm)を作製した。SPS 法の焼結条件は、真空中で焼結温度 923-1023 K, 印加圧力 40 MPa, 保持時間 10 min で行った。構造評価は粉末 X 線回折法(XRD)を用いた。電気抵抗率$\rho$は直流四端子法、ゼーベック係数 $S$ は定常熱流法によりそれぞれ測定した。また、熱伝導率$\kappa$はレーザーフラッシュ法で測定した。得られた物性値から無次元性能指数 $ZT$ を算出した。

## 3．研究成果

図 1 に non-dope 試料と置換試料の XRD パターンを示す。不純物ピークが観測されなかったことから二価元素が Bi サイトに置換されたと判断した。図 2 および 3 に $Bi_{0.9}M_{0.1}CuSeO$ の電気抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を各々示す。置換試料は non-dope 試料に比べ電気抵抗率とゼーベック係数が共に減少していることから、二価元素置換により試料にホールがドープされていると言える。図 4 に $Bi_{0.9}M_{0.1}CuSeO$ の熱伝導率の温度依存性を示す。全ての置換試料で全熱伝導率 $\kappa_{tot}$ は減少した。これは元素置換によって導入された格子歪みによりフォンノン散乱が増加したためと考えられる。得られた値は報告値[1]の 2-3 倍程度であった。文献[1]ではボールミル粉砕を実施していることからこの熱伝導率の違いは粒径の違いに起因すると考えられる。図 5 に $Bi_{0.9}M_{0.1}CuSeO$ の無次元性能指数 $ZT$ の温度依存性を示

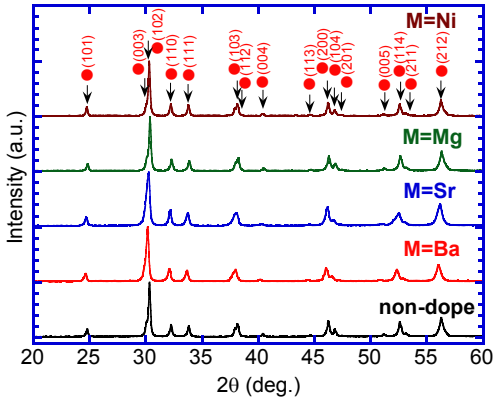



図 1：$Bi_{0.9}M_{0.1}CuSeO$ の XRD パターン

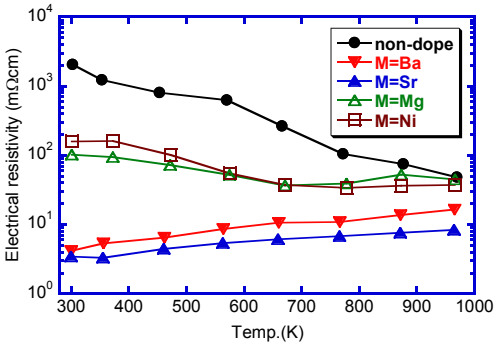



図 2：$Bi_{0.9}M_{0.1}CuSeO$ の電気抵抗率の温度依存性

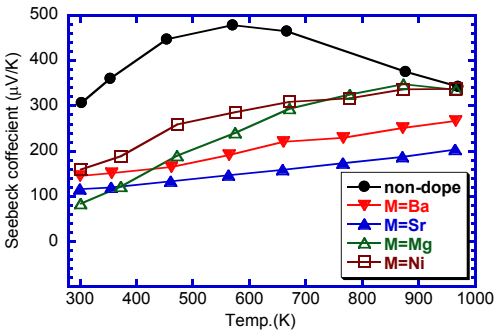



図 3：$Bi_{0.9}M_{0.1}CuSeO$ のゼーベック係数の温度依存性

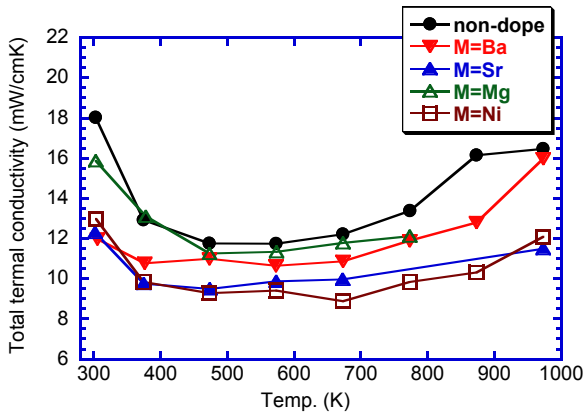



図 4：$Bi_{0.9}M_{0.1}CuSeO$ の熱伝導率の温度依存性

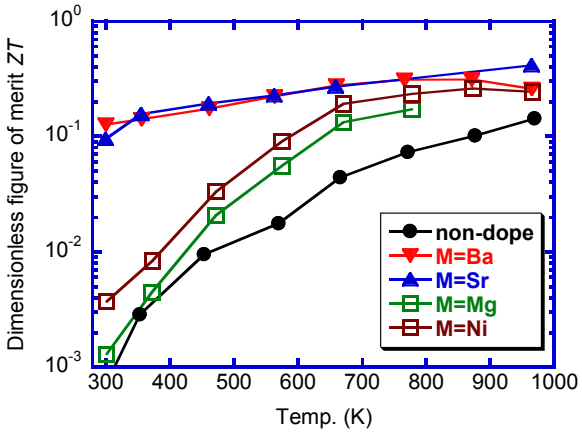



図 5：$Bi_{0.9}M_{0.1}CuSeO$ の無次元性能指数の温度依存性

す。全ての置換試料で $ZT$ は向上し、$M$=Sr 試料で 970K において $ZT$=0.41 を得た。この値は文献[1]の最高値 1.1 の 1/3 程度であり、この差異は熱伝導率のそれと一致する。つまり、ボールミル粉砕等による結晶粒の微細化によって文献値に匹敵する $ZT$ 値が得られると期待される。

## ４．ま と め

酸化物熱電変換材料として有望な BiCuSeO の Bi サイトへの二価元素(M=Sr、Ba、Mg、Ni)置換効果を詳細に調べた。その結果、Sr 置換試料で無次元性能指数 $ZT$=0.41(970K)を得た。結晶粒微細化によって更なる性能向上が可能である。また、今後は置換量の最適化を実施し更なる性能向上を目指す。

[1] J. Li *et al.*, Energy Environ. Sci., **5** (2012) 8543.

# 研　究　課　題　名
# 水熱合成(K0.5Na0.5)NbO3 膜の結晶構造評価と相分離メカニズムの解明

研究代表者名
東京工業大学・総合理工学研究科・舟窪浩

研究分担者名
東京工業大学・総合理工学研究科・白石貴久・片山きりは、東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

## １．はじめに

圧電体の一つである$(K_xNa_{1-x})NbO_3$は、環境無毒な材料として注目されている。また、x=0.5 近傍で優れた電気特性を示すことから、薄膜形状で用いることで、超音波センサや発電素子としての応用が期待されている。しかし、K や Na は揮発性が高いことから、スパッタリング法, sol-gel 法といった 600 °C 以上の高温プロセスを有する製膜法では、膜の組成制御が困難であった。そこで、300 °C 以下の低温で圧電体膜を作製可能な水熱合成法に着目した。既往報告において、水熱合成$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$膜および粉末の作製を試みた報告はあるが、単相膜および粉末を作製した報告はない。そこで、本研究の目的は、作製した膜の結晶構造を詳細に調査し、その製膜メカニズムを明らかにすることで、単相膜作製の可能性を調査することである。

## ２．研究経過

本研究では、単相膜でない可能性が示唆された水熱合成$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$膜を用いて、東北大学の高分解能 TEM により、詳細な結晶構造評価を試みた。

## ３．研究成果

用いたサンプルは、水熱合成法により 240 °C で作製された膜厚 6 μm の$(K_{0.56}Na_{0.44})NbO_3$膜である。まず、X 線回折測定を行う事で、$(K_{0.56}Na_{0.44})NbO_3$膜は、$(K_{0.78}Na_{0.22})NbO_3$と$(K_{0.36}Na_{0.64})NbO_3$の 2 相で構成されていることが明らかとなった。つまり、膜の全体組成 x=0.56 は、各構成相から成る平均値であると考えられる。また、膜厚依存を調査することで、初めに$(K_{0.78}Na_{0.22})NbO_3$が堆積され、その後$(K_{0.36}Na_{0.64})NbO_3$が堆積されていることが明らかとなった。

透過型電子顕微鏡を用いて、膜の断面観察を行うことで、膜厚 4 - 6 μm の間において超格子反射を観測した(3, 4, 5 in Fig. 1)。一方、基板直上から 4 μm の間において、超格子反射に起因する回折スポットは観測されなかった(1, 2 in Fig. 1)。これは、4 μm 近傍を境に、膜の構成相が急激に変化していることを意味している。また、既往報告において、$(K_{0.36}Na_{0.64})NbO_3$ は超格子反射を有することが分かっているので、X 線回折測定の結果とも一致する。さらに、膜断面の組成分析を行う事で、4 μm 近傍を境に K と Na の含有量が異なることが確認された。

我々の既往研究から、水熱合成$(K_xNa_{1-x})NbO_3$膜の組成 x は、原料である KOH 溶液と NaOH 溶液の混合比に大きく依存することが分かっている。つまり、構成相が急激に変化した要因として、製膜中に原料溶液の混合比が変化したことが考えられる。これは、製膜初期に原料溶液内の K が多量に使用され、$(K_{0.78}Na_{0.22})NbO_3$ が堆積されるために、生じたと考えられる。これを解決するには、堆積速度を制御することが重要である。

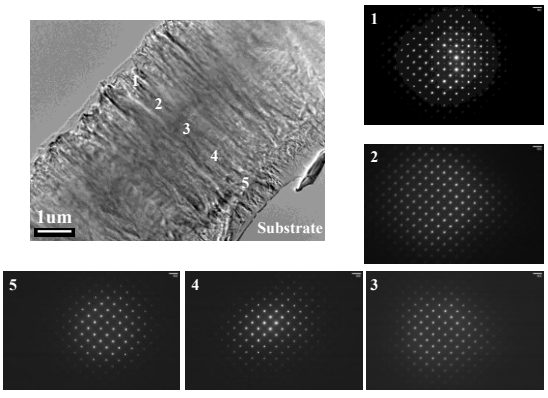



Fig. 1 Cross-sectional TEM image of $(K_{0.56}Na_{0.44})NbO_3$ film.
Electron diffraction patterns measured at various point (1 - 5)

## ４．ま と め

本研究を通して、水熱合成$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$膜の結晶構造と構成相を詳細に調査することで、製膜メカニズムを明らかにした。さらに、単相膜の作製には、原料溶液の濃度および製膜温度の制御が重要であることが明らかとなった。

# 研　究　課　題　名
# 新規ホウ化物の焼結と熱電特性評価

研究代表者名
東北大学・多元物質科学研究所・森戸春彦

研究分担者名
東北大学・多元物質科学研究所・山根久典、山田高広

## １．はじめに

アルカリ土類金属六ホウ化物 $MB_6$（$M$ = Ca, Sr）は、融点や分解温度が高く、高温域において比較的高い熱電特性を示すことから、高温で使用できる熱電変換材料として期待されている[M. Takeda *et al*., *J. Solid. State Chem.*, **179** (2006) 2823.]。本研究では、$MB_6$ と同形構造であるナトリウムホウ炭化物 $NaB_5C$ [B. Albert, K. Schmitt, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3406.]に着目した。本化合物の密度は 2.16 g/cm$^3$ で、黒鉛の密度 2.26 g/cm$^3$ よりも低いことから、軽量型の高温熱電変換材料としての応用が期待される。本化合物は構成元素に揮発性の高い Na を含んでいるため、低温短時間の焼成が可能である放電プラズマ焼結（SPS; Spark Plasma Sintering）装置を用いて $NaB_5C$ バルク体の合成を試みた。

## ２．研究経過

B と C の混合粉末を、Na とともに 1173 K で 24 h 加熱して、SPS 用の $NaB_5C$ 粉末を作製した。得られた $NaB_5C$ 粉末を φ10 mm のカーボンダイスに充填し、SPS 装置を用いて焼結を試みた。本実験では、東北大学金属材料研究所の後藤研究室が所有する SPS 装置を用いた。本研究における焼結条件を Table 1 に示す。各条件において高温で保持している際、わずかに白煙が目視されたため、その段階で加熱を止め、冷却した。得られたバルク体について X 線回折測定により生成相を同定した。

## ３．研究成果

Table 1 に記載したいずれの試料において φ10 mm の円盤状のバルク体が得られた。試料の重量と体積から算出したかさ密度を Table 1 に示す。Fig.1 に(d)の SPS 条件で作製した試料の XRD パターンを示す。図より $NaB_5C$ の他に $B_4C$ の回折ピークが確認できた。上記で述べたように加熱中に白煙が確認されたことと、XRD パターンで $B_4C$ が確認されたことから、焼成中に $NaB_5C$ から Na が蒸発したことが示唆される。Table 1 に記載したいずれの試料についても $B_4C$ の存在が確認された。この結果より、100 MPa の負荷応力下では 1473 K 以上の焼結温度で、$NaB_5C$ から Na が蒸発して $B_4C$ が生成することが明らかになった。また、$NaB_5C$ および $B_4C$ の理論密度はそれぞれ 2.16 および 2.52 g/cm$^3$ であることから、本実験で作製された試料は、いずれも緻密には焼結していなかった。

## ４．ま と め

SPS 装置を用いて $NaB_5C$ の低温焼結を試みたが、今回の焼結条件では $NaB_5C$ 単相の緻密なバルク体が得られなかった。今後の展開として、粒径の細かい $NaB_5C$ 粉末を原料に用いることで、さらに低温でのバルク体の焼結を試みる。また、$NaB_5C$ の他にも Na-Si-B などの Na を含む化合物について SPS を用いることで焼結を行い、Na を含む化合物の焼結方法について検討する。

Table 1 Sintering conditions of the SPS method and densities of the obtained samples.

| | Temperature (K) | Pressure (MPa) | Heating time (min) | Sample density (g/cm$^3$) |
|---|---|---|---|---|
| (a) | 1673 | 20 | 0 | 0.95 |
| (b) | 1473 | 100 | 10 | 1.30 |
| (c) | 1573 | 100 | 5 | 1.34 |
| (d) | 1573 | 100 | 10 | 1.38 |
| (e) | 1573 | 100 | 20 | 1.34 |
| (f) | 1773 | 100 | 1 | 1.40 |

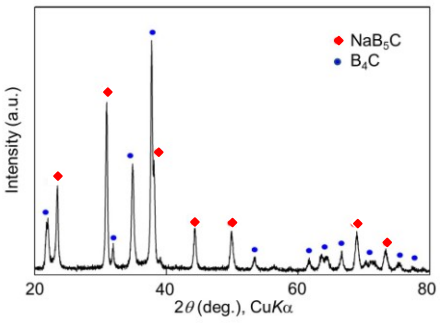



Fig.1 XRD pattern of the sample prepared by SPS.

# 研　究　課　題　名
# 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～0.2μｍ程度と磁場侵入長　λ　（λ(0)～0.58μｍ）　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Λ(0)は

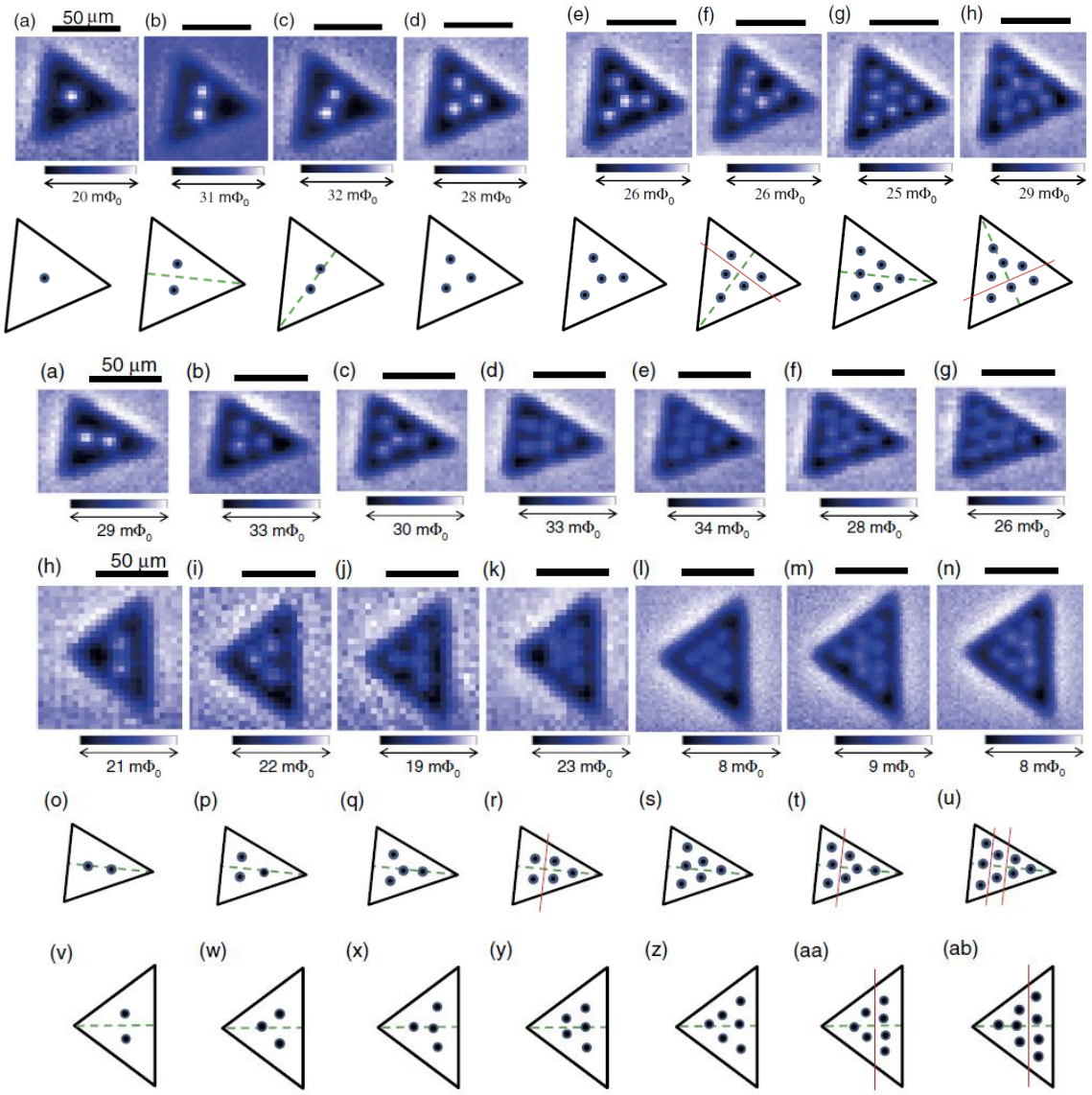
$$\Lambda(0) = \frac{2\lambda^2(0)}{d} \approx 3.1\,\mu\mathrm{m}$$

とバルク試料のものより長くなる。サイズが 20 ～ 100 μｍの試料では 6 ～ 30Λ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/λ)　（ｒ＞ λ）のショートレンジから 1/r（ｒ＞ Λ）のロングレンジになることも利点のひとつである。

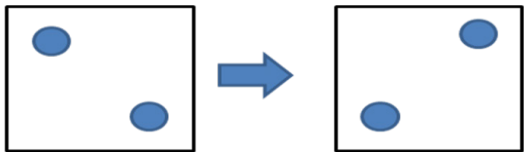
## ３．研究成果

試料は Si 基板上に堆積させたアモルファス $Mo_xGe_{1-x}$ 薄膜（ｘ＝0.78、d=0.2μｍ）にフォトリソグラフィとエッチングの手法を用いて微小超伝導体を整形した。前年度は一辺 80μｍの正方形に加工したものを用いたが、本年度は一辺 78μｍの正三角形および高さ／底辺の比が 1.04 と 0.69 の二等辺三角形を用いた。試料表面には保護膜として $SiO_2$ を 0.1μｍ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、渦度が１１までの測定を行った。

図は正三角形での渦度 L=3 までの磁束量子像である。三回対称が保たれる渦度（L=3, 4, 6, 10）では三角格子が保たれる磁束量子配列が形成されるが、それ以外の渦度では一つの対称軸に対して対称性を保つようにライン上に並んだ配置をとろうとする。L=11 までの観測では磁束量子の配列は「三角格子＋対称軸を持つライン形成（渦鎖）」で説明することができる。これは二等辺三角形の場合でも同様であった。以下に正三角形および二等辺三角形の測定例を示す。青破線は対称軸、赤線は渦鎖を表す。




本年度はさらに、正方形微小超伝導体中に 2 つの磁束量子をいれ、微小超伝導体の磁束配列状態を使って情報をコード化することを試みた。下図にその概念図を示す。



電流によって磁束量子配列を変化

## 4．ま と め

平成 26 年度は、一辺 78μm の正三角形および高さ／底辺の比が 1.04 と 0.69 の二等辺三角形のアモルファス $Mo_xGe_{1-x}$ 薄膜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=11 までの観測では磁束量子の配列は「三角格子＋対称軸を持つライン形成」で説明することができることが明らかとなった。

平成 27 年度は NbSe2 単結晶薄膜の微小円板等の磁束状態にも対象を拡げ、NbSe2 が持つ結晶軸対称性の影響という新たな相互作用を加えることにより新規な磁束状態を創出しようとする試みを行う。またこれまでの基礎研究の発展型として、磁束量子ビットを研究対象に加える。これはこれまで得られた微小超伝導体の磁束配列状態を使って情報をコード化するもので、まずは微少超伝導体（ドット）を古典ビットとして組み合わせたセルオートマトン型の論理回路の構築を目指す。

# 研　究　課　題　名
# 水素ドープによる新規高温超伝導物質の創成-II

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・理工学部・秋光純、川島健司、百村太貴、黒川知哉
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・折茂真一
東北大学・金属材料研究所・佐藤豊人

## １．はじめに

LaFeAsO1-*x*F*x*(*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*c の向上を狙う。

## ２．研究経過

本研究課題ではスピン・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$Sr_2IrO_4$および同じく5d遷移金属である$WO_3$に着目して水素化処理を行ってきた。

## ３．研究成果

層状 Ir 酸化物 $Sr_2IrO_4$ への水素化についてはこれまで水素加圧下での水素化処理により合成を行ってきたが、結晶性が悪化し結晶構造を安定的に保つことが出来ないという問題点があった。本年度はその点を踏まえ、鉄系超伝導体の水素置換と同じ方法である超高圧合成法を用いることにより $Sr_2IrO_{4-x}H_x$ の合成を試みてきた。合成条件は 1250℃、4GPa で合成をおこなった。図 1-(a)にこれまでの $Sr_{2-x}La_xIrO_4$ および超高圧合成で作成した $Sr_2IrO_{4-x}H_x$ の結果を示す。La 置換では置換量の増大に伴い磁化率の絶対値の減少および磁気転移点の僅かな変化が観測されていたが、超高圧合成で作成した $Sr_2IrO_4$ では磁気転移点が 240K から 200K と急激に減少し、かつ磁化率の絶対値が通常の固相反応法の場合と比べて半分程度に減少する結果がえられた。更に、水素置換を試みた $Sr_2IrO_{3.8}H_{0.2}$ においては磁化率の絶対値が上昇する傾向がみられ水素が置換されていることを示唆する結果がえられた。

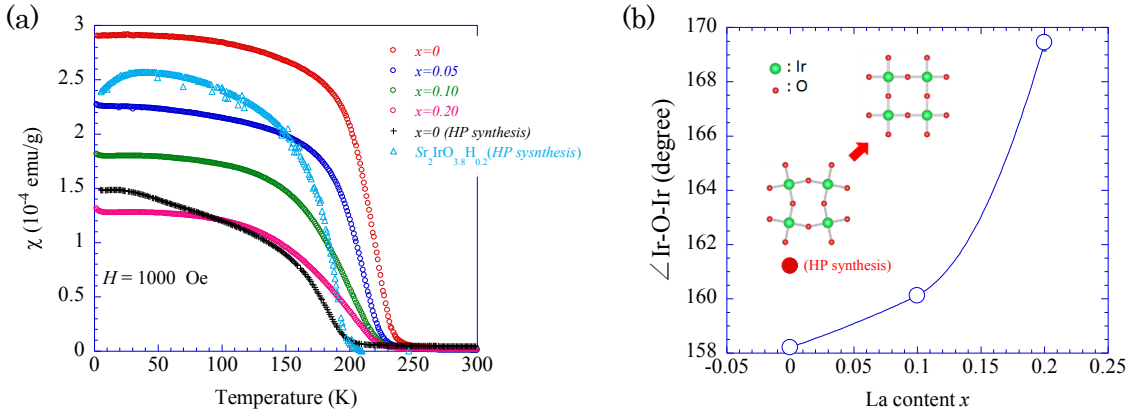



図 1 (a)$Sr_{2-x}La_xIrO_4$ および超高圧合成で作成した $Sr_2IrO_{4-x}H_x$ の直流磁化率温度依存性.(b) Ir-O-Ir 結合角の La 濃度依存性(赤丸：超高圧合成).

我々は超高圧合成による母物質の物性が極端に異なる点、および水素置換量と置換サイトを特定するためにオーストラリアの中性子施設 ANSTO において超高圧合成により作成した $Sr_2IrO_4$ および重水素化した $Sr_2IrO_{3.8}D_{0.2}$ の粉末中性子散乱実験をおこなった。現在、回折パターンの解析途中であるが、母物質に

おいて面内の Ir-O-Ir 結合角が 161.2° になることが明らかになった。転移点近傍で観測される強磁性はスピンキャントによる弱強磁性であり、結合角が 180° （$IrO_2$ 面がフラットな場合）から歪むことにより磁化率の増大が観測されることが知られている。図 1-(b)に La 置換した場合の結合角と La 置換量 x の関係を示す。通常の固相反応法で合成した $Sr_2IrO_4$ では Ir-O-Ir 結合角が 158° であるが、超高圧合成した試料では通常の合成法と比べて $IrO_2$ 面がフラットになっていることがわかり、超高圧合成による物性の違いはこの結合角の違いに起因することがわかる。また、重水素化した試料についても中性子散乱実験を実施しており現在水素置換サイトを含めた詳細な構造解析を進めているところである。本研究成果は修士論文『高圧下合成を用いた新規超伝導体の開発』（百村太貴）に報告している。

次に $WO_3$ への水素化処理については東北大学折茂研究室において実施し、水素圧力を 1MPa, 保持時間 20h, 熱処理温度を 200℃から 450℃の条件で実験をおこなった。$WO_3$ 粉末は黄色であるが、水素化処理を行うことにより青色、黒色へと色の変化を観測した。実際、水素分析により水素量の特定を行ったところ、300℃において重量パーセントが 0.07wt.%増加し水素が $WO_3$ に対して 0.1 程度導入されていることを示唆する結果が得られた。しかし、熱処理温度を上げることにより逆に酸素欠損を起こし、450℃では $WO_2$ が主相になることが明らかになった。$WO_3$ への更なる水素化を促すために我々はミリング処理した $WO_3$ に対して同様の水素化処理を実施した。実験はボールミリングを 50h, 200h 行った試料について水素圧力を 1MPa, 保持時間 20h, 熱処理温度 250℃で行った。図 2 に水素化処理を行った物質の X 線回折パターンの結果を示す。ミリング処理を施した試料に水素化処理を行うことにより単斜晶系から立方晶系まで対称性が変化し、$WO_3D_{0.53}$ のシミュレーションパターンで説明できることが明らかになった。水素量も 0.25 程度導入されることが分かりミリング処理による水素量が増大することが明らかになった。磁化率測定では超伝導を示唆するマイスナー反磁性は観測されていないが $WO_{3-x}F_x$ での超伝導の例では x~0.4 程度まで置換を行わないと超伝導が発現しないことから更なる水素置換が必須であると考えている。本研究成果は修士論文『電荷秩序制御による新規超伝導物質探索』（黒川知哉）に報告している。

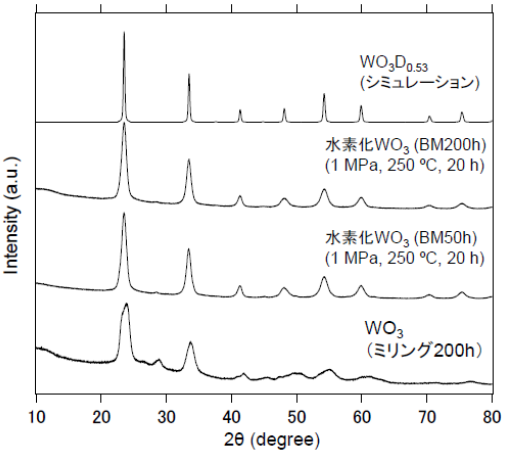



図 2　ミリング・水素化処理をおこなった $WO_3$ の粉末X線回折パターン.

## 4．ま と め

層状 Ir 酸化物 $Sr_2IrO_4$ への水素化については本研究期間中に超高圧合成法による $Sr_2IrO_{4-x}H_x$ の合成に成功し、中性子散乱実験により通常の固相反応法と超高圧合成法の物性の違いが構造に起因していることを明らかにした。現在、重水素化した試料に関する構造解析も進めており、水素置換量および水素導入サイトの同定を今後行っていく予定である。

また、$WO_3$ については水素化処理およびミリング処理をおこなうことにより水素量が 0.25 程度まで導入することに成功した。超伝導発現が期待される 0.4 程度までの水素置換を実現するために、水素圧・保持時間等のアニール条件を特定し超伝導化を目指す。また、別構造の hexagonal-$WO_3$ についても K, Rb, In といった 1 価の原子を導入することにより 4~7K の超伝導が発現することが報告されている。hexagonal-$WO_3$ についてもすでに水素化実験をこころみており、水素が導入されていることが水素分析により明らかになっている。ただし、現状では超伝導は観測されておらず水素量の精密な制御が必要である。そこで、hexagonal-$WO_3$ についても今後精力的に研究を進めていく。

# 研　究　課　題　名
# バルクナノメタルの超伝導特性

研究代表者名
九州産業大学・工学部・西嵜照和

研究分担者名
九州産業大学・工学部・今長慶二，尾形啓行，阿久根忠博
九州大学・工学研究院・李 昇原，K. Edalati，堀田善治
東北大学・金属材料研究所・野島 勉，井口 敏，佐々木孝彦

## １．はじめに

超伝導状態に対するサイズ効果やナノスケールでの超伝導特性を調べる対象として，微細加工した微小超伝導体，超薄膜，粒状金属薄膜などがこれまで研究対象とされてきた．近年注目されている超強加工（巨大ひずみ加工）を用いた手法はバルク状の金属材料においても結晶粒径をナノサイズまで微細化できる(このような系をバルクナノメタルと呼ぶ）ことからナノ構造超伝導体の新しい研究対象として注目されている．

## ２．研究経過

これまで，高圧ねじり（High-Pressure Torsion: HPT）加工によって巨大ひずみを導入した 8 種類の Nb 試料（HPT-Nb, P = 6GPa，回転数 N = 0, 1/4, 1/2, 1, 2, 5, 10, 20) [1] において磁化測定を行い臨界温度 $T_c$ や上部臨界磁場 $H_{c2}$ が増加することを報告してきた[2]．$T_c$ の増加の起源として量子サイズ効果が，$H_{c2}$ の増加の起源として表面超伝導による超伝導体積分率の増加などがそれぞれ議論された．

本研究では，HPT 加工を行った V [3] についても超伝導特性の測定を行ったので，Nb の結果と比較を行いその振る舞いを明らかにする．磁化の測定は金属材料研究所の SQUID 磁束計を用いて行った．

## ３．研究成果

図 1 に SQUID 磁束計で測定した Nb と V における臨界温度の $N$依存性を示す. Nb の場合は，$T_c$ は $N$= 2 で最大値を示し，$N$> 2 で $T_c$ はわずかに減少するものの加工前（$N$= 0）の値よりも大きな値を示している．一方，V では $N$= 1/8, 1/4, 1/2 で $T_c$ は上昇するが，$N$> 1 で $T_c$ は急激に減少し加工前よりも低い値を示す．Nb と V の結晶粒の半径は $N$ = 5 においてそれぞれ 120 nm と 165 nm であり，どちらもコヒーレンス長 $\xi$ の 5 ~ 6 倍程度まで微細化されている．このことは，V においては量子サイズ効果よりも $T_c$ の抑制効果が強く働いていることを意味している．これらの違いは結晶粒界での電気的性質，格子欠陥の分布，含まれている不純物の種類などに関係があると考えられる．

磁場中における超伝導特性として，磁化曲線を測定し磁束ピン止め特性について調べた．磁化曲線から臨界電流密度 $J_c$ を求めた結果，Nb と V の両方で $J_c$ が増加することが分かった．結晶粒が微細化する過程において $J_c$ の増加が顕著であることから，導入された転位や体積的に増加した結晶粒界などのナノ構造がピン止め中心として働いていると考えられる．

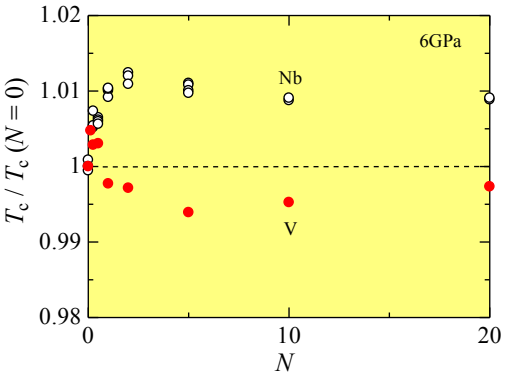



図 1：Nb と V における臨界温度の $N$依存性.

## ４．ま と め

Nb と V のバルクナノメタルについて $T_c$ と $J_c$ の振舞いを調べた．V では，Nb とは異なり，$T_c$ の抑制効果が大きいことが分かった．一方，$J_c$ は Nb と V の両方で増加することが分かった．このことは，導入されたナノ構造が $T_c$ と $J_c$ に及ぼす影響が超伝導体の種類によって異なることを示唆している．

参考文献：
[1] S. Lee and Z. Horita, Mater. Trans. 53 (2012) 38.
[2] T. Nishizaki, S. Lee, Z. Horita, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Physica C 493 (2013) 132.
[3] S. Lee, K. Edalati, and Z. Horita, Mater. Trans. 51 (2010) 1072.

# 研 究 課 題 名

GaAs に格子整合する強磁性半導体 ZnGeAs2：Mn 薄膜の蛍光 X 線ホログラフィーによる研究

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。このような磁性半導体の応用面から、（１）室温で強磁性を示す磁性半導体の実現と（２）従来の半導体プロセス技術との整合性が要求される。そのような候補として、平成２６年度は多元化合物半導体 ZnGeAs2 に着目し、その半導体薄膜結晶成長と蛍光 X 線ホログラフィーについて研究課題としていた。ZnGeAs2 は、格子定数が 0.567nm と GaAs 基板（0.5653nm）とほぼ格子整合するのが特徴で、バンドギャップは 1.15eV である。従って、GaAs 基板上にエピタキシャル成長させることができると予想され、従来の GaAs プロセス技術とも整合性があると考えられる。あわせて II-IV-V 族半導体に磁性原子 Mn を添加した半導体薄膜では室温で強磁性を示すと期待される。結晶成長が成功した後には ZnGeAs2 薄膜の蛍光 X 線ホログラフィー法（XFH）を用いた Mn 周辺の３次元局所的中距離構造を測定しその解析を開始することを計画していた。次の研究経過でも記述するが、Ge 原料について分子線エピタキシー装置(MBE)トラブルのため本研究について遂行を断念した。

一方、ZnSnAs2 薄膜の蛍光Ｘ線ホログラフィー（XFH）の解析については、継続して進めている。あわせて Ge 基板上に作製した GaAs 薄膜についても比較検討の参照データとするために XFH の解析を行った。

## ２．研究経過

磁性半導体薄膜に対する原子レベルでの構造解析は、X 線回折や電子線顕微鏡によるものが主体であったが、高感度の XFH は、半径約 2nm の局所的中距離構造という観点で、物質の３次元構造情報を提供できる有力な方法である。II-IV-As 多元化合物で磁性半導体と期待される Mn ドープ ZnGeAs2 単結晶薄膜の結晶成長を予定していたが、結晶成長の準備段階で分子線エピタキシー装置に充填した Ge 原料のクヌーセンセル（Kセル）において、高温の出ガス過程でるつぼの破損が生じKセルも破損することになった。このような事情から本年度においては GaAs に格子整合する ZnSnAs2:Mn 強磁性半導体薄膜の結晶成長の研究を断念することになった。

一方、ZnSnAs2 は半絶縁性(SI)InP 基板上に MBE 法によって 500nm 成長させた試料を用いた XFH 実験は、高エネルギー加速器研究機構にある放射光科学研究施設フォトンファクトリー（PF）のビームライン BL6C を用いてインバース XFH 法で行った。ホログラムは、0.25keV おきに 9.8 ～ 13.80keV の範囲で 17 の入射 X 線エネルギーで測定した。更に、c 軸配向と a 軸配向のカルコパイラ イト構造およびスファレライト構造のホログラムを作成するシミュレーションも行い、それぞれ半球 にし、実験結果との比較を行った。その後、ホログラムを全球に拡張し実験結果とシミュレーション結果との比較を行った。データの比較検討を行うために、Ge 基板上に GaAs 単結晶薄膜を分子線エピタキシーにより結晶成長し、XFH 解析することで ZnSnAs2 薄膜の XFH 解析の精度を向上させることにした。

## ３．研究成果

結晶の構造解析では、ZnSnAs2 薄膜のインバース XFH 測定から得られた原子像(z=0 Å,1.470 Å)を用いた。原子像は、原子番号が大きくなるほど明確に確認できるため、カチオン面では Zn<Sn という強度の違いがみえる。しかし、これらの測定結果を半球に再生させた結果、強度が一様となりカルコパイライト構造よりもスファレライト構造の可能性が有力となった。これらの結果は、別に進めている X-ray Crystal Truncation rod Scattering (CTR)測定の結果らも XFH の結果を裏付ける実験データとなっている。　それを更に明確にするためにホログラムを全球に拡張し、シミュレーションと比較した。Fig. 1 は、スファレライト構造と GaAs 参照試料のシミュレーション結果である。全球再生は、スファレライト構造について行った。このような全球再生をおこなうと、原子像が明確化しアーティファクトも減少することが分かった。カチオン面（z=0.000 Å）を比較すると、どちらも原子像が一様であることがわかる。GaAs 試料と比較すると、アニオン面（z=1.470 Å）の実験データでは

As 原子が揺らいでいることが確認できた。以前にも確認したように、実験データとシミュレーション結果から、アニオン原子によるサイト揺らぎを As アニオン面が吸収している傾向が見られ、興味深い結果となっている。Fig.2 は、今回の解析から明らかになって解析結果である。第２近接の As の揺らぎが最近接の As と異なることが見られ、これまでの報告例ではない興味深い結果となっている。このよう結果は、スファレライト構造に特有な現象と予想される。

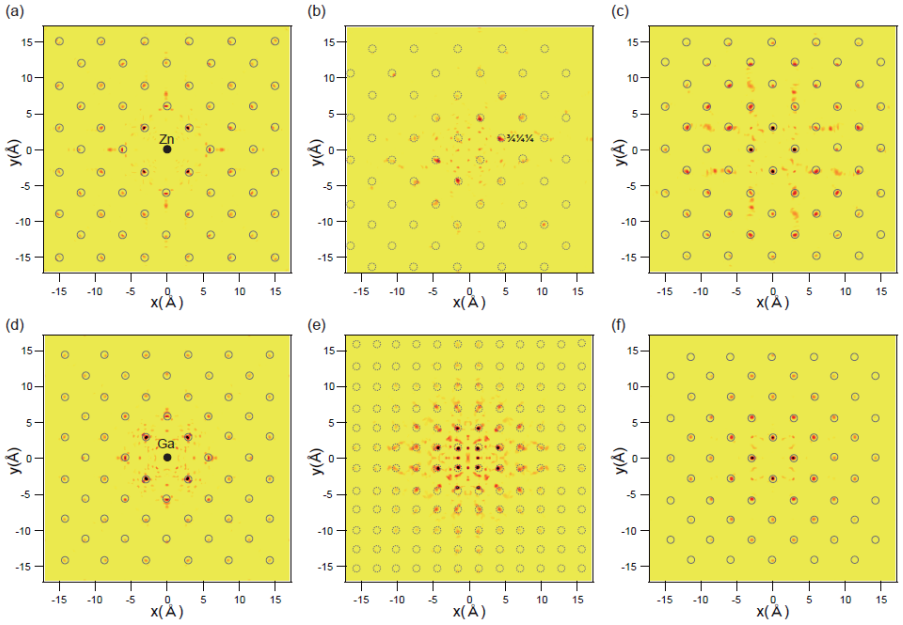



Fig 1. Atomic images around Zn or Ga obtained from the 4π holograms. (a), (b), (c): Images of the $ZnSnAs_2$ film. (d), (e), (f): Images of GaAs film. (a), (d): z = 0 A. (b), (e): z = 1.4 A. (c), (f): z = 2.8 A. The intensity of the As images in (e) is doubled.

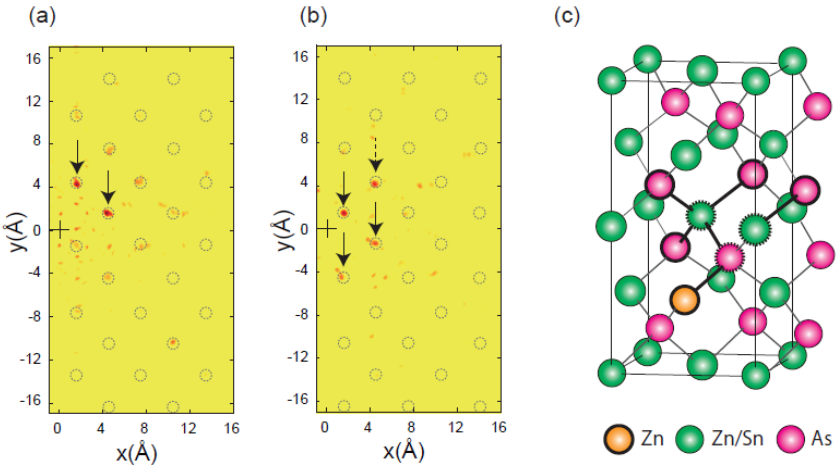



Fig 2. Strong correlations between Zn and As. (a) and (b) show the images of As layer at z = 1.46 A and 2.92 A, respectively. (c) model of spharelite type $ZnSnAs_2$.

４．まとめ

本年度においてはＭＢＥ装置トラブルから GaAs に格子整合する ZnSnAs2:Mn 強磁性半導体薄膜の結晶成長の研究を断念することになった。III-V 族半導体を成長させることを想定した分子線エピタキシー装置において Ge のような比較的高温なＫセルを必要とした実験で、Ge を充填したるつぼ材の割れとそれに伴うＫセルの破損により、実験の継続ができなくなったためである。一方、ZnSnAs2 薄膜と GaAs 薄膜に関する XHF の実験データの解析についてはほぼ終了することができた。現在、論文化のための作業を進めている。ただ、今回、新しく明らかになったこととして、ZnSnAs2 薄膜の As の揺らぎについて完全にランダムではなく、幾分かの周期性が見られることである。GaAs については、As の揺らぎはないが、ＭＢＥで成長した ZnSnAs2 薄膜がカルコパイライト構造ではなくスファレライト構造をとることから、第２次近接Ａｓの環境が影響しているものと推定しているが、現在考察中である。このような、ZnSnAs2 薄膜について XFH の実験データの整理が終了するので、来年度は Mn 添加 ZnSnAs2 薄膜について、ＸＦＨの解析を行う。強磁性の起源に関連する Mn 原子周辺の XFH の解析を中心に進める予定である。

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# シアン化物イオン架橋[FeCo]１次元錯体の物性解析：実験と DFT 計算との共同研究

研究代表者名
大阪大学・大学院基礎工学研究科・北河康隆

## １．はじめに

2012 年、筑波大学の大塩グループにより新規シアン化物イオン架橋鉄-コバルト一次元鎖状錯体に関する論文が報告された（Nature Chem. 2012, 4, 921）。この錯体は熱や光によってコバルトイオンと鉄イオン間の電荷移動を伴うスピン転移現象を起こし、磁性と電気伝導性が大きく変化する。このような多重双安定性は、理学的に興味深いのみならず、化合物物性の外場によるスイッチングという応用的視点からも注目されている。これまでに磁化率や XMCD など、いくつかの実験結果が報告されているが、より詳細な解析には、第一原理計算を用いた電子状態解析が有効である。申請者は、これまでに野尻教授との共同研究により、当該錯体の部分構造モデルを用いて、XMCD スペクトルの量子化学計算に基づく帰属に成功していた（Inorg. Chem. 2013, 52, 13956-13962）。しかし、本錯体は１次元鎖構造を有し、部分構造を用いた議論では限界があった。そこで、本研究では類似構造を有する Co-Fe４核錯体（Chem. Lett., 2010,39 , 978-979、図１）に注目し、その電子状態を量子化学計算により詳細に解析することをこころみた。本錯体は低温領域では$(Fe(II)^{LS}Co(III)^{LS})_2$(閉殻:LS)状態をとるが、高温領域では$(Fe(III)^{LS}Co(II)^{HS})_2$(開殻:HS)状態に変化する。また、LS 状態で 800nm 付近の光を吸収することにより IVCT を通じて HS 状態に変化することも明らかになっている。本研究では、X 線構造解析で得られた座標を元に、非磁性（LS）相と磁性（HS）相の電子状態およびスピン状態を求め、特に磁性相では鉄−コバルト間に作用する磁気的相互作用を定量的に算出する。得られた結果を実験結果と比較考察することにより、実験結果の解析を進め、最終的にはスピン転移の原因を明らかにすることを目的とした。また、実験研究と計算科学との共同研究を進める中で、さらなる未知なる現象を発見・解明できる可能性も高く、相乗効果が期待できる。また良く知られている通り、多核遷移金属錯体は d 軌道同士や架橋配位子を介した密な相互作用から、電子状態の自由度が高くなり、磁性・電気伝導性など様々な興味深い物性が報告されている。従って、物性実験と量子化学計算との相補的な研究に基づき、分子構造、電子（スピン）状態と諸物性との関係を明らかにしてゆくことは、機能性分子設計という視点からも、大変有意な事であると考え、その観点からも研究を進めることとした。

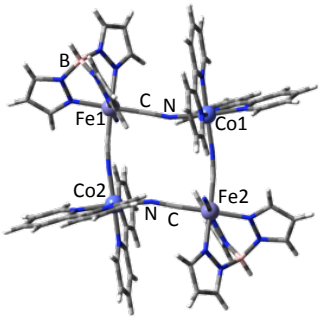



図１　計算したモデル構造

## ２．研究経過

本研究では、(A) 実在錯体の量子化学計算による電子状態の詳細な解明、(B) スピン転移現象発現機構の原理解明、という２つのステップで研究を進め、最終的にはそれらをまとめることにより、当該錯体の物性を詳細に理解するという流れで研究を推進した。まず、X 線構造解析による座標から、原子数で５００程度の実在構造に基づいたモデル錯体を作成した（図１）。そして、Gauss 基底を用いた DFT 計算を実行することにより、上記、低温相構造と高温相構造での電子状態を明らかにした。また、本モデルは、hydrotris(3,5- dimethylpyrazol-1-yl) borate (tp*) ならびに 4,4’-di-*tert*-butyl- 2,2-bipyridine (dtbbpy) の tert- butyl 基を略したモデルであるが、その妥当性は LS モデルで検証を行った。尚、高温相は金属イオン上に局在スピンを有する開殻系であるため、スピン非制限（spin- unrestricted あるいは broken-symmetry）計算を適用することにより、擬縮退した電子状態に伴う静的電子相関効果（non-dynamical correlation effect）を近似した。その際、スピン混入誤差 (spin-contamination error) が起こるが、それは当グループで開発した、近似スピン射影 (approximate spin-projection) 法にて補正し、スピン多重度の違いによるエネルギー差から、有効交換積分 (J) 値を算出し、Fe-Co 間の磁気的相互作用を定量的に算出した。その後、低温相において、TDDFT 法による励起状態解析をすることにより、光によるスイッチングのシミュレーションを実行し、IVCT がどの軌道遷移から起こるのかを明らかにした。以上の計算は、大阪大学において、Gaussian09 プログラムパッケージを用いて行われた。

## ３．研究成果

まず、低温相と高温相での錯体の構造モデルを用いて、DFT 計算を実行し、フロンティア軌道を明らかにした（図２）。この結果、HOMO は Fe サイトに、そして低温構造では LUMO に Co サイトの軌道があることが

わかった。HOMO-LUMO gap は低温構造では高温構造の半分程度である。低温構造では鉄、コバルトイオン共にスピンを持たない閉殻スピン構造であるが、高温構造では各イオンがスピンを有する開殻スピン構造であるため、金属イオン間には磁気的な相互作用が生じる。そのエネルギー差を近似スピン射影法にて補正し、スピン多重度の違いによるエネルギー差から、有効交換積分（J）値を算出したところ、Fe-Co 間には弱い強磁性的相互作用があり、その大きさは 11cm$^{-1}$ であることが明らかとなった。その後、低温構造において、TDDFT 法による励起状態解析をすることにより、光によるスイッチングのシミュレーションを実行した。その結果を図３に示す。実験的に示唆されたいた 800nm 付近（810nm と 819nm）に Fe イオンから Co イオンに遷移する２つの IVCT バンドがあることが明らかとなった（図３）。

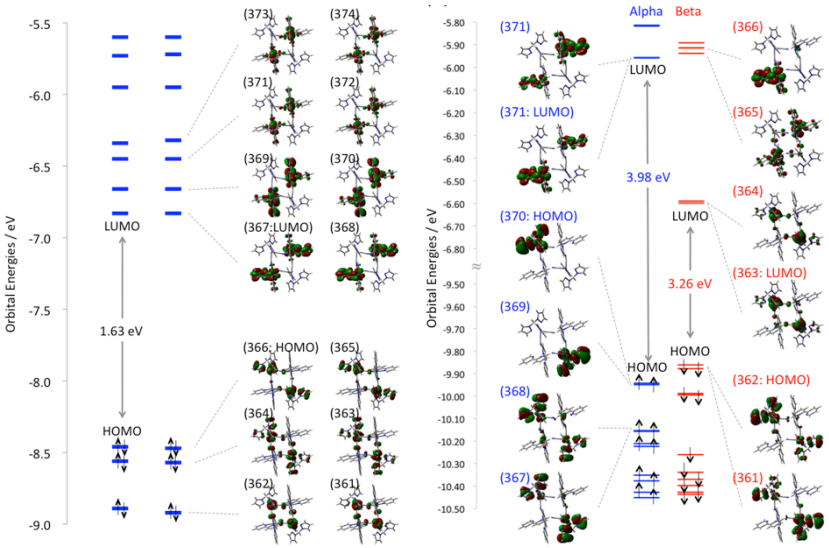



図２　低温構造（左）と高温構造（右）での分子軌道

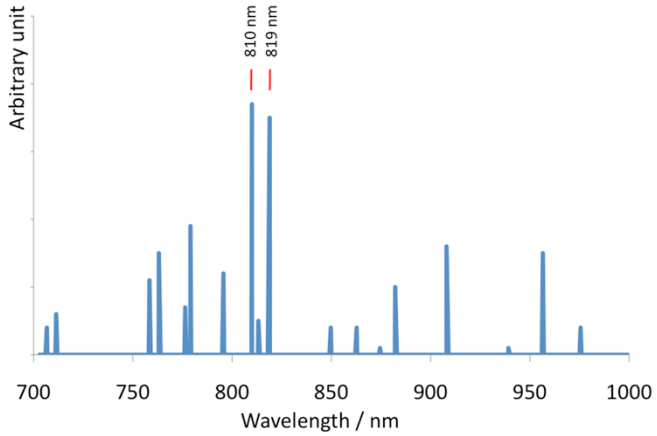



図３　TDDFT 計算による吸収波長のシミュレーション結果

４．ま と め

以上のように、本研究では鉄–コバルト４核錯体のモデル構造において DFT 計算ならびに TDDFT 計算を実行し、この錯体の電子状態、磁気的相互作用、そして IVCT に関与する軌道を明らかにすることに成功した。この成果は、一連の鉄–コバルト錯体における多重双安定性の理解へ大きな寄与をするものと思われ、論文投稿に向けて現在準備中である。他方、低温構造、高温構造の直接的な安定性の変化の理解にはまだ至っておらず、さらなる理論的、計算化学的研究が望まれる。本共同研究は 2015 年度も継続する予定であり。今後さらに、共同研究者である野尻教授と密接な連携をとりながら、実験・計算と相補的に進めて行きたいと考えている。

# 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・井村 敬一郎、出口 和彦、國方 翔太、山口 剛志
東北大学・金属材料研究所・山村 朝雄

## １．はじめに

磁性と超伝導の共存・競合の問題は、半世紀以上もの長い間、我々の興味を惹き続けてきた。特に、超伝導を示す不思議な遍歴電子強磁性体（$UGe_2$、URhGe、UCoGe）の発見以来、磁束を内部に引き込もうとする強磁性と磁束を排除する（Meissner 効果）超伝導の相関の解明をめぐって、世界的な研究競争が展開されている。上記３種の物質のうち、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、「自己誘導ボルテックス」の存在を指摘するとともに [1]、縦の磁気揺らぎが超伝導を誘起していることを実験的に解明してきた [2,3]。

## ２．研究経過

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。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。本研究課題では、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、Y-Co 強磁性超伝導体を育成し、その物性計測を行った。さらに、反強磁性でありながら、強磁性と同じようにスピン３重項超伝導を示す $UNi_2Al_3$ の単結晶育成（これも Y-Co 系と同様に結晶育成が困難である）とその物性計測を行った。

## ３．研究成果

Y-Co 系の磁性について詳しく測定を行った。特に、これまで測定の報告がない非線形磁化率の温度依存性や、磁化の時間依存性の測定を行った。その結果、Y-Co 系の強磁性は、静的な長距離秩序ではなく、スピングラスのような空間的に不均一で、緩和現象を伴うものであることが明らかとなった。これらは、UCoGe の強磁性とは本質的に異なるものであり、ウラン系、即ち 5f 電子系の特殊性を露わにするものである。

$UNi_2Al_3$ についても、反強磁性（スピン密度波）と超伝導の双方を示す単結晶の育成に成功を収めた。その常圧および圧力下における磁化率等の実験を行った結果、反強磁性転移温度と超伝導転移温度の両方が圧力と共に減少することを見出した（図１参照）。

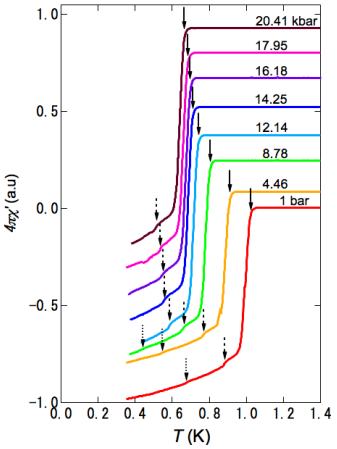



図 1. $UNi_2Al_3$ の交流磁化率（実部）の温度依存性.

## ４．ま と め

遍歴電子強磁性を示す超伝導体 $Y_9Co_7$ は、UCoGe とは質的に異なり、空間的に非一様であり、緩和を示す。これは、UCoGe における強磁性と超伝導の共存がウラン系の 5f 電子の特性を反映したものであることを示唆する。また、$UNi_2Al_3$ の良質単結晶育成に成功し、反強磁性秩序と超伝導が圧力下でどのように変化するかの研究を行えるようになった。これらの成果は、ウラン系物質の単結晶育成を可能とする金研の共同利用ならではの成果ともいえよう。今後の研究により、磁性と超伝導の相関について、より深い理解が得られるようになるものと期待される。

[1] K. Deguchi, E. Osaki, S. Ban, N. Tamura, Y. Simura, T. Sakakibara, I. Satoh, N. K. Sato, 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, 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, Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 066403.

# 研 究 課 題 名
# $L1_0$FePt-FeCo および $L2_0$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・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー・Zhang Luran

## 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―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、$SmCo_5$、$Nd_2Fe_{14}B$、$Sm_2Fe_{17}N_3$ 等の希土類元素を含む合金が挙げられる。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。第 1 原理計算によれば、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。本研究では、MgO 単結晶を基板とし、種々のバッファー層を用いてエピタキシャル FeCo 膜を作製し、正方歪と一軸磁気異方性の関係を検討した。

## ２．研究経過

(1) Rh をバッファーとして、基板垂直に[001]配向した FeCo 膜を製膜し、XRD 並びに TEM を用いて結晶構造を調べ、正方晶歪を評価した。
(2) 磁気異方性を VSM、SQUID、トルクメータ等により測定し、正方歪と一軸磁気異方性の相関を明らかにした。

## ３．研究成果

### (1) MgO/Rh/ FeCo 膜の合成と構造・磁気特性の評価

正方歪を有する FeCo 合金の一軸磁気異方性の発現を確認するために、MgO 単結晶(001)面に Rh バッファー層(20nm)を製膜し、その後、種々の膜厚を有する FeCo 膜を形成した。その時の bccFeCo 膜の格子定数 a、c、軸比 c/a を Fig.1 に示した。格子定数 c は、極薄膜でほぼ Rh の格子定数に一致するが、その後 FeCo 膜厚の増加とともに bccFeCo バルク合金の値に漸近してゆく。膜厚 2-3nm の間に、大きな磁気異方性が期待される軸比 c/a~1.2 が実現されている。トルクメータで測定した実効的磁気異方性 $K_{u1eff}$ と本質的な磁気異方性定数である $K_{u1}$ の FeCo 膜厚依存性を Fig.2 に示した。図のように c/a~1.2 が実現される膜厚 2-3nm で最大の磁気異方性が観察され、その値は約 $K_{u1}=1.2\times10^7$erg/cm$^3$であった。この値は、正方歪 c/a=1.2 で $L2_0$ 規則性がない場合について、第 1 原理計算によって求められた値と良く一致しており(Fig.3 参照)、正方歪を有する FeCo 合金が大きな一軸磁気異方性を発現することが確認された。

### (2) MgO/Rh/ FeCoC 膜の合成と構造・磁気特性の評価

前項で記載したように正方歪を有する FeCo は大きな一軸磁気異方性を発現するが、しかし、大きな磁気異方性は 2-3nm と極薄膜でのみで観察される。したがって、永久磁石開発のためには厚膜化が必要である。厚膜化の手法としては、侵入型元素の添加が有効であり、これは同時に多元化合物探索の第 1 歩である。このような観点から C 添加を試みた。結果を Fig.4 に示した。C 添加によって軸比 c/a～1.2 は実現されたが、磁気異方性は、FeCo と比較して低下した。これは、C 添加に伴う飽和磁化の低下に起因している。即ち、FeCo はその軸比が c/a~1.2 を越えると弱い強磁性の性質が顕在化するが、特に C 添加を行うと、弱強磁性化の傾向がより顕著になったものと考えられる。

## ４．ま と め

(1) MgO/Rh/FeCo エピタキシャル膜を作製し、正方晶歪を持つ FeCo 薄膜が、室温で大きな磁気異方性が発現することを実験的に明らかにした。またその大きさと、組成依存性が第 1 原理計算の予測結果とほぼ一致することを明らかにした。FeCo が一軸磁気異方性と高飽和磁化が両立できれば、最強の磁石材料が得られる。
(2) FeCo 膜に誘導された正方歪を安定化するために、侵入型元素である C を添加した FeCoC エピタキシャル膜を合成した。FeCoC では c/a=1.2 が実現されるが、弱い強磁性となり、磁気異方性は低下した。正方歪の安定化の手法を最適化することが必要である。

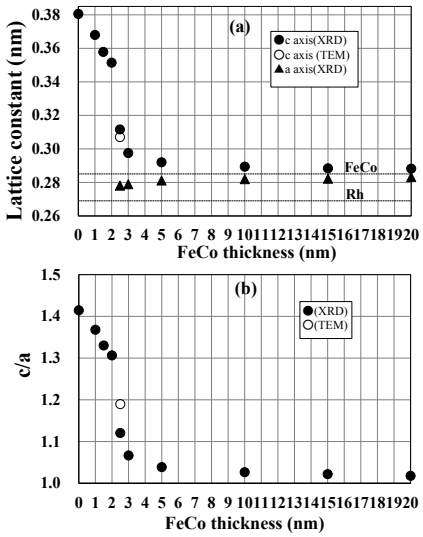



Fig.1　格子定数 c、a 並びに軸比 c/a の FeCo 膜厚依存性

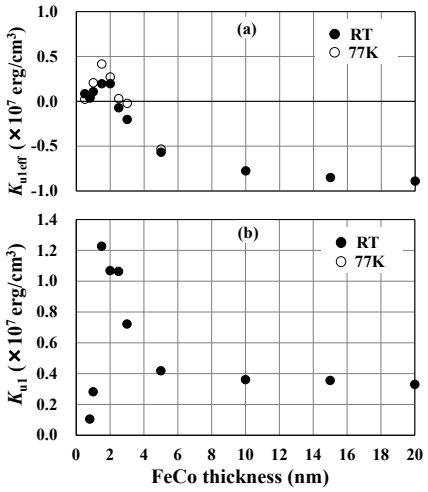



Fig.2　実効的磁気異方性定数 $K_{u1eff}$ および磁気異方性定数 $K_{u1}$ の FeCo 膜厚依存性

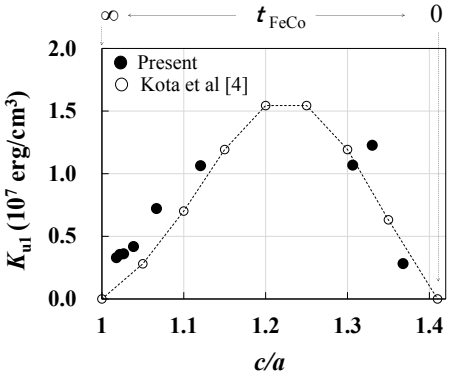



Fig.3　磁気異方性定数 $K_{u1}$ と正方歪 c/a の相関

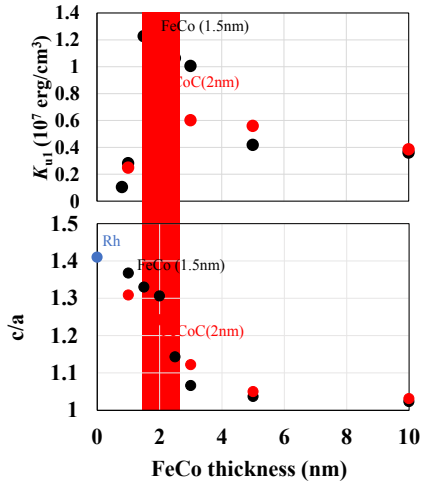



Fig.4　C 添加した FeCoC 膜の磁気異方性 $K_{u1}$ と正方歪 c/a の FeCo 膜厚依存性

# 研　究　課　題　名

## 磁性体の熱揺らぎを利用した非磁性体中へのスピン注入技術の開発

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

１．はじめに

強磁性体と非磁性体（金属あるいは半導体）を組み合わせた系において、強磁性共鳴により強磁性体から非磁性体中の伝導電子へのスピン角運動量移行により非磁性体中へスピン注入を行うスピンポンピングと呼ばれる手法が注目されている。この方法ではスピン注入の際に電流を流す必要が無い為、強磁性体と非磁性体の電気抵抗の差が顕著な系でスピン注入が困難な問題を回避して、半導体などの高抵抗材料にも金属磁性体からスピン注入を実現できる等の特徴がある。このような利点を持つ手法であるが、これまでの研究では強磁性共鳴を引き起こす為に外部からマイクロ波を強磁性体に印加しており、実用デバイスの創製には不向きとなっている。

そこで、本研究では、上記問題を解決する方法として、室温において顕在化する微小強磁性体の磁化の熱揺らぎに着目した。この熱揺らぎを活用して強磁性共鳴を誘起し、これを利用してスピンポンピングにより非磁性体へのスピン注入を検討する。

２．研究経過及び成果

多層膜及びそれを用いた測定素子の作製を所属機関で実施した。Si 基板上にスパッタ法で Pt、パーマロイ多層膜は作製された。この試料と比較試料として Cu とパーマロイの多層膜を用いて FMR 測定を行った結果、Pt とパーマロイの積層膜が Cu とパーマロイの積層膜よりもの FMR 吸収スペクトルの半値幅が広がることが確認された。即ち、パーマロイから Pt へのスピンポンピングが今回作製した多層膜において生じていることが示唆された。この薄膜から、EB リソグラフィー及び Ar ミリングを用いた微細加工プロセスにより微小強磁性体及び電極パッドからなる測定素子が作製された。素子特性の評価を磁性材料研究部門（高梨研究室）の静磁場印加プローバーを用いて実施した。

図 1 に測定素子作製時のレジストパターンを示す。100nm 直径、中心間距離が 180nm のレジストパターンを多数個並べ、これをマスクに用いて Ar ミリングにより微小磁性体を Pt 下地膜上に作製した。スピン流の検出には図 2 に示す測定配置で逆スピンホール効果を利用することを試みた。評価結果の一例を図 3 に示す。磁場を掃引しなが素子両端の起電力を測定した結果、出力が磁場の大きさによって変化した。しかしながら、信号の再現性に問題があり、得られた出力が微小強磁性体から Pt 層に注入されたスピン注入に起因する逆スピンホール効果による信号か現段階では不明である。来年度は評価系を検討し、SN 比を上げた測定方法に取り組む。

3．ま と め

微小強磁性体の熱揺らぎに着目し、静磁場を印加することで誘起される強磁性共鳴を利用した微小強磁性体から非磁性体へのスピンポンピングを検討した。素子作製方法は確立されたが評価方法については検討する必要があることが明らかにされた。今後、評価方法をさらに検討し、再現性のある特性評価を行う。

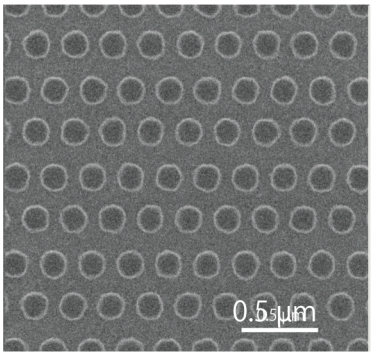



図 1 微小磁性体集合体作製用
レジストパターン

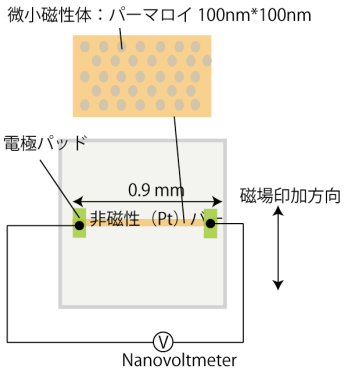



図 2 素子評価方法の模式図

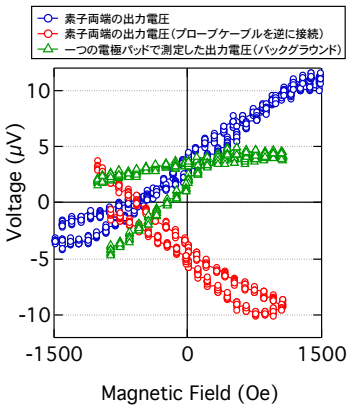



図 3 出力電圧の印加磁場依存性

研　究　課　題　名

# 強相関アクチノイド化合物の熱物性

研究代表者名
日本原子力研究開発機構・芳賀芳範 [1)]

研究分担者名
日本原子力研究開発機構・山本悦嗣 [1)]、立岩尚之 [1)]
東北大学・金属材料研究所・山村朝雄 [2)]

## 1. はじめに

ウラン化合物 $URu_2Si_2$ は、重い電子系超伝導体（$T_c$ = 1.4 K）として知られている。その超伝導を担う電子は、有効質量が増大した重い伝導電子であり、このことはウランの 5f 電子が伝導に関与していることを示している。さらに、この超伝導は、17.5 K 以下で実現する 5f 電子のある種の秩序状態と共存していることが知られている。その秩序状態を特徴付ける秩序変数は、1985 年の発見以来いまだに解決しておらず、そのため、「隠れた秩序」と呼ばれている。隠れた秩序の形成に伴うエントロピー変化は、この相転移が 5f 電子の自由度と関係していることを示している。そこで、本研究では、$URu_2Si_2$ の 5f 電子状態を、非磁性マトリックス $ThRu_2Si_2$ に固溶した希薄合金 $(U,Th)Ru_2Si_2$ について調べた。

## 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チョクラルスキー法により作製した。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した上で、試料をアルファ放射体実験室に輸送し、PPMS による比熱測定を用いて評価した。

## 3. 結果および議論

図1に、$(U_{0.03}Th_{0.97})Ru_2Si_2$、及び参照物質である $ThRu_2Si_2$ の比熱の測定結果を示す。20 K 以上の高温では両者はよく一致しており、比熱は主として格子振動の寄与で説明できる。一方、低温では U による比熱の寄与が明瞭に観測された。一方、純粋な $URu_2Si_2$ で見られる隠れた秩序に伴う相転移（17.5 K）は、本試料では観測されず、ウランは非磁性マトリックスに希薄に分散していることを示している。本試料を用いたドハース・ファンアルフェン効果実験では、明瞭な量子振動が観測された[1]。一方、その結果からは伝導電子の有効質量の増大が示唆され、今回の比熱測定とコンシステントである。今後、ウラン濃度を変えた試料作成を含め、さらに詳細な電子状態の解明に取り組む。

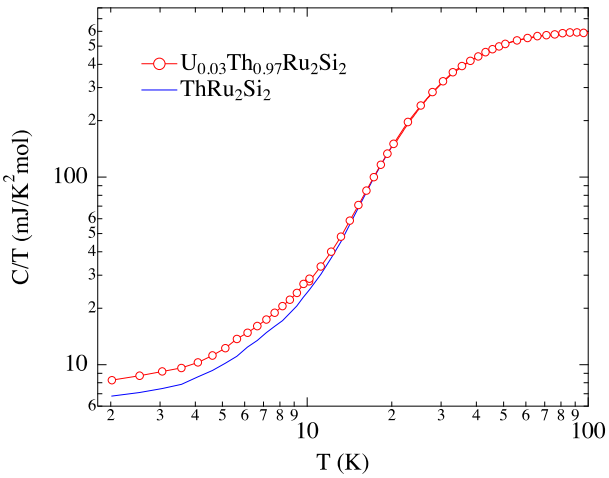



図 1 $(U_{0.03}Th_{0.97})Ru_2Si_2$ の磁場中比熱。

## 4. 本共同利用に関連する発表論文等

[1] Y. Haga, Y. Matsumoto, N. Tateiwa, E. Yamamoto, N. Kimura, T. Yamamura, Z. Fisk, J. Phys.: Conf. Ser., **592** (2015) 012036.

