









2016.6

Back-scattered electron micrographs of a Mo-30at.%Ti-22at.%Si-10at.%C alloy produced by a conventional Al arc-melting technique. (left) As-cast microstructure and (right) microstructure after heat-treatment at 1600°C for 24 h.

Kyosuke Yoshimi Department of Materials Science, Tohoku University



## はじめに

研究部共同利用委員会 委員長 杉 山 和 正

平成27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27年度に実施された拠点の期末評価において、材 料科学分野の世界的な主要拠点として位置付けられ、大型プロジェクトによる 最先端研究や極めて活発な共同利用・共同研究を実施し、世界トップクラスの 優れた研究成果を積み上げており、材料科学分野の発展を常にリードしている 点で高い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・ご支援をお願いいたします。

平成 27 年度の研究部の共同研究では、国立大学 91 件(41 大学)、公立大学 9 件(5 大学)、私立大学 15 件(13 大学)、国立共同利用機関 3 件(2 機関)、国立 研究開発法人 7 件(3 機関)、高等専門学校 5 件(5 校)、その他の研究機関等 2 件(2 機関)の合計で 132 件が採択されました。本報告は平成 27 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 部に重点研究報告、 第2 部にワークショップ開催報告、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(97件)、強磁場超伝 導材料研究センター(86件)および計算材料学センター(33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 28 年 6 月

国立大学			公立大学		
北海道大学	3		大阪府立大学	3	
北見工業大学	1		富山県立大学	1	
弘前大学	3		兵庫県立大学	3	
岩手大学	2		名古屋市立大学	1	
秋田大学	1		広島市立大学	1	
山形大学	2		小計	9	件
東北大学	10		私立大学		
宮城教育大学	1		上智大学	3	
山形大学	2		東京歯科大学	1	
茨城大学	1		東京都市大学	1	
宇都宮大学	1		工学院大学	1	
埼玉大学	1		中央大学	1	
東京大学	11		東邦大学	1	
東京医科歯科大学	1		新潟工科大学	1	
東京工業大学	1		金沢工業大学	1	
電気通信大学	1		名城大学	1	
横浜国立大学	1		大阪薬科大学	1	
千葉大学	1		近畿大学	1	
静岡大学	2		鈴鹿医療科学大学	1	
福井大学	1		九州産業大学	1	
長岡技術科学大学	2		小計	15	件
金沢大学	1		国立共同利用機関		
山梨大学	2		高エネルギー加速器研究機構	1	
信州大学	1		核融合科学研究所	2	
名古屋大学	6		小計	3	件
名古屋工業大学	2		国立研究開発法人		
京都大学	2		物質・材料研究機構	2	
奈良女子大学	1		産業技術総合研究所	1	
大阪大学	7		日本原子力研究開発機構	4	
神戸大学	1		小計	7	件
北陸先端科学技術大学院大学	1		高等専門学校		
岡山大学	1		函館工業高等専門学校	1	
広島大学	1		一関工業高等専門学校	1	
和歌山大学	1		仙台高等専門学校	1	
島根大学	2		福島工業高等専門学校	1	
山口大学	2		宇部工業高等専門学校	1	
香川大学	2		小計	5	件
九州大学	4		その他		
九州工業大学	1		秋田県産業技術センター	1	
熊本大学	2		(財)電力中央研究所	1	
鹿児島大学	2		小計	2	件
小計	91	件	合 計	132	件

#### 平成27年度 研究部共同研究 採択一覧(機関別件数)

## 研究部共同研究件数

・平成23年度~27年度

	重点	研究	一般研究		若手萌芽研究		ワークショップ			+
	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
平成27年度	5	5	111	111	10	10	6	6	132	132

# 目 次

# 第1部 研究部 重点研究

## 磁性、磁性材料

1.	スピン波を用いた冷却効果の観測	
	安 東秀	1

## 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

2.	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 • • • • • • • • • • • • • • • • • •	5

## 結晶構造(X線、電子線回折)

スピネル型およびペロブスカイト型化合物の精密構造解析と物性発現機構
 吉朝 朗 ・・・・・ 12

## 強磁場、高圧

4.	量子ビーム用パルス高性能磁場装置開発と基礎物理および物質科学への応用	
	難波 俊雄	16

# 中性子、電子、イオン、X線散乱

5.	銅酸化物高温超伝導体におけるスピン・電荷協奏相関の包括的理解に向けた研究	
	脇本 秀一	22

# 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
------

## 生体材料

2.	金属系バイオマテリアル研究の新たな現状と将来展望	
	新家 光雄	32

## 結晶構造(X線、電子線回折)

3.	ナノ光が拓く新素材・新材料開発と産業応用	
	-3GeV 中型高輝度放射光(SLiT-J)の実現に向けて-	
	松嶋 雄太	37

## 照射、原子力(材料)

4.	原子力材料研究の実験およびシミュレーション技術の向上に向けたワークショップ	<u>0</u>
	阿部 弘亨 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	43

## 分光、分析、NMR、メスバウアー

# 中性子、電子、イオン、X線散乱

6.	中性子プラットフォームによる物質材料科学の進展	
	藤田 全基 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	52

# 第3部 研究部 一般研究

# 金属・合金

1.	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 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	57
2.	航空機用チタン合金の鍛造特性と組織変化の評価	
	松本 洋明	59
3.	鉄中のホウ素の固溶状態	
	沼倉 宏 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	61
4.	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 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	63
5.	非磁性金属母相中に形成されたナノ磁性粒子の構造と磁気特性の関係	
	竹田 真帆人	65
6.	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	67
7.	二相組織におけるマルテンサイト変態	
	森谷 智一 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	69
8.	転位網に核生成した粒内ベイナイトを有する鉄鋼材料の微細組織解析	
	阪本 辰顕	73
9.	ラスマルテンサイトの破壊挙動におよぼす残留オーステナイトフィルムの影響の解明	
	森戸 茂一 ・・・・・	76
10.	核融合炉用タングステン材料における高エネルギー粒子線照射下での微細組織発達	
	長谷川 晃 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	79
11.	Mosibtic 合金の耐酸化性の改善と超高温特性の向上	
	吉見 享祐 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	83

# 半導体

12.	タンデムセル太陽電池に向けた In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N 薄膜の結晶成長と電気的特性評価	
	本田 善央	86
13.	InN 加圧 MOVPE における結晶成長プロセスに関する研究	
	寒川 義裕 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	88
14.	窒化物量子ドット配列の作製とエネルギー構造評価に関する研究	
	八木 修平	90

# セラミックス

15.	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	93
16.	新しい多孔質リン酸塩の合成	
	大嶋 江利子	95
17.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	98
18.	ナトリウムを用いて合成された金属ホウ化物粉末の低温焼結	
	森戸 春彦 ・・・・・	101
19.	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	103

# 超伝導材料

20.	水素吸蔵法による新規超伝導物質の創成−Ⅲ	
	堀金 和正	105
21.	T'構造を有する電子ドープ型銅酸化物における電子状態と新しい超伝導の	
	メカニズムに関する研究	
	足立 匡	108
22.	SQUID 顕微鏡を用いた超伝導磁束量子の直接観察	
	岡安 悟	111
23.	バルクナノメタルの超伝導特性	
	西嵜 照和 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	114
24.	銅酸化物高温超伝導体における 3d 電子軌道状態の可視化	
	木村 宏之・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	117

# 磁性、磁性材料

25.	多次元磁気構造を持つ分子性磁性体の強磁場物性	
	細越 裕子	119
26.	ウラン系磁性超伝導体の単結晶育成	
	佐藤 憲昭	121
27.	正方歪を有する FeCo 薄膜の合成と一軸磁気異方性	
	石尾 俊二	123

28.	蛍光 X 線ホログラフィー測定で得られた室温強磁性半導体	
	ZnSnAs2:Mn 薄膜 3 次元イメージングに基づく磁性原子 Mn 周辺局所構造解析	
	内富 直隆	126
29.	微小強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	129
30.	Mn(III) salen 系ダイマー錯体の構造と磁気的性質の解明	
	加知 千裕	131
31.	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 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	133
32.	強相関遷移金属酸化物の磁気ゼーベック効果	
	寺崎 一郎 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	136
33.	分子内交換相互作用の導入された新規希土類単分子磁石の開発とその構造化	
	石田 尚行	138
34.	負のスピン分極を有する Fe₄N 薄膜の異常ネルンスト効果	
	磯上 慎二	141
35.	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	143
36.	有機半導体における磁気輸送特性の研究	
	小野 新平 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	145
37.	擬一次元量子スピン磁性体 Cu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(C1O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> における磁気・誘電異常の研	F究
	後藤 貴行 ·····	147
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 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	149
39.	スピン-軌道液体状態を示すハニカム格子系の電場下における単結晶育成	
	中辻 知	151
40.	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	155
41.	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	158
42.	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	160

# 複合材料

43.	双安定性ソフトマテリアルの磁気測定	
	張 浩徹 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	162
44.	導電性配位高分子を用いた熱電変換材料の開発	
	大久保 貴志	165

# 生体材料

45.	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
46.	水熱電気化学処理により生体活性化された表面をもつ TNTZ 合金の In-vitro および
	In-vivo 評価
	松下 伸広 ・・・・・ 172
47.	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
	本間 智之
48.	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
49.	CVD 法により合成した TiO <sub>2</sub> 膜の生体適合性の評価
	桃沢 愛・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 179
50.	摩擦攪拌プロセスによる生体用β型Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の表面改質層と
	機械的性質の関係
	赤堀 俊和

# 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

51.	金属ガラスの微視的構造	
	阿部 英司 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	185
52.	Zr 系、Pd 系金属ガラスの構造と電子状態	
	細川 伸也 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	187
53.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	189
54.	地球外物質中カンラン石のX線回折による衝撃変成度合いの見積もり	
	三河内 岳 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	192
55.	新奇な Pd 基金属ガラスのガラス転移挙動	
	山本 篤史郎	194

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	196
57.	部分結晶化させた Fe 系アモルファス合金の高磁歪化とそれを用いた発電デバイス	ζ.
	久保田 健	199
58.	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	203
59.	構造学的視点による難溶性成分の溶解性改善機構の解明	
	門田 和紀 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	205
60.	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	208

# 薄膜、超微粒子

61.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	211
62.	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 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	215
63.	Pb(Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )0 <sub>3</sub> 人工超格子膜における圧電応答の解明	
	山田 智明 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	218
64.	ナノシート状結晶質テンプレートを利用したペロブスカイト型酸化物薄膜の	
	選択結晶成長	
	内田 寛 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	220
65.	紫外発光アルミン酸亜鉛蛍光体の薄膜化による物性の評価	
	小南 裕子	222

# 結晶成長、欠陥

66.	ネオジムを用いた2重ベータ崩壊事象探索用シンチレーションファイバーの開発	
	福田 善之 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	225
67.	コロイド系の結晶成長および不純物排除過程に対する粒子間相互作用の影響	
	山中 淳平 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	229
68.	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 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	231
69.	酸化物・半導体結晶中の拡張欠陥の評価	
	関口 隆史 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	234

70.	太陽電池用結晶 Si における結晶欠陥エンジニアリングの実証	
	高橋 勲 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	237
71.	太陽電池材料 Cu(In, Ga) Se2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	241
72.	交流電場印加と高強度ゲルを用いた高品質タンパク質結晶の育成	
	森 勇介	244
73.	GAGG シンチレータを用いた荷電粒子検出器の開発	
	川畑 貴裕	247
74.	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	250
75.	金属基板上への窒化物半導体の結晶成長と特性評価	
	本田 徹	254
76.	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	256
77.	マイクロチャネルエピタキシーを応用した高品質・大口径 GaN 基板の作製	
	今出 完 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	260
78.	ランガサイト系圧電単結晶CNGASの育成と評価	
	唐木 智明 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	264
79.	高温プレス成型および熱処理されたシリコン結晶中の転位・セル組織・再結晶組結	識と
	赤外透過率の関係	
	森下 浩平 ·····	267
80.	半導体単結晶の電気的特性、機械的強度、欠陥評価・解析	
	太子 敏則	269
81.	有機導体に対する蛍光X線ホログラフィーの開発と放射線損傷に	
	対する局所構造評価への応用	
	林 好一 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	271

# 表面、界面

82.	反強磁性酸化物薄膜のキャリア濃度変調と磁壁伝導の観測	
	小塚 裕介	273
83.	レーザー照射を利用したβ型チタン合金の耐摩耗性向上	
	大津 直史 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	277

# 結晶構造(X線、電子線回折)

84.	小角散乱法を用いた時効強化型合金のナノ析出物キャラクタリゼーション	
	佐藤 成男	279
85.	断層活動で形成される非晶質ケイ酸塩物質の構造解析	
	<b>亀田 純・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・</b>	281
86.	単結晶 X線精密構造解析によるポストペロブスカイト型 CaIrO3の弾性特性と構造安定	定性
	中塚 晃彦	283
87.	ダイアスポアとゲータイトの熱膨張に伴う結晶構造変化	
	永井 隆哉 ・・・・・	285
88.	希土類置換ビスマスフェライトにおける局所構造とナノドメイン	
	堀部 陽一 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	288
89.	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	硚
	池田 一貴	290
90.	紫外・真空紫外域酸化物ガラス材料の高品位化	
	清水 俊彦	294
91.	フッ化物結晶の構造改質による光学特性への影響の探査	
	猿倉 信彦 ・・・・・	297
92.	乱れた構造を有する天然鉱物結晶の精密構造解析	
	栗林 貴弘	299

# 電気的、光学的性質

93.	新規複合アニオン化合物の合成及び発光材料探索	
	荻野 拓·····	301
94.	酸化還元活性な配位高分子のゲスト応答性	
	大場 正昭 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	303
95.	窒化物半導体の光学的並びに電気的特性評価	
	岡本 浩・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	307
96.	紫外光誘起赤外吸収分光によるガーネットシンチレーター結晶の電子捕獲中心の	解明
	北浦 守 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	310

# 電気化学的性質、腐食、触媒

97.	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 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	312

## 低温

98.	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	们
	本山 岳 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	314

# 超高温、プラズマ

99. 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

# 照射、原子力(材料)

100.	昇華法を用いた結晶成長における多形制御	
	柿本 浩一	319
101.	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	321
102.	新規ガーネット型シンチレータを用いた PET 検出器の開発	
	河合 秀幸·····	324
103.	低放射化高 Cr バナジウム合金の高温強度	
	長坂 琢也	326

## 照射、原子力(アクチノイド)

104.	強相関アクチノイド化合物の熱物性	
	芳賀 芳範 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	328
105.	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 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	330
106.	難治性の膵臓癌に対するα線内用療法の確立を目指した基礎研究	
	鷲山 幸信 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	332
107.	アクチナイド重い電子系化合物における非従来型超伝導及び	
	非フェルミ液体的性質に関する研究	
	清水 悠晴	335
108.	自動抽出化学装置を用いた重アクチノイド元素の溶媒抽出を目指した基礎実験	

109. f 金属錯体における特異な磁気特性の詳細の解明

## 中性子、電子、イオン、X線散乱

110.	電子ネマチック揺らぎによる光散乱理論	
	山瀬 博之	344

## 計算材料科学

111.	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	346

# 第4部 研究部 若手萌芽研究

## 金属・合金

1.	新規開発シンチレータの宇宙における放射線検出器への応用	
	高橋 弘充 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	349

## 磁性、磁性材料

2.	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	352
3.	フォノンの角運動量輸送によるスピン流の制御	
	山本 慧	354

## 複合材料

 4. リチウム・窒素・ホウ素を含む水素化物の分解過程に伴うリチウム伝導の動力学的解析

 中川 鉄水 ······ 357

# 生体材料

5.	ε マルテンサイトを利用した生体用コバルトクロム合金の新規高強度化法の確立と	-
	強化メカニズムの解明	
	森 真奈美 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	359
6.	巨大ひずみ加工後のチタン合金の組織に及ぼす熱処理の影響	
	<b>蘆田 茉希 · · · · · · · · · · · · · · · · · · </b>	362
7.	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	364

# 結晶成長、欠陥

8.	新規太陽電池材料 BaSi <sub>2</sub> 蒸着膜の結晶欠陥評価	
	原 康祐	367

# 照射、原子力(材料)

9.	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	369
10.	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	372

# 第5部 研究発表リスト

1.	平成27年度研究部共同研究分野別研究発表一覧	375
2.	発表論文	376
3.	国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表・・・・・・・・・・・・・	386

# 第 1 部 研究部 重点研究

## スピン波を用いた冷却効果の観測

研究代表者:北陸先端大マテリアルサイエンス系 安東秀 研究分担者:東北大金研 内田健一

Observation of cooling effect via spin waves Toshu An<sup>1</sup>, Ken-ichi Uchida<sup>2</sup> <sup>1</sup>School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: spin waves, Yttrium iron garnet, spin Hall effect, heat transfer, infrared camera

The new field; spin caloritronics focuses on interaction of spins with heat currents. Recently, we succeeded to convey heat energy via spin waves (spin-wave heat conveyer). The effect of spin-wave heat conveyer is based on nonreciprocal property of surface spin wave to propagate only one direction at one side of surface emitting heat at sample end. In this study, first, spin transfer torque was applied by the spin Hall effect to control the spin-wave heat conveyer. The heat emission, monitored by using an infrared camera at the sample end of an Yttrium iron garnet magnetic sample, was successfully controlled by the spin Hall effect depending on the polarity of spin transfer torque. Second, cooling effect due to heat transport via spin waves was studied applying temperature gradient and magnetic field in the magnet of the Yttrium iron garnet to excite surface spin waves thermally. Time and spatial variations were recorded by using an infrared camera to observe spatial temperature variations due to spin-wave cooling effect.

1. 緒言

近年、スピンと熱との相互作用に基づく新現象を開拓するスピンカロリトロニクスの分野が注目を集めて いる。最近、我々は、磁気の波であるスピン波を利用した熱移送法であるスピン波熱移送の観測に成功して いる[1]。スピン波熱移送は、磁性体試料表面にマイクロ波により励起された非相反な(一方向にしか伝搬で きない)表面スピン波を利用した手法であり、ミリメートルの長距離にわたり試料端まで伝搬した表面スピ ン波が熱エネルギーを放出して発熱する現象を捉えている(一方で、通常のバルクスピン波を用いた際には 試料端でのスピン波の反射により定在波が形成される[2])。本研究では、この磁気の波(スピン波)を利用 した長距離熱輸送に着目した冷却効果の観測を目指した。図1に示すように、この際には、マイクロ波を用 いたスピン波励起による付加的な温度上昇を排除し、温度勾配に置かれた磁性体中に磁場を印加することに より熱スピン波を励起して熱輸送を誘起する。この際、試料の高温側から低温側へのスピン波熱輸送が生じ、 高温側が温度降下することが期待される。これを観測してスピン波熱輸送による冷却効果を実証することを 狙う。もう一つの研究内容として、スピン波熱移送効果をスピンホール効果により変調する研究に取り組む。 磁性体表面にプラチナ等のスピンホール効果の大きな常磁性体材料薄膜を蒸着し電流を印加することにより スピンホールスピン流を生成し、直下を伝搬する表面スピン波にスピン流スピントルクを印加することがで きる(図 2)。これによりスピン波熱移送効果による試料端での熱の発生を大きく、または、小さくして制御 できると着想している(印加電流の極性を変えることで印加するスピンホールスピン流トルクの方向が変わ ることによる。)。



図 1, 温度勾配下の磁性体中(a)に熱的に励起されたスピン波による 熱移送効果の概念図(b)



図2,スピンホールスピン流スピントルクによる スピン波熱移送効果の変調の概念図

2. 実験方法

図3にスピン波冷却の観測実験の概略図を示す。ヒーターやペルチェ素子を用いた加熱・冷却により温度 制御された熱浴に YIG 試料を接触させて数十度の温度勾配を印加し

(t=0)(図 3(a))、その後、スピン波励起に相当する数百エルステ ッドの静磁場を印加して磁場印加直後の温度変化を観測する(共鳴 磁場はあらかじめマイクロ波励起法により確認する)。この際、スピ ン波が熱的に励起されスピン波熱移送が誘起されることにより高温 側の試料温度が降下すると期待される(図 3(b))(試料の低温側端 ではスピン波により移送されたエネルギーが放出され温度上昇が観 測される。)。試料温度は赤外線サーモカメラ(IRカメラ)を用いて 計測する。期待される温度降下は短時間に過渡的に起こると予想さ れる。用いる IRカメラの時間分解能は約 20 ミリ秒である。試料に はイットリウム鉄ガーネット(YIG)を用いる。YIG には、先ず、多

結晶バルク試料を用い、その後、単結晶 YIG 試料 も購入して用いる。

もう一つの実験である、スピン波熱移送効果の スピンホール効果による変調の実験概略図を図4 に示す。円板形状のYIG 試料にマイクロ波励起用 のワイヤを用いて表面スピン波を励起すること により反対側の試料端で温度上昇が観測される (スピン波熱移送効果、図4(a))。このYIG 円板 試料上にプラチナ薄膜を蒸着して電流を印加す ることにより、スピンホール効果によるスピント ランスファートルクを表面スピン波に印加し、試 料端で生成する熱移送量を変調する。



図3,スピン波冷却効果の実験模式図



図 4, スピン波熱移送効果(a)のスピンホール効果による変調 実験(b)

3. 結果および考察

スピン波冷却の観測実験において、先ず、北陸 先端大にて簡単な測定計を作成して予備実験を行 った。その結果、赤外線カメラを用いて計測され た YIG 試料の温度分布、時間変化のデータからは 明確な冷却による信号が検出されなかった。議論 を重ねた結果、東北大内田准教授所有のロックイ ン検出法を用いたサーモグラフィー装置により、 高空間分解能、高分解能時間計測が可能であると 見積り、ロックインサーモグラフィー装置を用い た計測の準備を行った(研究期間内に計測の実施 には至らなかった。)。

もう一方の、スピン波熱移送効果のスピンホー ル効果による変調実験の結果について図5に示す。 スピン波熱移送効果が観測される状況下(電流 0

mA)において、プラチナ薄膜中へ+40mAの電流を印加した際に右 端の熱移送量が増加して観測された(中央のプラチナ膜近傍の温度 上昇も観測されるが、これはジュール熱に起因する。)。続いて、電 流極性を反転(-40mA)した結果、右端の熱移送量が減少して観測さ れた(ジュール熱による発熱量は印加電流の極性によらない。)。こ れらの極性の異なる印加電流における温度分布像の差分を表示する と(右下図)、スピン波熱移送効果の熱生成領域のみに差が観測され る。この結果は、スピンホール効果により表面スピン波が変調を受 けたことを示唆する。印加電流の大きさを、0,3,5,10,20mAと 変化させた結果、スピンホール効果に相当する熱生成温度差は、お

よそ印加電流に比例して観測された(図6)。スピンホール効果によるスピン波へのスピントルク変調は電流 量に比例することが予想され、実験結果を支持する。続いて、プラチナ膜にかわりタングステン膜を蒸着し て作成しスピン波熱移送効果の変調実験を行った。この結果、タングステン膜においては、熱移送による発 熱の変調の極性が異なって観測された(実験データは省略)。タングステンはスピンホール角の極性がプラチ ナとは異なることが知られており、スピンホール効果が寄与する実験結果として矛盾しない。以上の結果を 基に、スピンホール効果の熱移送変調効率について、今後、定量的な見積をおこなうことが重要であり、電 流印加によるエルステッド磁場の影響の見積や温度上昇に関するシミュレーション等の援用により解析を行 う準備を研究期間中に進めた。

4. まとめ

本研究において、スピン波熱移送効果を利用した冷却効果の観測、及び、スピンホール効果を利用したス ピン波熱移送効果の変調に関する研究を行った。研究期間内に冷却効果の観測には成功しなかったが、観測 装置の整備と観測精度を向上し今後の冷却効果実現に繋げたい。スピンホール効果を利用したスピン波熱移 送効果の変調に関する研究については、熱移送の変調による温度変化の増減が明瞭に観測された。また、タ ングステン膜を用いた際にはプラチナ膜を用いた際とは極性が異なる結果が観測され、スピンホール効果の 寄与であることを支持する結果が得られている。今後、理論、シミュレーションからの解析等により定量的



図,5 スピン波熱移送効果(a)のスピンホール効果による変調



謝辞

本研究の遂行にあたり、共同研究を快諾して頂いた、東北大学金属材料研究所、齊藤英治教授、薄膜蒸着、 デバイス計測において全面的に支援を頂いた内田健一准教授、井口亮助教、修士二年大門俊介氏の諸氏に深 く感謝の意を表す。

引用文献

T. An, V. I. Vasyuchka, K. Uchida, A. V. Chumak, K. Yamaguchi, K. Harii, J. Ohe, M. B. Jungfleisch, Y. Kajiwara, H. Adachi, B. Hillebrands, S. Maekawa, and E. Saitoh, Nature Materials, 12, 549-553 (2013).

[2] T. An, K. Yamaguchi, K. Uchida, and E. Saitoh, Applied Physics Letters, 103, 052410 1-3 (2013).

#### 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:兵庫県大工·山崎 徹

研究分担者:兵庫県大生命理学·樋口芳樹, 宇部工業高專·藤田和孝, 東北大金研·網谷健児, 加藤秀実

Development of metal-enzyme hybrid catalytic electrode by ultrafine forming

and processing technologies

T. Yamasaki<sup>1)</sup>, Y. Higuchi<sup>1)</sup>, K. Fujita<sup>3)</sup>, K. Amiya<sup>4)</sup> and H. Kato<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Materials Science & Chemistry, Graduate School of Engineering University of Hyogo,

2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan

<sup>2)</sup> Graduate School of Life Science, University of Hyogo, Japan

<sup>3)</sup> Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Ube College,

2-14-1 Tokiwa-dai, Ube 755-8555, Japan

<sup>4)</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

Keywords: Metal-enzyme catalytic electrode, Ultrafine forming and processing, Zr-Cu-Ni-Al metallic glasses, Nano-porous surface structures, Noble metal additions

Producing hydrogen by water electrolysis is a promising solution to store the renewable energy produced by solar and wind. However, water electrolysis requires catalysts containing 'noble' metals, such as platinum. The fact that such 'noble' metals are rare and expensive has blocked the sustainable economic development of hydrogen technology. Purpose of this study is development of new catalytic electrodes for water electrolysis without platinum, but with bio-molecular catalysts that called hydrogenases. Hydrogenases are enzymes which catalyze the reversible oxidation of dihydrogen into two protons and electrons. However, there are many technological problems, i.e., hydrogenases with their diameter of about 10 nm must be fixed on electrodes in very large quantities. We have already developed high strength nanocrystalline Ni-W alloys by electrodeposition and also Zr-based bulk metallic glasses. These alloys can be formed nano-micro scale ultra-fine structure by using photolithographic and nano-imprint technologies. On the other hand, Higuchi has found and incubated [NiFe]-hydrogenase with high catalytic activity for H<sub>2</sub>-consumption<sup>1</sup>. In this study, development of new catalytic electrodes with nanoporous surface structures that may be suitable to fix the hydrogenases in very large quantities.

#### 1. 緒言

近年の CO<sub>2</sub>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<sup>1)</sup>。

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<sup>2)</sup>。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、Z r 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、昨年度 に引続き、継続・重点研究として申請した。

#### 2. 研究経過

**Fig.** 1 に樋口ら<sup>20</sup>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。

#### (金属触媒電極の開発)

ナノ相分離・脱成分加工と超微細加工技術による超高比表面積の金属触媒電極の開発

金属触媒基板の比表面積を向上させるために 超微細成形加工技術を適用する。Fig. 2 に電極 表面のナノポーラス化加工処理の模式図を示 す。約10 nmのヒドロゲナーゼを効率よく担持す るには、大きさ約 10~50 nm の表面凹凸を電極上 において高密度に形成することが好ましい. この ため本研究では、①電析法により高強度 Ni-W ナ ノ結晶合金を作製し、これを用いて超微細金型を 作製する。この金型を用いて、②金属ガラスへの 形状転写加工を用いて金属ガラス表面にサブµm  $\sim \mu m$  スケールの規則的な凹凸を成形し<sup>3,4)</sup>, さら に、③脱成分加工を用いて、サブµm~µm スケー ル成形部の表面に、更に、10~100 nm 程度のナノ スケールの気孔を自己組織形成させる二段階処理 <sup>5)</sup>を提案する.この二段階処理で作製したポーラス 体は導電性および耐食性に優れ、高密度にヒドロ ゲナーゼを担持することが出来ると期待される.

#### 2. 研究成果

#### 2-1. 金属ガラス表面でのサブµm~µm スケールの規則的な凹凸の成形

Zr 基金属ガラス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<sup>6-13</sup>. Fig. 3 に、Zr<sub>69</sub>Cu<sub>16</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> 金属ガラス合金(Zr69)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。ナノポーラス化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。

#### 2-2. 金属ガラス電極基板表面のナノポーラス化

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が期待される。また、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスに Pd, Pt, Ag もしくは Au 等の貴金属を添加すると、ナノサイズの準結晶相が析出し、これ により高塑性変形性が付与されることが明らかとなっている<sup>6-12)</sup>。本研究では、これらナノサイズの準結 晶相が析出した Zr-Cu-Ni-Al-Au 系金属ガラスの表面にエッチング処理することにより、電極表面のナノポ ーラス化を試みた。

Fig. 4 に傾角鋳造法により作製した as-cast 状態の Zr55, Zr65, Zr65~68 (Pd, Pt, Ag or Au)3 合金のX線回



Fig. 1 水素発生酵素ヒドロゲナーゼ<sup>2)</sup>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



**Fig.2** 電極表面のナノポーラス化処理の 概念図

折測定結果を示す. 鋳造用銅製金型の内径は68mm とし、金型底面から L=30mm のところで切り出し、その断面を用いてX線回折測定を行った. 貴金属を添加するとアモルファス形成能は低下する傾向にあるが、 Zr 含有量が 65.0 at. % および 66.5 at. % では、いずれの合金もアモルファス相に特有のブロードなX線回 折ピークを示し、バルク状の金属ガラスが作製できた. 一方、Zr 含有量を 68 at. %にまで増加させた Zr68Au3 合金では、図に示すように、金型底面から L=1mm 付近まではブロードなX線回折ピークを有するアモル ファス単相の試料が作製できたが、L=1mm 以上になると、主に bct-Zr2Cu 相を中心とする結晶相の析出が



**Fig. 3** Zr<sub>69</sub>Cu<sub>16</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> (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 Zr 基金属ガラスの表面。

(b) Ni-W 合金製のナノスケールの金型。



**Fig. 4** Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>(Zr55), Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>(Zr65), Zr<sub>65+X</sub>Cu<sub>17-x</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>(Pd, Pt, Ag or Au)<sub>3</sub> (Zr65~68 (Pd, Pt, Ag or Au)<sub>3</sub>) 系金属ガラスのX線回折測定およびDSC測定結果

観察された. また、Fig. 4 に as-cast の金属ガラス試料の DSC 測定結果を示す. 昇温速度は 40 K/min とした. いずれの合金も,明瞭なガラス転移とその後の結晶化発熱ピークが観察された. Zr55 および Zr65 合金では一本の結晶化による発熱ピークが観察された. Zr55 合金では  $T_g$ は 685 K で,  $T_x$ は 775 K であり, $\Delta T_x$  (=  $T_x - T_g$ ) は 90 K であった. Zr 含有量を増加させた Zr65 合金では, $T_g$ は 644 K と大き く低温側に移動したが,  $T_x$ は 763 K と低温側への移動は比較的小さく,その結果, $\Delta T_x$  = 119 K とな り過冷却液体温度領域は大きく拡大した.

一方, Zr 含有量が 65 at. %で, Pd, Pt, Ag, Au を 3 at. %添加した合金では,結晶化による発熱ピーク は2本以上観察されるようになり,過冷却液体温度領域は大きく縮小した.添加する貴金属元素の種 類により,最初に現れる第1発熱ピーク温度は 713 K~720 K の範囲で大きな差はなかったが,第2発 熱ピークの開始温度は異なり,特に Ag 添加材では第1および第2発熱ピークが大きく重なっている ことがわかる. さらに Zr 含有量を増加させた Zr66.5Au3, Zr68Au3 合金では,第1発熱ピークは低温 側に大きく移動し,その結果として,第1および第2発熱ピーク間の温度差は拡大し,両発熱ピーク の重なりは認められなくなる.

**Fig. 5**に, Fig. 4 で示した DSC 曲線の第1発熱ピークの頂点温度まで DSC 加熱炉内で昇温し,直ち に空冷処理した後の X 線回折測定結果を示す.第1発熱ピークによる析出相は,Zr55 合金では主に *fcc-Zr*<sub>2</sub>Ni 相であり,Zr65 合金では主に *bct-Z*r<sub>2</sub>Cu 相と *fcc-Z*r<sub>2</sub>Ni 相が観察された. Pd, Pt および Au を添 加した Zr65Pd3, Zr65Pt3, Zr65Au3, Zr66.5Au3, Zr68Au3 合金では,いずれも準結晶相(I相)のみが観 察された.一方,Ag を添加した Zr65Ag3 合金では,I相と *bct-Z*r<sub>2</sub>Cu 相の2相の析出が認められた.



**Fig. 5** Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>, Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>, Zr<sub>65+X</sub>Cu<sub>17-x</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>(Pd, Pt, Ag or Au)<sub>3</sub> 系金属ガラス のDSC第1発熱ピークまで加熱したのちのX線回折測定結果と、Zr65Pt3材の加熱後の TEM 観察結果.

Fig. 4 の DSC 曲線と比較すると明らかなように, Pd, Pt および Au 添加材では第1発熱ピークと第2 発熱ピークとは分離しており,第1発熱ピークの頂点温度まで加熱を施すと,I相のみが析出した. 一方,Ag 添加材では,第1発熱ピークと第2発熱ピークが重なって出現していることから,I相の析 出とともに第2発熱ピークにおける bct-Zr<sub>2</sub>Cu 相の析出が認められる.なお,いずれの貴金属添加材 においても,Fig.3 に示した DSC 測定後の 820K 付近まで加熱した試料では,I相は消失し,bct-Zr<sub>2</sub>Cu 相,fcc-Zr<sub>2</sub>Ni 相および hcp-Zr<sub>6</sub>NiAl<sub>2</sub> 相が析出していた.また、同図中にI相を析出させた Zr65Pt3 金属ガラス合金の TEM 観察結果を示す.DSC 加熱炉内で第一発熱ピークの頂点温度まで加熱後,直 ちに空冷した試料を用いた.同 TEM 像に示すように,約50 nm 程度のナノ準結晶粒子が高密度に析 出しており,図中の電子線回折パターンから,I相に対応する複数のシャープなデバイリングが観察 されるとともに,若干のブロードな回折リングが残留し,I相とアモルファス相の2相混合組織の特 徴を示していた. Fig. 5 の I 相の析出粒子間部分に注目して,高分解能像を観察した結果を示す. 粒子間には格子縞は観察されず,アモルファス相が残留し, I 相とアモルファス相の2 相混合組織が形成されていることがわかる.

以上の結果を基に、as-cast 金属ガラス合金 (Zr65, Zr65Pd3)およびナノ準結晶析出後の金属ガラス合金 (ann-Zr65Pd3)を、Table 1 に示したエッチング条件で表面処理を行い、表面のナノポーラス化を検討した。その結果、1 M-HNO3 エッチング液では均質な表面処理が困難で、いずれの試料においても局所的に大きな腐植孔が形成された。一方、0.1 M HCl+2 M NaF エッチング液を用いると、全体に均質なエッチング処理が可能であった。

	As-spun			(Tg,Tg+20℃)×30分	
		電圧	時間(s)	電圧	時間(s)
		2.2	60	2.0	60
HNO <sub>2</sub>	[NO <sub>3</sub> 1M HNO <sub>3</sub>	2.3	60		
		2.4	60		
		1.0	20	1.6	20
		1.2	20	1.8	20
	0.1M HCl + 0.1M NaF	1.4	20	2.0	20
		1.6	20		
TICI		1.8	20		
HCI		2.0	20		
		1.0	20		
+	0.1M HC1	1.2	20		
NoE	+	1.4	20		
INAF	2M NaF	1.6	20,100		
		1.8	20,100	1.8	20,100

**Table 1** Zr-CU-Ni-Al 系金属ガラスのエッチング条件一覧



**Fig. 6** as-cast Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>, as-cast Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Pd<sub>3</sub>、および ann.- Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Pd<sub>3</sub> 金属ガラス材 NaF 添加によるエッチング後の表面



Fig. 7 Ann.- Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Pd<sub>3</sub>金属ガラス材のエッチング処理後の SEM-EDS 分析像.
 熱処理条件 (Tg+20K)-30min、エッチング条件: 1.8V-100s
 (a)2 次電子像, (b)Zr, (c)Cu, (d)Ni, (e)Al, (f)Pd

**Fig. 6** に、0.1 M HCl + 2 M NaF エッチング液を用いて表面処理した as-cast Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>, as-cast Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Pd<sub>3</sub>およびナノ準結晶を析出させた ann.- Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Pd<sub>3</sub>金属ガラス材の表面状態を SEM 観察した結果を示す。いずれの材料においても、直径 300 nm~1000 nm の緻密なナノポーラスの 表面構造が形成されているが、as-cast 材ではその表面構造は不鮮明である。一方、熱処理により準結 晶相を析出させた材料では、ナノポーラス表面構造が明瞭に観察され、ナノポーラス構造体の間壁部 (リガメント)も明瞭に観察される。

**Fig. 7**に、Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Pd<sub>3</sub>の ( $T_g$ +20 K) – 30 min 熱処理材において電解エッチング後の表面を SEM-EDS により元素分析した結果を示す。ナノポーラス構造体のリガメント部分に注目すると、熱 処理材では、Zr, Al および Pd の含有量がリガメント部分に高く、Cu および Ni については、リガメ ント部分とそれ以外でも違いは認められなかった. これら構成成分は、準結晶を構成する元素成分に とよく一致している<sup>14)</sup>。さらに、ナノポーラス化した表面層の XRD 測定結果では、エッチング後に おいても準結晶相が確認されていることから、エッチングによりアモルファス相が溶出し、残った準 結晶相によりリガメントを形成していると考えられる。

#### 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目的とした。本年度は高強度・高靭性を有する Zr65Cu17Ni5Al10Pd3 金属ガラス合金をガラス転移温度(Tg)および(Tg+20) K で 1.8 ks の真空焼鈍を施しナノ準結晶相を析出させた後、0.1 M HCl+2 M NaF 溶液中で選択エッチングを行って表面構造のナノポーラス化を試みた。SEM-EDX により、エッチング後の試料表面の元素分析を行った結果から、ポーラス構造を形成するリガメントは、Pd、Zr、及び Alであり、準結晶を構成する元素成分に近いことが分かり、ナノ準結晶相の析出が、ナノポーラス構造体の形成に有効であることが明らかとなった。今後、これらの金属電極に水素発生酵素を担持させて水素発生効率の向上を図る。

#### 謝辞

本研究は、平成27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) Y. Saotome et. al., J. Alloys and Compounds, 434-435 (2007) 97-101.
- 4) T. Yamasaki, M. Yamada, H. Adachi, T. Nabeshima and Y. Yokoyama, Microsystem technologies, Vol. 20, 1941-1948 (2014).
- 5) A. J. Forty, Nature 282 (1979) 597-598.
- 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).
- 1 1) Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita, A. Inoue, Intermetallics, Vol. 19, pp. 1683-1687 (2011).
- 1 2) 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).