# 研 究 課 題 名
# 4f−2p や 4f−3d ヘテロスピン単分子磁石の構造化と磁性材料への展開

研究代表者名
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・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
東京大学・大学院総合文化研究科・岡澤 厚
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・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（>N-O· ；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。単分子磁石の開発においては核数や構造を制御して合成するのは後手にまわっている。我々の研究方針は、(1) 構造と物性の関連を明らかにし、(2) 適切な分子設計と結晶設計を策定し、(3) 合理的合成手法により希望する構造を選択的に合成開発することである。今年度の研究推進により、4f-3d 系においては (1), (2) の、4f-2p 系においては (2), (3) の段階で成果が得られた。

## 2．研究経過と研究成果

### (1) 4f-3d ヘテロスピン系

$Dy^{3+}$ ($S = 5/2, L = 5$) と $Cu^{2+}$（$S = 1/2$）イオンを有する数種の新規錯体が得られ、それらの単分子磁石性能を評価した。本化合物群では、両イオンの間を酸素原子が二重架橋している。架橋構造がやや異なることを利用して、系統的な比較のできる系であり、本研究の目的に向いている。従来、4f-3d イオン間の構造と交換相互作用の関連は、スピンオンリーとして取り扱える $Gd^{3+}$（$S = 7/2$）を用いたものにおいてのみ調査されてきた。酸素原子が二重架橋した構造においては、架橋構造中の $GdO_2$ と $CuO_2$ のなす角の関数として交換パラメータ $J_{Gd\text{-}Cu}$ が定式化されている。我々は、本 $Dy^{3+}$ 化合物群において EPR による交換相互作用の定量法を適用した。図１にスペクトルの一例を示す。ここには $Cu^{2+}$のシグナルに帰属される EPR シグナルが認められ、$Dy^{3+}$ からの交換磁場によるシフトを受けたと解釈される。このシフトから $J_{Dy\text{-}Cu}/k_B = +1.79(4)$ K と求められた。一連の Dy-Cu 誘導体について同様の測定を行い、構造パラメータに対して $J_{Dy\text{-}Cu}$ をプロットすると、$J_{Dy\text{-}Cu}$ が $DyO_2$ と $CuO_2$ のなす角と関連づけられることがわかった（図２）。$Gd^{3+}$ 以外の 4f-3d 錯体でこのような相関図を得たのは初めてである。興味深いことに、同じパラメータを用いた相関図において $J_{Gd\text{-}Cu}$ と $J_{Dy\text{-}Cu}$ では逆の傾斜を見せる。このような相関の知見は、今後の単分子磁石の設計指針の策定に役立てることができるだろう。

### (2) 4f-2p ヘテロスピン系

ニトロキシドラジカルを用いたこれまでの研究で、配位構造を規定する一つの構造パラメータ、捻れ角 $\phi$ ∠Gd-O-N-C$_\alpha$ と $J_{Gd\text{-}rad}$ に相関があることを提案した（図３）。これに基づき、平面配位構造の導入により捻れを最小にとどめることによって、最大の反強磁性的カップリング $J_{Gd\text{-}rad}/k_B = -15.9(2)$ K を得ることに成功した（図３中、Gd-6bpyNO と記載；構造式を図４に示す）。さらに、配位した場合に非平面構造を与えると予想されるフェニル *t*-ブチル ニトロキシドを使って Gd-phNO を合成した。構造解析の結果、この錯体は $Gd^{3+}$ イオンとラジカル間に大きな捻れを持ち、磁化率測定の結果（図４）、Gd-phNO はこれまで報告された 4f-ニトロキシド錯体の中で最大の強磁性的相互作用 $J_{Gd\text{-}rad}/k_B = +19.8(3)$ K を示すことがわかった。すなわち、この相関図は有用であり、4f-2p 系において強い $J$ を得るための設計指針が確立した。今後、$Gd^{3+}$ 以外のイオンを用いて単分子磁石の開発が加速するであろう。

実際に、$Tb^{3+}$ イオンを用いた研究において進展がみられた。Tb-2pyNO は結晶学的に独立な 2 分子が結晶格子内に存在する。交流磁化率などの測定から、それぞれの分子が SMM として振る舞うことがわかった。続いて交換相互作用の定量を進めたところ、かなり強い磁気カップリングを有することがわかり、761 GHz まで用いた高周波 EPR と非弾性中性子散乱の併用によって、カップリングパラメータとして、$\mathcal{J}_{\text{Tb-rad}} = -9.89$ および $-7.39$ meV と求めることができた。交換相互作用の各分子への帰属においては Gd-2pyNO の研究成果が参照された。

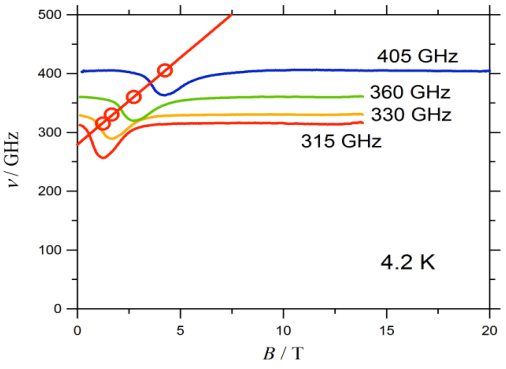



図 1 : [{Cu(salpn)}$_2$Dy(NO$_3$)$_3$bpy]（図 2 の **1**）の高周波 EPR。

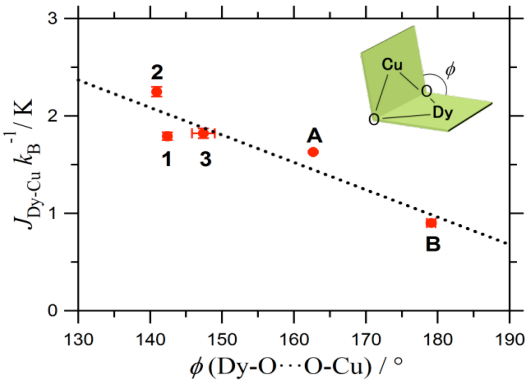



図 2 : Dy-Cu 化合物の $J_{\text{Dy-Cu}}$–$\phi$ 相関。

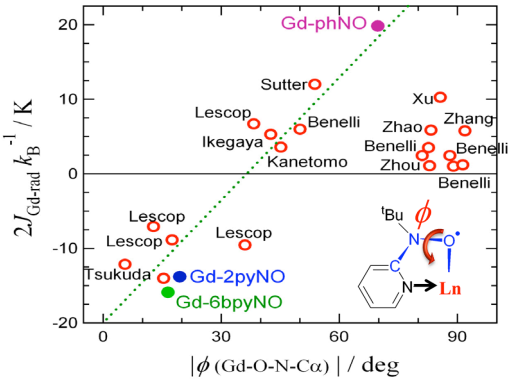



図 3 : Gd-ニトロキシド化合物の $J_{\text{Gd-rad}}$–$\phi$ 相関。

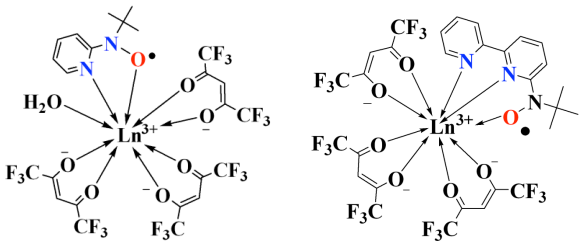



図 4 : Ln-2pyNO と Ln-6bpyNO の構造式。

## 4．まとめ

高周波 EPR は、交換相互作用の精密な計測のために極めて有効であることが示された。4f-3d、4f-2p どちらにおいても比較的判りやすい $J$ の構造パラメーター依存性が現れたことは今後の単分子磁石開発にとって好材料である。また、これまでに 4f イオンを置換する実験によって $J$ の化学的傾向（$Z$ 依存性）も明らかにしてきたことから、本相関図は $J-\phi-Z$ 三次元へ展開できる可能性がある。

論文と学会発表


1) “The Relationship Between Torsion and Anisotropic Exchange Coupling in a Tb(III)-Radical Complex,” M. L. Baker, T. Tanaka, R. Murakami, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, T. Ishida, and H. Nojiri, *Inorg. Chem.,* submitted.

2) “Synthesis, Structure, Luminescence, and Magnetic Properties of a Single Ion Magnet, ‘*mer*’-[Tris(*N*-[(imidazol-4-yl)-methylidene]-DL-phenylalaninato)terbium(III) and Related DL-Alaninato Derivative,” S. Yamauchi, T. Fujinami, N. Matsumoto, N. Mochida, T. Ishida, Y. Sunatsuki, M. Watanabe, M. Tsuchimoto, C. Coletti, and N. Re, *Inorg. Chem.,* **53**, 5961-5971 (2014). （共同利用）

3) “Single-Molecule Magnets Involving Strong Exchange in Lanthanoid Complexes with 2,2’-Bipyridin-6-yl *tert*-Butyl Nitroxide,” T. Kanetomo, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2014), July, 4-9, 2014, Saint Petersburg, Russia.

4) “Evaluation of Dysprosium(III)-Copper(II) Exchange Coupling Parameters and Relation with the Bridging Geometry,” Y. Ida, T. Ishida, S. Ghosh, A. Ghosh, and H. Nojiri, APES2014-IES-SEST2014, Nov. 12-16, 2014, Nara, Japan.

5) “Study on Magnetic Anisotropy and Slow Magnetization Relaxation of a Gadolinium(III)-Radical Complex,” T. Kanetomo, H. Nojiri, and T. Ishida, APES2014-IES-SEST2014, Nov. 12-16, 2014, Nara, Japan.

# 研　究　課　題　名
# 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

研究代表者名
物質・材料研究機構・三谷誠司

研究分担者名
物質・材料研究機構・桜庭裕弥、東北大学金属材料研究所・水口将輝、高梨弘毅

## １．　はじめに

近年の世界的なエネルギー問題の深刻化を背景として、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同じではないが、それらの間の相関は非常に強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

Fe, Ni, NiFe 等の強磁性金属と MgO, $SiO_2$, $FeO_x$ などの酸化物を用いて、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。スパッタ法による成膜方法に関しては、複合ターゲット法と酸素反応スパッタ法を用い、組成制御性の良否とともに得られた試料の特性を検討した。なお、複合ターゲット法では、カソード上のチップ配置に工夫を施し、仕込み組成を系統的に変化させる方法を考案することで、試料作製（組成制御）を効率的に行った。

また、実用化を考えた場合には、外部磁場の印加無しに異常ネルンスト効果を得ることが必要であるため、試料の残留磁化の大きさ（角型比）も主要な評価項目とした。試料作製はすべて物質・材料研究機構で行ったが、以上ネルンスト効果の測定については、東北大金研の装置を主に利用した。

## ３．　研究成果

Fe-MgO 系を中心として、系統的に組成を変化させた試料が多く得られた。仕込み組成に応じて、飽和磁化や電気抵抗率が系統的に変化する様子も確認された。まず、磁化過程に関しては、注目される結果として、Fe 系のナノコンポジット試料の保磁力が 500 Oe 程度の大きな値を示した。Fe は基本的に磁気異方性が小さい軟磁性材料であるため、結晶磁気異方性からはあまり大きな保磁力は期待されない。したがって、大きな保磁力の起源としては、Fe/MgO 界面の界面磁気異方性などが考えられる。保磁力の増加とともに角型比も良くなる傾向があるため、有益な成果であると考えられる。

次に異常ネルンスト効果については、現在のところ大きな値は得られていない。異常ネルンスト効果による非対称性散乱が大きいとしても、キャリアの移動度が小さいことがネックになっている可能性がある。異常ネルンスト効果と異常ホール効果は直接一対一に対応するものではないので、理論的側面からナノコンポジット構造での熱及び電子輸送を再検討する必要が考えられる。また、異常ネルンスト効果は小さくても、安価な材料によるバルク化は検討の余地があり、得られた結果の定量的な解析を今後進めていく。

## 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、ナノコンポジット材料の異常ネルンスト効果の概要はつかめてきた感がある。継続して材料系の探索を行うこと、理論的な側面からの検討が重要であると考えられる。

# 磁性材料の強磁場中熱分析と形態その場同時観測

鹿児島大学大学院・理工学研究科・小山佳一

鹿児島大学大学院・理工学研究科・宮崎泰樹・三井好古
東北大学・金属材料研究所・高橋弘紀・渡辺和雄・宇田聡

## 1．はじめに

近年、強磁場を発生することのできる超伝導磁石の開発、普及によって磁場を利用した材料開発が進められている。磁場を利用した材料開発の一つとして純良結晶の育成や組織制御がある。磁場を利用した材料開発において、材料に対して磁場がどのように影響しているか観測するための手段として熱分析やその場観測などがある。我々は昨年、磁場中において磁性体の分解溶融過程を熱分析とその場観測を同時に測定することのできる装置を開発し、強磁性体 MnBi の分解過程の観測結果を報告した。

磁場中における材料開発では、合成過程に対する磁場効果を確認することが重要である。磁場中における材料の合成過程を観測することができれば、磁場を利用した材料合成の研究に貢献することができる。我々は本年度、永久磁石材料として注目されている Bi-Mn 合金をモデル物質として、磁場中の焼結過程観測を行ったので報告する。

## 2．研究経過

本研究では、昨年度我々が報告した「強磁性体 MnBi の合成と分解過程のその場観測」において示した強磁場中熱分析・溶解真空炉を用いた。試料の昇温には BLAST 社製の透明ガラスヒーターを用いた。透明ガラスヒーターの放熱がマグネットに影響を与えないように、非磁性のフランジを用いて透明ガラスヒーターの周囲に固定している。試料空間のその場観測は CCD カメラとプリズムを使用し、試料空間の照明は EL 発光体を装置の周囲に設置することで可能とした。

測定には Mn(3N, 75 μm)、Bi(3N,100 mesh)の粉末試料を、Bi-50at.%Mn と Bi-20at.%Mn にそれぞれ秤量し、2 t/cm² の圧力をかけて成型し、ダイヤモンドカッターで加工した板状試料を使用した。

測定は、ゼロ磁場中及び 10 T 磁場中において行った。熱処理時間は、室温から 523 K までを 1 時間で昇温し 6 時間保持した。この熱処理温度は、Bi の融点以下であり固相焼結である。

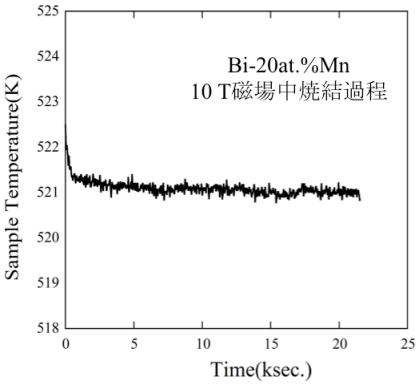



図１　焼結過程の熱分析結果(Bi-20at.%Mn, 10 T)

図２　形態その場観測結果(Bi-20at.%Mn, 10 T)

## 3．研究成果

図 1-2 に Bi-20at.%Mn の焼結過程における熱分析結果と形態その場観測の結果をそれぞれ示す。各測定の焼結過程において、試料温度は 1~2 K の範囲で保持し測定を行った。

合成過程において、ゼロ磁場中と 10 T 磁場中の焼結過程において、各組成の試料表面に液相の出現を確認した。また、Bi-20at.%Mn は磁場中焼結において試料表面に形状変化を確認した(図 1 赤枠内)。

## 4．ま と め

Bi-20at.%Mn と Bi-50at.%Mn の試料を用いて、ゼロ磁場中と 10 T 磁場中の焼結過程における熱分析と形態その場同時観測に成功した。今回は Bi の融点以下の固相焼結を行ったが、試料表面に液相の出現を確認した。これは試料の温度勾配が原因であると考えるため、試料温度の均一性を上げるために試料の大きさを小さくして測定を行う予定である。今後はさらに焼結過程に対する磁場効果についての解明を行う。

# 研　究　課　題　名
# 磁気相互作用の競合する量子スピン系の強磁場物性

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・菊地健太郎
大阪府立大学・理学部・奥田恭平
東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

## １．はじめに

磁気異方性の小さな量子スピン系は、朝永-Luttinger スピン液体やマグノンのボーズアインシュタイン凝縮などの特異な磁場中量子現象を示すことから、近年興味が持たれている。特に、隣接スピン間で磁気相互作用が競合するフラストレート磁性体においては量子効果が顕著になり、スピン液体やスピンネマティック状態などの新しい磁気状態が発現するとして興味が持たれている。申請者は、軽元素から構成される有機ラジカル磁性体の分子内および分子間磁気相互作用を高度に制御することで、様々なスピン空間構造を実現し、そこに現れる量子磁気状態に関する研究を行ってきた。最近、分子内に３つのラジカルスピン源を配した三角スピン系物質を開発し、これらを二次元あるいは一次元的に配列させた磁性体の合成に成功した。本研究では、これら三角スピン系物質におけるフラストレーションとこれによって誘起される量子磁気状態の解明を目指し、強磁場中の物性測定を行う。

## ２．研究経過

野尻研究室所有のパルス強磁場磁石と $^3$He 冷凍機を組み合わせたシステムで、磁化測定を行った。また、20 T 超伝導磁石を用いた比熱測定を緩和法で行った。

測定に用いる試料は、大阪府立大学において合成したフレッシュな単結晶を用いた。対象とする三角スピン分子は、3 つのニトロキシドラジカル（$S$= 1/2）を平面性分子 TOT で連結した TNOTOT であり、分子平面を積層させた一次元鎖構造が特徴的であり、磁気モデルとしては、$S$= 1/2 の三角スピンチューブを形成する。静磁化率$\chi$と温度の積$\chi T$ の温度依存性は、温度低下に伴い減少し、分子内および分子間相互作用が反強磁性的であることが分かる。この物質は空間群 *Pbca* に属し、結晶中で分子は 3 回対称性を持たず、分子内の 3 つの $S$ = 1/2 は結晶学的に非等価である。静磁化率の温度依存性を正三角形の均一スピンチューブとして解析し、スピンチューブの桁に相当する分子内相互作用の平均値を 440 K, 足に相当する分子間相互作用の平均値を 65 K と見積もった。$S$= 1/2 三角スピンチューブの磁化曲線は、飽和磁化の 1/3 で磁化が一定値を取る 1/3 磁化プラトーが理論的に予想されている。この物質の 1.3 K における磁化曲線は、60 T で 1/3 磁化プラトーに達するが、飽和磁化の 1/9 程度の値に達する 20 T 近傍で停留的な挙動が観測されている。

## ３．研究成果

基底状態の低エネルギー励起の観測に比熱測定は有効であり、微結晶試料を圧縮したペレット 1.06 mg を用い 0.5 K の低温まで、緩和法による比熱測定を行った。ゼロ磁場において、相転移は 0.5 K まで観測されなかった。また、比熱 $C$ を温度で除した $C/T$ の温度依存性は、有限の値に収束することから、ギャップレスな基底状態が結論された。さらに、6 T および 12 T の磁場中比熱測定を行ったところ、相転移は観測されなかった。6 T の磁場中では、2 K 付近にショルダーが観測された。12 T の磁場中で、1 K 以下で比熱の上昇が認められたが、核比熱の寄与によるものと考えられる。

## ４．ま と め

有機トリラジカル TNOTOT の、$S$= 1/2 三角スピンチューブとしての性質を調べた。比熱測定から、この物質がギャップレスな基底状態を取ることを明らかにした。磁化曲線に見られたショルダー構造が 1/9 磁化プラトーに対応するのか、この磁場領域での比熱測定や電子スピン共鳴などにより、今後引き続き検討してゆく必要がある。分子の不等辺性について、分子軌道計算による検討を行っているが、実験的に検証する必要があり、異方的な物性測定を行うための大型単結晶育成にむけた結晶化方法の検討も行ってゆく。

研　究　課　題　名

# 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
東京理科大学・理学部応用物理学科・遠山 貴已、杉本 貴則

## １．はじめに

本課題では、フラストレート量子スピン梯子系 $BiCu_2PO_6$ (BCPO)の低エネルギー磁気励起に関する理論研究を推進している。このフラストレート量子スピン梯子系は、最近接交換相互作用（$J_1$）と次近接交換相互作用（$J_2$）がともに反強磁性的であるスピン 1/2 の $J_1$-$J_2$ 鎖を 2 本並べ、反強磁性鎖間相互作用（$J_\perp$）を入れた模型で記述される。金属材料研究所では、こ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。そして、その磁気励起スペクトルと我々の数値計算結果とを比較することによって、BCPO の基底状態が、主に $J_\perp$上のスピン一重項の重ね合わせによって構成されていることが分かってきた。そのため、低エネルギー磁気励起にはギャップが現れる。ただ、フラストレーションの効果のため、波数とエネルギーとの分散関係が、非整合な波数のところで極小値を取ることも、実験結果より明らかとなっている。それでは、ここに不純物が入って、例えばスピン欠損が出来た場合、磁性および低エネルギー磁気励起はどうなるのであろうか。本年度は、この BCPO における不純物効果に取り組んだ。

## ２．研究経過

低次元スピン系においても、波動関数を解析的に求めることは、一般には困難である。それに加えて、不純物など乱れの効果を取扱うことはさらに困難であるため、数値的手法が不可欠となる。本研究で用いる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や相関関数を、極めて高い精度で求めることが出来る強力な手法である。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。乱れのあるフラストレート量子スピン梯子系に対して DMRG 法を用い、スピン相関関数を計算し、不純物誘起の長距離磁気秩序発現の可能性を調べた。ここでは、図１に示したような、非磁性元素の置換によるスピンの欠損による効果を調べた。これらの乱れの効果も、磁気励起に現れることが期待されるため、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上で、この数値計算結果は不可欠である。

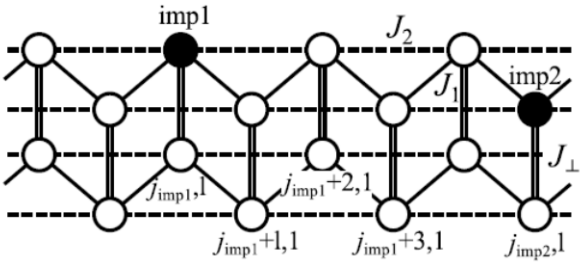



図１　乱れのあるフラストレート量子スピン梯子系。白丸にスピン 1/2 があり、黒丸はスピンの欠損を現す[1]。

## ３．研究成果

スピン相関関数を計算した。図１では、imp1 と imp2 に欠陥がある。これらの欠陥と対を成しているサイト($j_{\mathrm{imp1},1}$と $j_{\mathrm{imp2},1}$)上のスピン相関関数$D(r_{\mathrm{imp}})$ の、$j_{\mathrm{imp1},1}$と $j_{\mathrm{imp2},1}$ との距離($r_{\mathrm{imp}}$)依存性を計算した。$J_\perp/J_1$=1 に固定して、フラストレーションの強さ($J_2/J_1$)依存性を調べた。これらの結果を図２に示す。スピン相関関数は、次の関数に良く従っていることが分かった。

$$D(r_{\mathrm{imp}}) = A\exp(-r_{\mathrm{imp}}/\xi)\cos(Qr_{\mathrm{imp}})$$

ここで、$J_2/J_1 = 0.4$に対しては、$Q = 0.72\pi$ で、$J_2/J_1 = 0.6$に対しては、$Q = 0.66\pi$ が得られる。この結果は、分散関係の極小値を与える波数に対応した相関が発達していることを示している。

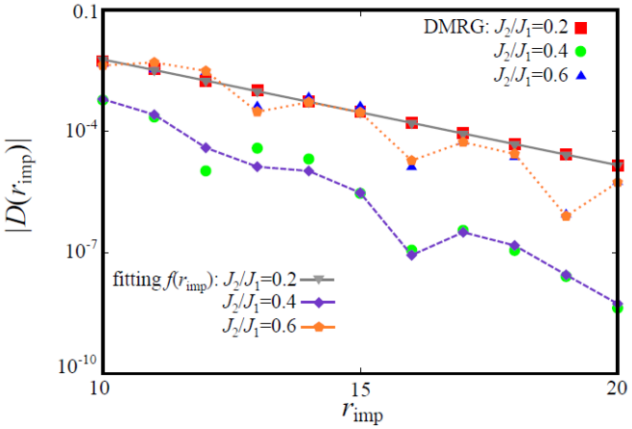



図２　スピン相関関数 $D(r_{imp})$。スピン相関の不純物間距離($r_{imp}$)依存性およびフラストレーションの強さ($J_2/J_1$)依存性を示した[1]。

４．まとめ

乱れのある $BiCu_2PO_6$ のスピン相関関数を、密度行列繰り込み群法を用いて数値的に求めた。この結果は、乱れが入ると非整合波数を持ったスピン密度波の長距離秩序が発達する可能性を示している。$CuGeO_3$ において、極僅かな乱れが反強磁性秩序を誘起して、スピンパイエルス相との共存相が現れることを考慮すると、$BiCu_2PO_6$ においては、スピンギャップ相の中に、非整合波数をもったスピン密度波が共存する可能性がある。これらは今後、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明らかになると期待される。

参考文献

[1] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, JPS Conf. Proc. **3**, 014016 (2014)
[2] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, arXiv:1409.4280
[3] 日本物理学会 2014 年秋季大会，中部大学春日井キャンパス，2014 年 9 月 7 日～10 日
″フラストレートスピン梯子系における磁場相転移と磁化プラトー″
杉本貴則，森道康，遠山貴己，前川禎通
[4] APS March Meeting 2015, San Antonio (USA), Mar. 2-6, 2015
″Magnetization Plateaux in a frustrated spin ladder″
T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa

# 研　究　課　題　名
# ハーフメタル型ホイスラー合金／超伝導体接合の作製と評価

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

従来の研究では，点接触型アンドレーエフ反射(PCAR)法によるスピン分極率の研究や，Co などの単体金属の強磁性体の多結晶薄膜を用いた素子の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。そこで，ハーフメタル型ホイスラー合金 $Co_2Fe_xMn_{1-x}Si$ (CFMS)と超伝導体 NbN を用いたフルエピタキシャル多層膜に注目して，スピン分極率を決定するためのアンドレーエフ反射法用素子やジョセフソン素子を作製する。エピタキシャル成長させた素子界面を形成することによって，接合界面でのスピンフリップ散乱などに起因したスピン伝導におけるスピン分極率の低下を避けることができる。本研究では，ハーフメタル型ホイスラー合金と超伝導体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測定やハーフメタル強磁性・ジョセフソン効果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むことを目的とする。

## ２．研究経過

超伝導体 NbN はホイスラー合金 CFMS との格子整合性が良く，MgO 単結晶基板上に CFMS 薄膜と NbN 薄膜をエピタキシャル成長させることが可能である。そこで昨年度までの研究において，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取り組んだ。NbN 薄膜は，基板過熱を行わずに $N_2$ 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 $T_c = 16.0$ K のエピタキシャル薄膜を成膜することに成功した。次いで，MgO 単結晶基板上にハーフメタル型ホイスラー合金 CFMS と超伝導体 NbN をエピタキシャル成長させた二層膜を成膜し，電子ビームリソグラフィ技術を利用したアンドレーエフ反射法用の素子化にも取り組んだ。そして，このフルエピタキシャル二層膜の磁場中輸送特性や素子の微分コンダクタンスの測定を行なった。さらに現在，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，今後はこれらのハーフメタル強磁性・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

これまでのトンネル磁気抵抗(TMR)素子や巨大磁気抵抗(GMR)素子の報告において，ホイスラー合金 CFMS はハーフメタル特性が確認されている材料である。そこで，このホイスラー合金 CFMS と超伝導体 NbN のフルエピタキシャル二層膜を用いてアンドレーエフ反射用素子を作製した。そして，フルエピタキシャル NbN/CFMS 素子を用いたアンドレーエフ反射法により，CFMS のスピン分極率を決定した。今回は組成 $x = 1$ であるホイスラー合金 $Co_2FeSi$ (CFS)と超伝導体 NbN の実験結果に焦点を当てて報告する。

超高真空マルチスパッタ装置を用いてエピタキシャル成長させた NbN/CFMS 二層膜は，X 線回折(XRD)と反射高速電子回折(RHEED)の測定により結晶構造の評価を行った。そして，CFS 薄膜と NbN 薄膜ともに MgO 単結晶基板上にエピタキシャルに成長していることが確認できた。この CFS 薄膜表面の RHEED 像を図 1 に示す。図 1 中の矢印のストリークは，ホイスラー合金 CFS の $L2_1$ 規則度の超格子構造に起因しており，NbN 薄膜上に積層した CFS 薄膜が $L2_1$ 構造を保って成長していることを示している。そこで，電子ビーム描画装置を用いて，この CFS/NbN 二層膜に 60 nm～5 μm の直径をもつピラー形状のアンドレーエフ反射法用素子を作製した。実際に作製した素子の光学顕微鏡像を図 2 に示す。この素子の電気抵抗の温度依存性を測定したところ，NbN 単層膜の超伝導転移温度である $T_c = 16.0$ K と同じ温度で素子の接合抵抗が急激に減少したことから，NbN 薄膜の上に積層した CFS 薄膜のポストアニール処理や微細加工などの行程を経ても NbN 薄膜の超伝導特性は劣化していないことが確認できた。

フルエピタキシャル CFS/NbN 二層膜の室温における磁化測定の結果を図 3 に示す。室温では NbN 薄膜は常磁性状態であるため，図 3 の磁化曲線はホイスラー合金 CFS 薄膜の強磁性に起因した特性であり，CFS 薄膜の自発磁化はバルクの値とほぼ同じ 1200 emu/cc であることがわかった。さらに，磁化曲線の形状から CFS 薄膜には面内異方性があり，CFS の(100)方向が磁化容易軸であることもわかった。

次いで，電子ビーム描画装置を用いてナノサイズに加工した NbN/CFS 構造のアンドレーエフ反射用素子に関して，交流変調法を用いて微分コンダクタンス $\sigma(V)$を測定した。その規格化コンダクタンス $\sigma(V)/\sigma_N$ を拡張 Bolonder-Tinkham-Klapwijk (BTK)モデルを用いて解析を行った結果を図 4 に示す。交流変調法によ

り得られた微分コンダクタンスに関しては，2.8 mV にピーク構造があり，NbN の超伝導ギャップ Δ に対応する。さらに，バイアス電圧が 6.5 mV の位置（~2Δ）にディップ構造も観測された。このディップ構造は超伝導体 NbN の強相関電子系の効果，もしくは超伝導臨界電流の効果に起因するものであると考えられる。図 4 からわかるように，このディップ構造を除くと，測定された微分コンダクタンスは拡張 BTK 理論とよく一致した。ここで，拡張 BTK モデルの解析から超伝導ギャップ $\Delta = 2.55$ meV，ブロードニング因子 $\omega = 0.17$ meV，界面ポテンシャル $Z = 0.52$，スピン分極率 $P = 47.0\%$ という値が得られた。

フルエピタキシャル・アンドレーエフ反射用素子を用いて決定したスピン分極率 47.0%という値は，点接触型アンドレーエフ反射法で報告されているエピタキシャル CFS 薄膜のスピン分極率 49%とほぼ等しい値であった。一方で，第一原理バンド計算から見積もられた CFS のスピン分極率は計算手法にも依存するが約 75%であり，アンドレーエフ反射法によって決定されたスピン分極率との間に違いが見られた。これまでの研究において，ホイスラー合金 CFS のスピン分極率は $L2_1$ 構造の規則度と Co と Fe の組成比に依存することが報告されている。さらに，CFS 薄膜は熱処理温度を 650℃まで上げないと，ハーフメタル性の指標である異方性磁気抵抗(AMR)の値が負を示さないことも最近の研究から明らかになっている。これらを考慮すると，本研究で成膜した CFS 薄膜が化学両論組成からずれて Co-poor であったことに起因して，$L2_1$ 規則度がそれほど高くなかったと考えられる。そのために，アンドレーエフ反射法により見積もられた極低温での CFS のスピン分極率が第一原理バンド計算の予想よりも低い値になってしまったと考えれば，これらの結果は矛盾しない。したがって，熱処理温度などの成膜条件を最適化し，CFS 薄膜の $L2_1$ 規則度をさらに高めれば，CFS 薄膜のスピン分極率はさらに上昇すると期待される。

以上の結果は，フルエピタキシャル・アンドレーエフ反射用素子を用いることによって，ホイスラー合金 CFS のスピン分極率を 47.0%と決定した初めての研究成果である。

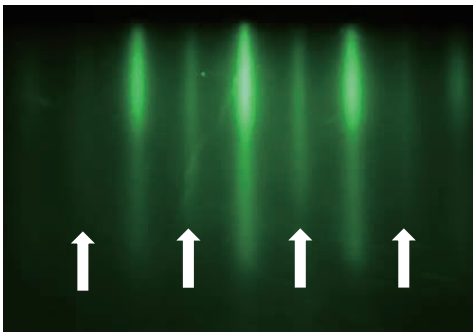


図 1　CFS(110)方向の RHEED 像

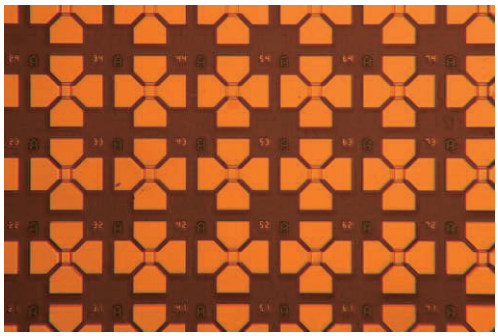


図 2　アンドレーエフ反射用素子の光学顕微鏡像

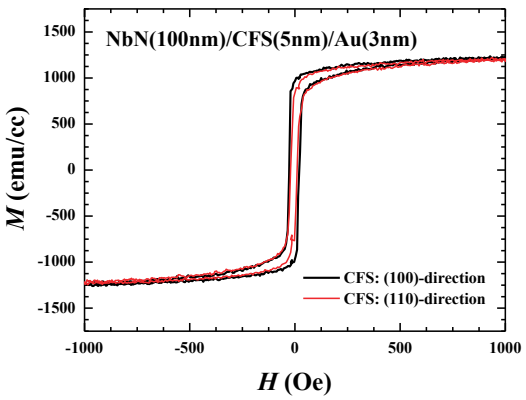



図 3　CFS/NbN 二層膜の *M-H* 曲線

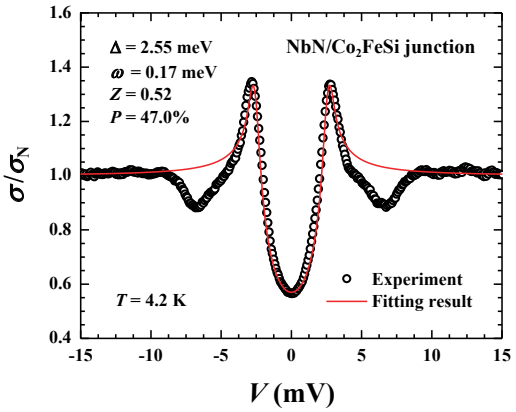



図 4　拡張 BTK 理論による解析結果

## 4．ま と め

ホイスラー合金 CFS と超伝導体 NbN のフルエピタキシャル CFS/NbN 二層膜とそのアンドレーエフ反射用素子の磁気的・電気的特性を評価した。アンドレーエフ反射法により決定されたホイスラー合金 CFS のスピン分極率 $P$ は 47.0%であり，フルエピタキシャル・アンドレーエフ反射用素子を用いてホイスラー合金のスピン分極率を決定した初めての成果である。現在，NbN/Ag/NbN 構造や NbN/CFMS/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，今後はこれらのジョセフソン素子の特性評価も進めていく予定である。

【研究部】

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

近年注目されている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のある重い電子系化合物の新奇な磁化過程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磁化プラトーや磁化ジャンプを示すスピンフラストレーションのある重い電子系化合物 $URu_2Si_2$ について、実際に観測されている新奇な磁化曲線と磁場中磁気秩序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、招聘されたフランス CEA(グルノーブル）の M. Zhitomirsky 博士にも加わっていただき、理論模型の提唱と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

磁化過程において磁化プラトーや磁化ジャンプを示すことで注目されている重い電子系化合物 $URu_2Si_2$ に対する磁場中中性子散乱実験により、磁気秩序についての情報がいくつか示されている。これと結晶構造の情報により、観測された 3 分の 1 磁化プラトーにおける磁気秩序とそれを示す理論模型の特定を試みた。その結果、最近接・次近接・三次近接スピン間の相互作用を仮定する古典スピンの理論模型により、定性的に説明が可能であることが判明した。今後は、この理論模型の数値シミュレーションにより、定量的な磁気秩序を特定し、中性子散乱スペクトルを再現するとともに、磁化プラトーのメカニズムを解明する予定である。

## ４．ま と め

本研究では、3 分の 1 磁化プラトーを示すスピンフラストレーションを持つ重い電子系化合物 URu2Si2 の磁場中中性子散乱のデータを基に、この磁化プラトー上における磁気秩序を示す理論模型を構築し、定性的なメカニズム解明に成功した。

研　究　課　題　名

# FeCo 磁歪合金の組織制御による磁気特性と振動発電効果

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
弘前大学・北日本新エネルギー研究所・古屋泰文
弘前大学大学院　・山本貴久、福岡修太、木村奈津子、イジュラル ハシフ

## 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 FeCo 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、FeCo 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。FeCo 磁歪合金について、配向をもった FeCo 磁歪合金の冷間圧延材が熱処理過程によって振動発電の出力結果が大きく変化したことがわかった。また、この合金の優れた加工性により従来磁歪材料ではなかった引張り強加工による線材が開発された。本研究では、FeCo 磁歪合金の加工材(線材ワイヤー)の組織、磁気特性、熱処理等による特性の向上とそれによる磁歪振動発電の効果について調査する。

## ２．研究経過

FeCo ワイヤ(東北特殊鋼製、直径 1mm)を用いて相境界付近の温度による熱処理を行い、磁気特性及び磁歪特性を調査し、それぞれを比較することで熱処理温度の最適化をする.磁気特性は VSM を用いて測定し、磁歪特性はひずみゲージ法で測定した。.また応用実験としてワイヤ材の周りにコイルを設置し材料の変形時に発生する漏れ磁束から発電を行う振動発電についても振動発電デバイスによってその有用性を確認した。さらに FeCo ワイヤ材の新しい応用方法として引っ張り試験機を用いてワイヤ材を引っ張ることで発生する漏れ磁束を磁気センサにより計測し、圧力センサとしての応用を検討する。

## ３．研究成果

FeCo 磁歪合金のワイヤ材と冷間圧延材の磁歪特性を比較した。 ワイヤ材は従来の冷間圧延材よりも大きな飽和磁歪量を有し、磁歪感受率も大きな値を示した.磁歪感受率の増加により振動発電の実験で大きな発電量を示した。この場合の結晶組織には、強加工にともなうワイヤ断面、側面方向でのX線強度のピークの違いが見られた。磁化過程では磁区ドメインの発生、移動過程で磁歪が発生し、ドメイン易動度により、透磁率、磁歪感受率、残留磁束密度などのパラメータな大きく影響を受ける。そのために、ワイヤ強加工材では、アーク溶製バルク材（as-melt）よりも発電特性が上がったものと考察できる。

## ４．ま と め

FeCo 磁歪合金のワイヤ材は従来の冷間圧延材よりも大きな飽和磁歪量を有し、磁歪感受率も大きな値を示した.磁歪感受率の増加により振動発電の実験で大きな発電量を示すことを明らかにした。

## 引用文献（Reference）

１）T. Yamamoto, S. Makino,M. Yokoyama,, T.Kubota, S. Koyama and Y. Furuya, GRAND RENEWABLE ENERGY, 2014(Tokyo Big Sight, Tokyo Japanm2014.7.28-8.1)

研　究　課　題　名

# 擬一次元量子スピン磁性体 $Cu_2(CO_3)(ClO_4)_2(H_2O)(NH_3)_5$ における磁気・誘電異常の研究

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・小堀祥平、桑原英樹
広島大学・理学系研究科、張笑、中野佑紀、西原禎文、井上克也
東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

## 1．はじめに

本系は CO3 分子を内包する非対称な梯子型構造を持つ S=1/2 反強磁性量子スピン磁性体である。これまで 2K までの磁化率の解析から、磁気結合ネットワークとしては一次元交替鎖と見なせることが報告されている。申請者はこれまで NMR によって 3K 程度の低温で鎖間の弱い相互作用を通して、反強磁性的磁気転移を生じること、及び、磁場印加によって磁気転移温度が 3K から顕著な減少が生ずることをを明らかにしている。

この系の第一の興味は、梯子を構成する CO3 分子の非対称的構造によって、ジャロシンスキー守谷相互作用が存在し、磁気構造がノンコリニアである可能性が高いこととである。最近、この効果によってスピンカレントが誘起され、電荷異常が現れる可能性が Katsura- Nagaosa-Balatsky によって理論的に提唱されている。第二の興味として、本系のような一次元系では、磁気転移温度の直上において、朝永ラッティンジャー液体状態（TLL）の存在が期待されることが挙げられる。TLL においては誘電率の温度依存性がべきとなり、そのべき指数が特徴的な磁場依存性を示す。

以上の二つの観点について、本研究では、零磁場・磁場下での誘電率を、磁気転移温度近傍の低温において測定を行い、電荷異常の存在、TLL 状態の存在を検証する。

## 2．実験

アンモニア水溶液から蒸発法によって得られた半透明青色の単結晶試料を用いて磁化測定及び NMR 実験を行った。

## 3．結果

図 1 はスペクトルの各温度における典型的磁場掃引スペクトル、図 2 は１０%線幅の温度依存性、図 3 は磁化の温度依存性を示している。スペクトルは、A,B ラインの 2 本の共鳴線が観測され、それぞれ H2O と NH3 サイトからの信号と考えられる。温度を下げていくと、両サイトの線幅は増加していき、1.8K では 1kOe に及ぶ広幅のスペクトルとなった。

図 3 は $T_1^{-1}$ の温度依存性を示しており、高温でほぼ一定（但し、わずかなべき依存性がある）で、3.05K で明瞭な臨界発散を示し、低温で T 3 で急激に減少する様子が観測された。前者の、高温常磁性領域におけるべき依存性はラッティンジャー液体の可能性を示しており、今後、詳細な磁場依存性の測定を行う予定である。また、T=2K における磁化測定では、M はゼロ磁場から線形に立ちあがり、H=1.1T でスピンフロップが確認された。以上の結果は、この系において 3 次元長距離秩序が存在することを示している。スペクトルの広がりの対称性及びスピンフロップから、この秩序は反強磁性的であると考えられる。低温における線幅の広がり及び常磁性状態において求めた超微細結合定数 0.3T/$\mu$B から秩序相におけるモーメントは 0.1$\mu$B 程度と推定される。

## 4．まとめ

Cu(II)-CO3 系スピンラダー構造を持つ磁性体の NMR 及び磁化測定より、低温で磁気転移があることが分かった。Hida らによれば、一次元交替鎖は均一鎖を除いて有限のギャップを呈することが理論的に示されており、本系の結果は鎖間相互作用によるものと考えられる。今後は、C サイト、N サイト、Cl サ

イト等の NMR も測定し磁気構造の決定を試みるとともに、4K 以上の常磁性状態において TL 液体である可能性について、T1 の磁場依存性を測定することによって検証する。

参考文献

[1] 中野佑紀 他 、第 6 回分子科学討論会 2012 東京　2C18

[2] 小堀祥平 他 、日本物理学会第 69 回年次大会(中部大)　27aPS-79

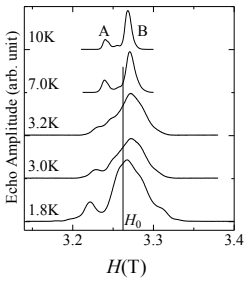



**図 1　$^1$H-NMR スペクトル**

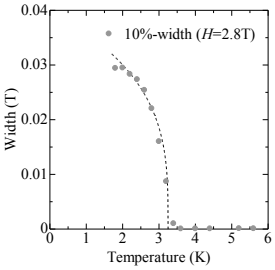



**図 2　線幅の温度依存性**

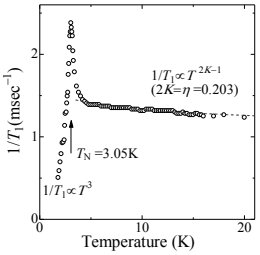



**図 3　1/T1 の温度依存性**

# 研　究　課　題　名
# 非共面的スピン構造を有する磁性体の薄膜作製とその電気輸送特性

研究代表者名
東京大学・物性研究所・中辻 知

研究分担者名
東京大学・物性研究所・ハリム マリオ
東京大学・物性研究所・肥後 友也

## １．はじめに

ホール効果は、電場と磁場の典型的交差物性の一つであるが、近年メモリ素子等のスピントロニクスデバイスへの応用の可能性から、その機構や現象極大化に関する研究が活発化している。最近では、従来型ホール効果と異なる、スピンキラリティ(非共面的スピン配置が作り出す仮想磁場)起源のトポロジカルホール効果が、パイロクロア化合物等で確認され注目を集めている[1]。我々は金属パイロクロア酸化物 $Pr_2Ir_2O_7$ で、キラリティのみが秩序化したスピン液体状態が実現し、ゼロ磁場ゼロ磁化下で上記トポロジカルホール効果が現れる事を確認した[2]。本機構をメモリ材料に用いる事で、磁化ヒステリシスに伴うエネルギー損失なく、従来の異常ホール効果を凌ぐ大きな信号が弱磁場で得られる可能性がある。

最近、我々は、上記 $Pr_2Ir_2O_7$ に加え、新たにトポロジカルホール効果を発現する可能性のあるイリジウム酸化物を開発した。通常、ホール抵抗は試料厚さに反比例して増大する為、貴研究所・塚﨑研究室において「(1)イリジウム酸化物の薄膜試料を作製し、シグナルを増大することで輸送特性の測定精度を向上させた実験を行う」、更には「(2)上記のイリジウム酸化物に関する実験に加えて、薄膜でのドーピングやその他の新規物質系の開拓に取り組み、トポロジカルホール効果の理解を深化させる」事が本研究の目的である。

## ２．研究経過

本共同利用における研究では、課題申請書に記載のように、貴研究所・塚﨑研究室の有する薄膜作製技術の一つである Pulsed Laser Deposition (PLD)法 [利点：(1)比較的低い温度で作製が可能、(2)複雑な組成の試料を作製しやすい、(3)様々な雰囲気(超高真空~大気)での成膜が可能] を用いて、イリジウム酸化物の薄膜作製を行うこととした。

PLD 法では、目的物質の多結晶試料からなるターゲットの準備を行う必要がある。その為、塚﨑教授のアドバイスの元、多結晶試料の準備とターゲットとして最適な形状や硬さへ成型する方法の確立を試みることとした。試料成型の際に、「(A)溶融する」ことが困難であったため、「(B)加圧成型のみ」、「(C)加圧成型後に焼成する」工程をテストした。結果、「(C)加圧成型後に焼成する」ことにより、最適なターゲットが得られることが明らかになった。

また、実際に薄膜とした際の物性との比較のために、バルクでの物性を明らかにしておく必要がある。その為、過去の合成では不純物が含まれてしまっていた多結晶試料自体の純良化を試みた。

## ３．研究成果

・貴研究所・塚﨑研究室での複数回の議論の結果、PLD 法に適したターゲットを得る事に成功した。
・イリジウム酸化物の多結晶試料自体の純良化(単相の多結晶試料の合成)に成功した。

## ４．ま と め

トポロジカルホール効果の理解を深めるため、イリジウム酸化物の薄膜化を貴研究所・塚﨑教授と共に試みた。その結果、薄膜合成に最適な目的物質のターゲット試料の作成に成功した。作成したターゲット試料を用いて、PLD 法を行うことにより、薄膜を作製し、その輸送特性を明らかにすることが、今後の課題である。

[1] Y. Taguchi et al., Science 291, 2573 (2001).]
[2] Y. Machida, S. Nakatsuji et al., Nature 463, 210 (2010).

研究課題名

# 第一原理計算によるビーライト/水界面における水分子吸着機構の理論解析

研究代表者名
秋田高専・環境都市工学科・桜田良治

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・Rodion Belosludov
日本大学・生産工学部・鵜澤正美
太平洋セメント㈱・中央研究所・細川佳史
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

セメントクリンカー焼成工程において，焼成温度の低下や省エネルギーを可能とするような「革新的セメント製造プロセス基盤技術開発」が，国家プロジェクト(NEDO)として行われている。この中で，微量成分の添加で鉱物組成を変更させることによるビーライト単相の水和活性の向上や，ビーライトと新しいクリンカーであるアウインとの共存による活性化の方策が実験的に検討されている。しかし，これらクリンカーの改質による水和活性向上のメカニズムの理論解析は行われておらず，まして物質の基本理論である量子力学の理論に基づく材料設計は行われていない。

そこで本研究では，量子力学に立脚した第一原理計算によって，水分子のビーライト表面への吸着エネルギーを計算して，水分子のビーライト表面の原子（Ca，Si，O）への吸着位置と吸着時の構造の安定化特性を解析した。

## 2. 研究経過と解析方法

### 2.1 研究経過

微量成分としての Sr と Ba が，セメントクリンカー化合物である β 相ビーライト(β-$C_2S$)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，β-$C_2S$ を構成する $CaO_x$ ($x$=7,8)多面体中の Ca 原子を，第 2 価の原子 Sr 及び Ba 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。解析では，2 個の $CaO_x$ ($x$=7,8)多面体中の Ca 原子を Sr 原子と Ba 原子で置換した 28 全ての構造について，微量成分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(≤4Å)を指標として，β-$C_2S$ の水和反応性を解析した。

### 2.2 解析方法

β-$C_2S$ (ユニットセル：a=5.502Å, b=6.745Å, c=9.297Å, β=94.59°[1], 単斜晶系)のスラブ層とその上に真空層を設けて，そこに1個の$H_2O$分子を配置するような構造とした。この仮想表面の原子(7配位のCa(1)#8，8配位のCa(2)#10，8配位のCa(2)#14，Si#8，O#8)上に1個の$H_2O$を垂直配置して，β-$C_2S$の水和状態を作り出した。β-$C_2S$表面から$H_2O$分子のO原子までの距離を，2.3-2.4 Åとした。計算は，1個の$H_2O$分子をβ-$C_2S$の表面の原子に対して垂直に配置した，次の5構造について実施した。

表面の再現においては，着目する表面の対極の補償電荷は取り入れない構造とした。

(1) $H_2O$-Ca(1)#8：1個の$H_2O$分子を$Ca(1)O_7$多面体中の7配位のCa(1)#8原子上に，垂直に配置した。

(2) $H_2O$-Ca(2)#10：1個の$H_2O$分子を$Ca(2)O_8$多面体中の8配位のCa(2)#10原子上に，垂直に配置した。

(3) $H_2O$-Ca(2)#14：1個の$H_2O$分子を$Ca(2)O_8$多面体中の8配位のCa(2)#14原子上に，垂直に配置した。

(4) $H_2O$-Si#8：1個の$H_2O$分子を$SiO_4$四面体中のSi#8原子上に，垂直に配置した。

(5) $H_2O$-O#8：1個の$H_2O$分子を$CaO_x$多面体中のO#8原子上に，垂直に配置した。

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-$C_2S$表面の各原子上に垂直配置した1個の$H_2O$分子は，吸着安定化後においては$H^+$イオンが$H_2O$分子より乖離して近くのO原子付近に移動した。このため，当初の$H_2O$分子は，$OH^-$イオンとしてβ-$C_2S$表面で安定化する吸着形態を示した。

吸着時の安定化エネルギーは，1個の$H_2O$分子を$Ca(1)O_7$多面体中の7配位のCa(1)#8原子上に垂直配置した$H_2O$-Ca(1)#8構造では-413.10 eV, 8配位のCa(2)#10原子上に垂直配置した構造で-415.31 eV，8配位のCa(2)#14原子上に垂直配置した構造で-414.92 eVとなる。また，$SiO_4$四面体中のSi#8原子上，及び$CaO_x$多面体中のO#8原子上に配置した構造は，8配位のCa(2)#10原子上に垂直配置した構造と同じ-415.31 eVを示す。$H_2O$分子吸着時の構造安定性は，Ca(2)#10，Si#8，O#8上に配置した場合では同じであることが認められた。

次に$H_2O$の吸着形態に対する吸着エネルギー$\Delta E_{ads}$は，吸着時の安定化エネルギー$E_{total}$から吸収体の安定化エネルギー$E_{clean}$と$H_2O$の安定化エネルギー$E_{H2O}$を差し引くことで算出した。$H_2O$分子を8配位のCa(2)#10原子上，$SiO_4$四面体中のSi#8原子上，及び$CaO_x$多面体中のO#8原子上に配置した3構造の吸着エネルギー$\Delta E_{ads}$は，-4.20 eVで同じ値を示す。一方，7配位のCa(1)#8原子上，及び8配位のCa(2)#14原子上に$H_2O$分子を配置した構造では，それぞれ-2.00 eV，-3.81 eVを示す。これより，Ca(2)#10に水分子を垂直配置した吸着形態が，Ca(1)#8，Ca(2)#14よりも安定した構造をとることが判明した。

4. まとめ

本研究結果に基づいて，β-$C_2S$ の表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使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／賞

[1] Ryoji. Sakurada, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, ″First-Principles Study on Structural Stability of Belite″, ACI Materials Journal, Vol.112, No.1, January-February, pp.85-93, 2015.

[2] Ryoji. Sakurada, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, ″Crystal Structure of Beta-Form Belite Doped by A Divalent Ion″, 39th Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.33, pp.415-423, 2014.

[3] Ryoji. Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, ″Effect of Trace Impurity on the Crystal Structure of Beta-Form Belite″, The 9th General Meeting of Asian Consortium of Computational Materials Science Virtual-Organization, Session9, Oral-22, 2014.

[4] Ryoji Sakurada, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, ″ The Lim Hoe Peng Award 2014 ″ awarded to the paper on Crystal Structure of Beta-Form Belite Doped by A Divalent Ion by CI-Premier OWICS Conference Organization, Singapore, 2014.

# 研 究 課 題 名
# マルチフェロイックエネルギーハーベスタ用 FeSiBP 肉厚アモルファス薄帯の物性調査

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・大学院理工学研究科・佐々木 聡大，木村 奈津子，福岡 修太

## １．はじめに

強誘電体と強磁性（高磁歪）体を複合・作製したエネルギーハーベスタはマルチフェロイック（multi-ferroic）材料の一つであって、強磁性体が磁界変動にさらされた際に発現する材料伸縮（磁歪）を、強誘電体が機械変位として感受、強誘電体の表面に結果として生じた分極を電力として取出すことで機能する。

我々は､強誘電体 PZT の両面に高磁歪かつソフト磁性を示す各種合金を積層した 3 層構造素子を用いて、磁界から電力を生成する小型デバイスの高性能化について基礎実験を重ねてきた。ここで、磁歪層には高磁歪材を選択することが望ましい点は論を待たないが、実用化を想定すれば、高電気機械結合係数や高磁歪感受率を具備し、低磁場でも機能するアモルファス系素材を選択することが好適である。反面、超急冷アモルファス材料は薄帯（t：~25μm）しか作製できない。換言すれば、薄過ぎる磁歪層のアクチュエート力が弱く、特に低磁界では PZT の性能を充分に引き出すだけの変位量（磁歪量）が得られない。本申請研究では、厚肉化が可能な FeSiBP アモルファス合金を磁歪層として用い、3 層複合素子の出力特性におよぼす磁歪層の厚み効果を調査した。

## ２．研究経過

$Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$（at%）薄帯試料は銅単ロール型液体急冷法を用いて大気中雰囲気で作製し、試料厚みはロール周速度を制御することで行った。薄帯試料の熱処理は、赤外線イメージ炉を用いて、昇温速度 40°C/min、目標温度精度±0.3°C、真空引きしたまま（~$2\times10^{-3}$Pa）で行い、炉冷した。得られた試料は XRD で相同定し、次いで、VSM で飽和磁化と磁歪挙動を、直流 B-H トレーサで保磁力を、交流 B-H アナライザで広周波数帯域の透磁率を直流バイアス磁界の有無・大小別にそれぞれ測定した。複合素子は、PZT（ハード系 C-3，富士セラミクス）（表 1 参照）の両面に同一の試料厚みの FeSiBP 薄帯を積層することで作製し，入力磁界と分極については L-T モードでの出力信号を計測した。なお、本研究で試作した 3 層構造素子の構成は単純な等価回路で置き換えることが可能であるため、負荷抵抗を接続することなく、便宜的に開放電圧のみにて特性の大小を評価した。

## ３．研究成果

図 1 は素子に交流磁界 1Oe（1kHz）を印加した際に得られる ME（magneto-electric）出力電圧の直流バイアス磁界依存性を示す。図 1 の as-Q のデータから、反磁界係数の小さい 40μm 試料型素子で低磁界立ち上がりがよく、最大 $\boldsymbol{V}_{ME}$ も低磁界で得られることが分かる。一方、90μm 試料型素子は磁場応答性こそ緩慢であるが、最大 $\boldsymbol{V}_{ME}$ は 40μm 試料型素子よりも 30%程度高い。同一寸法比に切り出した試料を用いた準静磁界下での磁歪挙動から、最大 $\boldsymbol{V}_{ME}$ の得られる磁界近傍で磁歪感受率は最大を示す。素子において、磁歪に誘起されて変形する PZT の伸縮量の時間変化量は、その出力電圧と正の相関があることを考えればこの結果は妥当である。ただし、磁歪感受率の最大値は 40μm 試料の方が大きい（40μm 試料比：約 40%）のに対して、最大 $\boldsymbol{V}_{ME}$ は 90μm 試料型素子で大きい。この結果は、磁歪層の体積効果によるもので、40μm 試料端的に言えば厚みのある 90μm 試料を用いた方が大きなアクチュエート力を発生している結果と理解される。

次に、熱処理効果について 90μm 試料型素子の結果をみると、as-Q 試料型素子と比して 360°C 熱処理型素子、ならびに 380°C 熱処理型素子は、より低磁界で最大 $\boldsymbol{V}_{ME}$ が現れた。これらの熱処理は軟磁性化を目的としており、キュリー点（$\boldsymbol{T}c$）下、かつ、結晶化温度よりも 80°C 以上低温域で 2 時間保持したものであって、XRD では as-Q 試料と同様のアモルファス単相構造を呈した。保磁力測定においては as-Q 薄帯で 7.4A/m（0.093Oe）から 6.1A/m（0.076Oe）、4.5A/m（0.056Oe）に改善した。磁歪感受率を最大とするバイアス磁界は、それぞれ、44Oe（as-Q 薄帯）、23Oe（360°C 薄帯）、21Oe（380°C 薄帯）であって、その関係性はおおむね一致を示し、熱処理の軟磁性化が $\boldsymbol{V}_{ME}$ の向上と低磁界応答性の改善の両方に寄与するといえる。なお、10Oe 以下の低磁界領域において、380°C 熱処理型素子の $\boldsymbol{V}_{ME}$ 立ち上がり挙動が一見異常に見える点（380°C 熱処理型素子よりも遅い）については、現在再検証を行っている。

図 2 は最適直流バイアス磁界下にて素子に交流磁界 1Oe（$\boldsymbol{f}$: 0.03~500Hz）を印加したときの ME 出力電圧を示す。全ての結果について周波数依存性をみると、高い周波数（500Hz）側から低周波側の 10Hz まではほぼ一定値を示し、10Hz 以下では駆動周波数の低周波化に伴い、出力は単調に低下する結構がある。この

低下については素子に用いるPZTの静電容量と測定側の入力インピーダンスで一義的に決まるカットオフ周波数（~4.6Hz）の影響である。0.1Hz以下については、計算の上では0.1~1.0Hzの減衰線を延長するような挙動をとって低下するはずだが、測定機器の分解能やS/N比の劣化といった事情により、データ誤差が大きくなっている。

as-Q薄帯型素子の結果から厚みの違いについてみると、$V_{ME}$の大小関係は図1と同様で、これは駆動周波数に依存しない。また、熱処理条件の違いについても、若干の誤差変動はみられるが同様結果であって、380°C熱処理型素子で高い値は維持された。

なお、1kHz以上の高周波側の特性について、ここではその詳細に触れないが、$V_{ME}$の値はほぼ一定値を示し、周波数に対して線形性の高さが伺える。ただ1点、特異点となるPZT（C-3）の構造共振点（72.5Kz）付近では強制振動が起こり、40μm-as-Q型素子の値で23.9mV/Oe（at 1kHz）が1,260mV/Oeへ、90μm-as-Q型素子の値で26.9mV/Oeが1,460mV/Oeへ、90μm-380°C型素子の値で34.5mV/Oeが1,920mV/Oeへと、それぞれ50倍程度増幅が起こり、このときも$V_{ME}$の大小関係は保たれる。

## 4．ま と め

本研究では、厚肉化が可能なFeSiBPアモルファス合金を磁歪層として用いて作製した、磁歪－誘電PZTの3層複合素子における出力特性におよぼす磁歪層の厚み効果を調査した。磁歪層の厚みが増えることでPZT層がアクチュエートされる力は強くなるため、得られる出力電圧（$V_{ME}$）は増大することが理解された反面、磁歪層の形状効果である反磁界によって磁場応答性が緩慢化する。特性のトレードオフ関係にあるこの結果をどのような方策をもって打開してゆくかが、本デバイス系の発展を計る上での今後の重要な課題であって、材料最適化や接合最適化による性能向上にむけた研究とあわせ、検証実験を行ってゆく。

## 5．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教授ならびに和田武助教、新素材共同研究開発センターの湯蓋邦夫准教授におかれましては、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。

表1 3層積層素子に用いたPZT（25mm×8mm×260μm）の特性一覧.

| physical parameter | Relative permittivity | Voltage output coefficient ($\times10^{-3}$ V·m/N) | Young's modulus (GPa) | Curie temperature (°C) | Density ($\times10^3$ kg/m$^3$) | Mechanical quality factor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| symbol | $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$ | $g_{33}$ | $Y_{33}^E$ | $T_C$ | $\rho$ | $Q_m$ |
| value | 510 | 32.4 | 82 | 270 | 7.60 | 1,900 |

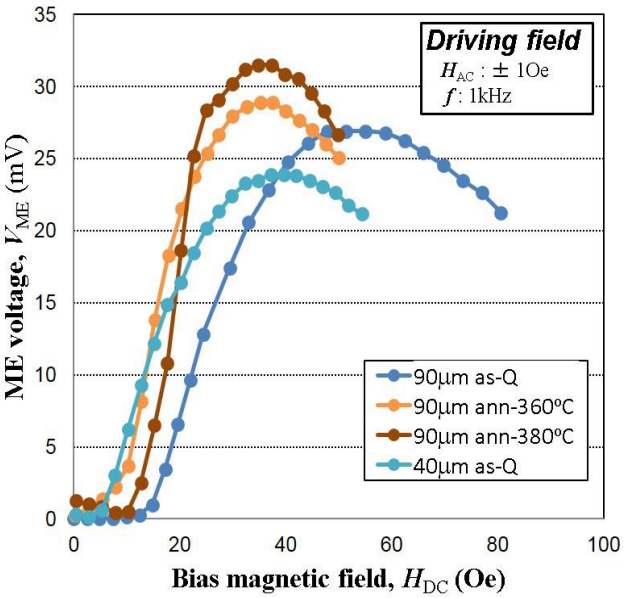



図1 厚み・熱処理条件の異なるFeSiBP合金薄帯における ME 出力電圧のバイアス磁場依存性.

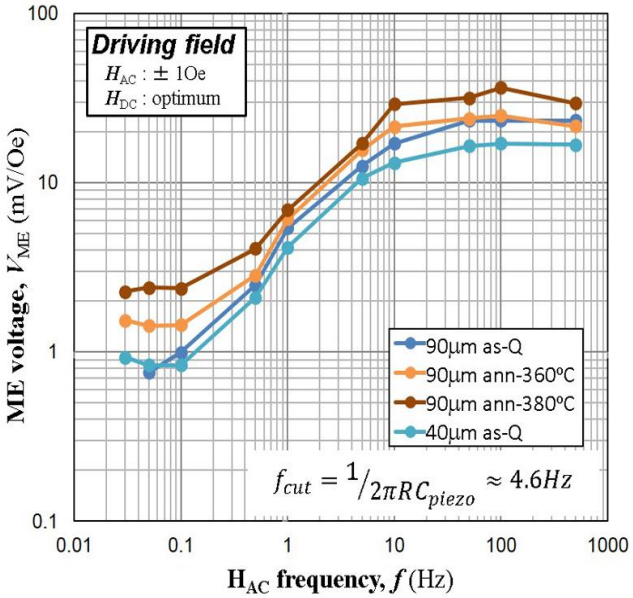



図2 厚み・熱処理条件の異なるFeSiBP合金薄帯における ME 出力電圧の駆動周波数依存性.

# 研 究 課 題 名
# スパークプラズマ焼結法を用いた母材無しのカーボンナノチューブ固化体の作製

研究代表者名
東北大学・大学院環境科学研究科・佐藤 義倫

## １．はじめに

多層カーボンナノチューブ（multi-walled carbon nanotube: MWCNT）は、直径 10 ～ 30 nm の筒状のグラフィンが幾層にも重なった繊維形状を持つ物質である。コラーゲンのように繊維形状を持つことから、研究代表者は母材無しの MWCNT のみの薄膜において骨芽細胞を培養したところ、骨芽細胞増殖率が高いことを見出した（N. Aoki et al, Journal of Biomedical Nanotechnology, 2005, 1, 402.）。一方、カルボキシル基を修飾した MWCNT（COOH-MWCNT）が生体外（In vitro）・生体内（In vivo）で高い生体親和性を示すこと（Y. Sato et al, Molecular BioSystems, 2005, 1, 176.）、そして貪食細胞に取り込まれない限り、COOHMWCNT の構造は安定であること（Y. Sato et al, Scientific Reports, 2013, 3, 2516.）を見出した。これらの知見から、骨欠損部分にナノチューブを充填し、骨芽細胞を増殖させて、骨を形成させることができれば、新しい生体材料として応用できると考える。本研究では、骨欠損部分に充填するための「母材を含まない MWCNT のみの固化体」をスパークプラズマ焼結法で作製することを目的とする。

## ２．研究経過

放電プラズマ焼結法により、COOH-MWCNT を焼結し、脱カルボキシル基により活性化した炭素を持つナノチューブ同士を共有結合させることにより、ポーラスな MWCNT 固化体の作製を行った。MWCNT は Nano Lab 社製の CVD 法で合成された純度 80%ものを使用し、高純度にするために申請者が開発した精製方法（Y. Sato et al, Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105, 3387.）により、純度 98%の MWCNT を調製した。精製された MWCNT を 6 mol/L の硝酸で 16 時間還流を行い、COOH-MWCNT を調製した。放電プラズマ焼結は、外径 30 mm、内径 10 mm、高さ 50 mm のグラファイト製ダイに COOH-MWCNT を入れ、1000 °C、20 MPa、保持時間 10 分で行った。得られた固化体（直径 10 mm、厚さ 2 mm の円板）は最終的に 4000 番の研磨紙で研磨した。走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope: SEM）、透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope: TEM）により構造、そして機械特性、電気特性を評価した。

## ３．研究成果

得られた固化体は加工や研磨が可能であることから、1000 °C、20MPa、保持時間 10 分での放電プラズマ焼結条件によって、バインダーなしで固化できることがわかった。SEM、TEM 観察像から、ナノチューブのみで固化されており、ナノチューブの格子像もはっきりと観察できていることから、ナノチューブ構造が壊れていないことがわかった。今回の実験では、ナノチューブ同士の接合部分がどのように結合しているのかを明らかにできていないため、今後はナノチューブ同士の結合状態を解明する必要がある。一方、空隙率は 40%であり、3 点曲げ強度は平均 35 MPa、曲げ弾性率は平均 7.0 MPa、電気伝導率は $1.5\times10^2$ S/cm であり、東洋炭素で販売されている「IG-11」と同等な物性値を示した。

## ４．ま と め

1000 °C、20 MPa、保持時間 10 分の条件で COOH-MWCNT を放電プラズマ焼結し、脱カルボキシル基により活性化した炭素を持つナノチューブ同士を共有結合させることにより、ポーラスな MWCNT 固化体の作製に成功した。

## ５．今後の計画

In vivo では、MWCNT 固化体に rhBMP-2 を添加して、マウス背筋に埋植したところ、固化体周囲にコントロールと同等の異所性骨形成が認められている。In vitro では、MWCNT 固化体上での V79 細胞・RAW267.4 細胞の増殖はコントロールよりも増加し、MC3T3-E1 細胞の増殖性はコントロールと同等である結果を得ている。このことから、MWCNT 固化体は、骨再生研究における優良なスキャフォルドとしての性質を持ち、骨欠損の治療材料としての可能性を持ち合わせていると考えられる。今後は MWCNT 固化体を使用した細胞増殖について詳細に評価する予定である。

【研究部】

# 研　究　課　題　名

## 食中毒原因菌サルモネラ硫化水素産生を用いて各種金属の Oligodynamic action を解明

研究代表者名
鈴鹿医療科学大学・保健衛生学部・翠川　裕

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・仲井　正昭
東北大学・金属材料研究所・新家　光雄

### １．はじめに

現在、食品衛生対策としての台所用品に加え、肌着、靴下およびバス・トイレ用品など、様々な抗菌加工製品が市場に多く出回っている。抗菌加工を施したプラスチック製品、金属製品およびセラミックス製品の表面における細菌に対する抗菌性試験方法およびそれらの抗菌効果は JIS Z 2801 : 2010 により規定されている。この方法では、大腸菌あるいは黄色ブドウ球菌を用い、試験片に接触させた菌液と接触させなかった菌液に含まれる菌数の差により抗菌性が評価される。しかし、この方法は、費用と労力の負担が大きいことが課題として挙げられる。そこで、これらの課題を克服するため、従来の大腸菌の代わる細菌として、硫化水素を産生するサルモネラ菌に注目し、硫化水素の酸化還元反応を利用した新しい抗菌性試験方法を考案した。本研究では、抗菌作用を有することが知られている銅を用いて、この新しい抗菌性試験方法の有用性について検証した。

### ２．研究経過

硫黄源と鉄源とを含む培地(DHL 培地)にサルモネラ菌を接種し、塩化第 2 銅水溶液あるいは塩化アルミニウム水溶液に浸漬させておいた透明プラスチックで DHL 培地を部分的に覆い、サルモネラ菌を 37℃で 24 時間培養した。次に、サルモネラ菌を接種した DHL 培地に塩化第 2 銅水溶液を滴下し、滴下部分を透明プラスチックで覆った後、サルモネラ菌を 37℃で 24 時間培養した。比較として、従来法である Kirby-Bauer 法による抗菌性試験も実施した。

### ３．研究成果

サルモネラ菌により硫化水素が産生されると DHL 培地中の鉄源との反応が生じ、嫌気状態において黒色の硫化鉄が形成される。塩化アルミニウム水溶液に浸漬した透明プラスチックで DHL 培地を覆いサルモネラ菌を培養した場合、硫化鉄の形成による黒色変化が認められるが、塩化第 2 銅水溶液に透明プラスチックを浸漬させた場合、そのような黒色変化は認められない（図１）。この黒色変化の有無は、銅イオンとアルミニウムイオンとが有する抗菌効果の違いに依存し、銅イオンの存在下ではサルモネラ菌の硫化水素の産生が停止するために硫化鉄の形成が認められないと考えられる。さらに、塩化第 2 銅水溶液を滴下した部分を透明プラスチックで覆い、サルモネラ菌を培養すると、滴下部分に明瞭な阻止円が形成される。サルモネラ菌を用いた新しい抗菌性試験方法は、従来の Kirby-Bauer 法に比べて、阻止円の輪郭が明瞭であるため、定量性が高く、阻止円の大きさにより抗菌性を定量的に求めることが可能になると考えられる（図２）。

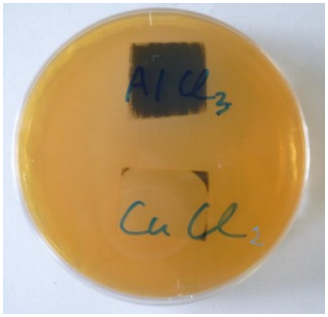



図１　塩化第２銅水溶液および塩化アルミニウム水溶液に浸漬させた透明プラスチックを用いた場合の新法による抗菌性試験結果

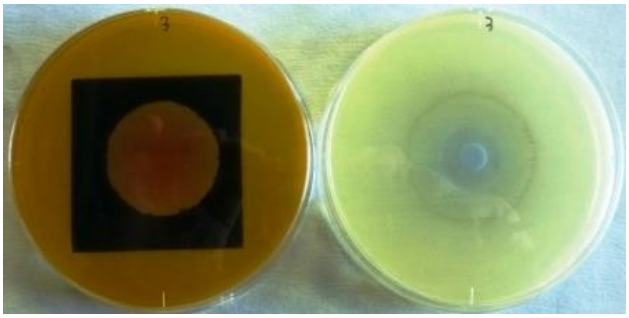


図２　塩化第２銅水溶液を滴下した場合の新法および従来法による抗菌性試験結果; (a) 新法, (b) 従来法

# 種々の熱処理した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の擬似口腔内での耐食性評価

研究代表者名
東京歯科大学・歯科理工学講座・武本真治

研究分担者名
東京歯科大学・歯科理工学講座・河田英司
東北大学・金属材料研究所・仲井正昭、新家光雄

## １．はじめに

チタンやチタン合金は生体親和性に優れることから整形外科領域や歯科領域で広く応用されている。歯科領域においては、歯科用インプラントや固定性義歯、義歯床として使用されている。特に、歯科インプラントボディは顎骨へ固定され、上部構造に負荷される咬合力に耐えることが重要である。また、インプラントのアバットメントは上皮組織と強固に結合することにより口腔内の温度変化、pH 変化、食物残渣の付着の過酷な環境にも影響されない材料が重要である。

歯科インプラントの脱離の原因の一つとしてインプラント周囲炎が挙げられている。インプラント周囲炎はインプラント周囲骨の吸収が進行することによってインプラントボディの脱離に繋がるものである。この脱離したインプラントには歯周病と同様の歯周病原性菌の付着が認められている。一部のインプラントボディでは、変色や腐食を伴っていたとの報告もある。代表的な歯周病原性菌として *Propherococcus gingivalis* があるが、この特徴として揮発性硫化物を生成することが知られている。したがって、口腔環境下で使用されるチタン合金の硫化物に対する腐食挙動は興味深い。

Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金（単位 mass%、以下 TNTZ）は、無毒性・低アレルギー元素から構成される金属バイオマテリアルとして開発され、良好な力学的強度－延性のバランスを示すことから、歯科インプラントや補綴装置への応用が期待されている。この TNTZ を歯科領域で応用するためには、口腔環境下での耐食性試験は必須である。本研究では、TNTZ の口腔内での補綴装置への応用を検討するために、硫化物に対する腐食挙動について変色および表面分析により評価した。

## ２．研究経過

試料には φ16mm に鍛造した TNTZ 棒から厚さ約 1.3mm に切断し、鏡面研磨まで仕上げて用いた。参照試料として、純チタン（TI：JIS2 種、東京チタニウム）、Ti-6Al-4V（TAV、東京チタニウム）、Ti-6Al-7Nb（TNB、ジーシー）を同様に研磨して用いた。硫化物を含む溶液は、$Na_2S•9H_2O$（和光純薬）を 0.10 mol／L になるように超純水（MilliQ®）に溶解して用いた（pH 11.8、MQS と表記）。この溶液 25mL に試料を浸漬し、37℃の恒温槽中に 1 日静置した。1 日後、試料を溶液から取り出し、蒸留水中で超音波洗浄し、乾燥させた。また、硫化物を含まない超純水に浸漬した試料を対照試料として用いた（MQ）。

試料は溶液に浸漬前後の色彩（CIE L*a*b*）を色彩計により計測し、色差（ΔE*ab）を算出することで変色程度を評価した。いくつかの試料に関しては、X 線光電子分光分析装置（XPS）で表面元素分析を行った。

## ３．研究成果

Fig.1 に MQ および MQS に 1 日浸漬したチタン合金の色差（ΔE*ab）を示す。MQ に浸漬したチタン合金のΔE*ab はいずれも 0.3 以下であった。一方で、MQS に浸漬した TI、TAV および TNB のΔE*ab はそれぞれ 17.9、15.2 および 17.6 であったが、TNTZ では 0.2 であった。したがって、硫化物の存在下で TNTZ は他のチタン合金より耐変色性に優れることが明らかになった。

MQS に浸漬した試料で変色程度が大きかった TI、TAV および TNB では、それぞれの合金構成元素（Ti2p、Al2p、V2p、Nb3d）の酸化状態のみが確認され、硫化物を含む溶液中での酸化が進行していることが明らかになった。TNTZ では合金構成元素のいずれのスペクトル（Ti2p、Nb3d、Zr3d、Ta4f）にも酸化状態の他に金属状態が確認された。したがって、TNTZ は硫化物を含む溶液中でも、試験した他の合金よりも酸化の進行を抑制して耐食性に優れると考える。

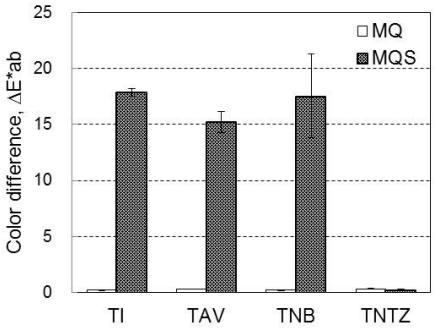



Fig. 1 Color difference of titanium alloys immersed in solutions with or without $Na_2S$

## ４．ま と め

TNTZ は硫化物を含む溶液中で市販の純チタンや Ti-6Al-4V、Ti-6Al-7Nb 合金よりも優れた耐食性を示すことが明らかになった。

# 研　究　課　題　名
# 生体活性処理後の TNTZ 合金の力学的特性評価

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・応用セラミック研究所・武末江莉

## １．はじめに

少子高齢化社会に伴い、人工関節、人工歯根等の生体材料の需要が高まってきている中、次世代インプラント材料として $Ti\text{-}_{29}Nb\text{-}_{13}Ta\text{-}_{4.6}Zr$ 合金が東北大学の新家らにより開発された。この合金は毒性元素を含まず、低ヤング率を示す等の利点を持つものの、骨等への生体組織への接合性が乏しいという欠点を持つ。この欠点を補うために、本研究では電気化学法、水熱法、水熱電気化学法の３つの溶液プロセスにより生体活性ナノセラミックス層を表面に形成し、合金の生体活性の向上を試みた。疑似体液を用いたＳＢＦ試験による生体活性評価を行ったところ、表面構造、組成、濡れ性などの要因により生体活性が異なることが判明した。本材料の実用化を考慮すると、材料の生体活性能だけでなく力学的強度も評価する必要があるため、合金―セラミック層間の引張強度と表面処理前後のヤング率の変化について実験が必要である。

## ２．研究経過

東北大学金属材料研究所の新家研究室にて、合金―セラミック層間の引張試験および表面処理前後のヤング率の変化測定を行った。測定に用いた試料は、15mA/cm$^2$ で 2 時間の電気化学法処理後の試料(E)、90℃及び 150℃で 2 時間水熱処理後の試料(H-90, H-150)、15mA/cm$^2$ の通電下のもと 90℃及び 150℃で 2 時間水熱電気化学処理後の試料(HE-90, HE-150)、15mA/cm$^2$ の通電下のもと 90℃で 1 及び 0.5 時間水熱電気化学処理後の試料(HE-90-1h, HE-90-0.5h)である。試料はφ10mm に鋳型し#500 の研磨紙で研磨した後に表面処理を行った。引張試験では、接着材としてスーパーボンドを使用し、ASTM F 1147-05 に則り行われた。引張試験後、破面観察により破断面を特定した。ヤング率測定では、自由共振法を用い、表面処理前後のヤング率の変化を調査した。

## ３．研究成果

＜引張試験＞

引張強度は電気化学法＞水熱電気化学法＞水熱法の順で強く、表面のひび割れがこの結果に影響を及ぼしていることが示唆された。それぞれの強度は電気化学法で約 30MPa、水熱電気化学法で 10~17MPa 程度、水熱法で 5~10MPa 程度であった。また、破面観察により、破壊はセラミック層内で起こっていることが判明した。

＜ヤング率測定＞

全てのサンプルにおいて、表面処理前後でヤング率に大きな変化は観察されなかった。

## ４．ま と め

電気化学処理された試料の引張強度が一番高かった理由として、表面に割れや剥がれが少なかったことが挙げられる。電気化学処理では高温が必要でないため、熱応力による割れが発生しにくかったことも理由に挙げられる。水熱処理された試料の引張強度が一番低かった理由も熱応力による割れ・剥がれが寄与したためだと考えられる。水熱電気化学処理後の試料において、引張強度が改善された理由としては、吉村らが提唱した Growing Integrated Layers(GIL)構造が理由として考えられる[1]。GIL は水熱電気化学法を用いた場合に観察されるセラミック層のことであり、基板からセラミック層が生えた様に成長するため、基板―セラミック層間の接着強度が強い点が特徴である。このため、水熱電気化学処理された試料の引張強度は強くなったと考えられる。

ヤング率が表面処理前後で変化しなかった理由としては、表面処理が基板表層のわずか 1~10μm 程度だけであったために、基板全体のヤング率への影響が少なかったと考えられる。

＜参考文献＞

M. Yoshimura, T. Onoki, M. Fukuhara, X. wang, K. Nakata and T. Kuroda, *Mater. Sci. Eng. B*, **148**, 1-3, 2-6 (2008)

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# β型 Ti 合金の相安定性が及ぼす摩擦摩耗挙動への影響

研究代表者名
兵庫県立大学・工学研究科・三浦永理

研究分担者名
名古屋工業大学・おもひ領域・山田素子

## 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 μm ～ 数十 μm 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．本研究では，単相 Ti 合金と α＋β 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

α＋β型合金であるTi-6Al-7Nbとβ型Ti-Nb-Zr-Mo-Al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X線を用いた表面X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，β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β2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，またこの相では負荷荷重の増加や摩耗痕の部位の変化に伴い徐々にβからβ2へのシフトが起こる．また，β相とβ2相の積分ピーク幅よりひずみ量を比較すると，β2相はひずみが少なかった．これらのX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，Ti-Nb (Nb = 10 ～ 50 mass%)合金をアーク溶解で作製した．得られた鋳造材をβ域で焼鈍後，水冷して2相～β単相を得た．焼鈍材は板状に切り出し鏡面研磨後，Hank's液あるいは純水中にて，相手材を $ZrO_2$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を調査した．摩耗後の試料は，SEMやTEMの摩耗面観察，EPMAやXPSによる組成分析を行った．

## ３．研究成果

Ti-xNb 合金の摩擦係数の硬さ依存性は，Hv = 250 付近を極小値をとして単相合金は Hv が低く，摩擦係数は硬さに反比例し，二相合金は Hv が高く摩擦係数は硬さに比例し上昇した．比摩耗と硬さの関係では，摩擦係数のような凹型ではなく，Fig 1 に示す様に Hv に比例して摩耗量が増加した．すなわち，硬い材料ほど耐摩耗性が下がる傾向がみられた．一般的に，硬度が高い材料の耐摩耗性は高い傾向があり，CP Ti や Ti-6Al-7Nb のスライディング摩耗の場合でも同様の傾向がみられていたが，本研究で行ったフレッティング摩耗の場合は逆の傾向を示している．Fig. 2 に，引張り試験で得た破断伸びと摩耗量の関係を示す．この図で見られる様に，延性の高いものほど，摩耗においては摩耗量が小さい．すなわち，フレッティング摩耗においては，摩耗量に材料の延性が影響を及ぼしていることが示された．

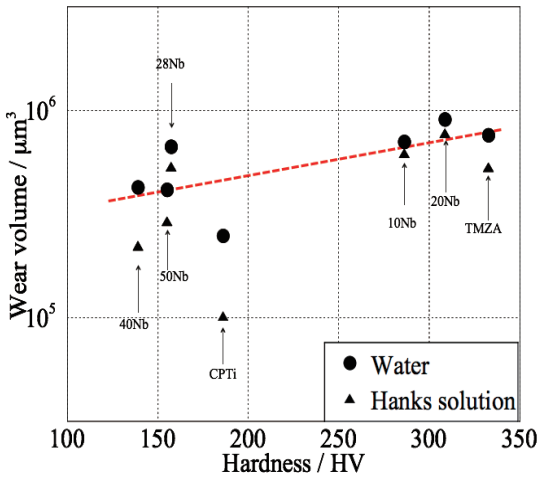



Fig. 1　摩耗量と硬さの関係

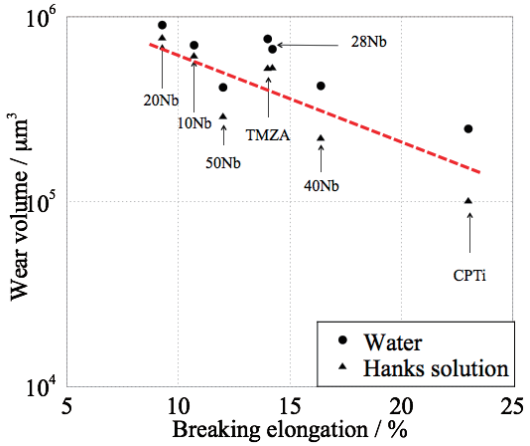



Fig. 2 摩擦係数と硬さの関係

## ４．ま と め

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．摩耗量は材料の塑性変形能と相関があることが示された．

## 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，分析でご尽力いただいた村上義弘技術職員，大村和世技術職員，成田一生技術職員を始めとする性能評価研究ステーションの方々に，厚くお礼申し上げます.

# 研　究　課　題　名
# 高圧ねじり加工による Co-Cr-Mo 合金のナノ組織制御および力学的特性の向上

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、優れた力学的特性および生体適合性を有することから、医療用デバイスの材料として整形外科、循環器外科および歯科など、幅広い領域で実用化されている。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硬度化および高強度化など力学的特性の向上が不可欠である。一方、金属材料の力学的特性向上には、組織の微細化が有効であることが知られている。また、特に本合金では、ひずみ誘起 ε マルテンサイト相の形成が高硬度化および高強度化に有効であることが知られている。

本研究では、HPT 加工を用いて母相である γ 相中に適切な体積率の 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

溶体化処理（処理温度 1473 K、処理時間 3.6 ks）を行った CCM 合金に対して、回転数 $N$ を変化させて HPT 加工（回転速度 1 rpm、圧力 6 GPa）を施した。HPT 加工の回転数は、$N = 0.25$、0.5、1、5 とした。また、回転数 $N = 5$ で HPT 加工を施した試料の一部については、HPT 加工後に短時間の溶体化処理（処理温度 1473 K、処理時間 0.6 ks）を施した。各試料の微細構造は、透過型電子顕微鏡法（TEM）および電子線後方散乱法（EBSD）を用いて解析した。また、各試料の力学的特性について評価するめため、引張試験を行った。

## ３．研究成果

図 1 に（a）HPT 加工前および HPT 加工後（(b) $N = 0.5$、(c) $N = 1$、(d) $N = 5$）の CCM 合金の TEM 明視野像を示す。回転数の増加にともない、結晶粒界がより鮮明になると同時に、結晶粒径が微細化していることがわかる。回転数 $N = 5$ の場合の結晶粒径は、約 50 nm であった。また、EBSD 解析結果から、HPT 加工前は、母相である 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 γ 相が減少し、ε マルテンサイト相が増加することがわかった。回転数 $N = 5$ の場合の ε マルテンサイト相の体積率は 83%であった。以上の結果から、CCM 合金に対して HPT 加工を施すことにより、組織のナノメートルオーダーへの微細化と ε マルテンサイト相の形成制御が可能であることが明らかとなった。

図 2 に HPT 加工後（$N = 0.25$）の CCM 合金について、同一試料内の異なる場所で観察した TEM 明視野像、暗視野像およびナノビーム電子回折像を示す。HPT 加工後の CCM 合金には、双晶と ε マルテンサイト相の形成により微細化したと思われる箇所（図 2 (a)）と母相である γ 相が伸長し、それが分断されて微細化したと思われる箇所（図 2 (b)）が存在することがわかる。これらの結果から、HPT 加工による CCM 合金の組織の微細化は、異なる二つのメカニズムによるものであることが示唆された。

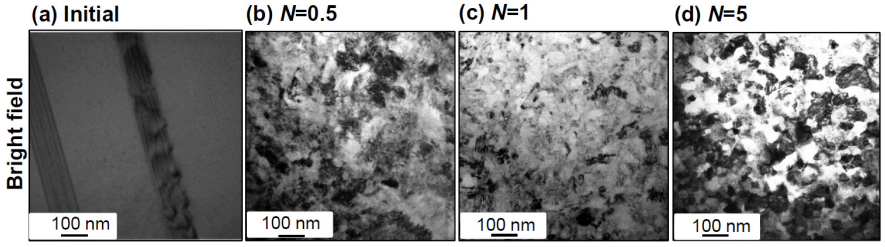



図 1　HPT 加工前後の CCM 合金の TEM 明視野像

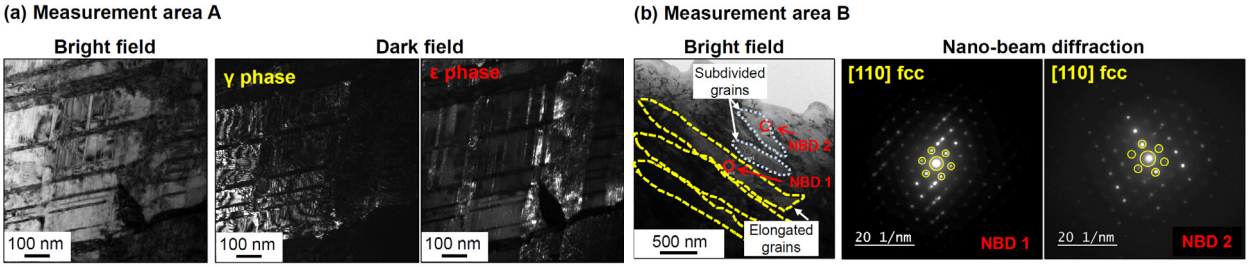



図 2　HPT 加工後（$N = 0.25$）の CCM 合金について、同一試料内の異なる場所で観察した TEM 明視野像、暗視野像およびナノビーム電子回折像

HPT 加工前後の CCM 合金の引張特性の相当ひずみ$\varepsilon_{eq}$依存性を図 3 に示す。相当ひずみが $0 \leqq \varepsilon_{eq} \leqq 2.25$ の範囲で引張強さおよび 0.2%耐力は顕著に増加し、伸びは減少した。また、相当ひずみが $2.25 < \varepsilon_{eq} \leqq 9$ の範囲では、引張強さ、0.2%耐力および伸びは一定であった。この時の引張強さおよび 0.2%耐力は約 1680 MPa および 1530 MPa であり、冷間圧延を施した場合に比べ、それぞれ約 400 MPa 程度高い。これらの結果から、HPT 加工による微細組織制御は、CCM 合金の引張強度改善に対して有効であることが示唆された。これに対して、この時の伸びは約 2%であり、冷間圧延を施した場合と同程度である。これは、ε マルテンサイト相の形成が伸びに対して著しく悪影響を及ぼしているためである。一方、相当ひずみが $9 < \varepsilon_{eq}$ の範囲では、引張強さおよび 0.2%耐力はわずかに減少し、伸びは増加した。これは、亜粒界における転位の吸収により、転位密度が減少したためであると考えられるが、今後、詳細に調査する必要がある。

HPT 加工を施した CCM 合金の伸びを改善するため、回転数 $N = 5$ で HPT 加工を施した試料について、短時間の溶体化処理（short time ST）を施した。図 4 に HPT 加工前後および HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施した CCM 合金の引張特性を示す。HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施した場合の引張強さおよび 0.2%耐力は、それぞれ約 1190 MPa および約 870 MPa であり、HPT 加工のみを施した場合に比べて減少した。この時の伸びは、約 17%であり、HPT 加工のみを施した場合に比べて大幅に増加した。これら結果から、HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施すことにより、冷間圧延を施した場合と同程度の引張強さおよび 0.2%耐力と HPT 加工を施していない場合と同程度の伸びを両立できることがわかった。

図 5 に（a）HPT 加工後（$N = 5$）および（b）HPT 加工後（$N = 5$）に短時間の溶体化処理を施した CCM 合金の EBSD phase map を示す。短時間の溶体化処理を施すことにより、ε マルテンサイト相が減少していることがわかる。一方、EBSD phase map 中の黒色部は、微細化（あるいは高ひずみ）によりデータが取得できなかった部分である。つまり、HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施すことにより、ナノメートルオーダーの微細組織を維持しつつ、ε マルテンサイト相を減少させることができたと考えられる。この ε マルテンサイト相の減少およびナノメートルオーダーの微細組織の維持が高強度および高延性の両立に寄与したと考えられるが、今後、詳細に調査する必要がある。

## 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 加工を施すことで CCM 合金の組織をナノメートルオーダーへ微細化するとともに、ε マルテンサイト相の形成を制御可能であることが明らかとなった。また、本組織の微細化は、異なる二つのメカニズムによるものであることが示唆された。さらに、HPT 加工による微細組織制御は、CCM 合金の引張強度改善に対して有効であるが、著しい伸びの低下を引き起こすことが示された。これに対して、HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施し、ナノメートルオーダーの微細組織を維持しつつ、ε マルテンサイト相を減少させることにより、冷間圧延を施した場合と同程度の引張強さおよび 0.2%耐力と HPT 加工を施していない場合と同程度の伸びを両立できることがわかった。

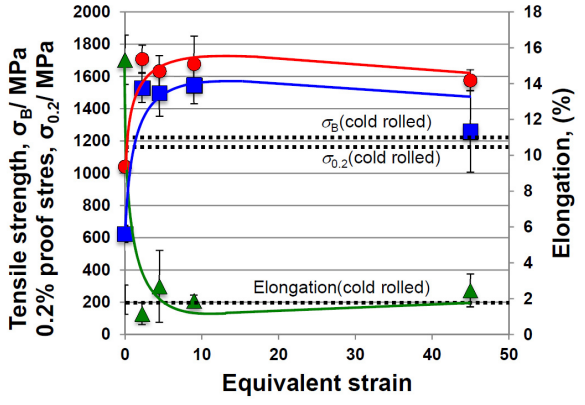



図 3　HPT 加工前後の CCM 合金の引張特性の相当ひずみ依存性

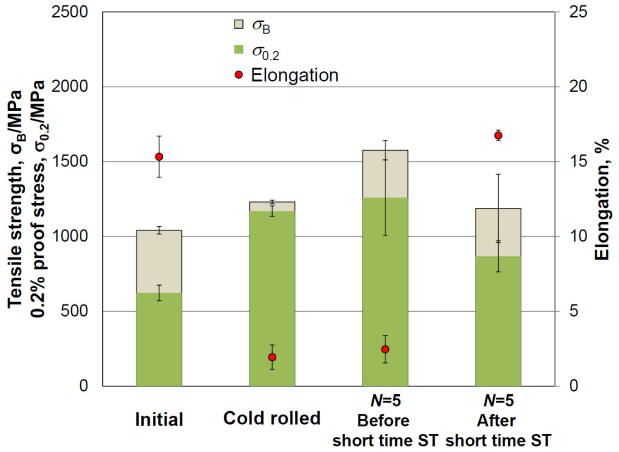



図 4　HPT 加工前後および HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施した CCM 合金の引張特性

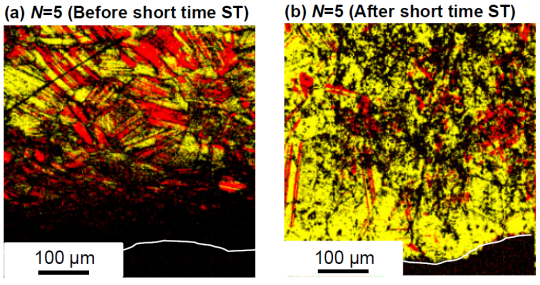



図 5　HPT 加工後($N = 5$)および（b）HPT 加工後($N = 5$)に短時間の溶体化処理を施した CCM 合金の EBSD phase map

# 研　究　課　題　名
# CVD 法により合成した $TiO_2$ 膜の生体適合性の評価

研究代表者名
東京都市大学工学部　桃沢　愛

## １．はじめに

チタンは，機械的性質に優れている他優れた耐食性を持ち，生体内に埋入した際にオッセオインテグレーションという他の金属材料にはない生体適合性を示すため，歯科インプラント材として最も使用頻度が高い材料である．そして，その表面性状によって生体適合性が影響されることが広く知られている．また，$TiO_2$ の光触媒作用による抗菌性も，高い生体適合性と共にインプラント埋植後のオッセオインテグレーションのためには重要なファクターである．

本研究課題では，後藤研究室の開発したレーザーCVD 法を用いて様々な表面形態を持つ $TiO_2$ 膜を作成して，その作成条件と膜の特性を明らかにした上で，その膜質と生体適合性および抗菌性の関係を解明することを目的とする．

## ２．研究経過

原料には $Ti(dpm)_2(O\text{-}i\text{-}Pr)_2$ を用い，470 K で気化させた．基板には $ZrO_2$ 基板を用いた．キャリアガスとして Ar ガスを用いてレーザーCVD 法により基板の表面に $TiO_2$ 薄膜のコーティングを行った．レーザーの出力は 4~6.5 kW，成膜圧は 190~1200 Pa の範囲で変化させた．成膜時間は 600 s に設定し，成膜温度は，放射温度計を用いて測定した．膜の相同定には X 線回折（XRD）を用い，膜の微細構造は，走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した．

作成した試料については、本年度はその生体適合性についての検証を行った。試料をプレートに入れ，細胞数が $4.7\times10^4$ cells/ml の骨芽細胞の培養液を注入して，インキュベータ内(室温 310 K, $CO_2$ 濃度 5 %)で保管した．共焦点レーザー顕微鏡を用いて細胞の伸展の観察を行った．

## ３．研究成果

Fig.1 にレーザー出力 6 kW，成膜圧 800 Pa の時，Fig.2 にレーザー出力 5 kW，成膜圧 190 Pa の時の $TiO_2$ 膜の微細構造を示す．成膜温度はそれぞれ 1004 K，1007 K と殆ど同じであったが，図で示される通り微細構造，膜厚共に大きく異なる結果となった．これは，成膜圧の違いおよびレーザー出力の違いの影響によるものと考える．

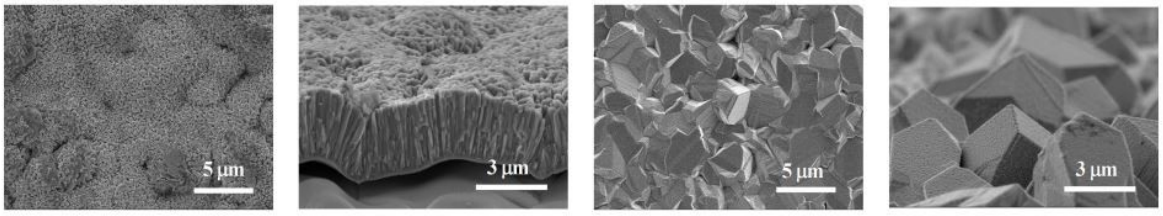



Fig.1 Surface and cross-sectional SEM image of $TiO_2$ films prepared at 1004 K, 800 Pa.

Fig.2 Surface and cross-sectional SEM image of $TiO_2$ films prepared at 1007 K, 190 Pa.

細胞付着性については，$TiO_2$ 膜の表面形状によって差異があり，Fig.1 のように細かい凹凸が満遍なく存在する表面形状をもつ場合の方が，骨芽細胞が付着・成長しやすい傾向があった．

## ４．ま と め

$ZrO_2$ 基板上にレーザーCVD により $TiO_2$ 薄膜のコーティングを行い，その膜質および生体適合性について観察を行った．次年度は特に成膜圧の高い領域での薄膜を作成し，実験条件と膜の性質の関係について検証する。また、膜質と抗菌性および漂白性についての実験を行う。

# 研究課題名
# Zr 系、Pd 系金属ガラスの構造と電子状態

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
宇都宮大学・大学院工学研究科・山本篤史郎
東北大学・金属材料研究所・加藤秀実

## １．はじめに

ガラス転移温度と融点の比 $T_g/T_m$ は、ガラス形成能を決める簡単な指標として広く用いられてきた[1]。通常のガラスでは、2/3 あるいは小さくても 1/2 の値が得られており、ポリエチレン（0.36）などの高分子ガラスが唯一の例外である。最近山本ら[2]は、$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスが、非常に低い $T_g$ = 52℃と著しく小さい $T_g/T_m$ = 0.36 を持つことを見出した。

$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスが持つこのような小さな $T_g/T_m$ の起源を、部分原子配列の立場から明らかにするために、われわれは X 線異常散乱（AXS）実験を Pd、Cu および Ge の $K$ 吸収端付近で行った[3,4]。得られた差構造因子は、逆モンテカルロ計算を用いて解析を行い、局所および中距離部分構造を明らかにすることを試みた。その結果、共有結合的と考えられる $GePd_4$ クラスターと、それらをつなぐ金属結合的 Cu の階層的な原子配列が見られ、非常に小さな $T_g/T_m$ との緊密な関係が示唆される。

本研究では、このような特異な熱力学的性質を示す $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスに示唆されている $GePd_4$ 共有結合クラスターの存在を電子状態の側面から検証することを試みた。そのため、価電子帯および内殻の電子状態密度を観測する光電子分光(PES)および伝導帯電子状態密度を観測する逆光電子分光（IPES）実験を行った。

## ２．研究経過

$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスは、東北大学金属材料研究所において、単ロール急冷法でリボンを作製した。価電子帯の PES 測定は、広島大学の放射光施設 HiSOR のビームライン BL7 に設置された、高分解能 PES スペクトロメータを用いて、入射光エネルギーを 30 eV から 200 eV くらいまで変化させながら行う。入射光エネルギーにより、特に Pd 4*d* 電子の光電子励起断面積が大きく変化するので、スペクトルの入射光エネルギー変化より Pd 4*d* 部分電子状態密度を求める。内殻準位 PES 測定も、同じ装置を用いて、 Pd 3*d* (–340 eV)、Cu 3*p* (–76 eV)、および Ge 3d (–28 eV)内殻について測定を行い、各元素のまわりの化学結合状態を検討した。また、伝導帯電子状態についても、IPES 法による測定を試みた。

## ３．研究成果

図１に、PES および IPES 測定によって求まった、それぞれ価電子帯および伝導帯電子状態密度（DOS）を示す。価電子帯には、およそ–4 eV をピーク、–4.5 eV を肩とする大きな構造を見ることができる。この構造は、局在した Pd 4*d* 電子によるものである。このエネルギー位置は、純粋 Pd 金属あるいは $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$、$Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu_{30}P_{20}$ 金属ガラスのいずれと比較しても深い[5]。また、フェルミ準位付近の DOS は、$Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu_{30}P_{20}$ 金属ガラスとほぼ同じくらい小さい。入射光エネルギーを変化させた PES 実験を行って

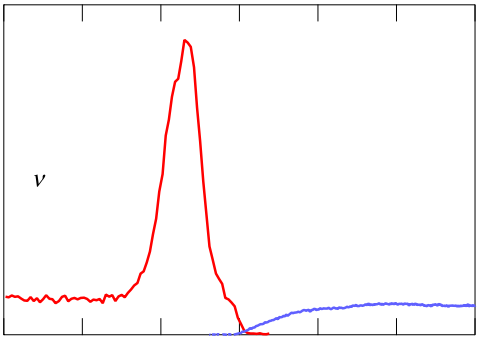



図１　$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスの価電子帯（PES）および伝導帯（IPES）スペクトル

いるので、今後 Pd 4*d* 部分状態密度の精密な推算を行いたい。

図 2 に、Pd 3*d* 内殻光電子スペクトルを示す。3$d_{5/2}$ 内殻準位はおよそ–336.5 eV に鋭いピークとして観測されるが、この値は以前測定を行った $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$、$Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$、あるいは $Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu_{30}P_{20}$ 金属ガラスのいずれと比較しても深い[6]。これらの実験事実より、Pd の化学状態は単一であると思われるが、純粋 Pd やこれまで測定を行った Pd 系金属ガラスと比較して、より電子的に安定な、例えば共有結合性の強い原子配列をしていると推測できる。

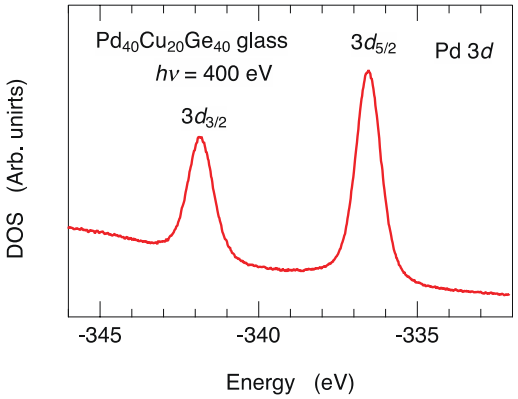



図 2　$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスの Pd 3*d* 内殻光電子スペクトル

図 3 は Ge 3*d* 内殻光電子スペクトルを示す。この準位は、3$d_{3/2}$ および 3$d_{5/2}$ がおよそ 0.6 eV だけ分離した 2 つのピークでできていることが予想される。しかし測定データは、–28.2 eV にある主ピークの両側に肩が存在し、予想と全く異なる。これは、実線で示すように、3*d* サイトに 2 つの状態が存在するためではないか、と考えられ、Ge に 2 つの異なった化学状態の存在が示唆される。AXS 実験の結果より、$GePd_4$ クラスターの存在が示唆されているが、これとは別に金属状態の Ge の存在も十分考えられるため、今回の結果は、それらの 2 つの状態の存在を電子状態の立場より示した結果ではないかと考えている。今後、カーブフィットを行い、その結合エネルギーや状態の広がりなど詳しい解析を行いたい。

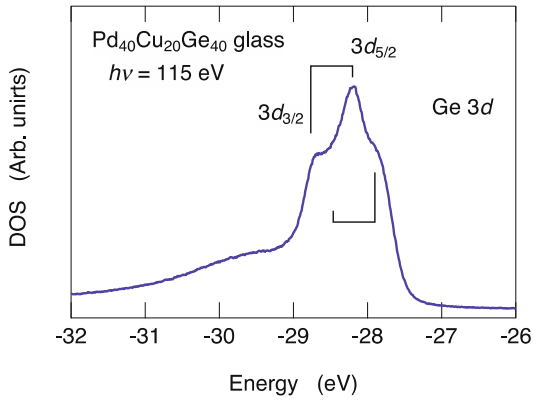



図 3　$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスの Ge 3*d* 内殻光電子スペクトル

## 4．ま と め

本共同研究では、金属材料研究所において特殊な熱力学的性質および原子構造を示す $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスを作成し、その電子構造を PES あるいは IPES 法によって求めた。いずれの元素においても局在化した *d* 電子の結合エネルギーは深く、より電子的に安定な、例えば共有結合性の強い原子配列をしていると推測できる。また、Ge 3*d* 内殻光電子スペクトルからは、Ge について 2 つの化学状態が存在することが示唆され、共有結合と金属結合の 2 つの結合形式によって Ge 原子の電子状態が決められているのではないかと推測できる。

[1] A. Inoue, Acta Mater. **48**, 279 (2000).
[2] T. Yamamoto et al., J. Non-Cryst. Solids **359**, 46 (2013).
[3] T. Yamamoto et al., J. Phys.: Conf. Ser. **519**, 012005 (2014).
[4] S. Hosokawa, Mater. Sci. Forum **783-786**, 1907 (2014).
[5] S. Hosokawa et al., Acta Mater. **55**, 3413-3419 (2007).
[6] S. Hosokawa et al., Phys. Rev. B **80**, 174204 (2009).

# 研　究　課　題　名
# 火星隕石中衝撃斜長石ガラス（マスケリナイト）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・吉田　英人、竹之内　惇志

## 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、ほとんどの火星隕石に見られる。マスケリナイトは光学的には完全に等方的であるが、マグマから結晶化した際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。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

本年度は火星隕石に含まれるカンラン石が受けている衝撃変成作用に注目して、火星隕石が経験した温度・圧力履歴をたどることを試みた。火星隕石中のカンラン石は黒色化していることが多く、これはカンラン石中に析出した 10 ナノメートルサイズの鉄ナノ粒子が原因とされている。そこで、黒色カンラン石を含む試料と含まない試料のカンラン石微細構造を比較することにより、両者でどのような衝撃後の温度・圧力履歴に差が生じたかを検証した。分析した試料は、火星隕石８つ（NWA 1950、LAR 06319、LEW 88516、Y984028、NWA 1068、RBT 04262、LAR 12095、Tissint）と強い衝撃を受けている L コンドライト１つ（NWA 4719）である。NWA 1950、LAR 06319、LEW 88516、Y984028 はカンラン石が黒色化しており、他の隕石では黒色化していない。用いた分析手法は主に走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）である。また、カンラン石の化学組成を求めるために電子線マイクロプローブ（EPMA）を用いた。

## ３．研究成果

光学顕微鏡による薄片観察では、カンラン石粒子内で数十 μm のスケールでの不均質な着色が見られた。また、LAR 06319、LEW 88516、Y984028 ではショックメルトの周囲でカンラン石の再結晶化が観察され、そのような部分ではカンラン石の着色が見られなかった。黒色化領域は無着色領域に比べて SEM による BSE 像で明るいコントラストを呈し、クラックが少なく、EBSD による結晶構造解析によると結晶度も悪かった。NWA 1950 の黒色カンラン石では、その明るい領域は微小なレンズ状集合体であり、周囲にはクラックに沿ってサブミクロンサイズの鉄粒子が存在することがわかった。TEM による観察では、従来の鉄ナノ粒子に加えて、サイズの大きい薄膜状やロッド状の鉄粒子が見られ、これらの鉄粒子はカンラン石から拡散により固相状態で晶出したと考えられるが Si の濃集相（シリカや輝石）などは周囲に見られなかった。また、EBSD と顕微ラマン分光による分析では黒色カンラン石を含む火星隕石にはショックメルトの側でリングウッダイトなどの高圧鉱物が存在せず、ショックメルト中に気泡が存在し、自形カンラン石が結晶していることなどから、メルトは減圧後に固化したと考えられる。

黒色カンラン石を含まない火星隕石とコンドライトにおいてはショックメルトの周囲で高圧鉱物が確認されるため、メルトは高圧の間に固化したと考えられ、局所的にカンラン石が着色している領域も存在した。それらの領域は黒色カンラン石に似た微細組織を示すことから黒色カンラン石と同様の形成過程を持つと考えられ、ショックメルトの周囲などに存在するため、黒色化（鉄ナノ粒子の形成）には短時間の高温が必要であることが推測される。このことは、黒色カンラン石の不均一な着色が温度の不均一を反映している可能性を示唆している。結晶内の温度不均一は熱伝導により１秒以内で解消されてしまうため鉄ナノ粒子もそれに近い時間スケールで形成されたと考えられる。

ナノ粒子の形成は、周囲に Si の濃集相が見られないこと、鉄が拡散で移動していることから、カンラン石の還元実験の初期に見られる機構に近いと考えられ、その場合、鉄粒子の形成速度はカンラン石中の鉄

の拡散が律速することが知られている。しかし、カンラン石中での鉄の拡散は遅く温度の不均一を反映できないため、カンラン石よりも拡散速度が数桁速い高圧相（wadsleyite や ringwoodite）に転移した際に拡散が起こったことが必要である。黒色カンラン石中のレンズ状の低結晶度領域はもともと高圧相である可能性があり、その場合、温度の不均一性を十分反映可能である。黒色カンラン石を含む火星隕石は、隕石全体のカンラン石が高圧相転移するような高温高圧の状態に一時的に（～数 ms）置かれた可能性がある。黒色カンラン石を含む隕石によく見られたカンラン石の再結晶化や高圧相の消失は、全体が高温になりショックメルト周囲の冷却が遅れて引き起こされたと考えられる。

４．ま と め

このように黒色カンラン石を含む隕石は隕石全体で瞬間的に不均一な高温高圧状態が存在し、全体的に高温になるような特異な温度圧力履歴を持ち、それは火星からこれらの隕石を放出した衝撃が他の衝突に比べ大規模であった事に対応していると考えられる。衝突時の温度圧力履歴の見積もりは、主に高圧鉱物の存在により推定がなされているが、本研究により黒色カンラン石を含む隕石は高圧鉱物を含まないにも関わらず、高圧鉱物を含む隕石よりも強い衝撃を受けた可能性が明らかになった。このことは、高圧鉱物の有無だけでは必ずしも衝撃の規模は推定できず、詳細な観察に基づいた動力学的な面からの推定が重要であることを示唆している。また、このようなカンラン石の着色の有無にかかわらず、すべての試料中の斜長石は完全にマスケリナイト化しており、斜長石のマスケリナイト化は、カンラン石の着色化に比べて短時間で起こることがわかった。

# 研究課題名
# 新奇な Pd 基金属ガラスのガラス転移挙動

研究代表者名
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 $T_g$ と融点 $T_m$ 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，$T_g$ を熱力学的に重要な指標として用いられることの多い $T_m$ で規格化した，換算ガラス化温度 $T_{rg}$ について，$T_{rg} = T_g / T_m = 2/3$ あるいは 1/2 の関係が成り立つことが多い．$T_{rg}$ の算出に用いた $T_m$ 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 $T_m$ 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 $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスを見出し，そのガラス転移温度 $T_g$ が 52 ℃（= 327 K），融点 $T_m$ が 625 ℃（= 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 $T_{rg}$ 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，$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 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 $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 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，$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 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 $Pd_{40}Cu_{20-x}Ni_xGe_{40}$ ならびに $Pd_{40}Cu_{20-x}Ag_xGe_{40}$ 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 52 $m \cdot s^{-1}$ 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，Cu Kα 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 $K \cdot s^{-1}$ 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 $Pd_{40}Cu_{20-x}Ni_xGe_{40}$ 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，$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 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 $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 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，$Pd_{40}Cu_{15}Ni_5Ge_{40}$ と $Pd_{40}Cu_{10}Ni_{10}Ge_{40}$ 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，$Pd_{40}Cu_{15}Ni_5Ge_{40}$ と $Pd_{40}Cu_{10}Ni_{10}Ge_{40}$ 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 $Pd_{40}Cu_{20-x}Ni_xGe_{40}$ 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 $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 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.

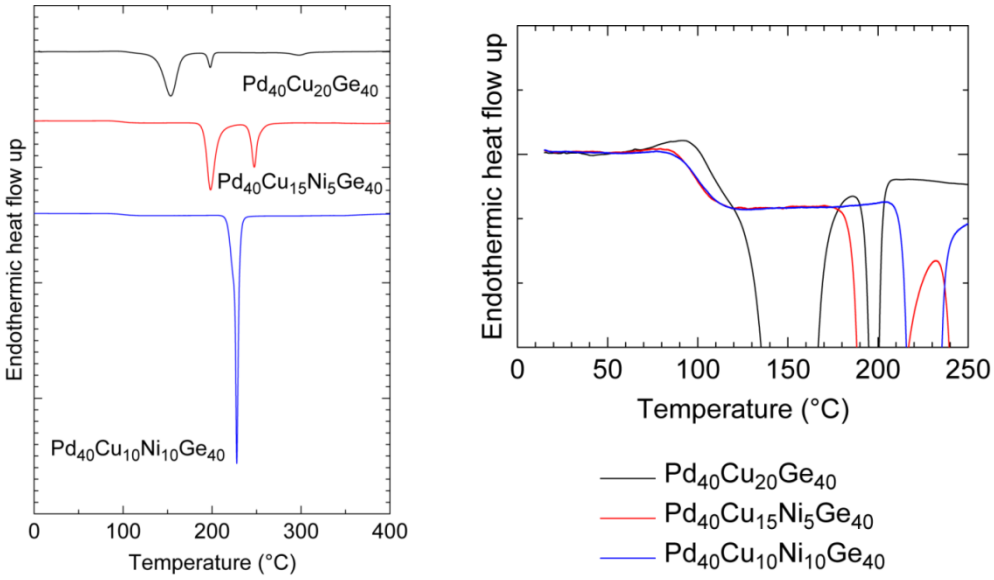



図 1　$Pd_{40}Cu_{20-x}Ni_xGe_{40}$ 液体急冷リボン材の DSC 曲線．左：全体図，右：拡大図．

研究課題名
# 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

バイオミネラルの前駆体として知られる非晶質炭酸カルシウム（ACC: amorphous calcium carbonate、$CaCO_3 \cdot nH_2O$, $n \leqq 1.5$）は、biomimeticな材料開発という視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展している一方で、ACCの構造と物性に関してはまだ解明すべき問題が数多く残されている。我々の研究グループでは、ACCが室温下で圧力誘起結晶化するという新しい現象を見いだし、結晶化の圧力が含水量の大きなACCほど低いことを報告している(Yoshino et al., 2012)。また、本来は炭酸カルシウム(calcite)の結晶構造には取り組まれにくいとされる$Sr^{2+}$イオンを、ACCを経由した圧力誘起結晶成長によってカルサイトの結晶構造中にドーピング可能であることを示した(Matsunuma et al., 2014)。

ACCが高圧下で結晶化する際の圧力がACCの含水量に強く依存することから、圧力誘起結晶化プロセスには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、含水量の異なるACCに着目し、その短距離-中距離秩序構造を明らかにし、ACCの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

平成 25 年度より東大側の鍵･丸山が ACC の試料合成と高圧実験を進め、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 の構造解析に関する共同研究を行っている。高圧下での結晶化挙動が異なる 2 種類の含水量をもつ ACC($CaCO_3 \cdot nH_2O$, 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、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、単色 X 線を用いた角度分散法によって X 線散乱パターンを測定した。既に昨年度報告したように、実験室の X 線源で得られた X 線散乱パターンの測定結果と同様に、ACC には中距離秩序構造が存在することが示唆された。

放射光を用いて得られた X 線散乱パターンから動径分布関数(RDF)の解析を進めているが、現時点では含水量の異なる ACC の局所構造には有意な差は見られていない。より詳細な解析を行うため、散乱実験の際のジオメトリー変化を考慮した実験データの補正方法の検討を進めている。適切な補正を施した後、含水量の異なる ACC の局所構造の違いについて詳細に議論していく予定である。

## ３．研究成果

本研究課題に関連して、ACC の結晶化プロセスの高圧下 X 線回折その場観察に関する学会発表を日本鉱物科学会にて行い（丸山ほか、2014）、結晶化過程の速度論的考察と電子顕微鏡観察による粒成長との関連を結びつけた議論を行った。同内容の論文は Chemistry Letters 誌に掲載され(Maruyama et al., 2015)、同論文は Chemistry Letters 誌の Editor's Choice に選定された。

ストロンチウムをドープした ACC が高圧下で結晶化することにより、カルサイトに対しては不適合元素であるストロンチウムイオンをカルサイトの結晶構造に導入することに成功した。この研究結果は、Crystal Growth and Design 誌に掲載された(Matsunuma et al., 2014)。

本共同研究における中心的な課題である ACC の短距離-中距離秩序構造については、解析結果をとりまとめて、なるべく早い時期に発表をする予定である。

## ４．ま と め

ACC の高圧下での結晶化挙動には ACC に含まれる水分子が重要な役割を果たしている。しかしながら 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。

# 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、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

SPring-8 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を取得しており、今年度はデータ解析を実施した。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。

## ３．研究成果

$Al_2O_3$、$ZrO_2$、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、これまで無容器浮遊法でしか取得ができなかった高温酸化物の液体構造データについて、その妥当性について確証を得ることができた。また、図 1 に示すように Ti の凝固界面近傍の構造データにおいて、液相とも固相の結晶由来のピーク位置とも異なる位置にピークが観測された(図中 d)。現在、準安定相の析出の可能性も含めて解析中であるが、明確な結論は得られてない。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。

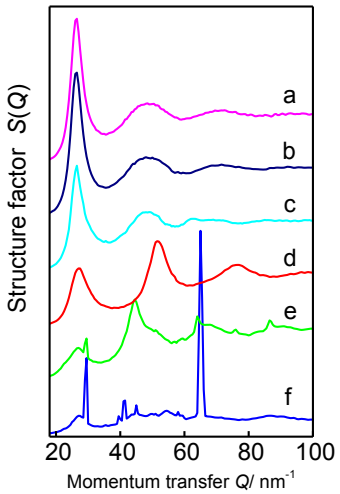



図 1　Ti の凝固界面近傍の X 線回折プロファイル。

## 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 $Al_2O_3$(2327K)、$ZrO_2$(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 X 線回折プロファイルにおいて、液相とも既知の結晶相とも異なる位置にピークが見られており、今後は、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を進める。

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# 金属ガラスの微視的構造の解明

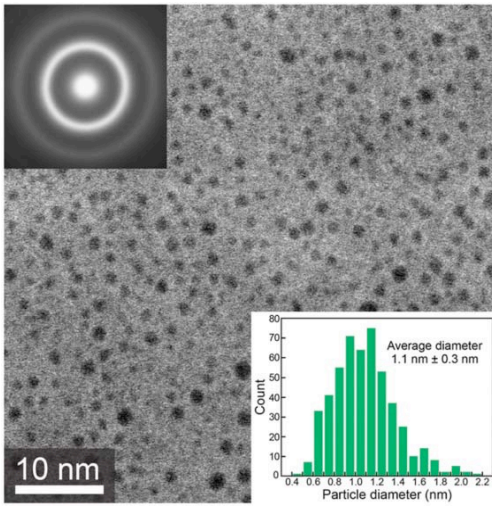
研究代表者名
東京大学・工学系研究科・阿部英司

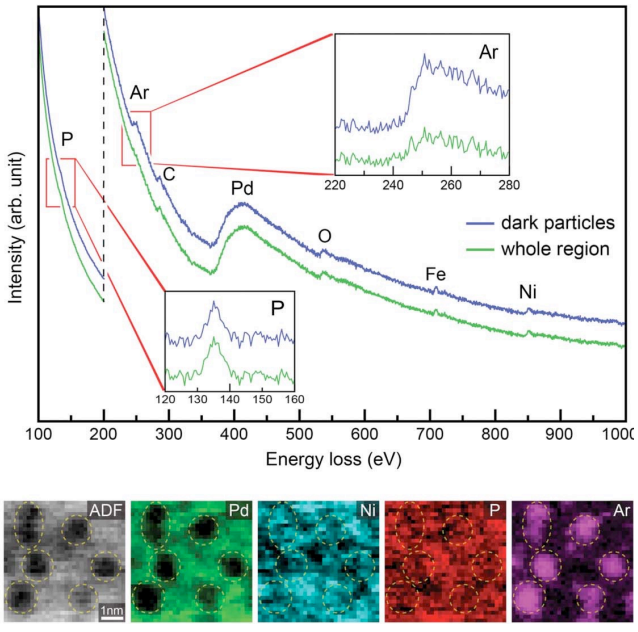
## 1．　はじめに

金属ガラスは，過冷却液体状態が非常に安定な合金の連続冷却中に結晶化が十分に抑制された際，ガラス転移現象を経て固化した結果として形成される．金属ガラス相の形成過程，及び熱的安定性についての理解には，その局所構造の解明が欠かせない．ここ最近，金属ガラス相には本質的に構造不均一性が内包されているのではないかと考えられている．代表的な金属ガラス相である Pd 基においては，ナノスケールでの相分離が存在するのではないかとの議論が以前より盛んであったが，未だ結論には至っていない．本研究では，TEM/STEM を用いた直接観察により，Pd 基の中でも特にガラス形成能の高い Pd 基金属ガラス相の局所構造を検討することを目的とする．

## 2．　研究経過・成果

急冷 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ リボン材の HAADF–STEM 像には，母相中に直径約 1 nm 程度の暗い粒状領域が密に分布しているのが観察された（図左）．当初は軽元素 P を含む析出相であると考えられていたが，STEM による EELS マッピングの結果，暗い粒状析出相はイオンミリングの際に使用した Ar が固体化したものであることが明らかとなった（図右）．固体中における希ガスの析出は，微小ボイドのような空孔集合体における擬似的高圧効果によって安定化されることが知られている．したがって，今回観察されたガラス母相中における Ar の析出は，金属ガラス中の「free volume（自由体積）」に核生成ー成長した結果であると考えられる．




図左：HAADF-STEM 像.
図右：STEM-EELS 解析結果.

## 3．　ま と め

Pd–Ni–P 系ガラス相を液体急冷法により作成した．最先端走査透過型電子顕微鏡法（STEM 法）による観察を行い，これまでに捉えられていない微視的構造の特徴を捉えることに成功した．今後は，冷却速度の異なるガラス試料を作製し，Ar 粒子の形成傾向と自由体積との相関性について，より定量的な評価を試みる．観察試料については，ガラス転移点，構造緩和挙動も測定し，自由体積量・分布とガラス相安定性に関する包括的な議論を行う．

# 研　究　課　題　名
# 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

研究代表者名
宇部高専・機械工学科・藤田和孝

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・加藤秀実
宇部高専・専攻科・平田　輝、西川裕之

## 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[1,2]。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[3]．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[4]。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[5,6]，これは局所的な相変態によると見られた[7]．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（$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$、以下 Zr55 と呼ぶ）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%）[8] 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．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．10%程度以上の大きなせん断塑性ひずみ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[9-12]．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．しかし、加工硬化は生じなかった。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[11]．引張試験で若干の加工硬化とセレーションを伴う塑性変形を生じた単相 BMG（Zr66.5Au3）は、引張試験よりもより多くのせん断帯を生じるねじり試験では Zr55 よりもより大きな塑性変形と加工硬化を生じることが想定されたが、塑性変形の量は変わらず若干の加工軟化を示し、主に軸に垂直方向のせん断帯を生じた。

## ４．ま と め

Zr55 材のせん断応力-せん断ひずみ線図は試験片直径，平行部長さ，$R$の大きさの違いに関わらず弾完全塑性変形を示し，3%程度の弾性ひずみと 1～10%程度以上の塑性ひずみを示した Zr66.5 材では Zr55 材とは異なり，若干の加工軟化を示し，Zr55 材の試験片表面には軸方向とそれに直行する方向の両最大せん断応力方向に多数のせん断帯が見られ，これらは互いに切合い微小なずれを生じた．この切合いによるずれがせん断帯の成長を止め，より多くのせん断帯と大きな塑性変形を生じたが，加工硬化には至らなかった。Zr55 材と Zr66.5 材のせん断帯を比較すると、Zr55 材は軸方向に，Zr66.5 材は円周方向に多く見られた．

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) 平田輝，木原好昭，藤田和孝，横山嘉彦，加藤秀実, 2014 年秋期日本金属学会講演大会概要 CD，P167.
7) K. Fujita, J. Ohgi, V. Vitek, T. Zhang and A. Inoue, Maters Trans, **46** (2005) 2875-2879.
8) W.L. Johnson and K. Samwer, PRL, **95**,195501(2005).
9) K. Fujita, Y. Kihara, Y. Yokoyama and H. Kato, PRICM-8, Hawaii, USA, August 4-9, 2013.
10) 平田輝，木原好昭，藤田和孝，横山嘉彦，加藤秀実, 2013 年春期大会日本金属学会講演大会概要 CD，P59.
11) 西川裕之,平田輝,木原好昭，藤田和孝，横山嘉彦，加藤秀実, 2014 年春期大会日本金属学会講演大会概要 CD, P044.
12) K. Fujita, M. Fujishige, A. Hirata, H. Nishikawa, Y. Yokoyama and H. Kato, Abstracts of The 10th International Conference on Bulk Metallic Glasses, June 1-5, 2014, p.96, Shanghigh.

# 研 究 課 題 名
# 放射性物質汚染地域での農業用ため池における堆積物の Cs 吸着形態の解明

研究代表者名
産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・鈴木正哉

研究分担者名
物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・山田裕久
物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット・末原茂
電力中央研究所・我孫子研究所・バックエンド研究センター・横山信吾
産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・森本和也

## 1．はじめに

放射性物質に汚染された地域では、除染の実施とともに、農業用ため池における堆積物中の放射線量測定などの調査が行われている。ため池には、周囲の集水域から降雨により土砂が流れ込むため、ため池底土における放射性Cs濃度は高い値を示す。ため池における放射性汚染物質回収システムは、人間の意図的な労力なしにCsが集積する除染の一つの方法として検討出来るが、一方で堆積した放射性汚染物質がため池の下流域にて汚染を生じる可能性がある。それゆえため池堆積物の構成物質の把握とCs吸着形態についての情報が求められている。

このような背景から、本研究では、ため池堆積物の構成物質についての同定および定量を行う。またため池堆積物には、粘土鉱物や非晶質物質が多く含まれることが推察されるため、2次粒子サイズの把握に加え、X線小角散乱法による1次粒子サイズの解析を行う。さらには同じため池の表層から10cm以上深い放射性Csを含んでいない底土にて、非放射性物質の塩化セシウムを用いた吸着試験を行う。

## 2．研究経過

福島県飯館村役場周辺のため池から底土をコアサンプリングにて回収し、その回収したコアを 1cm ごとに切り出し、それぞれの試料に対し放射性 Cs 濃度を測定した。その結果、放射性 Cs 濃度は表層が 75,000Bq/kg と最も高く、深くなるにつれて放射性 Cs 濃度は低くなり、9cm 以下ではほとんど放射性 Cs は含まれていなかった。また 1cm ごとにサンプリングした試料において、粒度分布測定を表層から深さ 10cm まで行ったところ、粒度分布における違いは見られなかった。Cs 濃度は表層が高く次第に減少していく現象は、表層に Cs が付着した微粒子がより多く存在するためと推測されたが、そのような結果でなかったことから、今後密度についての検討が必要であることが明らかとなった。またこの粒度分布測定において、数 μm 以下のサイズの粒子は観測されなかった。このことは飯舘村にてサンプリングを行ったため池において、ため池内での流れが比較的速く、数 μm 以下の微粒子はため池内に沈降せずにそのまま下流域に流れているものと推測される。そしてため池底土試料における堆積物の状態を調べるため、深さ 0－1cm の試料における泥土を薄片にし、走査型電子顕微鏡での観察を行った結果、堆積物の粒子はサブミクロンサイズの粒子も含め、珪藻などの微生物とともに数十 μm サイズ程度の粒子を形成していることが明らかとなった。走査電子顕微鏡観察および元素分析の結果から、構成鉱物は花崗岩起源のものであり、カオリナイトやスメクタイトなどの粘土鉱物も含まれており、これらの粘土鉱物には Mg、Ni、Zn などの元素が吸着されていることから、このような形として Cs も吸着されている可能性があることがわかった。さらに各試料において X 線小角散乱による測定を行ったが、一次粒子と推測していたナノ粒子に関する情報は得られなかった。

また放射性 Cs が含まれていない底土試料 1g に対して、非放射性物質である塩化セシウムをため池の水に溶かした溶液を用いた吸着試験では、Cs 濃度 1ppm の溶液にて吸着させたところ、その約 95%が底土に吸着されていた。さらに吸着試験後再度ため池の水にて分散させたところ、水にはほとんど Cs は含まれておらず、ため池底土に吸着された Cs は容易に離脱しないことが明らかとなった。

## 3．研究成果

福島県飯舘村のため池底土に含まれる堆積物の粒子は、サブミクロンサイズの粒子も含め、珪藻などの微生物とともに数十 μm サイズの粒子を形成しており、その中に含まれるカオリナイトやスメクタイトなどの粘土鉱物に Cs が吸着されている可能性があることが判明した。

## 4．ま と め

福島県飯舘村のため池底土に含まれる堆積物の構成物質および形態についての観察と分析を行った結果、堆積物はサブミクロンサイズの粒子と珪藻などの集合体から構成されていることが明らかとなった。

# 研　究　課　題　名
# 金属絶縁体(MI)・スピン状態(SS)同時転移を示す Pr-Ca-Co-O 系薄膜の作製と物性評価

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・野田裕介、内藤智之

## １．はじめに

ペロブスカイト型 Co 酸化物は、Co イオンのスピン状態転移や巨大磁気抵抗などの興味ある物性が長年研究されている。その中で$(Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ 系は、Co 系酸化物の中では唯一、温度の低下により $Co^{3+}$イオンのスピン状態(SS)が中間スピン(IS)状態から低スピン(LS)状態へ変化するときに同時に金属・絶縁体(MI)転移を生じる系である。転移温度 $T_{MI}$ は、RE イオン種や組成 $x$, $y$ により、また静水圧や磁場により変化することが知られているが、転移メカニズムの詳細は明らかになっていない。本研究グループは、これまで多結晶試料を用いて転移温度の変化に関係する多くの知見を明らかにしてきた。しかし、単結晶バルク試料や単結晶薄膜試料に対する検討結果は存在しない。そこで本研究では、PLD 法で様々な格子定数の単結晶基板上に膜厚の異なる Pr-Ca-Co-O 系単結晶薄膜を作製し、金属絶縁体(MI)・スピン状態(SS)同時転移の出現について、多結晶試料の結果との違いを検討した。

## ２．研究経過

$(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ 系(PYCCO)薄膜は、金属材料研究所後藤研究室の YAG レーザ蒸着装置を使用して $SrTiO_3$ (STO: a=3.905Å), $(LaAlO_3)_{0.3}(SrLaTaO_6)_{0.7}$ (LSAT: a=3.868Å), $LaAlO_3$ (LAO: a=3.821Å), $SrLaAlO_4$ (SLAO: a=3.756Å)の酸化物単結晶基板上または石英基板上に作製した。これまで行ってきた多結晶試料の実験結果を参考にキャリア量 $x$、Y 置換量 $y$ を $0.3 \le x \le 0.5$, $0.075 \le y \le 0.2$ の範囲で調整した多結晶ターゲットを用い、基板温度は 600℃、酸素分圧 0.1～1 Torr、成膜時間 1~4 時間で成長膜厚を変化させた。作製した薄膜は面間及び面内 XRD 測定、電気抵抗率測定、SEM 観察等を行い評価した。

## ３．研究成果

単結晶基板上に作製された薄膜は、不純物相を含まない c 軸配向膜が得られた。図１にターゲット組成が$(Pr_{0.8}Y_{0.2})_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$ (a=3.779Å)の場合の LSAT 基板及び STO 基板上に成膜した薄膜の X 線回折パターンを示す。ターゲットの格子定数は各基板の格子定数より小さいため、薄膜の回折ピークは基板の回折ピークより高角側に c 軸配向したピークのみが現れる。この場合、基板との格子ミスマッチは、STO で+3.4%、LSAT で+2.4%、LAO で+0.3%と薄膜には面内に引張応力（面間には圧縮応力）が加わり、一方、SLAO では-0.6%であり面内に圧縮応力（面間に引張応力）が加わる。図１(b)において、STO 基板上で膜厚を変化させた配向膜の(002)面の回折を見ると、膜厚の増加と共にピークが低角側にシフトしバルクの格子定数に近づき歪みが緩和されることが分かる。また、面内での X 線回折も行い、４回対称を有する面内配向を確認した。このように現在の条件で成膜した PYCCO 薄膜はエピタキシャル成長していることが確認できた。

図２に各基板上の as-grown 薄膜と 600℃で 2 MPa の酸素中で３時間熱処理した薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す（膜厚は約 500Å）。各図にはターゲットの電気抵抗率の温度依存性も示す。as-grown 薄膜は半導体的な温度依存性を示し、STO 基板上の薄膜は高圧酸素中処理を行うと電気抵抗率が大きく減少する

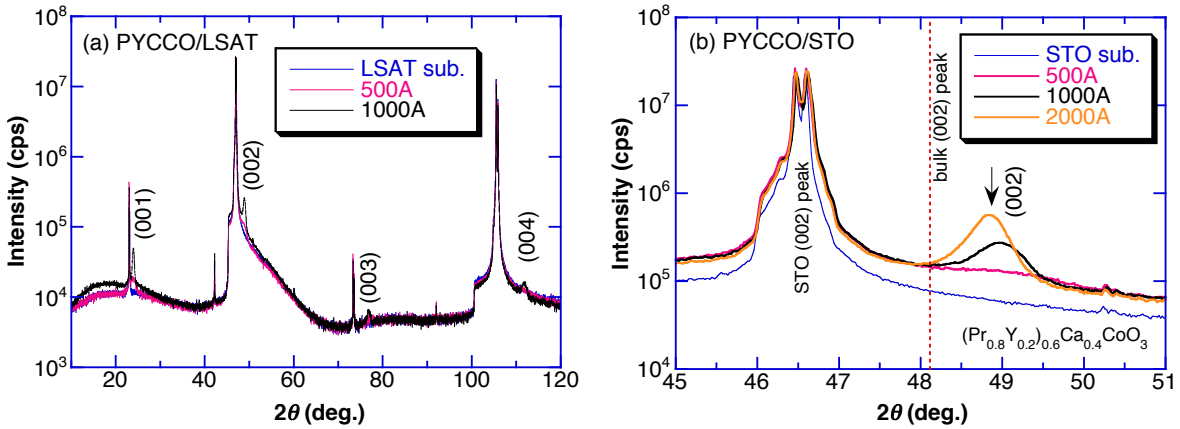



図１．成長した薄膜の面間 X 線回折結果

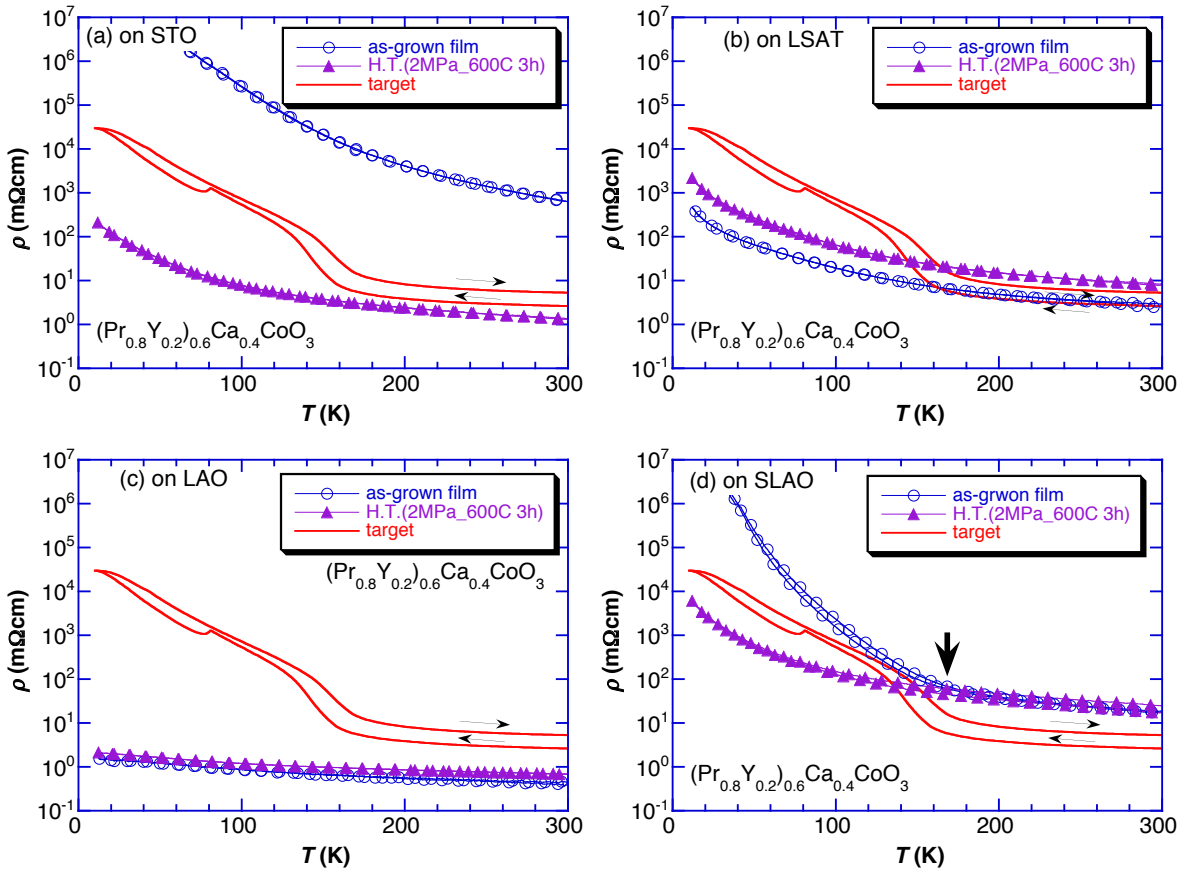



図２．各基板上の薄膜の電気抵抗率の温度依存性

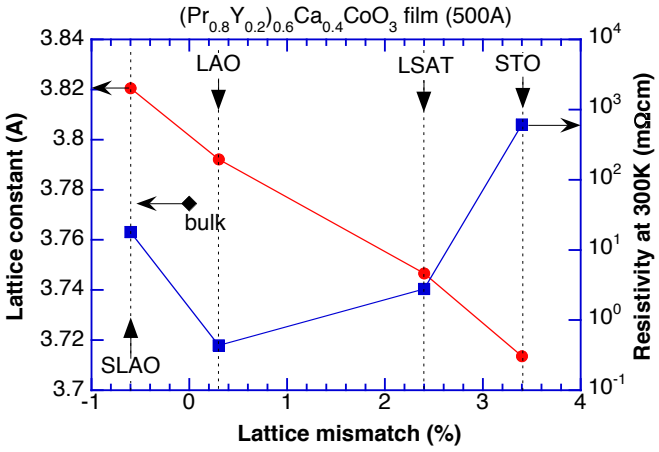



図３．各基板上の薄膜の c 軸格子定数と 300K における電気抵抗率の格子ミスマッチとの関係

ことが分かる。特徴的なことは図２(d)の SLAO 基板上の as-grown 薄膜において、170 K 以下に異常な電気抵抗率の増大が見られることである。ターゲットのような一次転移的な抵抗率の増大(MI 転移)ではないが、現在は金属絶縁体(MI)・スピン状態(SS)同時転移に関係していると考えている。磁化測定によるスピン転移との関係や、さらに詳細な作製条件の精密化で、現在この現象の本質を検討している。

図３に各基板上の薄膜の c 軸格子定数と 300 K における電気抵抗率の格子ミスマッチとの関係を示す。面内格子ミスマッチの増大と共に c 軸長が単調に減少していることが分かる。また、格子ミスマッチが最小の LAO 基板上の薄膜の電気抵抗率がもっとも低くなっていることから、基板による格子歪みが Co-O のネットワークを歪め、電気抵抗率の大きさに影響を及ぼしていることが明らかになった。

## ４．まとめ

金属絶縁体(MI)・スピン状態(SS)同時転移が出現する$(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ 系(PYCCO)薄膜の作製と評価は他では行われておらず、今後系統的な検討により基板に拘束された単結晶薄膜における転移の出現と、バルク結晶における転移出現の起源に迫りたい。

# 研　究　課　題　名

ペロブスカイト型酸化物薄膜の選択結晶成長を目的とした結晶質テンプレートの合成

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

チタン酸バリウム $BaTiO_3$ やチタン酸ジルコン酸鉛 $Pb(Zr,Ti)O_3$ などのペロブスカイト型複合酸化物は優れた強誘電性･圧電性を有することから、それらの特性を活かしたセンサーや MEMS など、多くの機能性デバイスの製造工程において重要な構成材料として幅広く利用されている。これらの結晶質化合物は単位結晶格子において材料物性（強誘電性･圧電性）の強い結晶方位依存性を有するため、材料合成時にその結晶配向方位を整列させることで材料物性の大幅な向上が実現できるものと期待される。

我々はこれまでに、自己組織化 $LaNiO_3$ 層等、いくつかの結晶質テンプレートを用いることでペロブスカイト型酸化物薄膜材料の選択的結晶成長を汎用性基板（Si ウェハ･金属･ガラス等）上で実現することに成功している。本研究では、室温での化学的操作のみ合成可能な金属酸化物ナノシート（擬ペロブスカイト型構造）を結晶成長用のテンプレート層として利用するため、高分解能電子顕微鏡によるそれらの超微細構造観察ならびにテンプレート機能の検証を実施した。最終的にはそれらの選択的結晶成長に基づく材料物性の向上（強誘電性･圧電性など）を実現することが本研究の最大目標である。

## ２．研究経過

層状酸化物 $KCa_2Nb_3O_{10}$ の酸処理およびイオン置換を経た層間剥離により金属酸化物ナノシート $Ca_2Nb_3O_{10}$ (*ns*-CN) を合成した。得られたナノシートを各種基板（Si ウェハ、$SiO_2$ ガラス、ステンレス鋼等）の表面全体にディップコートで単層担持することによりテンプレート層を形成した。更に金属アルコキシドおよび酢酸塩より調製したアルコール溶液を前駆体としてそれらの基板上に膜厚約 100nm の $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) 薄膜を作製した。