- 13) 山崎 徹、山田昌弘、藤田和孝、加藤秀実、Do. Hyang Kim: 粉体および粉末冶金, Vol. 64, No. 4 (2016).
- 14)「新機能材料・金属ガラスの基礎と産業への応用」,(株式会社テクノシステム, 監修:井上明久,2009),154

以上

### スピネル型およびペロブスカイト型化合物の精密構造解析と物性発現機構

研究代表者:熊本大学自然科学研究科 吉朝 朗 研究分担者:熊本大学 陣内 聡 山口大学 中塚 晃彦 東北大学 杉山 和正 有馬 寛

Structural Analysis and their Physicochemical Properties of Crystalline Compounds with Spinel and Perovskite-type Structures

Akira Yoshiasa<sup>1</sup>, Satoshi Jinnouchi<sup>1</sup>, Akihiko Nakatsuka<sup>2</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>3</sup>, Hirsoshi Arima<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Sciences and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611

<sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: proton conductor, ferroelectric perovskite, crystal structure, high temperature XRD

The knowledge about the atomic level structure, thermal vibration and chemical bonding characters is required because of the elucidation of the physicochemical property and the high functionality for advanced materials. We report the recent results on the proton conducting compound and the ferroelectric perovskite-type compounds. The structure of legrandite  $[Zn_2AsO_4(OH) \cdot H_2O]$  has a complex crystal structure. The uncommon distance of Zn3-O1 (2.314 Å), in particular, enhances the local conflicts so as to fulfill the three-dimensional periodicity in the complicated structure of legrandite. The hydrogen atoms occupy the six independent sites and makes a characteristic proton conductive tunnel in the structure. High temperature single-crystal X-ray diffraction study of a synthetic PbTiO<sub>3</sub> perovskite was carried out in the wide temperature range 298–928 K. The distribution of Pb leads to a pronounced polarization as well as Ti because the positions of both cations shift to the opposite direction with respect to the O positions. These local positional distortions in the cubic phase are associated with the origin of the para-electricity of PbTiO<sub>3</sub> perovskite.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

スピネル型およびペロブスカイト型の構造を有する先端材料や新規化合物の精密構造解析を行い、結晶化学的な詳細と物 性発現機構との関連性を解明することは、新規かつ新特性を示す物質材料の開発には欠かすことのできない基礎研究である [1-7]。さらに、スピネル型およびペロブスカイト型化合物は、結晶化学的に特異挙動が実験的に観測できる系としても興味深く、 最新の技術・解析法を駆使することで、公表されたデータの再確認と高精度化が可能となり、構造物性科学に大きな進展を与 えることができると考えられる。今回、多種の物質の研究を行った中から、一例として天然含水鉱物レグランダイト[1]および PbTiO<sub>3</sub>[2]についての研究詳細を報告する。

レグランダイト[Zn<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(OH)・H<sub>2</sub>O; *a*=12.801(7) Å, *b*=7.939(3) Å, *c*=10.226(5) Å, *β*=104.490(2)°; space group *P*2<sub>1</sub>/*c*]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、パラアダム石[Zn<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]、アダム石[Zn<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]、ストラシミ石[Cu<sub>8</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]、スペンサー石[Zn<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]およびタルブット石[Zn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)]などが知られている。これらの物質群は陽イオンの酸素配位数やフレームワーク構造が異なり、水分子と陽イオンの結合状態や陽イオン席の占有特性などに特異性があり、結晶学的に非常に興味深い物質群である。しかし、これら化合物の水素位置に関しては、詳細な構造解析結果の報告はなく、水素結合、配位席の歪量など不明な点が多い。研究代表者は、これらの興味ある物質群のボンド・バレンス計算を実施することによって、水素伝導経路が1次元、2次元および3次元と多様性があることに着眼した。本研究では、本物質群の持つ優れた特性を各種のデバイス等に応用するため、主として陽イオンの結合状態および水素位置に関する詳細な結晶学的データの獲得を目指した[1]。

PbTiO<sub>3</sub>は、古典的な強誘電体材料である。圧電材料や超音波トランスジューサーやキャパシターやサーミスターとして用いられているほか、PZT などの固溶成分としても利用されている。強誘電体正方晶 PbTiO<sub>3</sub>は 747 K で立方晶に転移する。これまで正方・立方相転移のメカニズムに関して数多くの論文報告があるが、従来から原子レベルの詳細な構造解析の必要性が強調されている。さらに興味深いことに、PbTiO<sub>3</sub>の格子定数と体積は a=3.8992(4) Å, c=4.1498(6) Å, V=64.35(1) Å<sup>3</sup> であるが、BaTiO<sub>3</sub>の格子定数および体積は、a=3.9925(3) Å, c=4.0373(3) Å, V=64.35(1) Å<sup>3</sup> であり、Pb<sup>2+</sup> と Ba<sup>2+</sup>のイオン半径はそれぞ

れ 1.49 および 1.61 Å と大きく異なるものの格子体積はほぼ同じである。この構造的要因を、PbTiO3の特殊な原子配列と局所 構造単位の特徴をキーワードに、明瞭に議論することも重要である。具体的には、c 軸方向にプラス電荷の PbとTi、マイナス 電荷の酸素が分極配置する正方晶相での原子変位の詳細を決定し、高温立方相への転移点近傍の様相や転移後の構造特 性を明らかにする研究が効果的と考えている。

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

レグランダイトと関連鉱物の含水複合酸化物の詳細を知るために、精密な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線回折装置により実施した。空間群決定と水素位置、水素結合の詳細を明らかにし、水素結合 のドナー・アクセプター関係や3次元的に繋がるプロトン伝導経路と導電機構の議論を目指した[1]。これらの物質群は、インコ メンシュレート相などの報告もあり、ランダム性と相変化においても不明瞭なことが多い。さらに、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。今回の研究プロジェクトでは、レグランダイトと関連物質 群の詳細構造を原子レベルで明らかにすることによって、水素原子の拡散機構や物性発現の原理を知る上で興味深い結果 が得ることができた。レグランダイトの結晶構造および水素原子位置の詳細をFig.1に示す。

PbTiO3単結晶を20 MPaの高圧下で徐冷法により育成した。単結晶は真球に整形し、各種補正を厳密化する実験を行った。 温度298-928 Kの範囲で、回折強度データを120°までの高角・広範囲で獲得し、R 因子が0.017から0.0298の高精度の精密化 に成功した[2]。Fig.2に格子定数と体積、Pb-O距離の温度変化を示す。Fig.3に室温と転移点近傍での、結晶構造と熱振動楕 円体を示す。高温立方相は高密度高温相であり、転移点では体積変化に不連続点が観察される。この転移は、変位型と秩序 無秩序型の双方の成分を持った転移で、転移前の前駆現象や転移点での原子運動に擾乱が観測される。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

スピネル型やペロブスカイト型は各種誘導構造を形成し、特に欠陥が規則配列する場合イオン導電性などに際立った特性 を示すことが多い。レグランダイトやパラアダム石、アダム石、ストラシミ石、スペンサー石、タルブット石などこれらの物質群で は、明確なプロトン伝導経路(トンネル構造)を有している。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。関連結晶ではZnO<sub>6</sub>八面体とZnO<sub>5</sub>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、このポーリング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。特にプロトン経路に多様性があるレグランダイトの構造解析では、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[1]。

強誘電体PbTiO<sub>3</sub>およびBaTiO<sub>3</sub>は、同じ空間群に属する非常に似た構造と同族の元素からできている。しかし、今回、PbTiO<sub>3</sub>およびBaTiO3双方の精密構造解析から、PbTiO<sub>3</sub>とBaTiO<sub>3</sub>は分極の点で大きく異なっていることが明らかになった[2]。PbTiO<sub>3</sub>では酸素とPb、BaTiO<sub>3</sub>では酸素とTiの相対位置が最も分極に寄与している。Fig.4では、それぞれの原子のDeby-Waller因子(U<sub>eq</sub>)の温度依存性を示している。0 Kへの外挿線が原点を通らない場合、動的寄与(熱振動)に加えて、静的効果(オフセンター位置の統計分布配列など)が定量的に決定できる。Fig.4に示すように、高温立方相での酸素のDeby-Waller因子は原点を通らず、高温相での酸素はオフセンター位置を統計分布配列していることを示している。強誘電体の正方相の構造歪は、酸素のオフセンター位置占有の形で残存している。BaTiO<sub>3</sub>の場合、Tiがオフセンター位置を占め、酸素は席の中心を占めている。PbTiO<sub>3</sub>とBaTiO<sub>3</sub>では、相転移近傍の変化や、高温立方相での統計構造に大きな違いが認められることが明らかとなった。

#### 4. まとめ(Conclusion)

スピネル型およびペロブスカイト型化合物には空間群の異なる多様な低温相や多様な相転移機構、物性発現が観測される。 また、多くの誘導構造が存在し、新規物質創成の基盤構造型である。

レグランダ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。本物質群 では、多様な水素結合様式を構造中に有する特徴が、伝導拡散に伴う局所構造変化を緩和し、結果として高いプロトン伝導を もたらす要因となることを明らかとすることができた。今後は、この成果に基づき、過剰水素添加や水素欠損などの条件も操作 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。そして、このような結晶のランダム性・不均一性の構造評価が、伝導ダイナミクスの理解に大きく貢献できると考えている。

ペロブスカイト型強誘電体PbTiO3や関連したパラ誘電体、圧電体など構造情報を高温・高圧下でのその場観察等によって も研究成果を得ることができた[2,3]。これら、精密構造情報や分光法による電子状態等の情報獲得には、結晶性の良い単結 晶試料の選別や不規則構造、ランダム構造の決定など、結晶学的知識と評価方法が不可欠である。金研所有の最先端装置を 用いた先端科学者との共同研究を今後も継続し、超高圧や超重力、衝撃圧縮、パルスパワー利用などユニークな手法による 合成・育成法を併用して、未知物質発見や優れた特性発現の本質解明に努めたいと考えている。

#### 引用文献(Reference)

S. Jinnouchi, A. Yoshiasa, K. Sugiyama, R. Simura, H. Arima, K. Momma and R. Miyawaki : J. Min.. Pet. Sci., 111 (2016) 35-43.
 A. Yoshiasa, T. Nakatani, A. Nakastuka, M. Okube, K. Sugiyama and T. Mashimo : Acta Cryst.. B72 (2016) 1-8.

3) A. Yoshiasa, T. Nakatani, T. Hiratoko, T. Tobase, A. Nakatsuka, M. Okube, H. Arima and K. Sugiyama : J. Physics: Conference Series, accepted.

4) T. Tobase, A. Yoshiasa, T. Hiratoko, H. Hongo, H. Isobe, A. Nakatsuka, H. Aima and K. Sugiyama : J. Physics: Conference Series, accepted.

5) T. Tobase, A. Yoshiasa, L. Wang, T. Hiraroko, H. Hongu, M. Okube and K. Sugiyama : J. Min. Pet. Sci., 110 (2015) 88-91.

6) A, Nakatsuka, H, Arima, O, Ohtaka, K, Fujiwara and A, Yoshiasa : Acta Cryst., E71 (2015) 502-504.

7) A. Nakatsuka, S. Kuribayashi, N. Nakayama, H. Fukui, H. Arima, A. Yoneda and A. Yoshiasa : Am. Mineralogist, **100** (2015) 1190-1202.



Fig.1 (a)水素原子を含めた構造精密化に成功したレグランダイドの結晶構造、(b)プロトン伝導経路と陽イオン配位多面体を形成する水分子および水素結合の詳細。



Fig.2 PbTiO<sub>3</sub>の格子定数(a)と格子体積(b)および Pb-O 距離の温度変化(c)、747K での相転移により強誘電体正方相は立 方相に転移する。



Fig.3 温度(a) 298K と(b) 723K での正方相 PbTiO3の結晶構造。熱振動楕円体は確率 90%レベルを示している。 c 軸に沿って 長い原子間距離と短い距離の差は減少する。



Fig.4 PbTiO<sub>3</sub>中の原子の Debye-Waller 因子 ( $U_{eq}$ )の温度依存性。高温立方相での酸素 O<sub>cubic</sub>の  $U_{eq}$ のみ外挿線が原点を通らない。

#### 量子ビーム用パルス高性能磁場装置開発と基礎物理および物質科学への応用

研究代表者: 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:東京大素セ 山崎 高幸 原子力機構 渡辺 真朗 東京大理 浅井 祥仁 東京大理 稲田 聡明 東京 大理 山道 智博 東京大理 樊 星 東京大物性研 松田 康宏 東京大物性研 松田 巌 東京大物性研 和達 大樹 兵庫県立大 田中 義人 東京大理 岡林 潤 高エネ研 野澤 俊介

Development of pulse magnets for quantum beam and their application for fundamental physics and material science

Toshio Namba, Takayuki Yamazaki, Masao Watanabe<sup>1</sup>, Shoji Asai<sup>2</sup>, Toshiaki Inada<sup>2</sup>, Tomohiro Yamaji<sup>2</sup>, Xing Fan<sup>2</sup>, Yasuhiro Matsuda<sup>3</sup>, Iwao Matsuda<sup>3</sup>, Hiroki Wadati<sup>3</sup>, Yoshihito Tanaka<sup>4</sup>, Jun Okabayashi<sup>2</sup>, Shunsuke Nozawa<sup>5</sup>

International Center for Elementary Particle Physics, the University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033 <sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184 <sup>2</sup>School of Science, the University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033

<sup>3</sup>The Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo, Kashiwa, Chiba, 277-8581 <sup>4</sup>University of Hyogo, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo, 678-1297

<sup>5</sup>High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki, 305-0801

Keywords: pulsed magnets, quantum beams, fundamental physics

Recently, progress of high quality quantum beams such as XFEL and neutron beam creates new frontiers in fundamental science and in material science. In these fields, strong pulsed magnets can also be a very powerful device to explore new experimental methods. Our collaboration has developed two pulsed magnets. One is dedicated to a neutron beamline in J-PARC MLF for material science, and another is a portable magnet for fundamental physics. The former magnet will be available at MLF in this year. The latter one has been used at SPring-8 BL19LXU X-ray beamline to search for an undiscovered particle, axion. The latter one is also planned to use in a search for vacuum birefringence. Since the aims of our program are across various science fields, a workshop to communicate each field has been held from 30 September to 1 October.

#### 1. <u>緒言(Introduction)</u>

近年、基礎物理学ならびに物質科学の分野で、自由電子レーザーやパルス中性子と強磁場を組み合わせた実験の重要性が認識され、新しい手法・分野として広がっている。その背景には、格段に進化した X線・中性子線生成技術と共に、これらと組み合わせられるパルス強磁場装置の開発がある。本計画では、超強磁場を用いた基礎物理での実験を推進している東大の素粒子物理国際研究センター、パルス中性子施設を運営する日
本原子力開発機構、量子ビーム用のパルス強磁場装置のパイオニアである金属材料研究所の磁気物理部門が それぞれの特徴を生かして共同研究を行い、この新分野で技術的なブレークスルーを達成し、それを応用し て基礎物理学と物質科学を推進している。本重点研究においては、量子ビームと組み合わせて精度の高い実 験を可能にする高効率のパルス強磁場発生技術を複数開発し、それを利用して各種実験を行った。

## 2. <u>J-PARC MLF での強磁場発生装置の開発(Development of strong pulsed magnets at J-PARC MLF</u>

#### <u>beamline)</u>

J-PARC MLF をはじめ世界各地で良質な中性子ビーム源が建設されており、それに伴い、数 10T 以上の強磁 場下で中性子を利用した実験・研究への要望が増えてきている。例を挙げると、新しい凝縮系の探求(マル チフェロイック現象や磁場誘起超伝導体など)、強い電子相関により生じる電荷及スピン密度波状態などの 解明、磁気励起の固化によりマクロな磁化が量子化される磁気プラトー状態の解明などである。17T より大 きな磁場は超伝導磁石では作れないため、常伝導磁石が前提となるが、ビームラインの限られたスペースを 考えると、コンパクトなパルス磁石が最適となる。そのための最初のステップとして、まずは 30T 級、数 ms の小型・可搬型パルス強磁場発生装置を設計、開発した。

コイルは MLF にある内径 70mm のクライオスタットに合わせてデザイン、製作した。また、これを駆動する ためのパルス電源についても製作した。電源の主なスペックは表1にまとめてある。

充電電力	16kJ(8mF(400μF×20個))
充電(出力)電圧	最大 2kV
充電時間	約 30 秒
出力電流	最大 8kA
パルス幅	数 ms
サイズ	幅 0.76m×奥行 1m×高さ 1.41m
重量	約 400kg 以下

#### 表1 MLF 用パルス磁石駆動用電源のスペック

電源は AC200V を松定プレシジョン製 HAR3P733 で昇圧して充電する仕様となっている。制御は PLC と FPGA を組み合わせて行う。ビームラインで一般ユーザーが使用することを想定しているため、充電電圧等の設定 はタッチパネルで行えるようになっている。

完成した電源の動作確認は、まず200µHのテスト用のコイルで行った。設計最大電圧である2kVまで充電し、設計値通り、ピーク電流7.7kAがパルス幅(半値幅)約2msの時間に流せることを確認した。

一方、MLFビームラインのクライオスタットに挿入する試料スティック、およびそれにとりつけるコイルも 製作した。コイルは内径 11.4mm、長さ 16mm のソレノイドであり、線材には銀銅線を使用している(図 1)。 磁場試験も終了し、試料スティックへの組み込みもほぼ完了した。来年度の秋くらいを目途に、MLF にて中 性子利用実験を行う予定である。



図1 MLF 用ソレノイド(内径 11.4mm、長さ 16mm)

### 3. <u>素粒子実験のための、可搬型高繰り返し可能パルス磁石の開発(Development of portable high-</u> repetition pulsed magnets for fundamental physics)

基礎物理、特に素粒子物理において、強磁場の「場」自身を利用した実験がある。強い場の印加によって、 真空の状態を変化させ、そこに潜む物理を検証しようというものである。この際には、「磁場の強度」と

「経路に垂直に磁場を印加できる長さ」が重要となる。超伝導では達成できない強度の磁場を利用するため に、常伝導パルス磁石を開発した。開発にあたって重要な点は、以下の項目である。

・磁場の強度が重要であるため大電流を流す必要があり、また、巨大なローレンツ応力に耐えなくてはならない。

・X線やレーザーなどのプローブ光の経路に垂直に磁場を印加する必要がある。このため、通常のソレノイ ド型のコイルではなく、レーストラック型が要求される。

・パルス磁場と同期したシグナルを探すことで実験の S/N を向上させる。同時に、測定時間を稼ぐために、 速い繰り返しが必要である。

これらを満たすコイルとそれを駆動するための専用電源バンクを設計、製作した。



図2 レーストラック型コイル(長さ20cm)。エポキシ樹脂で固めながら巻いているところ。この周囲にステ ンレスの補強構造を取り付けて使用する。

コイルは、1mm×3mmの銅線を15ターン巻いたもので、長さ20cmのレーストラック型である(図2)。中心を 直径1/4インチの管が斜めに通っており、この管の内部に経路にほぼ垂直な磁場を印加できる。また、10T の磁場が発生した際には40MPa程度の磁気応力で膨らもうとするため、ステンレスの外部補強で構造を保護 している。コイルは液体窒素の冷媒中で冷却しながら使用するが、コイルと冷媒との熱交換効率がパルス磁 場の繰り返し頻度を決めるため、外部補強の熱伝導にも配慮した構造となっている。熱伝導の悪い素材の使 用量を減らすことで、冷却の時定数を20sに減らしてある。破壊試験を行ったところ、最大磁場は12Tまで 発生できることが分かった。また、ビームパイプ内の磁場分布は、コンピュータでの計算値と実測値で良く 一致した。耐久性に関しても、8.3Tと5.7Tの往復運転で計28,000パルス励磁運転を行っても問題なかった。

この磁石を駆動するために製作した電源バンクの基本特性を表2にまとめた。出力電圧が4.5kVと高いた め、大型のコンデンサが必要となる。このため、装置の総重量は2.5トンとなるが、可搬性が必要であるた め、充放電部と4個のコンデンサ部に分割可能となっており、キャスターを利用して人力で移動可能となっ ている。床面積は5.5m<sup>2</sup>であり、SPring-8などの実験ハッチに収まるサイズである。また、高繰り返しのた めにサイリスタスイッチを往方向と復方向の両方に組み入れてある。極性を交互に切り替えてパルス動作さ せることで、コイルで消費できなかった電力を効率良く励磁に使用することができ、充電時間も大幅に短く することができた。先述の28,000パルスの運転試験の際には、およそ0.2Hz で運転しており、通常のパル ス磁石の繰り返し頻度(~5pulse/時間)を大きく上回る繰り返し頻度となっている。

この磁石について、現在論文を執筆中であり、近日中に査読誌に投稿する予定である。

充電電力	30kJ(3mF(250μF×12個))
充電(出力)電圧	最大 4.5kV
充電時間	10 秒以下(充電回路容量 15kVA)
出力電流	最大 8kA、両方向放電
パルス幅	数ms
サイズ	床面積 5.5m <sup>2</sup> 、高さ最大 2m
重量	2.5 トン (500kg 以下に分割可)

表2 製作した電源バンクの基礎特性

## 4. パルス磁石を用いた SPring-8 での弱結合未知粒子探索 (Search for weakly interacting particles

#### using strong pulsed magnets at SPring-8)

素粒子物理学の標準理論を超えたいくつかの理論は、光子と弱い結合を持つ軽い粒子の存在を予言する。代 表的な物は、強い相互作用における CP 問題を解決するために導入されたアクシオン模型である。アクシオ ン模型では、新たな擬南部ゴールドストン粒子として擬スカラー粒子であるアクシオンを予言する。アクシ オンはほとんど物質と相互作用しないが、進行方向に垂直に印加した強磁場下で光子と互いに変換されると 考えられている。変換効率は磁場の強さを B、磁場の存在する長さを L とすると、(BL)<sup>2</sup>に依存するため、 なるべく強く長い磁場が必要となる。われわれは、3節で述べたパルス磁石と SPring-8 の BL19LXU のビー ムラインを用いてアクシオン探索を行った。探索の手法は、LSW (Light Shining through a Wall)と呼ばれ る方法をとった。実験の概念図を図3に示す。光源(今回は BL19LXU)からの光子(X 線)をパルス磁石でアク シオンに変換し、シールドを通過させる。シールド後にパルス磁石で再度光子に変換することで、あたかも 壁越しに光が通り抜けたような事象を探す。



図3 LSW 実験の概念図

測定は、11月にほぼ1週間かけて行った。20cmのパルス磁石をシールドの前に2台、シールドの後に2台 の計4台使用し、2個直列ペアを並列に電源バンクにつないで駆動した。X線は、9.5keV、3× 10<sup>13</sup>photons/s、のほぼDCのビームであり、X線検出器としてはゲルマニウム検出器を用いた。28,000回の パルス磁場励磁(往8.3T/復5.7T)に同期したシグナルを探索したが確認されなかった。このことから、アク シオンと光子との結合の強さに対して制限が得られた。結果を図4に示す。ESRFで行われた先行実験に比 べて、5.2倍厳しい制限が得られた。現在、この結果の論文を執筆中であり、査読誌に投稿する。また、今 後は、よりパルス磁石の特性を活かせる SACLA での実験を行い、探索感度を高める予定である。



図4 アクシオンと光子の結合( $g_{a\gamma\gamma}$ )に対する制限(95%C.L.)。横軸( $m_a$ )はアクシオンの質量である。SPring-8 と書かれた線の上側を棄却した。

## 5. パルス磁石を用いた真空の複屈折の探索(Search for vacuum birefringence with pulsed magnets) 場の理論によると、真空は単なる空間ではなく様々な場が存在する複雑な構造をしている。真空に強磁場を 印加することでそのような場を励起し、真空の構造を測定する事がこの実験の目的である。現在、第一段階 として量子電磁気学の予言する真空の複屈折の初測定を目指して実験装置の開発を進めている。具体的に は、フィネス~300,000のファブリペロー共振器を開発し、3節で述べたパルス磁石と組み合わせること で、共振器中のレーザー光に偏光変化を起こし、それを検出する。10T程度の強磁場でも真空に対する効果 は非常に小さいため、高フィネスの共振器によって磁場の印加長を増やすことが感度に直結する。このた め、高フィネスで安定的な光学系を現在製作中である。ほぼ全体の組み上げまで終わっており(図5)、今後 測定を行う。全体を動作させた時のノイズ状況を把握するとともに、共振器内部にガスを封入して感度の評 価を行う予定である。



図 5 複屈折実験の全体セットアップ。中央の水色の箱の中にパルス磁石が設置してあり、両側に共振器用 の真空容器が設置してある。

#### 6. 研究会開催 (Workshop@9/30-10/1)

9月30日から10月1日の2日間にわたって金研7Fセミナー室において「量子ビーム強磁場実験の進展と 将来-基礎物理および物質科学への応用」と題した研究会を開催した。基礎物理、物質科学、量子ビーム源 の関係者、専門家が一同に会して、サイエンスと技術の両面から研究交流を行った。多岐にわたる分野で、 全21講演が行われた。

初日は、SACLA などの X 線自由電子レーザーや放射光源の話にはじまり、X 線非線形光学、新規の X 線デバ イスについての講演が続いた。また、東大グループから量子ビームやパルス磁石を組み合わせた基礎物理の 探索についての講演があった。その後、主に2日目の午前中を中心にして、物質科学に関する講演が続い た。共鳴磁気光学効果や強相関物性、磁性体のダイナミクスなど、多岐なテーマとその測定手法に関して議 論を深めた。最後に、パルス磁石の開発の技術的な講演が行われた。

#### 謝辞 (Acknowledgement)

本研究課題は金属材料研究所磁気物理学研究部門に受け入れて頂き、野尻浩之教授に担当して頂きました。 感謝いたします。

#### 銅酸化物高温超伝導体における

#### スピン・電荷協奏相関の包括的理解に向けた研究

研究代表者:原子力機構 脇本秀一

研究分担者:原子力機構 石井賢司、梶本亮一、中島健二、社本真一、菊地龍也 総合科学研究機構 池内和彦、京都大学 吉田鉄平、下中大地、柴田大輔 東北大学金研 藤田全基、鈴木謙介、佐藤研太朗

Study of cooperative correlation between spin and charge in cuprate superconductors Shuichi Wakimoto, Kenji Ishii<sup>1</sup>, Ryoichi Kajimoto<sup>2</sup>, Kenji Nakajima<sup>2</sup>, Shin-ichi Shamoto<sup>3</sup>, Tatsuya Kikuchi<sup>2</sup>, Kazuhiko Ikeuchi<sup>4</sup>, Teppei Yoshida<sup>5</sup>, Daichi Shimonaka<sup>5</sup>, Daisuke Shibata<sup>5</sup>, Masaki Fujita<sup>6</sup>, Kensuke Suzuki<sup>6</sup>, Kentaro Sato<sup>6</sup>

Quantum Beam Science Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195 <sup>1</sup>SPring-8, Japan Atomic Energy Agency, Sayo, Hyogo 679-6198

<sup>2</sup>J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195

<sup>3</sup>Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195

<sup>4</sup>Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, Kyoto 606-8501

<sup>5</sup>Comprehensive Research Organization for Science and Society, Tokai, Ibaraki 319-1106

<sup>6</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: high-Tc cuprate superconductor, neutron

High transition temperature cuprate superconductors have been attracted much attention not only due to the mystery of the superconductivity but also due to fascinating phenomena as doped Mott insulators, such as multiple characters of localization and itinerancy, cross-correlations between multiple-degree of freedom. Our previous collaborative work done by complementary use of neutron and synchrotron X-ray measurements clarified that, in the hole-doped cuprate, the collective magnetic excitation originating from the localized spin correlation and magnetic excitation from itinerant spins appear in the different energy levels. In the present study, we performed precise neutron scattering study with fine resolution to elucidate the detailed structure of the magnetic excitation in the hole-doped La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (LSCO), and performed 4-dimensional mapping of neutron scattering intensity from LSCO to elucidate possible coupling between phonons and magnons. We have found that the magnetic excitation can be described by two components: one is the high energy dispersive excitation which is clear above ~50 meV, and the other is the low energy incommensurate component of which the q-position is independent of the energy. The 4D mapping clarified that that the magnetic excitation enhances at ~15 meV where the phonon branch crosses. This behavior was not observed in the insulating La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>NiO<sub>4</sub>. These facts suggest a rich variety multiple degrees of freedom in doped Mott insulator, and can be important clues towards the understanding of the high-Tc superconductivity.

#### 1. 緒言(Introduction)

1986年の銅酸化物高温超伝導の発見は、機能性物質に対する研究、特に新奇物質の創成と機能性 発現機構の広範囲かつ包括的な研究を喚起し、さらに 2008 年の鉄ニクタイド化合物の超伝導の発 見が、この種の研究をさらに加速した。その結果、発現機構が強相関電子系における、電荷・スピ ン・格子・電子軌道など内部自由度の交差相関や、それら多自由度が協調的に働く協奏相関、結合 などに強く関係していることがわかってきた。銅酸化物高温超伝導体は超伝導への興味にとどまら ず、交差相関・協奏相関に起因した機能発現の舞台であるドープされたモット絶縁体のモデル物質 として極めて重要である。すなわち、遍歴性と局在性の二面性、電子状態および結晶構造の複数相 の共存、スピンと格子の結合したストライプ状態の発現など、様々な側面で研究の機会を提供する 物質である。これらを包括的に理解するには、磁気励起の上限となる 500 meV 程度の高エネルギー 領域から複数相共存やスピン-格子の相関が見られる低エネルギー領域までを広くカバーする中性 子散乱実験が有効である。

これまで、本研究課題分担者らとの共同研究による中性子散乱および共鳴 X 線非弾性散乱 (RIXS)の相補利用により、ホールドープ系 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (LSCO)では、局在電子のスピン間相互作 用に起因する集団励起とバンド間遷移に伴う遍歴電子スピンの個別励起がエネルギー空間で階層 性を持って現れ、CuO<sub>2</sub> 面の近接スピン間相互作用で決まる高エネルギー領域はドーピング依存性 を示さないことが明らかとなった[1]。これとは対照的に電子ドープ系ではドーピングにより磁気励 起のゾーン境界エネルギーが著しく増大することが明らかとなった[2]。

このような背景を踏まえ、本研究課題においては、ホールドープ系における磁気励起の階層性を 明らかにするための中性子精密測定と、フォノンとマグノンの協奏的相関を明らかにするための中 性子4次元マッピング測定を実施し、過去に取得したデータと合わせて、中性子・放射光・ARPES などの実験研究者、加えて理論家などと議論を行い、ドープされたモット絶縁体としての多彩な性 質を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

磁気励起の階層性を調べる研究については、LSCOの x=0.10の単結晶試料約 80gを用い、J-PARC物質・生命科学実 験施設に設置されたチョッパー分光器「四季」において、エ ネルギー分解能を高めた測定を実施した。この測定において は磁気励起の2次元性を反映して c 軸方向に磁気励起が等価 であることを利用し、中性子を結晶軸の c 軸に平行に入射す ることで a-b 面上に磁気励起を投影して測定する手法を行っ た。

フォノンとマグノンの協奏的相関を明らかにするための中 性子測定として、LSCOのx=0,0.08,0.30および関連物質であ るLa2/3Sr1/3NiO4(LSNO)の単結晶試料、各々約50gを用い てフォノンとマグノンの磁気励起を観測し、両者が交わる部 分での異常を調べた。測定は同じく「四季」分光器を用いて 行った。フォノンと中性子の双方の観測を実施するために、 単結晶試料を回転させて運動量-エネルギーの4次元空間





図1: J-PARC 物質・生命科学実験 施設(上)とチョッパー分光器「四 季」の模式図(下)。 で中性子散乱強度をマッピングする測定を行った。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

#### 3.1.磁気励起の階層性

LSCO x=0.10の試料について、精密測定を行った。測定は5Kと250Kとで行った。図2左に各々の温度でのデータと、5Kと250Kでの差分の図を表す。これまでLSCOの磁気励起は「砂時計型」と呼ばれ、低エネルギー部分は内側へ向かって、高エネルギー部分は外側へ向かって分散する励起と考えられてきたが、特に図(g)において顕著なように、低エネルギー側の incommensurate な励起の q の位置はエネルギーに依存しないことが明らかとなった。

加えて 5 K でのデータについて、低エネルギーの incommensurate 成分、中間エネルギー領域の commensurate 成分、高エネルギー領域のスピン波的分散を持つ成分とで fitting を行い、ピーク位置 を評価したところ、図2右側のようになった。この解析結果から、磁気励起の全体像は、低エネル ギーの incommensurate 成分と、反強磁性ゾーン中心から分散する高エネルギー成分の2成分から形 成されることが示された。



図2:LSCO x=0.10の中性子精密測定結果。左図(a)~(c)は5K、(d)~(f)は250K、(g)~(i)は5Kと250Kの差分を示す。右図は5Kのデータを低エネルギーのincommensurate 成分と、中間領域のcommensurate 成分、高エネルギーの分散を持つ成分で解析したピーク位置のプロット。

#### 3.2.フォノンとマグノンの相関

単結晶を回転させて測定する4次元中性子強度マッピング手法により、フォノンとマグノンの双 方を測定し、両者の結合について調べた。図3(a)~(f)はLSCO x=0.08の5Kのデータについて、Lの 異なるゾーンごとに示した中性子強度マップである。全てのLにおいて、反強磁性ゾーン中心(K=0 の位置)からエネルギー方向へ縦に伸びる磁気散乱強度が観測されており、Lが大きくなるほどフ ォノン強度が強くなっている。フォノンが横切る15 meV 近傍は磁気散乱強度が増大している。同 様の測定を反強磁性体である母物質 LSCO x=0 と過剰ドープ領域で磁気散乱がほぼ消滅している LSCO x=0.30 についても行い、x=0.30 のデータを x=0 と x=0.08 のデータから差し引くことで磁気 散乱強度を評価し、スピンの動的帯磁率を算出した。結果を図2右図に示す。LSCO x=0.08 の 5K のデータではフォノンとの交差が起こる 15meV 付近で帯磁率の増大があるのに対し、反強磁性母 物質である x=0 においては増大は見られなかった。また関連物質であり反強磁性体である LSNO に おいても同様の測定をした結果、フォノンとの交差による帯磁率の増大は見られなかった。以上の 結果から、LSCO で観測されるマグノンとフォノンの結合は遍歴性と関係して起こることが示唆さ れた。



図3: (a)~(f) LSCO x=0.08 を用いて4次元マッピングにより観測した中性子散乱強度のL 依存 性。横軸 K=0 が反強磁性ゾーン中心に位置し、K=0 で縦に伸びる強度が磁気励起、それと横方 向に交わる強度がフォノンである。(g)磁気励起強度のエネルギー依存性。LSCO x=0.08 の 5K のデータでフォノンと交わる 15 meV 付近の強度の増強が見られる。

#### 4. まとめ (Conclusion)

本研究において、これまで「砂時計型」として理解されてきたホールドープ型銅酸化物高温超伝 導体である LSCO の磁気励起は、反強磁性スピン波的な分散を持ち、局在スピン相関に起源を持つ と考えられる高エネルギー成分と、低エネルギー領域のエネルギー依存性のない incommensurate 成 分の2成分型としてよく理解できることが明らかとなった。低エネルギー成分は系が遍歴的になる ことによって現れる成分であり、遍歴スピンによる励起であると理解できる。この励起はフォノン との結合を持つ可能性が示唆された。この結合の起源を明らかにするためには引き続き詳細な解析 が必要である。

#### 引用文献(Reference)

- [1] S. Wakimoto et al., Phys. Rev. B 91, 184513 (2015).
- [2] K. Ishii et al., Nature Comm. 5, 3714 (2014).

## 第 2 部

# 研究部 ワークショップ開催

通電焼結技術による新材料開発と実用化

研究代表者名:東北大金研 後藤 孝 研究分担者名:東北大金研 伊藤 暁彦 且井 宏和

#### Development of new materials by spark plasma sintering and its applications

Takashi Goto, Akihiko Ito, Hirokazu Katsui Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 Keywords: Spark plasma sintering, functionally graded materials, ceramics, composites

Spark plasma sintering (SPS) can sinter ceramic and metallic materials with high pulse current and high pressure enabling densifying hard-to-sinter materials for low temperature and short time commonly less than a few minutes. The SPS is used not only sintering, but also joining and making graded materials. Although the SPS are now practically used in various engineering fields, the sintering mechanism of SPS is still unclear. This workshop provides the platform to discuss the basic science and practical application of SPS for researchers all over the world. The cutting-edge results of SPS were presented, and the future prospect of SPS were discussed.