## ３．研究成果

合成された *ns*-CN の HAADF-STEM および ED 像を図 1 に示す。ナノシートは極薄かつ矩形形状の結晶子から構成されており、そのシート大きさは約 100~300 nm であった。また AFM 分析の結果より、基板上に単層担持されたナノシート単層の厚さは約 1.9 nm であると判明した。代表例として、*ns*-CN を担持した $SiO_2$ ガラス(*ns*-CN/$SiO_2$ glass)基板上に作製された PZT 薄膜 (Zr/Ti = 0.40/0.60, 600°C 結晶化) の XRD パターンを図 2 に示す。*ns*-CN 未担持の基板上では PZT の結晶相は認められなかったが、*ns*-CN の導入により大幅な結晶性の増大が認められ、更に基板上の PZT 単位格子は(001)/(100)面を基板面方位に選択配向させた状態で成長した。同様の結果が Si ウェハならびにステンレス鋼などの基板種上でも確認されており、担持された ns-CN テンプレート層は基板種の結晶化状態（単結晶･多結晶･非晶）に関わらず結晶化促進ならびに結晶配向性制御を発現することが判明した。

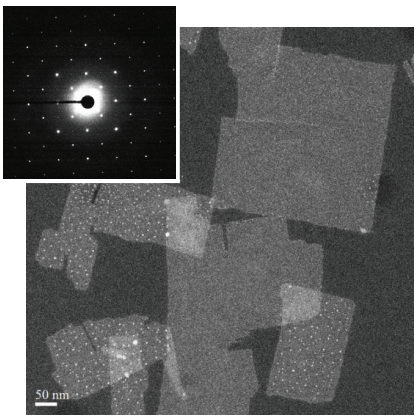



**Fig. 1:** HAADF-STEM and ED images of $Ca_2Nb_3O_{10}$ nanosheets. [1)]

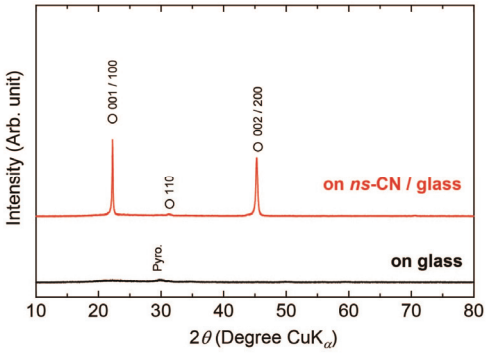



**Fig. 2:** XRD pattern ($2\theta$ scan) of PZT film fabricated on *ns*-CN/$SiO_2$ glass substrate.

## ４．ま と め

層状酸化物の単層剥離により単結晶状の擬ペロブスカイト型酸化物ナノシート *ns*-CN を合成し、これを各種基板上に担持することで結晶配向制御用のテンプレート層として利用することに成功した。本技術は、エピタキシャル薄膜作製時の単結晶基板（MgO, STO, LSAT 等）と同様の効果を有する技術と認識可能であり、各種汎用基板における材料特性改善のための技術として今後の幅広い応用が期待される。[1)]

1)　Uchida et al., *submitted.*

# 研　究　課　題　名
# 機能性酸化物薄膜のエピタキシャル成長と物性

研究代表者名
東京大学・大学院理学系研究科・長谷川哲也

研究分担者名
東京大学・大学院理学系研究科・福村知昭、廣瀬靖、近松彰

## １．はじめに

近年、酸化物エレクトロニクスが注目されており、その基盤材料となる酸化物薄膜が盛んに研究されている。酸化物エレクトロニクスへ貢献するために、酸化物薄膜の高品質作製と電気伝導性や磁性などの物性の創製および精密制御が求められている。酸化物の物性の創製および制御としてよく用いられる方法は、陽イオンのドープである。一方、我々は、酸化物に対する陰イオンのドーピングも物性の制御法として有用であることを見出した。例えば、窒素やフッ素といったドーパントをプラズマ化や低温トポタクティック反応を用いてドープする手法を最近開発しており、電気伝導や誘電性への効果があることを見出している。しかしながら、陰イオンをドープした薄膜新材料の高品質化や評価法については発展途上にあり、改善の余地が多分ある。また、これらの薄膜新材料に近年発展が著しい新しい物性制御方法を取り入れれば、新物性の創出が期待できる。本研究では、酸化亜鉛薄膜に対する窒素ドープ及び高品質化、薄膜材料の物性測定に実績のある塚﨑研究室との共同研究により、現在開発中の陰イオンドープ酸化物薄膜の更なる高品質化・物性制御の方法を探索した。

## ２．研究経過

2014 年 11 月に金属材料研究所にて塚﨑研究室とのワークショップを行い、我々が新規に合成した水素、窒素、フッ素ドープ酸化物薄膜試料の結晶性や物性に関して総合的な議論を行った。薄膜試料の具体的な例としては、強誘電性をもつ $SrTaO_2N$、新しい透明導電体 TaON やフッ素ドープ $In_2O_3$ などを取り上げた。これらの中で、無限層構造を持つ水素ドープ $SrFeO_2$ に関して、塚﨑研究室の手掛けている電気二重層トランジスタを適用すればキャリア濃度を電界により変調させることができ、超伝導などの新物性が期待できるとの着想を得た。そこで、2015 年 1 月に、塚﨑研究室にて水素ドープ $SrFeO_2$ 薄膜の電気二重層トランジスタ素子の作製を試みた。

## ３．研究成果

今回、電気二重層トランジスタ素子の構造はサイドゲート型を採用し、ゲート絶縁層にイオン液体（DEME-TFSI）を用いた。この素子は、ゲートに正電圧をかけると、陰イオン（$TFSI^-$）がゲート電極の表面に移動し、陽イオン（$DEME^+$）が薄膜表面に移動する。これにより、負電荷である電子が薄膜内に蓄積され、高濃度にキャリアが誘起される。この電気二重層トランジスタ素子は、以下の作製手順で行った。まず、我々の研究室（東京大学）で作製した水素ドープ $SrFeO_2$ 薄膜（膜厚 50 nm）を 5 mm×2 mm に切り出し、4

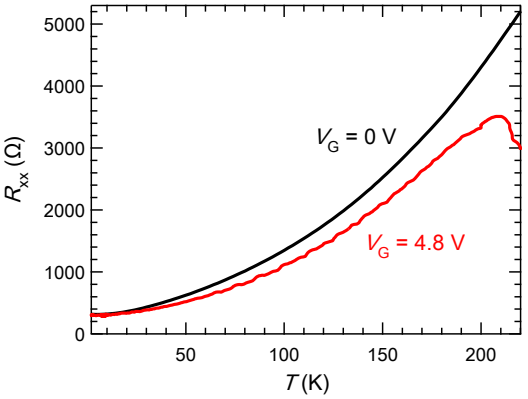



図 1. ゲート電圧 0 V と 4.8 V を印加して測定した水素ドープ $SrFeO_2$ 薄膜の電気抵抗の温度依存性

端子電極として Al を蒸着した。チップトレー上に薄膜と Pt 板を配置し、Au 線を用いてトランジスタ様に配線した。電極を保護しながらシーラントを器状に固め、その中にイオン液体を充満させた。配線が完了した素子は物性評価装置にセットし、温度、ゲート電圧、外部磁場を変化させて、薄膜の電気抵抗の変化を調べた。

今回の素子において、220 K 以下で±4.8 V のゲート電圧を印加に耐えうることを確認した。図 1 に、ゲート電圧 0 V と 4.8 V を印加して測定した水素ドープ $SrFeO_2$ 薄膜の電気抵抗の温度依存性を示す。ゲート電圧を印加しないとき 4.3 kΩ あった電気抵抗が、4.8 V 印加したとき電子が薄膜表面に誘起され 3.4 kΩ に下がる様子を観測した。しかしながら、2 K までの範囲で超伝導現象は発現せず、外部磁場を印加しても顕著は変化は見られなかった。

## 4．ま と め

塚﨑研究室との共同研究により、我々が現在開発中である陰イオンドープ酸化物薄膜の更なる高品質化・物性制御の方法を模索した。その中で、水素ドープ $SrFeO_2$ 薄膜を電気二重層トランジスタによりキャリアを誘起させるとの着想を得て、その素子作製と動作実験を開始した。その結果、220 K 以下で±4.8 V のゲート電圧の印加に耐えうることと薄膜中にキャリアが誘起されるのを確認し、電気二重層トランジスタ素子として動作させることに成功した。今後は水素ドープ $SrFeO_2$ 薄膜の膜厚を 5 分の 1 程度にし、実効的な電界によるキャリア濃度の 5 倍に高め、大きな物性変化を狙う。また、ホール効果測定を行える素子構造を作製し、キャリア濃度と移動度も同時に測定したいと考えている。

# 研　究　課　題　名
# 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・工学研究科・齊藤丈靖

研究分担者名
大阪府立大学・工学研究科・髙田瑶子、根崎基信

## １．はじめに

半導体の高集積化・微細化は絶え間なく進んでいるが、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盛んである。用いられる材料は単酸化物から複合酸化物へ、また、構造が二次元から三次元へと複雑化している。超臨界二酸化炭素 ($scCO_2$)を用いた薄膜作成法は三次元形状に対して組成・形状が均一な多元系絶縁膜を析出させる有望な方法の一つである。

本研究では、高エネルギー反応場である $scCO_2$ を用いて、強誘電体 $BiFeO_3$ (BFO)薄膜を作成する。また、BFO 薄膜を利用した強誘電体キャパシタの電気特性評価を行い、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

$scCO_2$ を用いた薄膜作成法は、高速成長、良好な段差被覆性、安価な製造プロセス、原料の有効利用という利点があり、原料供給やコストに難点がある化学気相成長法や原子層成長法に置き換わる手法として期待されている。現在研究している $scCO_2$ を用いた BFO 薄膜形成プロセスでは、Bi/Fe 比の定量が難しい。そこで、ラザフォード後方散乱分光法 (RBS)による膜厚および組成分析を行う。

## ３．研究成果

原料の直接製膜と中間体経由の製膜が寄与するモデルを考えると、製膜速度 (G.R.)は、原料の製膜速度と中間体の製膜速度の合計で表される ((1)式)。

$$\mathrm{G.R.} = k\mathrm{s}C_{\text{原料}} + k\mathrm{s_i}C_{\mathrm{i}} \qquad (1)$$

ここで、原料の表面反応速度係数 ($ks$)、中間体の表面反応速度係数 ($ks_i$)、原料濃度 ($C_{\text{原料}}$)、中間体濃度 ($C_i$)である。また、超臨界相で生成した中間体に対する物質収支式から(2)式が得られる。

$$D_{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}^2C_{\mathrm{i}}}{\mathrm{d}x^2} + k\mathrm{g}C_{\text{原料}} - \left(\frac{2}{W}\right)k\mathrm{s_i}C_{\mathrm{i}} = 0 \qquad (2)$$

ここで、中間体の拡散係数 ($D_i$)、中間体の生成速度定数 ($k$g)、基板間隔 ($W$)である。マクロキャビティ (MC)の製膜では、基板中央部では製膜速度分布が平坦であり、基板間での原料濃度は一定と近似できるため、(2)式中の拡散項は無視できる。従って、(1)式および(2)式を用いて(3)式が得られる。

$$\mathrm{G.R.} = ksC_{\text{原料}} + \frac{W}{2}kgC_{\text{原料}} \qquad (3)$$

図 1 に断面観察から得た、$Fe_2O_3$ および $Bi_2O_3$ 薄膜 (製膜温度: 340°C)の基板間隔と MC 中央部での製膜速度の関係を示す。(3)式中の $C_{\text{原料}}$が仕込み原料濃度と等しいと仮定すれば、切片から $ks$、傾きから $k$g が得られる。RBS 解析から、製膜圧力が増加 (20 MPa)すると、$Fe_2O_3$ では深さ方向均一性が改善された。また、$Bi_2O_3$ ではいずれの条件においても Bi の Si 中への拡散が観察された。

$SiO_2$ 基板上に、スパッタを用いて Pt 下部電極を製膜後、$scCO_2$ 用いて BFO 薄膜を作成し、イオンスパッタを用いて上部電極 Au を製膜した。作製した Au/BFO/Pt キャパシタの分極値−印加電圧 (P−V)ヒステリシスループを図 2 に示す。本研究において作製した強誘電体 BFO 薄膜では、良好なヒステリシスループは得られなかった。今後、BFO 薄膜の組成や結晶性を十分に最適化する必要がある。

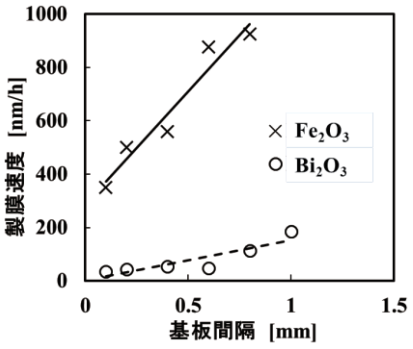



図 1　製膜温度 340°C における基板間隔と成膜速度の関係

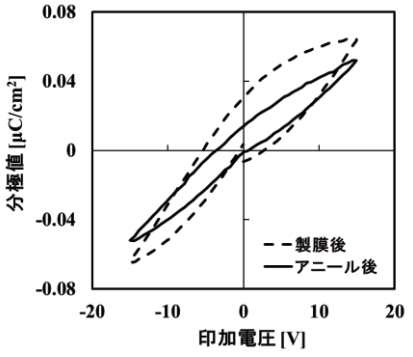



図 2　Au/BFO/Pt キャパシタの P−V ヒステリシスループ

# 研　究　課　題　名
# 昇華法を用いた結晶成長における多形制御

研究代表者名
九州大学・応用力学研究所・柿本浩一

研究分担者名
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安価に実現させる必要がある。この安価な条件のもとで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成長速度の工場が必須であり、これには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、高速成長下における 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。さらに、転位密度に注目して 3 次元解析を行う。

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 は本研究で得られた各結晶多形に対する 2 次元核生成エネルギーを圧力と温度の関数で示した。これより、窒素添加したほうが無添加よりも 4H SiC 結晶が育成しやすいとの結果が得られており、実験により得られた結果と一致していることがわかる。すなわち、結晶育成中に窒素を添加すると、C 面における 4H SiC 結晶が安定して育成することが可能であることが明らかとなった。

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 3 は、SiC 結晶中の転位分布の 3 次元解析結果の例を示す。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。

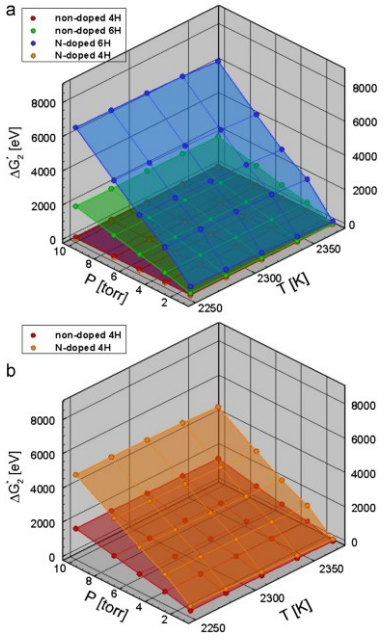



図１　窒素添加の無添加時の 2 次元核生成エネルギー、(a)C-面 (b)Si-面

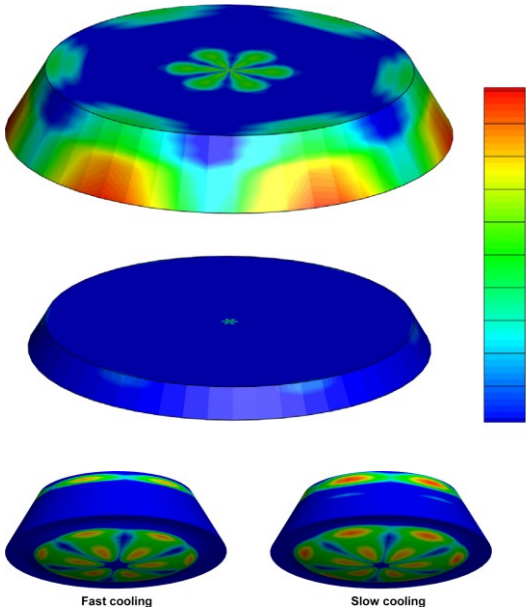



図２結晶中の 3 次元転位密度分布

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 3 次元解析を行った。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。

# 研　究　課　題　名
# 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・清水俊彦
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

## 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。また、フッ化物結晶は計算により、バンドギャップが広く、真空紫外領域での直接遷移発光を持つ可能性が示唆されている。しかし、結晶作成の難しさや適した光源が少ないことから、実験による直接遷移発光を計測した例はない。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（真空紫外発光ダイオードや高速応答シンチレーター）への応用を目指す。

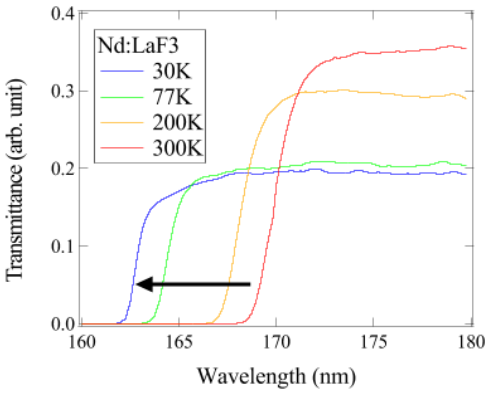
## ２．研究経過

これまで吉川研によりマイクロ PD 法によって作成された Nd：LuLiF 結晶、Nd：LaF 結晶の TiS レーザーの３次高調波２光子吸収による発光の時間・波長分解計測を実施してきた。また同じ結晶の EUV 自由電子レーザー励起による発光も観測した。さらにドーパントからの発光だけでなく、KM g F や BaLiF 結晶といった直接遷移発光の可能性を持つ結晶を用いて発光の計測を行った。結果として、BaLiF 結晶から直接遷移の可能性のある発光を初めて観測することに成功した。

このように、フッ化物材料の発光特性に関して様々な側面より観測を行ってきた。しかしながら、真空紫外のレーザー材料や窓材としてこれらを使用するにあたり、その透過特性に関し不明な部分が多かった。特に、広いバンドギャップをもつフッ化物材料は、温度変化により大きく透過端が変わることが予測される。そこで広帯域で真空紫外光を用いて、透過特性計測を試みることとした。材料は引き続き吉川研との共同研究で作成された Nd：LuLiF 結晶、Nd：LaF 結晶を用いた。

## ３．研究成果

今回、真空紫外での透過計測にあたり、岡崎分子研 UVSOR を使用して行った。100nm～200nm まで計測が可能である。更に液体ヘリウムを用い、試料の温度を変化させ、それぞれの条件で透過率計測を行った。右図に計測された Nd:LaF の透過特性を示す。低温になるに従い、透過端が短波長シフトすることが観測された。また、その他のフッ化物試料においても同様の計測を行い、透過の温度依存計測に成功した。



図：Nd:LaF の透過特性

## ４．ま と め

今回の計測により、透過端が低温で大きく変化することが分かった。これを発光デバイス応用の視点で見ると、低温では発光の再吸収が大きく抑えることができることを示す。これにより、例えば Nd:LaF はレーザー発振すると言われつつも、未だに安定して発振する例が報告されていないが、低温条件では発振が起こる可能性があることを示唆している。その他のフッ化物に対しても、興味深い依存性が観測されたため、今後のデバイス作成において、大きな情報となるであろうことが推測される。

現在、これらのデータをまとめ、成果論文を準備中である。

# 研　究　課　題　名
# 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・境健太郎、碇哲雄
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[1]であり、本研究で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。本粒界制御成長法の特徴を生かし、用意したサンプルは図 1 に示すように Σ5 粒界がサンプルを斜めに横断している。これによりサンプル上部と下部で、非発光再結合および発生した熱の伝播過程に変化が現れるはずである。

粒界を介したキャリア物性評価は宮崎大学にて行った。再結合寿命をマイクロ波光導電減衰（μ-PCD）法で、非発光再結合過程を PPT 法で検出した。また、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 Σ5 粒界が形成する準位の検出も試みた。昨年度の研究成果では約 1.2 eV の PPT ピークが観測され、これが Σ5 粒界起因である可能性が示唆されたが、シリコン標準サンプルのバックグランド信号削除時に問題があったことから、今年度は検出位置依存等より詳細な測定を実施し、結晶粒界を介するキャリア物性を評価した。

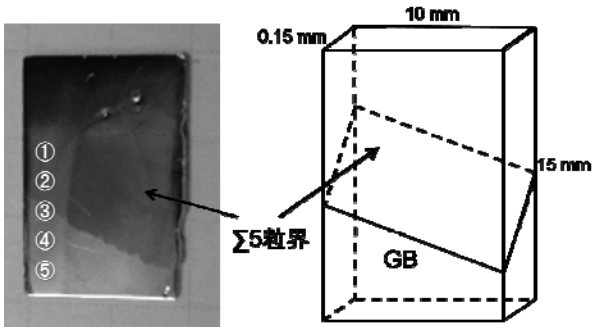



図 1：サンプル詳細

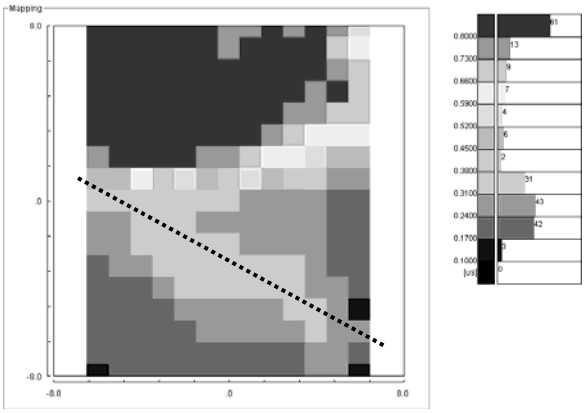



図 2：再結合寿命マッピング

３．研究成果

図 2 に、μ-PCD 法で測定したキャリア再結合寿命の表面マッピングを示す。測定は 904 nm のレーザー光照射で発生した電子によるマイクロ波（周波数 10 GHz）反射の信号減衰を各測定点で検出し、1 mm 間隔で検出位置を移動させながら測定した。なお、図 2 には Σ5 粒界と単結晶との界面（Grain Boundary: GB）が点線で示したように明確に現れており、検出位置の場所依存性に有益である。測定の結果、Σ5 粒界が存在するサンプル上部で約 1 μs、粒界が存在しない下部で約 0.2 μs という結果が得られた。つまり Σ5 粒界領域のキャリア再結合寿命が、Si 単結晶領域の寿命よりも長く、当初の予想とは逆の結果となった。

そこで、同一サンプルの PPT スペクトルを、測定位置を変化させながら測定した。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 2 mm 間隔で変化させながら実験を行った。結果を図 3 に示す。PPT スペクトルはシリコンのバンドギャップ（$E_g$=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。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（図 1 中①→⑤）、全体のスペクトル強度が増加した。昨年度の解析でも類似した強度変化が観測され、Z 軸ステージ移動にともない検出光強度が変化することによる装置に起因した変化であると結論付けた。本年度の結果は、昨年度の問題点を考慮し検出光強度が変わらないよう細心の注意を払って測定した結果であり、つまりは Σ5 粒界が存在しないシリコン単結晶領域の方が PPT 信号（非発光再結合）強度が大きいことを示している。この結果も上記のμ-PCD 法によるキャリア再結合寿命の結果と同様、当初の予想とは逆の結果になった。

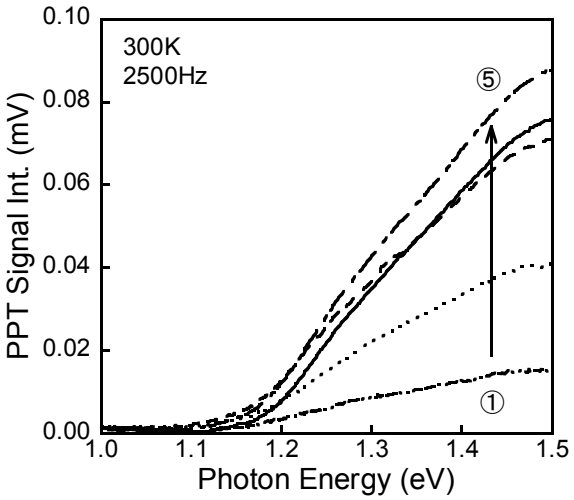


図 3：PPT スペクトルの場所依存性

二つの測定手法から、Σ5 粒界領域の方がキャリア再結合寿命が長く、且つ非発光再結合強度も小さいという結果が得られた。一般的に転位や粒界はキャリアトラップとして働く場合が多く、転位および粒界起因の電子準位を介する電子遷移は非発光遷移が支配的である。今回の結果はこれまでの認識とは異なることから、Σ5 粒界が関与したキャリア物性をより詳細に解析する必要がある。この点で、Σ5 粒界がどのような電子準位を形成するかが重要な知見となるが、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、Σ5 粒界領域の方がキャリア再結合寿命が長く、且つ非発光再結合強度も小さいという結果が得られた。理論計算から、Σ5 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電気的には不活性な粒界である。ただし今回サンプルの Σ5 粒界は完全な Σ5 ではなく若干ずれた Σ5 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。この浅い準位が本年度測定結果を説明できるのかどうかは今後の議論が必要である。ただし、シリコン母結晶に別な欠陥準位等が形成されていた可能性もあり、本年度実験結果が妥当なものかどうかも含めて再度サンプルの準備と測定を行うことも計画する。

今後は、本年度の結果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, K. Kutsukake, *et al.*, J. Cryst. Growth 312 (2010) 897-901.

# 研　究　課　題　名
# 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・牧 慎也、矢吹 雅一
岡山大学・工学部・中田 龍

## １．はじめに

金属中のものとは異なり，半導体中の転位は電気的に活性な欠陥であり，このことが転位のダイナミックスにも影響することがよく知られている。著者らは，シリコン(Si)基板上に成長した，アンチモン(Sb)ドープシリコンゲルマニウム(SiGe)膜中の貫通転位速度が，ドープしない SiGe 膜中より著しく大きいことを見出している。これは，バルク Si で古くから報告されていたドーピングによるフェルミレベル効果であると考えられるが，機構の実験的根拠はなかった。そこで本研究では，透過電子顕微鏡観察による転位のキャラクタや転位芯構造の観察を金研米永研究室で担当して頂き，我々は，種々の Ge 組成・Sb ドープ量の SiGe 膜を作製し転位速度を調べ，これらの結果に，米永研究室におけるバルク結晶中の転位運動に関する知見も合わせ, Sb ドープによる SiGe 膜中の貫通転位速度増大効果の機構を解明することを目指した。

## ２．研究経過

これまで転位運動を調べてきた Ge 組成が 8%程度の SiGe 膜に加え, Ge 組成が 15%程度の膜で Sb 濃度の異なる種々の SiGe 膜を作製し，貫通転位の速度を測定した。その結果，Ge15%の膜でも Sb ドープによる増速効果が確認できたが，8%の膜と直接比較できるものではなかった。これについて，2014 年 7 月 8 日に代表者が金研を訪問し，金研米永教授・大野准教授と議論した。ここで，転位速度の活性化エネルギーの応力依存性を補正すべきことに思い至り，すべての転位速度データに対してその補正を行うことにより，Ge 組成に依らず，転位速度の応力依存性がかなり系統的に変化することが明らかとなった。これらの成果を後述する二つの学会・国際フォーラムで発表した。

2015 年 2 月 23 日には，実験を分担した岡山大学の学生らとともに金研を訪問し，これまで行われた金研で行われた電子顕微鏡観察の結果と，転位速度測定結果を補正して整理した結果について，成果の公表に向けてディスカッションを行った。さらに岡山大学にて，対照試料としての，Sb ドープなしの Ge15%程度の SiGe 膜を作製し転位速度測定を行い，予想通り，補正により 8%ドープなし試料と同じ転位速度が得られ，補正の妥当性が確認された。

## ３．研究成果

本研究により，Sb ドープによる Si 基板上 SiGe 膜中の貫通転位速度増大効果について，Ge 濃度の違いについて種々の補正を行うと，転位運動の活性化エネルギーはフェルミレベル変化に対しておおよそ傾きが-2 に近い線形な変化をし，この増速機構が，バルク Si 等でこれまで知られている効果と同様にフェルミレベルの変化で説明できることが明らかとなった。なお，今回測定している転位は，幾何学的にはらせん転位の場合と 60°転位の場合があり得るが，金研にて電子顕微鏡観察を行った結果，Sb ドープ試料中ではらせん転位がほとんどであること確認され，今回測定された転位速度はらせん転位についてのものであることが分かった。また，このことから，60°転位の方がらせん転位より増速効果が大きいことが示唆されるが，この違いの解明については今後の課題として残った。これらの成果は，**日本物理学会 2014 年秋季大会（講演番号 10aAE-4）および** The Forum on the Sicience and Technology of Si Materials 2014（**講演番号** PT01-3，Proceedings p.75-80）**にて報告し，また**，学術雑誌に投稿すべく論文を準備中である。

## ４．ま と め

Sb ドープによる Si 基板上 SiGe 膜中の貫通転位速度増大効果について，今回の共同研究により，その機構がバルク Si と同様のフェルミレベル効果であることを解明することができた。また，今回，転位のキャラクタについての情報を中心に金研における電子顕微鏡観察結果を見たが，転位芯の拡張の有無に関する結果について，もう少し考察を進めるべきと考えている。一旦，これまでの成果をまとめた後，今後，転位芯構造および増速の転位キャラクタによる違いに関する共同研究を検討させて頂きたいと考えている。

# 研　究　課　題　名
# 坩堝を用いない手法による酸化物シンチレータ結晶の育成

研究代表者名
山梨大学・大学院総合研究部・綿打敏司

研究分担者名
山梨大学・大学院医学工学総合教育部・小野智
山梨大学・大学院総合研究部・長尾雅則、田中功

## １．はじめに

シリコンをはじめ、市場規模の大きな結晶材料の多くは、溶融-凝固過程で結晶化可能な調和溶融物質で引き上げ法やブリッジマン法といった大型単結晶を育成しやすい手法で量産されている。一方、溶解-析出過程で結晶化する分解溶融物質については均一組成の大型単結晶を量産する手法が十分確立されていないため、工業的利用は限定的である。見方を変えると、大口径の結晶の育成が可能な引き上げ法やブリッジマン法を適用できるかどうかで工業的に利用できるかどうかが決まっている。すなわち、工業的に広く利用されている結晶は、これらの手法で育成可能な調和溶融物質の結晶である。これらの手法で育成が困難な分解溶融物質の結晶の利用は難しいのが現状である。このことは、分解溶融物質の結晶でも大口径化できれば、工業的に利用できる可能性が高まることを意味している。本研究で取り組んでいる Ce 添加 $Gd_2Si_2O_7$(以下 Ce:GPS)は優れたシンチレーターとして特性を備えていることが北大の樋口らのグループなどより報告されている。しかし、分解溶融するため、十分か大きさの結晶を量産することが難しいため工業的には利用されていない。樋口らの報告でも赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法で作製した凝固塊の中から取り出された単結晶状の小片を用いて光学特性を報告しているに過ぎない。

この IR-FZ 法による結晶育成を研究代表者らがこれまで精力的に取り組んできた結晶育成法である。この手法は、古くから均一組成の分解溶融物質の単結晶を育成できる手法として知られ、様々な物質の単結晶がこの手法により育成され、物性研究などに用いられてきた。しかし、大口径化が難しいため、工業的な製法として用いられることはほとんどなかった。近年、申請者はこの IR-FZ 法による育成結晶の大口径化に取り組んだ結果、集中加熱法に工夫を加えることでこの方法で育成可能なシリコン結晶径を既報の 15mm から 40mm 程度まで大口径化することができた。本研究では、この大口径化技術を Ce:GPS 結晶の育成に適用することを目指して IR-FZ 法による Ce:GPS 結晶の育成に取り組んだ。

## ２．研究経過

研究代表者がこれまで経験した銅酸化物超伝導体や酸化チタン、アルミン酸カルシウムなどの酸化物結晶の育成で得られた知見に基づいた条件での結晶育成を試みた結果、これまで経験しなかった多くの問題に直面し、一つ一つ解決する必要があった。$Gd_2O_3$-$SiO_2$ 状態図に基づくと GPS は 1720℃程度で分解溶融する。GPS 相と共存可能な液相は $SiO_2$ 過剰組成である。そのため、GPS 結晶を育成するには、$SiO_2$ 過剰組成の溶媒を用いた溶媒移動浮遊帯溶融(TSFZ)法による結晶育成が必要である。また、共晶組成は 74 at%$SiO_2$ 程度の組成で、この組成では、分解溶融温度より 80℃程度低い 1640℃程度で溶融する。GPS の結晶育成には、$SiO_2$ 過剰のこの共晶組成に近い組成の溶媒を用いる必要がある。

こうしたことから、通常の TSFZ 法による結晶育成と同様に原料棒先端に共晶組成に近い 74 at%$SiO_2$ 組成の溶媒を付けて結晶育成を試みた。しかし、結晶育成を開始するための加熱過程で問題が生じ、溶融帯を形成することが困難であった。通常の TSFZ 育成では、原料先端に付けた溶媒は原料が分解溶融する温度よりも低温で溶融するため、溶媒部分だけが先に溶ける。通常、結晶育成に必要な溶融帯の形成は、赤外線の出力を調節しながら、溶融した溶媒を種結晶に接触させることで行う。しかし、GPS 結晶の育成の場合、加熱溶融過程でより低温で溶融すべき溶媒が溶融する前に、より高温で溶融すべき原料が溶融する現象が生じ、溶融帯形成自体が困難で結晶育成を始めることすらできなかった。溶融帯を形成し、結晶育成を始めるには、加熱過程を工夫する必要があった。

加熱過程を工夫することで、溶融帯の形成に成功し、結晶育成を行ったが、育成結晶は、白濁したものであった。育成結晶断面の顕微鏡観察と組成分析の結果、多数のクラックの発生だけでなく、異相の析出も確認された。育成雰囲気と育成速度を変化させた条件での結晶育成を試みた結果、異相の析出を抑制できる条件を見出すことができた。しかし、育成結晶には多数のクラックが残ったままであった。クラックを配慮して切断することで長さ 2~3 mm 程度の透明な結晶を切り出すことが可能であった。

GPS 結晶の量産を念頭に置いた本研究では、クラックの抑制が克服すべき大きな課題と考えられ、それに注力した。結晶育成時の固液界面形状を調べた結果、結晶育成に望ましいとされる平坦もしくはわずかに凸状の界面形状ではなく、凹状であり、この界面形状を制御する必要が高いことが分かった。

３．研究成果

溶融帯形成のための工夫

図１に Ce:GPS 原料棒と $SiO_2$ 過剰の 74 at%$SiO_2$ 組成の溶媒の写真を示した。写真から判るように溶媒がほぼ白色であるのに対し、Ce:GPS 原料は、わずかに黄色に着色している。このことは、Ce:GPS 原料には、溶媒に比べて大きな吸収が可視光域にあることを示唆している。赤外線集中加熱では、光源の出力が同じであっても物質ごとに光源の波長領域における吸収が異なれば、到達温度が大きく異なる。より低温で溶融すべき $SiO_2$ 過剰溶媒よりも先に Ce:GPS 原料が溶融し、溶融帯の形成が困難になった要因はこの点にあると考えた。図 2 の左側に示したように Ce:GPS 原料の先端に $SiO_2$ 過剰組成の溶媒を付けた加熱溶融における通常の配置では、赤外線の吸収が異なる原料と溶媒が常に近い位置にあり、赤外線を吸収しにくい溶媒だけを集中加熱により溶融することは困難であった。溶媒だけを溶融するには、原料と溶媒を空間的に離し、溶媒だけを加熱溶融する必要があると考え、図 2 の右側に示したように溶媒を原料とは別に石英ガラスを組み合わせて作製した容器内に入れ、加熱することとした。その結果、溶媒だけを一旦溶融することができるようになった。溶媒を溶融後、加熱光源のランプ出力を調節しながら、原料棒を溶媒に近づけることで溶融帯を形成し、結晶を育成できるようになった。

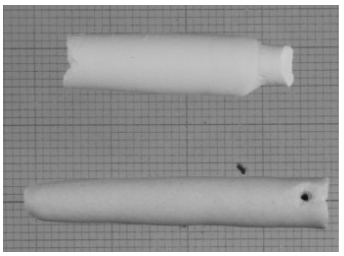


図 1. $SiO_2$ 過剰溶媒(上)と Ce:GPS 原料棒(下)

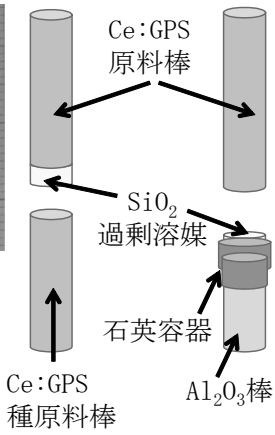



図 2. 加熱時における従来の配置(左)と本研究における工夫(右)

育成雰囲気と育成速度の検討

しかし、育成した結晶は白濁していた。そのため、Ar 雰囲気と空気雰囲気において 0.2～4.3 mm/h の異なる育成速度で結晶を育成した。しかし、いずれの結晶も白濁した結晶であった。育成結晶を切断し、鏡面研磨した断面の組成分析を行った結果、育成雰囲気と育成速度によって異相の析出に違いが見られた。SEM・EPMA による観察と分析の結果を図 3 に示した。いずれの雰囲気でも育成速度が速いと異相の析出が確認され、育成速度が遅いと異相の析出は確認されなかった。$SiO_2$ の異相が確認されたのは空気雰囲気での育成では 4.3 mm/h の育成速度で育成した結晶で、Ar 雰囲気での育成では、1.2mm/h 以上の育成速度で育成した結晶であった。逆に異相の析出が確認されなかったのは、空気雰囲気での育成では、2.5 mm/h 以下の育成速度で育成した結晶で、Ar 雰囲気での育成では、0.2 mm/h の育成速度で育成した結晶であった。この結果は、空気雰囲気の方が、異相の析出を抑制しやすいことを示している。また、いずれの条件でも育成結晶には、2~3 mm 程度の長さスケール毎にクラックが観測された。育成結晶中のクラックの大きさには、育成雰囲気や育成速度の違いによる系統的な変化はなかった。こうしたことから育成した結晶の白濁化は育成結晶中に発生したクラックに起因していることがわかった。

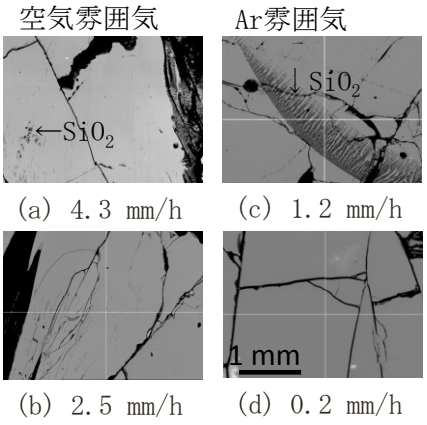



図 3. 異なる育成雰囲気と育成速度で育成した Ce:GPS 結晶断面の SEM 像

育成中の成長界面形状

クラックの発生要因を検討するために育成中の結晶の成長界面形状を調べた。溶融帯を急冷固化し、その断面を鏡面研磨することで調べた。その結果、成長界面は図 4 に示したように凹状となっていることがわかった。この結果は育成結晶の中心ほど加熱され、高温となりやすいのに対し、育成結晶の外周部は加熱しにくいことを示しており、育成結晶中に結晶の育成過程で生じる熱歪が蓄積されやすいことを示唆している。また、このことは、成長界面形状を平坦化かあるいは凸状に制御することができれば、クラックの発生を抑制できる可能性を示唆しており、成長界面形状を制御するための集中加熱法の検討が必要であることがわかった。

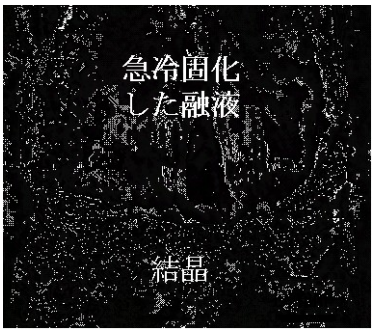



図 4. 急冷固化体断面写真

４．ま と め

以上より、IR-FZ 法による Ce:GPS 結晶の育成では、凹型の成長界面形状に起因して育成結晶中にクラックが多数発生していた。その抑制には成長界面形状を制御するための集中加熱法を見出す必要があることがわかった。そのため、提案時に掲げた育成結晶の大口径化に取り組むことが困難な状況にある。送球にこの問題を解決し、育成結晶の大口径化に取り組み、本共同研究の成果を発表できるように努力する。

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# 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
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

剛体球コロイド粒子の分散系において、粒子濃度が約 50 体積%まで増加すると、粒子は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」相へ相転移する。荷電したコロイド粒子の場合は、粒子間に静電反発力が働くため、より低濃度で結晶化する。このようなコロイド系の結晶化は、原子・分子系の結晶化（融液成長）に類似しており、これまで相転移のモデル系として研究されてきた。しかし、結晶成長理論に基づいた研究は数少ない。本研究は、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・実時間観察するモデル系を構築して、コロイド結晶化の解析を行うことを目的とし、東北大学金属材料研究所 宇田聡教授および野澤純助教と平成２４年度から３年間にわたり共同で検討を実施したものである。本年度は、結晶化手法として、荷電コロイド粒子を直流電場により泳動させて濃縮しする手法に加え、昨年度の検討で有用性が明らかになった、引力系のコロイド系の構築に向けた検討を行った。

２．研究経過

昨年、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。表面を高分子修飾したシリカ粒子、および粒子と高分子の混合系における枯渇引力を利用した系を用いることとした。引力系では、結晶と非結晶相の密度が著しく異なるため、結晶の溶液成長のモデル系となり得る。

３．研究成果

（1）コロイド結晶化過程の顕微鏡観察により、結晶化過程を一粒子レベルで観察することに成功したほか、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。本成果は日本結晶成長学会（平成 26 年 11 月）において発表した(下記の学会発表 1 および 2)。

（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。コロイド分散液に線状高分子を混合し、相分離による引力（枯渇引力）を発現させ、引力系を作成した。なお本系は、共晶構造が自発生成することが明らかになった。以下の特許出願１件、および学会発表一件(学会発表３)を行った。

**[特許]**

出願日：平成 26 年 12 月 12 日、出願番号：2014-252527
発明の名称：コロイド共晶、コロイド共晶固化体、及びそれらの製造方法
発明者：豊玉彰子、山中淳平、奥薗透、宇田聡、野澤純、特許出願人：名古屋市立大学

**[学会発表]**（第 44 回結晶成長国内会議、２０１４年１１月、学習院大学、）

1)菅生行紘、豊玉彰子、奥薗透、野澤純、藤原航三、宇田聡、山中淳平
「荷電コロイド結晶中の不純物粒子のホッピング挙動」
2)大橋良章、豊玉彰子、奥薗透、山中淳平、野澤純、藤原航三、宇田聡
「コロイド結晶の格子間隙における不純物粒子の拡散」
3)神野隼大、豊玉彰子、奥薗透、山中淳平、野澤純、藤原航三、宇田聡
「枯渇引力系を用いたコロイド結晶化過程の一粒子観察」

４．ま と め

本年度は、不純物の可視化の研究に加えて、新規な引力系コロイド試料を検討し、結晶成長課程の観察、共晶構造の構築などの成果を得た。これらの成果を元に、２７年度も共同研究を継続して実施予定であり、特に引力系における結晶成長および不純物排除の素過程を、構成単位レベルで可視化できるモデル系を研究する予定である。

# 研究課題名
# 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

研究分担者名
信州大学・工学部・荒浜智貴、平賀祐希
東北大学・金属材料研究所・米永一郎

## １．はじめに

本研究は、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・解析を行うことを目的とする。平成 26 年度は、前年度に引き続き、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、ガリウム（Ga）を添加して垂直ブリッジマン（VB）法と引き上げ（CZ）法で単結晶を育成し、結晶中のキャリア濃度分布から VB、CZ 法における Ga の偏析現象について評価、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 $g$~0）での Ga 濃度が $1\times10^{18}$cm$^{-3}$ となるようにした。るつぼおよび結晶の回転条件を、0、2、8rpm とした。得られた結晶を東北大金研の内周刃切断機で厚さ 1.5mm に切断し、結晶のキャリア濃度を東北大金研のホール効果測定装置により評価した。

## ３．研究成果

図 1(a)に CZ 法、(b)に VB 法により信州大学で育成した Ge 結晶を示す。るつぼおよび結晶回転速度を変えて同様の結晶を数本育成した。図 2 は、回転条件を変えて結晶育成した Ge 結晶のキャリア濃度と固化率の関係を示す。どの結晶も、固化率 $g$ の増加に伴ってキャリア濃度（$C_S(g)$）が増加している。その傾向は CZ 法、VB 法結晶ともにほぼ一致している。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、CZ 結晶、VB 結晶で k はほぼ一定であり、0.093～0.107 となった。固液界面直下に存在する拡散層厚 δ について、BPS 理論[4]から見積もった結果、CZ 結晶、VB 結晶ともに 1mm 程度であった。この結果から、結晶成長法や結晶およびるつぼ回転によりも支配的な対流が融液中に存在することが示唆された。

図 1　評価した Ge 結晶の写真
(a)CZ 法、(b)VB 法により育成

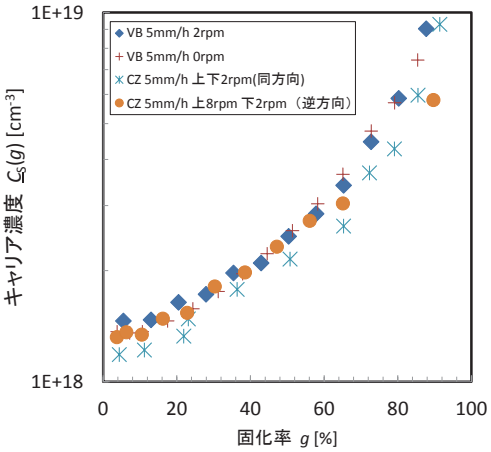



図 2　CZ 法および VB 法で育成した Ga 添加 Ge 単結晶中の Ga 濃度の固化率依存性

## 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。得られた結果をもとに、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。特に VB 法における結晶内の不純物濃度の均一性とるつぼ回転効果に関して解析を進める。

## 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.

# 太陽電池用多結晶 Si の組織制御を利用した欠陥発生抑制手法の検討

研究代表者名
名古屋大学大学院・工学研究科　高橋　勲

研究分担者名
名古屋大学大学院・工学研究科　平松巧也、市川寛章、岩田大将

## 1．はじめに

太陽電池の普及拡大のためには、低コスト化、高性能化が必要であり、これには材料である結晶 Si の組織制御や欠陥密度低減といった高品質化が不可欠である。多結晶 Si の高品質化に対し当研究グループでは浮遊キャスト法という独自の成長法を用い多結晶の組織制御を実施した。また、転位発生頻度の小さな結晶組織を明らかにすることで、欠陥発生を抑制できる結晶組織への制御を実施した。本報告書では、①結晶組織と転位発生頻度の関係調査と②炉内温度分布計算により多結晶組織を制御した結果を示す。これらの結果は、キャスト法という安価な手法を用いた場合においても高品質な結晶を作製することが可能であることを研究レベルで示しており、実用化されれば太陽電池の大幅な抵抗コスト化と高性能化の両立が期待される。

## 2．研究経過

まず始めに、成長したインゴット中の粒界構造とその近傍の転位密度との関係を調べた。粒界構造は図 1 に示すような、浮遊キャスト法特有の結晶組織である樹枝状のデンドライト結晶の主鎖が交わる角度を接触角と定義し分類を行った。その結果、接触角が小さいほど転位密度が低いことが分かり、デンドライトを平行に成長させるほど転位密度が抑えられることが示唆された。そこで、デンドライトを平行に成長させるため、図 2 の温度勾配の実現を目的とし炉内の温度分布計算を行った。そして計算結果により理想的な成長のための具体的な条件を明らかとし実際の成長に適用した。

本研究で必須な局所領域の転位分布評価には米永研究室所有の顕微フォトルミネッセンスイメージ装置を利用することで、特定の粒界近傍の欠陥分布を高分解能で測定した。また、得られた実験結果について米永研究室所属の沓掛助教とディスカッションすることで効率的な研究遂行が可能であった。

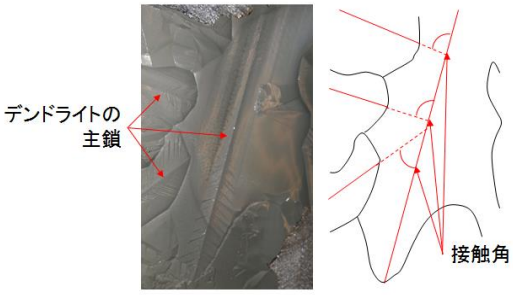



図 1: デンドライトの接触角による粒界の定義

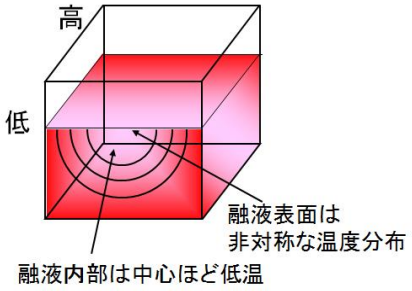



図 2: 目的とする温度分布

## 3．研究成果

本研究は図 3 に示す浮遊キャスト成長法という独自の手法を用いて結晶組織の制御を行った。浮遊キャスト法とは、融液上部から結晶成長を開始し底部に向かって一方向に凝固させる方法であり、特有の結晶方位を持つデンドライト結晶のみで組織が構成されたインゴットを作製可能である。デンドライト結晶は、中心に(111)双晶が存在するため成長方向が<110>または<112>の 2 種類に限定される。したがって結晶方位はデンドライトの種類により制御可能であり、粒界性格は図 1 に示すようにデンドライト同士の接触角により分類が可能である。

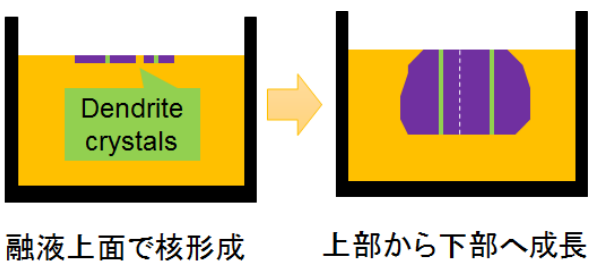



図 3: 浮遊キャスト法の概念図

①結晶組織と転位発生頻度の関係

図 4 に浮遊キャスト法で作製したインゴットを成長方向に対し垂直に切断したウエハの画像を示す。大きな粒径の結晶粒が見られ、これは図 1 に示したようなデンドライト結晶が成長した結果である。このウエハを Sopori 溶液にてエッチングすることでエッチピットを形成した。そして図 4 のように粒界近傍のエッチピットを計測し、デンドライトの接触角で分類した。その結果を図 5 に示す。この図のエラーバーは一つの粒界に対して複数個所測定した値の最大値と最小値を示す。転位密度は 90° 付近で最大となり、0° や 180° に近づくにつれ小さくなった。また、成長方向が<110>と<110>の粒界と<110>と<112>の粒界で違いが見られず、デンドライトの種類には転位密度との関係性が小さいことが分かった。この結果より、デンドライトを平行に成長させることで転位密度の低いインゴットを作製できることが示唆される。

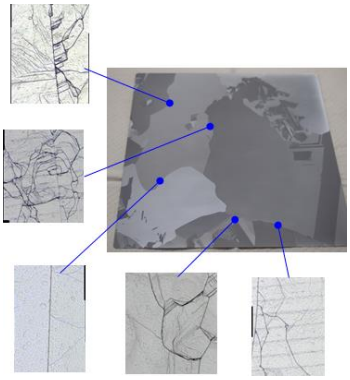


図 4: 調査したウエハとエッチピット像

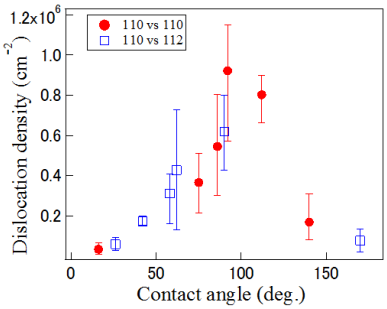



図 5: 接触角と転位密度

②炉内温度分布計算を用いた多結晶組織

上記の結果より、デンドライトを平行に成長させた組織が転位発生の抑制に効果があることが示された。そこで、理想的な成長を実施するには図 2 に示す、融液上面では非対称、中心部では放射状となる複雑な温度分布の実現が不可欠である。そこで熱輸送計算を用いた炉内温度のシミュレーションを実施した。計算には Cham Japan 社の熱流体解析ソフト Phoenics を用いた。また、計算モデルは図 6 に示すような 3 ゾーンのヒーターを備えた炉を利用した。その結果を図 7 に示す。まず始めに通常の成長の条件で計算を行った。その結果、図 7(a)に示すように対称な温度分布となった。そこで、融液上面のみを非対称とするため、図(b)の A と B の位置に断熱材を設置し局所的に炉内の温度分布を制御した。この計算で、断熱材 A はルツボ底部から上方へ逃げる熱を遮断し融液の温度を上げ、反対に断熱材 B はヒーターから流入する熱を遮断し温度を下げる効果がある。その結果図の融液上部右側で局所的に低温となる領域の作製に成功し、この位置で核形成が発生すると期待される。最後に計算結果を元に結晶成長を実施した結果を図 8 に示す。写真右側の低温部より大きなデンドライト結晶が成長しており、目的の組織を持った結晶の成長を実現することが出来た。

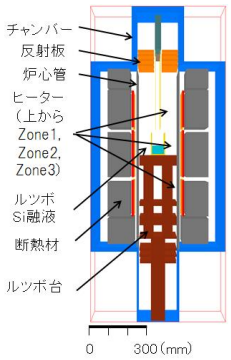



図 6: 計算モデル

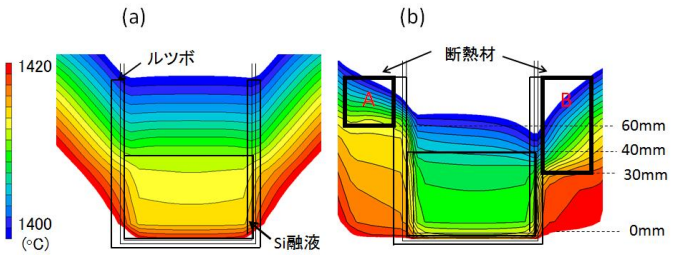



図 7: 計算結果(a)断熱材なし、(b)断熱材あり

図 8: インゴット上面写真

4．ま と め

本研究は太陽電池用 Si インゴットの高品質化のために、浮遊キャスト法において結晶組織を制御し転位発生を抑制することを目的とした。その結果、デンドライトの接触角で粒界を定義することにより、接触角が小さいほど転位発生が抑制できることが示唆された。この結果は、デンドライトを平行に成長することに対応し、炉内の温度分布を制御することで実現すること試みた。温度分布の制御には熱輸送計算を実施することで、効率的に成長条件を調べた。その結果、断熱材の位置やサイズを最適化することで所望の温度分布を実現できることが示された。そして、この計算結果を元に結晶成長したところ、狙った位置から大粒径のデンドライトがほぼ平行に成長することを確認した。本研究の成果を実用サイズのインゴットに適用することで太陽電池の低コスト化、高性能化か可能となり、普及拡大に資することが期待される。

# 研　究　課　題　名
# 増感型太陽電池への応用に向けたコロイダル量子ドットの作製と評価

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

次世代型太陽電池の候補として色素増感型太陽電池(DSSC)[1]が知られる。DSSC は、色素を担持した酸化チタン($TiO_2$)などの多孔質膜電極、電解質溶液、対極で構成され、紫外域に吸収帯を持つ $TiO_2$ に可視光を吸収する色素を吸着することで光増感作用を得て発電する。従来型のシリコン系太陽電池に比べて低コストで生産可能、プラスチック基板を用いることでフレキシブル化が可能、色彩を持たせることができる、といった特長があるが、変換効率や光耐久性にまだ課題が残されている。これらの課題解決のために、増感剤として有機色素の代わりに半導体ナノ材料である量子ドット(QD)を用いた量子ドット増感型太陽電池(QDSSC)が提案されている[2]。QD は量子効果による高い光吸収効率や、$TiO_2$ とのバンドオフセット制御性、高光耐久性などの色素にはない特長を有するため、新しい増感型太陽電池としての可能性が期待されている。しかしながら、現状ではまだ DSSC を超える発電効率が十分に得られているとは言えず、その原因を究明し効率向上を図る必要がある。本研究は、様々な QD 合成法によって QDSSC を作製し、その構造および光学特性の系統的な評価によって、QDSSC の効率改善につながる知見を得ることを目的とした。

## 2．研究経過

本研究では、3 種類の QD 生成法(CBD:Chemical Bath Deposition 法[3]、DA:Direct Adsorption 法、LA:Linker-assisted Adosorption 法[4])を用いて、異なる QD/$TiO_2$ 界面構造を持つ QDSSC を作製し(Fig. 1)、QD 生成法が及ぼすフォトキャリア取り出し効率への影響を定量評価した。CBD 法は $TiO_2$ 粒子表面上に QD を直接的に成長させることで QD/$TiO_2$ 粒子界面の形成が可能な手法である。DA 法と LA 法は、化学合成によってあらかじめ作製されたコロイド QD(c-QD)を $TiO_2$ 粒子上に吸着させる手法である。c-QD は表面を配位子(ODA)が終端しており、DA 法では、QD 表面を終端する配位子を介して c-QD を $TiO_2$ 粒子に物理吸着させる。LA 法は、あらかじめ $TiO_2$ 粒子上に付加したリンカー分子(3-MPA)と c-QD 表面の配位子を結合させる。以上の手法を用いて、透明 FTO 電極基板上に固着した $TiO_2$ 粒子と QD の界面形成を行った。各手法で作製した QD/$TiO_2$ 基板に対し TEM による構造評価および吸光度スペクトル測定を行い、QD の吸収波長を含む波長領域(400~650nm)での積分吸光度から QD の体積(個数)を見積もった。その後、QDSSC セルを作製し、擬似太陽光照射下での電流密度-電圧(*J*-V)測定から光電流値を求めた。QD は全て CdSe-QD を用いた。

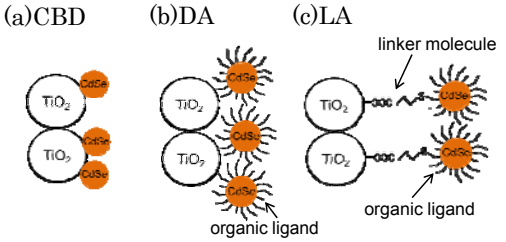



Fig.1 Schematic images of QD synthesis by (a) CBD (b) DA, and (c) LA methods.

## 3．研究成果

各手法で作製した QD/$TiO_2$ 基板を用いたセルの *J*-V 特性の比較を Fig. 2 に示す。発電効率は CBD 法が最も高く、DA、LA 法に比べ 1 桁～2 桁高かった。また、得られた短絡電流密度をそれぞれの QD 体積で規格化し、QD から $TiO_2$ 電極へのフォトキャリアの取り出し効率を比べたところ、LA 法に対し、DA 法は約 8 倍、CBD 法は約 25 倍の効率となった。以上の結果から、QD と $TiO_2$ 電極との界面構造が、QD 内で発生したフォトキャリアの取り出し効率に大きく影響することが示され、特に、配位子やリンカー分子を介さずに QD と $TiO_2$ 粒子表面が直接的に界面を形成することが、フォトキャリアを $TiO_2$ 電極に効率良く輸送する上で重要になることが示された。

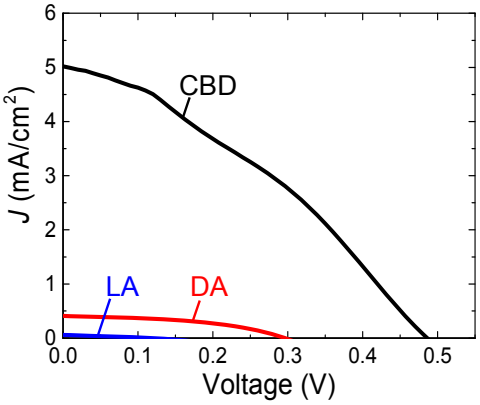



Fig.2 *J*-V curves of QDSSC with different QD synthesis methods.

## ４．ま と め

QDSSC における QD 生成法の違いによる発電効率への影響を調べるため、LA,DA,CBD 法の 3 種類を用いて QD を生成し、構造および光学特性評価を行った。得られた QD 体積比から、QDSSC におけるフォトキャリア取り出し効率を相対的に定量評価した。その結果、QD/$TiO_2$ 界面をリンカー分子および配位子を介して形成した場合に比べ、配位子のみを介した界面では約 8 倍、QD/$TiO_2$ の直接界面を形成した場合では約 25 倍のフォトキャリア取り出し効率が得られることが分かった。

【参考文献】

[1] B. O’ Regan and M. Gratzel, Nature, **353**, 737 (1991).
[2] H. K. Jun, *et al.*, Renewable and Sustainable Energy Rev. **22** 148 (2013).
[3] G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker, Inc. (2003)
[4] I. Robel and V. Subramanian, J. Am. Chem. Soc, **128**, 2385 (2006).

# 研究課題名
# 異種金属多層めっきによる高機能ナノ構造バルク材料の作製

研究代表者名
北海道大学・大学院工学研究院・坂入正敏

研究分担者名
北海道大学・大学院工学研究院・三浦誠司
東北大学・金属材料研究所・永田晋二

## １．はじめに

金属材料の結晶粒を微細化することは，資源戦略やリサイクルの観点から問題を生じる可能性がある元素の添加に対して，バルクのもつ特性を極限まで引き出し，高い機械的，電気的な特性を得ることが可能である。

従来の結晶粒微細化法は,大塑性変形を利用するECAP法やARB法等が主流である。しかし，これらの手法は，大応力を必要とする，試料のサイズや強度に制限がある等の問題点を有している。更に，組織形成プロセスの中心である再結晶核発生頻度や転位間の反発などのサイズスケールに従った微細化の下限に突き当たる可能性がある。これらの問題を解決するには，微細構造を積み上げる新規なボトムアップ型プロセスが必須である。そのため，本研究においてはナノ構造バルク材の新たな作製法として電気めっきを基礎とした，異種金属多層めっきによる高機能ナノバルク板材の作製手法に着目し，その手法を確立した。

しかし，その微細構造，電気的特性や機械的性質についてはまだ十分に解明されていない。本申請では，ニッケルー 銅の層を交互にめっきで形成する際の電気量と層厚さの関係と精度について調査するとともに，形成した異種金属多層めっき膜のみの機械的性質を調査する手法を確立し，その引っ張り強度を調査することである。

## ２．研究経過

i)ニッケルー 銅多層膜の作製

a)基板とその前処理：チタン板を所定のサイズに切り出し，機械研磨，エタノールと蒸留水中で洗浄し，端部をシリコーン樹脂で被覆した。

b)電気めっき：2 種類のめっき溶液を用い，交互に直流めっきを行うバッチ法により多層膜を形成した。具体的には，銅めっき溶液（硫酸銅と硫酸）とニッケルめっき溶液（硫酸ニッケルとホウ酸）中に，交互に基板を浸漬することで多層膜を形成する。そのさい，各めっき溶液中における浸漬時間を電気量と電流効率から所定の厚さになる時間に制御した。尚，積層数は装置の繰り返し回数により制御した。

ii)多層膜の構造解析と物性測定

a)基板から多層膜のみを剥離し，微小引っ張り試験用試験片に打ち抜きパンチで加工して Fig. 1 のように治具に接着材で固定し，引っ張り試験を行った。尚，本装置は顕微鏡にて動画撮影が可能である。

b)基板から多層膜のみを剥離し，金属材料研究所にて高エネルギーイオンビーム修飾皮膜調整装置(RBS)を用い深さ方向の元素分布と周期構造を分析した。

d)表面及び破断面の構造と組成分布を走査型電子顕微鏡（SEM/EDS)より観察した。

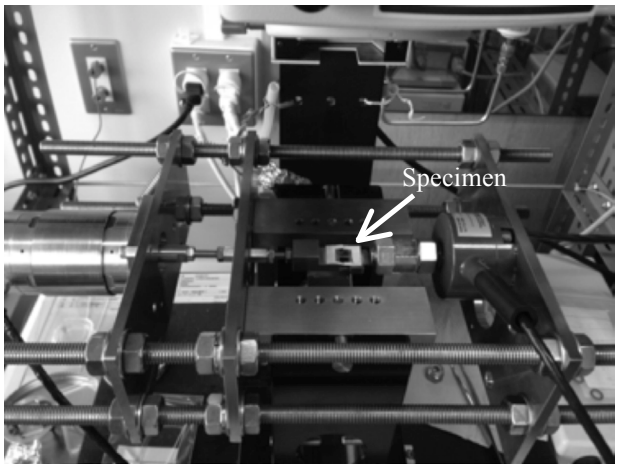



Fig. 1 Photo of tensile test equipment.

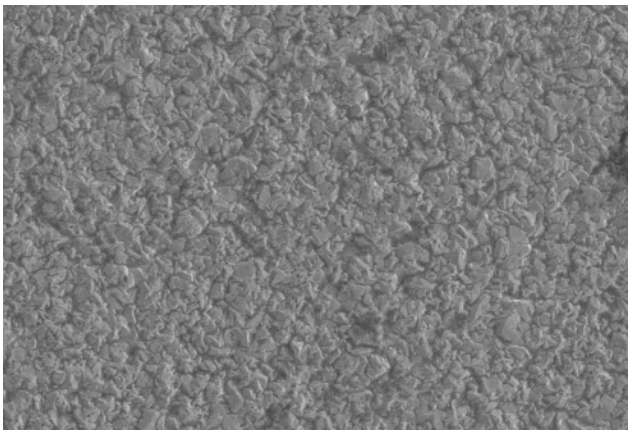



Fig. 2 SEM surface image of Ni layer.

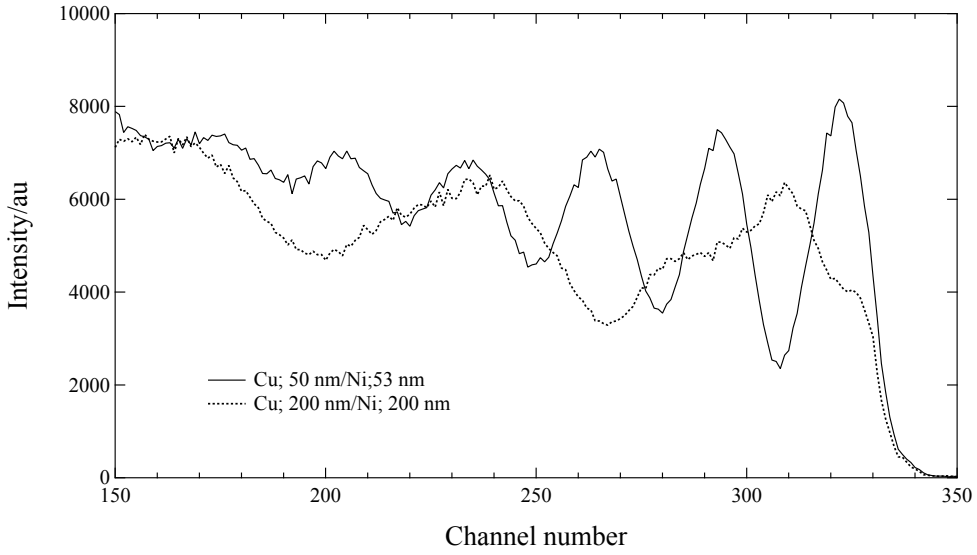



Fig. 3 RBS spectra of Cu/Ni deposit film with different layer thickness.

３．研究成果

Ti 基板に適切な前処理をすることで，めっき中にめっき膜自体の内部応力による膜の剥離を防ぎ，めっき後に形成した層のみを剥離することが可能である。本研究においては，最初に Cu 層を形成し，最終を Ni 層としている。めっき層を基板から剥離後に，Ti 基板上に形成した Cu 層表面を観察したところ，基板の構造と同様（研摩によるきずの形態など）の表面形態であった。

Fig. 2 に 200 nm に層の厚さを制御して形成しためっき膜（Ni）の SEM 写真を示す。表面には数$\mu$ m の微細構造を有していることがわかる。

Fig. 3 に各層の厚さを変えて作製しためっき膜の RBS による深さ方向分析結果を示す。どちらの試料においても，スペクトルに周期構造がみられ，その幅と間隔は単相厚さが厚くなるに従って長くなることがわかる。シミュレーションにより層の厚さと組成を調査したところ，どちらの試料においても電気量より予測された厚さと一致した。更に単層の厚さが厚い（1 μm)試料では，スペクトルに周期構造はみられなかった。

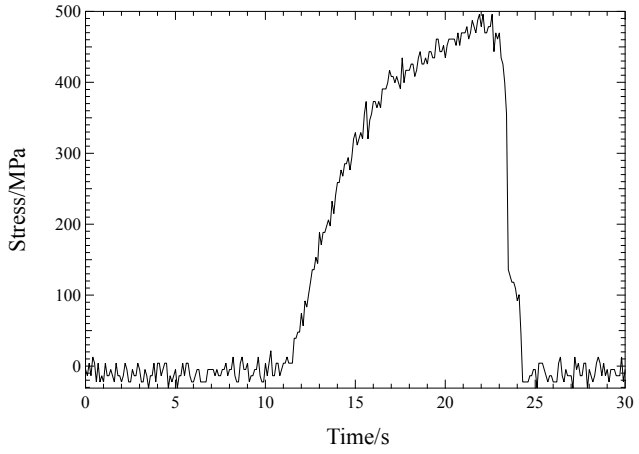



Fig. 4 Stress as a function of time during tensile tests.

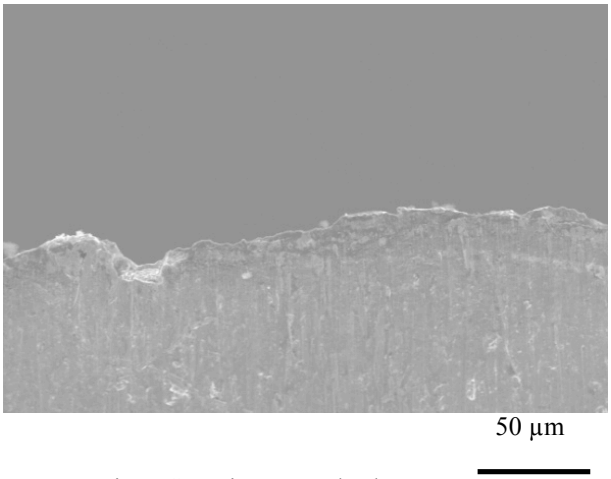



Fig. 5 SEM images at broken area.

Fig. 4 に各層の厚さを約 1 μm に制御し，12 層（Cu: 6 層，Ni: 6 層）形成した試料の引っ張り試験の結果を示す。応力は，初期に急激に増加し，その後，塑性変形量約 0.2%で緩やかになり破断に至っている。他の試料でも同様の結果が得られ，本めっき膜の降伏応力は 400 MPa 程度とかなり高いことがわかった。

Fig. 5 に試験後の破断部の SEM 写真を示す。破断部は，直線的ではなく，Fig. 2 に示したような微細構造と関係するような形態でもない。破断部を拡大して観察した結果，積層構造が確認され，その部分を EDS により分析したところ，各層は Cu と Ni であることを確認した。また，引っ張り試験時の様子を動画撮影に成功し，破断終期に，進行方向が急激に変化することがわかった。しかし，破断挙動の詳細は不明である。

４．ま と め

Cu/Ni 多層膜を各層の厚さを制御してめっきにより形成可能であることを，RBS による深さ分析と断面観察から確認した。薄膜の引っ張り試験法を確立し，形成しためっき膜の強度が測定できた。

# 研　究　課　題　名
# 電界効果による電子物性制御の研究

研究代表者名
一般財団法人電力中央研究所・材料科学研究所・小野新平

## 1．はじめに

本研究では、イオン液体に電圧を印加した際に、イオン液体と物質の間の界面に形成される電気二重層を利用して、電気的に材料の新機能開拓を可能にする手法− 電気二重層による電界効果− を確立することを目的に研究を行った。具体的には、電界効果により BCS 超伝導体の電荷量を制御し、超伝導転移温度（Tc）の変調に挑戦した。BCS 超伝導体の超伝導転移温度は、フェルミ順位の電荷状態密度に依存することが知られている。しかし、BCS 超伝導体の電荷量を、化学置換などの方法では、変調量に限りがあり、ほとんど Tc がほとんど変化しないことが知られている。そこで、イオン液体の電気二重層を用いた電界効果によりフェルミ順位の電荷状態密度を変化させ、Tc が電界によって制御できるのか調べた。

## 2．研究経過

BCS 超伝導体として、Al 薄膜を選択して実験を行った。スパッタリング装置を利用して、シリコン基板上に Al を 2nm 程度蒸着し、その後、大気中での Al の酸化を防ぐため 0.5nm 程度の MgO 薄膜を Al の保護膜として蒸着した。この薄膜を 4 端子測定ができるように加工し、低温までの輸送特性の測定を行った。次に試料の上に、イオン液体を 50%含有する固体電解質シートを載せて、ゲート電圧を印加することで、Al 表面に高密度電荷注入を行い、ゲート電圧印加の前後で抵抗率の変化、及び超伝導転移温度の変化を調べた。

## 3．研究成果

作製した Al 薄膜の抵抗率の温度依存性を測定したところ、試料の超伝導転移温度は、1.1K であった（図 1）。Al 薄膜は、10nm 程度まで膜厚が薄くなるにつれて Tc が上昇することが知られているが、2nm 程度の極薄膜では、その傾向から外れている。これらの試料の上に、固体電解質シートをのせ、ゲート電圧を印加したところ、正のゲート電圧（Al 薄膜には、電子が注入される）に対して、抵抗率が増加していく振る舞いを観測した（図２）。この振る舞いは、ゲート電圧が 6V 以下であれば可逆であるが、イオン液体の電位窓以上である 8V 以上の電圧に対しては非可逆であり、8V の電圧を印加すると Al 薄膜が電気化学反応によりダメージを受けることを示唆している。6V 以下のゲート電圧による抵抗率の増加は、ゲート電圧の印加による電荷注入によるものであると考えられる。

次に超伝導転移温度のゲート電圧による変化を見たところ、±3V のゲート電圧の変調では、抵抗率の大きさは変化するものの、Tc の変化を観測することができなかった（図 3）。現時点では、ホール係数の測定ができていないため、実際にどの程度のキャリア変調ができているのかわかっていないが、抵抗率の変化ほど Tc の変調が得られないことを示唆している。

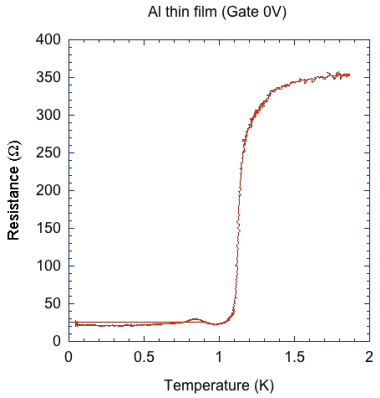



図 1　作製した Al 薄膜の Tc 近傍での抵抗率の温度依存性

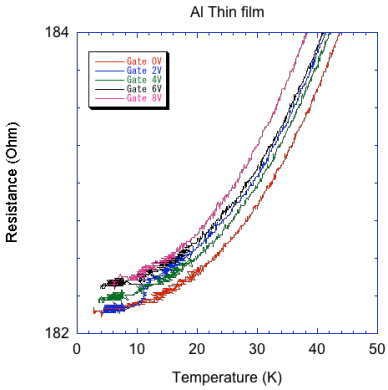



図 2　イオン液体の電気二重層を用いて Al 薄膜にゲート電圧を印加した際の抵抗率の温度依存性。正のゲート電圧を印加するにつれて、抵抗率が上昇していることがわかる。

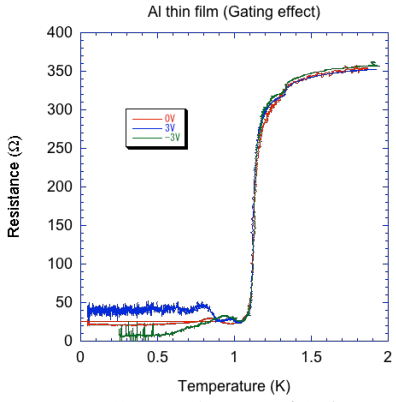



図 3　Tc 近傍での抵抗率の温度依存性。ゲート電圧を変化させても、Tc はほとんど変化していない。

## 4．ま と め

我々は、金属材料の抵抗率を電界効果によって制御することを明らかにした。しかし、現時点では、ホール係数の測定を行っていないので、ゲート電圧の印加によりどの程度、Al 薄膜に電荷注入ができているか明らかになっていない。したがって、ホール係数の測定を行い、どの程度の電荷変調をしているのか明らかにする。また、Nb など、フェルミ面近傍の DOS の変化量の大きい他の BCS 超伝導体を用いて、同様な実験を行い、BCS 超伝導体の電界効果による Tc の変調に挑戦していきたい。

【研究部】

# 研　究　課　題　名

## TNTZ 合金の表面形状がハイドロキシアパタイト被膜の密着強度に与える影響
## ―ハイドロキシアパタイト被膜のチタン基材に対する密着強度―

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・角地優子
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

骨折や脊椎の固定のための骨固定具、歯科インプラント、人工股関節などの素材として、チタンが、近年使用されている。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、チタンのヤング率（120　GPa）は、皮質骨（約 20 GPa）よりもはるかに大きいため、掛かった荷重の大部分をチタン材料が受け止めてしまい、骨に対する力学的刺激が不足して、結果、骨吸収が起こることも問題視されている（ストレスシールディング）。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ)合金は、骨に近い弾性率となるように設計・開発された合金であり、このストレスシールディングの問題を克服できる材料として期待されている。この合金は、骨と直接接着する特性（オッセオインテグレーション）を持つことが知られているが、その接着面積や接着するまでの期間の長さ等の問題が指摘されている。合金の表面を骨の無機成分であるハイドロキシアパタイト(HAp)で修飾することで､骨との親和性を改善することができるが、表面を HAp 膜で修飾する際、基材である TNTZ 合金との密着性が重要となる

我々の研究グループでは、骨親和性を向上できるこのハイドロキシアパタイト被膜を、スラリー状処理剤を利用した熱化学処理によって、チタンおよびチタン基材上に、簡便に形成できる技術を開発した。この処理は，特別な道具，試薬，技術などを一切必要としない。さらに熱拡散を利用するので，傾斜的な被膜－基材界面が形成でき，高い被膜密着強度が期待できる。そこで本研究では、この処理を利用して、高い密着性を有するハイドロキシアパタイト被膜を TNTZ 合金表面に形成し、骨親和性と力学的適合性を併せ持つ、新しいインプラント材料を製造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、高い密着性を示す HAp 被膜を TNTZ 合金表面に形成し、骨親和性と力学的適合性を併せ持つ、新しいインプラント材料を製造することである。この目的を果たすため、本年度は、まず基材として純チタン材料を選択し、スラリー状処理剤を利用して、種々の熱反応条件で HAp 被膜を形成し、その密着強度と処理条件の関係を明らかにすることを目指した。

具体的に実施した実験は以下の通りである。

① チタン基板を、#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。

② ハイドロキシアパタイト粉末と蒸留水を混練することによって調整したスラリー状処理剤に、チタン基材を完全に埋没させた。

③ 基材を含むスラリー状処理剤を、汎用電気炉を用いて、大気雰囲気下で熱処理した。尚、このときの熱処理条件を 500℃～750℃の範囲で変化させた。

④ 処理後試料の表面形状を SPM で、断面を TEM でそれぞれ評価した。

⑤ 形成した被膜の密着強度を、ナノスクラッチ試験機を用いて評価した。剥離位置の決定には SEM を用いた。

尚、実験①～④は北見工大にて実施し、⑤は東北大金研にて実施した。

４．実験結果

図１は、各熱処理条件で被膜形成したチタン基材表面の SPM 像である。750℃で処理した表面には、高さ 500 nm 程度の凹凸が観察される。これは、熱処理による酸化物スケール形成に起因するものであると考えられる。他方、500℃および 625℃で処理した表面は比較的平滑である。500℃、625℃および 750℃で処理したチタン表面の平均算術粗さは、それぞれ、18.3、22.1 および 124 nm であった。

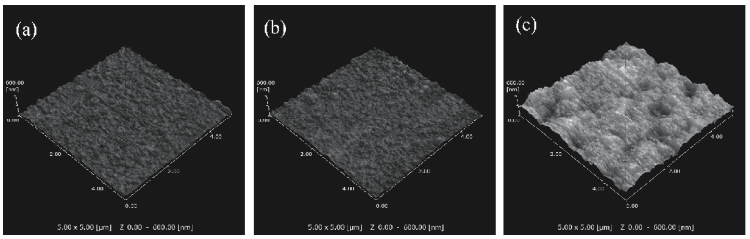



図 1. 種々の熱処理条件で被膜形成したチタン材料表面の SPM 像：(a) 500℃、(b) 625℃、(c) 750℃

図２は、625℃および 700℃の条件で被膜形成した試料の断面 TEM 像である。基材表面は、被膜の覆われており、その膜厚は、625℃でおよそ 200 nm、700℃でおよそ 1000 nm であることがわかる。すなわち、熱処理温度を上昇させることで、酸化物を含む被膜成長が促進され、表面被膜粗さおよび膜厚が増大することがわかった。

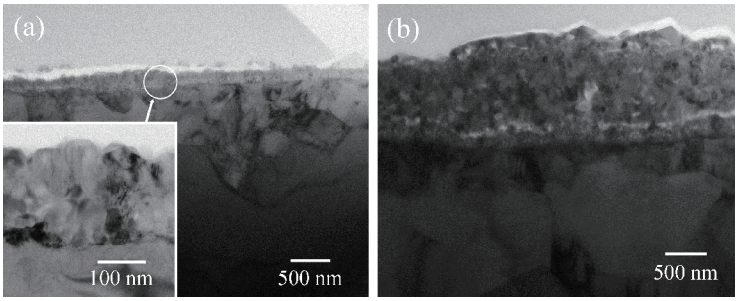



図 2 種々の熱処理条件で被膜形成したチタン材料表面の断面 TEM 像： (a) 625℃、(b) 700℃

図 3 は、種々の温度で形成した被膜とチタン基材の間の密着強度を、ナノスクラッチ法で評価した結果である。550℃以下で形成した被膜は、膜厚が薄いため、評価できなかった。密着強度は、処理温度 625℃のときに最大値を示し、その後、温度増加に伴い低下していくことがわかる。SPM および TEM の結果より、処理温度の上昇により、被膜膜厚が増大し、さらに、表面粗さも増大していることがわかっている。すなわち、処理温度を増大させると、機械的強度が低いチタン酸化物被膜の成長が進み、このことによって、被膜の内部破壊が起こりやすくなり、密着強度が低下していくと考えられる。あるいは、温度上昇による表面粗さの増大が、表面摩擦力の増大へとつながり、これがスクラッチ試験の結果に影響を及ばしたと考えられる。

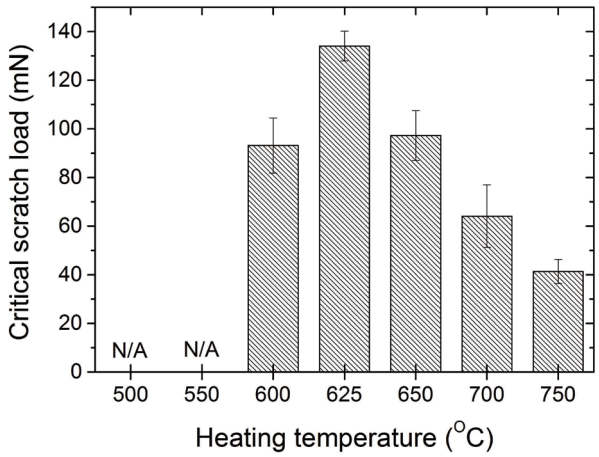



図 3 ナノスクラッチ試験にて評価した、種々の熱処理条件で被膜形成したチタン材料表面の密着強度

４.まとめ

本研究では、スラリー状処理剤を利用して、種々の熱反応条件で純チタン表面に HAp 被膜を形成し、その密着強度をナノスクラッチ法で調べることで、高密着性被膜を形成するために適切な温度処理条件を探索した。密着強度は、処理温度 625℃のときに最大となり、その後、温度増加に伴い低下していくことがわかった。これは、処理温度を増大によって、機械的強度が低いチタン酸化物被膜が成長し、被膜内部から破壊するためであると考えられる。密着強度に着目した場合、最適な熱処理温度は 625℃であると結論づけられる。今後は、この条件を用いて、TNTZ 合金への被膜形成を試みる予定である。

# 研　究　課　題　名
# 生体金属材料における金属溶出抑制のための新しい酸素プラズマ表面処理法の開発

研究代表者名
茨城大学・大学院理工学研究科・佐藤成男

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・我妻和明、佐藤こずえ、荒井勇喜
茨城大学・工学部・加藤倫彬、徳能雄大

## １．はじめに

高機能生体用合金の開発において、特性発現に有用な元素が生体内では毒性を示す例がある。このため、組成選択に制約ができ、材料開発のボトルネックとなる場合がある。そこで生体中への毒性元素溶出を抑制するプラズマ表面処理法の開発を行っている。プラズマガスとして、酸素、または窒素を利用し、それぞれ酸化層、窒化層を形成させることで化学的に安定な表面改質が実現できる。一方、プラズマの生成条件により酸素や窒素の励起状態は大きく変化するため、合金との表面反応プロセスも多様に変化にする。従って、幅広い応用を目指す場合、プラズマ励起状態の制御、並びに励起状態に依存する金属との表面反応素過程の理解が不可欠となる。これを踏まえ、プラズマ励起状態制御法の確立と、合金との表面反応機構の学理解明を研究目的とする。

## ２．研究経過

金属材料のプラズマ窒化処理は通常、数時間の処理時間を要する。これは一般に利用するグロー放電プラズマではプラズマガスを低真空にするため、励起される窒素の数密度が小さくなるためである。この問題を解決するため、大気圧プラズマを実現する Okamoto-cavity を利用したマイクロ波誘導プラズマ（MIP）による窒化処理法を開発した [1]。大気圧プラズマにより、僅か 1 分の処理時間でマイクロメーター厚さの窒化層を形成させることに成功した。一方、窒素プラズマの励起状態については明らかになっていない。そこで、本研究では Okamoto-cavity MIP における窒素の励起状態について解析し、その特徴を議論する。

## ３．研究成果

Fig. 1 は、高純度鉄（HP-Fe）基板を Okamoto-cavity MIP により 40 s で窒化処理した試料の深さ方向元素プロファイルである [1]。1 分以内の短時間でマイクロメーター厚さの $Fe_4N$ 層と窒化オーステナイト層が形成されたことがわかる。窒化層の厚さは MIP の出力により変化し、高出力にすることで成膜速度を著しく向上できることがわかる。

窒素分子励起状態からの脱励起に伴う発光から励起子の数密度の相対的な変化を見ることができる。Fig. 2 は $N_2$ 分子バンドヘッド（337.13、357.69 nm）と $N_2$ 分子イオンバンドヘッド（391.44、427.81 nm）のマイクロ波出力に対する変化である [2]。いずれの発光強度もマイクロ波出力に伴い単調に増加している。つまり、マイクロ波出力により励起窒素分子、および励起窒素分子イオンの数密度の増加が、窒化層形成を加速した一因と考えられる。

Fig. 3 は $N_2$ 分子バンドヘッド（337.13nm）に対する $N_2$ 分子イオンバンドヘッド（391.44 nm）の強度比の変化である [2]。マイクロ波出力の増加に伴い、$N_2$ 分子イオンバンドヘッドの割合が増加することがわかる。

$N_2$ 分子バンドヘッドの解離経路は次の通りである。

$$N_2\left(X\ {}^1\Sigma_g^+\right) + \Delta E \rightarrow N\left({}^4S\right) + N\left({}^4S\right) \quad (1)$$

$$N_2^*\left(B\ {}^3\Pi_g\right) + \Delta E \rightarrow N\left({}^4S\right) + N\left({}^2D\right) \quad (2)$$

$$N_2^*\left(C\ {}^3\Pi_u\right) + \Delta E \rightarrow N\left({}^4S\right) + N\left({}^2D\right) \quad (3)$$

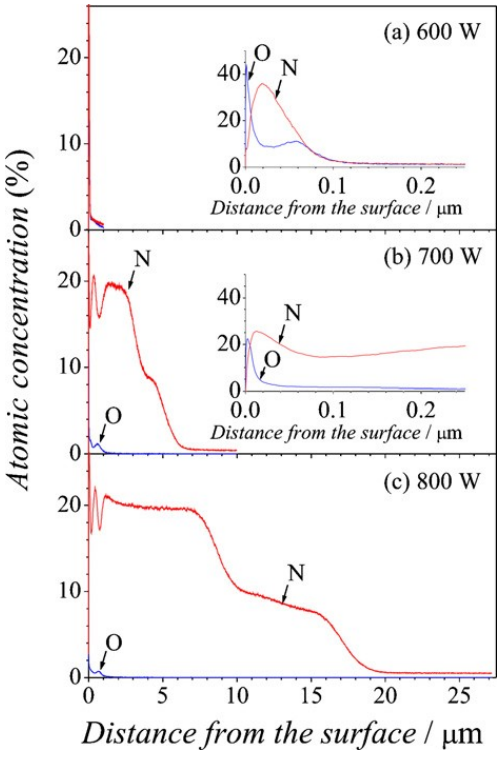



Figure 1. GD-OES depth profiles of nitrogen and oxygen for the HP–Fe specimen nitrided at (a) 600, (b) 700, and (c) 800 W. Insets are magnification in the vicinity of the surface [1].

また、$N_2$分子イオンバンドヘッドの解離経路は

$$N_2^+\left(X\ {}^2\Sigma_g^+\right) + \Delta E \rightarrow N\left({}^4S\right) + N^+\left({}^3P\right) \qquad (4)$$

$$N_2^{+*}\left(B\ {}^2\Sigma_u^+\right) + \Delta E \rightarrow N\left({}^4S\right) + N^+\left({}^3P\right) \qquad (5)$$

である。これら経路により窒素原子または窒素原子イオンが形成される。窒素原子イオンが窒化反応により活性であることを踏まえれば、(4), (5)の経路を辿る$N_2^+$の数密度が高い高出力条件が表面窒化層形成に有利に作用することが示唆された。

## ４．ま と め

Okamoto-cavity MIP における表面窒化層形成に対するプラズマ中窒素の励起状態に対する解析を行った。マイクロ波出力が高くなるにつれ、窒化層形成は加速される。この一因として励起窒素分子、および励起窒素分子イオンの数密度の増加が一因と考えられる。また、さらに、マイクロ波出力と共に励起窒素分子に対する励起窒素分子イオンの数密度比が増加し、励起窒素分子イオンの解離過程で形成する窒素原子イオンを促進することが推測された。

1) S. Sato, Y. Arai, N. Yamashita, A. Kojyo, K. Kodama, N. Ohtsu, Y. Okamoto, and K. Wagatsuma, *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, *258*, 7574
2) S, Sato, Y. Arai, K. Wagatsuma, *Anal. Sci.*, **2014**, *30*, 1

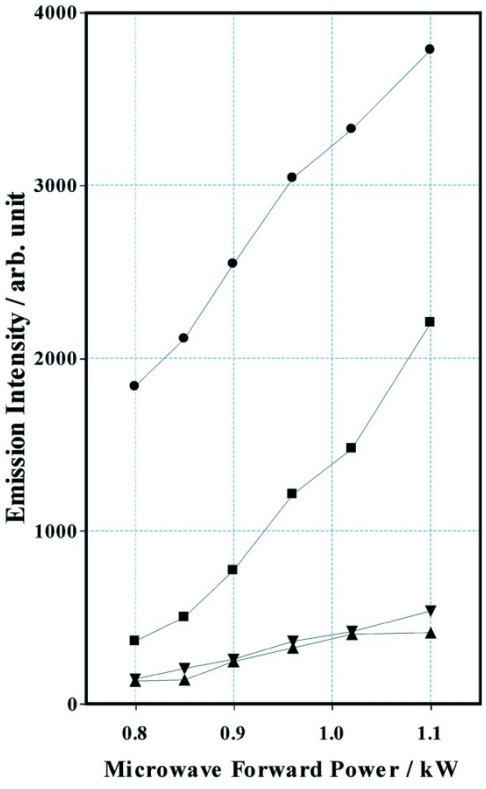



Fig. 2 Variations in the emission intensity of band heads of nitrogen molecule/molecule ion: $N_2$ 337.13 nm (circle), $N_2$ 357.69 nm (inverted triangle), $N_2^+$ 391.44 nm (square), and $N_2^+$ 427.81 nm(triangle), as a function of the microwave forward power supplied to the nitrogen MIP. Plasma gas: $N_2$ 2.3x10$^{-4}$ m$^3$/s; central gas: N2 0.83x10$^{-4}$ m$^3$/s; observation height: 14 mm above the front plate of the cavity [2].

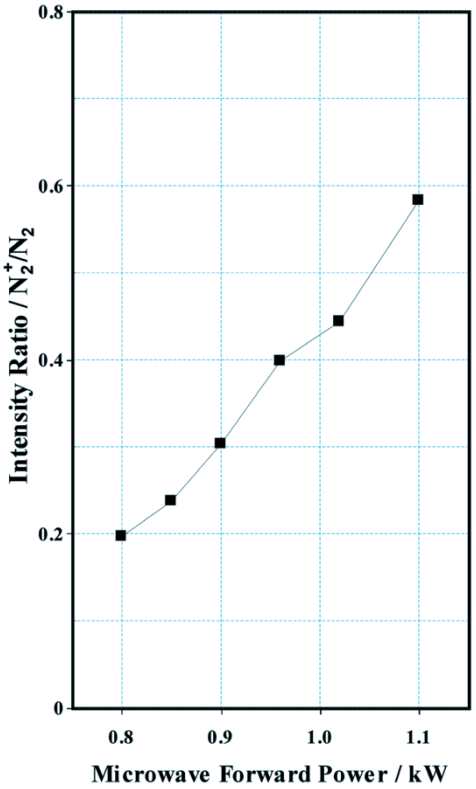



Fig. 3 Variation in the intensity ratio of the band head of $N_2^+$ 391.44 nm to $N_2$ 337.13 nm as a function of the microwave forward power supplied to the nitrogen MIP [2]. The measuring conditions are the same as in Fig. 2.

# 研　究　課　題　名
# 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

研究代表者名
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

研究分担者名
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、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、松尾元彰、折茂慎一

## １．はじめに

大強度陽子加速器施設（J-PARC）の高強度全散乱装置（NOVA）は高い中性子フラックスを利用した実験が可能であり、$AlH_3$（$AlD_3$）粒子表面に存在するわずか数%の $Al_2O_3$ を検出するなどによりその性能を実証してきた[1、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実現しており、水素貯蔵材料の平均および局所構造解析による水素吸蔵放出過程の解明などが期待されている。$NaAlH_4$ は数 mol%の Ti 系触媒を添加することで水素放出・再吸蔵反応（$NaAlH_4 \rightleftarrows 1/3Na_3AlH_6 + 2/3Al + H_2 \rightleftarrows NaH + Al + 3/2H_2$）の速度が 10 倍程度促進されるが[3]、反応機構は未だ明らかにされていない。本研究では、これまでの中性子回折測定-Rietveld 解析結果から Al サイトの数%が Ti に置換されていることを示唆する結果を得ている $TiCl_3$ 添加 $NaAlD_4$ について、その場中性子散乱測定を実施して水素吸蔵放出反応における構造変化を調べた。

## ２．研究経過

$LiAlD_4$ と $AlCl_3$ を用いた液相反応により $AlD_3$ を合成し、NaD と混合して重水素雰囲気でミリング処理（0.3 MPa $D_2$，5 h）することにより $NaAlD_4$ を得た[4]。さらに、6 mol %の $TiCl_3$ を添加してミリング処理（0.1 MPa He，3 h）を行った。試料を単結晶サファイア製の耐圧試料容器に封入し、温度を 120 ℃または 150 ℃に保持して重水素ガス圧力を 0～10 MPa の範囲で変化させることによりその場中性子散乱測定を実施した。

## ３．研究成果

$TiCl_3$ 添加した $NaAlD_4$ の重水素を放出して NaD と Al との混合物に分解した後のその場中性子散乱測定により、$NaAlD_4$ が再生成した後で $Na_3AlD_6$ を経て NaD と Al へ可逆的に構造変化することを確認した。各過程における散乱測定データから局所構造解析に取り組んだが、元素の置換や配位数の変化に関する特徴的な構造情報は得られず、その場測定環境におけるバックグラウンドのさらなる低減が必要であることがわかった。

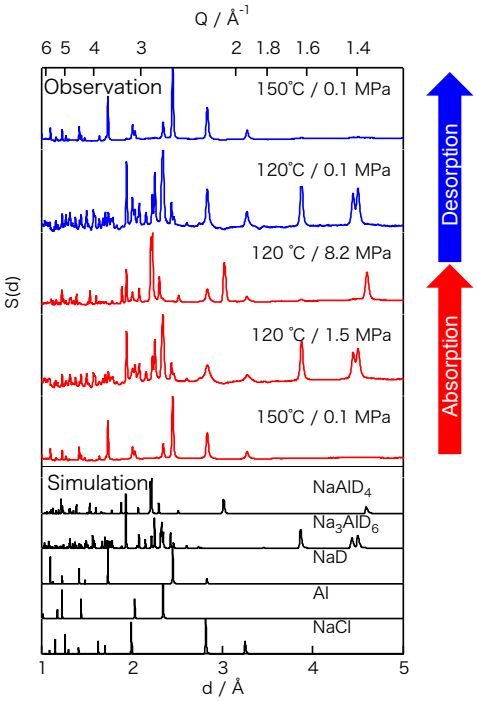



図　NOVA でその場測定した $NaAlD_4$ -0.06$TiCl_3$ の中性子散乱曲線。

## ４．ま と め

高強度全散乱装置（NOVA）においてその場中性子散乱測定を行うことにより $TiCl_3$ 添加した $NaAlD_4$ の可逆的な構造変化を確認できた。バックグラウンドを改善したその場中性子散乱測定-局所構造解析に加え、放射光科学研究施設（KEK PF）における $NaAlH_4$ の X 線吸収微細構造スペクトルや異常散乱の実験から得られる Al および Ti 周囲の局所構造情報から、$NaAlH_4$ における固相水素吸蔵放出反応の機構解明を進めている。

[1] 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] T. Sato, K. Ikeda, H.-W. Li, S. Orimo, *Mater. Trans.*, 50 (2009) 182.

# 研　究　課　題　名
# パラダマイト型プロトン伝導体の結晶構造解析

研究代表者名
熊本大学　・自然科学研究科・吉朝 朗

研究分担者名
熊本大学　・自然科学研究科・陣内 聡
東山口大学　・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

パラダマイトは、高いプロトン伝導性を有する含水複合酸化物である。関連構造として、レグランド石やストラシミ石、スペンサー石、アダム石、イボン石等が知られている。これらの鉱物群は、陽イオンの配位関係やフレームワーク構造が異なり、４配位、５配位、６配位席を有する結晶学的に興味深い構造群である。これらの多くは構造中の水素位置は不明で、水素結合や配位席の歪量、関連鉱物内での構造差や共通性等不明な点が多く、高いプロトン導電性の本質である、水素についての情報が知られていない。これらの構造群は、興味深ことに、ボンド・バレンス計算法により、我々は、推定した水素結合可能位置から伝導経路が、１次元、２次元、３次元と繋がり方に多様性がある。優れた特性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[1-3]。ここでは、パラダマイト型含水複合酸化物の水素位置や局所構造変化、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

これら物性発現機構の詳細を知るために、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。精密解析を行うことで空間群決定と水素位置、水素結合の詳細を明らかにした。水素結合のドナー・アクセプター関係や１－３次的に繋がるプロトン伝導経路と導電機構を明らかできた。これらの構造群は、インコメンシュレート相等も報告があり、ランダム性と相変化においても、不明瞭なことが多い。水素が拡散することで起こるプロトンのランダム性とフレームワークの乱れとの関連性も調査した。関連物質群の詳細を原子レベルで明らかにすることは重要で物質の拡散機構や物性発現の原理を知る上にたいへん興味深いことである。ランダム構造の詳細データ収集もおこなった。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

これらの結晶群では、明確なプロトン伝導経路(トンネル構造)を有している。水素位置が低温では規則配列しているが、多様な水素結合様式を構造中に有することが、伝導拡散のさいに起こる構造緩和と密接に関係すると考えられ、水素結合様式の詳細研究は、水素の関与する物質の反応プロセスを知ることにも繋がる。関連結晶構造群では ZnO5 多面体が稜や頂点を共有してフレームを形成する。稜共有により、Zn-Zn 距離は伸長し O-O 共有稜は収縮する。しかし、特異な水素結合により、この法則を破ったような異常な多面体歪や電荷バランスの不均衡が観測される。ポーリングの法則を破ることでおこる局所構造不安定性は結晶学的に興味深い。プロトン経路に多様性があり、アダム石構造では１次元性が強い。結晶方位や局所構造の違いによるプロトン伝導や拡散に対するレスポンスの違いや共有稜間の陽イオン-陽イオン反発の緩和の効果など、物性解釈に繋がる有用な結果が得られた。

## ４．まとめ

パラダマイトとその関連構造を有する複合酸化物結晶中の水素位置､陽イオンの歪みと不規則構造を決定した。これらの結晶群では、プロトン伝導経路が存在する。水素位置が決定でき、多様な水素結合様式を構造中に有することが、伝導拡散のさいに起こる局所構造緩和等の情報が得られた。この成果に基づき、過剰水素添加や

水素欠損等の条件も操作することで、新規有用デバイス創作に向けた研究へと展開したい。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と考え、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、この成果は国際誌に投稿中である。

[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] Effective pair potential for Ca-O bonds in CaGeO3 polymorphs. A. Koganemaru, A. Yoshiasa, L. Wang, A Nakatsuka, M. Okube, H. Arima and K. Sugiyama. Journal of Physics: Conf. Series, 430 (2013) 012068 4pp

# 研　究　課　題　名
# Ca-Ge-O-H 系ハイドロガーネットの水素位置と構造不規則性

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、有馬寛

## １．はじめに

最近我々は、$CaGeO_3$ 正方晶ガーネットが水酸化した $CaGe_{0.924}O_3H_{0.304}$ 組成をもつ Ca-Ge-O-H 系正方晶ハイドロガーネットの合成に成功した。この化合物は、$(GeO_4)^{4-} \leftrightarrow (H_4O_4)^{4-} + □$（□：空孔）の置換によって、$CaGeO_3$ 正方晶ガーネット中の 4 配位 Ge イオンの一部が欠損し、欠損した Ge イオンに配位していた酸素が OH 基と置換した構造をもつと推定される。このようなガーネット化合物の水酸化は、グロシュラー（$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$）などの立方晶ガーネットでは報告されているが、低対称ガーネットではほとんど報告がない。$CaGeO_3$ 正方晶ガーネットでは、非等価な 3 つの 4 配位 Ge 席が存在するため、等価な 4 配位席しかもたない立方晶ガーネットとは対照的に、水酸化に伴い OH 基の席選択性が生じる可能性がある。この正方晶ハイドロガーネットの水素位置を特定し、OH 基の席選択性を明らかにすることは、ガーネットの水酸化メカニズムの解明に重要な情報を与えうる。本研究において、貴研究所の 4 軸型 X 線回折計を利用し、この正方晶ハイドロガーネットの 98 K と 298 K における単結晶 X 線精密構造解析を行った。ここで、その研究成果を報告する。

## ２．研究経過

$CaGeO_3$ ワラストナイトの合成粉末試料を出発物質とし、$CaCl_2$ フラックスと $H_2O$ の存在のもと、3 GPa・1273 K の高圧高温下で Ca-Ge-O-H 系正方晶ハイドロガーネットの単結晶を合成した。X 線回折実験には、0.18 × 0.17 × 0.18 $mm^3$ のサイズをもつ単結晶試料を用いた。Mo Kα線（λ = 0.71069 Å）を用い、$2° \le 2\theta \le 80°$の範囲内で 4 軸型 X 線回折計により、98 K および 298 K で回折強度測定を行った。回折強度データに対して、Lp 補正、吸収補正（ψ-scan）、消衰補正を行った。構造精密化には、$F_o > 3\sigma(F_o)$の精度をもつ独立反射を用い、信頼度因子は、98 K において $R = 0.0230$, $wR = 0.0139$、298 K において $R = 0.0215$, $wR = 0.0156$ に達した。

## ３．研究成果

298 K における構造精密化の結果、O6 酸素のみによって配位されている 4 配位 *Z*2（Ge）席の席占有率は 0.393(2)であったが、他の陽イオン席の席占有率は 1.0 からの有意なずれを示さなかった。O6 酸素以外の各原子の Bond valence sum（BVS）はそれぞれの価数とほぼ一致したが、O6 酸素の BVS は 1.50 と計算され、酸素の価数から大きなずれを示した。このように、OH 基の置換は O6 席のみで生じており、O6 席が OH 置換に対する優先席であることを示している。298 K における差フーリエ図において、残差電子密度ピークが座標（0.355, 0.169, 0.830）の等価位置で観測された。この残差電子密度ピークと O6 酸素との距離は 0.92 Å であり、一般的な O–H 距離と一致している。これら残差電子密度ピークが水素原子であると仮定して計算した O6 酸素の BVS は 1.87 であり、酸素の価数に近い値を示した。水素原子の位置決定に与える熱振動の影響を低減させるために 98 K の低温で行った構造精密化の結果からも、ほぼ同一の位置（0.357, 0.171, 0.838）で同様の残差電子密度ピークが観測された。これらの結果から、ここで見出した残差電子密度ピークは水素であると結論した。原子間距離から判断して、水素原子は O2 酸素および O3 酸素との間で水素結合を形成していると考えられる。298 K において、それらの水素結合距離は H···O2 = 2.03 Å および H···O3 = 2.18 Å であり、水素結合角度は O6–H···O2 =126°、O6–H···O3 = 144°および O2···H···O3 = 90.0°である。このように、水素原子と両アクセプター酸素原子（O2、O3）との間で、二股の水素結合が形成されていることがわかった。

## ４．ま と め

本研究において、$CaGe_{0.924}O_3H_{0.304}$ 組成をもつ Ca-Ge-O-H 系正方晶ハイドロガーネットの単結晶 X 線精密構造解析を行い、水素位置の決定に成功した。「3 つある 4 配位 Ge 席のうち、O6 酸素のみによって配位された Z2 席にのみ選択的に Ge 欠損が生じ、その O6 酸素席にのみ OH 置換が生じる」という水酸化メカニズムが明らかになった。さらに、水素原子は 2 つのアクセプター酸素原子（O2、O3）との間で、二股の水素結合を形成していることを明らかにした。また、この化合物中の水素の存在がプロトン伝導性を発現するかどうかについて検討しプロトン伝導性と結晶構造との関係を明らかにすることは、機能性材料への応用として興味深い。今後、このような応用研究を視野に入れた物性研究へ展開していく予定である。

【研究部】

# 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：分域の結晶構造に関して

研究代表者名
東北大学・大学院理学研究科・栗林　貴弘

研究分担者名
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

天然鉱物では，化学組成が端成分理想式で産することは極めて稀であり，通常，異種元素が普遍的に混在し，固溶体を形成することで多様性を呈している．その際の置換様式は，構造中の特定サイトにおいて単純な置換やマルチ成分でのカップリング置換であり，場合によっては空席が生じる．こうした置換機構では一般的に，異種元素が存在しても元々の鉱物の性質を劇的に変化させることは稀であるが，ある種の鉱物(*e.g.* トパーズ，ガーネット，電気石，沸石鉱物[1-5])では，例えば，対称性の低下が引き起こされ，物理的性質を変化することが知られている．この対称性を低下させる原因の一つとして，特定のサイトでの元素の占有様式(秩序-無秩序配列)による周期構造の乱れが考えられる．周期構造の乱れは，結晶学的には変調構造として取り扱って評価することが可能である．天然の鉱物では，その乱れがいつ生じたかが問題であり，変調構造の詳細を知ることが出来れば，乱れの原因からの類推により鉱物そのものの成因について議論できることが期待される．本研究では，低対称化が観察される電気石に対して単結晶X線回折実験を行うことにより，それら構造を精査した．

## 2．研究経過

文献[2]により，マダガスカル産の電気石の中に，対称性が低下した分域を持つものが観察されているが，その構造的要因については明らかにされておらず，対称性の低下に関しては，各分域での偏光赤外分光スペクトルの観察結果からＯＨ基の振る舞いが議論されているのみである．その試料に対して，単結晶X線回折実験を行うことで各分域の結晶構造の詳細を明らかにすることを試みた．また，他の低対称を示す結晶に関しては，共同研究者の中村によって，ガーネットの分域構造に関して精力的に解析が進められている[4-5]．

## 3．研究成果

単結晶X線回折実験により，光学的な観察において最も対称性の低下の傾向が強い分域の格子定数と構造解析に必要なX線回折強度データを取得した．得られた格子定数は，本来の電気石の対称性である三方晶系から 3 つの軸角ともに明らかにずれておりX線回折実験からも低対称であることが確認され，光学的な観察結果と調和的である．単位格子については，軸変換を行った単斜晶系の格子の可能性が示唆され，回折強度分布の分析から空間群に関しては，有力候補は *Cm* もしくは *C*2 であるが，三斜晶系の *C*1 まで考慮する必要がある．現時点では空間群の決定までには至っておらず，可能性のある空間群に対して，それぞれの群に対する構造精密化から，モデルの比較を行っている段階である．

## 4．ま と め

単結晶 X 線回折実験から今回使用した電気石試料の分域の格子定数を決定した．回折強度データの分布と合わせて対称性と空間群を検討した結果，単斜晶系以下と制約することができた．化学組成分析と結晶構造の特徴から対称性低下の要因として以下の 2 つの要因：1) Ca-Na 席における秩序配列，および 2) 六配位席における Li-Al の秩序配列，が考えられる．これを解明するためにも引き続き構造モデルの検討を行い，構造パラメータの精密化を行う必要がある．

## 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. [5] 中村友梨江，栗林貴弘，長瀬敏郎 (2014) 三斜晶系ガーネットの構造分域間での陽イオン秩序配列，日本鉱物科学会 2014 年会

# 研　究　課　題　名
# 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
高知工科大学・環境理工学群・河野日出夫

研究分担者名
大阪大学・大学院理学研究科・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した。

## ２．研究経過

研究分担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。特に各種カーボンナノ構造を曲げた状態でのジュール加熱を行ない、どこでどのように破断するのかを調べた。

## ３．研究成果

カーボンナノリボン/ナノ四面体/ナノリボンの複合構造をマイクロマニピュレーターで曲げた場合、その構造から容易に予想されるように、主にナノリボン/ナノ四面体の接続部分で急峻な折れ曲りが生じた。さらに電圧を印加しジュール加熱したところ、この接続部で破断が生じた。一方、単純な多層カーボンナノチューブで同様の実験を行なった場合、ジュール加熱による破断は、曲がりとは無関係な箇所で生じた。

## 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。今後はこれまでの研究成果を踏まえ、破断時の挙動の違いの原因を明かにしていきたい。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。

# 研　究　課　題　名
# 磁気強誘電体 $NdCrTiO_5$ の元素置換効果

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、郡　俊輔、山本貴史
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 $NdCrTiO_5$ 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 2、3 報しかない。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。本研究では、Nd サイトおよび Cr サイトを部分置換した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 上に構築した誘電特性測定システムで 7 T までの分極と誘電率を測定した後に、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 $NdCrTiO_5$、および Nd サイト部分置換試料 $Nd_{0.95}Eu_{0.05}CrTiO_5$、Cr サイト部分置換試料 $NdCr_{0.95}Al_{0.05}TiO_5$ の 7 T 以上の誘電率の温度依存性を示す。ここでは示していないが、誘電率のピークは 7 T までは磁場の増大にしたがって系統的に増大した。ところがすべての試料で 9 T 以上ではピーク温度が顕著に低下し、その幅も広がっていることがわかる。特に $NdCrTiO_5$ の 11 T のデータで 8 K 付近にステップ状の異常が見られ、新しい磁気誘起相が生じていると考えられる。その異常を示す温度は磁場とともに高温側にシフトし、15 T では低温部分のステップと高温にあったピークが重なっているように見える。

Nd サイト置換試料の振る舞いは概ね母物質と似ている(ただしピークの高さは顕著に低い)のに対して、Cr サイト置換試料では、誘電率のピークは 7 T で幅が顕著に広く、磁場が増大するにつれて特徴のない誘電率が得られている。例えば $NdCrTiO_5$ の 13 T のデータと、$NdCr_{0.95}Al_{0.05}TiO_5$ の 11 T のデータはよく似た温度依存性を示している。誘電ピークの消失を反強磁性秩序の消失と考えると、これは Cr サイト置換で臨界磁場が低下したように見える。

## ４．ま と め

元素置換試料の強磁場誘電率の測定から、この系が 11 T 以上の磁場で別の誘電異常が生じることを見出した。これはこの系の磁場誘起相転移を示唆しており、この系が単純な電気磁気物質でないことを示している。また Cr 置換試料の方が Nd 置換試料よりも著しく磁気転移を抑制していることが示唆される。

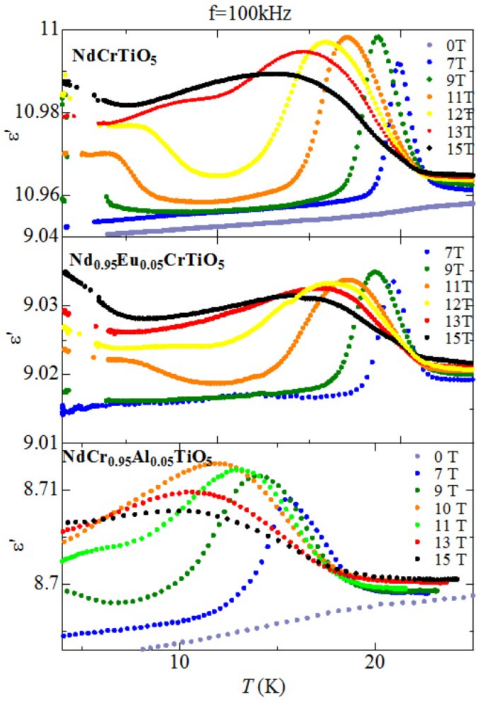



図 1 $NdCrTiO_5$, および Nd サイト、Cr サイトの部分置換試料の強磁場誘電率。

# 研　究　課　題　名
# 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
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、馬 蓓

## １．はじめに

窒化物半導体(GaN、AlN、InN)とその混晶は光・電子デバイスへの応用が進んでいるが、低欠陥の結晶成長が未だ難しく、基礎的性質に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低抵抗の p 型結晶を得ることが難しいという問題がある。

また、窒化物半導体の成長においては新たな基板材料の探索もまたホットな研究テーマとなっている。$ScAlMgO_4$ 単結晶（SCAM 結晶）は GaN 系材料と極めて良好な格子整合性を持つ結晶で、GaN との格子不整合は 1.8%と非常に小さく、今後の GaN 系結晶の結晶成長用基板として大いに期待されている。また一方、SCAM 結晶には強い劈開性があり、その劈開面はすでにエピレディの状態であるため、特別な研磨加工等が不要になるという特徴がある。

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主に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、InGaN 混晶、および SCAM 結晶の評価、千葉大学グループでは赤外分光および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 p 型 GaN の DLTS (deep level transient spectroscopy) 評価を進めた。今年度は新たに紫外光励起による光電流 DLTS（別名 MCTS; Minority Carrier Transient Spectroscopy）装置を構築した。さらにこの装置を用い、ショットキー電極を形成した p 型 Ga 試料において少数キャリアトラップの評価を試みた。

京都工芸繊維大学グループでは、GaN と極めて良好な格子整合性を示す $ScAlMgO_4$ 単結晶基板（SCAM 基板）のラマン散乱評価を行った。SCAM 結晶は空間群 $D^5_{3d}$ で表される菱面体構造を持つ結晶であり、群論解析から $A_{1g}$, $E_g$, $A_{2u}$, $E_u$ モードが存在する。この中で、$A_{2u}$ と $E_u$ モードは赤外活性モードであるため、$A_{1g}$ と $E_g$ モードがラマン活性である。また、$A_{1g}$ と $E_g$ モードは偏光特性を示すことから、ラマンスペクトルを偏光解析することで、得られたフォノン信号のそれぞれのモード帰属を同定することが可能である。ただし、SCAM 結晶では Al と Mg がランダムに置換するため、それぞれのモードの本数を推測することは極めて困難であるため、実際にラマン散乱分光測定を行い、それぞれのフォノン信号の同定を行った。

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，非輻射再結合過程の解明を目指した。フォノン相互作用が結晶欠陥などをとおして最終的に発光効率にどのように影響を及ぼすかを明らかにするため、GaN の励起子評価を行った。

## ３．研究成果

弘前大学グループの検討においては、前年度構築した電流 DLTS 評価装置によって p 型 GaN 中の多数キャリアトラップの評価が可能となり、今年度新たに構築した光電流 DLTS（MCTS）評価装置により、同じ試料を用いて少数キャリアトラップの評価を行うことが可能となった。測定の結果、同試料において複数の少数キャリアトラップが観察され、本評価装置の有効性が確認できた。

京都工芸繊維大学グループの主要な成果は以下の通りである。実際のラマンスペクトルには、現在のところ 12 本のフォノン信号が観測されている。それらの偏光特性から、Eg モード(221, 311, 362, 418, 535, 755 cm-1)と A1g モード(199, 327, 535, 600, 755, 835 cm-1)に分類された。また 221 cm-1(Eg), 418 cm-1(Eg)はその振動数から Sc-O ボンドの振動に起因するものと解釈された。残りのフォノン信号については未解明であり、今後追求していく。

千葉大グループでは, InN で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。この結果を基に、更に GaN において、励起強度に依存するフォノン発生量の違いに対する励起子ダイナミクスの変化を理論、計算の両面から検討した。その結果、フォノン量の増加に対して、これは結晶温度の変化は無視できる程度でも励起子の解離方向への流れが強くなり、パルス励起では励起条件により全く異なった空間的エネルギー散逸の過程となることが分かった。計算では不純物が空間的フォノン密度の時間変化に大きな影響を及ぼすことが分かった。

## ４．ま と め

N 極性と Ga 極性の p 型 GaN の電気的特性評価に関しては電流 DLTS による多数キャリアトラップ評価に加え、光電流 DLTS（MCTS）評価装置を構築することにより少数キャリアトラップの評価が可能になった。

ラマン散乱評価については、SCAM 結晶のフォノン信号の解析を行い、得られたフォノン信号のモード帰属を明らかにした。また一部のフォノン信号については振動に寄与する原子の同定が可能であった。現段階では未分類のフォノン信号が多く、引き続き SCAM 結晶についてもラマンスペクトルの収集し、SCAM 結晶のフォノン構造の確立を目指す。

InN の光学的特性評価に関しては LA フォノンを含めたキャリア - フォノン相互作用を解析することが重要であることが分かった。また GaN、InN 両結晶で、空間的フォノン密度により発光ダイナミクスが大きく影響を受けることが分かった。

以上の通り、窒化物半導体とその混晶（GaN、InGaN、InN）、並びにその基板材料に関する電気的特性並びに光学的特性の評価を行い、各種の知見が得られた。今後、結晶成長条件と各種の特性の関連の解明、並びに基板材料の検討を進めることにより、さらなる高品質結晶を得るための知見が得られるとともに、これまでに未知の物性の解明が進むことが期待される。

【研究部】

# 研究課題名
# 配位子場制御による新規オージェーフリー発光物質の開発

研究代表者名
山形大学・理学部・北浦　守

研究分担者名
山形大学・理学部・石井　忍，大西彰正
近畿大学・理工学部・田中仙君
名古屋大学・大学院工学研究科・渡邊真太
東北大学・金属材料研究所・山路晃広，黒澤俊介，吉川 彰

## １．はじめに

多くの化合物では，価電子帯励起によって価電子正孔と伝導電子の再結合が起こって発光が生ずる。内殻励起の場合には，内殻正孔と価電子の再結合確率が価電子励起に転換され，いわゆるオージェー電子放出が起こる。この過程は固体の光励起状態で起こる無輻射失活の主要なプロセスであり，最近では高密度励起された半導体の光励起キャリアのダイナミックスに影響を及ぼすことが明らかにされている。一方，電子構造がある条件を満たす化合物では，オージェー電子放出が抑制され，光励起エネルギーが発光として放出される。この特徴的な発光はオージェーフリー発光と呼ばれ，内殻正孔と価電子との再結合により生ずる。その発光寿命は数ナノ秒と極めて短いためシンチレーターへの応用が期待されてきたが，その発光バンドが深紫外域に現れることから検出器の感度特性とのマッチングが悪く実用的ではなかった。この問題を克服するために，本研究では，電子軌道エネルギーおよび配位子場を最適化制御したオージェーフリー発光物質を新たに開発し，その実用化を様々な観点から検討する。

## ２．研究経過

この数年来，山形大学では新型オージェーフリー発光物質を探索してきた。その過程では，$A_2ZnCl_4$(A=K, Rb)において Cl 3p 軌道から Zn 3d 軌道への電子遷移による全く新しいタイプのオージェーフリー発光を見出してきた。この研究において，我々はさらにオージェーフリー発光のスペクトル域，形状，発光寿命を制御する可能性を調べるために，配位子場理論に基づいて $AZnF_3$(A=Na, K, Rb)を選定し，これらの電子構造がオージェーフリー発光を示す条件を満たすかどうかを，反射スペクトル・X 線光電子分光(XPS)スペクトルの分光実験と DV-Xα法による理論計算から検討した。

実験では，真空紫外域での光学スペクトル（吸収スペクトルと反射率スペクトル），XPS スペクトルを測定した。これらの測定から，電子構造を決定し，オージェーフリー発光を生ずる条件を満たすかどうかを調べた。条件を満たす試料について，真空紫外線で励起の下で可視から真空紫外域において発光スペクトル測定を行い，オージェーフリー発光の観測を行った。

## ３．研究成果

AZnF3(A=Na, K, Rn)結晶の反射スペクトルには，n=1 および n=2 の励起子による反射ピークが観測された。これらのピークエネルギーを使ってバンドギャップエネルギーを見積もると，10.8 eV ($NaZnF_3$ と $KZnF_3$)，10.5 eV ($RbZnF_3$)であった。アルカリが変わってもバンドギャップエネルギーにはあまり変化がないことから，励起子遷移は F 2p 軌道から Zn 4s 軌道への電子遷移に帰属できると考えられる。一方，XPS スペクトルには, 最外内殻軌道に由来する光電子放出ピークが 25 eV ($NaZnF_3$), 12 eV ($KZnF_3$), 9eV ($RbZnF_3$) に現れた。これらピークの立ち上がり位置が最外内殻帯頂上と価電子帯頂上のエネルギー差に対応し,その値は 22 eV($NaZnF_3$)，10.5eV($KZnF_3$)，7.7eV($RbZnF_3$)と見積もられた。一般に，最外内殻帯頂上と価電子帯頂上のエネルギー差がバンドギャップエネルギーよりも小さい場合に，オージェーフリー発光が観測される。この条件を満たすは $KZnF_3$ であり，この物質においてオージェーフリー発光が観測される可能性がある。$KZnF_3$ の場合，最外内殻帯頂上から伝導帯底部への電子遷移は 21.3eV の光励起で生じると期待される。しかし，$KZnF_3$ を 8 K に冷やして 22.1 eV の真空紫外光で励起したところ，オージェーフリー発光は観測されなかった。条件を満たしながら何故オージェーフリー発光が観測されないのか，その原因として結晶育成時に避けられない不純物混入から生じた吸収が考えられるが，現時点において詳しくは分からない。

## ４．ま と め

$AZnF_3$(A=Na, K, Rn)結晶の電子構造を実験と計算の両面から調べた。$KZnF_3$ においてオージェーフリー発光が観測される可能性を指摘した。しかし，その発光スペクトルには，オージェーフリー発光が観測されることはなかった。今後，結晶の品質を向上させれば，オージェーフリー発光が観測されると期待される。

# 研　究　課　題　名
# 電界効果による酸化物磁性半導体薄膜の電気・磁気特性制御

研究代表者名
東京大学・大学院工学系研究科・小塚　裕介

研究分担者名
東京大学・大学院工学系研究科・打田　正輝、川﨑　雅司
理化学研究所・創発物性科学研究センター・伊藤　正人、松原　雄也
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・Falson Joseph

## １．はじめに

半導体スピントロニクスでは物質の磁気特性を電気的に制御することが重要な技術の一つである。酸化物磁性半導体には、Mn ドープ GaAs などの希薄磁性半導体に比べ、高い磁気転移温度や高いスピン偏極率を示す物質があり、スピントロニクス材料として魅力的である。しかしながら、該当する酸化物の薄膜作製が困難であることや、界面制御の難しさから、従来の半導体に比べ研究が遅れているのが現状である。本研究では、１００％のスピン偏極率を持つ EuO 薄膜の電気伝導特性を、電界効果型トランジスタ構造により変調することを目的とした。

また、研究を進める過程において、通常の強磁性体と思われていた EuO の薄膜が非共線的な磁気秩序による異常ホール効果（トポロジカルホール効果,THE）について知見を得ることができた。この素性を明らかにすることをもう一つの目的とした。

## ２．研究経過

EuO 薄膜をパルスレーザー堆積法により堆積し、表面の酸化を抑制するためアモルファス $Al_2O_3$ または $YAlO_3$ を堆積した。原子層堆積による $Al_2O_3$ やイオン液体をゲート絶縁体とする電界効果型トランジスタを作製し、トランジスタ動作を試みた。また、Y ドープ $ZrO_2$(YSZ)基板上に EuO を堆積させ、400°C ほどで YSZ が高いイオン電導により電解質となることから、電気二重層トランジスタと同様の電界変調を試みた。

THE については、試料を磁場に対して回転させ、起源となっている磁気秩序の空間スケールを見積もった。さらに、走査型 SQUID 顕微鏡を用い、磁区の実空間観察を試みた。

## ３．研究成果

電界効果型トランジスタに関しては、上述の様々なゲート絶縁体や EuO の膜厚や成長条件を変えて試したが、動作には至らなかった。また、YSZ 基板上に EuO 薄膜を堆積させ、400℃程度の高温において、YSZ 基板を電解質として用いる電界効果も試したが、薄膜の酸化と思われる劣化が起こり、電界効果の動作の確認はできなかった。

次に、EuO 薄膜の THE に注目して研究を進めた。THE と思われるホール抵抗が EuO 薄膜で現れることは、以前の研究[1,2]において観測していたが、その確認や詳細は調べられておらず、本研究では磁場に対する試料回転を用いて検証した。膜厚依存性を調べると、50nm 程度の EuO 薄膜では THE が明瞭に観測されたのに対し、膜厚が増加するにつれ、200nm 以上の厚膜では THE は消失した。さらに、50nm 程の膜厚の試料に対し、THE の磁場に対する角度依存性を測定すると、試料傾斜により急激にシグナルが減少し、$\theta$=10°傾けたところでほぼ完全に消失した。通常のホール効果や磁化に比例する異常ホール効果では、シグナルは $\cos\theta$に比例し$\theta$=10°ではほとんど変化がない。このように敏感な磁場の印加方向依存性は、スキルミオンのような非常に大きな非共線的な磁気構造が存在することを示唆している[3]。

走査型 SQUID の測定においては、4K において磁区構造が明瞭に観測された。しかしながら、装置分解能(~数μm)の限界により、磁区構造がスキルミオンに由来するかどうかは特定できなかった。

## ４．ま と め

本研究では、単純な強磁性体と考えられてきた EuO が薄膜化することにより、非共線的な大きな磁気構造を持つ証拠を初めて観測した。今後は EuO の磁気構造の実空間像を観測することを行うとともに、他の非従来型の磁性酸化物についても磁区構造の観測や電界による制御を行っていきたい。

[1] T. Yamasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 082116 (2011). [2] Y. Ohuchi *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 12114(R) (2014). [3] Y. Ohuchi *et al.*, submitted.

# 研　究　課　題　名
# トリハライドアニオン $BrCl_2^-$ を用いた新規電荷移動塩の合成と物性評価

研究代表者名
山梨大学・大学院総合研究部・米山直樹

研究分担者名
山梨大学・工学部応用化学科・安井雄治
東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

## １．はじめに

直線状アニオンを含む BEDT-TTF 系電荷移動(CT)塩においては，その超伝導臨界温度 $T_c$ がアニオン長と共に上昇する傾向を持つことが研究初期の頃，既に指摘されていた．その一方で，現在の最も高い $T_c$ を有するものはトリハライド系で最も短いアニオン長を持つβ'-$(BEDT\text{-}TTF)_2ICl_2$ である．現在では BEDT-TTF 積層構造の制御そのものが超伝導相の発現に必要と考えられているものの，“小さいアニオン”を持つ CT 塩で何が起こるかという観点での物質開発は注目されて来なかった．そこで今回は $ICl_2^-$ アニオンよりも更に小さいトリハライド $BrCl_2^-$ に注目し結晶育成を試みた．$BrCl_2^-$ アニオンの化学的不安定性から反応性が非常に高いことから，本研究では $BrCl_2^-$ アニオンの過剰な反応性を抑制する適切な溶媒条件を探り，新規の CT 塩開発と物性評価を目的とした．

## ２．研究経過

一般的な電気化学的酸化還元法により結晶育成を行った．支持電解質にジクロロブロモ・テトラブチルアンモニウム塩($(C_4H_9)_4N\ BrCl_2$)を，電解溶媒に 1,1,2-trichloroethane と ethanol の混合溶媒（ethanol 0%－50%）を用いた場合，ethanol 30±5%の条件で良質な黒色板状結晶が育成されることを見出した．得られた結晶について組成分析（EDX），X 構造解析，抵抗率，静磁化率を行った．

## ３．研究成果

得られた結晶は $BrCl_2^-$ アニオンを含まない$(BEDT\text{-}TTF)_4Br_{1-x}Cl_x \cdot 6H_2O$ ($x \approx 0.5$)であることを EDX と X 線構造解析から決定した．この塩は過去に報告例のある$(BEDT\text{-}TTF)_4Cl_2 \cdot 6H_2O$（以下 Cl2 塩）の塩素のほぼ半数が臭素置換された結晶である．Cl2 塩は室温で金属的で 160 K 以下で b 軸方向の倍周期が観測されており，ET 分子の電荷分離により金属絶縁体転移すると考えられている[1]．結晶学的に独立な Cl は 1 個であるため，今回育成した結晶は Cl2 塩に対して乱れの効果が強く現れると予想される．図 1 に電気抵抗と磁化率の測定結果を示す．Cl2 塩と異なり，室温で既に半導体的で金属絶縁体転移ははっきりしない．磁化率には約 150 K 以下でわずかな磁化の落ち込みと温度減少に伴う緩やかな減少傾向が見受けられる．20 K 以下の立ち上がりは不純物成分による Curie 成分と思われる．Cl2 塩の磁性に関する過去の報告は無いが，その低温相は非磁性相であると予想され，本物質においても 150 K で Pauli 磁化率が ET の価数分離に伴って抑制されたものと解釈できる．磁化率は抵抗測定と同一の単結晶試料 1 個での実験のため十分な S/N が得られておらず，詳細な議論にはより詳しい研究の必要がある．

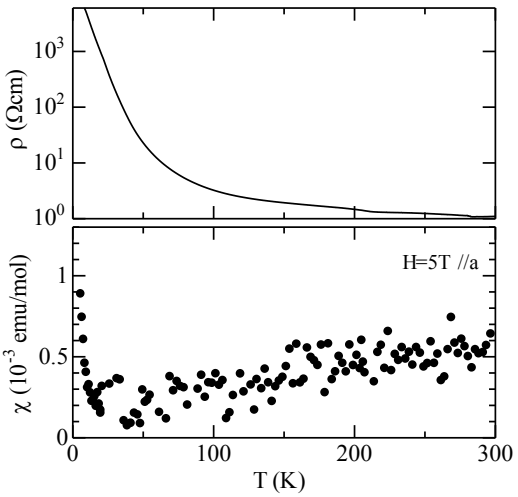



図 1. $(BEDT\text{-}TTF)_4Br_{1-x}Cl_x \cdot 6H_2O$ の電気抵抗(上)と磁化率（下）

## ４．ま と め

$(BEDT\text{-}TTF)_4Br_{1-x}Cl_x \cdot 6H_2O$ ($x \approx 0.5$)の伝導性と磁性に関する実験を行なった．電気抵抗の温度依存性には乱れの寄与が強く現れており，磁化率から低温相が非磁性相であることが明らかになった．

1. P. Guionneau et al., J. Mater. Chem. 8 (1988) 367.

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# μ-SQUID およびトンネル分光によるウラン化合物における強磁性超伝導状態の観測

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、
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・山口　明

## １．はじめに

ウラン強磁性超伝導化合物には磁場中に増強された超伝導相を有するなど共通点も見られるが、強磁性状態の飽和磁化の大きさの顕著な違いなども見られる。特に強磁性転移温度 $T_{Curie}$ が最も高く飽和磁化が大きい $UGe_2$ には FM1 相と FM2 相と呼ばれる飽和磁化の異なる 2 つの強磁性状態があり、かつ、低温でのみ現れるステップ状の磁化曲線が観測されているなど、強磁性状態にも特徴がある。

これまで強磁性と超伝導の相関関係を明らかにするため、NMR・NQR 測定や圧力下電気抵抗測定など行ってきた。UCoGe における Co 核の NMR 測定より、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結果である Co サイトにおける内部磁場が変化しないことを明らかにしてきた。本研究課題において、これらの研究を継続するとともに我々がこれまで開発してきた μ-SQUID やトンネル分光の圧力下測定によるウラン強磁性超伝導化合物における磁性状態･超伝導状態の新たな情報を得ることを目指した。

## ２．研究経過

我々は本研究課題を開始するにあたり、$UGe_2$ の単結晶試料など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、様々な測定手法によって研究を進めている。圧力下トンネル分光測定については、研究経過について報告する。点接合の良好な接触抵抗を評価するため、超伝導物質 Nb, Pb, Ta, Sn 等を用いて評価を行い、これら超伝導物質の超伝導ギャップの温度依存性が評価できるまで進展している。1 GPa 近傍で超伝導を示す $UGe_2$ の試料表面に点接合素子を作成し、数 mK まで冷凍可能な希釈冷凍器を用いて点接合分光測定を試みた。同時に測定している電気抵抗率では超伝導状態になっていることを確認したが、点接合分光スペクトルには超伝導ギャップのスペクトルは現れなかった。現在、点接合素子を作成する表面の条件を変えるなどを行い、超伝導ギャップスペクトルの観測を試みている。

## ３．研究成果

これまで継続して行ってきた単結晶 UCoGe の $^{59}$Co の NMR において、a 軸および b 軸のそれぞれに磁場を印加して超伝導状態と強磁性状態の相関関係を明らかにした。a 軸磁場印加では $T_{Curie}$ およびスピン格子緩和時間 $1/T_1$ に変化は見られないものの、b 軸磁場印加では $T_{Curie}$ の抑制および $1/T_1$ の増大が顕著に観測された。これは強磁性臨界の磁場誘起が b 軸方向に存在していることを支持する直接的な証拠であり、これまで b 軸方向に磁場印加した場合に磁場によって増強された超伝導相が存在することや理論的に提案されていた超伝導状態と強磁性状態の相関関係について、微視的な観測手段である NMR 測定によって直接的に明らかにした。

強磁性に近いウラン化合物 UCoAl において、$UGe_2$、URhGe、UCoGe の圧力下に現れるような強磁性３重臨界点が元素置換によって誘起されることを示した。このことがウラン強磁性化合物の普遍的特性であるかついては今後の更なる検証が必要であるが新しいアプローチによって示されたこの実験結果は非常に意義深い。

## ４．ま と め

ウラン化合物における強磁性と超伝導の相関関係を明らかにするため、新しい測定手法の開発に取り組んでいる。これに加え、純良単結晶試料の育成、NMR 測定等を行い、上記の研究成果を得た。

# 研　究　課　題　名
# 放射光施設での新粒子探索のためのパルス強磁場発生装置の開発

研究代表者名
東京大学・素粒子物理国際研究センター・難波俊雄

研究分担者名
東京大学・素粒子物理国際研究センター・山崎高幸

## １．はじめに

素粒子物理学の標準理論は多くの不完全な点を抱えており、それを超えた物理現象の探索が急務である。標準理論の枠組みを超えた理論の一つにアクシオン模型がある。この模型では、光子と弱い結合を持つ擬スカラー粒子、アクシオンを予言する。1970 年代に予言されたアクシオンの探索は、これまで多く行われてきたが、未だに発見に至っていない。この理由は、「探索に可視光を利用していたため、比較的質量の大きなアクシオンに感度がなかったこと」と「光子とアクシオンの変換に用いた磁場の強度が不足していたこと」の二点に起因している可能性がある。本課題では、光源として高強度の放射光施設(SPring-8、SACLA)を使用し、強力なパルス磁石を使用することで、感度を高めた探索を行う。

## ２．研究経過

本課題の感度を決める鍵はパルス磁石とそれを駆動する電源バンクであるため、その開発に注力した。まず、パルス磁石のコイルは、東大物性研究所の金道教授と共同で製作した。試作と試験を繰り返すことで、励磁可能磁場、冷却効率、エネルギーロスの低減などに成功し、最終的に、20cm の長さのビームに対して垂直に 14T の磁場を励磁可能な磁石を製作した(図 1)。一方、このパルス磁石を駆動するための電源バンクを、金研、野尻教授の指導の下、開発した。試作した電源バンクは、1.6mF、1kV の容量であり、ラック 1 台分のサイズに納めた。放射光施設の速い繰り返しに対応するために、サイリスタスイッチを逆並列に 2 台設置し、放電と逆放電の両方を行うことで、充電にかかる時間を大幅に短縮した。また、異常時に自動停止できるよう、温度や波形の乱れを検出して装置を止める安全装置も組み込んだ。製作は、当初東北大金研において行い、途中から東大に装置を移送して行った。

製作したパルス磁石とプロトタイプ電源バンクを SPring-8 の BL19LXU ビームラインに設置し、2 月 5 日から 9 日にかけて試験的にアクシオン探索実験を行った。電源まだプロトタイプであるため、磁石は 20cm のものを 2 台使用し、3T、1.3Hz の励磁を行った。X 線の測定系も含め、すべて組み合わせて行うことで実験全体としてのバグ出しを行い、問題なくアクシオン探索が行えることが判明した。

現在は、電源バンクを本測定用へアップグレード中である。

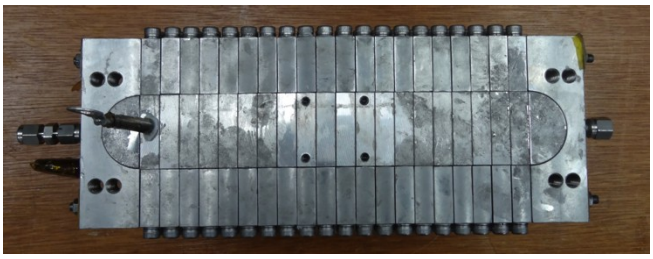


**図 1 製作した 20cm レーストラック型磁石**

## ３．研究成果

新規でパルス磁石(14T、20cm)を設計、製作した。また、それを駆動するための速い繰り返しの電源も設計、製作した。

それらを組み合わせて試験測定を行い、実験のコンセプトに問題が無いことを確認した。

## ４．ま と め

最大 14T まで励磁可能なレーストラック型コイルを開発した。このコイルは、速い繰り返しでも冷却可能なように、薄型のステンレス構造体中に保持してあり、ビームを通せるように中心に直径 3mm、長さ 20cm のパイプが通っている。

コイルを励磁するための電源として 1.6mF、1kV のコンデンサバンクとそのための充電回路、放電回路、安全回路を製作した。逆並列のサイリスタスイッチを 2 台組み込むことで、1.3Hz 駆動を可能にした。

完成したコイルと電源を組み合わせて試験的にアクシオン探索実験を SPring-8 で行った。プロトタイプであるため、感度はまだ不足しているが、放射光施設を用いた探索実験としては国内初であり、電源を当初想定の物にスケールアップすることで、世界最高感度での探索実験が行えることがわかった。

# 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

昨年度、加速器(RBS、ERD)及び X 線光電子分光分析器(XPS)分析後、壁温度と同じ 100℃の T 曝露実験を行ったが、本年度は、水素同位体が拡散しやすい高温での T 曝露実験の結果を報告する。試料は、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長期設置し、一連のプラズマ放電実験後の大気開放時に取り出した SUS316L、W である。T 曝露実験は、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 $\beta$ 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、T 濃度は 5%である。また、予備排気及び曝露時の温度は、400℃及び 350℃である。

## ３．研究成果

第 9 サイクル時に設置した SUS316L 及び W の試料表面には、これまでの試料とは異なり、Fe、O、W、C、Cr を主成分とする再堆積層が形成されていた。この再堆積層の厚みは、C が主成分であった第 3 サイクルより薄いが、Fe が主成分であった第 7 サイクルよりは 6 倍程度厚い。これらの再堆積層は、それぞれの実験期間のプラズマ放電のパラメータや真空容器内機器、真空容器壁等の表面の状況を反映し、組成や厚みが異なっているものと考えられる。T 曝露実験において、400℃排気、350℃曝露後冷却後の IP 測定結果を図 1 に示した。曝露後の SUS316L 及び W では、それぞれ、真空容器壁設置試料では未設置試料の 7.0 倍及び 11.3 倍、さらに分析のためスパッターされた部分では、2.1 倍及び 3.7 倍の T が検出された。これまでの実験と同様に堆積層が形成されることにより T の保持量は大幅に増加することがわかった。また、100℃曝露の場合と比較すると、たとえば、長期設置された W で 86 倍増加する等温度が高くなることにより T 保持量が大幅に増加することがわかった。さらに、BIXS 測定では、表面近傍に保持されている T から放出される $\beta$ 線により発生する Ar からの K$\alpha$線と共に、それぞれ、Fe、Cr や W の特性X線や深部に T が存在することに由来するプロファイルを持つ制動X線が検出され、表面近傍だけではなく、さらに深部に T が拡散し保持されていることがわかった。真空容器壁が金属材の場合においても、水素や真空中の残留ガスである O や C が表面を構成する金属元素や作動ガスの H と共堆積することにより再堆積層が形成され、T の保持量を大きく増大させることが明らかとなった。