#### <u>1. 緒言</u>

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。

#### <u>2. 研究経過</u>

平成26年度より、通電焼結技術を用いた新材料開発とその実用化をテーマに、ワークショップを企画・ 運営してきた。開催目的をより明確化することで、新たな参加者層の取り込みに成功した。一方、継続開 催を望む声が強く、本年度も継続課題としてワークショップ開催を申請した。昨年度は、日露先進材料ワ ークショップと連携することで、国際的な情報発信および交流の面で成果があった。今年度は、中国の上 海珪酸塩研究所および武漢理工大学において、通電焼結技術を黎明期から取り入れてきた陳立東先生およ び張聯盟先生にご発表頂き、材料科学の分野で成長著しい中国における最新の研究動向について情報を共 有した。

当部門の直近の研究成果としては、下記の通り、多結晶透明セラミックス体の合成とそのレーザー発振 および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硬質材料開発に関して話題提供した。

・Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の透明セラミックスを系統的に合成し、包括的な知見を得た。通電焼結法を用いて合成した Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。 ・通電焼結技術とスピノーダル分解による組織制御技術を組み合わせることで、TiC-ZrC 固溶系において、 緻密なナノ組織を持つコンポジット体の合成に成功し、優れた機械的特性を示すことを報告した。

・ダイヤモンドや SiC といった非酸化物系セラミックスは、従来の焼結法では緻密化が困難である。これ らの難焼結材料の粉体表面上に CVD 法を用いて SiO<sub>2</sub> を被覆した粉末を合成し、通電焼結法を用いて焼結 することで、緻密なコンポジット体の合成と優れた機械的特性を報告した。

本ワークショップは、2015年12月3日~4日の日程で開催した。本年度は、金属材料研究所2号館講堂が 金研百周年事業に係る改装工事で使用できなかったため、秋保温泉 華乃湯ホテルにて開催した。発表件数 は28件である。参加者は72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 2,3)。

第 20 回 SPS 研究会の歩みと最近の SPS 技術・ 鴇田正雄 (株式会社エヌジェーエス)

大型・連続式通電加熱焼結装置を用いた超硬材料 (WC-Co-CNT) の 作製

○ 浦 啓祐 (宮城県産業技術総合センター)

SiC ダイを用いた SPS の検討 ○ 掛川一幸 (千葉大学)

SPS 焼結技術用金型助剤無添加 TiB₂新素材の開発 ○ ジャブリ・カレッド (株式会社シンターランド)

多軸通電焼結法の型内温度分布の均一化と省エネ化 ○ 砂本健市 (株式会社アカネ)

銅粒子焼結体を用いた高性能ヒートシンクの開発○ 結城 和久 (山口東京理科大学)

ナノ窒化ケイ素粉末の助剤無添加系放電プラズマ焼結 ○ 大柳満之 (龍谷大学)

パルス通電焼結法によるマイクロパターンを有するガラス基板の作製





図2 発表および討議の様子。

○ 岸本 哲 (物質・材料研究機構)

通電加圧焼結による TaC セラミックスの緻密化と特性評価 。 杉山重彰 (秋田県産業技術センター)

SPS により成形固化した cBN 粒子分散型 Al 基複合材料の熱物性に 及ぼす cBN のバイモーダルな粒度分布の影響 。 水内 潔 (大阪市立工業研究所)

ステンレス鋼のパルス通電焼結によるシンターハードニング o 南口 誠 (長岡技術科学大学)

導電性が変化する材料の放電プラズマ焼結における電流分布の進展 。 三沢達也 (佐賀大学)

SPS 法により作製した傾斜機能材料の状態分析

-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti と ZrO<sub>2</sub>(3Y)/SUS410L の比較-

○ 巻野勇喜雄 (フォーラム MACKIY)





図3 発表および討議の様子。

Tailoring microstructure of thermoelectric materials through SPS rapid fabrication o Lidong Chen (陳 立東, 中国上海珪酸塩研究所)

通電焼結を活用した高性能化と新規熱電材料の開発

○ 森 孝雄 (物質・材料研究機構)

通電焼結を用いた熱電材料の組織制御と実用化に向けた検討 。 三上祐史 (産業技術総合研究所)

周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結による Bi-Sb-Te 系熱電材料の組織制御と物性 。 北川裕之 (島根大学)

アルコールを原料に用いた有機硫黄正極材料の作製と通電焼結法による 全固体電池の試作

○ 竹内友成 (産業技術総合研究所)

酸化物全固体リチウム電池における通電焼結法の適用 。 奥村豊旗 (産業技術総合研究所)

SPS 装置により製作した FGM の商品化研究 ○ 三井保宏 (三井電気精機株式会社)

Edge-free SPS による Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>セラミックスの高配向化 。 井藤幹夫 (大阪大学)

金属基黒鉛複合材の高熱伝導率を活用した風力発電用耐雷レセプタ ・ 上野敏之 (島根県産業技術センター)

Spark Plasma Sintering of Antimony Doped Tin Oxide Nanoceramics

with High Density and Enhanced Electrical Conductivity o Lianmeng Zhang (張 聯盟, 中国武漢理工大学)

パルス通電加圧焼結して作製した B₄C/CNF 系コンポジットの高温特性 ○ 廣田 健 (同志社大学)

各種粉末を出発原料とした亜共晶 Cu-Zr 合金 SPS 材の組織と諸特性 。 村松尚国 (日本ガイシ株式会社)

放電プラズマ焼結 (SPS) した酸化物中の炭素分布評価 ○ 森田孝治 (物質・材料研究機構)

Spark plasma sintering of SiC-coated diamond-SiO<sub>2</sub> composites and their properties • Mettaya Kitiwan (東北大学金属材料研究所)

SPS 法により作製した Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体のレーザー発振 。後藤 孝 (東北大学金属材料研究所)

#### 3. 特筆すべき研究成果

・本年度は、1996年に金研で初めて通電焼結技術に関するワークショップを開催してから、20年目の節目 として、本技術の研究動向や将来展望を共有した。

・当研究部門の直近の研究成果として、通電焼結法を用いた多結晶透明セラミックス体の合成とレーザー 発振および難焼結性粉末の表面修飾技術と通電焼結法を組み合わせた硬質材料開発について話題提供した。

・金研を中心とし、産学官の研究者・技術者が一同に会して連帯感を高めることができる。今後、世界において日本のプレゼンスを高めていく原動力となることから、来年度も継続した WS 開催を望む声が強かった (図 4)。



図4 本ワークショップ参加者の集合写真。

#### <u>4. まとめ</u>

本年度は、金研で初めてのワークショップを開催してから 20 年の節目であった。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、これまでの研究動向や将来展望を小括した。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。継続したワークショップ開催を望む声が多く聞かれた。

#### <u>主な研究発表論文</u>

[1] A. Ito, L.Q. An, T. Goto, Laser oscillation and luminescence of  $Nd^{3+}$  and  $Eu^{3+}$ -doped  $Lu_2O_3$  transparent ceramics fabricated by spark plasma sintering, Journal of the Ceramic Society of Japan 124 (2016) 313–320.

[2] 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 (2015) 12–16.

[3] L.Q. An, A. Ito, J. Zhang, D. Tang, T. Goto, Highly transparent Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by spark plasma sintering and its laser oscillation, Optical Materials Express 4 (2014) 1420–1426.

[4] Y. Li, H. Katsui, T. Goto, Effect of heat treatment on the decomposition of TiC–ZrC solid solutions by spark plasma sintering, Journal of the European Ceramic Society (2016) in press.

[5] Y. Li, H. Katsui, T. Goto, Phase decomposition of TiC–ZrC solid solution prepared by spark plasma sintering, Ceramics International 41 (2015) 14258–14262.

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

[7] Z. He, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, High-hardness diamond composite consolidated by spark plasma sintering, Journal of the American Ceramic Society (2016) in press.

[8] 伊藤暁彦, 後藤 孝, cBN 基コンポジット工具材料の開発, 金属 85 (2015) 535-542.

[9] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, Densification and mechanical properties of cBN–TiN–TiB<sub>2</sub> composites prepared by spark plasma sintering of SiO<sub>2</sub>-coated cBN powder, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 3619–3626.

[10] Z. He, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, High-hardness and ductile mosaic SiC/SiO<sub>2</sub> composite by spark plasma sintering. Journal of the American Ceramic Society 97 (2014) 681–683.

金属系バイオマテリアル研究の新たな現状と将来展望

東北大学金属材料研究所 新家光雄

Current situation and future vision of research about metallic biomaterials Mitsuo Niinomi Department of Biomaterials Science, Tohoku University, Sendai 980-8577

#### Keywords: metallic biomaterials

This workshop has been held every year since 2006. This year is in 10th year. During recent 3 years, the purpose of this workshop was set to practical applications so that the number of lectures by medical and dental researchers who are users of biomedical devices and engineers who are interested in fabrication of biomedical devices were increased in order to enhance the medical-engineering or academic-industrial cooperation. The progression of research during this 10 years was reported and the direction of research about metallic biomaterials in the future was discussed in this 10th workshop.

#### 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 10 回目となる。ここ 3 年間は、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 図ることとしていた。今年度は、これまでの 10 年間のまとめとして、実用化を強く意識しつつも、この 10 年間の研究の発展を振り返り、今後の金属系バイオマテリアル研究の方向性について議論した。

#### 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27年9月7日および8日に東北大学金属材料研究所国際教育研究棟2階において、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

「金属系バイオマテリアル研究の新たな現状と将来展望」

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) 32 名、東北大学(学生) 39 名、他大学(教員) 37 名、他大学(学生) 1 名、 独立行政法人 3 名、民間 29 名

合計 141 名

本ワークショップでの講演タイトルと講演者名を以下に示す。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

- 金属系バイオマテリアル研究の新たな現状と将来展望1. 歯科生体材料としての金属材料の意義
   ○福井壽男
   元愛知学院大学歯学部特殊基礎研究教授
- 新しい骨充填材料の開発
   ○春日敏宏、小幡亜希子、前田浩孝
   名古屋工業大学未来材料創成工学専攻教授
- 表面処理による金属材料の生体機能化
   ○塙隆夫
   東京医科歯科大学生体材料工学研究所教授
- 4. リン酸八カルシウム(OCP)の骨伝導発現メカニズムおよび骨補填材としての性質
   ○鈴木治
   東北大学大学院歯学研究科教授
- 5. 脊椎脊髄外科医療の現場で求められる金属系バイオマテリアル
   ○伊東学
   独立行政法人国立病院機構北海道医療センター脊椎脊髄病センター長
- 6. 生体材料による再建を考えるうえでのメカノバイオロジー
   ○佐々木啓一
   東北大学大学院歯学研究科教授
- 7. 先端 P/M 技術によるバイオマテリアル Ti 合金の各種特性
   ○三浦秀士
   九州大学大学院工学研究院機械工学部門教授
- 8. 金属系バイオマテリアルと軽元素との反応
   ○成島尚之
   東北大学大学院工学研究科教授
- 9. 生体内分解性インプラントに向けたマグネシウム合金の創製研究
   ○向井敏司、池尾直子
   神戸大学大学院工学研究科教授
- 10. 骨異方性構造の解析・制御・形成メカニズムの解明
   ○中野貴由、石本卓也、松垣あいら、當代光陽
   大阪大学大学院工学研究科教授

11. MRI における金属系バイオマテリアル―検査安全性および画像への影響― 〇山本徹

北海道大学大学院保健科学研究院教授

- 12. Cr または Mn を主合金元素とした低コストβチタン合金の開発
   ○池田勝彦、上田正人
   関西大学化学生命工学部教授
- 13. ニッケルフリー生体用超弾性チタン合金の開発と展望

○細田秀樹

東京工業大学精密工学研究所教授

- 14. 動物実験による金属材料の生体親和性の評価-対象材料と分析・評価方法の変遷について ○服部友一
   名城大学理工学部材料機能工学科教授
- 15. アパタイトコラーゲンに対する生体反応○高久田和夫東京医科歯科大学教授
- 16. 脳外科手術用マイクロ剪刃の素材と性能評価
   ○多田弘幸、北井隆平、菊田健一郎
   株式会社シャルマンエキスパート 兼 福井大学医学部脳脊髄神経外科学特命准教授
- 17. ねじとインプラントスクリュー〇山中茂株式会社丸エム製作所理事
- 18. 企業・コンサルタントサイドから見た日本の産学連携の課題とその未来
   ○織部一弥
   昭和医科工業株式会社代表取締役社長
- 19. 金属/ポリマー界面の分子修飾とバイオマテリアルとしての機能
   ○石原一彦
   東京大学大学院工学系研究科教授 兼 日本バイオマテリアル学会会長
- 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 してきた。さらに、ここ3年間は、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きた。今年度は、これまでの10年間の まとめとして、実用化を強く意識しつつも、この10年間の研究の発展を振り返り、今後の金属系バイオマテ リアル研究の方向性について議論した。この10年間に開催してきた本ワークショップが今後の金属系バイオ マテリアルの発展に貢献すれば幸いである。



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

## ナノ光が拓く新素材・新材料開発と産業応用 -3GeV 中型高輝度放射光(SLiT-J)の実現に向けて-

研究代表者:山形大院理工(工)松嶋 雄太

研究分担者:山形大院理工(理) 臼杵 毅 (工) 古川 英光 (工) 松葉 豪 (工) 真壁 幸樹 東北大電子光理研センター 濱 広幸 東北大多元研 鈴木 茂

Innovation of new materials by new nano-light-sources and its industrial applications Yuta Matsushima<sup>1</sup>, Takeshi Usuki<sup>2</sup>, Hidemitsu Furukawa<sup>1</sup>, Go Matsuba<sup>1</sup>, Koki Makabe<sup>1</sup>, Hiroyuki Hama<sup>3</sup>, Shigeru Suzuki<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering (Engineering), Yamagata University, Yonezawa 992-8510
 <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering (Science), Yamagata University, Yamagata 990-8560
 <sup>3</sup>Research Center for Electron Photon Science (ELPH), Tohoku University, Sendai 982-0826

<sup>4</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai 980-8577

Keyword: synchrotron light source, SLiT-J, high brilliance, low emittance, Tohoku

Effectiveness of a 3 GeV class synchrotron light-source with low emittance and high brilliance has widely been recognized for innovation of newly emerging materials such as nano-tech materials and soft-maters. It also brings new insights for conventional organic, inorganic, metal materials and their hybrids. There is a global trend on construction of such a light-source and this symposium rouses the importance of the 3 GeV class light-source also for Japan to keep the leading position in high-tech science. We are proposing construction of the new light-source in Tohoku area. It must grow up to a core rebuilding this area from the damage by giant East Japan Earthquake in 2011 and also to an innovation center of Japan by combining the potential industry in this area with traditional agriculture, mineral resources and fisheries, which will offer the solutions for the globally-arising problems on environments, resources, food provisions, etc.

#### <u>1. はじめに</u>

世界的な経済発展の中で、我が国が科学技術立国として生き残るためにはイノベーション創出 に直結する強力なツールが必要である。そして、新素材として発展しつつあるソフトマターやナ ノ材料の真実を明らかにするのに有効な 3GeV クラスの低エミッタンス中型放射光施設の必要性 は、学術界のみならず産業界にも広く認識されるに至った。現在、日本には放射光施設が大小合 わせて 9 施設稼働しているが、「3GeV クラス」「低エミッタンス」が不足している領域で、東北 北海道地方に放射光施設が存在しないという地理的なものと合わせ、二重の空白が生じている (図 1)。

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 2)。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、既存の施設とお互いに補完し合うことで東北地方 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拠点となることを目指している(図 2)。



図1 放射光施設の地理的な空白地帯(左)と低エミッタンスの空白領域(右)



図2 SLiT-Jが狙いとするエネルギー・強度領域の位置づけ

本年度は、SLiT-J実現に向け、企業研究者を講師に招いて産業界における実際の放射光利用例 を話題提供していただくとともに、既存の放射光施設に足りない部分、あるいは新型放射光施設 へ望むことを議論することを目的としたワークショップを開催した。背景・目的および概要と期 待される効果を以下にまとめる。

#### 背景・目的および概要:

★産業界における材料開発の最前線では放射光施設の利用需要が増大 ◦SPring-8 における利用課題の 20%が産業利用

- ★世界的にも 3GeV クラスの低エミッタンス・高輝度中型放射光光源は新設ラッシュ ○日本に既設の放射光施設では不得手な領域
- ★中型放射光光源は、軽元素からなる機能材料の解析に特に有効
- ★東北放射光支援協議会では、3GeV 中型高輝度放射光光源(東北放射光; SLiT-J)の建設を提案

★SPring-8の性能水準を確保しつつ建設コストを 1/5 に抑える建設計画

★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の形成

#### 期待される効果:

- ★本申請の研究組織主体は、研究者グループと、ビームライン建設等に長けた放射光科学を専 門とする研究者グループの融合。
- ★3GeV 中型高輝度放射光光源をキーワードに、産・学を問わず、また、ポテンシャルユーザ ーを交え、新型放射光光源のあり方・活用法を広く議論
- ★新しい人的交流を通じて今後のイノベーションの起点になることが期待
- ★ユーザーサイドからの放射光の利用、産業界の放射光活用法、ビームライン設計サイドから みた新光源の性能・魅力について広く意見交換

#### 2. 研究経過

詳細を次項で述べるように平成 27 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、以下の 7 セッションを企画し、講師の方々に話題提供を頂いた。なお、 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。

- ・東北の7国立大学における産官学連携の実際と東北放射光への期待
- 東北放射光の必要性と準備状況
- ・産業界における放射光利用例(1)
- ・ポテンシャルユーザーによる先端研究紹介
- ・産業界における放射光利用例(2)
- ・ポテンシャルユーザーによる放射光解析ニーズ
- ポスターセッション

年をまたいだ 2016 年 3 月 4 日には、山形大学・米沢キャンパスにて「山形大学 YU-COE 放射 光で切り拓く次世代地域創成研究拠点(代表:山形大学・准教授 松葉豪) 2016 シンポジウム」 が開催されるなど、本ワークショップと連携した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)構想に対する期待と動向について意見交換を行った。参加者数は132人(大学:93人、 企業:29人、行政:6人、国研:4人)であった。

いいずれの発表も活発な質疑応答が行われ、SLiT-J実現という目標へ向けて、参加者の意識ベクトルが揃いつつある様子が伝わった。



図3 熱気あふれる講演会会場の様子(左)と活発な意見交換会の様子(右)。

【プログラム】

- 開催題目:新しい東北の創生と産学連携放射光利用
- 開催日: 平成 27 年 12 月 14 日(月)、15 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科学高等研究機構、東北大学東北放射光施設推進会議

共催:秋田大学東北放射光施設委員会、福島大学環境放射能研究所、山形大学有機エレクトロニ クス研究センター、山形大学 YU-COE、岩手大学工学部附属ソフトパス工学総合研究セン ター、日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会、日本金属学会東北支部、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

後援:東北経済連合会、秋田県産業技術センター

プログラム:

- 12月14日(月) 第一部 3GeV 中型高輝度放射光 (SLiT-J)の実現に向けて 座長 高田 昌樹 (東北大学)、杉山 和正(東北大学)
- 13:30-13:40 開会の辞
  - 里見 進 (東北大学 総長)
- 13:40-14:00「東北大の産学連携と東北放射光利用」<br/>進藤 秀夫 (東北大学 理事(産学連携担当))
- 14:00-14:20 「有機材料システムに関する拠点化と東北放射光への期待」 大場 好弘 (山形大学 理事)
- 14:20-14:40「秋田大学の産学官連携と東北放射光への期待」<br/>石尾 俊二(秋田大学大学院工学 資源学研究科 教授)
- 14:40-15:00 「岩手大学での復興推進・地域連携・産学連携と放射光科学への期待」
   船崎 健一 (岩手大学 工学部 教授・学部長)
- 15:20-16:00「なぜ、放射光が必要か: 薬の効き方から考える」<br/>小椋 俊彦 (東北大学 加齢医学研究所 教授)
- 16:00-16:40「産官学連携蓄電池研究から見た放射光の魅力と課題」<br/>
  松原 英一郎(京都大学 工学研究科 教授)
- 17:00-17:30 「産学共創の放射光利用とは?」高田 昌樹 (東北大学 多元物質科学研究所 教授)
- 17:30-17:45 「SLiT-JUCの結成」 河村 純一 (東北大学 多元物質科学研究所 教授)
- 18:00-19:30 「産学連携を支える放射光技術(ポスターセッション)と意見交換会」
- 12月15日(火) 第二部 放射光の産業利用と SLiT-J の利活用

午前の部 座長 臼杵 毅 (山形大学)、岡田 純平(東北大学)

- 9:00-9:20 「製銑プロセスの反応解析への放射光利用~XAFS による高温還元反応解析」 村尾 玲子 (新日鐵住金株式会社)
- 9:20-9:40 「排ガス浄化触媒の in situ XAFS 解析(仮)」 堂前 和彦 (株式会社豊田中央研究所)

- 9:40-10:00 「放射光による社会インフラ用デバイス・プロセスのオペランド計測」 平野 辰巳 (株式会社日立製作所)
- 10:10-10:50 「印刷型有機薄膜トランジスタとその応用展開」時任静士 (山形大学大学院 理工学研究科)
- 10:50-11:30 「浮遊法でつなぐ、微小重力実験と放射光実験」石川 毅彦 (宇宙航空研究開発機構)
- 11:30-12:20 「産学連携を支える放射光技術(ポスターセッション)」
- 午後の部 座長 松嶋 雄太 (山形大学)、鈴木 茂 (東北大学)
- 13:30-13:50
   「放射光を活用した低融点ガラスの構造解析」

   青柳 拓也
   (株式会社日立製作所)
- 13:50-14:10「Cl\_MS 蛍光体の特性と LED への応用」<br/>大長 久芳 (株式会社小糸製作所)
- 14:10-14:30 「麻のスラックマーセル化加工による改質と特性評価」 平田 充弘 (山形県工業技術センター)
- 14:30-14:50 「放射光を利用した電子材料用ソフトマテリアルの相構造解析と物性発現機構」 木村 和弥 (昭和電工株式会社)
- 14:50-15:10 「高分子複合材料の軟 X 線分光法の応用」金子 房恵 (住友ゴム工業株式会社)
- 15:10-15:30 「まとめ」 高桑 雄二 (東北大学多元物質科学研究所)

#### <u>4.まとめ</u>

SPring-8 をはじめ、KEK や佐賀 Light Source、UVSOR などの既設の放射光施設を、企業の開発 現場でどのように活用しているかについて、その実際をご紹介いただき、準備状況も含め、SLiT-J 構想に関する議論・情報共有の機会とすることができた。産官学合わせて 132 名の参加があり、 ワークショップの様子も報道(日刊工業新聞 2017 年 12 月 17 日付 産業春秋/東北放射光計画) されるなど、東北復興の旗印となるべく、SLiT-J への期待の高さが再認識された。

今後も東北放射光推進協議会と連携した活動を継続的に行い、平成28年度は「低エミッタンスの中型高輝度放射光源の産学連携利用」をテーマとしたワークショップを企画・開催する予定である。SLiT-Jを核として、東北がもつ産業の芽をイノベーション拠点として活用するあり方を 議論する(図4)。

#### 復興支援を加速する拠点 放射光ナノアプリケーションにより、豊富な東北の地域資源を高付加価値化 STIT-Jは、産官学連携・農商工連携を戦略的に推進する中核拠点 多彩な東北産業クラスター群 東北が供給する特徴的な農林水産品 次世代金属材料 ●〇〇 次世代エネル -地域イノベーション戦略支援プログ マイクロシステム ●▲● 資源回収● 磁気記録技術●● COULSE STREET 地域漫学( 整備事業) 次世代医療産業●000 1700 有機エレクトロ 土壤改良本 1 ---- ・地域卓起研究者戦略的結果プログラム( ・地域卓ノベーション創出総合支援事業)(ST) ・進学共創基礎基盤研究プログラム(IST) ・地域虚学官共同研究拠点整備事業(IST) 者戦略的結集プログラム(IS rョン創出総合支援事業(IST) ○:低炭素ネットワーク(MEXT) ▲:最先端研究開発支援プログラム(ISPS) △:各種NFDQ事業 経済産業省 東北経済産業局発行 『東北地域の農商工連携等チャレンジ事例集』より リア産学官連携促進事業 農商工連携開発を推進し、 グリーンイ/ベーションを創出する 世界的競争力がある農林水産品を開発 産学共同研究の拠点として機能 ソリューション:東北産業群の創成・強化支援が新たな雇用を創出 被災地の生活基盤を再生し、早期帰還を実現! 1

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

#### 原子力材料研究の実験およびシミュレーション技術の

向上に向けたワークショップ 研究代表者:東北大学金属材料研究所(現、東京大学)阿部弘享 研究分担者:東北大学金属材料研究所 永井 康介

Workshop on experimental and simulation techniques in nuclear materials

Hiroaki Abe, Yasuyoshi Nagai Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: nuclear materials, irradiation, materials lifetime, multi-scale modeling, experiments for simulations

This workshop is aimed to promote nuclear materials research through exchanging usually-unopened technical know-how in the state-of-the-art experiments and simulations. Another main focus of the discussion session is how to bridge the insights obtained from such experiments and simulations toward realizing realistic multi-scale materials modeling, which is of particular interest in the nuclear materials research community, whose primary mission is to establish the methodology for precisely predicting materials lifetime in order for the safe operation of existing light water reactors near the end of their design lifetime, and also for the material development designed for future fusion reactors in which materials are exposed to 14-MeV neutron irradiation beyond the experience of human history.

#### <u>1. 緒言</u>

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

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

そこで本共同研究ワークショップでは、最近の実験後術や計算技術の向上が目覚しいことから、(1)原 子力材料(原子炉構造材料、原子燃料被覆管、核融合炉構造材料、高速増殖炉材料)に関する最新の実 験技術、計算技術について講演会を行い、技術的な知見やノウハウを共有するとともに、新たな研究分 野や新技術の創出を図る、(2)大学院生や若手研究者の講演を中心とし、この分野における人材育成と研 究力向上、コミュニティの活性化を図る、等を目的とした。

#### 2. ワークショップの概要

まず、ワークショップに先立ち、関係各位に対して以下のような宿題テーマを提示した。

- テーマA「微小分析技術と計算科学の融合」
  - ・アトムプローブ技術による拡散係数の精密測定
  - ・微小溶質原子クラスタのアトムプローブ計測技術
  - ・収差補正型 STEM 技術による鉄中銅クラスタの検出
  - ·第一原理計算技術
  - ・MD、kMC、kinetics 等、計算技術
  - ・討論の方向性の一例としては、実験から計算へのつながり等
- テーマ B「機械試験技術と微小分析技術の融合」
  - ・FIBを利用した局所変形検出技術
  - ・EBSDによる粒界分析、局所変位分析
  - ·微小機械試験技術
  - · 極微小機械試験

· 改良型中子拡管試験技術

·多軸応力試験技術

・討論の方向性の一例としては、サイズ効果の取り込み方策等

上記の宿題テーマに対して発表を募り、11月16日から18日の二泊三日にわたって秋保温泉華の湯に おいてワークショップを開催した。原子炉圧力容器鋼照射脆化、照射誘起応力腐食割れ、核融合炉材料 開発等に従事する、大学、研究所、規制当局、企業等からの研究者や学生等約50名が参加し、30件の ロ頭発表がなされた。そして活発な議論が繰り広げられ、研究領域の深化および工学研究としての発展 を図ることができた。

#### 3. ワークショップの詳細

発表プログラムを添付1に示す。

今回のワークショップでは実験手法や計算手法を中心に講演を組み立てた。その内容を手法という観 点でおおよそ分類すると、機械試験法の新しい展開や、透過電子顕微鏡内引張試験の技術解説、超高圧 電子顕微鏡やイオン加速器、加速器結合型電子顕微鏡による照射技術解説、また大型放射光施設や球面 収差補正電子顕微鏡、三次元アトムプローブを利用した最新の技術紹介などに分類される。また材料や 現象の観点では、軽水炉圧力容器鋼の照射脆化や鋳造ステンレス鋼の照射影響に関するもの、軽水炉の 照射誘起応力腐食割れ事象にかかるもの、核融合炉第一壁材料(鉄鋼材料やタングステン材料)の照射 影響に関するもの、さらに原子燃料被覆管や福島事故を受けた事故解析に関するものに分類できる。

今回、基調講演では、(核融合研)山田による「核融合原型炉の技術基盤構築に向けた我が国の取組に ついて」として、核融合炉開発のロードマップの議論について紹介がなされた。これは材料研究の上位 概念として重要である。そしてその中で、第一壁構造材料を含めて材料に関する課題が整理され、かつ 材料科学研究の位置づけが重要であることが強調された。

木村(京大)は、本ワークショップの総論の一つとして「先端材料照射実験/計算科学への期待と展 望」としてイオン照射、中性子照射実験とその結果の解釈に用いられる計算機シミュレーションを比較 して、その時空間的なギャップを指摘し、その課題を整理した。また、小林(東工大)は、福島事故の 解析に必要な燃料溶融プロセスに関する熱力学的な議論を展開し、種々の物質の反応過程の詳細解析を 報告した。この分野は比較的新しく今後の発展が期待される。

以下、試験法カテゴリに区分して詳細を示す。

まず機械試験法として、原子燃料被覆管などの管形状を有する材料の強度評価試験法についてまとめられた。管形状を有する材料はその特異な形状から応力状態やひずみ比に強い異方性があることが特徴である。また材料そのものも軸方向に強い圧延を施されることから、加工による強い集合組織が形成され組織的にも異方性がある。そして特に Zr 合金では腐食反応に伴う水素化物形成が微細組織に影響されることから材料劣化にも異方性がみられる。これらを包含して材料強度評価する手法として、坂本

(NFD)、趙(東北大)、三原(JAEA)により独自に開発、発展した強度評価手法が報告された。 また、野上(東北大)と笠田(京大)は、疲労試験法についての最近の研究のレビューとナノインデ ンテーション法による材料表層近傍の機械強度評価に関するレビューを行った。共に軽水炉、高速炉、 核融合炉第一壁の構造材料の健全性評価手法としての応用を志向する技術である。これらの材料は照射 劣化が課題であることから、主にイオン照射法との組み合わせにより照射劣化を引き起こした材料表層 の強度変化を計測するものである。両者とも最近の研究のレビューを行い、形状効果や表面効果を有効 に除去し、バルクの性質を抽出する方法について論じた。

機械試験その場観察法として最近注目されるのは、走査電子顕微鏡(SEM)内または透過電子顕微鏡 (TEM)内における引張試験その場観察である。まず走査電子顕微鏡を利用した例として、福谷(INSS) により集束イオンビーム加工装置(FIB)、SEM、電子後方散乱回折装置(EBSD)の組み合わせによる粒界 関係と加重印加方位を制御した粒界強度評価手法の開発について報告がなされた。また東郷(福井大) および井尻(北大)によりTEM内引張試験の最新手法について報告された。特に、バーガースベクト ル、引張方向の決定と試験片表面との結晶学的関係など詳細な実験技術が解説された。

続いて石野(東大)、村上(東大)により加速器結合型電子顕微鏡法に関する報告がなされた。この中 で、その場観察法の特徴と限界が整理され、また最近開発された装置とそれによるデモンストレーショ ン映像が紹介された。また李(東北大)により超高圧電子顕微鏡を用いた照射その場観察法の報告がな された。これは収束電子照射による試料内の空孔濃度勾配形成を利用した空孔拡散の励起とその結果生 じる鉄鋼中析出物の不安定化事象についての最新研究の報告である。近藤(京大)は、イオン加速器 DuETを用いた二重ビーム照射を核融合炉構造材 SiC 複合材料に適用するための技術的要件についての報 告を行った。薮内(京大)は

原子スケールでの解析技術として最近注目される三次元アトムプローブ(3D-AP)法では、三件の発表 がなされた。まず西田(電中研)は燃料被覆管用ジルコニウム合金の分析に対する 3D-AP のレーザー光 種の影響の詳細調査を報告した。藤井(INSS)は照射ステンレス鋼中の溶質原子クラスタの形成過程に 関する報告、下平(東北大)は 3D-AP を溶質原子拡散の解析に適用する手法について報告した。

同様に、今後、原子力材料への適用が期待される大型放射光分析法の報告が三件なされた。大野(北大)は金属中ナノ粒子の SAXS・XRD 解析について、笠田(京大)は軟 X 線分光法の開発について、坂本(NFD)はジルカロイの XANES による化学状態評価技術の解析手法について、それぞれ報告した。これらの手法は比較的目新しい手法でもあることから、今後の原子力材料分野における発展が期待される。

原子燃料被覆管の主要劣化事象の解析のために、STEM/EDS を適用した例(喜多山(東北大))および SEM/EBSD を適用した例(牟田(阪大))についての報告がなされた。これにより、Zr-Nb 合金における腐 食メカニズムの理解、および水素化物形成過程の基礎的理解に資する知見が得られた。

上記のような実験的手法に対応する理論計算についても報告がなされた。渡辺(JAEA)は金属中のHe バブル形成に関する分子動力学計算と反応速度論を有機的に展開し、以下にスケールアップするかを議 論した。鈴士(JAEA)は分子動力学計算による照射欠陥の蓄積と反応過程についての解説を行い、鬼塚 (JAEA)は同手法による転位-ボイド相互作用についての最新知見を報告し、窪(北大)は同手法によ る空孔-水素相互作用の解析例を報告した。後者については第一原理計算による詳細な解析が大澤(九 大)により報告された。またマルチスケールモデリングの一つにキネティックモンテカルロ計算が挙げ られるが、鉄中のリン原子の拡散を例として海老原(JAEA)より解説された。

#### 4.まとめ

世界的に見て原子炉の設置増が見込まれており、日本は商業炉事故を経験した国として、より高度で 安全な原子力技術の発展を担い、核融合技術の実現に向けた中核としての責務がある。また温暖化防止 策の一つとして原子力の重要度は増すものと考えられる。また、新しい実験手法、理論計算手法を積極 的に取り入れていくことが求められる。本ワークショップでは、これらの社会的要請に応える材料の開 発や劣化評価技術開発についての研究最前線と将来を議論した。その中で、本ワークショップでは、ナ ノ解析技術(3D-AP、理論計算)から、組織形成解析(TEM、STEM、SEM、EBSD)、機械的特性評価(A-EDC、EDC、オープンエンドバースト)に渡るマルチスケールな技術を体系化し。そして、ナノからマク ロまでの種々の評価技術と規制等にかかる種々の知見と合わせ、最新の材料科学的知見に基づいて劣化 機構を解明し、材料開発や規制への適用等に結びつける研究の体系を構築することができた。

## 金研ワークショップ「原子力材料研究に関する実験・計算技術の新展望」

日時	氏名	所属	講演タイトル	カテゴリ	
11月16日					
14:00	待ち合わせ:東北大学 金属材料研究所 一号館ロビー バス送迎:東北大・金研→秋保温泉				
座長	阿部弘亨	東大	開会		
15:00-15:40	山田弘司	NIFS	核融合原型炉の技術基盤構築に向けた我が国の取組について	総論	
15:40-16:10	木村晃彦	京大	先端材料照射実験/計算科学への期待と展望	総論	
16:15-16:45	坂本寛	NFD	機械試験技術と微小分析技術の融合:オープンエンド内圧破裂試験技術	機械試験	
16:45-17:15	趙子寿	東北大	改良型中子拡管法(A-EDC法)の開発	機械試験	
休憩					
座長	坂本寛	NFD			
17:25-17:55	三原武	JAEA	ジルカロイ被覆管の二軸応力下変形挙動の実験的評価手法	機械試験	
17:55-18:25	野上修平	東北大	微小試験片を用いた高温低サイクル疲労試験技術の開発	機械試験	
18:25-18:55	笠田竜太	京大	ナノインデンテーション法によるイオン照射材料の照射硬化評価	機械試験	
18:55~			総合討論		
			夕食		
11月17日					
座長	檜木達也	京大			
8:40-9:10	福谷耕司	INSS	材料劣化研究のための超微小引張試験技術の開発	機械試験-SEM	
9:10-9:40	東郷広一	福井大	TEM内引張試験法を用いた照射硬化量の定量的評価	機械試験一TEM	
9:40-10:10	井尻祐太	北大	磁性体のTEM内引張試験技術開発	機械試験一TEM	
休憩					
座長	福谷耕司	INSS			
10:20-10:50	石野 栞	東大	加速器結合型電子顕微鏡によるその場観察について	加速器結合型TEM	
10:50-11:20	村上健太	東大	加速器結合型電子顕微鏡技術の活用	加速器結合型TEM	
11:20-11:50	李	東北大	Stability of Oxide Nano-Particles in a 12Cr ODS Steel under High Energy Electron Irradiation	HVEM	
11:50-12:20	近藤創介	京大	加速器を用いたSiCの照射研究の取り組み	照射技術	
昼食					
座長	渡辺英雄	九大			
13:20-13:50	西田憲二	電中研	ジルコニウム合金のAPT分析 ーグリーンレーザーとUVレーザーの比較-	3D-AP	
13:50-14:20	藪内聖皓	京大	DuETにおけるイオン照射技術とMUSTERを用いた評価技術	照射技術	
14:20-14:50	大野直子	北大	SPring-8放射光を用いた金属中ナノ粒子のSAXS・XRD分析	放射光	
14:50-15:20	牟田浩明	阪大	軽水炉被覆管のEBSD解析	EBSD	
15:20-15:50	笠田竜太	京大	シビアアクシデント模擬B4C制御棒の軟X線発光分光法による化学状態マップ分析	化学分析	
休憩					
座長	大野直子	北大			
16:00-16:30	坂本寛	NFD	XANESと第一原理計算による化学状態評価技術	化学分析	
16:30-17:00	喜多山	東北大	Zr合金腐食相の析出物の遷移過程のSTEM/EDS分析	TEM/EDS	
L	1		1	1	

17:00-17:30	小林能直	東工大	溶融マテリアル中固相の溶解拡散現象評価技術	状態図	
17:30-18:00	藤井克彦	INSS	照射ステンレス鋼に形成した微小溶質原子クラスタのアトムプローブ計測技術	3D-AP	
18:00-18:30	下平 昌樹	東北大	3次元アトムプローブによる局所領域濃度分析 −不純物拡散の評価から半導体デバイスの評価まで	3D-AP	
18:30~			総合討論		
	夕食				
11月18日					
座長	藪内聖皓	京大			
8:40-9:10	渡辺淑之	JAEA	金属材料中におけるヘリウムバブル形成挙動のモデル化 ~MD計算から反応速度論領域へのスケールアップ~	MD、 kMC	
9:10-9:40	鈴土 知明	JAEA	照射材料の計算科学技術:LAMMPSを用いたMDシミュレーション	MD、kMC	
9:40-10:10	窪 洋志	北大	空孔-水素複合体と転位の相互作用に関する分子動力学法による解析	MD	
休憩					
座長	永井康介	東北大			
10:20-10:50	海老原 健一	JAEA	第一原理計算に基づくキネティックモンテカルロによるα鉄中におけるリン拡散の考察	kMC	
10:50-11:20	鬼塚貴志	福井大	MD計算によるBCC金属中のボイドとらせん転位の動的相互作用解析	MD	
11:20-11:50	大澤一人	九大	核融合炉材料での水素同位体残留量の計算機シミュレーション	第一原理	
11:50~			総合討論		
12:30			閉会		
解散	バス送迎 秋保温泉→仙台駅→東北大・金研				

#### 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:名大院工 吉川 典彦 研究分担者名:東北大金研 我妻 和明 柏倉 俊介

Analytical techniques for high-degree utilization, resource saving, and cyclic usage of metallic materials

Norihiko Yoshikawa<sup>1</sup>, Kazuaki Wagatsuma<sup>2</sup>, Shunsuke Kashiwakura<sup>2</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University Furo-Cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

Keywords: Analytical techniques, environment, resource, recycling, metallic materials

In recent decades, it has become more and more important to enhance the recycling of metallic materials in order to comply with The Fundamental Plan for Establishing a Sound Material-Cycle Society, which has been enforced since 2000. To make the recycling of metallic materials more efficiently, further development of so-called "Elemental-based sorting", which should recognize the elemental compositions of metal scrap very rapidly and precisely. If this sorting can be achieved, most of metallic materials can be utilized as home scrap, not as obsolete one. In this workshop, the discussion about the analytical techniques, concerning these points of view was held with great success.