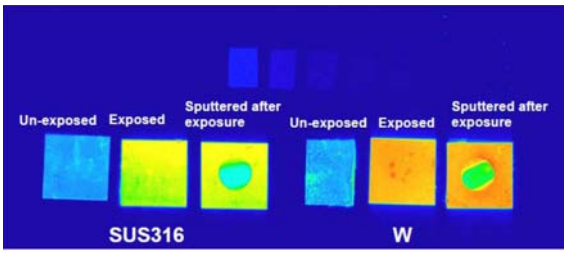



図１　第 9 サイクルに真空容器壁に設置された試料(SUS316L 及びW)の T 曝露(400℃排気、350℃曝露)後の IP 測定結果

## ４．まとめ

長期設置された試料の表面分析及び T 挙動について調べた。再堆積層の形成や高い T 曝露温度により T 保持量が増加した。また、それらを定量的に評価し T インベントリ評価の基礎データを得ることができた。

研　究　課　題　名
# 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

研究代表者名
福井大学附属国際原子力工学研究所・福元謙一

研究分担者名
東北大学金属材料研究所・阿部弘亨

## 1. 緒言・目的

ウランの利用効率の向上および高レベル・長寿命放射性廃棄物量の減容の観点から、高速増殖炉の実用化が求められている。しかしながら、燃料ピンの高燃焼度化が進むと腐食性核分裂生成物(腐食性 FP) により、燃料被覆管が腐食する事が報告されている。この現象は燃料被覆管化学的相互作用(FCCI: Fuel-Clad Chemical Interaction)として知られており、FCCI を抑制・緩和する事が高燃焼度化を進める上で極めて重要であるとされている。これまでにオーステナイト系被覆管 (Fe-Cr-Ni 鋼)や、次世代燃料被覆管であるフェライト系被覆管(Fe-Cr 鋼)、ODS(酸化物分散強化型)鋼被覆管に対して、Cs-Te 腐食機構が研究されてきたが、腐食生成物質を特定し、被覆管材のどのような成分が Cs-Te 腐食の進行に最も起因するのかは断定されていない。そこで本研究は、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、腐食生成物質を特定し、熱力学的考察を用いて、まずはその腐食メカニズムを考察する。

## 2. 実験方法

本実験で用いた合金試料は、PNC-316 鋼(オーステナイト系)、PNC-FMS 鋼(フェライト/マルテンサイト系)、9Cr-ODS 鋼(フェライト/マルテンサイト系)、Fe-Cr-0.14C 鋼、Fe-9Cr-0C 鋼、Fe-12Cr-5Al 鋼であり、表 1 に各試料の組成を示す。 PNC-316 鋼、PNC-FMS 鋼は手持ち試料から、9Cr-ODS 鋼は北海道大学鵜飼教授に提供して頂いた。Fe-Cr-0.14C 鋼、Fe-9Cr-0C 鋼、Fe-12Cr-5Al 鋼は合金の素となる元素を秤量し、アーク溶解法で作製した。作製したアーク溶解合金は塊状であるため、これを低速カッターと放電ワイヤーカッターを用いて試験片形状(φ3.8mm×20mm の円柱、Fe-12Cr-5Al 鋼は幅 4mm×長さ 20mm×厚さ 1mm の板材)に加工した。加工後は機械研磨し超音波洗浄を行った。

腐食試験体の構成は試料、模擬 FP である Cs-Te(Cs:Te = 1mol:1mol)、アルミナ保護管、受け皿のカップの石英管である。アルミナ保護管とカップの石英管は腐食試験前に 800℃×1h のベークを行い、腐食試験体の作成は腐食に対する余分な要因を除外するため、Ar ガス雰囲気のグローブバック内で行った。作製した腐食試験体はバック内にて、高燃焼度燃料内の酸素ポテンシャルを模擬するための $Mo/MoO_2$ ﾊﾞｯﾌｧ材が装荷されたコック付き石英管内に投入した。最後にコック付き石英管をグローブバックから取り出し、石英管内をロータリーポンプで 3 分間真空引きを行い、コックを閉め、減圧アルゴン雰囲気で電気炉にセットした。試験温度は 650℃、試験時間は 100h である。腐食試験後は試料を樹脂に固定し、低速カッターで断面を出した。断面を耐水研磨紙、ダイヤモンドペーストで研磨し、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散形 X 線分光器(EDS)で断面観察、元素分析を行った。また集束イオンビーム加工装置(FIB)にて、腐食部から透過型電子顕微鏡(TEM)のサンプルを取り出し、TEM-EDS による元素分析、電子回折像の取得を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 9Cr-ODS 鋼(Fe-Cr 鋼)の Cs-Te 腐食により生成した腐食生成物質の分析

本年度は ODS 鋼の腐食メカニズムに着目して試験を行った結果を放臆する。Cs-Te 腐食過程を明らかにするために、腐食生成物質の同定を行う必要がある。Cs-Te 腐食生成物質のサンプルとして、現在、次世代燃料被覆管候補材の有力候補である 9Cr-ODS 鋼(Fe-Cr 鋼)の腐食部を分析する事とした。腐食部の一部を FIB 法にて摘出し、TEM 試料を作製した。図 1 に腐食部の BF 像と EDS スペクトル図を示す。図 1 より、SEM-EDS の結果と同様に腐食部は Te と Cr の反応が強くなっているのが分かる。この腐食部の電子回折像を図 2 に示す。図 1 と図 2 より、腐食生成

物質は NiAs タイプの六方晶で、格子定数 $a_0$=0.40nm の $Cr_3Te_4$ であることが分かった。

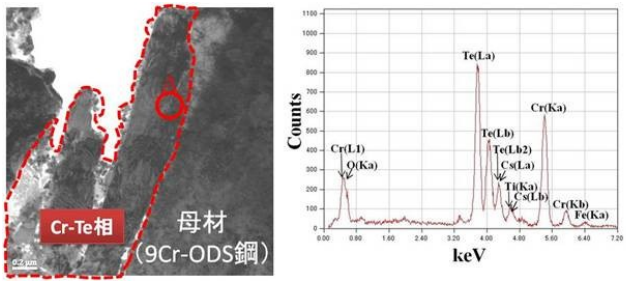



図 1 腐食部の BF 像と A 点での EDS スペクトル図

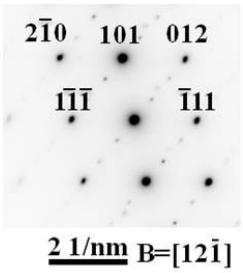



図 2 腐食部の電子回折像

### 3.2 9Cr-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。図 3 に試験片初期状態の断面(左図)と腐食が進行した模式図(右図)を示す。試験片内部の微視組織には、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。

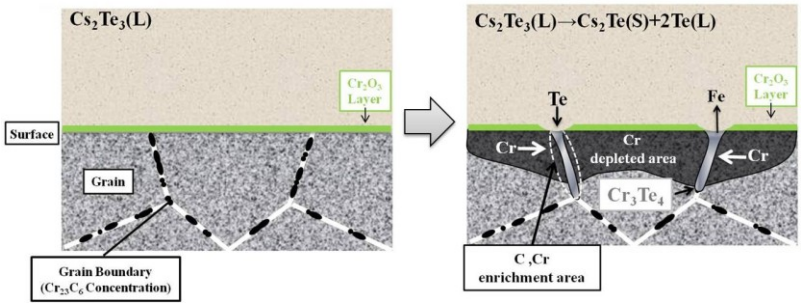



図 3 試験片初期状態の断面(左図)と腐食進行の模式図(右図)

# 研　究　課　題　名
# 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

原子力産業分野に利用される材料は過酷な照射環境下に曝され、格子欠陥の導入に伴いスエリングやアモルファス化が起こり、機械的特性が著しく劣化する。このため、優れた耐照射性を有する材料の開発が、現在も精力的に続けられている。ナノ結晶化は、耐照射性を改善する 1 つの手法として注目され、実際、純金属や複合酸化物において耐照射性の向上が確認されている。一方、優れた耐照射特性と低放射化特性から原子力分野への応用が期待されている炭化ケイ素(SiC)においては、ナノ結晶化を施してもバルク材と照射特性が殆ど変わらないことが報告されている。我々は、面欠陥を多量に導入することにより、室温において 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)。本研究では、本材料の低温での照射挙動を調べることを目的とする。

## 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。この試料にエネルギー2MeV の Si イオンを室温あるいは低温で照射した。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。試料の観察には、大阪大学産業科学研究所の JEOL JEM-3000F および九州工業大学の JEM-4000FX TEM を用い、データーはイメージングプレートに記録した。

## ３．研究成果

イオン照射前のアズデポ試料では、3C-SiC がコラム状に成長し、高密度の積層欠陥および双晶が含まれていることが確認された。図 1 は、(a)室温（照射量：$3\times10^{15}$ $cm^{-2}$）および(b)低温（$5\times10^{15}$ $cm^{-2}$）で Si イオン照射を施した SiC/Si 試料の断面暗視野像である。結像には、SiC の 220 反射を用いているため、Si 部は黒くなっている。明るい領域は結晶性が保たれている領域に相当するが、照射後もコラム状の SiC が保たれ、面欠陥も存在する。一方、基板側の SiC では、全体的にコントラストが弱く、アモルファス化が生じていることが分かる。実際、電子回折図形においてもハローパターンが確認された。

室温および低温照射試料のアモルファス/結晶界面は、基板表面からそれぞれ 0.4□m および 0.3□m 付近に存在する。モンテカルロ法(SRIM2000)により見積もったダメージ分布を写真に重ねているが、横軸は 1 個当たりの原子が変位した回数(displacement of atom: dpa)で、ダメージ量に相当する。実験結果との比較により、室温では 3.5dpa、低温では 0.53dpa でアモルファス化が起こることが示唆される。バルク SiC に室温および低温で Si 照射を施した場合、それぞれ 0.5dpa および 0.2dpa でアモルファス化が生じることが報告されている。我々のナノ構造を導入した SiC では室温で 3 倍、低温で 2 倍程度、耐照射性が改善されていることが明らかとなった。

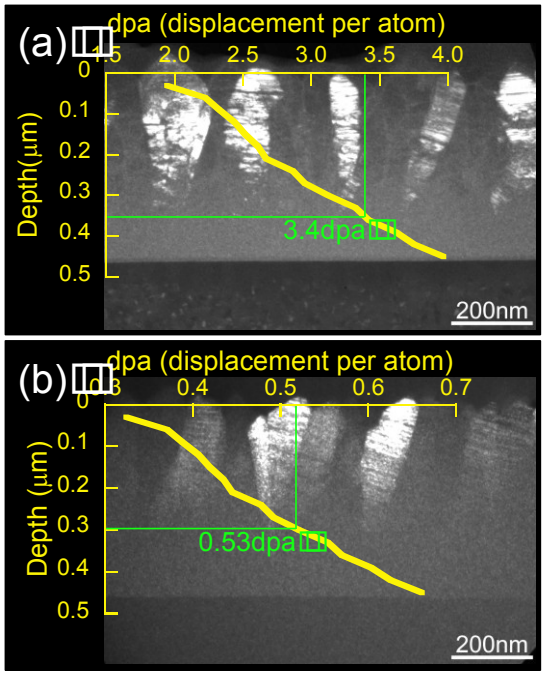



図１．(a)室温および(b)低温イオン照射試料の断面暗視野像。グラフは、モンテカルロ法(SRIM2000)により得られたダメージ分布。計算に際しては、Si および C のはじき出しエネルギーを、それぞれ 35eV および 20eV とした。

## ４．ま と め

面欠陥を多量に含む SiC のアモルファス化に及ぼす照射温度の影響を調べた。その結果、ナノ構造 SiC はバルク SiC に較べ、室温では 3 倍、低温では 2 倍程度耐照射性が向上することが明らかとなった。

# 研　究　課　題　名
# 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・付　海英
核融合科学研究所・ヘリカル研究部・室賀健夫、菱沼良光
東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨、佐藤裕樹、叶野　翔

## 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。その結果、6Cr 合金では室温強度が上昇する一方で延性が 4Cr 合金と同程度あるため、衝撃特性が改善されるという良好な結果を得た。一方で、10Cr 合金では加工性が低下し、試験片作製まで至らなかった。そこで当面は 6Cr 合金を中心に高温強度を評価する。今年度は 6Cr 合金と比較すべき 4Cr 合金の高温クリープ試験を行った。

## ３．研究成果

図 1 は 4Cr 合金のクリープ曲線を示す。試験は 700～800℃、100～200 MPa の条件で行った。最高 800 時間程度までの試験が終了しており、2000 時間以上の試験も継続中である。

図 2 は負荷応力と 800℃におけるクリープ破断時間の関係を示す。比較のため、米国製の 4Cr 合金のデータもプロットしている[1]。本研究で用いた 4Cr 合金と米国材を比較すると、高荷重側（150 MPa 及び 200 MPa）では破断時間が短く、低荷重側（100 MPa）では同様である。本研究の 4Cr 合金の酸素濃度は米国材の半分である。いずれも 800℃における降伏応力は 200 MPa 程度であるので、高荷重側のクリープ変形では転位のすべりの寄与が大きくなり、酸素の固溶硬化で米国材の破断時間が大きくなったと考えられる。一方、低荷重側では空孔拡散による転位の上昇運動が支配的となるために、酸素の影響が小さくなったと考えられる。核融合炉で想定される設計応力は 100 MPa 以下であり、不純物酸素制御による強度低下はこの領域では顕著ではないと期待できる。

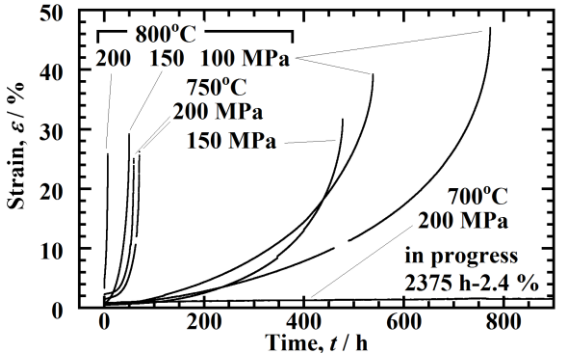



図 1　4Cr 合金のクリープ曲線

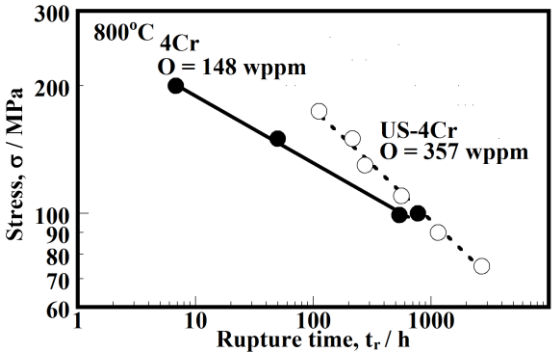



図 2　応力と破断時間の関係[1]

## ４．ま と め

4Cr 合金について比較的短時間で高荷重のクリープ試験を行った。高荷重側では不純物酸素制御の影響はクリープ強度の低下として現れるが、低荷重側では顕著ではないことが示唆された。次年度は 6Cr 合金のクリープ強度を評価し高 Cr 化の影響を明らかにする。

[1] Natesan et al., US-DOE/ER 3013/29 (2000).

研究課題名
# 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

研究代表者名
東北大学大学院・工学研究科・長谷川晃

研究分担者名
東北大学大学院・工学研究科・藪内聖皓、宇佐美博士、黄泰現、福田誠
東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨

## １．はじめに

金属材料中で融点が最も高く、粒子線照射によるスパッタリングへの耐性、水素吸蔵量が小さい等、優れた特性を有することから、核融合炉のプラズマ対向機器用材料としてタングステンが期待されている。核融合炉運転中、プラズマ対向材料は核融合反応により生じた高エネルギー中性子の照射を受けることによって、損傷組織の形成・発達に伴う材料特性の低下、いわゆる照射脆化が起こると予想されている。また、タングステンは、熱中性子捕獲反応、(n, γ）の断面積が比較的大きいため、固体核変換反応によってレニウム（Re）やオスミウム（0s)、ヘリウム（He）等の核変換元素が生成し、脆化をさらに促進することが懸念される。したがって、核融合炉プラズマ対向材料としてのタングステンの、中性子照射環境における健全性評価のためには、中性子照射によるタングステンの変質（劣化）についての十分な理解が必要であり、中性子照射による損傷評価が不可欠である。しかし、現在のところ核融合反応によって生じる高エネルギー中性子を用いた材料の照射影響評価は、十分な強度の中性子源が存在しないため実施することができない。また、原子炉を利用した中性子照射についても、中性子束が核融合環境を模擬できる程十分に高くなく、また照射試料の放射化の観点等からも核融合炉環境で想定される照射量までの照射を行うことが極めて困難である。

上記の理由から、本研究ではイオン加速器を用いた重イオン照射によるタングステンの照射効果の調査を行うこととした。一方で、これまでのステンレス鋼などを対象に行われた照射研究で得られた知見からは、イオン照射では損傷速度が中性子よりもはるかに高いこと等により、損傷挙動が中性子照射の場合と異なることが示唆されている。したがって、重イオン照射によるタングステンの照射効果を調査するにあたっても、重イオン照射と中性子照射でそれぞれ得られた結果を詳細に検討する必要がある。

本研究では、これまで共同利用による JMTR や常陽を利用した中性子照射試験で得られた最大 1.5 dpa までのタングステンの中性子照射データと、重イオン照射のデータを比較することによって、タングステンの照射による材料劣化挙動予測のための基礎的知見を得ることを目的とし、イオン加速器を用いたタングステンの自己イオン照射による微細組織発達挙動を調査した。

## ２．研究経過

昨年度は、核融合炉のブランケット構造材料として現在最も有力視されている低放射化フェライト鋼の照射効果に着目し、中性子照射による核変換ヘリウム生成による低放射化フェライト鋼の微細組織発達挙動を調査した。今年度は、核融合炉内において、低放射化フェライト鋼よりも更に厳しい環境で使用されるタングステンに着目し、その照射効果を調査した。

## ３．研究成果

（株）アライドマテリアル社製の粉末焼結及び熱間圧延により作製した純タングステン板材を供試材として使用した。圧延加工により材料中に導入されたひずみ除去のため、イオン照射前に 900 ℃で 20 min の熱処理を施した。イオン照射実験は、(独）日本原子力研究開発機構　高崎量子応用研究所所有の 3 MV タンデム加速器を用いて実施した。照射には 18 MeV の W6+イオンを用い、照射温度 800℃にて、損傷量 5.0 dpa まで照射を行った。表 1 に照射条件を示す。また、その際の損傷量及び注入イオンの深さ分布を図 1 に示す。照射試験後、照射材から収束イオンビーム加工装置（FIB）を使って薄膜試料を切り出し、さらに電解研磨で FIB による表面損傷を除去した薄膜試験片を作製して透過型電子顕微鏡（TEM）による微細組織観察を行った。

表 1　重イオン照射条件

| 照射温度, ℃ | 損傷量, dpa* | 損傷速度, dpa/s |
|---|---|---|
| 800 | 5.0 | $3.0 \times 10^{-4}$ |

*dpa: displacement per atom

図 2 に 800 ℃において 5.0 dpa まで照射した純タングステンの TEM による微細組織観察結果を示す。図 2(a)、(b)はウィークビーム(g= 110, Sg > 4 の条件)にて転位ループを観察したもので、それぞれ明視野像、暗視野像となっている。また、図 2(c)、(d)はボイドを観察したもので、それぞれオーバーフォーカス像、アンダーフォーカス像となっている。これらの結果から、800 ℃において 5dpa まで照射した場合、純タングステン中には転位ループとボイドが形成することが明らかになった。また、転位ループの数密度は 6.0 x $10^{22}$ $m^{-3}$、平均直径は約 3.6 nm であり、ボイドの数密度は 8.9 x $10^{22}$ $m^{-3}$、平均直径は約 1.6 nm であった。中性子照射した純タングステン中に形成したボイドやサイズの数密度と、本研究で得られた結果を比較すると、常陽において 750 ℃で 1.54 dpa まで中性子照射した純タングステン中では、ボイドが形成し、転位ループはほとんど観察されなかったという報告がある。また、その際のボイドのサイズと数密度は、それぞれ 4.7 nm と 12.0 x $10^{22}$ $m^{-3}$ であった。本研究で得られた結果とは、転位ループの数密度と、ボイドのサイズが大きく異なっており、損傷量の違いに加え、損傷速度や照射粒子の違い等が影響しているものと考えられる。

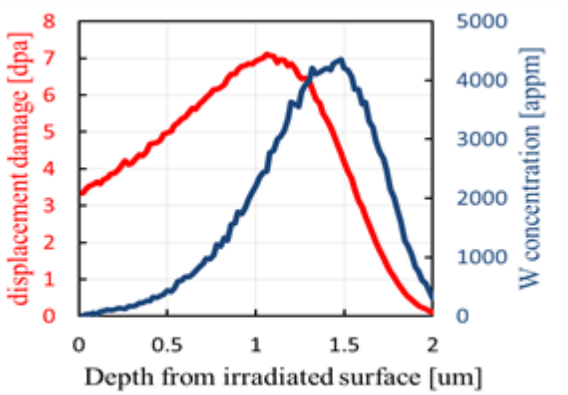



図 1　18 MeV タングステンイオン照射後の損傷量及び注入イオンの深さ分布

## 4．ま と め

純タングステンの照射効果を調査するため、重イオン照射した純タングステンの微細組織観察を行うと共に、中性子照射した場合の純タングステンの微細組織発達挙動との違いについて調査した。800 ℃において 5.0 dpa まで重イオンを照射することによって、純タングステン中には転位ループとボイドが形成することを明らかにした。また、中性子照射及び重イオン照射後の微細組織を比較し、転位ループの数密度とボイドのサイズに明確な違いが生じることを明らかにした。今後、他の照射条件での重イオン照射を実施すると共に、照射材の微細組織観察を進め、重イオン照射によるタングステンの微細組織発達挙動をより詳細に調査する。加えて、中性子照射材との材料組織的相関についても調査を進め、機構論的考察を深める予定である。

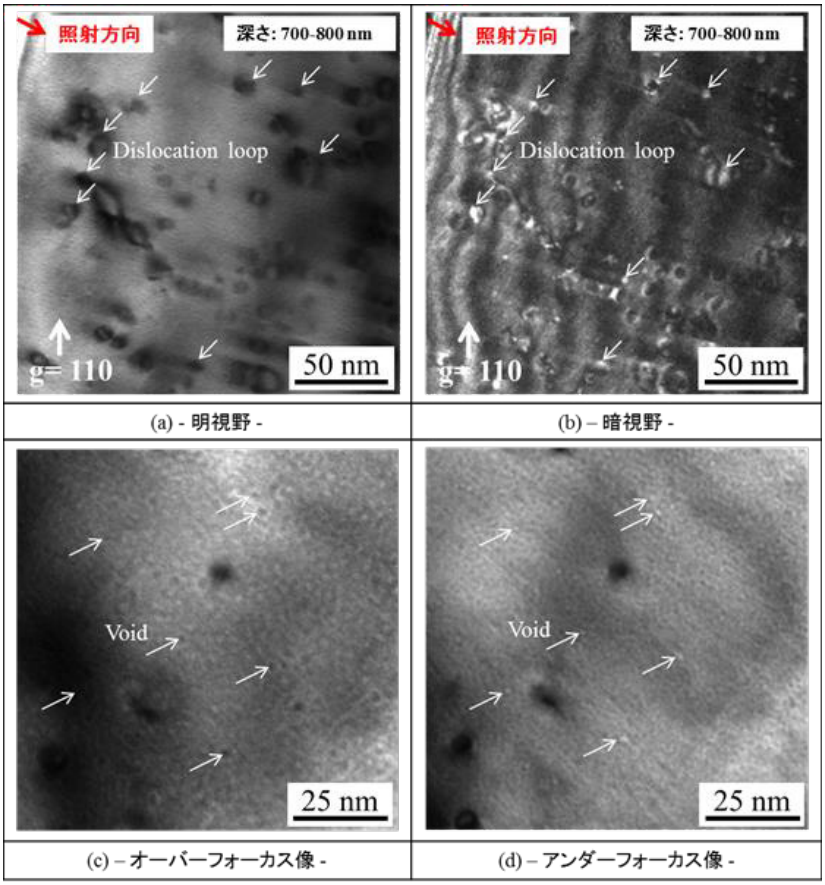



図 2　800 ℃において 5.0 dpa まで照射した純タングステンの微細組織

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# 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

4f 金属イオン（希土類金属イオン）を含む金属錯体において観測される遅い磁気緩和の機構解明と、その成果をフィードバックすることによる物質設計・新規錯体合成を主眼に研究を遂行している。このような分子レベルで磁石として振る舞う錯体を単分子磁石（Single Molecule Magnets, SMMs）と呼ぶが、希土類金属イオンのように軌道角運動量を保持している物質では大きな全角運動量 $J$ が生じるため、SMMs 合成に都合が良い。遅い磁気緩和の原因は異方的な結晶場中において基底 $J$ 状態が多くの Kramers' pair に分裂し、特定の方向に磁化の向きが固定されることによる。希土類イオンのように軌道角運動量が明確に保持されている場合、結晶場の空間的な異方性が磁気異方性と密接に関わることとなり、分子設計の視点から磁気特性の設計が可能となる。従来は主軸に沿った方向での結晶場の異方性（axial 異方性）に着目した磁気異方性に重点を置いていたが、磁化反転の速度論的な考察の必要性から、主軸に垂直な equatorial 異方性にも着目し、分子構造と磁気特性の相関について考察した。また、磁化反転のダイナミクスを外部とのフォノンの授受に着目して定量化し、2 K の低温域から 10 K 以上の高温域にかけてトンネル過程、直接過程、Raman 過程、Orbach 過程の 4 種類の緩和過程が共存するモデルにより理解することに成功した。

## ２．研究経過

SMM 特性の向上を目指し、三回対称性を持つ Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)直線状三核錯体（Ln = Ce, Pr, Nd）を合成した。本錯体は Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)軸に沿って三回対称性を持つ構造をしており、中心の Ln イオンに対し 12 個の配位酸素原子が三角形、六角形、三角形を形成するように配位している。既報の軽希土類系 SMM と磁気特性を比較し、主軸周りの対称性の向上が磁化反転速度の遅延に結びつくことを実験的に明らかにした。

磁化反転のダイナミクスの詳解を目指し、2013 年度に合成した Zn(II)-Dy(III)-Zn(II) SMM について温度、バイアス磁場、交流磁場の周波数の三つをパラメータとする詳細な磁化測定を行った。磁化の反転速度定数の磁場依存性、温度依存性を詳細に吟味し、磁化反転の過程としてトンネル過程、直接過程、Raman 過程、Orbach 過程が共存すること、温度により主要な過程が異なることを見出した。

2013 年度に引き続き、磁気構造を直接観測可能な中性子散乱実験に向けた準備を進めた。Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) (Ln = Ce, Pr) について磁気特性の詳解を行うとともに、こられを重水素化したサンプルをそれぞれ 4 g ずつ合成することに成功した。

## ３．研究成果

上記で得られた成果については、シンガポールで開催された International Conference on Coordination Chemistry において 4 件のポスター発表として公表するとともに、錯体化学会第 64 回討論会、日本化学会第 95 春季年会において 4 件の口頭発表として公表済みである。

1) C. Takehara, S. Hino, T. Poh Ling, T. Kajiwara, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, "Syntheses and magnetic properties of Cerium(III)-SMMs", *41st International Conference on Coordination Chemistry,* 21-25 July 2014, Singapore.
2) T. Poh Ling, C. Takehara, K. Yamashita, T. Kajiwara, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, "Syntheses and SMM Behaviours of Linear Zn(II)-Dy(III)-Zn(II) Trinuclear Complexes", *41st International Conference on Coordination Chemistry,* 21-25 July 2014, Singapore.
3) 和田寿沙美・大岡彩加・竹原千賀・Then Poh Ling・片岡悠美子・梶原孝志・山村朝雄・中野元裕, "Ln(III) azacrown-ether 錯体の合成と単分子磁石特性; 磁気特性と結晶構造の相関", 日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日大船橋キャンパス、　他

## ４．まとめ

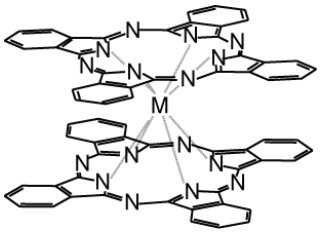
磁気異方性と結晶場の異方性との相関について、より詳細な検討を行った。特に基底副準位間でのトンネル緩和において二つの準位間の混成と結晶場の対称性に相関があること、軸周りの対称性向上が混成を抑制し、緩和速度が遅くなることを見出した。2013 年度から継続して遂行している中性子非弾性散乱の測定に向けたサンプル合成に成功し、2015 年 4 月には J-PARC において本格的な測定を開始する予定である。このように希土類系 SMM について様々な知見が集まりつつあるので、2015 年度はそれらをまとめ、希土類特有の遅い磁化緩和現象を包括的に理解できるよう取りまとめていく予定である。

# 研　究　課　題　名
# f - ブロック原子を有するπ共役錯体材料の開発と磁気・電気物性

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，東北大学・金属材料研究所・李徳新
大阪大学・理学部化学科・小野寺駿

## 1．はじめに




f－ブロック元素の電子状態は，強いスピン軌道相互作用の存在により，電子のスピン角運動量と軌道角運動量を合成した全角運動量に基づいて記述される．近年，f－ブロック原子イオンまわりの配位子場の対称性を適切に制御し，それによって生じるf電子系エネルギー状態の分裂を積極的に利用した物性研究が盛んに行われるようになった．例えば，テルビウムイオン（$Tb^{3+}$）やジスプロシウムイオン（$Dy^{3+}$）を含む単核金属錯体が，4f電子系の大きな全角運動量と一軸性の磁気異方性に由来する遅い磁気緩和を示すことが報告されており，単分子磁石（SMM）としての機能開発が進められている．また，アクチノイド系錯体においても，各種のウラン錯体や，ネプツニウムイオンを有するネプツノセンが高い磁気異方性バリアを有することが報告されており，大きな関心を集めている．

本提案課題では，２層型フタロシアニンπ共役錯体（右図）が与える高対称な配位子場に着目し，金属イオンが提供する局在化したf - 電子系と，配位子のπ電子系が担う非局在化した共役電子系の相互作用という新しい視点からf－ブロックイオンを有する錯体材料の磁気・電気物性の評価を行うことを研究目的とする．

## 2．研究経過

非磁性型のフタロシアニン２層型テルビウム錯体（$Pc_2Tb$）の２電子酸化種単結晶を作成し，インピーダンス特性および電気伝導度特性の温度依存性，周波数依存性を測定するための技術開発を進めた．また，磁気希釈した錯体試料の交流磁化率測定により，低温域における磁気緩和メカニズムに関する詳細な知見を得た．

## 3．研究成果

単結晶作製過程において２種類の結晶様形態が生成することが分かった．一方は電気伝統特性が良好であり，低温域においても絶縁体転移しない半導体的挙動を示すが，他方は絶縁性が高い．SEM 観察により，後者は微結晶の集合体であり，接触抵抗により高い絶縁性が生じていることが明らかとなった．両者の作りわけ（特に前者の優先的な成長）は今後の課題である．

$Pc_2Tb$ 錯体の 12 K での交流磁化率データを図１に示す．この温度領域では，熱的なスピン反転が抑制されるため，直接過程，ラマン過程の２つのプロセスが磁気緩和過程として候補となる．外部磁場強度を変化させた際の緩和時間の変化の理論的解析により，観測された磁場依存性は，直接過程に由来するもので，ラマン過程の寄与は無視できる程度に小さいことを明らかにした．

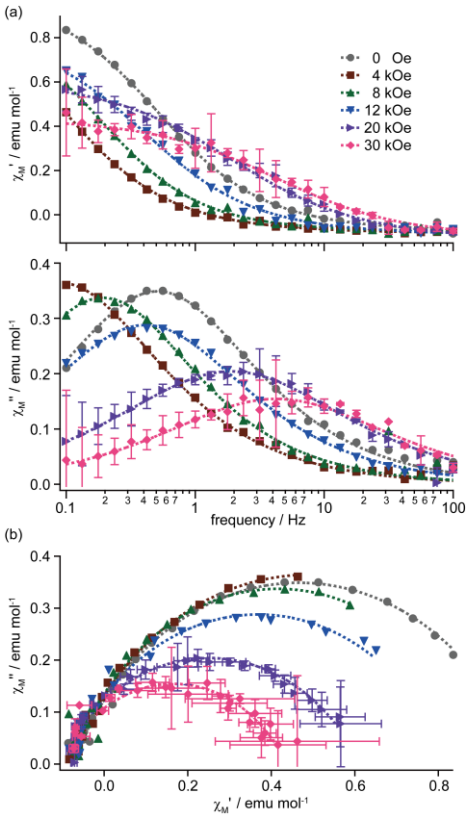



**図1**　磁気希釈 $Pc_2Tb$ 試料の交流磁化率データ．上から実数成分，虚数成分，Cole-Cole プロット．

## 4．ま と め

磁気希釈した試料を用いた動的磁性の詳細な解析から，これまで実験的な裏づけが乏しかった，低温領域における磁気緩和過程メカニズムが明らかとなった．これらの成果を踏まえ，今後は磁性分子を非磁性分子にドープした単結晶の作成と電気伝導特性の評価をすすめる予定である．

【研究部】

# 研 究 課 題 名
# ナノ粒子技術を応用した Theragnostics 対応高効率複数壊変型α線放出薬剤の開発

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

α放射体を ZnS(Ag)に内包したナノ粒子を作ればα線による治療とシンチレーション光による診断（即ち Theragnostics）が可能になる。我々はこれまでに、α放射体 $^{225}$Ac と悪性黒色腫に特異的に集積する DOTA-Re(Arg$^{11}$)CCMSH との標識検討を行ってきたが、これまでの検討では高い放射化学的収率での標識をすることが困難であった。そこでナノ粒子への内包化を課題として選定したが、近年、放射性核種と DOTA ペプチドとの標識の際に、溶液中の微量な金属が標識率に影響を及ぼすことが報告され、これが過去の検討における低い標識率の原因と考えられた。そこで本研究では、ナノ粒子の作成の前段階として、溶液中に存在する微量な金属を完全に除去し純粋な $^{225}$Ac 溶液を作製すること、更にその溶液を用いて $^{225}$Ac と DOTA ペプチドとの標識についていろいろな反応条件を検討することを目的とした。今回の標識の検討にはこれまで使用した DOTA-Re(ARG$^{11}$)CCMSH と同じ DOTA キレート部位を持つ DOTA-c(RGDfK)を用いた。DOTA-c(RGDfK)は腫瘍細胞の血管新生部位に発現するαvβ3 インテグリンに集積するため、腫瘍に対して特異的に集積させることができる DOTA ペプチドである。

## ２．研究経過

$^{225}$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。その際に不純物を除く作業として、陰イオン交換樹脂を用いた鉄と亜鉛の除去を行い、その後、$^{225}$Ac と放射平衡にある親核種の $^{225}$Ra の除去のために抽出クロマト分離を利用した。標識の検討項目として、pH, 反応温度, 反応時間を変化させた。標識では $^{225}$Ac 溶液と 1mg/mL DOTA-c(RGDfK)溶液、蒸留水、0.5M NH4OAc 溶液を加えて全量を 140μL とした。pH は 4.5 から 0.5 刻みで 6.0 まで変化させた。反応温度は、40℃、60℃、80℃を用いた。反応時間は 10 分から最大 24 時間まで検討した。反応後、混合溶液は、化合物を HPLC で分析し、フリーフラクション(ペプチドに標識していないフラクション：2-5 分)およびペプチドフラクション(ペプチドに標識されているフラクション：13-18 分)の溶離液を 1mL ずつ分取し $^{221}$Fr および $^{213}$Bi のγ線ピークにおけるγカウントを計測した。標識核種の確認は、溶離したフラクションのγカウントの経時的計測により行った。

## ３．研究成果

pH の変化では、各 pH における標識率（約 6-7%）に変化はみられなかった。撹拌時間の変化では、撹拌時間を延ばすと標識率が上昇した。これは、撹拌時間を延ばすことで溶液中の $^{225}$Ac イオンと DOTA-c(RGDfK)分子が衝突する回数が増えたからであると考えられる。10~60 分までの結果（10～22%）と 1~24 時間までの結果（5～15%）の標識率が異なるのは、入手元の違う DOTA-c(RGDfK)を使用したことが原因である。実験では、24 時間までしか撹拌を行わなかったが、これより撹拌時間を延ばすとより標識率が上がると予想される。撹拌温度の変化では、撹拌温度を上げると標識率が上昇（4～6%）した。これも、$^{225}$Ac イオンと DOTA-c(RGDfK)が衝突する回数が増えたことが理由だと考えられる。ただし、撹拌温度を上げ過ぎるとペプチドである DOTA-c(RGDfK)の構造が壊れて標識が下がる可能性があるため、撹拌温度は 80℃が最適であると考えられる。今回の結果では、$^{225}$Ac と DOTA-c(RGDfK)の標識には成功したが、標識率が一番高い場合でも 22%と低い値であった。過去の研究で、In や Th と DOTA ペプチドの標識検討が行われたが、その時は 90%以上の標識率が示されている。$Ac^{3+}$はイオン半径が 1.12pm であり、$In^{3+}$(0.8pm)や $Th^{4+}$(0.94pm)と比べてイオン半径が大きい。このことから Ac イオンは DOTA 部位に入りにくいことが考えられる。$^{225}$Ac の標識率の向上には、$^{225}$Ac の化学的性質を考慮した上で更なる検討が必要である。また、標識率が向上した後には、臨床用としての可能性の確認を行うために $^{225}$Ac 標識体を用いてマウスでの体内分布の検討が必要である。

## ４．ま と め

精製をした $^{225}$Ac を用い、更に最適な温度、反応時間等を設定することで、初めて $^{225}$Ac と DOTA 部位を持つペプチドの標識に成功した。今後、より高い標識率を得るために、更なる検討が必要である。

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# 高温超伝導銅酸化物における高エネルギースピン揺らぎの研究

研究代表者名
総合科学研究機構・中性子科学センター・松浦直人

研究分担者名
総合科学研究機構・中性子科学センター・池内和彦
日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・梶本亮一
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究センター・脇本秀一

## １．はじめに

J-PARC の本格的稼働が始まり、幅広い$(Q,\omega)$領域の情報を非常に効率よく測定できる実験が日本でも可能になった。幅広い$(Q,\omega)$領域の情報が必要不可欠な研究の一つに、高温超伝導銅酸化物におけるスピン揺らぎの研究がある。高温超伝導銅酸化物では Cu スピン間の強い磁気的相互作用によりスピン揺らぎシグナルは 400meV の高エネルギーに及ぶ。高温超伝導には磁気的相互作用が重要だと認識されており、ホールドープ型高温超伝導銅酸化物では共通して砂時計の形に類似した特徴的な磁気励起が観測されているが、超伝導機構に対する磁気揺らぎの具体的な役割は未だ明らかになっておらず、磁気励起全体の詳細で定量的な測定が求められている。J-PARC では、核破砕中性子源施設としては世界最大強度の中性子ビームが発生するようになり、高温超伝導体の微弱な磁気揺らぎの全体像の観測に挑戦する絶好の機会を迎えている。本研究課題では、J-PARC に設置された 4 次元空間中性子探査装置（四季分光器）を用いて行った高温超伝導体の磁気励起データについて、既に高温超伝導銅酸化物の磁気励起のモデリングおよびシミュレーションについて蓄積がある東北大学金属材料研究所にて、モデリングの詳細な議論を行い、超伝導組成領域の磁気相関の解明を目指した。

## ２．研究経過

高温超伝導銅酸化物 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ について、母物質（x=0）、不足ドープ組成（x=0.075）について、四季分光器を用いて幅広いエネルギー領域における磁気揺らぎの測定を行った。使用した不足ドープ組成では、電荷励起のスペクトラムの一部にギャップ構造が生じる擬ギャップ現象が 350K 以下で見られるが、磁気励起における擬ギャップの影響を調べる為に、擬ギャップ温度を超える 500K から超伝導状態の 5K までの幅広い温度領域で中性子非弾性散乱実験を行った。得られた実験結果について、金属材料研究所にて構築された減衰ハイゼンベルグスピン波モデルのシミュレーションと比較することにより、擬ギャップ温度、超伝導温度をまたいだ磁気励起パラメータの抽出を試みた。

## ３．研究成果

不足ドープ組成（x=0.075）では、超伝導相において砂時計型の磁気励起を観測し、擬ギャップ温度（~350K）より少し下の 300K において砂時計の下半分が反強磁性ゾーン中心に集まり、擬ギャップ温度以上の 400K、500K では砂時計の上半分も反強磁性ゾーン中心に集まる振る舞いが観測された。磁気揺らぎシグナルを高エネルギーまでエネルギー積分することによって得られる複素磁化率の虚数部分$\chi''(q)$から求めた相関長は 5K から 500K の間でほとんど変化していないことから、上記の変化は相関長の温度変化では説明できない。そこで、減衰ハイゼンベルグスピン波モデルによるシミュレーションと比較することにより、擬ギャップ温度以上の 400K、500K においては、反強磁性ゾーン全体で減衰因子が 70meV 程度、ギャップ温度以下では反強磁性ゾーン中心の減衰因子が 30meV まで低減すると仮定する事で、実験結果を良く再現することが明らかになった。この結果は、電荷励起スペクトラムに生じる変化が、主に反強磁性ゾーン中心付近の磁気励起の減衰係数として現れることを示している。

## ４．ま と め

J-PARC の四季分光器で得られた高精度でかつ幅広いエネルギー・温度領域にわたる磁気励起データを、定量的にモデルシミュレーションと比較することにより、電荷励起における擬ギャップがスピン揺らぎに与える変化を抽出することが出来た。

# 研　究　課　題　名
# 電子ネマチック揺らぎによる光散乱理論

研究代表者名
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」、軌道成分を起源とする「軌道ネマチック」、そしてスピン成分を起源とする「スピンネマチック」がある。電荷ネマチックは銅酸化物超伝導体で、残りの二つ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が急務である。本研究では、電子ネマチックを記述する相関関数がラマン散乱で直接観測出来ることに着目し、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)]。昨年度は、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 $d_{yz}$ と $d_{zx}$ 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[PRB 87, 125120 (2013)]。申請者らの理論研究の後、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)]、$B_{1g}$ の偏光配置に対してセントラルモードが現れるが、$B_{2g}$ 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。

実験的には、軌道だけではなくスピンの自由度に伴う電子ネマチックも存在している可能性が議論されている。光はスピンネマチック揺らぎによっても散乱され、その効果の理論的考察に着手した。スピンネマチック揺らぎによる散乱は、高次のラマン散乱プロセス(Aslamazov-Larkin ダイアグラム)を通じて生じる。本年度は、Aslamazov-Larkin ダイアグラムのバーテックス部分の波数及びエネルギー依存性が小さい場合を想定して、それらを定数として近似した。特に $B_{1g}$ 対称性に注目した。その結果、本年度の計算はスピンネマチック感受率の解析に帰着した。

## ３．研究成果

スピンネマチック揺らぎは反強磁性相近傍で強くなるが、驚くべきことにスピンネマチック揺らぎは、系の詳細には依存しない一般的な性質を持っていることが分かった。有限温度では軌道ネマチック揺らぎの場合と同様にセントラルモードが現れるが、絶対零度近傍ではセントラルモードが消失し、代わりにスピンネマチック揺らぎはソフトモードとして現れる。さらに、たとえ絶対零度であっても、スピンネマチック揺らぎは明確な分散関係を示さず、波数ゼロ、エネルギーゼロを中心にした散漫ピークとして現れることが分かった。これらの結果を踏まえて、鉄系超伝導体におけるスピンネマチック不安定性やその揺らぎの存在可能性を議論した。

# 研 究 課 題 名
# 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

研究代表者名
山口大学・大学院理工学研究科・嶋村 修二

研究分担者名
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、今橋 信行、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，(1) 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；(2) 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；(3) シリカガラスの摩擦ルミネッセンスのメカニズムを解明すること，などをめざしている．

## ２．研究経過

カゴ状構造をもつクラスレート半導体は，カゴに内包されるゲスト原子のラットリングによりガラス並みの低い熱伝導率をもち，ホスト原子の共有結合による高いキャリア伝導を示すため，高性能熱電材料として注目されている．最近，タイプ II 構造をもつ Sn クラスレートで高い熱電性能が報告された．そこで，ホスト原子の一部を置換する III 族元素の配置とバンド構造の関係を計算し，バンド構造最適化による熱電性能増強の可能性について検討を行った．

AFM は原子スケールの表面像を得る観測装置として広く使用されているが，原子像が得られる原理・しくみに関する原子レベルからの理解は十分ではない．とくに，非接触型の AFM のカンチレバーの振動が減衰する原因は未だ明らかでない．この振動が減衰するしくみを調べるために，マクロスケールなカンチレバーの振動とミクロな原子間相互作用を結合したマルチスケール・シミュレーションを行った．

摩擦ルミネッセンスは古くから知られているが，そのメカニズムは十分に解明されていない．そこで，シリカガラスの摩擦ルミネッセンスの熱放射説と欠陥説について理論的な考察を行った．

## ３．研究成果

高い熱電性能が得られた Sn クラスレート半導体 $K_8Ba_{16}Ga_{40}Sn_{96}$ を(KBGS)の Ga 配置とバンド構造の関係を計算した．熱電性能を特徴づける伝導帯端のバンド構造は，バンド端が L 点にあり，３つのバレイで構成される．また，L 点のエネルギーから約 0.2eV 上に，Γ 点を極小にもつ第４バレイが存在している．この L 点および Γ 点での波動関数分布の計算から，これらのバンドは主にホスト原子の軌道で構成されているため，ラットリングの影響を受けにくいことがわかった．また，ゲスト構造の変化により Γ 点のエネルギーは下がるため，バンド構造の制御によって熱電性能を高めることができる可能性がある．

AFM のマルチスケール・シミュレーションでは，原子振動の時間間隔から MHz（マイクロ秒）に及ぶ広い時間スケールのシミュレーションを行った．この時間スケールは AFM 観測での振動数（数百 kHz）に匹敵し，AFM 計算モデルのカンチレバー振動は定量的に AFM 観測と同等の減衰を示した．時間スケール（振動数）の違いによる振動減衰のしくみを詳しく調べた．その結果，MHz スケールの振動の減衰は，原子振動や GHz 付近の時間スケールでの減衰のしくみと異なることがわかった．

シリカガラスの摩擦ルミネッセンスでは，一つの極大と二つの極大をもつ異なる発光スペクトルが報告されている．破壊面近傍に生成される２種類の欠陥を仮定し，破壊方法の違いによる破壊面近傍の原子配置の乱れを考慮すると，異なる発光スペクトルは欠陥説によって説明できることがわかった．

## ４．ま と め

熱電材料の研究では，Sn クラスレート半導体 KBGS の Ga 配置とバンド構造の関係が明らかにされた．今後，Ga 配置を通してバンド構造を制御することにより熱電性能を高める可能性について，更に詳細に検討する予定である．

AFM のシミュレーションでは，AFM 観測に近い MHz スケールのカンチレバー振動の系の計算を行った．今後はこの計算結果に基づき，カンチレバー振動減衰の原因を原子レベルから詳細に明らかにしていく．

摩擦ルミネッセンスの研究では，今後，破壊による欠陥生成のメカニズム，欠陥の電子状態について検討する予定である．

# 研　究　課　題　名
# 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、山ノ井 航平、
瀬戸 慧大、ムイ ヴィエト・ロン

## 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

短波長で使用が可能となりうるガラス材料として、フッ化物ガラスに注目し、APLF（20Al(PO3)3-80LiF）の応用を進めてきた。希土類をドープした APLF においては真空紫外発光が観測され、ガラスでも真空紫外材料として可能性があることが示された。

これまで、フッ化物ガラスにおけるバンド計算モデル構築のため、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てきた。ある程度手法が確立できた段階でガラスにおいても計算を行うことを想定している。ガラスの構造を計測し、計測された範囲の構造を大きな１ユニットセルとして計算できればガラスのバンド計算も可能になると推測される。

## ３．研究成果

ガラス材料 APLF:Pr に関し、放射光（あいち SR）を使用し、XAFS 計測及び XRD 計測を行った。構造特定にはさらなる計測が必要と思われるが、APLF ガラスのような複雑なガラスにおいても結晶と同様の構造解析手法が一部適用可能であることが示され、今後 APLF の計算のためのユニットセル構築へ向けた計測を継続する。

一方、フッ化物材料のバンド計算も引き続き実施し、バンドギャップやバンド構造（DOS）計算も Ab initio calculation で計算することができた。今後はこの手法をユニットセルを大きくしてガラスのバンド計算ができるか検討することが望まれる。

## ４．ま と め

実験、計算の両面で APLF ガラスの構造解明へ向けて大きな前進があった。今後はこれらの手法をリンクさせ、APLF ガラスの真空紫外域での設計を実施することが期待できる。今回の放射光による構造解析においては、ガラス作成時の条件によるガラス化の成功・失敗があったことに対して構造がどのように影響するかも含まれるため、計算ができるようになれば、バンド計算による使用波長域設計だけでなく、育成条件の計算予測も将来的には可能になるかもしれない。

# 研　究　課　題　名
# 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、BHATTACHARRYA Swastibrata
横浜国立大学・大学院工学府、ダッソーシステムズ・バイオビア（株）　桑原 理一
横浜国立大学・大学院工学府、日本学術振興会（DC2）　野田 祐輔
物質・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、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。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。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。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 26 年度は、密度汎関数理論を超えて、多体摂動論の Green 関数法に基づく自己無撞着 GW 近似の TOMBO へのインプリメントを完成させるとともに、von der Linden-Horsch のプラズモン・ポール近似の範囲内で、Luttinger-Ward 汎関数Φ[G]を簡便に評価する方法を発見し、それをインプリメントした。そして、そのプログラムを用いて 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）の検証を行うこととした。一般に自己エネルギーはエネルギー依存性を持つことから、非エルミートであり、取り扱いが難しい。そこで、この問題を取り扱うべく、我々は自己エネルギーをエネルギーについて線形化する全く新しい計算手法（linearized GW method）を開発し、インプリメントするとともに、プログラムを MPI 並列、openMP 並列、分散メモリ化に対応させた。そして、このプログラムを用いて幾つかの計算を行った。さらに、$2^{nd}$ exchange などのバーテックス補正を取り入れた自己無撞着 GWΓ法のインプリメントを完了した。これらについては、横浜国大の社会人ドクターコースに 9 月まで在籍した桑原が中心に研究を行ったもので、彼の博士論文としてまとめられた。また、ドクターコースの留学生、張明が中心となり、one-shot GW 近似に基づいて、$TiO_2$ や ZnO のバンド計算を行い、ルチル型の $TiO_2$ については Nb 原子を不純物として導入した系の電子状態を計算した。これらの結果は、論文投稿中である。さらに、芯電子 XANES スペクトルを一切のパラメタを使用せずに計算するために、TOMBO の one-shot GW+Bethe-Salpeter 方程式のプログラムを改良し、Ne や Ar 原子の内殻（K 殻）吸収スペクトル計算を行い、実験データとの比較を行った。

## ３．研究成果

密度汎関数理論を超えて、多体摂動論の Green 関数法に基づく one-shot GW 近似に基づいて、$TiO_2$ や ZnO の TOMBO によるバンド計算を行い、ルチル型の $TiO_2$ については Nb 原子を不純物として導入した系の電子状態を計算した。図 1 は、$Ti_{0.75}Nb_{0.25}O_2$ の準粒子スペクトルである。価電子帯のトップをエネルギー0 に設定してあるが、この準位は図 2 の部分電荷密度分布を見れば分かるように、Nb 不純物準位である。また、Conduction Band Minimum (CBM)にも O と Nb の軌道混成が確認される（Phys. Rev. B 掲載予定）。

また、自己無撞着 GW 近似の TOMBO へのインプリメントを完成させるとともに、、von der Linden-Horsch のプラズモン・ポール近似の範囲内で、Luttinger-Ward 汎関数Φ[G]の簡便な評価法を提案し、全エネルギー計算を可能とし、様々な結合長の $Na_2$ などに対する自己無道着 GW 全エネルギー計算を行い、最適結合長の場合に virial 定理を 0.04%の誤差で満たすことを確認した（J. Chem. Phys.）。また、$He_2$ の

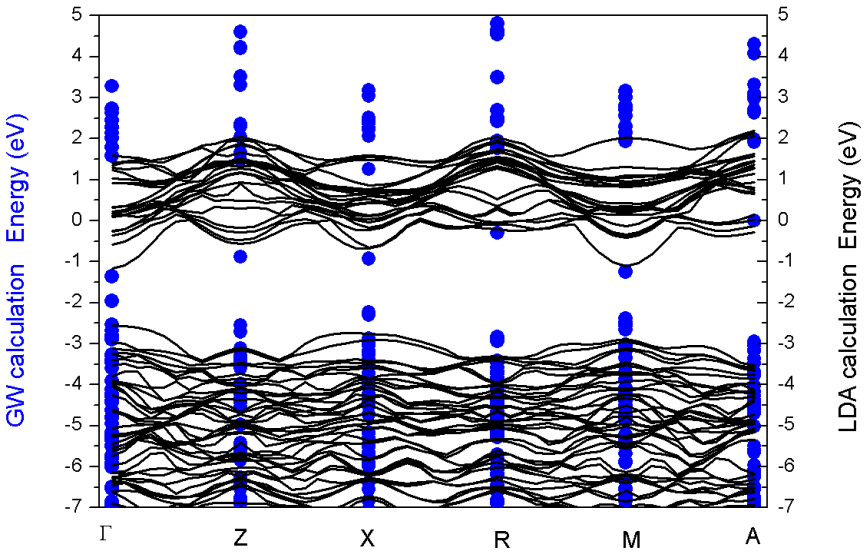
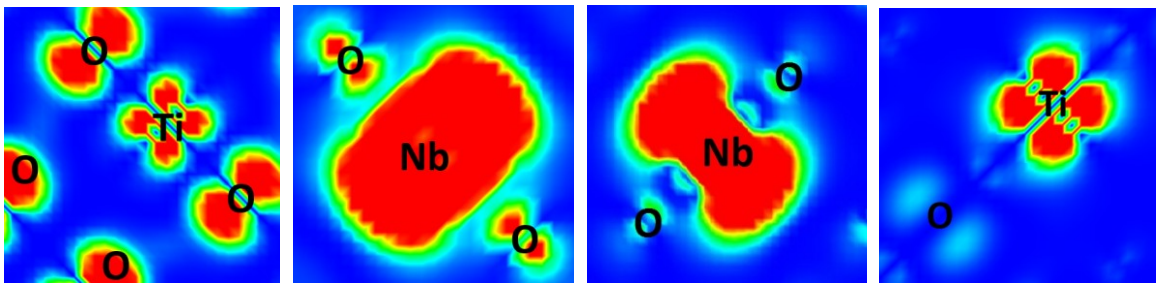



図 1. $Ti_{0.75}Nb_{0.25}O_2$ のバンド構造（青点：GW 準粒子スペクトル、黒線：LDA 固有値）。縦軸のエネルギー原点は価電子帯トップ。この価電子レベルは Nb 不純物準位に相当する。




(a) (b) (c) (d)

図 2. $Ti_{0.75}Nb_{0.25}O_2$ の部分電荷密度分布。 (a) は VBM–1（Γ 点），(b) は VBM（A 点）， (c) は CBM（X 点），(d) は CBM+1（X 点）．(b), (c) は不純物 Nb 原子に振幅を持っている。

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。さらに、この計算手法用いて、$B_2$, $Al_2$, $Si_2$ の最安定スピン配置を求めることに成功した（Mod. Phys. Journal B）。一般に自己エネルギーはエネルギー依存性を持つことから、非エルミートであり、取り扱いが難しい。この問題を取り扱うべく、我々は自己エネルギーをエネルギーについて線形化する近似を提案した（Phys. Rev. A.）。この方法によれば、自動的に狭義（$\omega=q=0$ 極限）の Ward 恒等式が満たされる。さらに、バーテックス補正を取り入れた GWΓ 法のプログラムをほぼ完成させることができた。これにより、TOMBO により、これまで誰も行って来たことのない GWΓ 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、2 月 26 日（木）に日本テクノセンターで企業向けのセミナー「計算材料科学（第一原理計算手法）の基礎と新材料開発への応用　～1 人 1 台 PC 実習付～」（新宿第一生命ビル 10 階）を開催した。

## 4．ま と め

全電子混合基底法プログラム TOMBO を用いて世界でも計算例の少ない不純物ドープされた遷移金属酸化物の GW 計算を行うことが可能となった。さらに、GWΓ 法への発展にも着手しており、他に類を見ない非常に高精度な第一原理計算が可能となりつつある。平成 27 年度には TOMBO の LDA 部分の一般公開を行う予定である

【研究部】

研究課題名
全電子混合基底法プログラム TOMBO による金属クラスター上での
分子の解離シミュレーション

研究代表者名
物質・材料研究機構・佐原亮二

研究分担者名
東北大・池庄司民夫、名古屋大･尾上順、滋賀県立大･奥 健夫、滋賀県立大･鈴木 厚志
早稲田大･小笠原 義仁、山梨大･小林 潔、山梨大･堀 裕和、東京工業大･増田 秀樹、山梨大･根城 均

TOMBO(TOhoku Mixed-Basis Orbitals *ab-initio* program)は、「全電子混合基底法」に基づいた第一原理計算プログラムであり、理論の構築からコード化までを一貫して川添良幸･東北大学名誉教授、大野かおる･横浜国立大学教授を中心とする TOMBO 開発グループで行っている[1-3]。全電子混合基底法とは、原子に局在した原子軌道関数(AO)と空間的に一様に広がる平面波(PW)で一電子波動関数を記述し、内殻電子から価電子までの全電子状態を記述することが可能である。混合基底であるため、比較的少ない平面波で電子状態を記述することができる効率的な計算手法である。

本年度は、昨年度に引き続き、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)により水素分子の解離に対するニッケルクラスターの効果を調べた。その際、担持金属としてニッケルクラスターを導入し、その直上に水素分子を配置する系を導入した。これは、地球環境およびエネルギー供給に関する問題解決の手段として、水素は理想的な二次エネルギー源として注目されており[4]、実用化可能な貯蔵性能(6wt.%以上(DOE 目標値))達成を目的として、スピルオーバーを利用した水素貯蔵量向上法が注目されていることによる。ここでスピルオーバーとは、水素貯蔵材料に水素解離能を持つ金属種を担持することで、水素分子を原子状水素に解離し、材料中へ拡散させる方法のことである。本研究ではスピルオーバーの初期段階である、担持金属上での水素分子の解離過程のダイナミックスを解析している。

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を利用させて頂きました。ここに記して感謝いたします。

References:
[1] K. Ohno, K. Esfarjani and Y. Kawazoe, Computational Materials Science From *ab initio* to Monte Carlo Methods, Springer Series in Solid-State Sciences 129 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999), pp. 42-46.
[2] M. S. Bahramy, M.H.F. Sluiter, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B73, (2007) 045111.
[3] S. Ono, Y. Noguchi, R. Sahara, Y. Kawazoe, and K. Ohno, Computer Physics Comm., 189 (2015) 20.
[4] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, Science, 300 (2003) 1127-1129.

投稿論文:
[1] 佐原亮二、小野頌太、大野かおる：全電子混合基底法プログラム TOMBO を活用した材料科学、まてりあ 53 (2014) 400-404.

[2] 佐原亮二、水関博志、M. H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸：全電子混合基底法プログラムを用いた水素貯蔵材料の設計、水素利用技術集成 Vol. 4 高効率貯蔵技術 -水素社会構築を目指して-（NTS 出版）pp. 143-148(2014).

# 第　４　部

# 研究部　若手萌芽研究

# 研　究　課　題　名
# 電子ビーム積層造形法により製造されたチタン材を出発材とした塑性加工・熱処理プロセス法による組織制御プロセス設計

研究代表者名
香川大学・工学部・松本洋明

研究分担者名
香川大学・工学部・田中譲(学生)、内藤大樹(学生)
東北大学・金属材料研究所・山中謙太、小泉雄一郎、千葉晶彦

## １．はじめに

電子ビーム積層造形（EBM）法とは、CAD データに基づいて電子ビームを走査し、金属粉末を選択的に溶融･凝固させた層を繰り返し積層させて三次元構造体を製作する加工法であり、新しいニアネットシェイプ加工技術として有望視されている。純 Ti は比強度、耐食性に優れた金属であり、建材や民生用品に多く用いられている。しかし、ほとんどの純 Ti 製品は塑性加工に供せられ、特に薄板では圧延加工により形成する集合組織に起因した強い機械的異方性が成形性を悪くする要因となっている。そこで本研究では EBM 法により直接製造した純 Ti 板材の組織形態・集合組織および機械的特性を評価し、既存の冷間圧延により作成した薄板と比較することで EBM 法の新しい組織制御・加工プロセスとしての可能性について検討した。

## ２．研究経過

ASTM Gr. 1 に準拠した純 Ti 原料粉末を用いて EBM 法により純 Ti 板材(高さ 30mm、幅 4mm、長さ 40mm)を高さと長さで構成される面が造形方向に対して 90°となるように作成した。組織・構成相は SEM-EBSD、XRD を用いて調査し、機械的特性は引張試験により評価した。冷間圧延の圧下率は 0~50%とし、熱処理はβ変態点以下の温度で保持時間を種々変化させて行った。

## ３．研究成果

EBSD による組織観察の結果、as-build 材は従来の冷間圧延材(TD−split 配向を有す)と比較してランダムな結晶配向を呈している。また、平均粒径は約 40μm の組織形態を示す。(Fig. 1)。as−build 材の強度特性は従来の冷間圧延・熱処理材に比べ、高強度特性(引張強度：450MPa)を示し、更に 30%以上の良好な引張延性を維持している。As−build 材の冷間圧延過程では、圧延率 30%まではランダム配向を維持するが、50%以降では明らかな T−split の集合組織を呈すようになる。これは変形初期では as−build ままの高いランダム配向度の影響と活発な双晶形成の活動で、ランダム配向を維持するが、圧延率の増加に伴い、結晶粒が微細化され、双晶の活動頻度が下がり、逆に転位すべりがより活動するため、結晶回転の影響が強くなり、強い T−split 配向を呈すようになる。この結果は工業的にも興味深い点を指摘しており、つまりはランダム配向を出発組織とした純チタンの加工では、そのランダム配向を維持するには加工度を相当ひずみで約 0.41 までに制限する必要があることを示唆している。

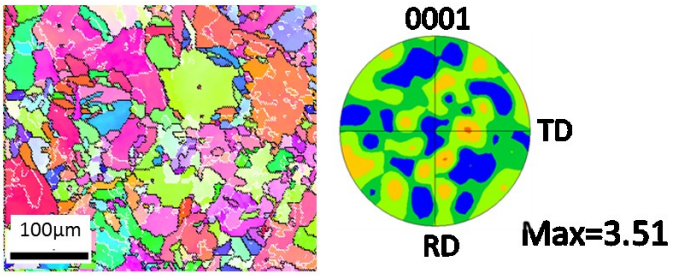



Fig.1 純Ti as-build材のEBSDによる結晶方位マップと(0001)極点図

## ４．ま と め

本研究では EBM 法により直接製造した純 Ti 板材の組織形態・集合組織および機械的特性を評価し、また冷間圧延を施した組織・集合組織の評価を行った。as-build ままで、平均径 40μm の等軸組織を示し、ランダムな結晶配向を呈していた。この as-build 材は従来材(塑性加工・熱処理材)と比較しても優れた強度・延性特性を示し、EBM はネットシェイプ加工を実現するだけでなく、組織制御手法としても有効なプロセスであることが分かる。更に、この as-build 材の圧延加工にて、ランダム配向から相当ひずみで約 0.41(圧延率 30%)以上の加工から強い T−split 結晶配向を呈す事が明らかとなり、活動する変形機構(転位すべり、双晶)の兼ね合いが影響しているが、今後はこの変形機構をより詳細に評価する必要がある。

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# 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

## 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、中性子に感度の高いシンチレータ結晶 $LiCaAlF_6$ (LiCAF)を開発している。本課題ではこの LiCAF を実際の検出器として応用し、北極圏上空 30-40km での大気中性子フラックスの計測に成功した。

世界中において、従来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。

## ２．研究経過

本研究では、以下の 2 つの目的を達成した。(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) 開発した検出器を気球実験に搭載して、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すること。

(1)のため、5mm 厚の LiCAF の上下を 5cm 厚の BGO２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)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。2013 年 7 月にも、同型の検出器を PoGOLite 気球実験に搭載し、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。今年度は PoGOLino の観測結果を、以下のように論文にまとめた。また BGO に代わるガンマ線に感度の高い新規シンチレータを模索する中で、放射線計測の技術を利用した CsI(Tl)と MPPC 検出器を利用した安価で携帯可能なガンマ線スペクトロメーターを開発し、吉川研究室の協力のもと福島県内での放射線環境を計測した。

## ３．研究成果（Kole et al. 2015 NIMA, 770, 68-75）

図１は、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で検出した、地上とスウェーデン上空 30km での中性子とガンマ線・宇宙線のエネルギースペクトルである。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おり、高速中性子が存在すると熱化され LiCAF と核捕獲反応を起こしピークとなって検出される。一方、もう１台はシールドがなく、もともと周囲に存在している熱中性子が検出される。

この結果から、地上ではほとんど熱中性子も高速中性子も存在しない（青色の LiCAF で検出されたイベントがほとんどない）が、上空では高速中性子が存在し、それらが検出されている（ポリエチレンで囲まれた検出器にピークがある）。また赤色の BGO のスペクトルに着目すると、地上ではカリウム 40 による環境ガンマ線が存在するが、上空では電子陽電子対消滅による 511keV と、荷電粒子が大きなエネルギーを落とすことにより波高値が飽和したイベントが大量に検出されている。

このエネルギースペクトルを 5 分積分で解析し、検出した中性子イベント数を高度に対してプロットしたのが図 2 である。上空 15km ほどにある Pfotzer 最大でイベントレートが最大になる振る舞いが捉えられている。この２台の検出器の振る舞いをシミュレーションで再現することで、北極圏上空での中性子のエネルギースペクトルとフラックスを観測データに基づいて世界で初めて推定することに成功した。

## ４．まとめ

本研究を通じて LiCAF＋BGO フォスウィッチ検出器を製作し、PoGOLino および PoGOLite 気球実験に搭載して、実際に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明らかにした。この検出器は固体シンチレータを利用しており反応確率も高いため、真空、低温、重量が限られた環境下での利用が見込まれる。

【研究部】

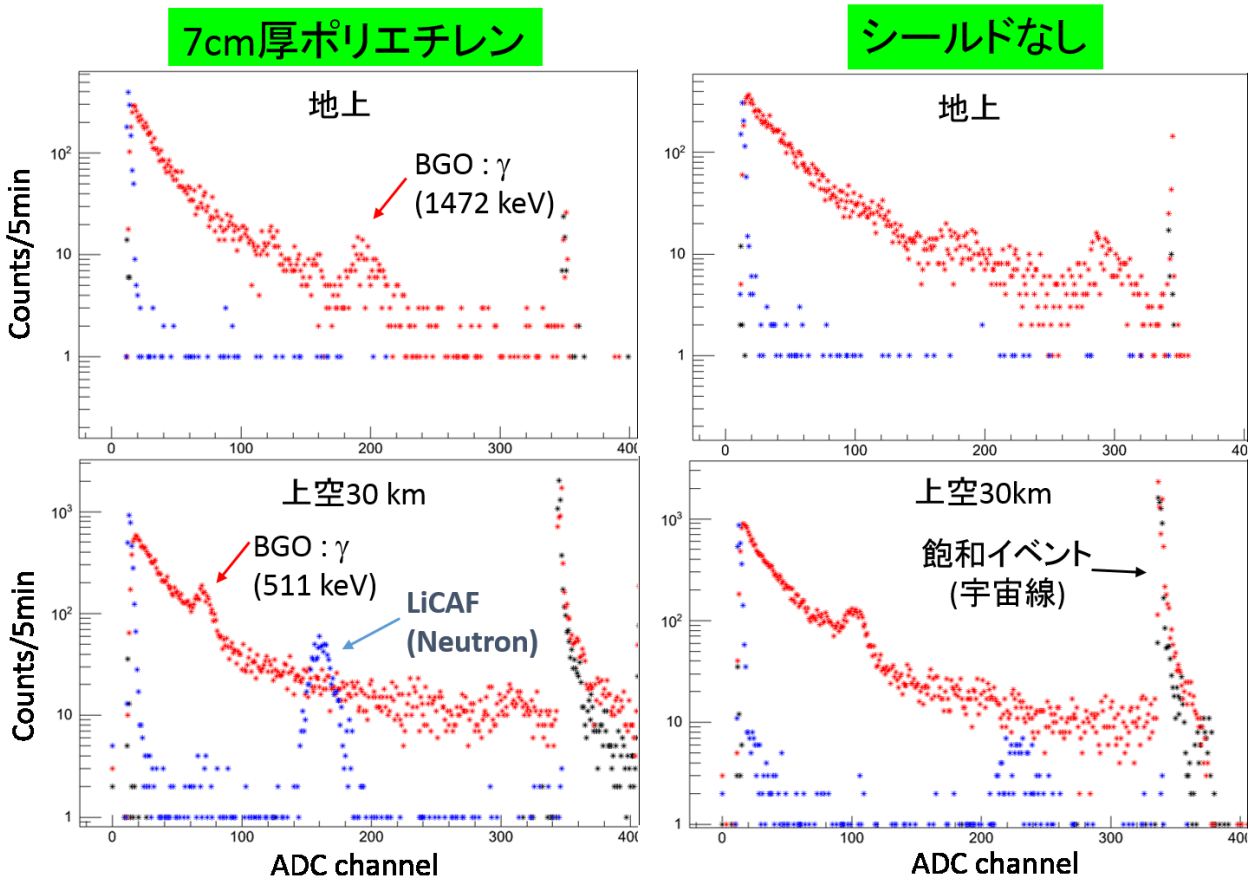



図 1：PoGOLino 気球実験で検出したエネルギースペクトル。青：LiCAF で検出されたイベントで、おもに中性子に感度を持つ。赤：BGO イベントで、ガンマ線と宇宙線に感度を持つ。左側：7cm 厚のポリエチレンに覆われており、高速中性子が熱化されて検出される。左側：ポリエチレンシールドがなく、もともと存在していた熱中性子が検出される。上下は、地上での測定と、上空 30km のフライト中の測定である。

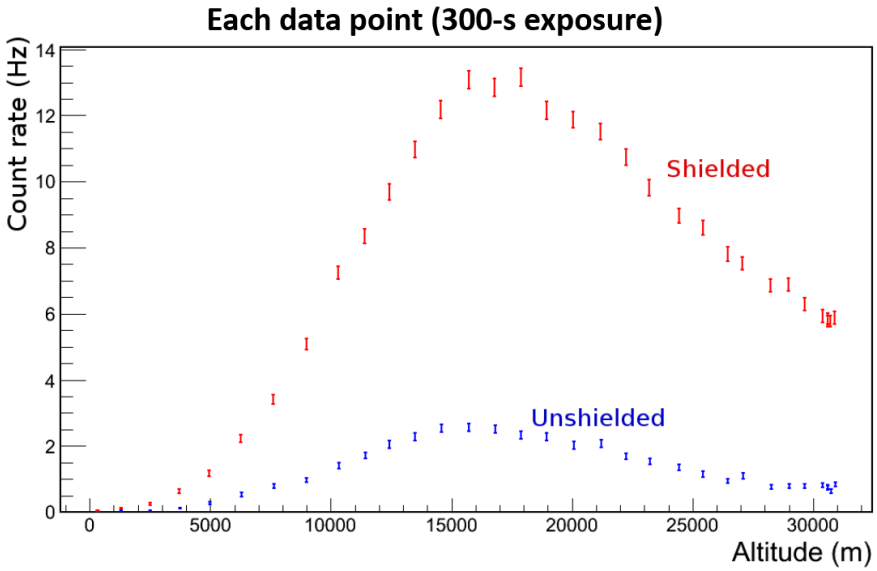



図 2：PoGOLino 気球実験により、ポリエチレンシールドあり（赤）なし（青）の 2 台の検出器で観測された LiCAF 中性子イベントのカウントレート。地上から上空 30km までを、1 点は 5 分間の積分時間でプロットしている。

# 研　究　課　題　名

## 自発的に生成するチタン酸ストロンチウム超格子薄膜の構造解析

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・創造科学技術大学院・新井貴司

１．はじめに

近年のエネルギー需要の観点から、高い熱電性能指数 $Z$ を有する熱電材料開発は喫緊の課題である。近年、誘電体 SrTiO3 / 半導体 Nb-SrTiO3 の積層構造から構成される人工超格子構造に起因する高い熱電特性の発現が Ohta らにより報告された。この人工超格子は量子サイズ効果による状態密度の増大のために巨大なゼーベック係数を示し、従来の重金属をベースとした熱電材料に匹敵する熱電特性を発現する。しかもこの人工超格子熱電材料は熱的に安定であるうえ、クラーク数の高い元素から構成されるため資源が豊富に存在し、またこれらの構成元素も無毒である等、重金属熱電材料の抱えていた様々な問題を解決することができると期待される。一方で、人工超格子構造の形成には一層ごとの構造形成が必要であるため多段階のプロセスを要する等の問題があり、デバイス化は困難である。

近年我々の研究グループでは、ダイナミックオーロラ PLD 法(磁場印加 PLD 法)を用いて、(001) SrTiO3 単結晶基板上の La をドープした半導性 SrTiO3 薄膜において、自発的に超格子構造が形成される現象を見出した。本手法による超格子は従来の人工超格子と異なり、成膜過程において自然発生的に超格子構造が生成するため、高機能熱電材料の実用的な作製手法としての発展が期待される。しかしながら、現在の合成条件ではこの薄膜の熱電特性は実用レベルより低く（673K における無次元性能指数 $ZT$=0.002。実用レベルは $ZT$>1)、原因解明のためには原子レベルでの膜構造の理解が必要不可欠である。本研究では、これらの膜構造について原子分解能電子顕微鏡観察による構造観察を行い、ドーパント原子ならびにマトリックス原子の分布、イオンの微小変位等について詳細な調査を行うことを目的とする。

２．研究経過

SrTiO3 の A サイトに Ca をドープした、A サイトリッチな(Ca,Sr)TiO3 薄膜(CST 薄膜)をダイナミックオーロラ PLD 法により製膜したところ、XRD パターンに超格子構造特有のサテライトピークが現れた。この試料について、試料断面の薄片化ならびに透過型電子顕微鏡による断面構造観察（JEM-ARM200F Cold-FEG, 200kV）ならびに元素マッピング(日本電子社製 SDD 型 EDS ドライ SD100GV)を共同研究により行った。

HAADF-STEM 観察により、薄膜は面外方向に周期を持つ超格子構造であることが分かった。HAADF 像は一般に Z（原子番号）コントラストを反映することから、超格子は組成変調を伴うものであり、また回折コントラストを強く反映する LAADF-STEM 像にも超格子周期に依存したコントラストが観察されていることから、超格子構造は組成変調によって起こる弾性場を内在していることが示唆された。一方、HAADF および LAADF 像を詳細に比較すると、コントラストの周期に半周期のずれがあることが分かった（このことは幾何学的位相解析から算出した面外方向の歪マップからも確認され、各層の面外方向の格子定数は基板に対してそれぞれ 3-4%, 7-9%伸張し、大きな正方晶性を持っていた)。特性 X 線を重畳した EDS カラムマッピング像から、LAADF 像の明るいコントラストの層では Sr が、暗いコントラストの層では Ca とともに Ti の強度が強い傾向が観察された。よってカラムマップ像の A サイトの組成変化は主に Sr の濃度変調を表しており、これが HAADF 像の微弱な Z コントラストの原因であると説明できる。以上の結果から、この超格子構造は Sr と Ti の長周期的な組成変調が構造変調を伴って形成されたものであると結論できる。

３．研究成果

「(Ca, Sr)tiO3 超格子における濃度変調と構造変調」、木口賢紀ほか、 第 40 回日本セラミックス協会学術写真賞　優秀賞(2015)

４．ま と め

共同研究による支援により、自発的に生成する超格子構造内部における陽イオン分布が明らかとなった。今後は誘電体／半導体積層型の SrTiO3 / Nb-SrTiO3 および La-SrTiO3 等の系における陽イオン分布（B サイト置換型）についても同様の解析を行い、ドープされたイオンの分布と超格子構造、熱電性能指数 $Z$ をとの関係を明らかにしていきたい。

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# 極性酸化物上に製膜した磁性遷移金属超薄膜の特性と電界効果に関する研究

研究代表者名
東京大学・工学系研究科・千葉大地

## １．はじめに

本研究では、極性酸化物上に製膜した数原子層の強磁性薄膜に注目する。下地酸化物の分極方向に依存した磁性の違いを観測し、その起源を多角的な実験により理解することを目的とする。代表者は、強磁性薄膜のキュリー温度や磁気異方性がゲート電界により制御できることを示してきた[*Nature* **408**, 944 (2000), *Science* **301**, 943 (2003), *Nature* **455**, 515 (2008), *Nature Mater.* **10**, 853 (2011).]。極性酸化物上の金属超薄膜では、ビルトインされたバックゲートが加わっている状況を作り出すことが可能である(図 1)。金属側界面での電子濃度変化の方向は、下地酸化物表面の極性によって決まる。これにより、同じ物質上に製膜しているにも関わらず、下地の極性により磁性(キュリー温度や磁気異方性)が全く異なる可能性がある。例えば磁気異方性(磁化容易軸方向)は、磁気記録応用にとって最も重要な物性の一つであるが、本研究によって、新たな発想に基づいた物質デザインの指針を世の中に広めることができるかもしれない。また、このもともと内部電界を有する強磁性金属薄膜は、近年注目を集めている強磁性体中でのラシュバ効果を知る上でも、優れた舞台となるはずである。

本研究では、ZnO 極性基板上に製膜した 3d 遷移金属強磁性体を用い、目的達成のための実験を行った。これまで、半導体と金属や、金属と絶縁体など、異種物質間のハイブリッド構造とその界面構造を活かした研究は数多く行われてきた。しかし、素性が良く知れた高品質な極性酸化物上の原子レベルで平坦な表面上に数原子層の金属を積層し、下地極性に応じた物性の変化を見るという研究は、これが初めての試みであろう。ZnO の紫外発光[*Nature Mater.* **4**, 42 (2005)]や量子ホール効果[*Science* **315**, 1388 (2007)]などで世界をリードする成果をあげてきた金属材料研究所の塚﨑敦教授の受け入れのもと、本研究課題を遂行した。

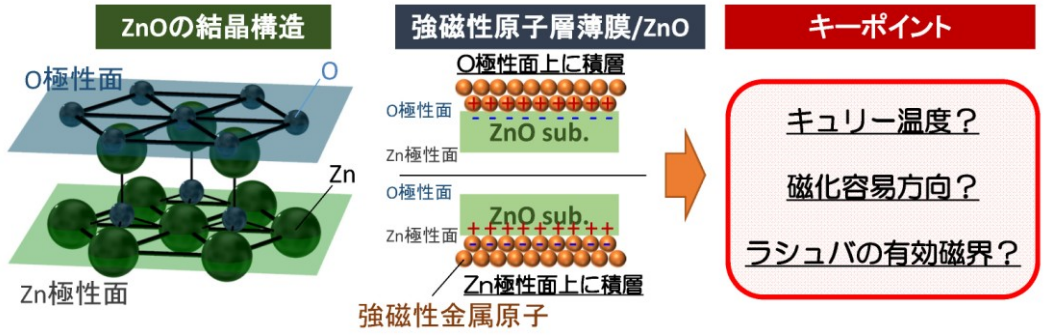



**図 1**: 研究内容の概要。ZnO の O 極性面と Zn 極性面上に製膜した強磁性原子層金属薄膜では、下地の極性に応じて磁気特性が変化するだろうか？そしてそれは予想通りのメカニズム(ビルトインされたバックゲート)によるものであろうか？

## ２．研究経過

どの研究でもそうであると思うが、研究開始当初に期待した結果は、いずれも直ちに 100%達成できるものとは期待していなかった。異なる極性面上に超薄膜を製膜すると、磁性に僅かな差が検出されるかもしれないが、場合によってはそれが有意かどうかを判断するとことからスタートしなければならないかもしれないと慎重な立場であった。ところが、一番最初に行った実験(Co 超薄膜を ZnO の Zn 面と O 面上に製膜して磁化測定をするというもの)から、いきなり磁気特性に明瞭な違いが観測された(３．参照)。これは何かの間違いではと思い、Co の膜厚を変えたものでいくつか実験を繰り返したが、何度やっても再現性が得られ、これは間違いないという結論に至った。塚﨑研には計画通り 7 回訪問し、X 線回折による薄膜の膜質や結晶構造の同定、原子間力顕微鏡による表面平坦さの測定などを行った。また、高品質な ZnO 基板や下地層の提供をしていただいた。議論も何度も行い、最短で研究が進むように配慮してきた。

得られた結果の起源としては、当初の予測である、ビルトインされたバックゲートの効果によるものか、もしくは界面での構造の違いによるものか、ここをしっかり見極めなくてはならない。後者については、透過型電子顕微鏡の専門家に評価を依頼して現在研究を継続しているところである。H27 年度も大変ありがたいことに本共同研究に採択していただいたが、継続して原理の解明を進め、大きく掲げた３つの謎解き(図１の「キーポイント」参照)を完成させたいと考えている。

３．研究成果

まず初めに、ZnO 基板の O 極性面上と Zn 極性面上(ひとつは基板の表面、もうひとつは同じ ZnO ウェハーから切り出した別な基板の裏面)に、直接 Co の超薄膜(0.5 nm 程度)をスパッタ製膜し、Pt (2 nm 程度)でキャップしたものを評価した。X 線構造解析により、Pt キャップ層は fcc(111)配向していることを確認した。Co は薄すぎるために X 線では結晶構造が同定できなかったが、Pt の結晶性は比較したその他の酸化物基板や半導体基板に比べ良好であることが分かった。試料表面は、基板のステップアンドテラス構造がそのまま残っているほど極めて平坦であることが原子間力顕微鏡により確かめられた。

磁化特性を評価すると、驚くべきことに、O 極性面上の試料は垂直方向に、Zn 極性面上の試料は面内方向に磁化容易軸があることが分かった(図 2)。

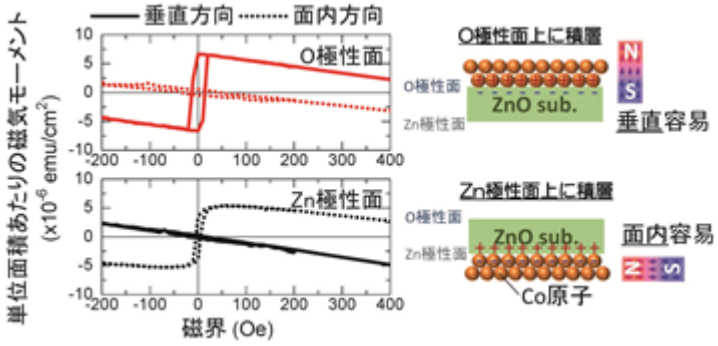



**図 2**: 0.5 nm 程度の Co 超薄膜を ZnO 基板の O 極性面上と Zn 極性面上に製膜し、Pt でキャップした試料の磁化特性を示している(反磁性補正はしていない)。磁化容易方向が下地の極性に応じて、垂直・面内と明確に入れ替わっていることが分かる。

さらに、キュリー温度を評価したところ、Co の膜厚(0.4-0.6 nm)に依らず、Zn 面上に製膜した試料の方が常に約 60 K ほど高いことが分かった。ビルトインバックゲート効果が存在するとすれば、Zn 面上に製膜した Co には電子が蓄積されていると予想される。電子濃度が上がるとキュリー温度も上がるという傾向は、電界効果型素子に電圧を加えた場合[*Nature Mater.* **10**, 853 (2011)]と同様であった。

しかしながら、磁化容易方向の変化については、他の電界効果の実験と比較すると、本結果はその変化量が 1-2 桁程度大きく、界面での Co への歪み(つまり Co の原子間隔)、もしくは結晶性が Zn 面と O 面で異なる可能性も否定出来ない。すなわち、Co と ZnO の界面の構造の同定は極めて重要であり、現在透過型顕微鏡を用いた観測に取り組んでいるところである。

上記の成果は下記の国内学会で報告した。H27 年度も本共同研究を継続させていただき、実りある成果として世の中に発信していきたいと考えている。

[国内学会]

1. D. Chiba, N. Shibata, A. Tsukazaki, “Magnetic properties of Co ultra-thin film deposited directly on polar ZnO substrates”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 平塚市, 2015 年 3 月 12 日

４．ま と め

当初期待したことがそのまま結果として得られ、実験を行った自らが驚いている。メカニズムはさておき、基板の表と裏に同じ材料を同じように積んだのに、それらの磁気特性が全く異なるということは大変興味深いことである。特に磁性体の磁気異方性を制御することは磁気記録分野にとっては大変重要な課題であり、これまでにない視点からの制御手法を明らかにしたと自負している。

ZnO の絶縁基板上に Co を積み、極性を持たない絶縁体でキャップすることができれば、近年当該分野で話題となっているスピンホール効果などの影響を受けない純粋なラシュバ効果を観測する舞台も提供することができる。この効果は磁気異方性にも影響すると理論的に予測されており、メカニズムを明らかにする上でも今後攻めていくべき内容である。一方、磁性のみならず、それ以外の様々な物性にもどのような違いが出るかという新たなテーマも考えられる。1 年間の共同研究で行った内容としてはこれ以上になく実りあるものとなったのではないかと考えている。

[謝辞]

東北大学金属材料研究所の共同利用・共同研究制度に深く感謝するとともに、受け入れ研究室の塚﨑敦教授に心から御礼を申し上げたい。また本研究の一部(透過型電子顕微鏡観察)は、東京大学総合研究機構の柴田直哉准教授の協力を受けて行われた。

# 研　究　課　題　名
# 抗菌性付与を目的としたAg添加リン酸カルシウムコーティング膜の創製とその評価

研究代表者名
東北大学・工学研究科・上田　恭介

## １．はじめに

チタン(Ti)および Ti 合金は優れた耐食性・生体適合性、オッセオインテグレーションを有するため、人工関節や歯科用インプラント等の硬組織代替デバイスに使用されている。硬組織代替デバイスは骨との迅速で強固な密着が求められるが、リン酸カルシウムコーティングは骨適合性向上に有効な手段の一つである。当グループではこれまで、RF マグネトロンスパッタリング法に着目しチタン基板上へのリン酸カルシウム薄膜の作製および評価を行ってきた。本法により作製した非晶質リン酸カルシウムは、擬似体液浸漬 1 日で完全に溶解するという高い生体吸収性を有することを明らかにしてきた。

一方、これらのデバイスは、埋入手術時に表面に付着した細菌による感染症が問題になっている。そのため、デバイス表面への抗菌性の付与が検討されている。抗菌性を示す元素としては Ag, Zn, Cu が知られているが、その中でも Ag は微量でも高い抗菌性を示す。

RF マグネトロンスパッタリング法は、ターゲット組成を制御することでコーティング膜組成を制御できる。そこで、非晶質リン酸カルシウムの生体内における溶解性に着目し、Ag の担体とすることを検討した。本研究では、チタンインプラント表面への抗菌性付与として、RF マグネトロンスパッタリング法による Ag 添加非晶質リン酸カルシウムコーティング膜の作製およびその評価を目的とした。

## ２．実験方法

β型リン酸三カルシウム(β-TCP、Ca/P = 1.5)に対して Ag が 15 mass%となるように秤量、混合した粉末をホットプレス法により Ar 雰囲気中 19 MPa で 1273 K、7.2 ks 焼結しターゲット(ϕ 50.8 mm×2.6 mm)を作製した。比較として、β-TCP 単相のターゲットも作製した。この 2 種類のターゲットをそれぞれ 15AgTCP、0AgTCP と称することにする。基板には鏡面研磨 CP Ti (10×10×1 mm)を用い、RF マグネトロンスパッタリング法によりリン酸カルシウム薄膜を作製した。Ar フローによりチャンバー内圧力は 0.5 Pa に固定し、RF 出力(P)を 50、100 および 150 W と変化させた。コーティング膜の成膜速度は、膜厚を触針式表面形状測定器により測定し、算出した。作製したコーティング膜の生成相は薄膜 XRD により、組成は ICP-AES により分析した。

## ３．実験結果

いずれの成膜条件においても、非晶質リン酸カルシウムコーティング膜を作製することができた。Fig. 1 に各ターゲットを用いて成膜した際の成膜速度と RF 出力の関係を示す。いずれのターゲットを使用した際も、RF 出力の増加に伴い成膜速度は増加した。ターゲットへの Ag 添加の有無によらず、成膜速度はいずれの RF 出力においてもほぼ同じであった。

Fig. 2 にコーティング膜の Ca、P および Ag 分率と RF 出力の関係をそれぞれ示す。なお、図中の点線はターゲットの Ag 分率である。いずれの RF 出力においても、コーティング膜の Ag 分率はターゲットの Ag 分率よりも低かったものの、Ag 含有非晶質リン酸カルシウムコーティング膜を作製することができた。RF 出力の増加に伴い、コーティング膜中の Ag 分率は減少する傾向がみられた。

今後は、Ag 含有 ACP コーティング膜の抗菌性に及ぼす成膜条件について検討する予定である。

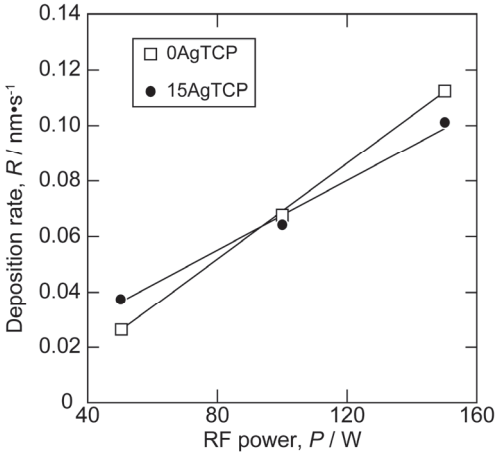



Fig. 1 Effect of RF power on deposition rate of coating films.

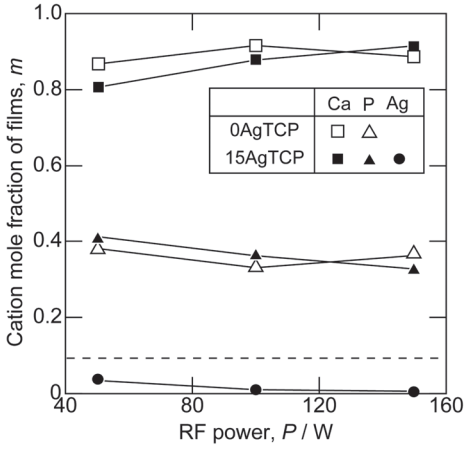



Fig. 2 Effect of RF power on cation fraction of cating films.

【研究部】

# 研　究　課　題　名
# TNTZ 合金におけるα相およびω相の臨界核生成と成長に及ぼす酸素の役割の解明

研究代表者名
長岡技術科学大学・機械創造工学専攻・本間　智之

研究分担者名
長岡技術科学大学・機械創造工学専攻・又吉　勇介
東北大学・金属材料研究所・新家　光雄、仲井　正昭

## 1.　はじめに

ω相は古くから Ti 合金中で認められ、非熱的ω相や熱的ω相が溶体化処理後の焼入れ直後、または時効処理により生じることが知られている。近年、Ti-V-Cu 合金の焼入れ直後および低温・短時間の時効後に見られるω相は、無拡散変態により生じることが明らかとなった[1]。更に、Ti-V 合金では O の影響でω相の析出が遅れ体積率も減少し、ω相の生成に O が何らかの影響を及ぼす可能性も示唆されている[2]。

一方、DV-Xα法により、弾性率の低いβ型 Ti 合金が報告されている[3]。また、生体に対して毒性の少ない元素を選び、生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr（mass%, TNTZ）合金が開発された[4]。TNTZ 合金は、溶体化処理時の弾性率が骨の弾性率に近いことが特徴で、優れた生体材料として開発が進められている。本合金に熱間鍛造もしくは熱間圧延を加え、βトランザス以上の温度で熱処理を行い時効処理を施すと、βTi の母相にラス状のαTi 相と微細なω相が生成し、両相が弾性率を上昇させ、その効果は特にω相で顕著であることが明らかとなった。O 量を振った TNTZ 合金では、O の添加によりω相の形成が抑制され、β相を安定化し、結果的に延性向上に寄与する[5]。このように生体材料の弾性率を最適化するためには O の役割を理解する必要がある。しかし、O は Ti 中で侵入型元素として振舞い、時効初期過程のωやα相に及ぼす影響は必ずしも明らかでない。そこで、分析電子顕微鏡（ATEM）により、O 量を変化させた TNTZ 合金における時効初期過程に及ぼす O の影響を明らかにすることを目的とした。

## ２．研究経過

O 添加量を 0.1 および 0.4 mass%とした TNTZ 合金をレビキャスト法により溶解し、その後スウェージング加工した。ワイヤー放電加工機を用いて切断後、石英管に試料を入れ Ar 封入し、O 添加量に応じて 1063～1073K で 1h の溶体化処理を施し、氷水中に焼入れした。焼入れ後間もなく試料を石英管に入れ Ar 封入し、673K で 24h の時効処理を施し、氷水中に焼入れた。時効時間を振ってビッカース硬さ試験を行い、673K における時効硬化曲線を作成した。透過型電子顕微鏡（TEM）観察用試料は、液体窒素により冷却しながら精密イオンポリッシングシステムにより作製した。

## ３．研究成果

図 1 に 673K における時効硬化曲線を示す。AQ 材の硬さ試験結果において、O 添加量が増加すると硬さが著しく増加し、ビッカース硬さの測定値が 0.1 および 0.4 合金でそれぞれ 150 および 290 となった。測定した時効時間全範囲に渡り 0.4 合金の硬さが 0.1 合金の硬さを上回り、その差は AQ 材で見られた硬さの差である 100 程度となることがわかる。硬さ試験の結果はこれまで報告されている硬さ測定結果[6,7]とほぼ矛盾がないことが確認できたため、TEM を用いて AQ 材および 24h（=86.4ks）時効材のナノ組織解析を行った。TEM による明視野（BF）像および同視野における制限視野電子回折（SAED）図形の観察結果を図 2 に示す。AQ 材では両合金とも BF 像に析出物に相当するコントラストは見られず、対応する SAED 図形からも母相のβ相の回折図形が主として見られる。このように、図 1 において 0.4 合金が 0.1 合金よりも硬い理由の一つとして、O添加量の増加に伴う固溶強化に起因し、0.4合金で硬さが著しく増加することが予想される。

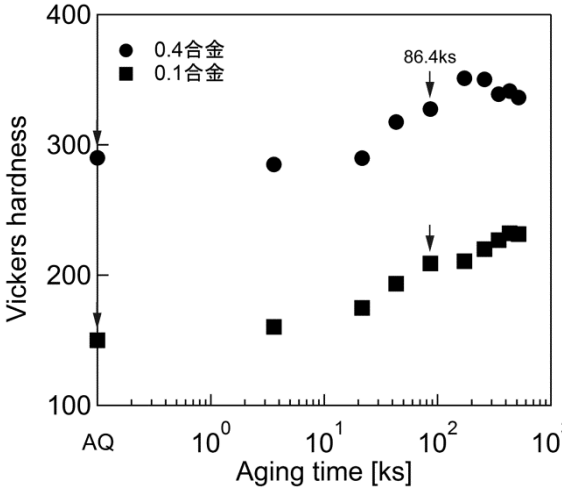


図 1　673K における時効硬化曲線.

ピーク時効前の亜時効条件の代表として 24h 時効した TEM 観察も行った。これまでの報告通り、ラス状のα相が微細析出し、0.4 合金においてその幅と長さがともに微細化する傾向が認められた。対応する SAED 図形の解析結果から BF 像に見られるα相に加え、ω相の同時生成も確認できた。ω相については O 添加量に関わらず生成

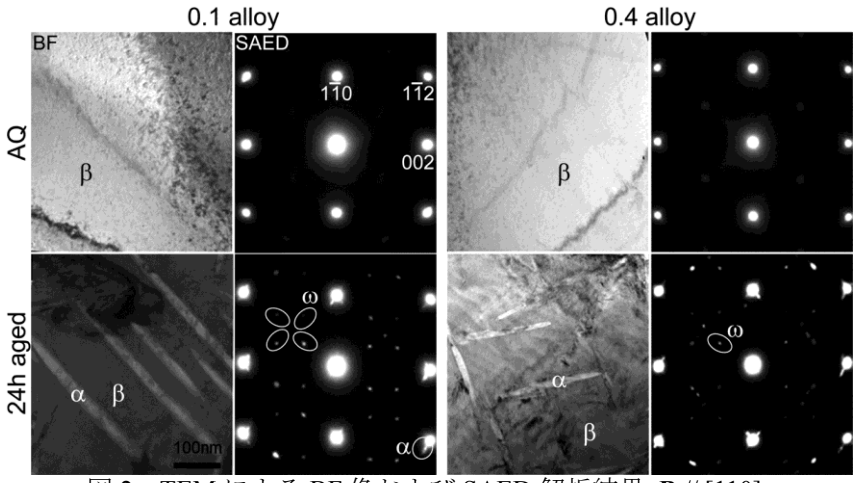


図 2　TEM による BF 像および SAED 解析結果. **B** // [110].

することがわかる。

図 3 に 24h 時効材のエネルギー分散型 X 線分光（EDX）による元素マップを示す。EDX による点分析の結果と合わせて解析すると、添加元素の内、Nb、Ta はβ母相側に優先的に分配することがわかった。O は 0.1 合金ではβ相に、0.4 合金ではα相側に分配する傾向が認められ、O 添加量の増加により、α相を安定化させる傾向が認められた。また、一般的に Zr は中性元素として知られるが、TNTZ 合金では Zr はβ/α界面に濃化し、α相の微細化に寄与することもわかった。

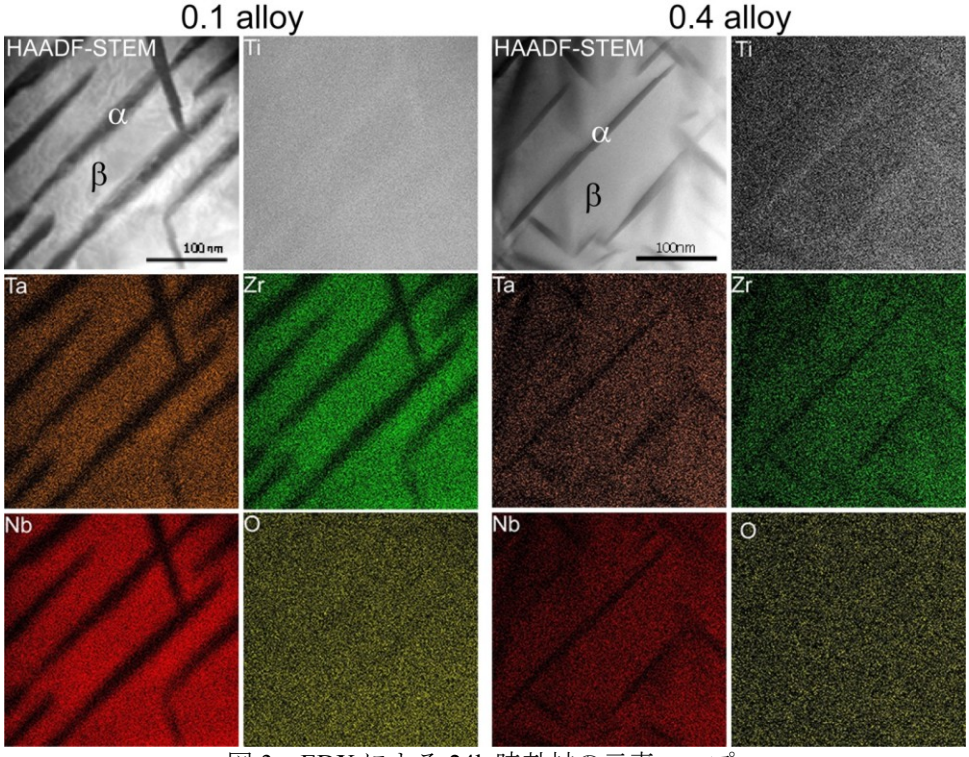


図 3　EDX による 24h 時効材の元素マップ.

４．ま と め

O 添加量が異なる 2 種類の TNTZ 合金を用いて時効初期の微細組織に及ぼす O 添加の効果を ATEM を用いて解析し、O 添加がα相の微細析出に影響を及ぼすことがわかった。また、Zr は Ti 中、中性元素として知られるが、TNTZ 合金においては、α相の微細化に寄与することが示唆され、Zr 添加の効果の更なる解明が必要である。

参考文献

[1] H.P. Ng, A. Devaraj, S. Nag, C.J. Bettles, M. Gibson, H.L. Fraser, B.C. Muddle, R. Banerjee, Acta Materialia 59 (2011) 2981-2991.
[2] J.C. Williams, *Titanium science and technology, Plenum*, (1973).
[3] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Mater. Sci. Eng. A 243 (1998) 244-249.
[4] M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui, S. Niwa, Mater. Trans. 43 (2002) 2970-2977.
[5] F. Geng, M. Niinomi, M. Nakai, Mater. Sci. Eng. A 528 (2011) 5435-5445.
[6] 赤堀俊和, 新家光雄, 野田篤史, 戸田裕之, 福井壽男, 小川道治, 日本金属学会誌 70 (2006) 295-303.
[7] M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Tsutsumi, M. Ogawa, Mater. Trans. 50 (2009) 2716-2720.

# 研 究 課 題 名
# 電気化学的表面処理によるチタン合金の生体適合性の向上

研究代表者名
東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・蘆田茉希

研究分担者名
東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究科・花井実菜美

## 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チタン（Ti）や Ti 合金が主に用いられている。Ti は疑似体液中に浸漬すると、自発的にその表面にリン酸カルシウムを形成する。このリン酸カルシウムの形成挙動が、骨との早期に結合する、すなわち優れた硬組織適合性を発現する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が乖離していることにより外部からの荷重が遮断され、このことが骨吸収を引き起こすという問題に対し、低ヤング率合金の開発が要求されている。高強度と低ヤング率の両立が期待されるベータ型 Ti 合金は、これまでに提案されてきた合金の中でも非常に低いヤング率を示し、医療用デバイスへの応用が大きく期待される。一方、これら合金は、上述のリン酸カルシウム形成能の点においては Ti 濃度が低下する分、純 Ti と比較すると劣るため、人工関節や随内釘など、骨と早期に癒合することが要求される部位への使用においては、表面の改質が必要であるといえる。そこで本研究では、Ti 合金上で早期に骨と癒合し、抗菌性などの生体機能性を有する生体適合性表面の創製が可能な電気化学的原理を基とした簡便・短時間・高効率な表面処理法を開発することを目的とした。

## ２．研究経過

本研究では、抗菌性を示す Ag を金属表面に導入する手段として、マイクロアーク陽極酸化(MAO)処理に着目した。研究代表者らのこれまでの研究により、ベータ型 Ti 合金は純 Ti と同様に MAO 処理が可能であることが示されている。Ag 導入の技術の確立を優先するため、試料には純 Ti 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 0-10mM の範囲で添加した。電流密度 188 Am-2 の定電流条件で 8 min 通電した。処理後の試料について、本年度は大腸菌を用いた抗菌性評価と骨芽細胞様細胞を用いた骨分化特性評価を行い、抗菌性と硬組織適合性を両立する条件を模索した。

## ３．研究成果

抗菌性評価試験の結果を図 1 に示す。試料表面に播種後 24 h における大腸菌の生存率は、MAO 処理溶液中の硝酸銀濃度に影響を受けることが示された。硝酸銀の濃度条件をさらに精査にした結果、0.05 mmol L-1 以上の濃度で大腸菌は完全に死滅することが判明した。次に、Ag イオンによる細胞への毒性を調べるため、MC3T3-E1 細胞を試料表面で培養し、骨分化誘導を行った。0.05 から 0.5 mmolL-1 の硝酸銀濃度の条件で MAO 処理を施した試料において、ALP 活性、石灰化(図 2)ともに Ag を含まない試料と有意差が認められず、未処理の Ti と比較して優れた硬組織適合性を示した。

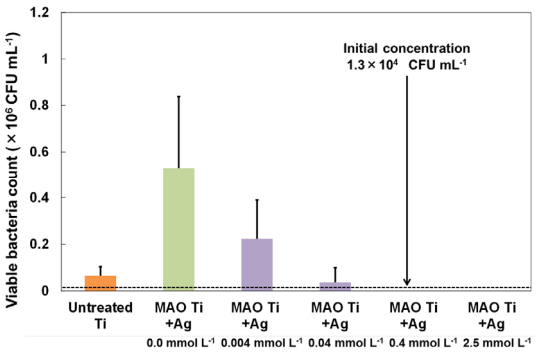



図１　大腸菌による抗菌性評価試験の結果

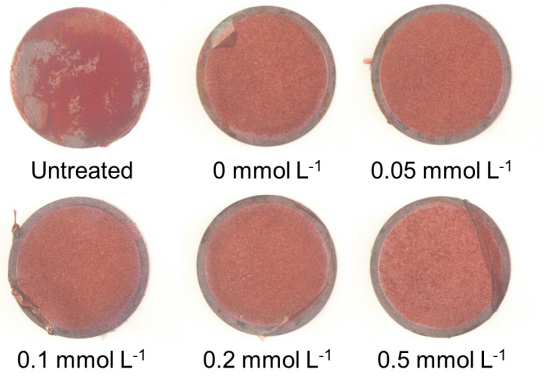



図２　MC3T3-E1 細胞の石灰化挙動

## ４．ま と め

本研究で用いた手法により、高い抗菌性を示す条件および骨芽細胞の石灰化を促進する条件を見いだした。さらにこれらの条件が両立することを確認した。すなわち、抗菌性と硬組織適合性を併有する Ti 表面の創成が可能であることを実証した。この手法は、Ti 合金においても適応可能であることが十分に予想される。以上の結果から、本研究の成果は次世代の医療用デバイス開発に有用であると期待される。

# 研　究　課　題　名
# $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 一次元構造における脱分極電界がドメイン構造に及ぼす影響

研究代表者名
名古屋大学・大学院工学研究科・山田智明

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・木口賢紀
名古屋大学・大学院工学研究科・伊藤大介、海老原洋平

## １．はじめに

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$（以下 PZT）は優れた強誘電性の圧電体として知られており、薄膜を利用したマイクロセンサやエナジーハーベスタの実現が期待されている。これらのデバイスでは、ドメイン構造が圧電応答の鍵を握っていることが多くの研究で示唆されている。従来、薄膜では、主に基板と膜の格子定数や熱膨張係数のミスマッチを利用したドメイン構造の制御が行われてきた。しかし、ナノロッドやナノアイランドを始めとする表面積の大きなナノスケール構造では、上記のミスマッチだけでなく、表面・界面近傍での不完全な電荷補償がもたらす脱分極電界によってドメイン構造が変化する可能性がある。強誘電体のドメイン構造を、ナノ構造の次元性やそのサイズで制御出来れば、新たなドメイン構造制御の手法として使用できる可能性がある。

そこで本研究では {100}配向した正方晶 PZT(x=0.35)膜を集束イオンビーム（FIB）で一次元構造（ナノロッド）に加工し、PZT 膜とナノロッドのドメイン構造の違いと、ナノロッドのドメイン構造のサイズ依存性を明らかにすることを目的とした。

## ２．研究経過

Nb-0.5 wt%添加の $SrTiO_3$(100)単結晶基板上に基板温度 625 ºC, 酸素分圧 200 mTorr で厚み 1300 nm の PZT(x=0.35)膜をエピタキシャル成長させた。次に白金電極を電子ビーム蒸着法で作製し、集束した Ga イオンビームにより PZT 膜を幅 4 μm, 2 μm,1 μm, 500 nm, 200 nm のロッド形状に加工した。ナノロッドのドメイン構造を明らかにするために、SPring-8 BL15XU の放射光マイクロビーム X 線回折（XRD）を用いて *a, c* ドメインの回折強度を測定した。得られた結果を、パルスレーザー堆積法で自己組織化成長した PZT ナノロッドの XRD 及び透過型電子顕微鏡（TEM）観察結果と比較した。

## ３．研究成果

FIB で作製したナノロッドの SEM 像の一例を Fig. 1(a)に示す。図に示されるように、FIB を用いることで、サイズが正確に制御されたアスペクト比の高いナノロッドが形成された。FIB によるダメージの回復とナノロッドに安定なドメイン構造を形成させるために、ナノロッドを強誘電相転移温度（$T_c$）以上の 650°C に加熱し、その後室温に冷却した。Fig. 1(b)に幅 1 μm のナノロッドの (003)及び(300)面の放射光 XRD $\theta$-$\chi$ マップを示す。膜中には[001]を分極軸に持つ *c* ドメインと[100],[010] を分極軸に持つ *a* ドメインが混在するが、図で示されるように幅 1 μm のロッドでは *a* ドメインが観察されなかった。また、アスペクト比が 1 より大きなナノロッドでは同様の結果が得られたが、それ以下では膜と同様に *a* ドメインの存在が確認された。これは、アスペクト比の大きなナノロッドでは、ロッド側面の束縛電荷の不完全な補償による脱分極電界によって断面方向の分極が不安定となり、ロッド長手方向に分極を有する *c* ドメインが生成したためと考えられる。パルスレーザー堆積法で自己組織化成長したアスペクト比が 1 より大きな PZT ナノロッドの XRD 及び TEM 観察でも、上記と矛盾しない結果が得られた。

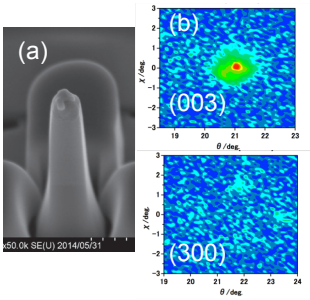


Fig. 1 (a) SEM image of 200 nm-width PZT nanorod and (b) XRD θ-χ map for PZT (003) and (300) for 1 μm-width PZT nanorod.

## ４．ま と め

*a,c* ドメインが混在する PZT 薄膜を、アスペクト比が 1 以上のロッド形状に加工し、$T_c$以上の温度で加熱することで *c* ドメインのみの構造に変化することがわかった。また、パルスレーザー堆積法で自己組織化成長したアスペクト比が 1 より大きな PZT ナノロッドも完全 *c* ドメイン構造であることが分かった。このことから、強誘電体一次元構造では断面方向の脱分極電界の影響で *a* ドメインが生成し難く、構造の次元性がドメイン構造に大きな影響を与えることが示された。

謝辞：兵庫県立大学 生津准教授（FIB）、及び、物質・材料研究機構, 東京工業大学 坂田修身教授（放射光 XRD）に深く感謝したします。

# 研　究　課　題　名
# 複合アニオン化合物における発光材料探索

研究代表者名
東京大学・工学系研究科・荻野拓

## １．はじめに

複数のアニオンを含む層状化合物（複合アニオン化合物）は、酸窒化物・酸硫化物蛍光体などが知られているものの、従来は特定の窒化物や酸化物を出発点として酸化・硫化などをする方法が主流で、複数のアニオンを同時に含む特異性に着目した研究は行われていない。一方このような化合物は、特定の条件を満たした場合に特徴的な層状構造を形成する。申請者はこれまでにこのような化合物の物質設計に関する多くの知見を見出し、その結果鉄系超伝導体初のペロブスカイト類縁ブロック層を有する $Sr_2ScFePO_3$[1]や、ホモロガス相を形成する一連の化合物 $Ca_{n+1}(Sc,Ti)_nFe_2As_2O_{3n+1}$[2]など様々な鉄系超伝導体を発見した。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励起子発光する化合物が報告されており、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。申請者は複合アニオン化合物において、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を発見している[3]。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。申請者らは複合アニオン化合物合成で得られた知見を半導体－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規化合物 $Sr_3Sc_2Cu_2S_2O_5$ 及び $Sr_2ScCuSO_3$ 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[3]。そこで本研究では、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、CuSe 層、AgSe 層等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、光学特性を明らかにすることを目的とした。

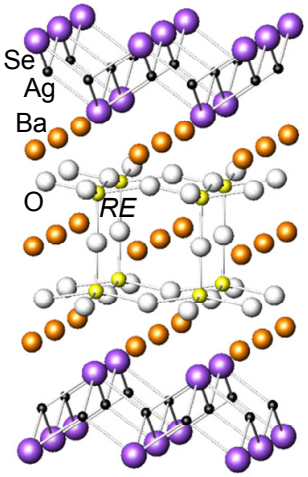


図1. $Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$の結晶構造

## ２．研究経過

昨年度までの研究により、$Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ ($RE$ = Sc, Y, Sm ~ Lu)の組成式を持つ新規化合物の合成に成功した。これらの化合物は図 1 に示すように $Ag_2Se_2$ 層と $Ba_3RE_2O_5$ 層が積層した構造を有しており、絶縁体層と半導体層が積層した自然超格子とみなすことができる。そのため $Sr_3Sc_2Cu_2S_2O_5$ や $Sr_2ScCuSO_3$ と同様に、層間の量子閉じ込め効果に由来した励起子発光が期待できる。またこれらの化合物の希土類元素はペロブスカイト層のいわゆる B サイトを占有し、酸素 5 原子と Se1 原子が配位した特殊な配位環境を有している。単純ペロブスカイト酸化物において $RE^{3+}$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 $Ag_2Se_2$ 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。$Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ は $Sr_3Sc_2Cu_2S_2O_5$ と結晶構造はほぼ同一だが半導体層の構成元素が異なることから、発光特性も異なることが期待できる。そこで今年度は、これらの化合物について光学特性の評価を行った。

## ３．研究成果

$Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ 試料は、Ag, Se, Ba, $BaO_2$, $RE_2O_3$($RE$ = 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℃で 24 h 焼成することで多結晶試料を合成した。合成した $Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ の拡散反射率測定を行ったところ、図 2 にクベルカームンク変換後の Tauc プロットを示すように、$RE$ = Y, Lu いずれの場合もバンドギャップは約 2.5 eV の光学バンドギャップを持つことが分かった。また$(h\nu\alpha)^n = A(h\nu - E_g)$の $n$ = 2 であったことから、直接遷移型半導体であると考えられる。$Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ の $Ag_2Se_2$ 層は二元化合物 $Ag_2Se$ と同じ部分構造を有しているが、$Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ のバンドギャップは $Ag_2Se$ のバンドギャップとして報告されている値（$E_g$ = 0.15 eV[5]）よりもかな

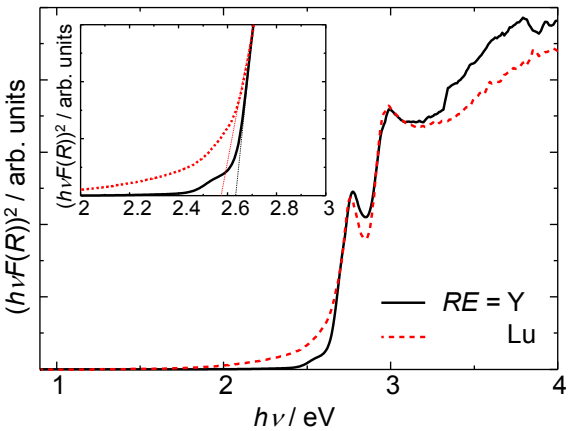


図 2 $Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ ($RE$ = Y, Lu)のクベルカ-ムンク変換後の Tauc プロット

り大きいことになる。これは $Ag_2Se_2$ 層が $Ba_3RE_2O_5$ 層により空間的に隔てられたことにより、量子サイズ効果が働いたためと考えることができる。またバンド端に二本の吸収ピークが見られた。このような吸収ピークは LaCuSeO[6]などでも低温下で報告されており、励起子吸収ピークに帰属されている。本物質でも同様のピークが室温で観測されたものと考えられる。

そこで紫外光励起による $Ba_3Y_2Ag_2Se_2O_5$ の発光スペクトルを測定した。290 nm Ti:sapphire THG レーザー励起で発光を測定したところ、図 3 のように、拡散反射スペクトルのバンド端と対応する 2.55, 2.68 eV(462, 486 nm)に発光ピークが観測された。拡散反射スペクトルの吸収ピークと同様に、発光も 2 つのピークが存在した。またどちらのピークも温度上昇と共にほぼ同じ割合で減衰した。発光波長は $Sr_3Sc_2Cu_2S_2O_5$ の約 380 nm より長波長で、半導体層のバンドギャップにより発光波長を制御できることが分かった。図 4 のようにこの発光蛍光寿命は非常に早く、4.2 K で約 20 ps と非常に高速で、温度上昇と共に更に短寿命化した。

## ４．ま と め

半導体層と絶縁体層が積層した新規化合物 $Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ ($RE$ = Y, Lu)を合成し、発光特性を評価した。これらの化合物は約 2.5 eV のバンドギャップを持ち、またバンド端近傍に励起子吸収ピークとみられる二本のピークが観測された。発光スペクトルでもバンドギャップ近傍に二本の発光ピークが観測され、10-20 ps と非常に早い蛍光寿命を持つことが分かった。他の化合物の例なども合わせると、これらは $Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ の自然超格子構造に由来する励起子発光と考えられる。

このように、複合アニオン化合物では自然超格子構造を持つ複数の物質で励起子発光を示すこと、構成元素や結晶構造により発光波長や発光強度などの発光特性を制御できることが分かった。

Reference


[1] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 075008.
[2] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 72506.
[3] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **24** (2011) 085020.
[4] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 191901.
[5] P. Junod *et al.*, *J.: Philos. Mag.* **36** (1977) 941.
[6] K. Ueda *et al.*, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 155305.

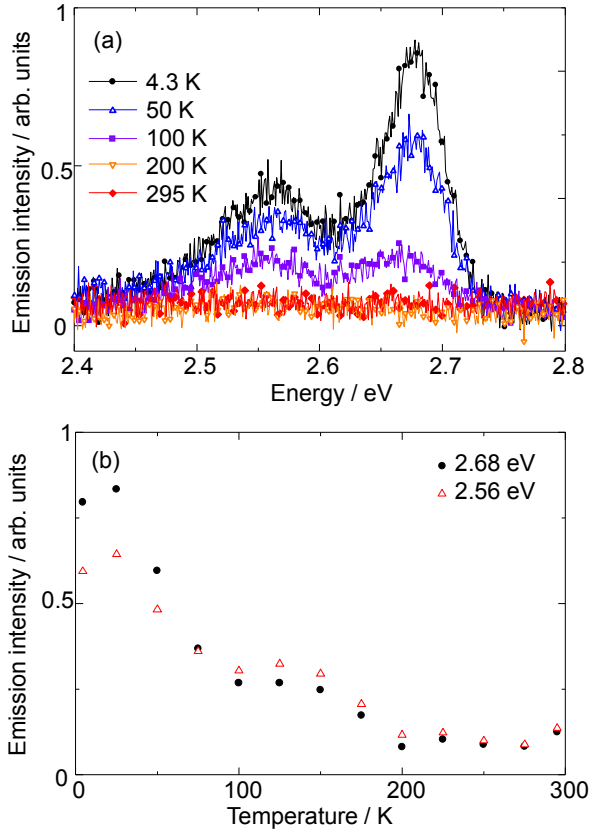




図 3. (a)各測定温度での $Ba_3Y_2Ag_2Se_2O_5$ の発光スペクトル（290 nm Ti:sapphire THG レーザー励起）
(b) 2.56, 2.68 eV 発光の発光強度の温度依存性

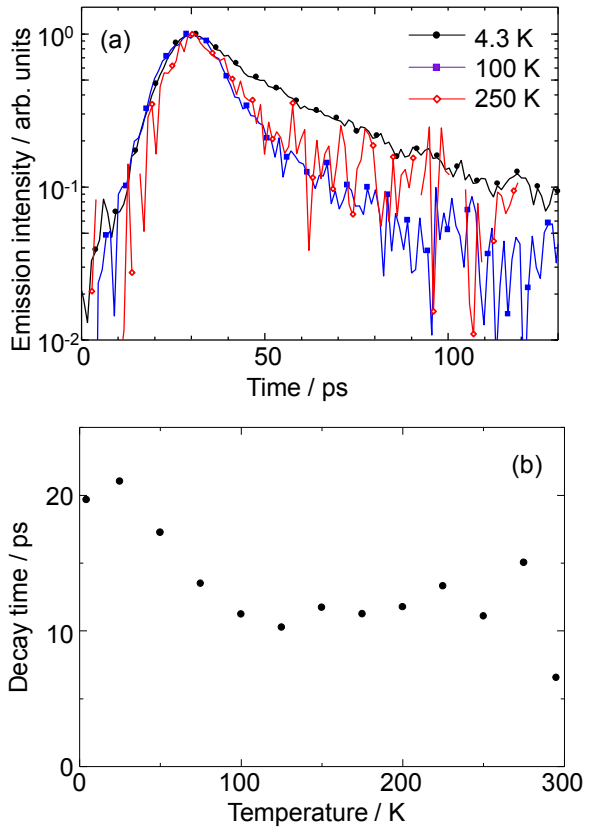



図 4. (a) 各温度での $Ba_3Y_2Ag_2Se_2O_5$ の蛍光寿命（290 nm Ti:sapphire THG レーザー励起）
(b) 蛍光寿命の温度依存性

# 研　究　課　題　名
# リチウム系水素貯蔵物質の水素吸蔵放出速度とリチウムイオン電導度の相関

研究代表者名
北海道大学・創成研究機構・礒部繁人

研究分担者名
北海道大学・大学院工学研究院・ZHANG　Tengfei
東北大学・金属材料研究所・松尾元彰、折茂慎一

## １．はじめに

高水素重量密度を得るために,軽元素で構成される水素貯蔵物質に注目が集まっている。2002 年に Chen らによって報告された Li-N-H 系水素貯蔵物質は，軽元素系材料の代表例の一つである。本系は，触媒として TiCl3 を少量添加することで水素放出反応速度が向上し，約 200℃で 6.5mass%もの水素を可逆的に吸放出することが知られているが，その触媒機構は解明されていない。本研究の目的は，その触媒機構を解明することである。これまでの研究によって，水素吸蔵放出反応において，リチウムイオンの拡散が伴うことが明らかになった。このリチウムイオンの拡散が，水素吸蔵放出の律速ではないかと推察し，本研究課題では，実際にリチウムイオン電導度を測定し，水素吸蔵放出反応速度との相関を明らかにした。

## ２．研究経過

リチウム系水素貯蔵物質の触媒添加・無添加試料の両方について，そのリチウムイオン電導度を，室温から 250℃の温度領域で測定した。また，それぞれの試料の水素吸蔵放出反応速度を評価し，前述のイオン電導度との相関を検討することで，本系の触媒機構を明らかにした。なお、リチウムイオン電導度測定の実験を折茂研究室のインピーダンス測定装置を用いて金属材料研究所にて行った。具体的には，以下の通りである。試料は，(1)リチウムアミドと水素化リチウムの混合粉末，(2)リチウムアミド粉末，(3)水素化リチウム粉末，(4)リチウムアミドと水素化リチウムと TiCl3（触媒）の混合粉末，(5)リチウムアミド粉末と TiCl3（触媒）の混合粉末，(6)水素化リチウム粉末と TiCl3（触媒）の混合粉末，(7)リチウムアミドと水素化リチウムと LiTi2O4（触媒）の混合粉末，(8)リチウムアミド粉末と LiTi2O4（触媒）の混合粉末，(9)水素化リチウム粉末と LiTi2O4（触媒）の混合粉末，である。試料の作製は，北海道大学の礒部研究室で行い，あわせて，熱重量分析実験から水素放出吸蔵反応速度を評価した。折茂研究室では，試料(1)～(9)のリチウムイオン電導度を測定した。得られたイオン電導度と水素吸蔵放出反応速度の相関を明らかにした。

## ３．研究成果

得られたイオン電導度と水素吸蔵放出反応速度に正の相関があった。すなわち，リチウムイオン電導度が高いほど水素吸蔵放出反応速度も高かった。少量の添加物がイオン電導度を上げるメカニズムについては，不明な点もあるが，触媒の役割として，母物質のイオン電導性の向上が示唆されたことは学術的にも興味深い。これらの結果は，ACS Catalysis, 2015, 5 (3), pp 1552–1555 に掲載された。

## ４．ま と め

本研究課題を申請した際の仮説は，上述の通り実証された。その成果は，比較的インパクトの高い学術誌に投稿受理された。しかし，未だ不明な点および，他の系での普遍性の確認など，今後も本研究課題を発展させるべき項目がある。

研究課題名
# LHD 定常放電における対向材料中に捕捉されたプラズマ粒子の定量評価

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，高周波加熱を用いたヘリウムによる長時間放電が行われており，これまでにイオン温度 2keV，電子密度 $1\times10^{19}m^{-3}$ のプラズマを 48 分間にわたって維持することに成功している．しかしながらその背景には，「壁排気率の動的変化」と「不純物混入によるプラズマ放電の停止」という 2 つの制御困難な問題が潜んでおり，これらはステンレス(SUS)製の第一壁表面への「(1)炭素を主とし，鉄をわずかに含む Mixed-material 堆積層の形成」，「(2)ヘリウム放電による SUS 第一壁への照射欠陥の形成」によってもたらされていることがわかってきた．本研究では，特に(1)に着目し，東北大金研の加速器を利用したイオンビーム分析により，堆積層の厚さと元素組成の定量評価を目指した．結果より，堆積層の成長が放電時間に対してどのように変化するのかを放電時間の関数として整理した．

## ２．研究経過

LHD で $P_{RF}$~1.2, ~1.4, ≥2.0MW の 3 つの加熱条件($P_{RF}$)のヘリウム放電プラズマに，異なる時間材料を曝露し，炭素(C)と鉄(Fe)の堆積厚さの放電時間依存性をラザフォード後方散乱法(RBS)を用いて調べた．試料は RBS による計測精度を向上させる観点から Si 試料を用いた．

## ３．研究成果

図 1 に, RBS で測定した C と Fe の堆積厚さの放電時間依存性を示す. 加熱条件や実施時期(17th or 18th campaign)は図中に直接記入した．また，すべての放電において，イオン温度 2-3keV，電子密度は $1\text{-}2\times10^{19}m^{-3}$ の範囲内であり，材料位置は第一壁位置において照射を行っている．堆積層の組成は約 99%が C であり, 1%程度の Fe を含む Mixed-material 堆積層であることがわかった. $P_{RF}$≥2.0MW の条件では，加熱パワーが高いが，$P_{RF}$~1.2, ~1.4 と比較して C 堆積層の成長率に大きな差が無いことがわかる．また，1.4MW, 9062s の条件では，$P_{RF}$~1.2 MW, 9860s と比較して加熱パワーに大きな差が無いにもかかわらず，8 倍以上厚い堆積層が形成されていることが明らかになった．18th campaign では，17th campaign よりも C 堆積層が形成されやすい環境であったことが示唆される．また，図 2 のように，透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた堆積層の幾何学的厚さ評価を取り入れることで，堆積層の結晶構造がグラファイト構造であると仮定した場合の見かけの空隙率(Porosity)を導出することが可能となる．その結果，17th campaign では 25%であった空隙率が 18th campaign では 10%に減少していることが明らかになった．放電の実施時期が異なると形成される堆積層の密度に違いが生じることが初めて明らかになった．

## ４．ま と め

堆積層の物理的特性が放電の実施時期により異なることが明らかになった．この違いは「１．はじめに」で述べた(1)と(2)へ影響を与える可能性があるため，今後はこれら堆積層に捕捉されるヘリウム粒子の定量評価や堆積層の機械的特性評価を実施する予定である．

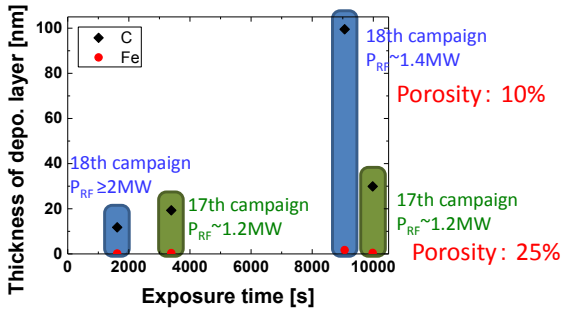



図 1. RBS で測定した C と Fe の堆積厚さの放電時間依存性

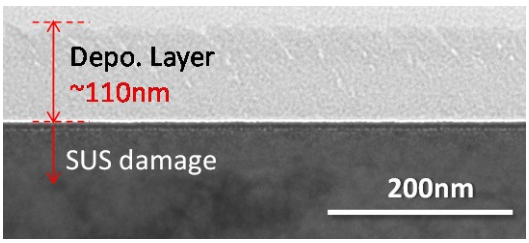



図 2. 18th campaign, $P_{RF}$~1.4MW の条件の SUS 試料の断面 TEM 像

# 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

## 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、破壊靭性が低下する。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、破壊靭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。

そこで、申請者は、原子炉圧力容器の母相や溶接熱影響部の金属組織を模擬したモデル合金を作成して、長期間の焼鈍やイオン照射に供することによってミクロ組織を発達させ、その挙動に対する金属組織の影響を明らかにする実験を考案した。

## ２．研究経過

東北大学金属材料研究所では、モデル合金の作成、および圧延を実施させて頂いている。これまでに、高純度鉄（4N，５N)、Fe—Cu 合金、Fe—Cu—C 合金、Fe—Cu—Ni 合金、Fe—Cu—Mn 合金、Fe—Cu—Ni—Mn—Si 合金、Fe—Cu—Ni—Mn—Si—C 合金、Cu 濃度を高めた A533B 模擬材などを作成した。これらの合金の一部は、東北大学金属材料研究所の大型圧延機で板材化した。

原子炉圧力容器を模擬した熱処理や、焼鈍やイオン照射によりミクロ組織を発達させる実験は、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻にて実施している。特徴的な金属組織およびミクロ組織を発現させる熱処理条件を得るための条件を探索している。

ミクロ組織発達を効率的に広い範囲で効率的に測定するために、ナノインデンテーション法の精度向上に取り組んでいる。ミクロ組織発達はマトリクス硬化を引き落とすことから、1 $\mu m^3$ 程度の微小領域に対して押し込み試験を実施して硬さを測定し、その分布を得ることにより、金属組織の影響を評価するしことにした。また、圧痕直下を集束イオンビーム加工装置（FIB）でマイクロサンプリングして薄膜化し、透過電子顕微鏡観察に供することを試みはじめた。FIB のダメージ層を除去するための電解研磨の条件出しに苦労しているが、ミクロ組織観察結果が得られ始めたところである。

## ３．研究成果

得られた成果の一部は、非公開の専門家会議である 18th meeting of International Group on Radiation Damage Mechanisms in Reactor Pressure Vessel Steels （2014 年 11 月、宮崎市）にて紹介し、試験方法についての多くのサジェッションを得たところである。次年度を目途に一定の成果を出せるように、精力的に努力する所存である。

## ４．ま と め

東北大学金属材料研究所で作成したモデル合金を使用して、原子力圧力容器鋼中ミクロ組織発達に対する金属組織の影響を、ナノインデンテーションと透過電子顕微鏡使った実験手法で評価している。

# 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

## １．はじめに

鉄鋼材料の熱間圧延や連続冷却プロセスで生じる固相変態によるミクロ組織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は現在でも活発に行われている。最近では、マルチフェーズフィールド(MPF)法に基づくミクロ組織形成過程のシミュレーションが注目されている。本研究では、鉄鋼材料で生じるオーステナイト→フェライト($\gamma\rightarrow\alpha$)変態による$\alpha$相の形成を予測するためのMPFモデルの構築を進めてきたが、シミュレーション結果の実験的検証が十分でなかった。そこで平成25年度の研究課題では、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法による2次元シミュレーションの結果を比較した。しかしながら、$\alpha$相の粒径分布については実験結果と2次元シミュレーションの結果に大きな差異が見られた。この差異を無くし、実験結果との定量的な比較を行うためには、①合金熱力学データベースThermo-calcとの連成計算法の構築、②3次元空間でのMPFシミュレーションを行うことを昨年度の課題とした。

本報告書では上記②の成果として、昨年度得られた実験結果との定量的な比較を行うために、結晶塑性高速フーリエ変換法とMPF法を組み合わせたシミュレーション法を構築し、熱間圧縮試験における$\gamma$相の変形挙動と連続冷却における$\gamma\rightarrow\alpha$変態挙動の3次元シミュレーションについて報告する。なお、本シミュレーション結果の詳細については、文献[1]を参照して頂きたい。

## ２．シミュレーション手法

### ２．１．　結晶塑性高速フーリエ変換法

本研究では、熱間圧縮試験における$\gamma$相の変形挙動を解析するために、結晶塑性高速フーリエ変換(CPFFT)法を用いた。CPFFT法では, グリーン関数法に基づき応力の平衡方程式（変位速度に関する微分方程式）をひずみの適合方程式と所与の応力境界条件を満足するようにフーリエ変換で解くため、非常に効率的な数値計算が可能である[2]。

本研究では、Peirceらが提案した現象論的結晶塑性構成式を用いたCPFFT法により、多結晶$\gamma$相の圧縮変形シミュレーションを行った。シミュレーションに用いた代表体積要素(RVE)の大きさは, $12.8\times12.8\times12.8$ $\mu m^3$であり、$128\times128\times128$の規則格子で分割した。初期$\gamma$相の結晶方位はランダムとし、結晶粒数は200であり、その分布はMPF法による多結晶粒成長シミュレーションにより作成した。本研究では、RVEにひずみ速度$10^{-3}$ $s^{-1}$で平面ひずみ圧縮変形を与えるシミュレーションを実施した。

### ２．２．古典的核形成理論に基づく$\alpha$相の核形成挙動の推定

CPFFT法を用いた$\gamma$相の熱間圧縮変形シミュレーションにより、$\gamma$相中の蓄積エネルギー分布と結晶方位分布が得られる。本研究では、変形した$\gamma$相から$\alpha$相が核形成する位置(サイト)として、粒界コーナー、粒界エッジ、粒界面および粒内の4種類を考慮し、各サイトにおける核形成速度$J^{(i)}$を古典的核形成理論に基づく次式により推定した[3]。

$$J^{(i)}=\frac{K_1^{(i)}}{\sqrt{kT}}\exp\left(\frac{-K_2}{\Delta G_V^2 kT}\right)$$

ここで、上付き添え字の$i$はサイトの種類を表しており、$i=1$のとき粒界コーナー、$i=2$のとき粒界エッジ、$i=3$のとき粒界面、$i=4$のとき粒内の核形成サイトに対応する。$K_1^{(i)}$は各サイトの密度、$K_2$は$\alpha$相の核の界面エネルギーに関するパラメータ、$\Delta G_V$は$\alpha$相の核形成の駆動力である。本研究における各サイトの密度の計算については、圧縮変形により$\gamma$相中に生じた蓄積エネルギーの60%以上であり、かつ結晶方位差が15°以上の箇所とした。

### ２．３．MPF法

CPFFT法による$\gamma$相の圧縮変形シミュレーションの結果と古典的核形成理論に基づき推定した核形成サイトからの$\alpha$相の成長をMPF法で解析する。本研究では、昨年度の研究課題で使用したMPFモデルを3次元に拡張した。解析領域の大きさ、差分格子点数は2. 1節で説明したものと同じである。本研究では簡単のため、Fe-C2元系を想定し、初期炭素濃度を0.15 wt.%とした。初期温度は1023Kとし、5 K/sの冷却速度で連続冷却する際の$\alpha$相の成長を解析した。

## ３．研究成果

Fig. 1に、CPFFT法を用いた$\gamma$相の圧縮変形シミュレーションにおいて、公称ひずみ0.2まで平面ひずみ

圧縮変形された際のγ相内の蓄積エネルギー分布と結晶方位差分布を示す。Fig. 1(a)よりγ相の結晶方位に依存して変形が集中し、蓄積エネルギーが高くなる結晶粒が存在することがわかる。また、図中の矢印 A~C で示したように、粒界近傍において蓄積エネルギーが集中して高くなることがわかる。一方、Fig. 1(b)よりγ相の結晶粒内でも大きな結晶方位差を示す箇所が見られ、α相の核形成サイトとなる可能性を示している。

MPF 法による$\gamma \rightarrow \alpha$変態のシミュレーションで得られた結晶粒の成長と炭素濃度分布の時間変化をそれぞれ Fig. 2(a)と Fig. 2(b)に示す。Fig. 2(a)において、黒色の領域が粒界、白色の領域で初期粒径が小さい結晶粒がα相を示しており、Fig. 1(a)で矢印 A~C で示した箇所に核形成していることがわかる。また、Fig. 2(b)からも明らかなように、それらのα相が炭素拡散を伴いながら成長する様子を再現している。

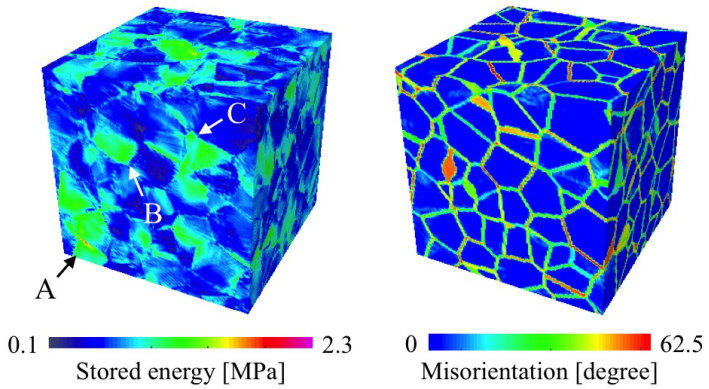



Fig. 1. Distributions of (a) stored energy and (b) misorientation in the austenite phase deformed by plane strain compression up to nominal strain of $\varepsilon_n = 0.2$.

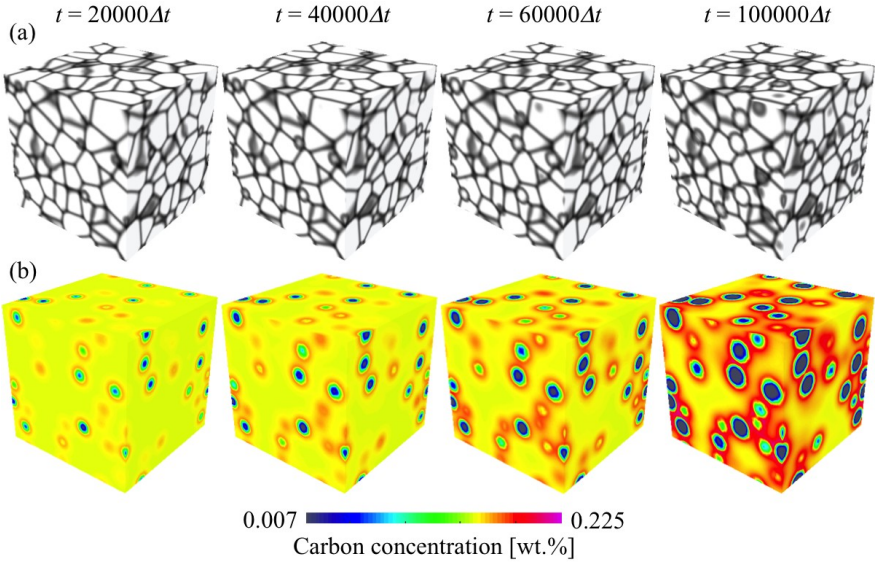



Fig. 2. (a) Evolutions of crystal grain during the austenite-to-ferrite transformation. Black region shows grain boundary and white region shows ferrite and austenite grains. (b) Evolution of carbon concentration during the austenite-to-ferrite transformation. The initial temperature was 1023 K and the cooling rate was 5 K/s.

## ４．ま と め

CPFFT 法と MPF 法を組み合わせたシミュレーションを実施し、熱間圧縮試験におけるγ相の変形挙動と連続冷却における$\gamma \rightarrow \alpha$変態挙動を 3 次元で再現することが可能となった。これにより、平成 25 年度の研究課題で取得した実験結果との直接比較が可能となる。今後の研究において、実験で測定された粒径分布について実験結果とシミュレーション結果と比較を行い、実験結果を高精度に再現するシミュレーションモデルの改良およびパラメータ同定方法を検討する予定である。

## 参考文献

[1] A. Yamanaka, Proceedings of International Conference on Solid-Solid Phase Transformation in Inorganic Materials (PTM2015), accepted for publication.
[2] P. Eisenlohr, M. Diehl, R. A. Lebensohn, F. Roters, Int. J. Plasticity, 46 (2013), pp.37-53.
[3] M. Umemoto, Z. H. Guo, I. Tamura, Mater. Sci. Technol., 3 (1987), pp.249-255.
[4] A. Yamanaka, T. Takaki, Y. Tomita, ISIJ Int., 52 (2012), pp. 659-668.