#### <u>1. はじめに(Introduction)</u>

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 るー 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(Passing of the workshop)

平成27年12月7日(月)から8.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(Achievements of the workshop)

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 23 件の講演が以下の順によって行われた。なおこのうち 15 件は大学院生による講演であった。

·井上亮(秋田大学)

「溶液中鉄イオンの価数分析による製鋼スラグからの鉄溶出挙動の考察」

製鋼スラグからの鉄溶出挙動を、フェロジンによる着色キレート生成と固相抽出による分離濃縮を吸光 度検出とオンライン直結した FIA システムを用いてその価数別に測定し、Fe(II)イオンは溶液中で Fe(III)に 酸化された後に他のイオンと難溶性水和物を形成すること、及び溶液中における有機酸は Fe(III)と安定な 錯体を形成するために、Fe(III)の溶出が促進されることについての報告があった。

·佐藤 成男(茨城大学)

「量子ビーム回折におけるラインプロファイル解析の現状と課題」

金属材料の変形、加工硬化、疲労などによる破壊、相変態、析出物形成、回復、再結晶などの種々の転位に影響を受ける諸現象について、X線や中性子回折によって得られたピークの形状(ラインプロファイル)の詳細な解析事例が紹介された。

#### ・吉川 典彦(名古屋大学)

「鉄鋼材中の銅成分実用 LIBS 計測」

トランプエレメントとして鉄鋼の性能を劣化させることで知られる銅に関してレーザー誘起プラズマ発 光分光分析法により迅速分析を行い、0.3wt%程度の銅濃度である鉄鋼スクラップに関して非常に精度よく 計測できるとの報告があった。

· 沖野 晃俊 (東京工業大学)

「大気圧低温プラズマを用いた表面付着物の高感度分析」

低温の大気圧プラズマを用いたソフトアブレーション法により、イソプロピルアンチピリンや VX ガス を pmol のオーダーで超高感度検出が可能であるという事例が紹介された。

・吉川 孝三(株式会社機械化学研究所)

「極限環境下の金属材料健全性評価に係る In-Situ レーザー分析の適用」

レーザー光を例起源とする LIBS, LRS, LIF 及びそれらを組み合わせた分析手法による高温高圧水環境や 高温燃焼場などの極限環境における腐食挙動や腐食因子の経時変化についての In-Situ 分析の事例が紹介さ れた。

·柏倉 俊介(東北大金研)

「LIBS法における原子/イオン線の経時応答」

レーザー誘起プラズマからの発光信号を電圧に変換し直接測定するシステムを試作し、銅からの発光線 について、発光波長の上位準位が高くなるにつれて発光の減衰が遅くなる現象が報告された。

・鈴木茂(東北大多元研)

「環境関連分野における各種分析法の多面的利用 -ステンレス鋼の製鋼スラグの分析を例にとって-」 異なる熱履歴を持つ固相の模擬スラグについて、その中の六価クロムの生成が温度や雰囲気の加熱条件 に非常に密接に関係している点について、測定結果を交えながら講演が行われた。

・国村 伸祐 (東京理科大学)

「微弱白色 X 線を用いた全反射蛍光 X 線分析法の最近の発展と食品分析への応用」

数ワット程度の出力の X 線管を用いたポータブル全反射蛍光 X 線分析装置を用いて、クロムなどの環境 規制物質に対して pg オーダーの絶対検出限界を得たことなどが報告された。

·山本 悠貴友 (東北大多元研)

「Liイオン電導性固体電解質の多面的局所構造解析」

NASICON型の固体電解質における AI 置換の影響とイオン電導度の関係について MAS-NMR を用いて調 査が行われ、AI の添加によって P の非架橋酸素が減少することによりイオン電導度が上昇する現象が報告 された。

・椿 真貴 (東京都市大学)

「X線回折法による Fe-Ga 合金単結晶の磁場下におけるその場応力・ひずみ解析」

大きな磁歪を示す Fe-Ga 合金の単結晶に対して X 線単結晶応力解析を行い、試料面内に MPa オーダーの 残留応力が導入されている件、及び ppm オーダーの磁歪が観測され、ひずみゲージによる測定結果と一致 した傾向があることが示された。

加藤 倫彬 (茨城大学)

「二相ステンレス鋼における加工硬化中の転位挙動」

オーステナイト鋼と比較して伸びは小さいものの引張強度が高い二相ステンレス鋼に対し、X 線ライン プロファイル解析による転位キャラクターの挙動が示された。

・横山 達哉 (東京理科大学)

「全反射蛍光 X 線分析法の前処理としての電気分解を用いたヒ素と鉛の分離法の検討」

全反射蛍光 X 線分析法を用いてヒ素と鉛を検出する際に鉛の Lα線とヒ素の Kα線の重なりを回避するための電気分解によるこれらの分離の試みについての報告があった。

・ 蓮田 綾香 (東北大多元研)

「ポリオール法による準安定遷移金属炭化物微粒子の合成及び磁気特性」

ポリオール法を用いて作製された準安定遷移金属炭化物微粒子について X 線回折による結晶相の同定、 X 線吸収分光による局所構造の解析、VSM による磁化測定が行われ、Co 塩と Ni 塩の同時投入により Co<sub>3</sub>C の Co が Ni にて部分置換可能であることが示された。

内田 真弘(茨城大学)

「銅合金の合金元素による応力緩和現象への影響と考察」

車載部品として用いられる銅合金が X 線ラインプロフファイル解析によって評価され、銅合金中における Mg,Zr は転位運動を妨げる一方で、Zn はその特性が弱いことが示された。

·神谷 健太 (東京都市大学)

「高 Mn 鋼の変態・逆変態過程における相応力・組織解析」

多量の Mn 添加により応力誘起マルテンサイト変態を起こす高 Mn 鋼について引張試験が行われ、残留 応力解析により各変態及び逆変態の起こりやすさについて議論が行われた。

·橋本 朔也 (東京理科大学)

「焦電結晶により生成した金ナノ粒子の粒径制御の検討」

焦電結晶上に金標準溶液を滴下して作製した金ナノ粒子に対して SEM による形状観察が行われ、滴下量 を少なくすることでその粒径を小さく制御できる可能性が示された。

・松田 健吾 (東北大多元研)

「EBSD 及び残留応力測定による二相ステンレス鋼における不均一塑性変形の解析」

二相ステンレス鋼のそれぞれの相について結晶方位と残留応力変化について、二相ステンレス鋼においてはγ相が優先的に変形し、α相の変形が抑制されることが示唆された。

· 平野 衡 (茨城大学)

「Fe-Si 合金における変形に伴う転位形成の中性子回折解析」

Fe-Si 合金について Si の添加量の増加に伴う転位密度及び転位組織の変化について X 線ラインプロファ イルが適用され、Si の添加量の増加に伴い転位密度が増加する点、及び引張後の圧縮変形試験においては 転位が逆変形により安定配置に再配列をすることが示された。

· 嶋崎 光佑 (東北大金研)

「中空陰極型酸素グロー放電プラズマを用いた表面改質法の開発とその特性の評価」

酸素グロー放電プラズマによって生成するクロムを含む酸化被膜についてデプスプロファイルが測定され、数百 nm の範囲にクロムの酸化物が拡がっている様子が示された。
## ・相田 真里 (東京工業大学)

「生体表面付着物分析のためのデュアルプラズマ脱離/水素ガスイオン化システムの開発」

生体表面付着物の脱離用とイオン化用に2種類の大気圧プラズマ源を用いるソフトイオン化システムにより、従来のシングルプラズマと比較して化合物によっては80倍前後の増感を得ることに成功したとの報告があった。

## · 戶谷 優介 (東北大金研)

「多波長同時測定高分解能分光器を用いたフレーム原子吸光分析の高精度化」

高輝度ランプと分光写真機を併用することにより多波長同時測定が可能になった原子吸光分光システム を用いて従来では不可能であった内部標準添加によりばらつきが従来より改善した事例が報告された。

#### ・掛川 賢(東京工業大学)

「µ-TAS 用微小プラズマ発光分光光源の開発と分光特性調査」

従来では短寿命と大電力損失がデメリットであった µ-TAS システムについて大気圧プラズマによる誘電 体バリア放電を応用し、小電力消費で安定な µ-TAS システムによりガス中の塩素が検出下限 3.9ppm で測 定可能であることが示された。

· 中畑 翔子 (東北大金研)

「レーザー誘起プラズマ発光分光分析法を用いた鉄鋼中介在物の三次元分布の定量」

シングルパルススキャニング LIBS を用いてフェライト系ステンレス鋼中のアルミナ介在物の分布を測 定評価し、アルミナの介在物が偏在している様子が LIBS スペクトルにより示された。

## 4. <u>まとめ(Conclusion)</u>

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、及びX線などを用いた金属組織の 構造解析を中心に成され、参加者(のべ72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 参加を頂きました。また、本ワークショップに於いては初の試みではありましたが御参加された先生方の ご協力を頂き、大学院生の御講演によるセッションも執り行い、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。

## 中性子プラットフォームによる物質材料科学の進展

研究代表者:東北大学金研 藤田全基 分担者:南部雄亮、鈴木謙介

Progress of material science based on neutron platform Masaki Fujita Yusuke Nambu, Kensuke Suzuki Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Neutron science, Polarized neutron spectroscopy

Tohoku Univ. is promoting a project to construct a world top class spectrometer POLANO at the brightest neutron beam facility of Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC), based on collaborations with KEK. The spectrometer is characterized by high-energy polarized neutrons, which are sensitive to observe pure magnetic correlations. Since there exist just a few polarized neutron spectrometers in the world, the POLANO will be a key instrument to generate breakthroughs in novel material science. Furthermore, Tohoku Univ. has three neutron spectrometers in the reactor facility JRR-3. Therefore, the strategic use of these neuron instruments is quite important for the progress of basic research and neutron science. With the aim of discussing new science through a use of neutron beam in Japan, we hold a workshop named "Progress of material science based on neutron platform".

## 1. はじめに (Introduction)

大強度陽子加速器施設(J-PARC)/物質・生命科学実験施設 (MLF)が稼働して6年経ち、同施設は建設フェーズから成果創出 フェーズへ移行している。この施設では、最先端技術を駆使し世 界最高水準の中性子・ミュオンビームを供給し、これらビームを 利用した研究は物性科学、材料科学においてブレークスルーを生 み出しつつある。その様な中、東北大学は、高エネルギー加速器 研究機構との連係の下、新しい中性子散乱装置(POLANO: POLarisation Analysis Neutron spectrOmeter)をJ-PARC/MLFに建設 している。この装置は、スピン偏極したパルス中性子を利用する 分光器であり、これまでにJ-PARC に建設された分光器とは一線 を画す特徴を有する。特に詳細なスピン情報の取得が可能となる ため、磁性材料やスピントロニクス材料を初めとする先端的物質 科学、および、強相関電子系などの物性科学においてエポックメ イキングな研究を創出すると期待される。

一方、J-PARCに隣接する研究用原子炉JRR-3には、東北大学



図 1. 建設中の POLANO 分光器

が管理運営する三台の中性子散乱装置があり、複数の部局における研究室が長年に渡る物性・材料科学研究 の伝統と人材育成の実績を築いてきた。この様に、東北大学は大学としては世界にも類を見ない中性子散乱 研究の拠点を形成している。そこで、このインフラ面での強みを最大限に活かした戦略的中性子利用により、 如何に成果を創出するかと言うことを包括的かつ集中的に議論するため、本ワークショップを提案した。偏 極中性子の先端利用はもとより、J-PARCやJRR-3の他の装置群の重層的利用、あるいは、他施設と組織も交 えた中性子プラットフォームの構築について議論を行う。また、社会基盤材料、エネルギー材料など東北大 学が得意とする材料研究を基盤に、中性子利用がピークを作ることができる研究テーマを広く議論する。

#### 2. 概要 (Outline)

ワークショップの構成は大きく分けて以下の四つとした。すなわち、1. 偏極中性子散乱 POLANO とその 主要デバイスとなる<sup>3</sup>He 中性子偏極フィルターの開発、2. 中性子散乱による物性研究と偏極中性子利用が開 く物性科学の可能性、3. J-PARC における非弾性散乱装置の現状と推進するサイエンスの紹介、4. J-PARC を 取り巻く各施設の取り組み、である。これらについて合計 15 名に講演を頂き、約 40 名の参加者により活発 な議論を行った。

以下にプログラムを示す。

東北大学金属材料研究所ワークショップ

- 中性子プラットフォームによる物質材料科学の進展 -

【日程】2015年11月12日(木)~11月13日(金)

【場所】東北大学金属材料研究所国際教育研究棟

11/12 (木)

座長: 猪野隆

13:20-13:30: 藤田全基「はじめに」

13:30-14:00: 横尾哲也「偏極中性子散乱装置POLANO」

14:00-14:30: 奥隆之「J-PARCにおける3He中性子偏極フィルター開発の現状」

14:30-15:00: 川北至信「Current Status of MLF, J-PARC」

座長:加倉井和久

15:30-16:00: 南部雄亮「POLANOで展開するこれからのサイエンス」

16:00-16:30: 青木大「f電子系化合物の磁性と超伝導」

16:30-17:00: 鳴海康雄「放射光と中性子の相補利用による強磁場物性研究 - 偏極中性子への期待-」

17:00-17:30: 遠山貴巳「偏極中性子非弾性散乱で解き明かされる強相関電子系の物理」

11/13 (金)

座長: 横尾哲也

9:30-10:00: 梶本亮一「フェルミチョッパー分光器「四季」の現状とサイエンス」

10:00-10:30:伊藤晋一「HRCにおける中性子ブリルアン散乱と金属強磁性体SrRuO3のスピン波」

10:30-11:00: 遠藤仁「中性子共鳴スピンエコー分光器群「BL06VIN-ROSE」の概要とサイエンス」

座長: 森道康

11:15-11:45: 吉澤英樹「中心対称性の欠損した結晶構造を持つ113型Ce化合物の磁性と超伝導-POLANO and instrumental suit at J-PARC/MLF-」

11:45-12:15: 金子耕士「偏極中性子が拓く強相関f電子物性」

座長: 吉澤英樹

13:30-14:00: 鈴木淳市「MLF共用ビームラインの利用促進活動」

14:00-14:30: 大友季哉「J-PARCにおける大学連携」

14:30-15:00:藤田全基「中性子科学を紡ぐもの」

15:00-15:10: 南部雄亮「まとめ」



東北大学・高エネルギー加速器研究機構の POLANO 共同プロジェクト

## 3. 成果 (Results)

初日の第1セッションでは、POLANOの世界の中性子散乱研究における位置づけと、最終段階に差し掛かっている建設状況の詳細が報告された。また、本分光器の核心となる偏極デバイスについて技術的観点から世界の状況と日本における特色を話して頂き、参加者にPOLANO計画の全体像を先ず理解頂いた。第2セッションでは、最前線の物性研究を展開されている方々から話題提供を頂いた。金研からは青木先生と鳴海先生にお話しを頂いた。その中で、圧力や強磁場により誘起される新規磁性の解明、スピンと格子の自由度が絡んだ複合励起の研究など、偏極中性子利用への期待が述べられた。この様な話題を元に、主に偏極中性子を用いることで開ける新しいサイエンスの可能性について議論した。

二日目は、J-PARCにおける複数の非弾性散乱分光器と、それらを用いて得られた最近の研究成果につい てJ-PARCおよびKEKの装置責任者に講演を頂いた。強いビーム強度と高い汎用性を有する「四季」分光器で は、ユーザーフレンドリーな測定環境と解析環境の構築を目指す取り組みが紹介された。また、磁気励起の 全体像と詳細構造の測定が可能であることが、銅酸化物高温超伝導やマルチフェロイック物質を例に示され た。高エネルギー分解能で低角側の励起測定が可能であるHRC分光器では、その特徴を活かした中性子ブリ ルアン散乱の説明と、金属磁性体SrRuO<sub>3</sub>に適応して観測されたスピン波の紹介がなされた。新しいサイエン スを含む重要な課題に、粉末試料しか得られない研究の初期段階でいち早く取り組むことが可能であると述 べられた。さらに、共鳴スピンエコー分光器の特徴と建設ロードマップ、および、スピンエコー法で狙うべ きサイエンスが語られた。これら分光器の特徴を活かした融合利用においても、POLANOの存在が重要であ ることが確認できた。第2セッションでは、偏極中性子で可能となる非弾性散乱測定と、J-PARCの高強度中 性子ビームで可能となるサイエンスの可能性を掘り下げて議論した。最後のセッションでは、各施設での中 性子利用拡大に対する取り組みが紹介された。また、サイエンスのみならず産業の面からもJ-PARC/MLFが利 用されており、製品開発に結びついた例が紹介された。新しいサイエンステーマの導出と人材交流のために、 大学・施設間連携が重要であり、大学における役割の一つとして、ユーザーと施設をつなぐサブ拠点の形成 が議論された。



図 3. ワークショップの様子

## 4. まとめ (Conclusion)

成果創出フェーズを迎えるJ-PARC/MLFを背景に、新しい中性子科学の可能性を議論した。その中でも、 中性子制御の最も高度な技術で産み出される、偏極パルス中性子が研究のブレークスルーを促し、新しいサ イエンスの創出に寄与する役割は大きい。提案された偏極中性子利用のエネルギー運動量スケールは、まさ にPOLANOが実現を目指す測定領域であり、研究テーマの多さに裏打ちされた偏極中性子散乱装置への期待 の大きさが、改めて本研究会で確認できた。また、POALNOと他のJ-PARC装置群、あるいは、JRR-3に設置 されている装置群の位置づけを明確にすることで、上記の研究テーマを、入り口から出口まで包括的かつ効 率よく進められる、日本独自の測定環境が構築される。この様な魅力的な環境によって、若手研究者、ある いは、一般利用者の裾野を広げると伴に、ピークとなる最先端研究者の育成に貢献できるものと期待する。 金研ワークショップは、組織を跨いだ中性子物性研究者が一同に介せる機会として重要であり、継続した開 催の要望が参加者からあった。金研中性子のプレゼンス向上としても意味のある研究会であった。

# 第 3 部

# 研究部 一般研究

## 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

## Effect of phase stability on friction behavior on β-type Ti alloy Eri Miura-Fujiwara<sup>1</sup> <sup>1</sup>Graduate school of Engineering, University of Hyogo, Himeji, Hyogo 671-2280

## Keywords: fretting wear, titanium alloy, biomaterial

Fretting wear behavior of Ti-based alloys consisting of different phases was investigated in this study. The behaviors were discussed in terms of mechanical properties, such as tensile properties and hardness. From the previous results, it is indicated that fretting wear seems to be related to ductility of the alloys instead of Vickers Hardness. In this study, Herzian contact stress calculation, chemical analysis by XPS, and microstructure observation of the worn surface by TEM was performed. The results indicated that both oxidation and ductility are related to the wear surface layer formation on Ti alloys.

### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

人工関節や人工歯根、歯科矯正器具等に使用される医療材料および生体硬組織代替材料では、しばしば 接触する二体間の摩擦摩耗が問題となる.特に、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  $\mu$ m ~ 数+  $\mu$ m 程度の微小な振動(フレッティング)による繰り返し滑り摩擦が起こり、部材の 表面損傷や破損の原因となる.破損したインプラントの再置換には手術が必要となり、生体に大きな負担 がかかることから、材料そのものの長寿命化が求められる.しかしながら、このフレッティング摩耗は雰 囲気や材料の組み合わせ等、複数の要因に影響される複雑な現象であるため詳細はあまり分かっていない. そのため本研究では、Ti-Nb 合金を中心として、 $\alpha$ 、 $\alpha + \beta$ 、 $\beta$  相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.

本研究課題におけるこれまでの結果では、CP Ti (grade 2), Ti-15Mo-5Zr-3Al (TMZA), Ti-xNb 合金(x = 10, 20, 28, 40, 50 mol%)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、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. 引張り試験で得た破断伸びと摩耗量の関係からは、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唆された.

## 2. 実験方法(Experimental Procedures)

試料は、CP Ti と TMZA とした. 平行部 10.5 mm, 厚さ 0.8 mm の引張り試験片を作製し, 1.4 x  $10^4$  s<sup>-1</sup> のひずみ速度で常温大気中で引張り試験を行った. フレッティング試験は、310 K の Hank's 液中にて行った. 相手材は  $\phi$  5 mm の ZrO<sub>2</sub> ボールを用い,負荷荷重 100 gf,往復幅は約 98  $\mu$ m(無荷重での値),振幅は 200 Hz とした. 摩耗試験後の試料を洗浄,脱脂し、XPS による表面分析を行い、摩耗表面組成の定性分析と状態分析を行った. また、 FIB を用いて摩耗痕中心部付近の断面試料を取り出し、摩耗表面とその近傍の内部組織観察を行った.

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

CP Ti, TMZA の引張り試験と Hank's 液中でのフレッティング摩耗試験を行った. それぞれの引張り強度 と伸びを Table 1 に示す.二体間の弾性接触圧を示す Herz 接触圧力  $P_{\text{Herz}}$ は, CP Ti で  $P_{\text{Herz}}$  = 568 MPa, TMZA では  $P_{\text{Herz}}$  = 485 MPa であった. 以前報告した Ti-Nb 合金でも  $P_{\text{Herz}}$  = 450~600 MPa 程度とすると, CP Ti, Ti-28Nb, Ti-40Nb, Ti-50Nb は摩耗試験時に塑性変形が起こり得る接触圧が付与され, TMZA, Ti-10Nb, Ti-20Nb では,降伏応力や最大引張り応力に比べ Herz 接触圧は低く,摩耗試験時の接触荷重のみでは塑性 変形は起こり難いと推測された.また,前回示したビッカース硬さと摩耗係数の関係では, Hv = 230 ~ 240 付近を極小値として, CP Ti, Ti-28Nb, Ti-40Nb, Ti-50Nb と TMZA, Ti-10Nb, Ti-20Nb で摩擦係数の硬度依存 性が逆の傾向を示しており,摩耗時の負荷荷重が降伏応力を超えているか否かが摩擦係数や摩耗量に関係 している事を示唆している.

そこで、摩耗表面近傍における表面酸化挙動と塑性変形層の有無を調査するため、XPS による表面分析 と、FIB により摩耗表面を選択的にピックアップし、断面 TEM 観察を行った. CP Ti と TMZA の摩耗断面 組織を Fig. 1 に、XPS にて測定した O1s ピークより求めた深さ方向プロファイルを Fig. 2 に示す. フレッ ティング摩耗表面近傍は、何れも粒径数 nm~数十 nm のナノ結晶層の形成が確認され、制限視野回折よ りナノ結晶粒の配向が確認された. EPMA による元素分析の結果から、摩耗表面の主な検出元素は金属基 板の元素と酸素であったことから、これらのナノ結晶層は、凝着層ないしは加工変質層と考えられる. す なわち、比較的硬度が低く強度の低い CP Ti だけで無く、高硬度・高強度の TMZA においても、摩耗によ り塑性変形が起こることが示された. また、Fig. 2 に示す XPS による酸素の深さ方向測定の結果、O は主 にこれらのナノ結晶層から高濃度に検出され、Ti ピークの状態分析では、ナノ結晶層で Ti<sup>2+</sup>や Ti<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>の 存在が示唆されたことから、ナノ結晶層の形成には合金表面への O 拡散や更には酸化による局所的脆化が 関与すると考えられる. 摩耗による不動態被膜破壊後の金属 Ti への酸素拡散による表面の脆化により降伏 応力が表面付近のみ低下し、その後塑性変形能の高い CP Ti は厚いナノ結晶層を形成したと考えられる. 一方 TMZA は、脆化により塑性変形が開始しても本来の塑性変形が低いため、ナノ結晶層が成長しにくく、 CP Ti に比べ薄い層となったと考えられる.

	Tensile strength (MPa)	Proof stress (MPa)	Breaking elongation (%)	Vickers hardness
СРТі	343~510	Over 216	Over 23	186
TMZA	1470	1450	14	333

Table 1 Mechanical properties of CPTi and TMZA.







Fig.2 Depth profiles of O content on wear track of CP Ti and TMZA measured by XPS. Right: CP Ti, left: TMZA.

## 4. まとめ(Conclusion)

CP Ti と TMZA のフレッティング摩耗後の摩耗表面について, XPS による表面分析と TEM 断面観察を行った.一般的にスライディング摩耗では,高硬度である方が耐摩耗性が高いとされているが,フレッティング摩耗では硬度の上昇と伸びの低下に伴い摩耗量が増加した.断面観察の結果,両合金共に表面にはナノ結晶層が形成され,そこでは高い濃度の酸素が検出された.本研究の結果,Herz 接触圧が降伏応力以下であっても表面付近では局所的塑性変形が起こる事を示しており,その原因として酸素拡散による表面の脆化が考えられた.

## 謝辞(Acknowledgement)

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.

## 航空機用チタン合金の鍛造特性と組織変化の評価

香川大工 松本洋明 内藤大樹 山根玄 東北大金研 山中謙太、小泉雄一郎、千葉晶彦

Evaluation of microstructure and forging property of Ti alloys for aerospace application Hiroaki Matsumoto, Daiki Naito<sup>1</sup>, Gen Yamane<sup>1</sup>, Kenta Yamanaka<sup>2</sup>, Yuichiro Koizumi<sup>2</sup>, Akihiko Chiba<sup>2</sup> Faculty of Engineering, Kagawa University, Takamatsu 761-0396 <sup>1</sup>Graduate Student, Faculty of Engineering, Kagawa University, Takamatsu 761-0396 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Key words: forging, microstructure, finite-element-method

Ti alloys are widely used in industrial applications due to their excellent mechanical properties combined with low density. In particular, a Ti-V-Al alloy system, such as Ti-6Al-4V, Ti-6Al-6V-2Sn and others, is most widely used as an industrial Ti alloy. This work examines the microstructure under forging of Ti-6Al-4V alloy by means of experimental approach and prediction approach by finite-element-method combined with modeling of microstructural evolution. With respect to distribution of DRX ratio, DRX is found to be frequently occurred to be fraction of 70~80% in central region of forged specimen, whereas no occurrence of DRX is seen in dead-zone region. Herein, the distribution of DRX ratio is found to exhibit good correlation with that of effective strain. In this simulation, we can successfully predict the microstructure by combination with FEM simulation.

## <u>1.緒言(Introduction)</u>

Ti-6Al-4V 合金は優れた比強度特性を有し,航空機用部品に広く応用されている.中でも鍛造加工を介し, 組織制御・加工された製品が多く,適切な条件で熱間加工が行われ,市場に供せられる.加工法として,圧 延加工や線引き加工では加工過程で比較的,均質にひずみが被加工材に導入されるため,素材全体に均質な 組織が得られる.一方で鍛造加工では部位に応じて各種の加工条件(ひずみ,ひずみ速度,温度等)が不均質 となり,熱間加工後に形成される組織形態も結果として不均質となる.

本研究では、Ti-6Al-4V 合金の(α+β)等軸組織を出発組織とした熱間鍛造特性と組織形態を評価し、基礎的な組織変化機構について報告する.また、得られた実験結果をベースとして、熱間加工(鍛造)時の組織変化 について有限要素解析に各種組織変化のモデルを導入した組織形成予測について報告する.

## <u>2.実験方法(Experimental Procedure)</u>

平均径 2.25µm の(α+β)等軸組織を出発組織とする Ti-6Al-4V 合金を供試材として,熱間加工再現試験機 (THERMEC MASTOR-Z)を用いて単軸圧縮試験を行った.加工温度は 700℃, 800℃, 900℃で,ひずみ速度 を 10<sup>-3</sup>~10 s<sup>-1</sup> の範囲で変化させて圧縮加工を行い,試験後急冷した.変形後の組織形態は SEM-EBSD によ り評価した.得られた応力-ひずみ曲線の結果を汎用の FEM コード(DEFORM-3D, v10.2)に導入し,有限要 素解析を行い,また Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov(JMAK)の関係式および Kocks-Mecking(K-M)の構 成式を導入して、各種組織形態(再結晶率、粒径、転位密度等)の予測を行い、実験結果との比較を行った.

## 3.結果および考察(Result and discussion)

Fig.1は900℃-1s<sup>-1</sup>(ε=0.8)の条件で鍛造加工を行った際のFEM解析結果(相当ひずみ)およびJMAKの関係 式や修正LSWの関係式をUser-Routine に導入して得られた再結晶率および平均粒径の分布である.ここで 使用した予測モデルの構成式はFig.2の通りである.ここでZ因子および構成式で使用する各種材料定数の 導出においては,FEM解析で得られた真のひずみ速度,温度,およびひずみの値を代入して導出している. これより,マクロに変形が集中する領域では再結晶率が高く,微細粒な組織が得られる事が分かる.これは



Fig.1 FEM 解析(相当ひずみ)および動的再結晶率,平均結晶粒径

実験結果(組織)と比較しても、良い相関が得られている.

これら得られた組織予測の結果は 実験結果と比較的よく相関する結果 であったが,古典的なモデルや核形 成・成長を使用・仮定し,予測され た結果であり,今後は詳細な組織変 化の構成(例えば subgrain の形成・ 回転 等)を組み込んだ予測が必要で ある.



Fig.2 使用した組織予測・構成モデル

## <u>4.まとめ(Conclusion)</u>

Ti-6Al-4V 合金の(α+β) 等軸組織を出発組織とした熱間鍛造過程では,高速変形域では連続動的再結晶が 支配的で,粒内のサブグレイン形成により結晶粒が微細化される.一方,低速変形では超塑性が発現する.

以上の実験データ(組織)をベースとして JMAK モデルおよび K-M モデルで材料定数を最適化させ, それ らを FEM(DEFORM-3D)に組込み, 組織予測・材質予測を行った. その結果, 再結晶化率および粒径では実 験結果と良い相関が得られ, 今後はより高精度な組織予測のためサブグレイン形成・回転を予測するモデル を組込む必要がある.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>本研究は1部,千葉研究室の装置を利用して,評価したものである。ここに謝意 を表する。

## 鉄中のホウ素の固溶状態

研究代表者:大阪府立大 工 沼倉 宏 研究分担者: 大阪府立大 工 仲村龍介 池田健太郎

## Atomic configuration of boron dissolved in iron Numakura Hiroshi, Nakamura Ryusuke, Ikeda Kentarou\* Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531 \* Graduate Student, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

Keywords: iron, steel, boron, solute atoms, ion channelling, site location,

Boron is one of the important alloying element in steels, as it affects the microstructure and properties favourably by a small amount of addition. However, the behaviour of boron dissolved in iron is not quite clear still today, including the form of solution and the mechanism of diffusion at the atomic level, and even the diffusion coefficient. In this project we attempt to determine the site occupation of boron atoms in bcc iron by applying the ion channelling technique, using the nuclear reaction analysis <sup>11</sup>B (p,  $\alpha$ ) <sup>8</sup>Be. As the first preparatory step we have examined if B dissolved in bcc iron in concentrations of the order of 10 mol ppm can be detected by this technique with reasonable accuracy, and also tested to obtain 'dip curves' of the backscatter yield from the host Fe atoms in channelling conditions using a coarse-grained sample of a very dilute Fe-B alloy. The results are promising.

## 1. 緒言

ホウ素は極く微量の添加で鉄鋼の組織や特性を望ましく変える作用をもつ有用な元素である.しかしその 効果は他の合金元素やプロセス条件の影響を受けやすく,期待に反する結果となることもある制御の難しい 添加元素である.元素添加によって材料特性を制御するには,合金状態図,溶解度,拡散係数,相変態速度 に関する定量的知識が必要である.しかし鉄中のホウ素はその固溶度が高々100 mol ppm程度と小さいため実 験が難しく,固溶状態(侵入型か置換型か)すら不明で,拡散係数は信頼できるデータがほとんどない.本 研究では,α鉄中のホウ素の存在状態をイオンチャネリング実験により明らかにし,別途進めている拡散係数 の測定とあわせて,鉄中の固溶ホウ素に関する基礎的知見を確立する.

## 2. 方法

今年度は予備実験として (1) Fe-B希薄合金中の 10 mol ppm レベルの微量のBを<sup>11</sup>B (p,  $\alpha$ ) <sup>8</sup>Be 核反応を利用して定量的に分析できるか, (2) 粗大粒多結晶試料で適当な方位を選んでイオンチャネリング実験ができるかを調べた. (1) の試料は,まず純鉄とFeB<sub>2</sub>からFe-5%Bの母合金をアーク溶解で作製し,それを純鉄で希釈して,B濃度が 26 と 88 mol ppm の2種類を作製した. (2) の試料は,B濃度 26 ppm の合金を 1 x 5 x 100 mm の板状に成形し,ひずみ焼鈍法によって結晶粒の大きさを数ミリメートルに粗大化させた多結晶である. イオンビーム分析実験は東北大学金属材料研究所に設置されている装置を用いて行った.

#### 3. 結果と考察

(1) 定量分析の実験は、B濃度 0,26,88 mol ppm の3種の多結晶試料を用いて行った。検出器の位置を調整 することにより<sup>11</sup>B (p, $\alpha$ ) <sup>8</sup>Be 核反応で生じる $\alpha$ 粒子を一定量検出できた。その収量(積分値)と試料のB濃度 は図1のようにほぼ濃度に比例しており、この条件で定量的な測定ができることが確かめられた。



図1.<sup>11</sup>B (p, α) <sup>8</sup>Be 核反応で生じるα粒子の収量 の積分値とB濃度の関係.

(2) イオンチャネリング実験を、寸法が 5 x 5 x 1 mm で板面法線が <112> に近いほぼ単結晶の粗大粒子 量を用いて試みた. 試料の取り付け角度を調整して <110> と <111> 方向からビームを入射させて軸チャネ リング実験を行ったところ、いずれにおいてもFe原子による後方散乱収量の dip 曲線が期待通り得られた.

## <u>4. 結言</u>

上述のように予備実験の結果は上々であった。過去に同じ方法でBの占有位置を調べた研究があるが<sup>1)</sup>, その実験では純鉄にBをイオンビーム注入していたため,照射欠陥の影響が避けられない。本研究では平衡固 溶状態でBの占有位置を決めることを目的としている。そのために,次はFe-B希薄合金試料を高温で溶体化 してBを(過飽和)固溶状態に凍結することが課題である。

## 謝辞

共同利用研究プログラムの支援と、実験に協力していただいた永田晋二准教授に感謝します.

## 文献

1) J. U. Andersen, E. Laegsgaad, L. C. Feldman, Radiation Effects, 12 (1972), 219.

# 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

研究代表者:香川大工 田中 康弘

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

Department of Advanced Material Science, Kagawa University, Takamatsu 761-0396

Keywords: high strain rate tensile test, a" martensite, stress-induced transformation

Effects of strain rates on the formation of metastable phases like  $\omega$  and  $\alpha$ " martensite and mechanical tensile behavior of  $\beta$ -type titanium alloys were investigated using X-ray measurements, SEM, TEM analyses. Ti-19, 22 mol%Nb alloy ingots were rolled at 600 °C or room temperature. Some samples are consequently heat-treated at 600 or 800 °C for 10 min. These specimens were subjected to tensile test at various strain rates like low-speed ( $10^{-3}$  /s), medium-speed ( $10^{0}$  /s) and high-speed ( $10^{3}$  /s). On the warm-rolled Ti-19, 22Nb alloys, tensile strength at a high-speed strain rate revealed lower than low-speed one, and the formation of  $\alpha$ " martensite was remarkable in the high strain rate specimens. On the other hand, a warm-rolled and heat treated at 800 °C for 10 min specimen revealed the highest tensile strength for the high-speed strain rate. After the heat treatment, the sample was recrystallized and  $\alpha$ " martensite was formed during quenching. After the tensile tests, the fractions of  $\alpha$ " martensite increased for all of the tensile strain rates. Various behaviors were observed in the relation of  $\alpha$ " martensite formation and mechanical properties.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

準安定  $\beta$  型チタン合金では  $\alpha$ "マルテンサイトや  $\omega$  相の生成要因が機械的性質と深く関連する。我々は 10<sup>-3</sup> ~10<sup>3</sup> /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、 $\alpha$ "マルテンサイトや  $\omega$  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  $\beta$  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。

## <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

浮揚溶解炉を用いて Ti-19, 22 mol%Nb 合金を作製した。小型高真空炉を用いて 1150 ℃ で 24 h の均質化処 理を行い炉冷した。室温または 600 ℃ で圧下率 85 %の冷間または温間圧延後、Ar 雰囲気下 600 ℃ または 800 ℃ で 10 min の熱処理を行い、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<sup>-3</sup>(低速), 10<sup>0</sup>(中速), 10<sup>3</sup>(高速) /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、TEM 観察試験片を切り出し、-40 ℃ 以下の温度で過塩素酸メチルを用いて電 解研磨を行い、引張前後の構造および組織解析を行った。

## <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

Ti-19Nb の 600 °C 温間圧延材を STEM-EDX 分析より、β相中にサブミクロンサイズの粒状α相が一面に析 出していた。回折図形よりω相の存在も確認された。その後 600 °C - 10 min の熱処理では圧延組織に変化は見 られなかったが、TEM 観察では数百 nm の結晶粒内には細かい双晶が認められる結晶がある一方、回復が進行した結晶粒も観察された。温間圧延試料に 800 °C - 10 min の熱処理を行うと再結晶が生じたが、急冷時にマルテンサイトが生じていた。これらの試験片に対して各種ひずみ速度で引張試験を行った。600 °C 温間圧延材および 600 °C - 10 min 熱処理材では、高速引張条件で強度が低下した。試験片のX線回折の 110<sub>β</sub>付近の回折線強度より、β相とα"相の量比を比較すると、圧延材の高速引張試験片では、圧延ままおよび低速引張試験片よりα"相の割合が増加した。一方 600 °C - 10 min 熱処理材の場合、高速引張試験で強度低下が見られたものの、α"分率の増加は認められなかった。800 °C - 10 min 熱処理材では高速引張試験で最も高い強度が得られた。引張前と比較すると、低速から高速まですべての引張条件でα"相の分率増加が認められた。

Ti-22Nb の 600 °C 温間圧延材はβ相中に僅かにサブミクロンサイズのα相が析出していた。回折図形中のω 相強度は Ti-19Nb の温間圧延材よりかなり強く、暗視野像観察でω相とα"相の存在が確認された。各種ひずみ 速度で引張試験を行うと、Ti-19Nb の 600 °C 温間圧延材と同様に、高速引張条件で強度が低下した。X線回 折より高速引張試験でのα"相割合の増加が確認できた。

Ti-22Nbの600 °C 温間圧延材に対して800 °C - 10 minの熱処理を行い急冷すると再結晶組織中に $\alpha$ "マルテンサイトが生じる一方、冷間圧延材に対して800 °C - 10 minの熱処理を行い急冷すると再結晶組織中に $\alpha$ "マルテンサイトは認められなかった。温間圧延材中に存在した $\alpha$ 相は800 °C の熱処理でβ相になるが、β安定化のNb 濃度は平衡濃度に戻りきらず、β不安定度が大きいため $\alpha$ "マルテンサイト生成の起点になったと考えられる。冷間圧延材および温間圧延材の800 °C - 10 min熱処理材の高速引張試験を比較すると、冷間圧延材で温間圧延材より約20%の延性の増加が認められた。引張試験後、結晶粒内には $\alpha$ "マルテンサイトが生成し、X線回折の110<sub>β</sub>付近の回折線強度プロファイルは冷間材と温間材とでほぼ一致していたので、試験後の $\alpha$ "マルテンサイト分率はほぼ等しいと考えられる。冷間圧延材では高速引張試験中により多くの $\alpha$ "マルテンサイトが生成しており、この点が延性向上に寄与している可能性が考えられる。

## <u>4. まとめ (Conclusion)</u>

Ti-19,22 mol%Nb 合金を作製し、圧延材および 600,800 °C - 10 min 熱処理材に対して、歪み速度 10<sup>-3</sup>,10<sup>0</sup>,10<sup>3</sup> /s で引張試験を行った。Ti-19,22Nb の 600 °C 温間圧延材は高ひずみ速度で強度の向上が認められなかった。 圧延材や低ひずみ速度引張材と比較すると $\alpha$ "マルテンサイトの分率が高まっていた。温間圧延 Ti-19Nb の 800 °C - 10 min 熱処理材では急冷によって $\alpha$ "マルテンサイトの生成が認められた。高速引張試験で最も強度 が高くなった。引張前と比較して、低速、高速共に $\alpha$ "マルテンサイト分率は増大していた。Ti-22Nb 圧延材 の 800 °C - 10 min 熱処理材は再結晶組織となったが、冷間圧延材では等軸多結晶組織に対して、600 °C 温間 圧延材では急冷時に $\alpha$ "マルテンサイトが生成した。高速引張を比較すると引張中により多く $\alpha$ "マルテンサイトが生成する冷間圧延材で延性が向上した。

## <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の一部は東北大学金属材料研究所千葉研究室の受入のもと実施された。深く感謝する。

## 非磁性金属母相中に形成されたナノ磁性粒子の構造と磁気特性の関係

研究代表者:横浜国大·大学院工学研究院·竹田真帆人<sup>1)</sup>

研究分担者:横浜国大・大学院工学府・金俊燮<sup>1)</sup>、坂倉響<sup>1)</sup>、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<sup>2)</sup>、東北大学金属材料研究所・水口将輝<sup>3)</sup>、高梨弘毅<sup>3)</sup>

Relationship between microstructures and magnetic properties of nanogranular materials comprising fine Ni-Fe and Ni-Co precipitates and copper matrices

- 1) Mahoto TAKEDA, KIM Jun-Seop, Hibiki SAKAKURA Dept. of Materials Eng.(SEISAN) Yokohama Nat. Univ. Yokohama 240-8501
- 2) Toshiyuki TANIUCHI, Inst. Solid State Physics (ISSP), The Univ. of Tokyo, Kashiwa 277-8581
- Masaki MIZUGUCHI, Koki TAKANASHI, Inst. Materials Research (IMR), Tohoku Univ., Sendai 980-8577

Keywords: granular magnetic materials, Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Co, microstructure, magnetic properties

Nano-granular magnetic materials with heterogeneous microstructures comprising ferromagnetic particles and non-magnetic matrices exhibit giant magnetoresistance (GMR) and tunnel magnetoresistance (TMR) effects. Furthermore, nano-granular magnetic materials have been used as vital components of magnetic recording devices. Detailed understanding of the relationship between microstructure and magnetic properties of the materials is substantial to realize higher recording density and efficiency. Thus, the present study aimed to investigate the microstructures and magnetic properties of nano-granular ferromagnetic element precipitates formed during isothermal annealing, to detail how the microstructure and magnetic properties are correlated in Cu-20at%Ni-5at%Fe and Cu-20at%Ni-5at%Co.

We employed several electron microscopy techniques; TEM-EDS, SEM, PEEM for examining the microstructures together with a SQUID magnetometer for obtaining M-H and M-T curves, a magnetic thermo-balance (MTG) for pursuing temperature dependence of magnetism under a small field. The first-principle KKR and the OOMMF calculations were also carried out, to investigate electronic and magnetic properties, and magnetic domain configurations. Under annealing at both 873K and 973K, cubic precipitates with Ni, Co, Fe-rich appeared and were arranged in the <100> directions of copper matrices. From STEM-EDS analysis, we determined the composition of precipitates of samples annealed at 973K. We discussed the experimental results, taking the KKR and OOMMF calculations of the density of states in precipitates and matrices into account.

## <u>1. 諸 言(Introduction)</u>

ナノグラニュラー磁性体は、センサーや磁気記録装置を支える必須の材料である。既に実用化されている材料もあるが、更なる性能向上の要求が多方面から出されている。これまでの研究により、ナノグラニュラー磁性体の物性は、これを構成する微小な磁性粒子の粒子サイズ、粒子間距離、粒子形状、組成、 界面構造等多くの組織学的因子に強く依存する事が指摘されている<sup>[1-5]</sup>。より高機能、高信頼性の有るグラニュラー磁性体材料を創製するためには微小磁性粒子に形成される磁化の相互作用の詳細情報が不可欠であるが、多くの実験的装置にとって測定・計測限界に近い大きさであり、従来、実験と理論的予想の比較・検討が十分行われているとは言い難い。本研究では、これらの構造的特徴と磁気特性の詳細な検討を行なうため、Cuを母相とする CuNiFe、CuNiCo 等の合金単結晶性試料を作製し、微粒子の組織的性格と磁気特性の関連性を研究することとした。

## <u>2. 実験方法(Experimental Procedure)</u>

本研究に使用した試料は複数組成のCu-Ni-Fe、Cu-Ni-Coである。これまでのバルク体を用いた研究 では多結晶体試料が多く用いられたが、今年度の共同研究では多結晶性試料と同時に単結晶性試料を 利用した。単結晶性試料を用いた光電子顕微鏡(PEEM)の磁区構造、高感度熱磁気天秤による熱磁気 測定、MPMS による流磁化率測定、PPMS による磁気抵抗測定等を行った。光電子顕微鏡<sup>[6]</sup>では単結晶 性試料を使うことにより磁区構造が可能になり、ナノメートルレベルの直接観察像が得られた。また OOMMF<sup>[7]</sup>による LLG 計算をおこなって高電子顕微鏡の観察結果について考察を行った。磁気特性に ついては AkaiKKR<sup>[8]</sup>を用いて状態密度計算を行い、MPMS や高感度熱磁気天秤等で得られた実験結果 を議論した。

## <u>3. 結果及び考察(Results and discussion)</u>

単結晶性試料を高温で溶体化処理して急冷し、773K~1073K程度の中間温度で等温保持すると、時 効時間によって磁性微粒子が均一微細にランダム分布した状態から一次元配列した析出形態を示すこと が電子顕微鏡で確認された。単結晶性試料を用いた光電子顕微鏡観察によれば、約50nm 以下の磁性 微粒子では析出粒子は単磁区構造を持ち、隣接する粒子毎に反平行の磁化を持つ事が分かった。これ 以上のサイズでは粒子内部に複数のドメインができて多磁区構造を取る。この場合も隣接する粒子間で は反平行の軸が向かい合った。OOMMF計算では、粒子サイズや粒子間距離を変えた計算を行った。そ の結果、粒子サイズと粒子間距離を変えることで実験的に得られた傾向を再現する条件が見出された。 AkaiKKR 計算によると、用いた組成の合金で形成される微粒子は、完全な無秩序状態で自発磁化が発 生し、低温では強磁性体である。Cu-Ni-Fe 合金を用いた熱磁気天秤による測定では、時効初期に強磁 性元素のクラスタ形成が起き、時効進行に伴って Ni 濃度が増加し、キュリー温度が低下する。このために 析出形態に対しても、磁性の影響が低下する。一方、Cu-Ni-Co 合金では、すべての時効温度でクラスタ は時効温度より高いキュリー温度を示し、時効後期でも析出形態に対して磁気的な影響が継続している ことが分かった。MPMS 測定でも上記の傾向は確認された。

## <u>4. 結 言(Conclusion)</u>

今回の研究では、従来の顕微鏡手法に加えて光電子顕微鏡(PEEM)と高感度熱磁気天秤法、LLG法計算、AkaiKKR による状態密度計算による検討を行い、Cu-Ni-Fe と Cu-Ni-Co 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検討を行った。Cu-Ni-Fe と Cu-Ni-Co 合金では、析出粒子は析出初期に時効温度より高いキュリー温度を示し、粒子間に働く磁気的相互作用を反映した特異な粒子分布、形態を取った。時効時間に対する変化については両合金で様相が異なり、Cu-Ni-Fe 合金ではキュリー温度の低下により磁性の影響が低下する。これに対して Cu-Ni-Co 合金では、析出粒子のキュリー温度は下がらず、磁区構造を保持したまま析出が進行する事が分かった。CuNiFe における PEEM 観察では、この分野での最高水準の空間分解能を有する磁区観察を行うことができ、約 50nm 以下では単磁区粒子が磁化反転しながら配列し、これ以上になると多磁区となった粒子が1 次元配列していることが明らかになった。なお詳細は示す事ができなかったが、磁気抵抗測定を行った結果、溶質は比較的低濃度であるが Cu-Ni-Fe 合金で10K、7Tesla で約16%、Cu-Ni-Co 合金で約8%の MR 比が得られている。

## 引用文献

- 1) Kechrakos D and Trohidou K N, J. Appl. Phys. 87 (2000) 5179.
- 2) S. Cazottes, M. Coisson, A. Fnidiki, D. Lemarchand and F. Danoix, J. Appl. Phys. 105 (2009) 093917.
- 3) C.S. Martins and F. P. Missell, J. Appl. Phys. 89 (2001)7296.
- 4) Yakushiji K, Mitani S, Takanashi K, Takahashi S, Maekawa S, Imamura H and Fujimori H, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 515-517.
- 5) S. Honda, T. Okada and M. Nawate, J. Magn. Magn. Mater. 165 (1997) 153.
- 6) Taniuchi T, Kotani Y, Shin S, Rev. Sci. Instrum. 86 (2015) 023701.
- 7) The code is available at http://math.nist.gov/oommf.
- 8) H. Akai, J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989) 8045.

## 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

Improvement of Mechanical Properties of BTi by Making Grains Size Fine and Controlling Texture

Yonosuke Murayama<sup>1</sup>, Akihiko Chiba<sup>2</sup> <sup>1</sup>Niigata Institute of Technology, Kashiwazaki 945-1195 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Microstructural Control, Crystal Grain Size, Meta-stable ß Ti Alloys, Strength, Young's modulus

In this study, the Young's modulus of Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloys exhibiting a wide compositional range was investigated. The quenched microstructure of these Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloys displayed a transition from martensitic structure to  $\beta$  phase structure depending on the amount of Cr and Zr. The Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloy with meta-stable  $\beta$  phase structure shows minimum values of both Young's modulus and tensile strength, although the Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloy with martensitic structure and stable  $\beta$  phase structure shows higher Young's modulus and strength. The Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloy with the meta-stable  $\beta$  phase shows two step yielding phenomenon in tensile stress-strain curves, in which first yield stress indicates the onset of the slip deformation. The grain size of the Ti-2Cr-6Sn-45Zr quaternary alloy with meta-stable  $\beta$  phase structure influenced its mechanical properties. Although first yield stress decreased and the second yield stress increased when the grain size of this alloy diminished, Young's modulus and the super elastic properties were not influenced greatly.

## <u>1. 緒言</u>

生体為害性がなく、ストレスシールディングによる骨吸収の心配のないほど、ヤング率が極めて低いイン プラント用 Ti-Cr-Sn-Zr 合金のヤング率と塑性変形挙動は、β相の相安定性に密接に関係しており、いくつ かの合金は、可逆的な応力誘起マルテンサイト変態を示し、低ヤング率とともに超弾性特性も示す。本研究 課題は、不安定β相を持つ Ti-Cr-Sn-Zr 合金の結晶粒の微細化と集合組織制御によって、さらに高強度かつ 強靱性にするとともに、低ヤング率特性、超弾性特性、形状記憶特性を改善することを目的とする。

Ti-Cr-Sn-Zr 合金は Cr および Sn 添加量によって異なった Zr 添加量の組成で極めて低いヤング率を示すこ とがわかっている。Zr 添加量により、高温相からの焼き入れ組織は、マルテンサイト組織からβ単相組織へ と移行する。マルテンサイト組織からβ単相組織へ移行する境界組成近傍のβ相は極めて不安定で、低ヤン グ率とともに、引っ張り試験時に応力誘起マルテンサイト変態を示す。応力誘起マルテンサイト変態により 応力- ひずみ曲線は二段降伏現象を示し、一段目の降伏で応力誘起マルテンサイト変態が開始し、二段目の 降伏ですべり変形が優勢となる。このような応力誘起マルテンサイト変態を示す合金が除荷により可逆的な 逆変態を起こすと超弾性特性を示すこととなる。これまで、十分な集合組織の発達と超弾性特性を引き出す ために、800℃での熱間圧延後、950℃2時間という高温長時間での溶体化熱処理を経て合金を作製し、結晶 粒径約600μmほどの合金を得てきた。

本年度は、熱間圧延温度、溶体化熱処理温度を下げ、溶体化熱処理時間を短くすることで結晶粒の微細化を図り、結晶粒径とヤング率および応力誘起マルテンサイト変態挙動との関係を調べることとした

## 2. 実験方法

Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金となるよう秤量した素金属をアルゴン雰囲気中にてアーク溶解しボタンインゴット とした。ボタンインゴットを、ワイヤ放電加工機で7.5mm 厚さにスライスし、800℃での熱間圧延を行い、約 1.5mm の圧延板とした。この圧延板からワイヤ放電加工機により引っ張り試験片を切り出す。試験片の幅は 2.5mm 厚さ約1.2mm、ゲージレングス10mm である。

研磨した引っ張り試験片を石英管に真空封入し、溶体化熱処理温度と時間を 950℃2 時間および 750℃30 分 と変え、氷水中に焼き入れることによって、異なる結晶粒径の引っ張り試験片を作製した。

単軸引っ張り試験により、破断までの塑性変形挙動を調べるとともに、弾性域で一定荷重に負荷したときの応力とひずみからヤング率を評価した。ヤング率を評価したときのひずみはひずみゲージにより評価した。

#### 3. 結果および考察

図1に示したように、溶体化熱処理温度を下げ、溶体化熱処理時間を短くすることによって、結晶粒径を200µm以下にまで小さくすることができた。結晶粒微細化により、ヤング率の大きさが大きく変動することはなく、概ね50GPa前後という低ヤング率であった。しかし、図2に見られるように、応力誘起マルテンサイト変態挙動は、結晶粒径の大きさに大きな影響を受け、結晶粒の微細化により、第一降伏応力が減少するとともに、第二降伏応力が増加し、引っ張り強さは、Ti-6A1-4V合金に匹敵するものとなった。

#### <u>4. まとめ</u>

Ti-Cr-Sn-Zr 合金の結晶粒の微細化を図った。結晶粒微細化により集合組織が大きく変動することはなく、 ヤング率はいずれの結晶粒径においても、50GPa 前後の低ヤング率となった。結晶粒微細化により、応力誘 起マルテンサイト変態開始応力は減少するが、すべり変形開始応力および引っ張り強さは増加した。





図 1 Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金 950℃2 時間溶体化熱処理材と 750℃30 分溶体化熱処理材の光学顕微鏡写真。

図 2 Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金 950℃2 時間溶体 化熱処理材と750℃30 分溶体化熱処理材の応 力-ひずみ線図。

## 二相組織におけるマルテンサイト変態

研究代表者:名工大 森谷 智一 研究分担者:名工大 石垣 敦士

Martensitic Transformation in Two-Phase Structure

Tomokazu Moritani, Atsushi Ishigaki1.

Department of Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555

1Graduate Student, Department of Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555

Keywords: martensitic transformation, intermetallic compound, ordered phase, SEM-EBSD

Abstract: When Fe-27.8at.%Ni-8.6at.%Al alloy is quenched into water after aging at 1123K for 86.4ks, the  $\alpha'$  martensite with high density dislocations is observed around the B2 particle of more than 1 µm of radius. It is supposed that this  $\alpha'$  martensite forms because there is Ni depletion zone around the B2 particle and its local Ms temperature is over the room temperature. In order to distinguish between B2 phase and  $\alpha'$  martensite on an EBSD map, we measured at the same area with the SEM-EBSD analyses and the EDX chemical analyses. Because of the difference of compositions between B2 phase and  $\alpha'$  martensite, we can clearly recognize the  $\alpha'$  martensite area on an EBSD map. As a result, it is suggested that the  $\alpha'$  martensite is formed along a facet of B2 particle respectively. And it is also suggested that because two martensites bump at the B2 particle's corner, the orientation of martensite at the corner rotates larger than along the facet.

## 1. 緒言 (Introduction,)

鉄鋼のマルテンサイト変態挙動については古くから膨大な研究<sup>1),2)</sup>がなされており、その中には析出粒子の 影響に関する研究も数多くある。しかしながら、その場合の対象となる析出粒子とは、鉄鋼材料の時効処理 によって析出することが知られている微細な粒子であることが多い。それに対して我々は近年、Fe-Ni-Al合金 においてオーステナイト(γ)を母相とし、時効処理によってB2相(CsCl型規則構造)を析出させた二相組織にお いて、B2粒子のサイズがある程度の大きさ(約1µm程度)である場合に、液体窒素温度に冷却(サブゼロ処理)す ることによって生成する薄板状マルテンサイトのサイズが、同じ組成の合金のγ単相組織をサブゼロ処理して 得られる薄板状マルテンサイトに比べて非常に小さくなるという現象を見出した<sup>3)</sup>。このような現象が起こる 要因として、サブゼロ処理前のB2粒子の周囲のγ母相に歪が生じていることをSEM-EBSDの詳細な解析により 見出し、更にTEMで観察したところ、B2粒子の周囲に約500nm程度の幅の高密度に転位を含む不規則BCC相 が存在することが明らかとなった。この不規則BCC相に対して組成分析を行った結果、周囲のγ母相に比べて Niが少ないことがわかり、このことから、時効処理によりB2粒子が析出・粗大化する過程でB2粒子の周囲に Niの少ないγ相(Ni欠乏層)が生じ、局所的にMs点が高くなったため、時効温度から室温への冷却の際に局 所的なマルテンサイト変態が起こったのではないかと考えられる。但し、このような粒子の周囲を覆うよう なマルテンサイトは過去に報告がなく、その組織学的、結晶学的特徴を詳細に調査する必要がある。

本研究ではSEM-EBSDによる方位解析と、同一視野に対して組成の面分析を行うことにより、B2粒子の周囲のマルテンサイトの結晶学的特徴を明らかにすることを目的とする。同一視野の組成の面分析を行う理由は、SEM-EBSDによる測定のみではB2粒子と周囲のマルテンサイトの区別ができないためである。B2粒子は周囲のy母相などに対してNiを多く含むことが状態図からわかっており、周囲のマルテンサイトは上で述べた

ようにγ母相に対してNiが少ないことから、組成の面分析を行うことで両者を区別することができる。このため、SEM-EBSD測定と同一視野に対して組成の面分析を行い、両者の画像を照らし合わせることで、B2粒子 周囲のマルテンサイトのみの結晶学的特徴を調査することができる。

## 2. 実験方法(Experimental procedure)

合金は、アーク溶解で溶製し、組成をFe-27.8at.%Ni-8.6at.%Alとしたものを用いる。これを1523Kで7.2ks保 持した後、水冷し、γ単相組織を得る。次に1123Kで86.4ks時効処理を施すことによりB2相を析出させ、γ+B2 二相組織とする。この時効処理後は水冷する。この過程でB2粒子の周囲を覆うようにマルテンサイトが生成 すると考えられる。

このようにして得られた組織に対して、走査型電子顕微鏡(SEM)により組織観察、SEM-EBSD測定、組成の 面分析を同一視野に対して行った。SEMには(株)日本電子製JSM-7001を用いた。

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

Fig.1(a)は、Fe-27.8at.%Ni-8.6at.%Al 合金を 1123K で 86.4ks 時効後水冷した組織の SEM 観察写真である。写真中の白い粒 子が B2 粒子であり、大きさが 1µm 以上の B2 粒子の周囲を覆 うように 0.5μm 程度の幅で母相よりも暗いコントラストの領 域が存在する。この暗い領域が緒言で述べた、B2 粒子周囲を 覆うマルテンサイトだと考えられるが、この SEM 像のコント ラストだけでは明らかなことは言えない。中央の平行四辺形状 の粒子は周囲の粒子から約 5µm 程度離れており、他の粒子に よる歪場の影響はほとんど無いと考えられるため、この粒子に ついてNiの組成分析およびSEM-EBSD 測定を行って得られた 像が、それぞれ Fig.1(b)と(c)である。Fig.1(b)の Ni の組成分布 像から、B2 粒子が特に明るい色となっており、Fe-Ni-Al 合金 の B2 相が主に NiAl からなる規則相であることがわかる。B2 粒子から離れたところの母相はB2粒子に比べると若干暗くな っており、γ相だと判断できる。B2 粒子の周囲には約 0.5μm 程度の幅でγ母相よりも暗い領域があり、Ni が少ない領域、 すなわち Ni 欠乏層が存在していることがわかる。この組成分 布像と同一視野について SEM-EBSD 測定を行って得られた方 位差分布像が Fig.1(c)である。この像は中央の参照点(Reference point)に対する B2 相およびマルテンサイトの方位差の分布を 色の違いで示したもので、方位差が 0°の場合を青、方位差が 10°の場合を赤としている。周囲の黒い領域は結晶構造が FCC であるために解析の対象外としたことを表している。この方位 差分布像と Fig.1(b)の組成分布像を照らし合わせると、B2 粒子 の外形は Fig.1(c)中の赤線で示した形状だと考えられる。以上 のことを考慮すると、Fig.1(c)から、B2粒子の内部ではほとん ど方位差はなく、周囲のマルテンサイトは B2 粒子とは 2~5°



Fig.1 (a) SEM micrograph of Fe-27.8Ni-8.6Al alloy aged at 1123K for 86.4ks. (b) Chemical composition analysis map of Ni in the center field of (a). (c) Misorientation map of B2 particle and  $\alpha'$  martensite by means of SEM-EBSD analysis.

程度の方位差があることがわかる。この方位差は、γ母相に対するマルテンサイトの方位が B2 粒子と同じバ リアントではあるものの完全に同じ方位ではないことを示している。この B2 粒子周囲のマルテンサイトは TEM で観察すると内部に高密度の転位が見られることから、マルテンサイト変態する際の格子不変変形によ って導入された転位によって方位回転が起こり、B2 粒子と 2~5°の方位差が生じたと考えられる。

Fig.1(c)におけるマルテンサイト領域内のうち、右 上の赤線に沿った方位差の変化をグラフ化したもの が Fig.2 である。赤線の最も上の点を原点とし、その 原 点 と 各 測 定 点 の 方 位 差 を 順 に 結 ん だ も の (point-to-origin)を青の折れ線で、隣り合った測定点同 士の方位差を順に結んだもの(point-to-point)を赤の折 れ線で示している。原点から 0.27µm の点で point-to-origin が急に大きく変化し、point-to-point で 2° の方 位 差 を示している。それ 以外の場所では point-to-point は 1°以下の方位差しか示しておらず、 point-to-origin も0.27µmの点の周辺で徐々に変化して いる以外は大きな方位変化は見られない。このこと



Fig.2 Misorientation graph along the red line in Fig.1 (c).

から、0.27µmの点を境にして上部と下部で別々にほぼ同じ方位のマルテンサイトが生成し、0.27µmの点でぶ つかったと考えられる。更に Fig.1(c)と照らし合わせると、この方位差変化の大きくなる点は平行四辺形状の B2 粒子の角の部分に当たり、Fig.1(c)中でも B2 粒子の右上と左下の角に当たる領域で比較的方位差が大きく なっている。このことから、B2 粒子の4 つの平滑な面に沿ってそれぞれ別々にマルテンサイトが生成し、成 長する際に平行四辺形の角に当たる所で2 つのマルテンサイトがぶつかることによって大きな方位回転が生 じた、と考えられる。

Fig.3(a)は Fig.1 と同じ試料片の別視野における SEM 観察写真 である。ここで見られる B2 粒子は、幅が約 1µm で長さが約 10µm の棒状であり、Fig.1 で見られる B2 粒子と形状が異なっている。 これまでの研究で特に TEM 観察によって、86.4ks 時効して成長 した B2 粒子の三次元的な形状は細長い棒状であり、棒の断面が 平行四辺形状であることがわかっているため、Fig.1 は断面を、 Fig.3 は棒を横から見た時の組織と考えられる。この組織に対し てNiの組成分析を行って得られた像が、Fig.3(b)である。この図 においては、Fig.1(b)と同様に B2 粒子の周囲に Ni 欠乏層が存在 するが、それは主に B2 粒子の長軸に平行な面に沿っており、棒 の先端にはほとんど存在しない。これは、B2 粒子が棒の長軸方 向に成長しており、成長先端には Ni 欠乏層が存在しないことを 示唆している。この組成分布像を元に、Fig.1(c)と同様に、 SEM-EBSD 測定にもとづいて作成した方位差分布像中に B2 粒子 の外形を赤線で表示したものが Fig.3(c)である。この図より、B2 粒子の長軸に平行な面に沿って B2 粒子と1~5°程度の方位差を 持つマルテンサイトが存在するが、B2 粒子の成長先端にはマル テンサイトが存在しないことがわかる。これは、Fig.3(b)で成長先



Fig.3 (a) SEM micrograph of Fe-27.8Ni-8.6Al alloy aged at 1123K for 86.4ks. (b) Chemical composition analysis map of Ni in the center field of (a).

端にNi 欠乏層が存在しないことがわかっているため、 成長先端にはMs点が室温より高くなる領域も存在しな いことが原因である。また、長軸に平行な面に沿ったマ ルテンサイトはB2粒子内の参照点に対して最大で5° 程度の方位差を持つが、Fig.1(c)のように特定の領域で 方位差が大きくなっているとは言えず、この視野に関し ては一つの界面に沿って複数のマルテンサイトが生じ ているのかどうかは不明である。



Fig.3 (c) Misorientation map of B2 particle and  $\alpha'$ 

martensite by means of SEM-EBSD analysis.

## 4. まとめ (Conclusion)

時効処理によってγ+B2二相組織とした後水冷した

Fe-27.8at.%Ni-8.6at.%Al合金において、組成分析およびSEM-EBSD測定を同一視野について行うことにより、 結晶構造がBCCもしくはB2である場所の方位差分布像中でB2粒子の位置を特定することができた。それによ って、これまでTEM観察によってのみ存在が確認されていた「B2粒子の周囲を覆うマルテンサイト」が、EBSD による方位差分布像中で明確に位置を特定することができた。その結果、B2粒子内部はほとんど方位差がな いのに対して、その周囲のマルテンサイトはB2粒子と最大5°程度の方位差を持っていることがわかった。ま た、SEMで平行四辺形状に見えるB2粒子の平滑な界面に沿った領域よりも角に当たる領域の方が大きな方位 差を持っていることから、平滑な面ごとにそれぞれ別々にマルテンサイトが生成し平行四辺形の角に当たる 領域でぶつかることで、周囲に比べて大きめの方位回転が起こったと考えられる。すなわち、これまでのTEM 観察ではB2粒子の周囲を一つのマルテンサイトが覆っていると考えられていたが、今回の測定により複数の マルテンサイトがB2粒子の平滑な界面に沿って別々に生成している可能性が示唆された。また、B2粒子の三 次元的な形状は断面が平行四辺形の棒状であり、棒の成長先端にはNi欠乏層が無く、マルテンサイトも生じ ないこともわかった。

以上のように、SEM-EBSD測定によって得られる方位差分布像中でB2相とマルテンサイトの領域の区別を 行い、B2粒子の周囲のマルテンサイトの形状や存在する領域を明らかにした。また、B2粒子の周囲を覆うマ ルテンサイトが単一ではなく複数のものからなる可能性が示唆された。

#### 謝辞 (Acknowledgement)

本研究におきましては、金属組織学研究部門の古原忠教授および宮本吾郎准教授に装置の操作ならびに種々 の御助言を賜りました。その好意に対し深く感謝いたします。

## 引用文献 (Reference)

1) H. J. Neuhäuser, W. Pitsch: Acta Metallurgica, 19 (1971) 337.

- 2) T. Maki, K. Kobayashi, M. Minato and I. Tamura: Scripta Metallurgica, 18 (1984), 1105.
- 3) T. Moritani, H. Teramura, H. Fujiyama, M. Yamaji and T. Kozakai: CAMP-ISIJ, 26 (2013), 309, CD-ROM.

## 転位網に核生成した粒内ベイナイトを有する鉄鋼材料の微細組織解析

研究代表者:愛媛大工 阪本 辰顕 研究分担者:愛媛大工 仲井 清眞,東京大工 阿部 弘亨

Microstructural analyses of steels with intragranular bainite nucleating at dislocation network Tatsuaki Sakamoto<sup>1</sup>, Kiyomichi Nakai<sup>1</sup>, Hiroaki Abe<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Biotechnology, Ehime University, Matsuyama 790-8577

<sup>2</sup>School of Engineering, The University of Tokyo, Bunkyo-ku 113-8654

Keywords: intragranular bainite, slip system, dimple, elongation, tensile test

The size of aggregate of bainite laths with nearly parallel slip systems between neighboring bainite laths (ALPS) in a fractured specimen after tensile test has been investigated by evaluating the parallelism of slip system between neighboring intragranular bainite laths using crystallographic data obtained from EBSD. The size of ALPS in a region near the fracture surface is smaller than that in a region far from it because cell wall or small-angle boundary is probably introduced into intragranular bainite laths due to severe deformation near the fracture surface. The size of ALPS in a region near the fracture surface is almost equal to that of dimple on the fracture surface.

## <u>1. 緒言</u>

粒内ベイナイトからなる組織を有する鉄鋼材料は強度と靱性に優れており、パイプラインの材料など広く 用いられており、粒内ベイナイトは溶接部分の組織制御にも利用されている。原子力材料として利用するた めには耐中性子照射損傷性が必要とされる。粒内ベイナイトは幅数ミクロンのベイナイト・ラスが多方位に 生成しているため、高い耐照射損傷性 (primary events による点欠陥等の消滅効果)が期待されるが、本研究 では中性子照射前の粒内ベイナイト鋼の組織制御と機械的性質について研究を行った。我々は、これまで粒 内ベイナイトの組織制御のために、核生成サイトとして転位網を利用する研究を行っている。酸化物などの 介在物を核生成サイトとして利用することは介在物が破壊の起点となり靱性を低下させる原因となるため、 転位網を核生成サイトして利用することは粒内ベイナイト鋼にとって好ましいと考えられる。我々はこれま での研究の結果、オーステナイト化処理前の冷間圧延あるいは 750℃付近での等温保持を前処理として行う ことにより、オーステナイト中への転位網の導入を促進することができることを示唆する結果を得ている<sup>1)</sup>。

伸びに及ぼす微細組織の要因として、すべり系の平行性が考えられる。我々は、隣り合うベイナイト・ラ スのすべり系の平行性が変形の伝搬に影響していると考えており、すべり系の平行性の良いラスの集合体 (Aggregate of bainite laths with nearly parallel slip systems between neighboring bainite laths: ALPS) が伸びに影響 する要因であると考えている<sup>2)</sup>。これまで ALPS のサイズは引張試験後のディンプルのサイズと関係がある ことを示唆する結果を得ているが、不明な点が多い。

本研究では、引張試験を行った後の試験片の破断面近傍における後方散乱電子線回折法(EBSD)による方 位解析を行うことにより、ディンプルと ALPS の関係を調べた。

## <u>2.実験方法</u>

試料の化学組成を表 1 に示す。この試料に 1400℃で 300s 間の溶体化処理を施した後、500℃で 40s 間の等

温保持を施し、ベイナイトを生成させ氷塩水に焼入れた。今回、オーステナイト化前処理は行っていないが、 これまでの研究結果よりベイナイトは転位網からも生成していると考えられる。引張試験を室温にて、歪速 度 5×10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>で行い、破断した試料の破面近傍の結晶方位を EBSD で解析した。得られた結果を用いて、隣接 するベイナイト・ラス間のすべり系の平行性を解析した。すべり系として{110} < 111>と{211} < 111>を考 え、すべり面同士のなす角度とすべり方向同士のなす角度を求めた。両方の角度(θ) が同時にある一定値以 下 (隣接ベイナイト・ラス間のすべり系の良い領域) を取る領域を ALPS と定義し、ディンプルのサイズに 対応する ALPS サイズを求めた。つまり、この ALPS サイズの時の θ 値を決定した。

表 1 試料の化学組成(mass%)

化学組成 (mass%)								
С	Si	Mn	S	Cu	Ni	Nb	Ti	Fe
0.078	0.256	1.45	0.001	0.19	0.19	0.021	0.014	bal.