# 第　５　部

# 研究発表リスト

# 平成26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 | 12 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 14 | 6 | 0 |
| 2. 半導体 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 | 0 |
| 3. セラミックス | 0 | 3 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 3 | 1 | 0 |
| 4. 超伝導材料 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| 5. 磁性、磁性材料 | 0 | 15 | 1 | 1 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 27 | 1 | 0 |
| 6. 複合材料 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 |
| 7. 生体材料 | 0 | 4 | 2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4 | 6 | 0 |
| 8. 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶 | 1 | 7 | 0 | 0 | 4 | 5 | 0 | 0 | 12 | 5 | 0 | 0 |
| 9. 薄膜、超微粒子 | 0 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 |
| 10. 精製、溶解、凝固、接合、相図 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 |
| 11. 結晶成長、欠陥 | 0 | 9 | 0 | 0 | 0 | 7 | 0 | 0 | 0 | 24 | 0 | 0 |
| 12. 表面、界面 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 13. 結晶構造（X線、電子線回折） | 0 | 5 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 9 | 0 | 0 |
| 14. 電気的、光学的性質 | 0 | 5 | 1 | 1 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 19 | 0 | 0 |
| 15. 電気化学的性質、腐食、触媒 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 16. 機械的性質 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 17. 低温 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 18. 強磁場、高圧 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 |
| 19. 超高温、プラズマ | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 20. 照射、原子力（材料） | 0 | 4 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 2 | 0 |
| 21. 照射、原子力（アクチノイド） | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 22. 分光、分析、NMR、メスバウアー | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| 23. 中性子、電子、イオン、X線散乱 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 2 | 7 | 0 |
| 24. 計算材料科学 | 0 | 4 | 1 | 0 | 0 | 15 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| 小　計 | 1 | 100 | 13 | 9 | 4 | 65 | 1 | 8 | 12 | 174 | 25 | 4 |
| 合　計 | 123 | | | | 78 | | | | 215 | | | |

# 発　表　論　文

## 金属、合金

1. Multi-phonon excitations in Fe 2p RIXS on Mg2FeH6,K. Kurita, D. Sekiba, I. Harayama, K. Chito, Y. Harada, H. Kiuchi, M. Oshima, S. Takagi, M. Matsuo, R. Sato, K. Aoki, S. Orimo,Journal of Physical Society of Japan,84,2015,043201 1-3

## 半導体

1. Progress in theoretical approach to InGaN and InN epitaxy: In incorporation efficiency and structural stability,Y. Kangawa, T. Ito, A. Koukitu, K. Kakimoto,Japanese Journal of Applied Physics,53・10,2014,100202 1-11

2. Enhanced optical absorption due to E+-related band transition in GaAs:N delta-doped superlattices,S. Yagi, S. Noguchi, Y. Hijikata, S. Kuboya, K. Onabe, Y. Okada, and H. Yaguchi,Applied Physics Express,vol.7, No.10,2014,102301 1-4

## セラミックス

1. Crystal Strucuture Analysis of Hydrothermally Synthesized Epitaxial (KxNa1-x)NbO3 Films,Takahisa Shiraishi, Noriyuki Kaneko, Hiro Einishi, Takao Shimizu, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takeshi Kobayashi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Hiroshi Funakubo,Japanese Journal of Applied Physics,52,2013,09KA11

## 超伝導材料

1. Commensurate and Incommensurate Vortex States Confined Mesoscopic Triangles of weak Pinning Superconducting Thin Films,Nobuhito Kokubo, Hajime Miyahara, Satoru Okayasu,Tsutomu Nojima,Journal of the Physical Society of Japan,84,2015,043704 1-4
2. High Strength and Superconductivity in Nanostructured Niobium–Titanium Alloy by High-Pressure Torsion and Annealing: Significance of Elemental Decomposition and Supersaturation,K. Edalati, T. Daio, S. Lee, Z. Horita,  T. Nishizaki, T. Akune, T. Nojima, and T. Sasaki,Acta Materialia,80,2014,149-158

# 磁性、磁性材料

1. X-ray magnetic circular dichroism investigation of the electron transfer phenomena responsible for magnetic switching in a cyanide-bridged [CoFe] Chain,M. L. Baker, Y. Kitagawa, T. Nakamura, K. Tazoe, Y. Narumi, Y. Kotani, F. Iijima, G. N Newton, M. Okumura, H. Oshio, H. Nojiri,Inorganic Chemistry,52,2013,13956-13962

2. Investigation of magnetic anisotropy and magnetic moments of tetragonal distorted Fe1-xCox films on L10 FePt underlayer,B. Wang, H. Oomiya, A. Arakawa, T. Hasegawa, H. Sasaki, S. Ishio,J. Appl. Phys.,Vol. 117,2015,17C709 1-4

3. Perpendicular magnetic anisotropy and magnetization of L10 FePt/FeCo bilayer films,B. Wang, H. Oomiya, A. Arakawa, T. Hasegawa, and S. Ishio,J. Appl. Phys.,Vol. 115,2014,133908 1-5

4. Enhancement of the cyclotron effective mass in U0.03Th0.97Ru2Si2,Y. Haga, Y. Matsumoto, N. Tateiwa, E. Yamamoto, N. Kimura, T. Yamamura, Z. Fisk,J. Phys.: Conf. Ser.,592,2015,012036 1-5

5. Analysis of the spin Hall effect in CuIr alloys: Combined approach of density functional theory and Hartree-Fock approximatio,Z. Xu, B. Gu, M. Mori, T. Ziman, and S. Maekawa,J. Appl. Phys.,117,2015,17D510

6. Enhanced spin Hall effect by electron correlations in CuBi alloys,B. Gu, Z. Xu, M. Mori, T. Ziman, and S. Maekawa,J. Appl. Phys.,117,2015,17D503

7. Sign change of the spin Hall effect due to electron correlation in non-magnetic CuIr alloys,Z. Xu, B. Gu, M. Mori, T. Ziman, and S. Maekawa,Phys. Rev. Lett.,114,2015,17202

8. Origin of the Phonon Hall Effect in Rare-Earth Garnets,M. Mori, A. Spencer-Smith, O. P. Sushkov, and S. Maekawa,Phys. Rev. Lett.,113,2014,265901

9. Lifshitz Transition Induced by Magnetic Field for Frustrated Two-Leg Spin-Ladder System,T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa,arXiv:409.4280,,2014,

10. Spin-Spin Correlation Enhanced by Impurities in a Frustrated Two-leg Spin Ladder,T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa,JPS Conf. Proc.,3,2014,14016

## 複合材料

1. First-Principles Study on Structural Stability of Belite,Ryoji Sakurada, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh,ACI Materials Journal,No. 112, No.1, January-February,2015,pp.85-93

2. Site-occupation behavior and solid-solution hardening effect of rhenium in Mo5SiB2,Junya Nakamura, Takahiro Kaneko, Takashi Hara, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama, Hirokazu Katsui, Takashi Goto,Intermetallics,53,2014,85-91

3. High-Temperature Compressive Properties of TiC-Added Mo-Si-B Alloys,KYOSUKE YOSHIMI, JUNYA NAKAMURA, DAIKI KANEKON, SHIHO YAMAMOTO, KOUICHI MARUYAMA, HIROKAZU KATSUI, TAKASHI GOTO,JOM,66・9,2014,1930-1938

## 生体材料

1. Rapid Screening of Mineralization Capacity of Biomaterials by Means of Quantification of Enzymatically Deposited Calcium Phosphate,Nijhuis A.W., Takemoto S., Nejadnik M.R., Li Y. Ossipov D.A., Hiborn J., Mikos A.G., Yoshinari M., Jansen J.A., Leeuwenburgh S.C.,Tissue Engineering Part C Methods,20・10,2014,838-850

# 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. Anomalous x-ray scattering investigations on metallic glasses//,S. Hosokawa,Mater. Sci. Forum,783-786,2014,1907-1912

2. A combination of anomalous x-ray scattering and neutron diffraction for structural characterizations of Zr63Ni25Al12 metallic glass,S. Hosokawa, J.-F. Bérar, N. Boudet, S. Kohara, J. Stellhorn, W.-C. Pilgrim, A. Zeidler, H. Kato, Y. Kawakita, and T. Otomo,J. Phys.: Conf. Ser.,502,2014,012023 1-4

3. Existence of covalent-like bonding in Pd40Cu20Ge40 metallic glass observed by anomalous x-ray scattering,T. Yamamoto, S. Hosokawa, J.-F. Berar, N. Boudet, W.-C. Pilgrim, K. Hayashi, and H. Kato,J. Phys.: Conf. Ser.,519,2014,012005 1-4

4. Existence of covalent-like bonding in Pd40Cu20Ge40 metallic glass observed by anomalous x-ray scattering,T. Yamamoto, S. Hosokawa, J.-F. Bérar, N. Boudet, W.-C. Pilgrim, K. Hayashi, H. Kato,Journal of Physics: Conference Series,510,2014,012005 1-4

5. Detection of structural change of Pd–Cu–Ge metallic glass thin films upon heat treatment by using X-ray reflectivity,Tokujiro Yamamoto, Kouichi Hayashi, Kosuke Suzuki, Masahisa Ito,Japanese Journal of Applied Physics,53,2014,05FH03 1-4

6. Solid plasticity and supercooled-liquid thermoplasticity of Zr–Cu-enriched hypoeutectic Zr–Cu–Ni–Al cast glassy alloys,Y. Yokoyama, M. Yamada, T. Mori, H. Tokunaga, T. Sato, T. Shima, M. Nishijima, K. Fujita, and T. Yamasaki,Mater. Sci. Eng.,A 606,2015,74-80

7. 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、横山嘉彦,日本金属学会誌,Vol. 78, No. 2,2014,90-97

8. 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,Microsystem Technologies,Vol. 20,2014,1941-1948

9. Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの塑性変形性に及ぼすAu添加の影響,山田昌弘、山崎 徹、横山嘉彦,日本金属学会誌,Vol. 78 No. 12,2014,449-458

# 結晶成長、欠陥

1. Three-Dimensional Modeling of Basal Plane Dislocations in 4H-SiC Single Crystals Grown by the Physical Vapor Transport Method,B. Gao, K. Kakimoto,Cryst. Growth Des.,2014, 14 (3),2014,1272-1278

2. Optimization of power control in the reduction of basal plane dislocations during PVT growth of 4H-SiC single crystals,B. Gao, K. Kakimoto,Journal of Crystal Growth,392,2014,92-97

3. /Study of the effect of doped impurities on polytype stability during PVT growth of SiC using 2D nucleation theory/,T. Shiramomo, B. Gao, F. Mercier, S. Nishizawa, S. Nakano, K. Kakimoto,Journal of Crystal Growth,385,2014,95-99

4. Dislocation-density-based modeling of the plastic behavior of 4H–SiC single crystals using the Alexander–Haasen model,B. Gao, K. Kakimoto,Journal of Crystal Growth,386,2014,215-219

5. Comparison of Phosphorus Gettering Effect in Faceted Dendrite and Small Grain of Multicrystalline Silicon Wafers Grown by Floating Cast Method,Supawan Joonwichien, Isao Takahashi, Satoru Matsushima and Noritaka Usami,The Japanese Journal of Applied Physics,in press,2015,

6. Relationship between dislocation density and contact angle of dendrite crystals in practical size silicon ingot,Isao Takahashi, Supawan Joonwichien, Satoru Matsushima, and Noritaka Usami,Journal of Applied Physics,Vol. 117,2015,95701

7. 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 and Noritaka Usami,PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS,Vol. 22,2014,pp 726-732

# 表面、界面

1. Spatially-resolved spectral image of a microwave-induced plasma with Okamoto-cavity for nitridation of steel substrate,S. Sato, Y. Arai, K. Wagatsuma,Anal. Sci.,30,2014,237-243

2. Comparative study on the emission spectrometric determination of manganese using nitrogen-oxygen Okamoto-cavity microwave induced plasma and argon radio-frequency inductively-coupled plasma,Yuuki Arai, Shigeo Sato, Kazuaki Wagatsuma,Microchemical Journal,116,2014,135-141

## 結晶構造(X線、電子線回折)

1. Mineralogy and petrography of C asteroid regolith: The Sutter's Mill CM meteorite,Zolensky M., Mikouchi T., Fries M., Bodnar R., Jenniskens P., Yin Q-Z., Hagiya K., Ohsumi K., Komatsu M., Colbert M., Hanna R., Maisano J., Ketcham R., Kebukawa Y., Nakamura T., Matsuoka M., Sasaki S., Tsuchiyama A., Gounelle M., Le L., Martinez J., Ross,Meteoritics & Planetary Science,49,2014,1997-2016

2. Mineralogy and crystallography of some Itokawa particles returned by the Hayabusa asteroidal sample return mission,Mikouchi T., Komatsu M., Hagiya K., Zolensky M. E., Hoffmann V., Martinez J., Hochleitner R., Kaliwoda M., Terada Y., Yagi N., Takata M., Satake W., Aoyagi Y., Takenouchi A., Karouji Y., Uesugi M., and Yada T.,Earth, Planets and Space,66,2014,82

## 電気的、光学的性質

1. In situ transmission electron microscopy of individual carbon nanotetrahedron/nanoribbon structures in Joule heating,Yusuke Masuda, Hideto Yoshida, Seiji Takeda, and Hideo Kohno,Applied Physics Letters,105,2015,83107

2. Splitting and Joining in Carbon Nanotube/Nanoribbon/Nanotetrahedron Growth,Takayuki Hasegawa and Hideo Kohno,Physical Chemistry Chemical Physics,17,2015,3009-3013.

3. Chains of Carbon Nanotetrahedra/Nanoribbons,Hideo Kohno and Takayuki Hasegawa,Scientific Reports,5,2015,8430

4. Carrier dynamics and related electronic band properties of InN films,Y. Ishitani,Selected Topics in Applied Physics, Jpn, J. Appl. Phys,53,2014,100204

5. Dielectric absorption of s-polarized infrared light resonant to longitudinal optical phonon energy incident on lateral (0001)GaN/Ti stripe structures,Y. Ishitani, K. Hatta, K. Morita, and B. Ma,Journal of Physics D,48,2015,95103

6. 電子状態解析に基づく新規オージェーフリー発光物質の探索,石井、北浦、山路、黒澤、田中、渡邊、小笠原、大西、佐々木,DV-Xa研究協会会報,27, 1-2,2014,151-154

7. Observation of VUV Emission from Er/Nd:LuF3 Crystals,S. Kurosawa, J. Pejchal, M. Kitaura, K. Fukui, K. Nakagawa, S. Watanabe, A. Ohnishi, K. Ogasawara, M. Hasumoto, M. Sakai,UVSOR ACTIVITY REPORT 2013,,2014,66

8. Optical Spectra and Electronic structures of SrCeO3 Crystals,H. Numata, M. Kitaura, S. Watanabe, K. Ogasarawa, S. Kurosawa, K. Yubuta, A. Ohnishi, M. Sasaki,UVSOR ACTIVITY REPORT 2013,,2014,63

9. Observation of VUV Emission from Al2O3 and Nd:LaF3 Crystals,M. Kitaura, S. Kurosawa, J. Pejchal, K. Fukui, K. Nakagawa, S. Watanabe, A. Ohnishi, K. Ogasawara, M. Hasumoto, M. Sakai,UVSOR ACTIVITY REPORT 2013,,2014,39

10. Photoluminescence studieson energy transfer processes in cerium-doped Gd3Al2Ga3O12 crystals,M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, M. Sasaki, J. Hara,Optical Materials,41,2015,45-48

# 低温

1. Uniaxial Chemical Pressure and Disorder Effects on Magnetic and Dielectric Properties of b'-(BEDT-TTF)2(ICl2)1−x(AuCl2)x,Naoki Yoneyama, Takahide Kurobe, Satoshi Iguchi, Akira Miura, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Takahiko Sasaki,Journal of the Physical Society of Japan,84,2015,033709 1-4
2. Relationship between Ferromagnetic Criticality and the Enhancement of Superconductivity Induced by Transverse Magnetic Fields in UCoGe,Taisuke Hattori, Kosuke Karube, Kenji Ishida, Kazuhiko Deguchi, Noriaki K. Sato, Tomoo Yamamura,J. Phys. Soc. Jpn.,83,2014,073708 1-4

3. Spin-Triplet Superconductivity Induced by Longitudinal Ferromagnetic Fluctuations in UCoGe Probed by 59Co NMR Measurement,Taisuke Hattori, Yoshihiko Ihara, Kosuke Karube, Daisuke Sugimoto, Kenji Ishida, Kazuhiko Deguchi, Noriaki K. Sato, Tomoo Yamamura,J. Phys. Soc. Jpn.,83,2014,061012 1-8

# 照射、原子力（アクチノイド）

1. Magnetic Relaxations Arising from Spin−Phonon Interactions in the Nonthermally Activated Temperature Range for a Double-Decker Terbium Phthalocyanine Single Molecule Magnet,Takamitsu Fukuda, Natsuko Shigeyoshi, Tomoo Yamamura, Naoto Ishikawa,Inorganic Chemistry,53,2014,9080-9086

## 分光、分析、NMR、メスバウアー

1. レーザー誘起プラズマ発光分光分析法の鉄鋼スクラップの組成別ソーティングへの適用,柏倉俊介、我妻和明,レーザー研究,42, 12,2014,908-912

2. 鉄鋼製造プロセス最適制御に向けた原子発光分光分析,近藤裕之、相本道宏、我妻和明,鉄と鋼,100, 7,2014,846-856

3. Comparative study on the emission spectrometric determination of manganese using nitrogen-oxygen Okamoto-cavity microwave induced plasma and argon radio-frequency inductively-coupled plasma,Y. Arai, S. Sato, K. Wagatsuma,Microchem. J.,116,2014,135-141
4. Spatially-resolved spectral image of a microwave-induced plasma with Okamoto-cavity for nitridation of steel substrate,S. Sato, Y. Arai, K. Wagatsuma,Anal. Sci.,30(2),2014,237-243

5. Enhanced Charge Excitations in Electron-Doped Cuprates by Resonant Inelastic X-Ray Scattering,T. Tohyama, K. Tsutsui, M. Mori, S. Sota, and S. Yunoki,arxiv,,2015,1503.14259

6. Lifshitz Transition Induced by Magnetic Field for Frustrated Two-Leg Spin-Ladder System,T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa,JPS Conf. Proc.,in press,2015,

7. Spin-Spin Correlation Enhanced by Impurities in a Frustrated Two-leg Spin Ladder,T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa,JPS Conf. Proc.,3,2014,014016 1-5

8. Origin of the Phonon Hall Effect in Rare-Earth Garnets,M. Mori, A. Spencer-Smith, O. P. Sushkov, and S. Maekawa,Phys. Rev. Lett.,113,2014,265901 1-5

## 中性子、電子、イオン、X線散乱

1. PoGOLino: A scintillator-based balloon-borne neutron detector,Kole, Merlin Chauvin, Maxime; Fukazawa, Yasushi; Fukuda, Kentaro; Ishizu, Sumito; Jackson, Miranda; Kamae, Tune; Kawaguchi, Noriaki; Kawano, Takafumi; Kiss, Mozsi; Moretti, Elena; Pearce, Mark; Rydstrom, Stefan; Takahashi, Hiromitsu; Yanagida, Takayuki,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment,770,2015,68-75

# 計算材料科学

1. A Model for Triboluminescence from Fracture Surfaces of Silica Glass,Hiroki Kanehira, Muhammad Zainurin, and Shuji Shimamura,e-Journal of Surface Science and Nanotechnology,13,2015,to be published in April

2. 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,12,2014,339-342

3. Atomic Force Microscopy Simulation by MD/continuum Coupling Method,Yasuhiro Senda, Nobuyuki Imahashi, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen,Integrated Ferroelectrics,155,2014,33-38

4. Geometry Dependence of Electronic and Energetic Properties of One-Dimensional Peanut-Shaped Fullerene Polymers,Yusuke Noda, Shota Ono, and Kaoru Ohno,J. Phys. Chem. A,未定,2015,未定

5. TOMBO: All-electron mixed-basis approach to condensed matter physics,Shota Ono, Yoshifumi Noguchi, Ryoji Sahara, Yoshiyuki Kawazoe, and Kaoru Ohno,Computer Physics Communications,189,2015,20-30

6. Linearized self-consistent GW approach satisfying the Ward identity,Riichi Kuwahara and Kaoru Ohno,Phys. Rev. A,90,2014,032506 1-9

7. Validity of virial theorem in all-electron mixed basis density functional, Hartree--Fock, and GW calculations,Riichi Kuwahara, Yoichi Tadokoro, and Kaoru Ohno,J. Chem. Phys.,141,2014,084108 1-6

8. Stable spin states of boron, aluminum, and silicon dimers in a self-consistent GW calculation,Riichi Kuwahara and Kaoru Ohno,Mod. Phys. Lett. B,28 (No.20),2014,1450166 1-9

9. Heterojunction of single-walled capped carbon nanotube and zinc phthalocyanine with high energy conversion efficiency,Shota Ono, Riichi Kuwahara, and Kaoru Ohno,J. Appl. Phys.,116,2014,054305 1-4

10. Effects of environmental factors on the conversion efficiency of solar thermoelectric co-generators comprising parabola trough collectrors and thermoelectric modules without evacuated tubular collector,Chao Li, Ming Zhang, Lei Miao, Jianhua Zhou, Yi Pu Kang, C. A. J. Fisher, Kaoru Ohno, Yang Shen, and Hong Lin,Energy Conversion and Management,86,2014,944-951

11. Metallic three-coordinated carbon networks with eight-membered rings showing high density of states at the Fermi level,Yusuke Noda, Shota Ono, and Kaoru Ohno,Phys. Chem. Chem. Phys.,16,2014,7102-7107

12. Low-Temperature, Solution-Based, Scalable Synthesis of Sb2Te3 Nanoparticles with an Enhanced Power Factor,Heng Quan Yang, Lei Miao, Ming Zhang, Kaoru Ohno, Jian Hua Zhou, Hui Gu, Yang Shen, and Hong Lin,J. of Electronic Materials,43 (6),,2165-2173

13. Tunable Seebeck Coefficient in Monolayer Graphene Under Periodic Potentials,1.Shota Ono, Ming Zhang, Yusuke Noda, and Kaoru Ohno,J. of Electronic Materials,43 (6),2014,1505-1508

14. 全電子混合基底法プログラムを用いた水素貯蔵材料の設計,佐原亮二、水関博志、M. H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸,水素利用技術集成,Vol. 4,2014,143-148

15. 全電子混合基底法プログラムTOMBOを活用した材料科学,佐原亮二、小野頌太、大野かおる,まてりあ,53,2014,400-404

# 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. 食中毒原因菌サルモネラに及ぼす金属の影響Oligodynamic actionの評価,翠川裕,東北大学金属材料研究所ワークショップおよび日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会「産学官連携による金属系バイオマテリアルの研究開発の最前線」,2015/10/6,仙台
2. サルモネラを用いた新抗菌検査法,翠川裕,日本衛生学会,2015/3/27,和歌山
3. 銅をモデルとしてサルモネラ硫化水素産生を用いた新抗菌性検査法,翠川裕、仲井正昭、新家光雄,日本食品衛生学会,2015/5/14,東京
4. Ti-Zr合金の再結晶挙動に及ぼすZr添加量の影響,又吉勇介,軽金属学会　春期大会,2015/4/7,東広島
5. Ti合金の再結晶挙動に及ぼすZr添加量の影響,又吉勇介,軽金属学会関東支部第4回若手研究者ポスター発表会,2014/8/21,東京
6. Ti-Zr合金圧延材の焼鈍し挙動の観察および粒成長メカニズムの解明,又吉勇介,軽金属学会　秋期大会,2014/11/15,東京
7. ,アイヌル　アラファ,平成26年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会,2014/12/6,新潟
8. Elucidation of grain growth mechanism on the recrystallization behavior in rolled-titanium alloys,又吉勇介,The 3rd GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2014),2014/6/21,長岡
9. Effect of Zr adiition on recrystallization behavior in rolled Ti-Zr alloys,本間智之,TMS2015 Annual Meeting and Exhibition,2015/3/17,アメリカ、オーランド
10. 過共晶バルクアモルファス合金中の自由体積にみる局所構造の組成依存性,石山大志、石井康嗣、岩瀬彰宏、横山嘉彦、今野豊彦、堀史説,大阪府立大学産学官共同利用研究報告会,2014/12/25,大阪

11. Study of local structure in hyper-eutectic Zr-Cu-Al bulk glassy alloys by positron annihilation techniques,T.Ishiyama, K.Ishii, Y.Yokoyama, T.J.Konno, A.Iwase and F.Hori,The International Workshop on Positron study of Defects 2014,2014/9/15,京都

12. Improvement of mechanical properties of Co-Cr-Mo alloy through nano-structural control using a giant straining process,Isik Murat, Niinomi Mitsuo, Cho Ken, Nakai Masaaki, Horita Zenji,平成26年度秋期 第64回日本歯科理工学会学術講演会,2014/10/4,広島
13. 高圧ねじり加工を用いた微細組織制御による生体用Co-Cr-Mo合金の力学的特性の向上,趙　研, 新家光雄, 仲井正昭, 稗田純子, Murat ISIK, 堀田善治,平成26年度春期第63回日本歯科理工学会学術講演会,2014/4/12,東京
14. Improvement of mechanical properties of Co-Cr-Mo alloys by microstructural control through high-pressure torsion processing,Murat Isik, Mitsuo Niinomi, Ken Cho, Masaaki Nakai, Huihong Liu, Zenji Horita,日本金属学会2015年春期講演大会,2015/3/18,東京
15. The relationship between microstructural units and their boundary natures in ultra-low carbon lath martensite,森戸　茂一,35th Risø International Symposium on Materials Science,2014/9/3,G132Roskilde, Denmark

16. The boundary features in the lath martensite,森戸　茂一,ISSS 2014,2014/11/4,京都

17. Block boundary analyses to identify martensite and bainite,森戸　茂一,ICOMAT2014,2014/7/10,Bilbao, Spain

18. Zr-Nb改良型被覆材の水素吸収特性及び構造変化,東邦彦、渥美寿雄、武村祐一朗,日本原子力学会関西支部第10回若手研究者による研究発表会,2015/1/23,大阪

19. FeSiBP/PZT/FeSiBP積層型ME磁気センサの磁歪層厚みと熱処理の効果,福岡 修太、木村 奈津子、久保田 健、古屋 泰文,日本金属学会,2014/9/25,名古屋

20. 磁歪/圧電複合素子の出力電圧・電力におよぼす磁歪層の設計と特性,久保田 健、福岡 修太、古屋 泰文,日本金属学会,2015/3/20,目黒

# 半導体

1. Kelvin force microscopic study on GaN layers grown on (111)Al templates by RF-MBE,T. Honda, T. Yamaguchi, Y. Sugiura, D. Isono, Y. Watanabe, S. Osawa, D. Tajimi, T. Iwabuchi, S. Kuboya, T. Tanikawa, R. Katayama and T. Matsuoka,18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE 2014),2014/9/8,Arizona, USA

2. RF-MBE法を用いた膜厚の異なるAlテンプレート上GaN 成長,大澤真弥、渡邉悠斗、尾沼猛儀、山口智広、本田徹,第6回窒化物半導体結晶成長講演会,2014/7/26,愛知

3. 疑似Al基板上GaN薄膜のフォトルミネッセンス評価,渡邉悠斗、大澤真弥、尾沼猛儀、山口智広、本田徹,第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/19,北海道

4. RF-MBE法による窒化サファイア基板上アルミニウム薄膜成長,星川侑也、大澤真弥、松本雄大、山口智広、尾沼猛儀、本田徹,第62回応用物理学会春季学術講演会,2015/3/12,神奈川

5. Thickness Dependence of Pseudo Aluminum Templates in Growth of GaN by RF-MBE,S. Osawa, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda,The International Workshop on Nitride Semiconductors 2014 (IWN2014),2014/8/26,WROC?AW, Poland

6. Fabrication of Pseudo Aluminum Templates on 4H-SiC and Growth of GaN on Pseudo Aluminum Templates by RF-MBE,Y. Watanabe, S. Osawa, D. Tajimi, T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, T. Honda,5th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-5),2014/5/19,Atlanta, USA

7. Effect of Pseudo Aluminum Templates in RF-MBE Growth of GaN on 4H-SiC,Y. Watanabe, S. Osawa, D. Tajimi, T. Yamaguchi, and T. Honda,Conference on LED and Its Industrial Application ' 14 (LEDIA' 14),2015/4/24,横浜, 日本

8. 蛍光X線ホログラフィーによる太陽電池材料の原子配列解析,小関正哉、弓指佳大、八方直久、北村優天、岸田貴志、村上秀憲、白方祥、細川伸也、林好一,第3回物構研サイエンスフェスタ,2015/3/17,つくば

9. 歪みSi/Si1-xCx/Si(001)ヘテロ構造の結晶性と不純物活性化過程との関係,藤原幸亮、酒井翔一朗、小林昭太、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,応用物理学会,2015/3/12,神奈川県

10. イオン注入成長法で作製した圧縮歪みSi/Si1-xCx/Si(001)構造MOSFETの電気特性評価,中込諒、酒井翔一朗、藤原幸亮、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,応用物理学会,2015/3/12,神奈川

11. 歪みSi/Si1-xCx/Si(001) 構造の不純物活性化過程における結晶性及び電気特性評価,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,応用物理学会,2014/9/18,北海道

12. イオン注入法で作製した圧縮歪みSi/Si1-xCx/Si(001) 構造の結晶性及びデバイス特性評価,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,応用物理学会,2014/9/18,北海道

13. Theoretical aspects in growth of In-rich InGaN,Y. Kangawa, K. Kakimoto,SPIE Photonic West OPTO 2015,2015/2/9,サンフランシスコ、アメリカ

14. Structural Phase Diagram of InN by Pressurized-Reactor MOVPE: A Theoretical Study,Y. Kangawa, T. Hamada, T. Kimura, R. Katayama, T. Matsuoka, K. Kakimoto,The 5th International Conference on White LEDs and Solid State Lighting (WLED-5),2014/6/3,済州島、韓国

15. Theoretical study on structural stability of InN grown by pressurized-reactor MOVPE,Y. Kangawa, T. Hamada, T. Kimura, R. Katayama, T. Matsuoka, K. Kakimoto,33rd Electronic Materials Symposium,2014/7/10,修善寺

16. Theoretical approach to growth mechanisms of InN by vapor phase epitaxy,Y. Kangawa, K. Kakimoto,2nd Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors (IDGN-2),2014/10/31,仙台

17. Control of Intermediate Band Configuration in GaAs:N δ-Doped Superlattice,K. Osada, T, Suzuki S. Yagi, S. Naito, Y. Shoji, Y. Okada, Y. Hijikata, and H. Yaguchi,The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion,2014/11/26,京都

18. Molecular Beam Epitaxy Growth of Intermediate Band Material Based on GaAs:N δ-Doped Superlattices,T. Suzuki, K. Osada, S. Yagi, S. Naito, Y. Hijikata, Y. Okada, and H. Yaguchi,The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion,2014/11/25,京都

19. GaAs:N δドープ超格子による中間バンド構造のエネルギー制御,長田一輝, 鈴木智也, 八木修平, 内藤駿弥, 庄司靖, 岡田至崇, 土方泰斗, 矢口裕之,第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/19,札幌

20. 中間バンド型太陽電池に向けたGaAs:Nδドープ超格子のMBE成長,鈴木智也, 長田一輝, 八木修平, 内藤俊弥, 土方泰斗, 岡田至崇, 矢口裕之,第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/19,札幌

## セラミックス

1. Growth Mechanism of Hydrothermally Synthesized (K0.5Na0.5)NbO3 Films,Takahisa Shiraishi, Noriyuki Kaneko, Hiro Einishi, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Nobuhiro Kumada, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Hiroshi Funakubo,日韓強誘電体応用会議,2014/8/17,広島市

2. (Ca,Sr)TiO3超格子における濃度変調と構造変調,木口　賢紀、範　滄宇、赤間　章裕、今野　豊彦、窪田　誠明、坂元　尚紀、鈴木　久男、脇谷　尚樹,日本セラミックス協会学術写真賞,2015/3/18,岡山県

3. ボールミルで調整した原料粉末を用いたNaB5Cバルク体の反応焼結,森戸春彦、木村巧磨、山根久典,2015年日本セラミックス協会年会,2015/3/19,岡山

4. Reaction sintering of NaB5C ceramics and their fracture strengths,Haruhiko Morito, Takuma Kimura, Hisanori Yamane,The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials,2014/9/1,ハワイ、USA

# 超伝導材料

1. 金属系超伝導材料の超微細構造と超伝導特性,西嵜照和, 李 昇原, 堀田善治, 阿久根忠博, 坂本進洋, 野島 勉, 井口 敏, 佐々木孝彦, 小林典男,第22回渦糸物理国内会議,2014/7/10,富良野市
2. 微細結晶粒を持つバルクナノメタルの超伝導物性,西嵜照和,日本金属学会2014年秋季(第155回)講演大会 公募シンポジウム「S5 バルクナノメタルIV」基調講演,2014/9/25,名古屋
3. Nb系のバルクナノメタルの微細構造と渦糸状態,西嵜照和, 李 昇原, 堀田善治, 阿久根忠博, 坂本進洋, 野島 勉, 井口 敏, 佐々木孝彦, 小林典男,ナノ構造超伝導体における渦糸物理ワークショップ,2015/1/22,東京
4. Nb系バルクナノメタルの臨界温度と渦糸状態,西嵜照和, 李 昇原, K. Edalati, 堀田善治, 阿久根忠博, 坂本進洋, 野島 勉, 井口 敏, 佐々木孝彦, 小林典男,日本物理学会　第70回年次大会,2015/3/22,東京

# 磁性、磁性材料

1. Mnイオン照射で作製したL10(Fe0.5Mn0.5)68Pt32強磁性-常磁性パターンにおけるXMCD磁気ヒステリシス曲線の角度依存性,佐々木香, 長谷川崇, 山﨑隆史, 木村詩織, 荒川明, 石尾俊二, 鈴木基寛, 河村直己, 水牧仁一朗,日本金属学会2015年春期講演大会,2015/3/19,東京
2. L10 FePt規則合金薄膜の第三元素置換による磁性相変化とその機構,長谷川崇, 山田紘己, 木村詩織, 伊藤光祐, 石尾俊二, 上林一彦,日本金属学会2015年春期講演大会,2015/3/19,東京
3. MgO(100)基板上に成長させたRh/FeCo膜の磁気特性,吉田真司, 大宮裕之, 髙橋海里, 金谷峻介, 荒川明, 長谷川崇, 斉藤伸, 石尾俊二,日本金属学会2015年春期講演大会,2015/3/19,東京
4. MgO(100)基板上に成長させたRh/FeCoC膜の磁気特性,大宮裕之, 吉田真司, 髙橋海里, 金谷峻介, 荒川明, 長谷川崇, 斉藤伸, 石尾俊二,日本金属学会2015年春期講演大会,2015/3/19,東京
5. [FeCo/Pt] 多層膜の正方晶歪みと磁気異方性,藤島周, 新宅一彦, 石尾俊二,第38回日本磁気学会学術講演会,2014/9/4,横浜
6. L10 FePt-M(M=Mn,Rh) 薄膜の磁気相転移温度に対する格子歪効果,木村詩織, 山田紘己, 長谷川崇, 荒川明, 石尾俊二,第38回日本磁気学会学術講演会,2014/9/4,横浜
7. FePt/FeCo二層膜の結晶構造並びに表面・界面異方性,王博羽中, 大宮裕之, 吉田真司, 荒川明, 佐々木博美, 佐久間昭正, 石尾俊二,第38回日本磁気学会学術講演会,2014/9/4,横浜
8. MgO(001)基板上に成長させたRh/FeCo膜の磁気特性,大宮裕之, 吉田真司, 王博羽中, 金谷峻介, 高橋海里, 荒川明, 長谷川崇, 斉藤伸, 石尾俊二,第38回日本磁気学会学術講演会,2014/9/4,横浜
9. Investigation of magnetic anisotropy and magnetic moments of tetragonal distorted Fe1-xCox films on L10 FePt underlayer,B. Wang, H. Oomiya, A. Arakawa, T. Hasegawa, H. Sasaki and S. Ishio,59Th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials,2014/11/7,Honolulu, USA
10. Energy product of exchange coupled L10 FePt/FeCo nano-dot patterns,B. Wang, H. Oomiya, S. Yoshida, A. Arakawa, T. Hasegawa, H. Sasaki, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, Y. Kondo and S. Ishio,59Th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials,2014/11/6,Honolulu, USA
11. Magnetic anisotropy of distorted FeCo and FeCoC films on Rh seedlayer,H. Oomiya, S. Yoshida, B. Wang, S. Kanatani, K. Takahashi, A. Arakawa, T. Hasegawa, S. Saito and S. Ishio,59Th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials,2014/11/4,Honolulu, USA
12. Study of the ferromagnetic-antiferromagnetic transition in L10 FeMnPt films,T. Hasegawa,BIT's 4th Annual World Congress of Nano Science and Technology 2014,2014/10/30,Qingdao, China
13. Perpendicular magnetic anisotropy and energy product of L10 FePt/FeCo films,B. Wang, H. Oomiya, T. Hasegawa, A. Arakawa, H. Sasaki, S. Ishio, Y. Kondo and J. Ariake,IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG Europe 2014),2014/5/7,Dresden, Germany

14. Magnetic properties of planer dot pattern prepared using magnetic phase change of L10 FePtRh film,T. Hasegawa, Y. Kondo, K. Uebayashi, A. Arakawa and S. Ishio,IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG Europe 2014),2014/5/7,Dresden, Germany
15. Nanoscale composition control applied on L10 FePtRh film for dot patterning using magnetic phase change,T. Hasegawa and S. Ishio,Magnetism 2014,2014/4/7,Manchester, UK
16. 極性ZnO 基板上に直接製膜したCo 超薄膜の磁気特性,千葉大地、柴田直哉、塚﨑敦,第62回応用物理学会春季学術講演会,2015/3/12,平塚市
17. Enhancement of the cyclotron effective mass in U0.03Th0.97Ru2Si2,Y. Haga, Y. Matsumoto, N. Tateiwa, E. Yamamoto, N. Kimura, T. Yamamura, Z. Fisk,SCES 2014,2014/7/7,グルノーブル、フランス
18. Study on Magnetic Anisotropy and Slow Magnetization Relaxation of a Gadolinium(III)–Radical Complex,T. Kanetomo, H. Nojiri, and T. Ishida,APES–IES–SEST2014,2014/11/12,奈良
19. Evaluation of Dysprosium(III)–Copper(II) Exchange Coupling Parameters and Relation with the Bridging Geometry,Y. Ida, T. Ishida, S. Ghosh, A. Ghosh, and H. Nojiri,APES–IES–SEST2014,2014/11/12,奈良
20. Single–Molecule Magnets Involving Strong Exchange in Lanthanoid Complexes with 2,2’–Bipyridin–6–yl tert–Butyl Nitroxide,T. Kanetomo, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida,ICMM 2014,2014/7/4,Saint Petersburg, Russia
21. 歪んだ反強磁性ダイヤモンド格子を形成する新規ビラジカル化合物F4BIPBNNの構造と磁性,天谷直樹, 奥雄太, 山口博則, 小野俊雄, 松尾晶, 金道浩一, 野尻浩之, 細越裕子,日本物理学会　第70回年次大会,2015/3/21,早稲田大学 早稲田キャンパス
22. S = 1/2 強磁性交替二重鎖を形成するm–Ph–V2の低温物性,岩瀬賢治, 山口博則, 小野俊雄, 下川統久朗, 松尾晶, 金道浩一, 野尻浩之,「強磁場が切り拓く物質科学のフロンテイア」第１１回強磁場フォーラム総会,2014/12/4,大阪大学先端強磁場科学研究センター
23. 三角格子反強磁性体Cs2CuCl4–xBrxにおける基底状態と臨界挙動,小野俊雄, 遠藤耀司, 富永紘基, 岩瀬賢治, 石橋広記, 山口博則, 細越裕子, 中野博生, 栗田伸之, 田中秀数, 野尻浩之,日本物理学会　2014年秋季大会,2014/9/7,中部大学（春日井キャンパス）
24. Magnetization Plateaux in a frustrated spin ladder,T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa,APS March Meeting 2015,2015/3/2,San Antonio (USA)
25. フラストレートスピン梯子系における磁場相転移と磁化プラトー,杉本貴則, 森道康, 遠山貴己, 前川禎通,日本物理学会2014年秋季大会,2014/9/7,中部大学春日井キャンパス
26. ハーフメタル型ホイスラー合金と超伝導体のフルエピタキシャル三層膜と接合の輸送特性,重田出, 窪田崇秀, 桜庭裕弥, 木村尚次郎, 淡路智, 小山佳一, 高梨弘毅, 廣井政彦,日本物理学会2014年秋季大会,2014/9/10,愛知県春日井市

27. フルエピタキシャル接合を用いたアンドレーエフ反射法によるハーフメタル型ホイスラー合金のスピン分極率,重田出, 窪田崇秀, 桜庭裕弥, C. G. Molenaar, J. N. Beukers, 木村尚次郎, A. A. Golubov, A. Brinkman, 小山佳一, 淡路智, 高梨弘毅, 廣井政彦,日本物理学会第70回年次大会,2015/3/23,東京都新宿区
28. Cu(II)-CO3系量子スピンラダー磁性体の1H-NMR,小堀祥平, 後藤貴行, 桑原英樹, 張笑, 中野佑紀, 西原禎文, 井上克也,日本物理学会,2015/3/21,東京

# 複合材料

1. FeCo 磁歪合金の熱処理効果と振動発電,山本貴久、古屋泰文,日本金属学会 2014 年秋期講演大会,2014/9/24,名古屋市（名古屋大学東山キャンパス）

2. ,T. Yamamoto, S. Makino,M. Yokoyama,, T.Kubota, S. Koyama and Y. Furuya,,GRAND RENEWABLE ENERGY 2014(Tokyo Big Sight, Tokyo Japan 2014.7.28-8.1),2015/5/18,東京(ビッグサイト)

3. Phase Equilibria, Microstructure and Mechanical Properties of Mosibtic Alloy,Kyosuke Yoshimi,International Workshop on Advanced Structural Materials,2014/7/31,仙台

4. Processing, Microstructure and Mechanical Properties of TiC-Added Mo-Si-B Alloys,K. Yoshimi, S. Miyamoto, T. Moriyama, T. Kaneko, D. Kanekon, J. Nakamura, J.W. Kim, K. Maruyama, H. Katsui, T. Goto,MS&T 2014,2014/10/13,Pittsburgh, USA

5. Ultra-High Temperature Materials for Higher-Efficiency Energy Conversion of Heat Engines,Kyosuke Yoshimi,ECO Balance 2014,2014/10/29,つくば

6. Effect of Ti Addition on Density and Microstructure Development of MoSiBTiC Alloy,Joungwook Kim, Kyosuke Yoshimi, Hirokazu Katsui, Takashi Goto,2014 MRS Fall Meeting,2014/12/2,Boston, USA

7. HAADF-STEM Observation of Interfaces in MoSiBTiC Alloys,Junya Nakamura, Daiki Kanekon, Kyosuke Yoshimi,2014 MRS Fall Meeting,2014/12/2,Boston, USA

8. Microstructure and Mechanical Properties of TiC-Added Mo-Si-B Alloys,Kyosuke Yoshimi, Junya Nakamura, Joung-Wook Kim, Kouichi Maruyama, Hirokazu Katsui, Takashi Goto,2014 MRS Fall Meeting,2014/12/2,Boston, USA

# 生体材料

1. Discoloration of Titanium Alloys by Sulfide Alkaline Solution,Shinji Takemoto, Masao Yoshinari, Yutaka Oda, Eiji Kawada,93th General Session & Exhibition of the IADR,2015/3/14,ボストン、米国

2. Surface Characterization of Sulfide-induced Corrosion of Titanium,Shinji Takemoto, Masayuki Hattori, Masao Yoshinari, Eiji Kawada and Yutaka Oda,15th IUMRS-ICA (International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia),2014/8/25,福岡

3. 硫化物を含む溶液中で変色したチタンの表面分析,武本真治、原田麗乃、染谷智子、田中健介、市川弘道、愛知哲也、小田豊、河田英司,第63回日本歯科理工学会学術講演会,2014/10/4,広島

4. 生体用 Ti 合金のフレッティング摩耗挙動と機械的性質,三浦永理, 横川貴啓, 足立大樹, 山崎徹,軽金属学会第 127 回秋期大会,2015/11/15,東工大大岡山キャンパス

5. Enhancement of bioactivity of zirconium by combination of simple electrochemical treatments,Tsutsumi Y, Ashida M, Chen P, Doi H, Hanawa T,The 5th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-5),2014/11/19,Tokyo, Japan

6. Electrochemical surface treatment for making antibacterial porous oxide layer on Ti,Tsutsumi Y, Niizeki N, Chen P, Ashida M, Doi H, Noda K, Hanawa T,26th Annual Conference of the European Society for Biomaterials (ESB 2014),2014/8/31,Liverpool, UK

7. ドライプロセスによるチタンの骨適合化表面改質,上田恭介、成島尚之、後藤孝、小幡亜希子、春日敏宏、小笠原康悦,日本金属学会2015年春期（第156回）,2015/3/20,東京

8. 生体吸収性リン酸カルシウムによるインプラントの骨適合性向上,上田恭介、成島尚之、後藤孝、小幡亜希子、春日敏宏、小笠原康悦,日本材料学会　第38回生体・医療材料部門委員会,2015/1/20,仙台

9. 金属系バイオマテリアルの骨適合化表面処理,上田　恭介,(一社)表面技術協会 関東支部　第88回講演会,2014/10/24,東京

10. Control of Ag release from Ag-containing calcium phosphates in simulated body fluid,O. Gokcekaya, K. Ueda, T. Narushima,Materials Science & Technology 2014 (MS&T14),2014/10/16,アメリカ　ピッツバーグ

# 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. Pd-Cu-Ag-Ge液体急冷薄帯の示差走査熱量測定,山本　篤史郎, 細川　伸也, 加藤秀実, 林　好一,日本金属学会,2014/9/26,名古屋

2. Ni-Wナノ結晶/アモルファス二相合金の塑性変形挙動に及ぼすアモルファス安定性の影響,足立大樹、中山翔太、鍋島隆行、岡本佳奈、山崎徹,日本金属学会2014年秋期講演大会,2014/9/24,名古屋大学

3. 高粘性過冷却液体を有するバルク金属ガラスの引張塑性変形挙動,重本北斗、藤田和孝、山田昌弘、有吉広明、山崎　徹、加藤秀実、横山嘉彦,日本金属学会2014年秋期講演大会,2014/9/24,名古屋大学

4. Zr-Cu-Ni-Al-Au系金属ガラスの塑性変形性に及ぼすナノ結晶層の析出効果,神里良、山田昌弘、足立大樹、山崎　徹、藤田和孝、土谷浩一、加藤秀実、D. H. Kim,日本金属学会2014年秋期講演大会,2014/9/24,名古屋大学

5. 電解浴中のNiイオン濃度制御により作製した電析Ni-W合金の組織と機械的性質,萬永周輝、足立大樹、山崎徹,日本金属学会2014年秋期講演大会,2014/9/24,名古屋大学

6. Zr-Cu-Ni系およびZr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの中性子照射による衝撃特性変化,山田昌弘、上野航平、山崎　徹、栗下裕明、横山嘉彦,日本金属学会2014年秋期講演大会,2014/9/24,名古屋大学

7. Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの高延性化に及ぼすナノ結晶相析出効果,山田昌弘, 神里良, 有吉広明, 山崎徹, 藤田和孝, 土谷浩一, 横山嘉彦, D. H. Kim,第58回日本学術会議材料工学連合講演会,2014/10/27,京都テレサ

8. Observation of shear bands on tensile plastic deformation with work hardening and serrations in high viscosity monolithic Zr based bulk metallic glass,S. Goto, K. Fujita, M. Yamada, H. Ariyoshi, Y. Yokoyama and T. Yamasaki,The 15th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials,2014/8/24,Shanghai, China

9. Compositional dependence of neutron irradiation embrittlement in Zr-Cu-Al bulk metallic glasses,M. Yamada, H. Ariyoshi, T. Yamasaki, H. Kurishita and Y. Yokoyama,The 15th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials,2014/8/24,Shanghai, China

10. Compositional dependence of viscosity of supercooled liquids and mechanical properties on Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses,M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita, Y. Yokoyama and D. H. Kim,The 15th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials,2014/8/24,Shanghai, China

11. Tensile plastic deformation with work hardening and serrations on high viscosity monolithic Zr-based bulk metallic glass,K. Fujita, M. Yamada, H. Ariyoshi, Y. Yokoyama and T. Yamasaki,The 15th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials,2014/8/24,Shanghai, China

12. Effects of Au additions on viscosity of supercooled liquids and mechanical properties in Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses,M. Yamada, H. Ariyoshi, T. Yamasaki, K. Fujita, Y. Yokoyama and D. H. Kim,The 15th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials,2014/8/24,Shanghai, China

13. Nanocrystallization of Zr-Cu-Ni-Al-Au alloys during severe plastic deformation,T. Yamasaki, R. Kamizato, M. Yamada, H. Adachi, K. Tsuchiya and Y. Yokoyama,The 6th Int. Conf. on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation,2014/6/30,Metz, France

14. Structure analysis of high-temperature-melts near interface of melted zone by laser heating,A. Mizuno, Y. Horie, M. Matsubara, M. Watanabe,第4回日中結晶成長・結晶技術シンポジウム,2014/9/2,つくば

15. レーザー加熱型ゾーンメルト法を利用した高融点融体の構造解析,水野章敏、堀江優莉香、松原宏次、渡邉匡人,日本鉄鋼協会,2014/9/24,名古屋

16. Zr基バルク金属ガラスのねじり応力下における擬弾性挙動の検討,平田輝, 木原好昭, 藤田和孝, 横山嘉彦, 加藤秀実,2014年秋期日本金属学会講演大会概要CD, P167,2014/9/24,名古屋市

17. Torsion Behavior in Zr-based Bulk Metallic Glass,Kazutaka Fujita, Makoto Fujishige, Akira Hirata, Hiroyuki Nishikawa, Yoshihiko Yokoyama and Hidemi Kato,The 10th International Conference on Bulk Metallic Glasses,2014/6/1,Shanghai University, Shanghai, China

## 薄膜、超微粒子

1. 金属絶縁体 スピン状態同時転移を生じる (Pr1-yYy)1-xCaxCoO3系物質の単結晶薄膜化と物性評,(25)野田裕介, 内藤智之, 藤代博之, 伊藤暁彦, 後藤 孝,日本物理学会,2015/3/24,東京

2. 正方晶PZT薄膜におけるクランピング効果の配向依存性,山田智明, 安本洵, 坂田修身, 今井康彦, 木口賢紀, 今野豊彦, 江原祥隆, 白石貴久, 及川貴弘, 舟窪浩, 吉野正人, 長崎正雅,強誘電体応用会議FMA-31,2014/5/29,京都

3. Piezoelectric Nanostructure for Future Small Energy Conversion Devices: Attempt at Growth and Characterization,T.Yamada, M.Yoshino, T.Nagasaki, H.Funakubo, O.Sakata, T.Kiguchi,3rd Annual World Congress of Advanced Materials (WCAM-2014),2014/6/7,重慶、中国

# 精製、溶解、凝固、接合、相図

1. 強磁場中におけるBi-Mn合金の巨視的変化の観察,宮崎泰樹, 平敦志, 三井好古, アベ松賢一, 高橋弘紀, 宇田聡, 渡辺和雄, 小山佳一,応用物理学会,2015/3/14,神奈川

2. MnBi 焼結体の合成と分解過程の観測,宮崎泰樹, 三井好古, アベ松賢一, 高橋弘紀, 宇田聡, 渡辺和雄, 小山佳一,日本物理学会九州支部例会,2014/12/6,福岡

3. 強磁場中その場観測・示差熱分析装置の開発と磁性材料への応用,宮崎泰樹、アベ松賢一、三井好古、小山佳一、高橋弘紀、宇田聡、渡辺和雄,日本金属学会秋季講演会,2014/9/25,愛知

4. 強磁場中における熱分析・その場観察装置の開発,宮崎泰樹、三井好古、アベ松賢一、高橋弘紀、宇田聡、渡辺和雄、小山佳一,応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/19,北海道

5. Development of new in-field analytical system and synthesis of ferromagnetic materials under high magnetic fields,K. Koyama,日本磁気学会,2014/9/4,神奈川

6. Development of composite system of in-situ observation and differential thermal analysis,D. Miyazaki, Y. Mitsui, K. Abematsu, K. Takahashi, K. Koyama, S. Uda, K. Watanabe,6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields,2014/7/8,沖縄
7. 熱分析・溶解真空炉装置の開発,宮﨑泰樹、三井好古、小山佳一、前田健作、高橋弘紀、宇田聡、渡辺和雄,日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部平成26年度合同学術講演会,2014/6/7,福岡

8. Magnetic Field Effect on the Equilibrium Diagram of Bi-Mn Binary System,小山佳一,10th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering,2014/4/6,ギリシャ

# 結晶成長、欠陥

1. 3次元Alexander-Haasenモデルにおけるシリコンの転位密度解析の長所と欠点,高冰, Jiptner Karolin, 中野智, 原田博文, 宮村佳児, 関口隆史, 柿本浩一,第44回結晶成長国内会議,2014/11/8,北海道大学札幌キャンパス、北海道

2. マクロと原子スケールの融合,柿本 浩一,第44回結晶成長国内会議,2014/11/7,学習院創立百周年記念会館, 東京

3. 二次元核形成理論を用いたSiC 昇華法成長における多形安定性の非定常解析,中野智, 西澤伸一, 柿本浩一,2014年第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/17,北海道大学札幌キャンパス、北海道

4. Crystal Growth of Energy Production and Energy Savin,Koichi KaKimoto,IUMRS-ICA 2014,2014/8/29,Fukuoka University, Fukuoka

5. Unsteady thermodynamical analysis of the polytype stability in PVT growth of SiC using 2D nucleation theory,Seido Araki,6th International Workshop on Crystal Growth Technology,2014/6/18,NOVOTEL Am Tiergarten Berlin, Germany

6. Crystal growth of SiC for power devices,Koichi KaKimoto,CGCT-6,2014/6/12,Ramada Plaza, Jeju, KOREA

7. Ge濃度の異なるSiGe膜中の転位運動に対するSbドープ効果,牧慎也, 山下善文, 伏見竜也, 大野　裕, 米永一郎, 西川亘, 林靖彦,2014年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会,2014/7/26,松江

8. Ge濃度の異なるSbドープSiGe薄膜中の貫通転位運動,山下善文, 牧慎也, 伏見竜也, 大野裕, 米永一郎, 西川亘, 林靖彦,日本物理学会2014年秋季大会,2014/9/7,春日井市

9. Sb-doping effect on the dislocation motion in various Si1-xGex films,Shinya Maki, Yoshifumi Yamashita, Tatsuya Fushimi, Yutaka Ohno, Ichiro Yonenaga, Takeshi Nishikawa, Yasuhiko Hayashi,The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2014,2014/10/19,浜松

10. Ge結晶成長方法によるGa偏析係数の比較,荒浜智貴, 太子敏則, 米永一郎,第44回結晶成長国内会議,2015/11/8,東京

11. Constitutional supercooling in Czochralski Si crystal growth heavily doped with B, Ge and As,Toshinori Taishi, Ichiro Yonenaga, Keigo Hoshikawa,The Forum of the Science and Technology of Silicon Materials 2014,2015/10/19,浜松、東京

12. How can we control adjacent dendrite crystals in parallel direction to realize high-quality multicrystalline Si ingot for solar cells?,T. Hiramatsu, I. Takahashi, N. Usami,The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion,2014/11/25,京都

13. Comparison of Phosphorus Gettering Effect in Faceted Dendrite and Small Grain of Multicrystalline Silicon Wafers Grown by Floating Cast Method,Supawan Joonwichien, Isao Takahashi, Satoru Matsushima, Noritaka Usami,The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion,2014/11/25,京都

14. Calculation of temperature distribution for controlling growth of dendrite crystals to decrease dislocation density in a multicrystalline Silicon ingot,Takuya Hiramatsu, Isao Takahashi, Satoru Matsushima, Noritaka Usami,The 7th forum on the Science and Technology of Silicon Materials,2014/10/20,浜松

15. Contact angles of adjacent dendrite crystals to form grain boundary and iron precipitation in multicrystalline silicon ingot grown by floating cast method,Supawan Joonwichien, Isao Takahashi, Satoru Matsushima, and Noritaka Usami,29th European PV Solar Energy Conference and Exhibition,2014/9/25,アムステルダム、オランダ

16. 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,2014/6/10,デンバー、アメリカ

17. 浮遊キャスト成長法におけるデンドライト結晶を利用した多結晶Siの組織制御と転位密度の低減効果の実証,平松 巧也、高橋 勲、宇佐美 徳隆,第62回応用物理学会春季学術講演会,2015/3/27,神奈川

18. シードキャスト法における結晶Siの粒界と転位発生との関係,岩田 大将, 高橋 勲, Supawan Joonwichien, 宇佐美 徳隆,第62回応用物理学会春季学術講演会,2015/3/12,神奈川

19. 実用サイズシリコンインゴットの組織制御による転位発生抑制,高橋 勲、Supawan Joonwichien、平松　巧也、岩田　大将、松島　悟、宇佐美　徳隆,第62回応用物理学会春季学術講演会,2015/3/12,神奈川

20. Siバルク多結晶の結晶組織制御に向けた炉内温度分布計算,平松巧也、高橋勲、松島悟、宇佐美徳隆,第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/19,札幌

21. Additional Low Temperature Multiple Cycles of Annealing and Cooling after Phosphorus Diffusion to Improve Lifetime in Multicrystalline Silicon,Supawan Joonwichien, Isao Takahashi, Satoru Matsushima, Noritaka Usami,第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/19,札幌

22. Relationship between growth direction of dendrite crystals and microstructures of multicrystalline silicon ingot grown by floating cast method,Supawan Joonwichien, Isao Takahashi, Satoru Matsushima, Noritaka Usami,日本学術振興会第175委員会第11回次世代の太陽光発電シンポジウム,2014/7/3,宮崎

23. 実用サイズSiインゴットにおけるデンドライト成長を利用した多結晶組織制御,高橋勲, 平松巧也, 松島悟, 宇佐美徳隆,第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/19,札幌

24. 浮遊キャスト成長法によるデンドライト組織制御に向けた炉内温度分布の検討,高橋勲、Supawan Joonwichien、平松巧也、松島悟、宇佐美徳隆,日本学術振興会第175委員会第11回次世代の太陽光発電シンポジウム,2014/7/3,宮崎

# 表面、界面

1. Ti-6Al-4V合金の生体適合性向上へ向けた酸素グロー放電プラズマ表面改質技術の開発,佐藤こずえ、佐藤成男、我妻和明,日本鉄鋼協会第169回春期講演大会,2015/3/19,東京

# 結晶構造(X線、電子線回折)

1. Shock state of Itokawa regolith grains,Zolensky M., Nishiizumi K. and Mikouchi T.,HAYABUSA 2014: Symposium of Solar System Materials,2014/12/4,相模原

2. Raman spectroscopical investigations on returned particles from the asteroid Itokawa,Hoffmann V., Kaliwoda M., Hochleitner R., Mikouchi T., Komatsu M., Hagiya K., Ohsumi K., Zolensky M., Martinez J., Terada Y., Yagi N., Takata M., Satake W., Aoyagi Y., Takenouchi A., Karouji Y., Uesugi M. and Yada T.,HAYABUSA 2014: Symposium of Solar System Materials,2014/12/4,相模原
3. LASER micro Raman spectroscopy on returned particles from the asteroid Itokawa (JAXA Hayabusa mission),Hoffmann V., Kaliwoda M., Hochleitner R., Mikouchi T. and the Hayabusa Sample Research Team,37th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites,2014/12/2,東京

4. 火星隕石におけるカンラン石の黒色化と衝撃履歴,竹之内　惇志・三河内　岳・小暮　敏博・井上　紗綾子・山口　亮,日本鉱物科学会2014年年会,2014/9/17,熊本

5. Experimental Crystallization of Iron Martensite in the Almahata Sitta Ureilite,Mikouchi T., Aoyagi Y., Sugiyama K., Yokoyama Y., Goodrich C. A. and Zolensky M. E.,77th Annual Meeting of The Meteoritical Society,2014/9/9,カサブランカ、モロッコ

6. 放射光X線を用いたイトカワ微粒子の鉱物学的研究,三河内　岳・萩谷　健治・大隅　一政・Zolensky M.・小松　睦美・佐竹　渉・吉田　彩里・唐牛　譲,日本惑星科学会2014年年会,2014/9/25,仙台

7. 小惑星イトカワ塵の鉱物学的研究:平衡LLコンドライトとの類似性の再確認,三河内　岳・小松　睦美・萩谷　健治・大隅　一政・Zolensky M.・Hoffmann V.・寺田　靖子・八木　直人・高田　昌樹・佐竹　渉・青柳　雄也・竹之内　惇志・唐牛　譲・上椙　真之・矢田　達,日本鉱物科学会2014年年会,2014/9/17,熊本

8. Almahata Sittaおよび南極産ユレイライトに見られるα鉄、γ鉄、鉄化合物の結晶化実験,青柳　雄也・三河内　岳・杉山　和正・横山　嘉彦・Goodrich C.・Zolensky M.,日本地球惑星科学連合2014年大会,2014/5/1,横浜

9. 三斜晶系ガーネットの構造分域間での陽イオン秩序配列,中村友梨江, 栗林貴弘, 長瀬敏郎,日本鉱物科学会,2015/9/17,熊本

# 電気的、光学的性質

1. EuO薄膜におけるトポロジカルホール効果,大内 祐貴, 打田 正輝, 小塚 裕介, 上野 和紀, 塚崎 敦, 川﨑 雅司,2014年 第75回応用物理学会秋季学術講演会,2015/9/19,北海道

2. Anomalous and Topological Hall Effects in EuO Thin Films,Y. Ohuchi, M. Uchida, Y. Kozuka, N. Rezaei M. S. Baharamy R. Arita, K. Ueno, A. Tsukazaki, M. Kawasaki,21st International Workshop on Oxide Electronics,2014/9/29,ボルトンランディング（アメリカ）
3. EuO薄膜におけるトポロジカルホール効果,大内祐貴、小塚裕介、打田正輝、上野 和紀, 塚崎 敦, 川﨑 雅司,日本物理学会第70回年次大会,2015/3/21,東京

4. GaN におけるキャリア・励起子エネルギー緩和過程,馬蓓, 山口裕暉, 高橋賢治, 後藤圭, 竹内和真, 岩堀友洋, 森田健, 石谷善博, 三宅秀人, 平松和政,第75回　応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/20,札幌市

5. GaNにおけるキャリア・励起子エネルギー緩和過程の励起条件依存に関する数値解析,馬蓓, 森田 健, 石谷 善博,第62回　応用物理学会春季学術講演会,2015/3/11,平塚市
6. Simulation of exciton and carrier energy excitation and relaxation dynamics in GaN,Bei Ma, Kenji Takahashi, K. Takeuchi, T. Iwahori, Ken Morita and Yoshihiro Ishitani,Nanoenergy and Nanosystems 2014, NENS2014,2014/12/8,Beijing, China

7. 赤外分光によるキャリアダイナミクスおよび結晶特異構造評価,石谷善博, 森田健, 馬蓓,応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/17,札幌市

8. Carrier recombination dynamics of III-nitrides based on infrared spectroscopy,Yoshihiro Ishitani,AnalytiX 2014,2014/4/28,Dalian, China

9. Exciton-phonon interaction of GaN in non-thermal equilibrium state,Y.Ishitani, K. Takahashi, K. Goto, B. Ma, K. Morita, H. Miyake, and K. Hiramatsu,IWN 2014,2014/8/24,Wroclaw, Poland

10. Optical characterization of III-nitride semiconductors for ultraviolet to infrared light emitting devices,Y.Ishitani,International Conference on Science and Engineering,2014/12/28,Yangon, Myanmar

11. Ce,Mg 共添加(La,Gd)2Si2O7単結晶における発光特性の温度依存性,村上、黒澤、Jary、庄子、山ノ井、有田、横田、Pejchal、大橋、鎌田、猿倉、大西、Nikl、吉川,第62応用物理学会春季講演会,2014/3/11,平塚

12. 放射線治療時のリアルタイム線量モニタ実現に向けた/放射線治療時のリアルタイム線量モニタ実現に向けた近赤外発光Ti添加ガーネット酸化物シンチレータ結晶の開発,山路、黒澤、村上、北浦、Pejchal、大橋、鎌田、横田、大西、吉川,第62応用物理学会春季学術講演会,2015/3/11,平塚

13. Ce3+:GAGG結晶における光誘起欠陥の赤外分光,稲葉、北浦、鎌田、黒澤、大西、佐々木、原,第62回応用物理学会春季学術講演会,2014/3/11,平塚

14. 無添加およびMg/Ce共添加した(La,Ce)2Si2O7単結晶の低温での発光特性およびバンドギャップの評価,村上、黒澤、北浦、庄子、横田、Pejchal、大橋、鎌田、吉川,第69回応用物理学会東北支部学術講演会,2014/12/4,仙台

15. FZ法によるGa2O3の結晶育成と光学評価,黒澤、宍戸、菅原、野村、湯蓋、山路、庄子、大橋、北浦、Pejchal、横田、鎌田、吉川,第9回日本フラックス成長研究会,2014/12/11,高知

16. 近赤外発光シンチレーター結晶のバンドギャップと発光特性,山路、黒澤、村上、Pejchal、大橋、鎌田、横田、吉川、北浦,UVSORシンポジウム,2014/11/14,岡崎

17. Gd3Al2Ga3O12結晶におけるGd3+欠陥からの極狭小線幅発光,佐藤、北浦、鎌田、黒澤、大西、佐々木、原,第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/17,北海道

18. 電子状態解析に基づく新規オージェーフリー発光物質の探索,石井、北浦、山路、黒澤、田中、渡邊、小笠原、大西、佐々木,第27回DV-Xa研究会,2014/8/6,名古屋

19. Anormalous energy transfer route from Gd3+ to Ce3+ ions in Ce:Gd3Al2Ga3O12 crystals,M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara,The 5th International Workshop on Photoluminescence in Rare-earths: Photonic Materials and Devices,2014/5/13,サンセバスチアン

## 低温

1. Magnetic Phase Diagram of Ce1-xErxAl2 intermetallic compounds,M. Ohashi, H. Miyagawa, T. Nakano, G. Oomi, I. Satoh and T. Komatsubara,International Conference on Strongly Correlated Electron Systems,2014/6/16,東京

## 強磁場、高圧

1. 光を使って真空を探る,難波俊雄,日本物理学会第70回年次大会,2015/3/22,東京

2. SPring-8/SACLAにおけるパルス強磁場を用いた弱結合未知粒子の探索II,山崎高幸,日本物理学会第70回年次大会,2015/3/21,東京

3. SPring-8/SACLAにおけるパルス強磁場を用いた弱結合未知粒子の探索I,稲田聡明,日本物理学会第70回年次大会,2015/3/21,東京

4. 高輝度X線を用いた素粒子実験,稲田聡明,奈良先端未来開拓コロキウム2014,2014/10/22,奈良

5. SPring-8/SACLAにおけるパルス強磁場を用いた弱結合未知粒子の探索II,山崎高幸,日本物理学会2014年秋季大会,2014/9/18,佐賀

6. SPring-8/SCALAにおけるパルス強磁場を用いた弱結合未知粒子の探索I,稲田聡明,日本物理学会2014年秋季大会,2014/9/18,佐賀

## 超高温、プラズマ

1. Effects of plasma exposure on tritium behavior 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,21st International Conference on Plasma Surface Interaction,2014/5/27,Kanazawa

## 照射、原子力（材料）

1. 【招待講演】Plasma wall interaction in long-pulse helium discharge in LHD – Microscopic modification of the wall surface and its impact on particle balance and impurity generation,M. Tokitani, H. Kasahara, S. Masuzaki, G. Motojima, M. Shoji, Y. Ueda, N. Yoshida, Y. Yoshimura, K. Nagasaki, N. Ashikawa, T. Mutoh, H. Yamada, LHD experiment group, S. Nagata,21st International Conference on Plasma Surface Interactions 2014,2015/4/6,金沢
2. Radiation-induced amorphization resistance of nanostructured SiC (invited),M. Ishimaru, K. Imada,10th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis,2014/10/25,札幌
3. Structural changes of nanostructured SiC under radiation environments (invited),M. Ishimaru, K. Imada, Y. Zhang, W. J. Weber, and S. Shannon,Materials Research Society 2014 Fall Meeting,2014/12/1,ボストン、米国
4. ナノ構造化による3C-SiCの照射誘起アモルファス化の抑制,今田健太、石丸 学,第56回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会,2014/12/6,宮崎
5. 炭化ケイ素のナノ構造化による耐照射性の向上,今田健太、石丸 学,日本金属学会2014年秋期講演大会,2014/9/24,名古屋
6. ナノ構造SiCにおける照射誘起構造変化の透過電子顕微鏡観察,今田健太、石丸 学,日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成26年度合同学術講演会,2014/6/7,福岡
7. Dose and dose rate effects on microstructure in ion-irradiated A533B model alloys,K. Murakami, N. Sekimura,18th International Grope on Radiation Damage Mechanisms in Pressure Vessel Steels,2014/11/25,宮崎

## 照射、原子力（アクチノイド）

1. Magnetic Relaxation Properties of Quadruple-Decker Terbium Phthalocyanine Complexes as a Model of Assembled Single Molecule Magnets,Takamitsu Fukuda,Recent progress in single molecule electronics and single molecule magnets,2014/10/9,大阪
2. f電子系単分子磁石における非熱励起型磁気緩和の寄与,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,2015/2/23,仙台

## 分光、分析、NMR、メスバウアー

1. ドープされたモット絶縁体としての電子ドープ系高温超伝導体,遠山貴己,日本物理学会第70回年次大会,2015/3/23,東京

2. 中性子散乱でみる銅酸化物における磁気相間の電子・ホール非対称性,藤田全基,日本物理学会第70回年次大会,2015/3/23,東京

3. 共鳴非弾性X線散乱による電子ドープ型銅酸化物超伝導体の磁気励起と電荷励起, 石井賢司, 藤田全基, 佐々木隆了, M. Minola, G. Dellea, C. Mazzoli, K. Kummer, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, 遠山貴己, 山田和芳, 吉田雅洋, 黒岡雅仁, 清水裕友, 水木純一郎,第28会日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム,2014/1/11,滋賀県草津市

4. X線・中性子非弾性散乱による電子ドープ型銅酸化物超伝導体のスピン・電荷励起の観測,石井賢司、藤田全基、佐々木隆了、M. Minola、G. Dellea、C. Mazzoli、K. Kummer、 G. Ghiringhelli、L. Braicovich、遠山貴己、堤健之、佐藤研太朗、梶本亮一、池内和彦、山田和芳、吉田雅洋、黒岡雅仁、水木純一郎,日本中性子科学会第14回年会,2014/12/12,札幌

## 中性子、電子、イオン、X線散乱

1. 反強磁性相転移点近傍でのスピンネマチック揺らぎ,山瀬博之、Roland Zeyher,日本物理学会秋季大会,2014/9/7,国内：名古屋

2. Ising spin nematic fluctuations near spin-density-wave phase,山瀬博之、Roland Zeyher,Research Frontier of Transition-Metal Compounds Opened by Advanced Spectroscopies,2015/10/1,国内：仙台

3. Development of Portable Compact Gamma-Ray Spectrometer with CsI(Tl)+MPPC,Hiromitsu Takahashi,IEEE NSS/MIC,2014/11/8,シアトル

4. Data Acquisition System and Ground Calibration of Polaized Gamma-ray Observer (PoGOLite),Hiromitsu Takahashi,SPIE2014,2014/6/22,モントリオール

5. 硬X線偏光検出器PoGOLite気球実験：2016年の再フライトへ向けて,高橋弘充,日本物理学会2015年春季年会,2015/3/24,東京

6. 硬X線偏光検出器 PoGOLite 気球実験：2016年の再フライトへ向けて,高橋弘充,日本天文学会2015年春季年会,2015/3/18,大阪

7. 硬X線偏光検出器 PoGOLite 気球実験：2016年の再フライトへ向けて,高橋弘充,宇宙科学シンポジウム,2015/1/6,神奈川

8. PoGOLite気球実験の2013年パスファインダーフライトの状況と2016年の再フライトへ向けて,高橋弘充,大気球シンポジウム,2014/11/7,神奈川

9. PoGOLite気球実験2013年パスファインダーフライト(2),高橋弘充,日本天文学会2014年秋季年会,2014/9/13,山形

# 計算材料科学

1. A Model for Triboluminescence from Fracture Surfaces of Silica Glass,Hiroki Kanehira and Shuji Shimamura,The 7th International Symposium on Surface Science,2014/11/4,Matsue
2. シリカガラスの摩擦ルミネッセンスの理論的考察,金平大輝, 嶋村修二,第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/17,北海道大学

3. 長時間粒子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しくみ,仙田康浩, 嶋村修二, Janne Blomqvsit, Risto M Nieminen,日本物理学会第70回年次大会,2015/3/24,早稲田大学

4. Multi-scale model of AFM using MD/continuum coupling method,Yasuhiro Senda, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen,The 9th General Meeting of ACCMS-VO,2014/12/20,Okinawa

5. Multiscale Modelling for Atomic Force Microscope,Yasuhiro Senda, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen,The 7th MMM International Conference,2014/10/9,Berkeley, CA, USA

6. Atomic Force Microscope Simulation by the MD/continuum Coupling Method,Yasuhiro Senda, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, Risto Nieminen,The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014),2014/8/30,Fukuoka University, Fukuoka

7. 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仕組みⅡ,仙田康浩, 嶋村修二, Janne Blomqvsit, Risto M Nieminen,第75回応用物理学会秋季学術講演会,2014/9/19,北海道大学

8. タイプ2構造Snクラスレートの電子状態に対する元素添加効果,赤井光治, 岸本堅剛, 小柳剛, 山本節夫,第62回応用物理学会春期学術講演会,2015/3/13,東海大学

9. Host-site substitution effects for electronic structure of K-Ba-Ga-Sn Clathrates,K. Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, S. Yamamoto,The 9th General Meeting of ACCMS-VO,2014/12/20,Okinawa

10. タイプ2構造Snクラスレート半導体の電子構造と熱電特性の検討,赤井光治，岸本堅剛，小柳剛，山本節夫,第11回熱電学会学術講演会,2014/9/30,物質・材料研究機構

発　行　日　　2015 年 7 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