## 3.実験結果および考察

図1に引張り前の逆極点図(IPF) マップと引張り後の破面近傍の IPF マップを示す。破面に近いほど、 同じ結晶方位を示す色の領域が狭くなっており、破面近傍では変形の影響でベイナイトの結晶方位が変化し ていることが分かる。図1の結果を用いて、隣接ベイナイト・ラス間のすべり系の平行性を解析した結果を 図2に示す。図2において黒い線がすべり系の平行性の悪いラス境界を示す。すべり系の平行性の悪い境界 で ALPS が囲まれると考えられるため、結晶粒径を測定する方法で通常用いられる線分法にて ALPS のサイ ズを測定した。その結果を図3に示す。図3には、SEM で測定したディンプルのサイズも示されている。図 3より、ALPS のサイズは破面近傍の箇所より破面から遠く離れた箇所のほうが大きな値を示すことが分かる。 またディンプルのサイズは 3.1µm であり、破面近傍では ALPS のサイズが  $\theta = 10^{\circ} \sim 15^{\circ}$ の範囲にあると 推察されるが、破面から離れるとこの  $\theta$  値を有する ALPS のサイズが大きくなることが分かる。

破面近傍の ALPS のサイズが破面から離れた箇所より小さくなった原因として、変形により ALPS 内にセ ル壁や小角粒界が形成され、すべり系の平行性の悪い境界が発生したためであると考えられる。我々は、ALPS のサイズが伸びに影響すると考えており、ALPS のサイズがディンプルのサイズと関係していると考えてい るが、本研究によりディンプルのサイズは変形前の ALPS のサイズとは一致せず、破面に近づくにつれて



図1 (a-c)引張試験後の破断試料の EBSD 測定から得られた IPF マップと(d)引張前の試 料から得られた IPF マップ.



図 2 図 1 から得られたすべり系の平行性の解析結果.平行性のしきい値は(a)10 度と(b)15 度である.黒線はすべり系の平行性の悪い境界を表す.各図の下の数字は ALPS のサイズを表す.

ALPS サイズとほぼ一致することが明らかとなった。つまり、 $\theta = 10^{\circ} \sim 15^{\circ}$ の境界が破面上のディンプル・ サイズと一致することから、隣接ベイナイト・ラス間のすべり系の平行性が良い領域、つまり ALPS のサイ ズは、 $\theta = 10^{\circ} \sim 15^{\circ}$ の境界であると考えられる。

## 4. 結論

粒内ベイナイト鋼の引張試験後、破断した試料の破面近傍の EBSD 解析を行い、ALPS のサイズとディン プルのサイズの関係を調べた。破面近傍では破面から離れた箇所より ALPS のサイズが小さいことが分かっ た。またディンプルのサイズは破面近傍の ALPS のサイズとほぼ一致しており、引張試験前の ALPS サイズ とは一致しないことが分かった。これは破面近傍は大きな変形を受けているため、セル壁や小角粒界が生成 され、すべり系の平行性の悪い境界が ALPS 内に生成されたためであると考えられる。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、東京大学大学院工学系研 究科原子力専攻の叶野翔特任助教、東北大学金属材 料研究所原子力材料工学研究部門の佐藤裕樹准教 授、東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開 発センターの成田一生技術職員にご協力いただき ました。ここに厚く御礼申し上げます。

## <u>文献</u>

- S. Konishi, K. Nakai, T. Sakamoto and S. Kobayashi,
  H. Ohfuji and T. Irifune: the Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 33 (2015) 125s-129s.
- K. Nakai, T. Sakamoto, T. Yoshizawa, S. Konishi, S. Kobayashi, H. Ohfuji and T. Irifune: the Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 33 (2015) 58s-62s.



図 3 ディンプルのサイズおよび破面からの距離 に対する ALPS のサイズ.

## ラスマルテンサイトの破壊挙動におよぼす 残留オーステナイトフィルムの影響の解明

研究代表者:島根大総理工 森戸茂一 研究分担者:島根大研究支援セ 林泰輔 島根大総理工 Anh H. Pham 東北大金研 古原忠 宮本吾郎

Effect of retained austenite film on fracture behavior of lath martensite Shigekazu Morito, Taisuke Hayashi<sup>1</sup>, Anh Hoang Pham, Tadashi Furuhara<sup>2</sup>, Goro Miyamoto<sup>2</sup> Department of Physics and Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504 <sup>1</sup>Interdisciplinary Center for Science Research, Shimane University, Matsue 690-8504 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

#### Keywords: steel, lath martensite, retained austenite, ductile fracture

Low carbon lath martensite, which is one of the microstructures in high strength steels, has good strength and toughness. This microstructure contains fine retained austenite films between laths. Although the effect of retained austenite films on the deformation microstructures is understood, the effect of ductile fracture on the retained austenite films has not yet been clarified. The aim of the present study is to clarify the difference of ductile fracture between the low carbon lath martensite steel with and without retained austenite films. Fracture surfaces on specimens with the retained austenite films display dimples and also cracks. However, uniform elongation and ultimate tensile strength of the specimens with the retained austenite films are higher than those without the retained austenite films. The primary reason is that the deformation microstructure with the retained austenite films is finer than that without the retained austenite films.

## 1. 緒言

ラスマルテンサイトは工具や刃物などの高強度鋼に現れる組織である。このラスマルテンサイトは高い強 度を持ちながら靱性もあり、固溶炭素量と熱処理により力学特性を制御することが出来る。そのため、高張 力鋼板の硬質組織など工具に限らず様々な鋼の組織として利用されている。

このラスマルテンサイトには未変態の母相(残留オーステナイト)が含まれている<sup>1)</sup>。この残留オーステ ナイトは不安定な相であり、熱処理や加工によってマルテンサイトへの変態が起こる。この未変態オーステ ナイトは高炭素鋼や高合金綱などのラスマルテンサイトに含まれ力学特性に影響を与えるが、低合金低炭素 鋼ラスマルテンサイトにも残留オーステナイトが数 nm 厚のフィルムとして存在する。この残留オーステナ イトフィルムは非常に薄いため物性にはほとんど影響がないとされてきた。それに対し、この残留オーステ ナイトフィルムの存在により加工硬化率が上昇し、加工組織の発達過程にも影響を与えることが示されてい る<sup>2)</sup>。

このように残留オーステナイトフィルムは加工組織の形成や機械的性質に影響を与えることが明らかになったが、破壊特性に与える影響については全く知られていない。残留オーステナイトフィルムを含む低合金 低炭素ラスマルテンサイトは、ホットスタンプ技術で作製される高張力鋼の主要組織であり、その組織の破 壊挙動の解明は高張力鋼の加工性評価と安全利用に対する重要な知見となる。

本研究では焼もどし処理を施すことで残留オーステナイトを含む試料と含まない試料を作製し、それらの 試料の破面と組織との関係を明らかにする。そしてこの実験によりラスマルテンサイトに含まれる残留オー ステナイトフィルムが破壊挙動に与える影響を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 実験方法

試料は Fe-0.18 mass%C-2.04 mass%Mn 低炭素合金を使用した。この試料に 1180℃, 86.4ks の均一化処理を 施した後、1200℃, 0.6ks のオーステナイト化処理と水焼入れ処理を施した。この試料の組織は全面ラスマル テンサイトであり旧オーステナイト粒径は 300µm 以上であった。この試料を 1200℃焼入れ材とした。この試 料に 700℃の焼もどし処理、830℃のオーステナイト化処理を施した後に水中に焼入れ処理を施した。この熱 処理のより旧オーステナイト粒径は 20µm となった。これを焼入れまま材とし、この試料に 300℃, 0.6ks の 焼もどし処理を施した試料を焼もどし材とした。

機械試験はインストロン型の引張試験を行った。試料は板状試料で、平行部長さ,幅,厚さおよび初期ひずみ速度をそれぞれ 8.5mm, 2.5mm, 0.5mm および 10<sup>-3</sup>/s とした。組織および破断面観察には光学顕微鏡と走 査型電子顕微鏡を用いた。

## 3. 結果および考察

Fig.1に焼入れ材と焼もどし材の公称応カー公称ひずみ曲線を示す。この図を見ると焼入れ材と焼もどし材 を比較すると焼き入れ材の降伏応力が焼もどし材より低く、引張強さと均一伸びは焼入れ材の方が高い事が 分かる。また、焼入れ材の方では加工硬化率の減少が抑えられていることも分かる。局部伸びは焼もどし処 理の有無にかかわらず同程度であった。300℃焼きもどしにおける全伸びの低下は、一般に言われる 300℃焼 もどし脆性に対応すると考えられる。



Fig. 1 Nominal stress-nominal strain curves of as-quenched and tempered specimens in Fe-0.2C-2Mn alloy.

次に焼入れ材と焼もどし材の破断面の電子顕微鏡像を Figs. 2(a)と(b)に示す。焼入れ材,焼もどし材共に直径 100µm 程度のディンプルと直径数 µm 程度のディンプルが観察された。また、焼入れ材には長さ 10~50µm 程度の亀裂が観察され、その密度は平均 49 個/mm<sup>2</sup>であった。



Fig. 2 Scanning electron micrographs of fracture surfaces on (a) as-quenched and (b) tempered specimens.



Fig. 3 (a) Fracture surface and (b) cross section images of 1200 deg C austenitized specimen.

焼入れ材で観察された亀裂を調べるために1200℃焼入れ材の引張試験を行い破面とその断面の観察を行った。Fig. 3(a)に示す破面の電子顕微鏡像を見ると焼入れ材の破面と同じく亀裂が含まれていることが分かる。

この亀裂は焼入れ材の亀裂と比べて長く、その分率も高いことが分かる。この試料の断面の光顕像(Fig. 3(b)) では腐食により生じた縞が並んでいる領域が観察される。これらの領域はパケットに対応しており、引張変 形により褶曲している。図右の破面に着目すると黒矢印で示す亀裂を確認することが出来る。この亀裂は丁 度パケット境界に入り込むように生成している。また、白矢印で示すようにパケット境界に亀裂が生成して いる。これらの結果から、焼入れままラスマルテンサイトで観察される亀裂はパケット境界で生じたと考え られる。

延性破壊の様式は焼入れ材および焼もどし材共に粗大な一次ボイドの生成とそれをつなぐ二次ボイドの生 成による破壊と考えられる。焼入れ材ではパケット境界に亀裂が多数現れるにもかかわらず局部伸びは焼も どし材と変わらず、全伸びも14%もでている。これは低炭素鋼ラスマルテンサイトの強度が低く延性もある ため、ある程度の亀裂では脆性的に破壊しなかったと考えられる。

焼入れ材と焼もどし材の均一伸びおよび引張強さの低下の原因は加工組織の発達様式の違いによると考え られる。この試料は300℃焼きもどしにより残留オーステナイトフィルムが消滅する<sup>2)</sup>。極低炭素鋼ラスマル テンサイトの加工組織の解析では、ラスマルテンサイト内に内包される転位組織が再構築される事が報告さ れており<sup>3)</sup>、本試料でも同様の事が起こったと考えられる。マルテンサイトラスに含まれる転位の密度は 10<sup>15</sup>/m<sup>2</sup>で、ラス境界も転位組織と見なすとラスマルテンサイトには10<sup>16</sup>/m<sup>2</sup>に近い転位を含むことになる。こ の量の転位が再配列し新たに加工組織が生じると考えるとこの時点で強加工組織となっていることが予測さ れ、すぐに塑性不安定条件に達したと考えられる。そのため数%のひずみで局部伸びが始まったと考えられ る。それに対し焼入れ材では残留オーステナイトフィルムが存在し、そのフィルムが加工により高炭素マル テンサイトフィルムへと変態するため、さらに微細な加工組織を構築する<sup>2)</sup>。そのような微細な加工組織を 構築することにより高い加工硬化率を保つことが出来、均一伸びと引張強さが向上したと考えられる。実際 に残留オーステナイトフィルムが存在しない極低炭素鋼ラスマルテンサイトの局部伸びは少なく、応力ーひ ずみ曲線もフェライト強加工材や本研究の焼もどし材に近い<sup>3)</sup>。

#### 4. 結言

低炭素鋼ラスマルテンサイトの破壊挙動について解析を行ったところ、以下のことが明らかになった。

- 1. 焼き入れまま試料の破面にはパケット境界で入ったと考えられる亀裂が多数確認された。これらの亀裂は この試料においては破壊挙動に大きな影響を与えなかった。
- 2.300℃焼もどしにより加工硬化率が落ち均一伸びと引張強さが低下するが、局部伸びには大きな変化はなかった。

#### 引用文献

1. e.g. H.K.D.H. Bhadeshia, R.W.K. Honeycombe: Steels - microstructure and properties 3rd Ed., Elsevier, Oxford, UK, (2006).

2. S. Morito, T. Ohba, A.K. Das, T. Hayashi, M. Yoshida: ISIJ Int., 53 (2013), 2226-2232.

3. X. Huang, S. Morito, N. Hansen, T. Maki: Met. Mater. Trans. A, 43A (2012), 3517-3531.

# 核融合炉用タングステン材料における

## 高エネルギー粒子線照射下での微細組織発達

研究代表者:東北大工 長谷川 晃

研究分担者:東北大工 野上 修平, 福田 誠, 管 文海, 黄 泰現, 酒井 康幸

Damage structure development of Tungsten for fusion reactor under high energy particle bombardment Akira Hasegawa, Shuhei Nogami, Makoto Fukuda, Wenhai.Guan, Taehyun Hwang, Yasuyuki Sakai Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: tungsten, tungsten alloys, irradiation effect, irradiation hardening, microstructure

## <u>1. 緒言</u>

タングステン(W)は、高融点、高熱伝導率、優れたスパッタリング耐性等、高熱流束機器用材料として優 れた特性を有することから、核融合炉プラズマ対向機器のプラズマ対向材料としての使用が期待されている。 核融合炉内において、タングステンは 14 MeV の高エネルギー中性子の重照射を受けると想定されており、 照射に伴う機械特性や熱特性の低下が懸念されている。照射による機械特性や熱特性の低下は、機器寿命や 信頼性に大きく影響するため、タングステンの照射による特性変化挙動の把握が急務とされている。しかし、 現状、核融合炉で想定されるような高エネルギー中性子を用いたタングステンの照射影響評価は、十分な強 度の中性子源が存在しないことから困難であり、かつ、原子炉を利用した中性子照射影響評価においても、 核融合炉環境を模擬できるほどの損傷を導入することが、時間やコスト、試料の放射化の観点から極めて困 難である。これらの背景を踏まえ、本研究ではイオン加速器を用いた重イオン照射によってタングステンの 照射影響評価を実施することとした。純タングステン及びタングステン合金に対して重イオン照射を実施し、 その後、照射前後の微細組織や硬さを比較することで、タングステンの機械特性に及ぼす重イオン照射影響 について調査を行った。

## 2. 実験方法

(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 W 及び 3%のレニウム (Re) を 添加した W-3%Re 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を除去するため、 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 量子応用研究所の3 MV タンデム加速器を用い、18 MeV の W<sup>6+</sup>イオンを照射した。照射温度は 500 及び 800℃、 損傷量は最大 5.0 dpa とした。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 SRIM コードにより計算し、本研究では照射面表面から 500 nm の深さにおける損傷量を公称値とした。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た。その後、ごく短時間 の電解研磨を実施し、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。また、照射前後の試験片のナノインデンテーション硬さを測定し、照射による微 細組織変化と硬さの変化の相関についても検討を行った。ナノインデンテーション硬さ試験は室温で実施し、 押し込み深さは 0.3 µm とした。測定数は、1 試料につき 30 点とした。

照射温度,℃	損傷量, dpa	損傷速度, dpa/s
	0.2	1.1 x 10 <sup>-4</sup>
500	1.0	9.6 x 10 <sup>-5</sup>
	5.0	8.2 x 10 <sup>-5</sup>
	0.2	7.4 x 10 <sup>-5</sup>
800	1.0	4.3 x 10 <sup>-5</sup>
	5.0	1.0 x 10 <sup>-4</sup>

表1 重イオン照射条件

## <u>3. 結果及び考察</u>

図1に重イオン照射した純W及びW-3%Reのナノインデンテーション硬さ及び、照射硬化量の損傷量依 存性をそれぞれ示す。照射硬化量は、照射後のナノインデンテーション硬さから、照射前のナノインデンテ ーション硬さの値を差し引いた値として定義した。純W、W-3%Re 共に、0.2 及び1 dpa 照射後に顕著な硬化 が認められ、1-5 dpa 間では照射初期に比べ顕著な硬化挙動の変化は認められなかった。硬化量は、0.2 dpa 照 射後では純Wに比べW-3%Reの硬化量が大きくなったが、照射量の増加に伴い純Wの硬化量よりもW-3%Re の硬化量が小さくなる傾向が認められた。また、図 2-3 に示す TEM による微細組織観察結果等から、W-3%Re においては純Wに比べボイドの形成が抑制されているという結果が得られている。従って、W-3%Reにおい ては硬化の原因となるボイドの形成が抑制されたことから、照射量が高い領域において照射硬化が抑制され たものと考えられる。0.2 dpa 照射後の W-3%Re の照射硬化量が純 W よりも高くなる原因については、現状 明確にはなっておらず Reの微小クラスターの形成による硬化と、固溶 Reによる軟化効果のトレードオフ関 係等の観点から今後さらなる詳細な組織観察や考察を進める予定である。照射硬化挙動の温度依存性に関し ては、純W、W-3%Re 共に 800℃に比べ、500℃で照射した場合に硬化量が大きくなる傾向が認められた。ま た、800℃で照射した場合、1 dpa 照射後に比べ、5 dpa 照射後の硬化量が小さくなる傾向が純 W 及び W-3%Re で認められた。これは、照射温度が高く、かつ損傷量増加に伴う照射時間の増加によって、照射前の材料加 工時に導入された転位などが回復したことが一因と考えられる。また、Re 添加による照射硬化抑制効果は 500℃に比べ 800℃で比較的顕著に認められ、Re 原子や点欠陥の易動度の増加に伴って Re の効果がより明確 になっているものと推察される。

## <u>4. まとめ</u>

本研究では、純 W 及び W-3%Re の微細組織や硬さに及ぼす重イオン照射の影響を調査することを目的と し、ナノインデンテーション硬さの照射量及び照射温度依存性を評価するとともに、先行研究で得られた微 細組織データから、照射硬化挙動と微細組織発達挙動の相関について検討した。1 及び 5 dpa 以上の損傷量を 与えた場合、W-3%Re の照射硬化量が純 W に比べ小さくなる傾向が認められ、これは Re 添加によってボイ ド形成が抑制されていることが主な要因であることが明らかになった。照射量が 0.2 dpa の場合、純 W に比 ベ W-3%Re の硬化量が大きくなる傾向が認められ、その原因を明らかにするために、今後組織のさらに詳細 な解析と考察が必要であると考えられる。



図1純W及びW-3%Reのナノインデンテーション硬さ(左図)及び、照射硬化量(右図)の損傷量依存性



図2 重イオン照射した純Wの微細組織観察結果



図3 重イオン照射した W-3%Reの微細組織観察結果

## 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:東北大工 吉見 享祐 研究分担者:東北大金研 後藤 孝 且井 宏和

Improvement of oxidation resistance and ultrahigh-temperature performance of Mosibtic alloy

Kyosuke Yoshimi, Takashi Goto<sup>1</sup>, Hirokazu Katsui<sup>1</sup>

Department of Materials Science, Tohoku University, Sendai 980-8579

<sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: ultrahigh-temperature materials, molybdenum, titanium carbide, oxidation, microstructure

A Mo-22Si-35Ti-10C (at.%) alloy was produced by conventional arc-melting in Ar atmosphere. The as-cast alloy was composed of primary TiC, secondary Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, tertiary Mo<sub>3</sub>Si phase, and forth Mo solid solution (Mo<sub>ss</sub>) and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> eutectic phase. After heat treatment at 1600 °C for 24 h, Mo<sub>3</sub>Si disappeared and thus the constituent phases was changed to TiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Mo<sub>ss</sub>. Oxidation tests were carried out at 1100 °C for 24 h in the atmosphere of Ar :  $O_2 = 40$  mL/min : 10 mL/min, and it was apparent that the oxidation resistance of Mo-22Si-35Ti-10C was much improved compared with that of Mo-12Si-35Ti-10C and Mo-17Si-35Ti-10C alloys. The oxidized substrate was covered by the Ti and Si complex oxide of about 10 µm in thickness, suggesting that a certain Si concentration higher than 20 at.% is needed to improve the oxidation resistance of the Mo-based ultrahigh-temperature materials.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

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<sup>1,2)</sup>。Mosibtic 合金(第1世代)は、耐熱温度 1350 ℃以上の優れ た高温クリープ強度に加えて 15 MPa(m)<sup>1/2</sup>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. 実験方法(Experimental procedure)

本年度は、MoにSi (22 at.%)とTi (25 at.%)、さらにTiC (10 at.%)を添加し、第1世代 Mosibitic 合金に比べて 15 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、1600°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。溶解材に対しては、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。さらに溶解材、熱処理材各々に対して 1100°C、Ar: O<sub>2</sub> = 40:10 (mL/min)の混合ガス気流中で酸化実験を行い、耐酸化性の評価を行った。

## <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

熔製された合金の as-cast ミクロ組織、ならびに 1600 °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、第二晶と思われる伸張した粗大 な Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相、さらに第三晶と思われる Mo<sub>3</sub>Si 相と最終凝固相と思われる Mo 固溶体 (Mo<sub>ss</sub>) と Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>による微 細な共晶が観察された。本研究で調査した合金は 1800 °C の熱処理によって部分溶融が確認されていること から、共晶反応等で融点が大幅に減少していることが示された。本合金の密度は 6.48 g/cm<sup>3</sup>であり、昨年度 探索した Mo-17Si-35Ti-10C (at.%)合金と比較して一段と密度は低減した。熱処理によって Mo<sub>3</sub>Si 相が晶出し たほか、第二晶の Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> も全体的に細くなった。このことから、熱処理過程において Mo<sub>3</sub>Si や Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の一部が  $Mo_{ss} \ge Ti_5Si_3$ の二相に相分解した者と考えられた。

図2に1100°C、Ar:  $O_2 = 40: 10 (mL/min)$ の混合ガス気流中で酸化した熱処理材の酸化曲線を示す。比較のため、昨年報告した Mo-17Si-35Ti-10C (at.%)合金と Mo-12Si-35Ti-10C (at.%)合金の酸化曲線も示す。すべての合金は、酸化開始直後に MoO<sub>3</sub>の揮発による急激な重量減少を示したが、その後に重量減少率が急激に小さくなり、時間に対して放物線的に重量減少する酸化挙動へと変化した。図から明らかなように、本研究で調査した Mo-22Si-35Ti-10C (at.%)合金は、最も優れた耐酸化性を示した。

図3に、1100 °C、24 時間、Ar:  $O_2 = 40: 10 (mL/min)$ の混合ガス気流中で酸化した Mo-22Si-35Ti-10C (at.%) 合金(熱処理材)の断面に対して、SEM-EDX で得た元素マッピング像を示す。基材表面には  $10\mu m$  程度の厚 さの Ti-Si-O 複合酸化物が比較的均質に生成しており、この酸化膜形成が優れた耐酸化性の発現につながった ものと考えられた。

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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、さらなるミクロ組織制御の調査や、高温強度・室温破壊靭性,疲労強度等の改善などを進めていく必要がある。

## <u>引用文献(Reference)</u>

- S. Miyamoto, K. Yoshimi, S.-H. Ha, T. Kaneko, J. Nakamura, T. Sato, K. Maruyama, R. Tu, T. Goto: Metall. Mater. Trans. A, 45A (2014) 1112 – 1123.
- K. Yoshimi, J. Nakamura, D. Kanekon, S. Yamamoto, K. Maruyama, H. Katsui, T. Goto: JOM, 66 (2014) 1930 1938.



図1 Mo-22Si-35Ti-10C 合金のミクロ組織. (a) as-cast 材. (b) 熱処理材.


図 2 1100°C, Ar: O<sub>2</sub> = 40: 10 (mL/min)混合ガス気流中で得られた Mo-Si-Ti-C 合金の酸化曲線.



図3 1100°C, 24 時間, Ar: O<sub>2</sub> = 40: 10 (mL/min)混合ガス気流中で酸化した Mo-22Si-35Ti-10C 合金の断面の EDX による元素マッピング像. (a) SEM-BSE 像, (b) Mo, (c) O, (d) Si, (e) Ti.

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

研究代表者:名大・未来材料・システム研究所 本田 善央 研究分担者:名大・未来材料・システム研究所 天野 浩、久志本 真希、新田 州吾、出来 真斗 山口大理工 只友 一行、岡田成仁、杉本浩平

Crystal growth and characterization of InGaN films for tandem solar cell application Yoshio Honda<sup>1</sup>, Hiroshi Amano<sup>1</sup>, Maki Kushimoto<sup>1</sup>, Shugo Nitta<sup>1</sup>, Manato Deki<sup>1</sup>, Kazuyuki Tadatomo<sup>2</sup>, Narihito Okada<sup>2</sup>, Kouhei Sugimoto<sup>2</sup> <sup>1</sup>Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya 464-8603 <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Yamaguchi 755-8611

Keywords: III-nitride semiconductor, metalorganic vapor phase epitaxy crystal growth

III-nitride-based tandem solar cells have attracted attention for high performance photovoltaic applications. To achieve high performance InGaN solar cells, growth technology of high crystalline quality InGaN is one of the challenging issues. In this study, growth of high InN molar fraction InGaN was demonstrated and following results were obtained. In-situ laser absorption and scattering method was adopted to improve the crystalline quality of InGaN epilayer. By using this method, formation of indium droplets was observed, which degrades the structural quality of InGaN. N-polar InGaN/GaN multiple quantum wells were successfully grown and light-emitting diodes with emission color from blue to red were demonstrated. InGaN/GaN superlattice was grown below the InGaN/GaN active layer, and it was effective for improving the InGaN-based light-emitting diodes.

## <u>1. 緒言</u>

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。窒化物半導体を用いた太陽電池構造では、InGaN を活性層として 用いるが、InGaN の結晶成長は困難で、高品質な薄膜を得るのが難しい。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27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. 実験方法

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. 結果および考察

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、特に低温成長において顕著に見られ、In 原料供 給量が、In 原料消費量(再蒸発と膜への取込)を超えた場合に、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。In 原料供給量や成長温度を変えた際のその場観察により検出され る信号を比較し、In の凝集が発生する領域を明らかにした。

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。作製した試料の微視的構造を詳細に評価し、窒素極性 InGaN では幅 50 nm 程 度の In 組成の高い微小島が自己形成することが明らかとなった。

山口大: InGaN/GaN 多重量子井戸の下層に成長した超格子層の層数を変えてモフォロジーや 効率を比較し、超格子の層数を増やすほど、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

InGaN/GaN 活性層の高品質化に向けて、多面的な検討を行った。InGaN を成長する際、Inの 凝集を抑制することが高品質 InGaN 薄膜を作製する際に重要であることが分かり、結晶成長時の 表面状態をその場観察する手法は高品質化に向けて有効であることが分かった。窒素極性面成長 においては、混晶組成を広い範囲で制御することが可能であるが、In 組成の高い InGaN 微小島 が形成されることが分かった。また、活性層下部に InGaN/GaN 超格子を挿入することでデバイ ス効率に影響を及ぼすことが分かった。これらの成果は、InGaN 系太陽電池の高効率化に向けて 有意義な結果を得ることができた。

#### 謝辞

本共同研究は、金属材料研究所 電子材料物性学研究部門 谷川智之氏の受入の下で実施されたものであり、ここに感謝する。

# InN 加圧 MOVPE における結晶成長プロセスに関する研究

研究代表者:九州大学 応用力学研究所 寒川義裕 研究分担者: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

Growth mechanisms of InN by pressurized-reactor MOVPE

Y. Kangawa<sup>1</sup>, Y. Kumagai<sup>2</sup>, R. Togashi<sup>2</sup>, J. Sone<sup>3</sup>, T. Matsuoka<sup>4</sup>, R. Katayama<sup>4</sup>, T. Tanikawa<sup>4</sup> <sup>1</sup> RIAM, Kyushu University, Fukuoka 816-8580

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo 184-8588
<sup>3</sup> Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University, Kanagawa 243-0297
<sup>4</sup> IMR, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: III-Nitride semiconductor, Pressurized-reactor MOVPE (PR-MOVPE), ab initio-based approach

We investigated the surface energies of top and facet surfaces of InN film grown by pressurized-reactor metalorganic vapor phase epitaxy (PR-MOVPE). It is known that reconstructed structures on growth surfaces depend on growth conditions, such as temperature, T, and partial pressure, p, of the gaseous sources. More specifically, the variations in growth conditions affect the surface energy or the relative stability of each surface. Based on the p-T surface phase diagram predicted using the ab initio-based approach, we discussed the relationship between the growth conditions and relative stability of each surface of the InN film grown by PR-MOVPE.

## <u>1. 緒言</u>

InN と GaN の混晶である In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N は、その混晶組成 x を制御することにより、発光波長を 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、青色 LED に比べて 高 In 組成の InGaN を用いた緑色 LED の開発が進められている。しかし、InN の分解温度が低いため、一般 的な常圧 MOVPE 成長では高 In 組成 InGaN の高温成長が難しく、薄膜の高品質化が課題となっている。この 課題克服のためには、加圧 MOVPE により成長温度の上昇を可能とし、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 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 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った。

# <u>2. 解析方法</u>

加圧条件ではウルツ鉱型構造(WZ)の InN に閃亜鉛鉱型構造(ZB)の InN が混入する成長条件が存在す ると報告されている<sup>1)</sup>。これまでに第一原理計算に基づく理論解析手法<sup>2)</sup>により、Fig. 1 中実線のように(1-100)面の表面構造が In-poor 表面(図中領域 I)から In-rich 表面(図中領域 II,III)へ遷移する境界が示されて いる。この境界は実験<sup>1)</sup>による WZ 成長条件(図中六角形)と ZB 混入条件(図中四角形)の境界と良く一致 する。しかし、領域 I と II の境界が相境界となる根拠については更なる解析・考察が必要であり、異相混入 割合の変化についても検討が必要であった。本研究では上述の問題を解決するために各ファセット面の成長 条件(温度・分圧)に対応した再構成表面の表面エネ ルギーを計算することで、定量的にファセット面間 の表面安定性を比較した。

#### <u>3. 結果および考察</u>

まず、(000-1),(1-100),(1-1-1)の理想表面の表面エネ ルギーを計算した。ここでは、ZBの結晶構造対称性 を利用した手法<sup>3)</sup>を用いて極性のある面の表面エネ ルギーを求めている<sup>4)</sup>。次に、(A)「理想表面と成長 条件に対応した気相粒子からなる系」を基準とした (B)「吸着原子のある再構成表面の系」の自由エネル ギーを計算することで成長条件に対応した再構成表 面の表面エネルギーとした。ここで、気相粒子は吸着 原子に対応しており、温度・分圧から量子統計力学に よりエントロピーが求まる。

Fig. 2 に (1-100)面と(1-1-1)面の表面エネルギーの 差 σ(1-100)-σ(1-1-1)を示す。この温度・分圧領域<sup>1)</sup>で は高温・低 In 分圧であるほど(1-100)面、すなわち WZ が安定であり、低温・高 In 分圧であるほど(1-1-1)面、 すなわち ZB が安定になることがわかる。また、実験 で急峻に ZB 混入割合が増加する領域で比較的急勾 配となっている(Fig. 2 白点線)。このような表面安 定性の定量比較により異相混入割合の増加が(1-100) 面と(1-1-1)面の表面エネルギーの相対関係によるこ とが示唆された。



**Fig. 1.** Phase diagram of the growth form (left) and schematic of the growth mode in regions I - III (right).



**Fig. 2.** Difference in surface energies,  $\sigma(1-100)-\sigma(1-1-1)$ .

## <u>4. 結言</u>

これまでに{1-1-1}ファセット面の形成とZB構造の混入に相関があることが見出されている。本研究では、 定量的評価を目的として(000-1)表面および(1-100)、(1-1-1)ファセット面の表面エネルギー計算を行った。(1-100)面と(1-1-1)面の表面エネルギーの差 σ(1-100)-σ(1-1-1)が急峻に変化する領域と相変化の境界が良い一致を 示すことがわかった。

#### 参考文献

1) T. Kimura, K. Prasertsuk, Y. Zhang, Y. Liu, T. Hanada, R. Katayama, T. Matsuoka, Phys. Stat. Sol. C 9, 654 (2012).

- 2) Y. Kangawa, T. Ito, A. Koukitu, and K. Kakimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 100202 (2014).
- 3) S. B. Zhang, and Su-Huai Wei, Phys. Rev. Lett. 92, 086102 (2004).
- 4) C. E. Dreyer, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 89, 081305 (2014).

# 窒化物量子ドット配列の作製とエネルギー構造評価に関する研究

研究代表者:埼玉大学大学院理工学研究科 八木修平 研究分担者:埼玉大学大学院理工学研究科 矢口裕之,高宮健吾,加藤諒 東北大学金属材料研究所 片山竜二,窪谷茂幸 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 肥後昭男 東北大学流体科学研究所 李昌勇,トーマス セドリック

Fabrication of Nitride Quantum Dot Arrays and Evaluation of Their Energy Structures

Shuhei Yagi, Hiroyuki Yaguchi, Kengo Takamiya, Ryo Kato, Ryuji Katayama<sup>1</sup>, Shigeyuki Kuboya<sup>1</sup>, Akio Higo<sup>2</sup>, Chang-Yong Lee<sup>3</sup>, Cedric Thomas<sup>3</sup>

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama 338-8570 <sup>1</sup>Institute for Materials research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>2</sup>Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>3</sup>Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Nitrides, quantum dot array, self-assembled growth, InGaN

In(Ga)N quantum dots (QDs) embedded in GaN are an attractive candidate for use in novel optoelectronic devices. In this study, we fabricated and evaluated array structures of In(Ga)N/GaN QDs based on both bottom-up and top-down approaches. As a bottom-up approach, self-assembled InN dots were grown on GaN surface using 4H-SiC(0001) vicinal substrates by molecular beam epitaxy. It was found that the InN dots were preferentially formed at step edges of GaN surface, and thus QD array structures along the step edge directions were obtained. A top-down approach was performed on the basis of combination of bio-nano-template for nanometer scale patterning and damage-less neutral beam etching (NBE). In this approach, an InGaN/GaN single quantum well consisting of a 2-µm-thich GaN buffer layer, 2-nm-thick In0.2Ga0.8N well and 10-nm-thick GaN capping layer was grown on a c-plane sapphire substrate by metal organic vapor phase epitaxy. After chemical cleaning on the surface, polyethylene glycol decorated ferritin was spin-coated. And then, we removed protein shells by oxygen anneal in vacuum at 110 °C, and surface oxide by hydrogen radical atmosphere. Finally, we realized InGaN/GaN nanopillars with 10 nm in diameter or smaller and height over 30 nm by NBE. We have not found obvious defects or dislocation on sidewalls by transmission electron microscopy, that is, no critical etching damages were formed.

## <u>1. 緒言</u>

In(Ga)N/GaN量子ドットは、大きなバンドオフセットによる強いキャリア閉じ込めや幅広い吸収端エネルギー制御を実現できることから、室温動作可能な量子情報処理デバイスや高効率な量子ドット太陽電池への応用が期待されている。これら新規量子デバイスの構築には、隣接したナノ構造間の相互作用による電子状態の精密な制御が要求される他、デバイス集積化の観点からも、狙った位置に必要なナノ構造を高精度・高密度に形成することが重要となる。即ち、サイズ・形状制御したナノ構造を2次元あるいは3次元的に規則配列させる高度な作製技術が不可欠となる。本研究では、In(Ga)N/GaN窒化物量子ドットによる配列構造の形成と光学的手法を中心としたエネルギー構造の評価により、窒化物量子ドットの機能性材料としての特性を明らかにすることを目的としている。今年度は主に、評価対象とする窒化物量子ドット配列構造の形成制御手法について、自己組織化成長によるボトムアップ的手法に加え、バイオテンプレートを用いたナノスケールのパターニング[1]と中性粒子ビームエッチング[2,3]の組み合わせによるトップダウン的手法の両面からのアプローチを検討した。

## <u>2. 実験方法</u>

## 2.1 4H-SiC0001)微傾斜基板上の自己組織化立方晶 InN/GaN 量子ドット成長

下地層との格子歪を利用した自己組織化量子ドットは、高品質結晶が得られる反面、通常ランダムな位置に 形成される。ここでは微傾斜基板を用いた InN 量子ドットの配列制御を試みた。試料の作製は RF プラズマ分 子線エピタキシー法により 4H-SiC(0001) 4° off 微傾斜基板を用いて行った。超高真空中で熱クリーニングした 基板上に 600°C で GaN 低温バッファ層を 2 分間堆積し、その後基板温度 710 ℃で GaN を 60 分間成長させた。 その上に基板温度 450 ℃で InN を 0.8-2.4 nm 堆積し、InN ドットを成長させた。このとき InN の堆積量を変 えることでドット形状や配列性の制御を試みた。成長中の RF 窒素プラズマパワーは 320 W で一定とした。ま た、Ga フラックスおよび In フラックスはそれぞれ 8.0×10<sup>-5</sup> Pa および 2.0×10<sup>-5</sup> Pa とした。成長後の試料は原 子間力顕微鏡(AFM)で表面形状を評価した。

#### 2.2 中性粒子ビームエッチングによる量子ドット配列の形成

アンモニア(NH<sub>3</sub>)、トリエチルガリウム(TEGa)、トリメチルインジウム(TMIn)を用いた有機金属気相 成長法により成長した単一量子井戸構造を、選択エッチングで柱状に加工することで均一な量子ディスク群の 形成を行った。加工手順を図1に示す。2インチc面サファイア基板上に2μmのGaNバッファ層を成長し、 その上に2nmのIno<sub>2</sub>Gao<sub>8</sub>Nと10nmのGaNキャップ層を積層することで量子井戸を作製した。表面を化学 洗浄処理した上でスピンコートによりポリエチレングリコール修飾フェリチンを塗布し、減圧下で酸素アニー ル(110℃)によるタンパク質殻の除去と水素ラジカル処理による表面酸化物の除去を行った。その後、中性イ オンビームを用いた選択エッチングを行うことで、InGaN/GaN量子ドットを内包する柱状構造を形成した。



Fig. 1. Fabrication process of InGaN quantum nanodisk structures

## 3. 結果および考察

RF-MBE 法により 4H-SiC(0001)微傾斜基板上に成長した GaN 表面を AFM で観察したところ、幅約 130 nm のテラスと、高さ約 8 nm のマルチステップが交互に形成されていることが分かった。AFM 像から評価したテラス領域の平均二乗粗さ(RMS)は 0.16 nm であり、原子レベルで平坦な表面が得られていることを確認した。この条件で作製した GaN 層の上に InN 堆積量を変えて形成した InN ドットの AFM 像(微分像)を図 2 に示す。InN 堆積量が 1.2 nm を超えるとドット密度が急激に増加しており、臨界膜厚を超えて 3 次元成長モードへ 遷移したと考えられる。また InN 堆積量 1.2 nm 以上では GaN ステップ端に沿って形成された InN ドット列 が観察されており、この部分で InN 核形成が優先的に起きていることが示唆される。従って、ステップの直線 性を制御した上でドットの形成密度を調整することで、InN ドットの配列性をより高めることができると考えられる。InN 堆積量の増加に伴い形成されたドットの高さと直径は単調に増加し、平均高さ 1.7-6.5 nm、平均

直径 13-38 nm の範囲で変化した。ドット密度も InN 堆積量の増加とともに増大し最大 1.8×10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>に達した が、InN 堆積量が 1.4 nm を越えるとドット同士の合体によりドット密度は低下した。

次に、中性粒子ビームを用いた選択エッチングにより作製した InGaN/GaN 柱状構造について、走査電子顕 微鏡(SEM)で観察した結果を図3に示す。SEM 像から直径10 nm 以下、高さ30 nm 以上の柱状構造が高密 度に形成されていることが分かる。これらの柱状構造は厚さ2 nm の量子井戸を基に作製しているため、高さ2 nm の均一な InGaN 量子ドットが高密度に得られたと考えられる。図4の透過電子顕微鏡(TEM)像で示すように、柱状構造内に明確な欠陥や転位は見られず、エッチングに伴うダメージの無い高品質なナノ結晶を得る ことができた。



Fig. 2. AFM images of InN/GaN quantum dots grown on 4H-SiC(0001) vicinal substrate with various InN deposition thicknesses



Fig. 3.. SEM image of InGaN/GaN nanopillars



Fig. 4. TEM image of InGaN/GaN nanopillars

# <u>4. まとめ</u>

In(Ga)N/GaN 窒化物量子ドット配列構造の形成手法として、RF-MBE 法による 4H-SiC(0001)微傾斜基板上 の自己組織化量子ドット成長、およびバイオテンプレートを用いたナノスケールのパターニングと中性粒子ビ ームエッチングの組み合わせによるトップダウン的手法の両面からのアプローチを検討した。

今後の共同利用研究においてこれらの量子ナノ構造についてフォトルミネッセンス法などの光学評価を行う ことで、量子ドットサイズや配列性とエネルギー構造の関係を明らかにするとともに、窒化物量子ドットの機 能性材料としての特性を評価する。

# 引用文献

[1] I. Yamashita, Thin Solid Films, 393, 12, 2001.

- [2] S. Samukawa, et. al., J. Vac. Sci. Technol., 20, 1566, 2002.
- [3] Y. Tamura et. al., Nanotechonogy 24, 285301, 2013.

# 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:静岡大学 坂元尚紀

研究分担者:東北大金研 木口 賢紀 静岡大学 豊田 泰史 新井 貴司 鈴木 久男 脇谷 尚樹

Structure analysis of spontaneously grown SrTiO<sub>3</sub> superlattice thin films Naonori Sakamoto, Takanori Kiguchi<sup>1</sup>, Yasufumi Toyoda<sup>2</sup>, Takashi Arai<sup>3</sup>, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya<sup>3</sup>

Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu-shi, 432-8561

<sup>1</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

<sup>2</sup>Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu-shi, 432-8561

<sup>3</sup> Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu-shi, 432-8561

Keywords: superlattice, thin films, dielectrics, pulsed laser deposition, epitaxial growth

Recently we have found that SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by Dynamic Aurora PLD method deposited on SrTiO<sub>3</sub> single crystal substrates form superlattice structure along with perpendicular direction of the film. The most Interesting point is we don't need to use sophisticated multi steps for the film growth usually done by MBE method using multiple targets. We consider that the self-assembled growth of superlattice is caused by a spinodal decomposition enhanced by epitaxial stresses of SrTiO<sub>3</sub> films growing on the SrTiO<sub>3</sub> substrate. For investigating the growth mechanisms of the self-assembled superlattice films, we are planning to observe SrTiO<sub>3</sub> films with an atomic resolution TEM as well as simultaneous elemental analyses. In order to understand the phenomena, we are also planning to investigate the other oxide systems which has perovskite structure.

#### 1. 緒言(Introduction,)

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) SrTi0<sub>3</sub>単結晶基板上に成長させた SrTi0<sub>3</sub>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 構造が生成するという特徴を有しており、その発生メカニズムについて調査することは学術的に大 変意義深い。また超格子構造を1プロセスで形成する手法は他に例がなく、実用的な面からも自発 的超格子生成の発生メカニズムに関する研究は意義深い。超格子構造の生成メカニズムを調査する ためには、まず超格子そのものについての原子レベルでの深い理解が必要不可欠である。

そこで本研究では、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ならびに EELS による状態分析を行い、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 や電子状態等について詳細な調査を行うことを目的とする。尚、XRD パターンから推察される組成 比は A サイト/B サイト比で数十パーセントのオーダーであり、検出は十分可能であると予想して いる。また近年 Ohta らにより報告された通り、誘電体 SrTiO<sub>3</sub>/半導体 Nb- SrTiO<sub>3</sub>の積層構造から構 成される人工超格子構造は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他、 熱的安定性が高く、資源が豊富に存在する等、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ている。本課題は数多くの報告がなされている超格子構造に関連した研究 分野における新技術に繋がる可能性のある重要かつオリジナルの研究であるだけでなく、エネルギ ー問題の解決に繋がる可能性を秘めた研究でもある。 超格子薄膜の断面構造観察ならびに EDS 分析を行うことにより、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になると期待される。また自発的超格子構造は SrTiO3 構 造の A サイト(Sr)・B サイト(Ti)の各イオン分布と強い相関があることが明らかとなっている が、これまでのところその境界は明瞭ではなく、超格子構造とイオン分布、および格子サイズ (格子歪)の分布との相関は必ずしも明瞭に理解されていない。原子レベルで超格子構造を理 解することにより、これらのパラメータと超格子構造との相関についても理解が進むと期待さ れ、このことは超格子構造の生成メカニズムの理解にもつながると期待される。

また超格子構造を形成した SrTiO<sub>3</sub>薄膜では A サイト/B サイト比が化学両論組成より大きく ずれているが、これらが陽イオンの格子間位置に存在することによるものか、あるいは陽イオ ン空孔が存在しているのか等については現在までのところ確かな証拠が得られていない。この 点については EELS による状態分析を行うことにより評価することが出来ると期待される。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

これまでの研究では、SrTi03系のペロブスカイト型構造を有する化合物において超格子構造の自己形成が起こることが明らかとなっている。本年度はこれ以外のペロブスカイト型結晶について超格子構造の形成が起こるかどうかについて調査を行った。具体的にはLSOO薄膜をSrTi03単結晶上にエピタキシャル成長させ、超格子構造の形成が起こるかどうか、起こる場合はその構造をTEMにより観察することを目的として実験を行った。具体的には、LSOO薄膜をSrTi03単結晶上にダイナミックオーロラPLD法で成長させた。成長に際してはエピタキシャル成長となるよう成長条件を制御し、適切な成長速度、原料組成、雰囲気等を制御してLSOO薄膜を成長させた。試料のXRD解析にはATX-G(リガク)を用い、薄膜の膜厚方向の超格子形成および3次元逆格子空間のマッピング測定を行った。断面STEM観察はARM200(日本電子)を用いて行い、観察のための試料加工は機械研磨およびイオンミリングにより行った。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

得られた薄膜の面外 XRD パターンには超格子構造の形成を示唆するサテライトピークが観察された。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。以上の結果から、この超格子構造はA サイトイオンである La, Sr と B サイトイオン である Co 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推察される。

#### 4. <u>まとめ (Conclusion)</u>

これまで確認されていた SrTiO3 系ペロブスカイト型構造超格子構造の自己形成に対し、 SrTiO3 以外のペロブスカイト型構造として LSCO 系ペロブスカイトでも超格子構造の形成が起こ ることが明らかとなった。またこれらについて STEM を用いた断面観察の結果、HAADF, LAADF, ABF いずれの像にも超格子と思われるコントラストが現れており、超格子構造は組成変調のみな らず、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。

## <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

断面 TEM 観察用試料加工に際しまして、東北大学金属材料研究所 赤間章裕様にお力添えを賜りました。 この場をお借りして厚くお礼申し上げます。

# 新しい多孔質リン酸塩の合成

研究代表者:一関高專 大嶋 江利子 研究分担者:一関高專 井上翔 小松田沙也加 東北大金研 杉山和正

Synthesis of microporous metal phosphates Eriko Ohshima, Sho Inoue, Sayaka Komatsuda, Kazumasa Sugiyama<sup>1</sup> National Institute of Technology, Ichinoseki College, Ichinoseki 021-8511 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: hureaulite, transition metal phosphate

#### Abstract

The phosphates:  $(Fe,Co)_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$  and  $(Fe,Ni)_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$  have been synthesized by hydrothermal reaction and characterized by X-ray diffraction. These crystals are isostructural with the hureaulite mineral. Lattice constants of crystals were decreased with Co and Ni contents. The color of the crystals that contains Co are light red, and the crystals that contains Ni are olive green.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

多孔質構造をもつ材料は、ゼオライトやシリカゲルなど知られているものも多い。これらは分 子やイオンの吸着剤として用いられているが、化学合成おいて触媒として活用されているもの もある。細孔の大きさや形状は、合成時に添加する有機分子を変えることで、さまざまに変化す る可能性がある。

本研究は、新たな機能をもつ多孔質リン酸塩をソルボサーマル法で合成し、構造、性質を明ら かにすることを目的に行った。今年度はヒューレライト構造のリン酸塩の合成を試みた。ヒュー レライトは Mn<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>の化学式で表される多孔質構造の天然鉱物で、Mn サイトに は少量の Fe が固溶している。合成した場合、Mn は Fe で 100%置換可能である。本研究は Fe の ヒューレライトを基に遷移金属サイトを Co および Ni で置換することを試みた。

# <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

試料合成は水熱法によって行った。原料にはイミダゾール、FeSO4・7H<sub>2</sub>O、CoSO4・7H<sub>2</sub>O、NiSO4・ 7H<sub>2</sub>O、リン酸を用いた。秤量した原料を純水とともにテフロンビーカー中で混合し、テフロン ビーカーごとステンレス製オートクレーブに入れ、180 ℃で 96 時間反応させた。生成した試料 は純水で洗浄後、風乾し、顕微鏡による形状観察と粉末および単結晶 X 線回折による相の同定 と構造解析を行った。

### 3. 結果および考察(Results and discussion)

Co と Ni いずれの場合でも、Fe を 67%まで Co または Ni で置換した組成でヒューレライト構造の生成が確認できた。Fig.1 に Co で置換した試料の XRD パターンを示した。Co の量の増加



Fig.1 (Fe,Co)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>の XRD パターン

に伴い不純物のピークが大きくなる傾向にあるが、いずれの試料でもヒューレライトの構造が 生成していることがわかる。

遷移金属が Fe のみからなるヒューレライトは淡緑色の柱状または六角形の結晶であるが、Co で置換した場合は赤紫~淡赤色、Ni で置換した場合は黄緑色の結晶が生成した。これらの結晶 の色は Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>の各イオンの色に由来すると考えられる。Fig.2 に Co、Fig.3 に Ni で置換 した際に生成した結晶の光学顕微鏡写真を示した。結晶は長辺が 100~200 μm 程度の板状であ る。





Fig.2 (Fe,Co)5(PO4)2(HPO4)2(H2O)4の結晶

Fig.3 (Fe,Ni)5(PO4)2(HPO4)2(H2O)4の結晶

単結晶 X 線回折で決定した格子定数は Co または Ni の置換量の増加に伴い減少した。これは Co<sup>2+</sup>および Ni<sup>2+</sup>のイオン半径が Fe<sup>2+</sup>よりも小さいためであると考えられる。

以上のことから、主な遷移金属として Co または Ni を含むヒューレライトが合成可能である ことがわかった。しかしながら、今年度の研究では遷移金属サイトを Co または Ni で 100%置換 したヒューレライトを得ることはできなかった。

# <u>4. まとめ (Conclusion)</u>

ヒューレライト Mn<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>の遷移金属 Mn を Fe、Co、Ni で置換した結晶の合成 を試みた。Mn を Fe-Co、Fe-Ni で置換し、それぞれ Co または Ni が約 67%固溶したヒューレラ イト構造の結晶を得ることができた。

# 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:岩手大理工 内藤智之

研究分担者:岩手大理工 石澤 衛、水野 州、藤代博之 東北大金研 且井宏和、後藤 孝

Thermoelectric properties of novel oxides and thermal conductivity measurement at high-temperature Tomoyuki Naito<sup>1</sup>, Mamoru Ishizawa<sup>1</sup>, Shu Mizuno<sup>1</sup>, Hiroyuki Fujishiro<sup>1</sup>,

Hirokazu Katsui<sup>2</sup>, and Takashi Goto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculy of Science and Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Thermoelectric oxides, BiCuSeO, Power factor, Dimensionless figure of merit, Thermal conductivity

We have studied an effect of grain refining on the thermoelectric properties of Sr-doped BiCuSeO prepared by a spark plasma sintering using ball-milled powder. For Bi<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuSeO, the electrical resistivity,  $\rho$ , and Seebeck coefficient, *S*, were hardly affected by the grain refining but the thermal conductivity,  $\kappa$ , was considerably reduced by about 20%, which enhanced the dimensionless figure of merit,  $ZT(=S^2/\kappa\rho)$ , by about 40% from 0.33 for the sample using as-produced powder to 0.46 for that using the ball-milled powder at 770 K.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

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<sup>2</sup>T/Kp:Sはゼーベック係数、Kは熱伝導率、pは電気抵抗率)が実用化 レベル(ZT≥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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>層と[Cu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>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<sub>0.875</sub>Ba<sub>0.125</sub>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]。昨年度の共同利用実験において、我々は BiCuSeO の Bi サイトへ Sr を 10%置換することで ZT =0.41(970K)を得た[2]。Sr 置換によって ZT 値を 3 倍程度向上させることは出来たが、この値は上記文献値 ZT=1.1 の 1/3 程度であった。本年度はボールミル粉砕による結晶粒微細化によって熱伝導率を低減させるこ とで BiCuSeO の熱電変換性能の更なる向上を目指した。

## 2. 実験方法(Experimental procedure)

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。得られた焼結粉を遊星型ボールミルにより粉砕した。条件は回転数 0-400rpm、粉砕時間 6 h とした。その後、粉砕・混合し放電プラズマ焼結 (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 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ρ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κ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。



Fig. 1 : Temperature dependence of the electrical resistivity,  $\rho(T)$ , of five Bi<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuSeO samples fabricated from the non-ball-milled and ball-milled powders.



Fig. 3 : Temperature dependence of the thermal conductivity,  $\kappa(T)$ , of five Bi<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuSeO samples fabricated from the non-ball-milled and ball-milled powders.

## 3. 結果および考察(Results and discussion)



Fig. 2 : Temperature dependence of the Seebeck coefficient, S(T), of five Bi<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuSeO samples fabricated from the non-ball-milled and ball-milled powders.



Fig. 4 : Temperature dependence of the dimensionless figure of merit, ZT, of five Bi<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuSeO samples fabricated from the non-ball-milled and ball-milled powders.

Fig.1 および Fig.2 に Bi<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>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。電気抵抗率とゼーベック係数に差異は認められるがボールミル回転数に対して系統的な変化ではない。従って、両者に対して結晶粒微細化はほとんど寄与していないと言える。ボールミルの有無でキャリア数が不変であればゼーベック係数の結果は説明できるが、電気抵抗率が粒界増加の影響を受けない原因は現時点では不明である。Fig.3 に Bi<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuSeO の熱伝導率の温度依存性を示す。ボールミル回転数 200-400rpm の試料の熱伝導率は 0rpm 試料に対して約 20%程度減少した。後方散乱電子回折(EBSD)から結晶粒径はボールミル回転数 200rpm 以上で減少し、その以上の回転数でほぼ一定の値を示した。従って、期待通り結晶粒界の増加が熱キャリアの散乱を増加させたと言える。Fig.4 に Bi<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuSeO の無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す。いずれの試料も今回の最高測定温度 770K で最大値を示した。ボールミル粉砕による結晶粒微細化効果によって最大 ZT 値は 0 rpm 試料の 0.33 から 200 rpm 試料の 0.46 へと約 40%向上した。これは結晶粒微細化が熱伝導率を低下させたにも関わらず電気抵抗率とゼーベック係数がほとんど変化しなかったことによる。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

酸化物熱電変換材料として有望な BiCuSeO の熱電変換性能に対する結晶粒微細化効果を調べた。Bi サイトを Sr で 10%置換した Bi0.9Sr0.1CuSeO の無次元性能指数 ZT は結晶粒微細化(ボールミル回転数 200 rpm)によって 40%程度向上し、770 K で 0.46 が得られた。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- [1] J. Li et al., Energy Environ. Sci., 5 (2012) 8543.
- [2] 内藤他、平成 26 年度東北大学金属材料研究所研究部報告書、pp.82-83.

# ナトリウムを用いて合成された金属ホウ化物粉末の低温焼結

研究代表者:東北大多元研 森戸春彦 研究分担者:東北大多元研 山根久典

Low-temperature sintering of metal boride powder prepared with sodium Haruhiko Morito<sup>1</sup>, Hisanori Yamane<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metal boride, sodium, low-temperature sintering

Zirconium diboride (ZrB<sub>2</sub>) is applied for hard materials and heat resistant materials due to its high hardness and high heat resistance. In our previous study, the ZrB<sub>2</sub> powder was synthesized by reaction of zirconia (ZrO<sub>2</sub>), boron oxide (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and sodium (Na) at lower temperatures compared to those of the conventional methods. The objective of this study was a low-temperature sintering of the ZrB<sub>2</sub> powder synthesized by the reaction of ZrO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a Na. The bulk sample of ZrB<sub>2</sub> was obtained by sintering the ZrB<sub>2</sub> powder at 1900°C under 50 MPa with a spark plasma sintering equipment. The relative density of the obtained ZrB<sub>2</sub> bulk sample was 85.9%.

### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

二ホウ化ジルコニウム(ZrB<sub>2</sub>)は、熱的安定性に優れ、強度や硬度、耐摩耗性が高いことから、 切削工具材や耐摩耗被覆材として利用されている<sup>1)</sup>。最近、我々のグループでは、ジルコニア (ZrO)と三酸化ニホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を金属ナトリウム(Na)とともに加熱することで ZrB<sub>2</sub>粉末を低温 で合成できることを明らかにした。通常、酸化物を原料に用いた場合、ホウ化物粉末を作製する 際には、2000℃近い高温にて合成が行われるが、本プロセスでは、600℃で金属ホウ化物粉末を 合成することに成功した。さらに、本プロセスの特徴として、合成温度によって金属ホウ化物粉 末の粒径を制御できることが挙げられる。本プロセスを用いて 600℃で合成された ZrB<sub>2</sub>粉末で は、サブミクロンサイズの粉末が得られている。金属ホウ化物は高融点であるため、従来の粉末 焼結では 2000℃以上の高温が必要であるが、微粉末を原料に用いることで焼結温度の低下が期 待できる。本研究では、Na を用いて合成された ZrB<sub>2</sub>微粉末を用いて ZrB<sub>2</sub>の低温焼結を試みた。

## <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

Ar 雰囲気のグローブボックス内で、ZrO2粉末(三津和化学株式会社, 純度 99.9%)と B<sub>2</sub>O3粉末 (和光純薬株式会社, 90%)および Na 金属片(日本曹達株式会社, 99.95%)を ZrO2: B<sub>2</sub>O3: Na = 1:5:15 のモル比で窒化ホウ素製のるつぼの中に入れた後、ステンレス鋼容器中に封入した。 これを大気中で 600°C、24 h 加熱した。冷却後、試料をエタノールおよび水の順で洗浄した。 試料洗浄の際、溶液と試料粉末の分離に遠心分離機を用いた。溶液が中性になるまで、注水・ 試料粉末の分離・溶液の廃棄を繰り返した。

東北大学金属材料研究所後藤研究室所有のスパークプラズマ放電装置(SPS; 富士電波工機

株式会社、SPS-210LX)を用いて、得られた ZrB<sub>2</sub>粉末を焼結した。また、市販の ZrB<sub>2</sub>粉末(和光 純薬株式会社, 99.9%, 1~2 µm) についても同様に SPS を用いて焼結を行った。一軸加圧で 50 MPa の荷重を印加しながら、600℃から4 min で 1890℃まで昇温し、その後 1900℃まで 1 min で昇温 した。1900℃を 3 min 保持し、終了後は炉冷により冷却した。

結晶相の同定はX線回折法により行った。試料密度はアルキメデス法を用いて算出した。

# <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

 $ZrO_2: B_2O_3: Na = 1:5: 15 の出発原料を 600°C で加熱したところ、ZrB<sub>2</sub>とともに Na<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の生$ 成が確認された。Na<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は水溶性の化合物であるため、加熱後の試料を水で洗浄することでZrB<sub>2</sub>単相の試料が得られた。この ZrB<sub>2</sub>粉末では、粒子径が 0.1 μm 以下の微細な粒子が凝集して1~30 μm の二次粒子を形成していた。この ZrB<sub>2</sub>粉末を SPS 装置を用いて 1900°C で焼結したところ、相対密度 85.9%の焼結体が得られた。市販品の ZrB<sub>2</sub>粉末も同様に SPS によって焼結したところ、得られた焼結体の相対密度は 77.9%であった。Na を用いて合成された ZrB<sub>2</sub>粉末を原料に用いることで、市販品の ZrB<sub>2</sub>粉末を用いて作製された焼結体よりも相対密度が高いバルク体が得られた。Guo らの研究では、ZrB<sub>2</sub>粉末の粒子径をボールミル粉砕によって 0.6~2.3 μm に揃え、この粉末試料を SPS 焼結することで、相対密度が 90%を越える ZrB<sub>2</sub>焼結体が得られている<sup>2)</sup>。Na を用いて合成された ZrB<sub>2</sub>粉末は微細ではあったが、粒度分布が不均一であったため、相対密度が 90%を越える緻密なバルク体が得られなかったと考えられる。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Naを用いて合成されたZrB<sub>2</sub>粉末をSPSによって焼結した結果、1900℃で相対密度85.9%の焼結 体が得られた。通常の粉末焼結では焼結助剤として酸化物を添加しているが、本研究では微細な 粉末試料を原料にすることで焼結助剤を用いることなく焼結することができた。本手法によって 得られる粉末試料では、粒径を調整して焼結を行うことで、さらなる焼結温度の低下と焼結密度 の向上が期待できる。

## <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究を遂行するにあたり、東北大学金属材料研究所複合機能材料学研究部門の後藤孝教授、 伊藤暁彦助教、且井宏和助教に多大なるご支援をいただいた。この場をお借りして御礼申し上げ ます。

## <u>引用文献(Reference)</u>

W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski: J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1347.
S. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa, J. Yang: J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 2848.

# 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:東北大学 大学院環境科学研究科 佐藤 義倫

Production of binder-free carbon nanotube solids using spark plasma sintering method Yoshinori Sato

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: carbon nanotubes, binder-free, solids, spark plasma sintering method

Binder-free multi-walled carbon nanotube (MWCNT) solids from carboxylated MWCNTs were prepared using spark plasma sintering method *in vacuo*. The resulting MWCNT solids are lighter than graphite possess bending strengths of  $62 \sim 80$  MPa and bending moduli of  $9 \sim 15$  GPa. The binder-free MWCNT solids have good biocompatibility when tested *in vitro* and *in vivo* experiment on living animals.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube: MWCNT) は直径 10 ~ 30 nm のグラフィンの筒 状を持った繊維状の物質である。コラーゲンのような繊維状の形状を持つことから、細胞増殖のための足場 (スキャホールド) としての生体材料応用が期待されている。これまでに、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てきた<sup>1)</sup>。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 <sup>2)</sup>、そして貪食細胞に取り込まれない限り、COOH-MWCNT の構造は安定であることもわかってきている<sup>3)</sup>。 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、カーボンナノチューブは新しい生体材料として期待できる。本研究では、骨欠損部分に充填するため に、高い多孔質度の「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し、MWCNT 固化体の骨形成能力と生体親和性を調べた。

#### <u>2. 実験方法(Experimental Section)</u>

放電プラズマ焼結法により温度(1000 ℃)・圧力(80MPa)の下で、カルボキシル基を修飾させた MWCNT (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。以下にその作製方法を示す。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大気酸化と酸処理により 高純度 MWCNT を調製した。精製された MWCNT を 6 mol/L の硝酸で還流しを行い、COOH-MWCNT を調製 する。放電プラズマ焼結法は、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 ℃、80 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、構造(走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、ラマン散乱分光)と機械 強度特性を評価した。

#### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

固化された MWCNT 固化体の見かけ密度が 1.34~1.38 g/cm<sup>3</sup> であった。得られた固化体の内部は、細胞が 入り、伸展できるような数十マイクロメートルのポアを持ってはいないが、多孔質度 37 %の非常に軽い材料 であった。3 点曲げ強度は 62~80 MPa、曲げ弾性率は 9~15 GPa であり、多孔質である材料の中では強度の 大きいものが作製されたと言える。TEM 観察からも MWCNTs のチューブ構造を示す格子像が明確に観察さ れ、SPS 処理によってナノチューブが破壊されることはなかった。

スキャホールドとしての機能を調べるために、得られた「ポーラス MWCNT 固化体」に対して、生体内(*in vivo*) および生体外(*in vitro*)で骨形成能と細胞増殖能をそれぞれ評価した。*In vivo*の実験系として、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 成が認められた。*In vitro* では、MWCNT 固化体上での V79 細胞、RAW267.4 細胞の増殖を調べたところ、コ ントロールよりも細胞増殖することがわかった。また MC3T3-E1 細胞の増殖ではコントロールと同等であり、 MWCNT 固化体は生体親和性の高い材料であることがわかった。今回の MWCNT 固化体における生体材料評 価から、細胞が固化体内に伸展できるようなポアサイズを持った、多孔質で軽い MWCNT 固化体が作製され れば、細胞が固化体内で増殖し、生体内で骨との複合体を形成して骨欠損部分への充填剤として働く生体材 料になりうると考えられる。

#### <u>4. まとめ (Conclusion)</u>

「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し、MWCNT 固化体の骨形成 能力と生体親和性を調べた。得られた MWCNT 固化体は、見かけ密度 1.34~1.38 g/cm<sup>3</sup>、3 点曲げ強度 62~80 MPa、曲げ弾性率 9~15 GPa であり、多孔質である材料の中では強度の大きいものが作製されたと言える。 *In vivo、in vitro* において、固化体では生体親和性のある骨形成を示すことから、MWCNT 固化体は、今後の 骨再生研究における優良なスキャホールドとしての性質を持ち、将来的な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。

#### 謝辞(Acknowledgement)

SPS 装置をお貸いただきました金属材料研究所 複合機能材料学研究部門の後藤孝 教授と且井宏和 助教 に深く感謝申し上げます。また、生体材料実験での共同研究者である信州大学先鋭領域融合研究群バイオメ ディカル研究所長の齋藤直人 教授、信州大学大学院医学系研究科の田中学 先生に深く感謝申し上げます。

#### 引用文献(References)

- N. Aoki, A. Yokoyama, Y. Nodasaka, T. Akasaka, M. Uo, Y. Sato, K. Tohji, F. Watari, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2005, 1, 402-405.
- Y. Sato, A. Yokoyama, K. Shibata, Y. Akimoto, S. Ogino, Y. Nodasaka, T. Kohgo, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, M. Ishiguro, R. Hatakeyama, F. Watari, K. Tohji, *Molecular BioSystems*, 2005, *1*, 176-182.
- Y. Sato, A. Yokoyama, Y. Nodasaka, T. Kohgo, K. Motomiya, H. Matsumoto, E. Nakazawa, T. Numata, M. Zhang, M. Yudasaka, H. Hara, R. Araki, O. Tsukamoto, H. Saito, T. Kamino, F. Watari, K. Tohji, *Scientific Reports*, 2013, 3, 2516.

# 水素吸蔵法による新規超伝導物質の創成-Ⅲ

研究代表者:岡山大自然 堀金和正

研究分担者:岡山大学エネルギー環境新素材拠点 秋光純

Material design for high- $T_c$  superconductor with hydrogen doping (III) Kazumasa Horigane, <sup>1</sup>Jun Akimitsu

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530

<sup>1</sup>Research Center of New Functional Materials for Energy Production, Storage, and Transport, Okayama-University, Okayama 700-8530

Keywords: iridate perovskite, hydrogen doping, high-pressure synthesis, powder neutron diffraction

We have synthesized the polycrystalline samples of H-doped  $Sr_2IrO_{4-x}H_x$  with a rage of  $x = 0 \sim 0.6$  using a high-pressure synthesis method. Magnetic transition temperature  $(T_N)$  decreased with increasing hydrogen content x. In order to clarify the crystal structure of  $Sr_2IrO_{4-x}H_x$ , we determined the crystal structure of  $Sr_2IrO_{4-x}D_x$  (x=0, 0.3) by using the neutron powder diffraction technique. It was found that Ir-O(2) bond length and magnetic susceptibility were strongly coupled to each other. As for the hydrogen site, we can be fitted well by using the model that apical oxygen is replaced by hydrogen.

# 1. 緒言

LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>( $T_c$ =26K)の超伝導体発見(2008 年)を端緒として、世界中で鉄系超伝導が精力的に研究されている。鉄系超伝導体は現段階でその $T_c$ はSm(Nd)OFeAs 系で55K まで上昇している。このように鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体に次ぐ高温超伝導体となっており、その超伝導メカニズムの解明に加え、より高い $T_c$ をもつ超伝導体の発見が期待される。

本物質群は元素置換による化学ドープにより超伝導特性が発現するが、元素置換では固溶限界が存在し 必ずしも超伝導特性を最適化することは困難であった。ごく最近細野グループはLaOFeAs に対して水素原 子を結晶に導入することにより固溶領域を拡大し従来の3 倍以上の電子を注入することに成功し、新たな 超伝導相が実現していることを報告した。この報告は水素ドープがキャリアドープとして有効であることを 示唆している。

一方、層状 Ir 酸化物 Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>は強いスピン・軌道相互作用により全角運動量 J<sub>eff</sub>=1/2 の特異な Mott 絶縁体で あることが近年明らかになり注目を集めている。特に、電子ドープにより J<sub>eff</sub>=1/2 による新規な超伝導体が発 現することが Watanabe らの理論計算により提案されていることから本系の超伝導化が期待されている[1]。し かし、Sr サイトへの La および K 置換によるキャリアドーピングの報告がなされているにもかかわらず超伝 導化の報告はなされていない。本研究課題では新たなキャリアドープの元素として水素に着目し、SrH<sub>2</sub> を水 素源として利用した超高圧合成法により Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4×</sub>H<sub>x</sub>の合成を試みた。

#### <u>2. 実験方法</u>

Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4x</sub>H<sub>x</sub>はSrO, IrO<sub>2</sub>, IrおよびSrH<sub>2</sub>を用い、超高圧合成装置により1250℃、15min、4GPaの条件で試料合成

を行った。試料準備はSrOおよびSrH<sub>2</sub>の吸湿性の高さを考慮し、グローブボックスにて実施した。また、本試料を用いてオーストラリアANSTOにおいて粉末中性子実験を実施した。実験を行う際、水素源としてSrD<sub>2</sub>を 折茂研の協力のもと作成し、Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4-x</sub>D<sub>x</sub>の試料を用いて実験を実施した。

#### <u>3. 結果および考察</u>

図 1-(a)、(b)にこれまでの Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>IrO<sub>4</sub>および超高圧合成で作成した Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4-x</sub>H<sub>x</sub>の磁化率の結果を示す。現 状では水素置換量 x=0.6 までの合成に成功しており、水素置換量の増大に伴い磁気店移転が 160K まで減少 することが明らかになった。このことは、水素が結晶内の酸素サイトと置き換わり電子キャリアが導入され たことを示唆している。さらに、超高圧合成で作成した Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>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得られた。我々 は、①超高圧合成による磁気転移の違いの起源および②結晶内での水素置換サイトの同定を行うためにオー ストラリアの中性子施設 ANSTO の粉末中性子回折装置 Wombat をもちいて中性子散乱実験を実施した。



図 1 (a)Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>IrO<sub>4</sub> および(b)超高圧合成で作成した Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4-x</sub>H<sub>x</sub> の直流磁化率温度依存性. Ambient および S.H.P.はそれぞれ通常の固相反応法、超高圧合成法に対応する。

超高圧合成で作成した Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>の中性子回折実験については Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>および Sr<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の2 相解析を用いること により R 因子が 1.56%まで収束している。特に、温度変化を詳細に調べたところ磁気転移点の 200K 以下で c 軸長が増加する傾向がみられた(図 2-(a))。このことは構造と磁気転移が強く相関していることを示唆してい る。そこで過去のパルス中性子を用いて決定した構造パラメーターと今回の超高圧合成により作成した試料 の構造パラメーターとを比較することによりどの構造パラメーターが重要であるかを比較した。過去の Shimura[2]らの報告では Ir と面内酸素 O(1)および面間酸素 O(2)との結合距離はそれぞれ 1.977(6) Å,2.151(2) Åであるのに対し、今回の我々の解析では Ir-O(1)および Ir-O(2)距離が 1.970Å,2.094Åであった。顕著な違い は Ir-O(2)の結合距離であり、超高圧合成をおこなうことにより 2.6%程度圧縮された"Collapse 構造"が実現し ていることが明らかになった。実際、磁化率のふるまいと Ir-O(2)との温度変化をプロットするとかなり良い 一致を示しており構造パラメーターの中でも Ir-O(2)と磁気転移が強い相関を示すことが明らかとなった(図 2-(b))。以上の結果から超高圧合成で作成した試料における物性の違いは、①超高圧合成では c 軸長が圧縮さ れる"Collapse 構造"が実現し Ir-O(2)距離が過去の報告と比較して短くなる②Ir-O(2)と磁気転移とは強い相関 があり、磁気転移後に Ir-O(2)距離が増大することから、短い Ir-O(2)を有する Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>では磁気転移点が異なる 振る舞いを示した。

次に結晶に導入された水素位置を決定するために Sr<sub>2</sub>IrO<sub>3.7</sub>D<sub>0.3</sub>の試料を用いて粉末中性子実験を行った。現

在のところ幾つかのモデルでリートベルト解析を実施しており①重水素を考慮せず Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>で解析した場合② SrO 層間に水素がインタカレーションされた場合③酸素欠損を考えた場合④頂点酸素に水素が置換された場 合の4つの場合で④の頂点サイトに置き換わったモデルが最もR因子が小さいことがわかった。このことか ら水素は頂点の酸素サイトと置き換わって電子ドープを引き起こしているものと考えられるが酸素欠損の場 合とR因子がそれほど大きく変わらないため、今後は放射光実験を行うことにより水素位置の決定を行う。 本研究成果は<u>日本物理学会『超高圧合成法による Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4×</sub>H<sub>x</sub>の結晶構造および磁気特性』</u>にて報告している。



図 2 Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>(S.H.P.)における(a)c 軸長の温度変化. (b)磁化率および Ir-O(2)の温度変化

4. まとめ

層状 Ir 酸化物 Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>への水素化については水素置換量 x=0.6 まで合成に成功しており、水素置換量の増加 に伴い磁気転移点が 240K から 160K まで減少することを確認した。さらに、超高圧で合成した簿物質では磁 気転移点が 200K まで減少するなど超高圧特有の物性変化が観測された。超高圧合成での物性の違いおよび 水素導入位置の特定を行うために中性子散乱実験を実施し、超高圧合成で作成した試料では c 軸長が縮ん だ"Collapse 構造"が実現することが明らかになった。特に Ir-O(2)と磁気物性が強く相関していることから、 超高圧合成での物性の違いはこの構造パラメーターの違いで説明できると考えられる。また、水素導入サイ トについてはいくつかのモデルでリートベルト解析を実施しており現状では頂点酸素サイトに水素が置換さ れていることが有力であるが、酸素欠損モデルと R 因子がそれほど大きく変わらないことから放射光 X 線に よる相補的な実験手法を用いて水素導入サイトを決定していきたい。

5. 謝辞

本研究は東北大学折茂研究室の折茂慎一教授、佐藤豊人助教、NSRRC 矢野慎一郎研究員および青山学院大 学百村太貴氏の協力のもと実施させていただきました。ここに深くお礼申し上げます。

引用文献

[1] H. Watanabe et al., PRL 110,027002 (2013)

[2] T. Shimura et al., PRB 52, 9143 (1995)

# T'構造を有する電子ドープ型銅酸化物における 電子状態と

# 新しい超伝導のメカニズムに関する研究

研究代表者:上智大理工 足立匡 研究分担者:東北大金研 佐藤研太郎 藤田全基 東北大工 高松智寿 川股隆行 加藤雅恒 小池洋 二 KEK 物質構造科学研究所 鳥居周輝 神山崇

Study of the electronic state and the mechanism of the new superconducting state in the electron-doped high- $T_c$  superconductors with the T' structure

T. Adachi<sup>1</sup>, K. Sato<sup>2</sup>, M. Fujita<sup>2</sup>, T. Takamatsu<sup>3</sup>, T. Kawamata<sup>3</sup>, M. Kato<sup>3</sup>, Y. Koike<sup>3</sup>, S. Torii<sup>4</sup>, T. Kamiyama<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Technology, Sophia University, Tokyo 102-8554

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

<sup>3</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

<sup>3</sup> Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba 305-0801

Keywords: high-T<sub>c</sub> superconductivity, electron-doped T'-cuprates, neutron diffraction, muon spin relaxation

In order to clarify the change of the electronic state through the reduction annealing in electron-doped high- $T_c$  T'superconducting cuprates, we have performed neutron powder diffraction measurements using the parent compound of the electron-doped T'-cuprate of La<sub>1.8</sub>Eu<sub>0.2</sub>CuO<sub>4+ $\delta$ </sub> (LECO). In spite of detailed analysis including effects of the absorption of neutrons by Eu, we could not clarify whether or not the amount of oxygen changes through the reduction annealing, which is probably due to low crystallinity of the sample. We have attended the research workshops relating to the electron-doped T'-cuprates held in the Institute for Materials Research, Tohoku University. By stimulated discussion, it has been concluded that the understanding of effects of the reduction annealing on atoms in a sample as well as of the change of carrier concentration through the reduction annealing is quite important for the elucidation of the mechanism of superconductivity in the electron-doped T'-cuprates.

## <u>1. はじめに</u>

高温超伝導の発現機構を理解するためには、物性相図を明らかにすることが重要である。近年、所謂 T構造をもつ電子ドープ型銅酸化物 Nd<sub>2</sub>-xCexCuO<sub>4</sub>の薄膜試料において、As-grown 試料に存在する過剰酸素を還元処理によってうまく除去することで、電子ドーピングを施さない母物質(x = 0)を含む幅広い Ce 組成領域において超伝導が発現すると報告されている<sup>1)</sup>。一方、還元処理の効果については、過剰酸素の除去<sup>2)</sup>以外にも Cu の欠損の補填<sup>3</sup>などが提案されており、詳細は明らかになっていない。

我々は、バルク試料を用いて詳細な物性を明らかにすることを目指して、T構造をもつ電子ドープ型銅酸 化物の母物質である La<sub>1.8</sub>Eu<sub>0.2</sub>CuO<sub>4+8</sub>(LECO)の多結晶と Ce を置換した Pr<sub>1.3</sub>-xLa<sub>0.7</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+8</sub>(PLCCO) のx = 0.10の単結晶を用いて、磁場中での電気抵抗率とミュオンスピン緩和( $\mu$ SR)の測定から過剰酸素量  $\delta$ の変化に伴う電子状態の変化を調べた <sup>4,5)</sup>。その結果、過剰酸素が多い場合はキャリアは強局在状態にあり、 反強磁性長距離秩序が形成されていることがわかった。また、過剰酸素が少ない場合はキャリアは金属的伝 導を示すとともに低温で超伝導が発現し、同時に反強磁性短距離秩序が形成されることを見出した。これら の結果は、強い電子相関を考慮したバンド描像で理解できる。すなわち、T構造特有の平面 4 配位によって 電荷移動ギャップがつぶれて、電子とホールキャリアが生成するために、幅広い Ce 組成領域で超伝導が発 現すると思われる。

そこで、本研究では、T<sup>\*</sup>型銅酸化物における還元による電子状態の変化をさらに詳しく調べるために、 LECOの多結晶を用いて粉末中性子回折を行い、還元処理による酸素量の変化を明らかにすることを目的と した。また、東北大金研の共同利用研究会に参加し、講演と討論を行うことによって、T<sup>\*</sup>型銅酸化物の電子状 態に関するさらなる知見を得ることも目指した。

#### 2. 実験方法

LECO の多結晶は CaH<sub>2</sub>を用いた低温合成法 のによって作製した。As-grown 試料では超伝導を示さないが、 還元処理を行った試料では超伝導転移温度  $T_c = 20$  K の超伝導を示した。粉末中性子回折の測定は、J-PARC 物質・生命科学実験施設の BL08 に設置された SuperHRPD を用いて室温で行った。

共同利用研究会は、2015年7月2-3日に「金研研究会「量子ビーム物性研究の展開」」と題して、2016年2月19-20日に「金研共同利用研究会「銅酸化物高温超伝導体におけるスピン・電荷協奏相関の包括的理解に向けた研究」、東北大中性子散乱物性研究グループワークショップシリーズ第4回「量子ビーム利用技術の発展と物性研究」」と題して、ともに東北大金研国際教育研究棟にて開催され、講演と討論を行った。

#### <u>3. 結果および考察</u>

LECOのAs-grown 試料と還元して超伝導を示す試料に対して中性子回折実験を行い、得られたピークプロファイルに対して Z-Rietveld を用いて構造解析を行った。Euによる中性子の吸収の効果を補正して解析したが、結果として還元による酸素量の変化の有無は判別できなかった。これは、試料の結晶性が悪いために回折ピークがブロードで、わずかな酸素量の変化を検知することができなかったためと考えられる。結晶性が悪い原因は、低温で試料を合成したために結晶性が向上しなかったことであると考えられる。今後は、単結晶を用いて還元による酸素量の変化を詳しく調べ、µSR 実験 <sup>5)</sup>から得られている、還元による反強磁性長距離秩序から短距離秩序への変化との関連を明らかにすることが重要である。

共同利用研究会における講演と討論の結果、T<sup>2</sup>型銅酸化物において還元処理が試料中の元素に及ぼす効果 を解明することが重要であるとの見解に至った。また、As-grown 試料と還元した試料におけるキャリア濃度 を評価することも重要であるとの認識を得た。これらを明らかにすることで、電子ドープ型 T<sup>2</sup>銅酸化物で見 られる幅広い Ce 濃度領域での超伝導の発現メカニズムを理解することができると思われる。

#### <u>4. まとめ</u>

電子ドープ型 T'銅酸化物における還元による電子状態の変化を明らかにするために、T'型 LECO の多結 晶を用いて粉末中性子回折を行った。その結果、試料の結晶性が悪かったために、還元による酸素量の変化 の有無は判別できなかった。今後は、単結晶を用いた構造解析を行うことが重要である。また、東北大金研 共同利用研究会で講演と討論を行った結果、T'型銅酸化物において還元処理が試料中の元素に及ぼす効果を 解明し、またキャリア濃度を評価することが重要であると結論された。今後は、高品質な単結晶を用いて中 性子回折とμSR の測定を行い、T'型銅酸化物で見られる幅広い Ce 濃度領域での超伝導の発現メカニズムを 明らかにしていきたい。

# <u>引用文献</u>

- 1) O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, and M. Naito, Physica C 469, 924 (2009).
- 2) P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng, and R. L. Greene, Phys. Rev. B 49, 15322 (1994).
- 3) H. J. Kang, P. Dai, B. J. Campbell, P. J. Chupas, S. Rosenkranz, P. L. Lee, Q. Huang, S. Li, S. Komiya, and Y. Ando, Nature Mater. 6, 224 (2007).
- T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, M. Kato, T. Nishizaki, T. Sasaki, N. Kobayashi, and Y. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 063713 (2013).
- T. Adachi, A. Takahashi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, T. Konno, T. Takamatsu, M. Kato, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R. Kadono, and Y. Koike, arXiv: 1512.08095.
- 6) T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji, and Y. Koike, Appl. Phys. Express 5, 073101 (2012).

# 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:原研先端基礎 岡安悟 研究分担者:電通大情報理工 小久保伸人

Direct observation of quantized vortices on various superconductors using SQUID microscope Satoru Okayasu, Nobuhito Kokubo<sup>1</sup>

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195 <sup>1</sup>Department of Engineering Science, University of Electro-Communications, Tokyo 182-8585

Keywords: Scanning SQUID Microscope, Superconducting Vortex, Mesoscopic superconductors

Direct observation of vortices confined in mesoscopic antidote cells of a superconducting bilayer was made with a scanning superconducting quantum interference device microscope. We applied magnetic field perpendicularly to the bilayer to induce two vortices in each cell. Due to the repulsive interaction between vortices, the vortex pair is orientated diagonally in the cell and the two orientations are degenerated. This allows us to set logic states of '0' and '1'. For manipulating the logic state, we also made narrow wires near the corner of antidot cells to apply a pulse of small current. As observed, the orientation of the vortex pair rotates clearly, indicating the switch of the logic state by the pulse current. We also made further measurements on a series of two or three antidote cells to test the interaction between the antidot cells.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

SQUID顕微鏡を用いた超伝導体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る。したがって微小超伝導体試料中に現れる形状依存した磁 束量子配列観察はもとより、理論的に予言されていながら未だ観測されていない半整数磁束量 子や反渦磁束量子、巨大磁束量子といった現象の検出に適している。

これまで我々の研究グループでは、様々な幾何学形状を持つ微小超伝導体に閉じこめた磁束量 子状態を観測し、その配列に試料形状及び試料サイズに依存した多彩な変化が現れることを 見いだしてきた[1,2,3]。本年度は、これまでの基礎研究の発展型として、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磁束量子セルの研究[4]に着手し、微小超伝導体 の磁束状態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 した。

# 2. 実験方法 (Experimental procedure)

用いた SQUID 顕微鏡はセイコーインスツルメンツ(株)製 SQM-2000 である。内部は連続ヘリウムフロ

ー型のクライオスタットで、対向する磁気センサーステージと試料ステージをそれぞれ独立に冷却する。 これによりセンサー温度とは独立に試料温度を設定できる。試料ステージの下部には XYZ 方向の移動 軸をもつ移動ステージが取り付けられている。これを用いて試料の位置決めや磁気センサーチップへの アプローチ及び局所磁化測定スキャンを行う。センサーチップはニオブ(Nb)ベースの dc-SQUID(超伝 導量子干渉計)素子と先端にある Nb の検出コイル(外径 10 µm、線幅 2 µm)で構成されたものを用い た。

試作した磁束量子セルの模式図と光学顕微鏡写真をそれぞれ図1(a)と1(b)に示す。試料となる 磁気量子セルは基本的に、それぞれ超伝導転移温度の異なる二種類の超伝導体で形成された二層の 超伝導膜で構成される。試料セルの超伝導体にアンチドット加工を施し、磁束量子を試料の四隅にピ ン止めしやすくしたものを磁束量子セルとした。

# <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

図1(c)は三連結の磁束量子セルに誘起された磁束配列の観測結果である。各セルに磁束量子が 2つ入り、対角線上に並んでいる様子が分かる。通常、各セルには2つの磁束配列状態が縮退す るので、これらを二進法の"0"と"1"と見なす論理素子として用いることが可能となる。すべてのセル で同じ方向に磁束配列が揃うことから隣接するセル間に十分な相互作用が働いていることが分か った。さらに、セル状態の制御のテストとして図1(d)に示すような単一セルの近くに電流パルスを印 加して、磁束状態を調べたところ、セル内の"論理状態"が変化することも分かった。



図1. 磁束量子セルとその磁気イメージ。(a)は磁束量子セルの模式図を示す。一辺  $30 \mu$  mの磁 束量子セルの光学顕微鏡写真と磁気イメージをそれぞれ(b),(c)に示した。(d) は単一セルの光学 顕微鏡写真である。振幅  $10 \mu$  A、幅 0.1 s の電流パルスを矢印の方向に印加したところ、磁束配 列が(e)から(f)となった。

4. まとめ (Conclusion)

平成 27 年度は磁束量子セルを試作し、その磁束状態の可視化と電流制御を試みた。今後、 複数の磁束量子セルを並べた多連結セルでこの動作の評価を行い、セルオートマトンの原理に基 づく論理ゲートの動作評価を行っていく予定である。

# 謝辞(Acknowledgement)

本研究は東北大学金属材料研究所の野島勉氏、佐々木孝彦氏との共同研究である。一部は科学研究補助金(26287075, 26600011)からの援助、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業、の支援を受けて実施した。

# <u>引用文献(Reference)</u>

1) N. Kokubo, S. Okayasu, A. Kanda, and B. Shinozaki, Phys. Rev. B 82 (2010) 014501.

2) N. Kokubo, S. Okayasu, T. Nojima, H. Tamochi, and B. Shinozaki, J. Phys. Soc. Jpn 83 (2014) 083704.

3) N. Kokubo, H. Miyahara, S. Okayasu, and T. Nojima, J. Phys.Soc. Jpn. 84 (2015) 043704.

4) M. V. Milosevic, G. R. Berdiyorov, and F. M. Peeters : Appl. Phys. Lett. 91, 212501, (2007).

# バルクナノメタルの超伝導特性

研究代表者: 九産大工 西嵜照和 研究分担者: 九大院工 九大 I2CNER K 九大 IRC-GSAM K. Edalati 堀田善治 富山大院理工 李 昇原 東北大金研 野島 勉 井口 敏 佐々木孝彦, 九産大工 阿久根忠博 坂本進洋

### Superconducting properties in bulk nanostructured metals

T. Nishizaki, K. Edalati<sup>1,2,3</sup>, Z. Horita<sup>1,2,3</sup>, S. Lee<sup>4</sup>, T. Nojima<sup>5</sup>, S. Iguchi<sup>5</sup>, T. Sasaki<sup>5</sup> T. Akune, and N. Sakamoto

Department of Electrical Engineering and Information Technology, Kyushu Sangyo University, Fukuoka 813-8503 <sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395 <sup>2</sup>WPI, International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University, Fukuoka 819-0395 <sup>3</sup>International Research Center on Giant Straining for Advanced Materials, Kyushu University, Fukuoka 819-0395 <sup>4</sup>Department of Materials Science and Engineering, Toyama University, Toyama 930-8555 <sup>5</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Bulk nanostructured metals, superconductivity, magnetization, resistivity

The magnetization and resistivity measurements have been performed in bulk nanostructured superconductors prepared by high-pressure torsion (HPT). In HPT processed Nb (HPT-Nb), the critical temperature  $T_c$  increases with increasing revolution numbers *N* of HPT. In HPT-V, on the other hand,  $T_c$  decreases with increasing *N*. In order to study the opposite property of  $T_c(N)$  between HPT-Nb and HPT-V, the degree of the disorder is analyzed by means of the resistivity data at low temperatures. The results indicate that  $T_c$  in bulk nanostructured superconductors is determined by the competition between quantum size-effect and disorder effect. In-HPT-Nb, the enhancement of the upper critical field  $H_{c2}$  is discussed in terms of the nucleation of the surface superconductivity  $H_{c3}$  at the grain boundary.

<u>1. はじめに</u>

バルクナノメタルはナノスケールの微細結晶粒を持つ金属材料であり,超伝導体に適用した場合にはナノ 構造超伝導体の一種と見なすことができる.このような微細結晶粒を持つ金属材料は,近年注目されており 超強加工によって初めて作製することができる.多くの金属材料は低温で超伝導を示すことが知られている が,その臨界温度 *T*<sub>c</sub>や磁場中の超伝導物性は,元素の種類だけで決まるのではなく,試料のサイズや幾何学 的形状 (または,組織構造) にも大きく依存する[1,2].

本研究では、ナノ構造超伝導体であるバルクナノメタルの特異な超伝導物性とその機構を解明することを 目的とし、磁化や電気抵抗などの巨視的物性の測定を行った.

# 2. 実験方法

バルクナノメタル試料は超強加工法の1つである高圧ねじり加工 (HPT) 法で作製した.この方法は、上下のアンビル間に高圧 (6GPa) を発生させて回転させることで試料にねじり変形を加える方法である.本研究

では、HPT 法を用いて Nb 試料 (HPT-Nb) を圧力 *P* = 6GPa,回転数 *N* = 0, 1/4, 1/2, 1, 2, 5, 10, 20 で作製した[3, 4]. また、V 試料 (HPT-V) についても *P* = 6 GPa, *N* = 0, 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2, 5, 10, 20 の条件で作製した[5].

磁化 *M*(*T*, *H*) 特性は東北大学金属材料研究所の低温電子物性研究部門と低温物質科学研究室の SQUID 磁 束計 (Quantum Design, MPMS-XL) を用いて測定し,臨界温度 *T*<sub>c</sub>,上部臨界磁場 *H*<sub>c2</sub>,臨界電流密度 *J*<sub>c</sub>の評価 を行った.電気抵抗率測定は直流4端子法を用いて行い,その温度依存性は GM 冷凍機で試料を冷却して測 定した.

### 3. 結果および考察

図1にNbにおける磁化の温度依存性を示す. HPT 加工前の試料 (N=0) における臨界温度  $T_c$ は単結晶試料の値に近い値 ( $T_c \sim 9.26$  K) を示すが, HPT 加工の回転数とともに  $T_c$ は系統的に増加しN=2 で最大値 ( $T_c \sim 9.37$  K) を示す. HPT 加工試料 (HPT-Nb) の微細構造観察から平均粒径  $2r_{av}$ はN=0, 2, 5の試料でそれぞれ  $r_{av} \sim 70 \,\mu$ m,  $\sim 125 \,\text{nm}$ ,  $\sim 120 \,\text{nm}$  である. Nの増加に伴い粒径は減少し,  $N \ge 2$  でほぼ飽和する. このことは  $T_c$  上昇が HPT による結晶粒微細化と関係していることを示唆している.

超伝導のサイズ効果を議論するため、 $r_{av}$ とコヒーレンス長*č*を比較する. HPT-Nb (N=0) の  $H_{c2}$ の実験結 果から*č*(0) = 24 nm と見積もられ、これは単結晶の*č*(0) ~28 nm とほぼ一致する. また、HPT-Nb (N=0)で は、粗大結晶粒 ( $r_{av}$ ~2800*č*(0)) を持つ3次元バルク超伝導体として振舞い、サイズ効果は期待できない. 一 方、HPT-Nb (N=2)では $r_{av}$ ~5*č*(0)であり、 $T_c$ の上昇が量子サイズ効果[1,2]をもとに議論できる. *č*程度の微 小超伝導体では、離散化したエネルギー準位がフェルミ準位近傍に存在することや、超伝導電子が結晶粒内 へ閉じ込められることなどで超伝導転移温度が上昇すると考えられており[1,2]、本研究で得られた  $T_c$ の振る 舞いが量子サイズ効果で定性的に説明できる.

一方、V では N = 1/8, 1/4, 1/2 の場合に HPT 加工前よりも  $T_c$ が上昇するが、上昇の割合は $\Delta T_c / T_c \sim 0.6$ %と 小さく(HPT-Nb では $\Delta T_c / T_c \ge 1.3$ %)、N>1 の場合に加工前の  $T_c$ より低くなる.この結果は、同じ条件で HPT 加工を行った場合でも金属の種類によってその振る舞いが異なることを意味している.

HPT-Nb と HPT-V における  $T_c$ の N 依存性の違いや乱れの効果を調べるために,電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度変化 を室温から臨界温度まで測定した.その結果,HPT-V では HPT-Nb に比べて残留抵抗比が  $RRR = \rho(300 \text{ K})/\rho(0 \text{ K}) = 26 (N = 0) ~ 5.2 (N = 20)$ と小さく(HPT-Nb では RRR = 103 (N = 0) ~ 23 (N = 20)),また残留抵抗率 $\rho_0$ が大き いことが分かった.図2に HPT-Nb と HPT-V における残留抵抗率 $\rho_0$ のN 依存性を示す.加工前のV の $\rho_0$ が加 工後の Nb の $\rho_0$ よりも大きな値を示していることから、V では加工前の原料の段階で伝導電子の散乱体が多 く含まれていることが分かった.また、 $\rho_0$ から伝導電子の平均自由行程 *l* を求めたところ、Nb では主として



図 1: HPT-Nb の *M*(*T*)曲線.



図 2: Nb と V における残留抵抗率の N 依存性.

結晶粒界で電子散乱が起こっているのに対して、Vでは結晶粒内でも電子散乱の影響が大きいことが分かった.これらの結果より、Vでは HPT 加工によって導入された転位や粒界などの乱れによって超伝導が阻害されていると考えられる.

一般的に,超伝導体では格子欠陥などの乱れが導入されると T<sub>c</sub>は低下する傾向がある.しかし,"クリーンな"ナノスケール超伝導体では電子の閉じ込め効果により粒内の状態密度が増加し T<sub>c</sub>が上昇すると考えられている[1,2].実際のバルクナノメタルにおける T<sub>c</sub>はこれらの効果の競合によって支配されていると考えられるため,T<sub>c</sub>が高いナノ構造超伝導体を実現するためには,粒内に乱れが少ないバルクナノメタルを実現することが重要である.以上の結果より,HPT 加工で超伝導体の臨界温度を上昇させるためには,導入された欠陥が粒界を形成して結晶粒を微細化することと,結晶粒内ではできるだけ欠陥が少なくクリーンな超伝導状態が実現していることが重要であることが分かった.

図3は磁化の磁場,温度依存性 M(T, H)から定義した HPT-Nbの混合状態の相図である.上部臨界磁場 H<sub>c2</sub>(T) を実線,表面臨界磁場 H<sub>c3</sub>を破線でそれぞれ表す. H<sub>c2</sub>(T)は結晶粒の微細化が進む N=0~2(N=2 で結晶粒半

径  $r \sim 125 \text{ nm} \sim 5\xi(0)$ )の間で大きく増加するが、N > 2で はその変化は緩やかになり N = 0の場合の $H_{c3}(T)$ に到達 する.一方、 $H_{c3}$ は $N = 0 \sim 1$ の場合に観測されたが、Nには依存しなかった。N = 0の場合は表面臨界磁場の関 係式 ( $H_{c3} = 1.69H_{c2}$ )が成り立っているものの、 $N = 1/4 \sim$ 2ではこの関係が成り立たないことが分かった。更に、 電気抵抗率から見積もった平均自由行程はN = 20にお いてもコヒーレンス長より長く、 $H_{c2}$ の増大は汚れた超 伝導体の振る舞いでは説明することはできない。これら の結果から、 $H_{c3}$ 以下における超伝導特性の増大と $H_{c2}$ が $H_{c3}$ に向かって増加する振る舞いは、 $H_{c3}$ における超伝 導の核形成が試料表面だけでなく、結晶粒表面(粒界) においても起ると考えることで説明できる。



図3: HPT-Nbの上部臨界磁場と表面臨界磁場.

#### 4. まとめ

HPT 加工で Nb と V のバルクナノメタルを作製し,磁化と電気抵抗の測定を行った.HPT-Nb では,加工に よって結晶粒がコヒーレンス長の数倍程度まで微細化され *T*c が上昇したのに対し, HPT-V では微細化の効果 と競合する乱れの効果が強く *T*c が減少した.これらの結果から,バルクナノメタル超伝導体における *T*c の振 舞いを決定する要因を議論した.また, HPT-Nb では加工とともに *H*c2 が *H*c3 まで増加することから,結晶粒 界における超伝導核の形成を示唆する結果が得られた.

## <u>引用文献</u>

- [1] M. D. Croitoru, A. A. Shanenko, and F. M. Peeters, Phys. Rev. B 76 (2007) 024511.
- [2] H. Suematsu, M. Kato, and T. Ishida, J. Phys: Conf. Seri. 150 (2009) 052250.
- [3] S. Lee and Z. Horita, Mater. Trans. 53 (2012) 38.
- [4] T. Nishizaki, S. Lee, Z. Horita, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Physica C 493 (2013) 132.
- [5] S. Lee, K. Edalati, and Z. Horita, Mater. Trans. 51 (2010) 1072.

# 銅酸化物高温超伝導体における 3d 電子軌道状態の可視化

研究代表者:東北大多元研 木村宏之

研究分担者:東北大多元研 御手洗誠,坂倉輝俊 東北大金研 堤健之,佐藤研太朗,浅野俊, 藤田全基 KEK-物構研 岸本俊二 J-PARC 鬼柳亮嗣

Visualization

H. Kimura<sup>1</sup>, M. Mitarashi<sup>1</sup>, T. Sakakura<sup>1</sup>, K. Tsutsumi<sup>2</sup>, K. Sato<sup>2</sup>, S. Asano<sup>2</sup>, M. Fujita<sup>2</sup>, S. Kishimoto<sup>3</sup>, and

R. Kiyanagi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku University, <sup>2</sup>IMR, Tohoku University, <sup>3</sup>KEK-CMRC, <sup>4</sup>J-PARC

Keywords: high- $T_c$  cuprates, synchrotron x-ray diffraction, single crystal structure analysis, annealing

effect

High precision crystal structure analysis of the mother compound of the electron doped high- $T_c$  cuprates  $Pr_2CuO_4$  (PCO) has been performed using synchrotron x-ray diffraction. In the as-grown PCO, which shows no superconductivity, two different Pr sites exists in the unit cell, showing that there exists disordered inhomogeneous Pr-O block layers. On the contrary, Ar annealed PCO, where the excess oxygen was removed and the superconductivity appears, the Pr atom occupied original one sites, suggesting that the Pr-O block layer became homogeneous. The change of the distribution of the Pr-O block layer can be reversible by the oxidation and the reduction process by annealing. The results indicate that the homogeneity of the Pr-O block layer (charge carrier server) is important for obtaining the superconductivity in this system.

#### 1. はじめに

 $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$  (PCCO) は, (Pr,Ce)O ブロック層と CuO<sub>2</sub> 二次元面が積層した, 頂点酸素を持たない T'-構造を持つ銅酸化物である(Fig. 1(a) 参照). ブロック層の 3 価の Pr イオンを 4 価の Ce イオンで置換する事により CuO<sub>2</sub> 面に電子キャリアがドープされ, 超伝導体となる. この系は, 電子をドープするだけでは超伝導は出現せず, 還元アニールによって過剰酸素を除去する事で始めて超伝導相が現れる. 何故過剰酸素の除去が電子ドー プ超伝導に必須であるかはまだ明らかにされておらず, 結晶構造, 電子状態, 磁性等, 様々な観点で還元アニール効果と超伝導の関係について研究が行われている. 中性子構造解析により, 還元アニールをしない as-grown 試料では, 過剰酸素が CuO<sub>2</sub> 面の頂点酸素の位置にあり, アニールによってそれが除去されて超伝導が発現するという結果が報告されている. 一方で as-grown 状態では Cu の欠損があるためにクーパー対形成が阻害されているが, 還元アニールにより (Pr,Ce)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の不純物相が相分離して析出される結果, Cu の欠損が補償されて超伝導が発現するとの主張がなされている. しかしながらこれらの解釈の元になっている結晶構造解析の精度が全く不十分であるがために, 未だに推測の域を出ず, 議論が混沌としたままになっている.

#### 2. 実験方法

我々は、多重散乱を回避して試料からの X 線 回折強度を正確に測定することにより、電子ドー プ型高温超伝導体における還元・酸素アニール に対する結晶構造変化を詳細に調べた. 今回は Ce をドープしない母物質 Pr2CuO4 (PCO) につ いて、as-grown、還元アニール、酸素アニール単 結晶試料を用いて、結晶構造解析のデータを放射 光施設Photon Factory の BL-14A で取得し、室温 結晶構造解析をおこなった.

#### 3. 研究成果とまとめ

As-grown, 還元アニール, 酸素アニールいずれ の結晶でも,構造解析の精度の指標となる信頼度 因子 (R 因子)が 1.5% 以下という,極めて高い レベルでの解析に成功した.これまで報告されて いる構造解析結果が R > 5% であったことを考 えると,本研究の手法が如何に強力であるかが分 かる.これまでの報告では,希土類の Pr サイト は結晶学的に 1 種のサイ トしか存在しないと されていたが,我々の結果は, as-grown 試料で は, c 軸方向に僅かに座標位置が異なる 2 サイ トを仮定しなければ構造が正しく解けない事を



Fig. 1(a) Crystal structure of T'-structure.



Fig. 1(b) Site occupancy of two split Pr sites in Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.

示した.更に還元アニールを施すと、2 サイトの存在比に著しく偏りが生じ.従来通りのほぼ 1 サイト構造を持つ事が明らかになった(Fig.1(b)参照).再び酸素アニールを施す事で、2 サイト構造が可逆的に出現する事も分かった.還元アニール試料では、母相の T'構造以外に、Cu を含まない  $Pr_2O_3$ の構造が「可逆的に」析出されている事が知られている。今回の我々の結果は、as-grown 試料において観測された 2 サイトの希土類のうちの片方が、還元アニールによって  $Pr_2O_3$ になることを示唆している.即ち、超伝導を示さない as-grown および酸素アニール試料では異なる 2 種の PrO ブロッ ク層が相分離で共存し、超伝導を示す還元アニール試料では  $Pr_2O_3$  が析出する事により、電子キャリアを供給する PrO 層が単一(均一)になる、という事を示している.

# 多次元磁気構造を持つ分子性磁性体の強磁場物性

研究代表者:大阪府立大学理 細越裕子 研究分担者:大阪府立大学理 天谷直樹 奥田恭平 遠藤耀司 東北大学金研 野尻浩之

Magnetic properties of multidimensional molecular magnets in high magnetic fields Yuko Hosokoshi, Naoki Amaya<sup>1</sup>, Kyohei Okuda<sup>1</sup>, Yoji Endo<sup>1</sup>, Hiroyuki Nojiri<sup>2</sup>

Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

<sup>1</sup>Graduate Student, Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: organic radical, molecular magnet, magnetization, spin ladder, quantum spin system

One of the characteristic features of  $\pi$ -conjugated organic radicals is the isotropic nature of electron spins due to the small spin-orbit coupling. This feature generates exotic phenomena due to the quantum fluctuation and attracts interests to quantum spin systems. Quantum spin systems have been extensively studied for the last few decades both experimentally and theoretically. Most extensive study has been done on the S = 1/2antiferromagnetic chain for its nontrivial ground state. Recently the quantum states of the magnetic lattices with more complicated magnetic interactions attract interests.

Toward multidimensional spin network, we have designed several organic radicals having twisted  $\pi$ -conjugated planes. In 2-(nitronyl nitroxide-2-yl)-4-halogenobiphenyl, large dihedral angle between nitronyl nitroxide units and adjacent benzene ring is realized to about 80 degrees in fluoro and chloro derivatives. Both crystals have isomorphous crystal structure and form an S = 1/2 two-leg spin ladder model. In this study, we performed the magnetization measurements of these compounds at 0.5K and in pulsed high magnetic field. The fluoro derivative shows anomalous behavior just below the full saturation fields, which suggests the existence of the frustrated magnetic interaction between the second nearest neighbors along the diagonal direction. Magnetization measurements were also done for a twisted biradical F<sub>4</sub>BIPNN which forms a honeycomb three-dimensional network. Magnetization curve at 0.5 K shows a monotonous increase and its concave shape is remarkable, which reflects the quantum effect in this three-dimensional antiferromagnet.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

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、π共役ラジカル分子において、ラジカル基平面と、これが連結するπ共役平面とが大きくね じれた骨格をもつモノラジカルおよびビラジカルを開発した。モノラジカルにおいては二本足反強 磁性梯子格子を、ビラジカルにおいては三次元的な蜂の巣様の反強磁性格子を合成することに成功 した。本研究では、これら磁性体の量子磁気状態の解明を目指し、強磁場中の物性測定を行った。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

野尻研究室所有のパルス強磁場磁石と<sup>3</sup>He 冷凍機を組み合わせたシステムで、磁化測定を行った。 測定に用いた試料は、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。対象とする梯 子格子化合物 4-F-2-NN-BIP は、ニトロニルニトロキシドラジカル平面と、フェニル基平面とが 80°、 ビフェニル平面が 60° 捻じれている。これにより、二種類の分子間接近が存在し、S=1/2 二本足梯 子格子が形成される。磁化率の温度依存性から、桁の相互作用が 7.5 K,足の相互作用が 3 K と見積 もられる。ビラジカル物質 F4BIPBNN は、結晶中で分子内に対称心をもち、2 つのラジカルサイト は等価である。対称心と 2 回らせんの対象操作で結ばれる分子間接近がそれぞれ c 軸および b 軸方 向に見られる。分子内磁気相互作用とらせん分子間の相互作用により蜂の巣格子が形成され、これ が互い違いに積層した、S=1/2 が4 排した三次元格子が形成された。分子内相互作用を含む 3 種類 の磁気相互作用は、磁化率の温度依存性から、互いに同程度の大きさを持つことが示唆されるが、 磁気相互作用を決定するために、そして三次元系の量子効果を観測するため、磁化測定を飽和まで 行った。

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

4-F-2-NN-BIP について、0.5 K において磁化測定を行ったところ、3.5 T のスピンギャップが観測 され、これは磁化率測定から得られた相互作用のS = 1/2 梯子格子モデルの計算値とよく一致した。 しかしながら、5 T 以上の挙動は予想と全く異なる結果となった。飽和磁場は予想通り 10 T 近傍で あったが、飽和近傍の挙動が、計算値は下に凸であるのに対し、実験値は上に凸の形状を示した。 この物質の分子軌道計算から、梯子の桁の対角方向に磁気相互作用の存在が示唆されることから、 フラストレーションの影響が示唆された。 $F_4BIPBNN$  について、0.5 K の磁化測定を行ったところ、 ギャップレスな基底状態が観測され、磁化は短調に増加し、16 T 近傍で飽和した。磁化曲線はやや 下に凸の形状をしており、三次元磁性体において初めて量子効果を観測することができた。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

有機モノラジカル 4-F-2-NN-BIP について、磁化測定の結果、次近接相互作用による磁気的な競合を示唆する結果を得た。ビラジカル F<sub>4</sub>BIPBNN の三次元磁気格子について、磁化測定の結果、分子内相互作用を 6.6 K,分子間磁気相互作用を 4.3 K,5.9 K と決定し、また、磁化曲線の下に凸の形状から量子磁性体であることを明らかにした。今後、これらの物質の磁場中比熱測定を行い、磁場中磁気状態の決定および量子効果の考察を行ってゆく予定である。

## <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(B) 15H03695の援助を受けて行われた。

# 引用文献(Reference)

1) Naoki Amaya, Takamasa Yamamoto, Hironori Yamaguchi, Toshio Ono, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Hiroyuki Nojiri, and Yuko Hosokoshi, "Three-dimensional quantum spin system with 4-coordination realized by a new nitronyl nitroxide biradical  $F_4$ BIPBNN", The 9th Japanease-Russian Workshop on Open shell Compounds and Molecular Spin Devices, November 8-11, 2015, Hyogo, Japan. ポスター賞。
# ウラン系磁性超伝導体の単結晶育成

研究代表者:名古屋大学大学院理学研究科 佐藤 憲昭1

研究分担者:名古屋大理 出口 和彦1 井村 敬一郎1 國方 翔太1 山口 剛志1 東北大金研 山村 朝雄2

Single crystal growth of U-based magnetic superconductors

Noriaki K. Sato, Kazuhiko Deguchi, Keiichiro Imura, Shota Kunikata, Takeshi Yamaguchi,

Tomoo Yamamura

<sup>1</sup>Department of Physics, Graduate School of Science, Nagoya University, Nagoya 464-8602

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: magnetic superconductors, uranium compounds

For the study on the correlation between superconductivity and magnetism in magnetic superconductors, it is needed to prepare single crystals of good quality: Otherwise, neither superconductivity nor magnetism will be observed. Here we report single crystal growth of uranium-based intermetallic compounds showing the coexistence of superconductivity and magnetic long–range ordered state, in particular UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> that shows both the spin-triplet superconductivity and spin density wave. For the samples grown here, we observed that the magnitude of the heat capacity anomaly at the transition temperatures strongly depends on the samples. By using an ICP analysis, we found that there seems to be a correlation between the physical properties and the relative composition of the constituent elements, U, Ni, and Al. Further we determined a partial phase diagram of the Néel and superconducting transition temperatures as a function of hydrostatic pressure.

#### <u>1. 緒言</u>

磁気秩序と超伝導の共存・競合は、強相関系物理学の主要な研究テーマの1つとなっている。このような 興味ある性質を示す物質、即ち磁性超伝導体は核燃料元素であり放射性元素であるウランを含んでいるため (本研究課題で扱う物質は UPd<sub>2</sub>A1<sub>3</sub>, UNi<sub>2</sub>A1<sub>3</sub>, UGe<sub>2</sub>, UCoGe などいずれもウラン元素を含む)、それらの単結 晶育成には適切な施設が必要となる。一方、磁性超伝導体で発現する超伝導は、わずかな格子欠陥や不純物 により破壊される。UNi<sub>2</sub>A1<sub>3</sub>(スピン3重項超伝導とスピン密度波との共存系)においては、超伝導のみなら ず反強磁性も試料の質の低下とともに消失する[1]。従って、「磁気秩序と超伝導の相関効果」を研究するた めには、アクチノイドを取り扱える施設における試料作成と、その試料に対する物性計測(超伝導あるいは 磁気秩序の相転移近傍における比熱測定など)による質の判定とを互いにフィードバックさせながら、超伝 導のみならず磁気秩序も消失することのない良質な単結晶を育成することが必用不可欠である。

研究代表者らは基盤研究(S)の支援を得て、ウラン系物質の物性研究の拠点とすべく金研アルファ放射体 実験室を整備してきた。その結果、UCoGeにおいて、強磁性と超伝導がミクロに共存することを示し[2]、下 部臨界磁場が存在しないことを見出すに至った[3]。さらに、超伝導がスピン縦揺らぎによって誘起されてい ることを明らかにした[4]。これらはいずれも質的に新しい現象である。

この拠点化された施設および装置を活用し、良質のウラン系磁性超伝導体の単結晶育成(今年度は特に UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>に集中する)を図ることが本申請の目的である。これにより、ウラン系磁性超伝導体の背後に潜む物 理(磁気秩序と超伝導という2つの長距離秩序状態の相関)が解明されると期待される。

## 2. 実験方法

アルファ放射体実験室に設置されているテトラアーク炉を使用し、引き上げ法による高品質単結晶育成を 行った。育成された単結晶に対し、粉末X線回折実験を行い、所期の結晶構造であることを確認するととも に、Laue 法により、単結晶であることを確認し、結晶方位を決めた。また、電子顕微鏡(SEM)を用い、組 成の空間依存性を測定し、ICP(プラズマ発光分析)を用いて元素分析を行った。次に、放電加工機により結 晶を切断し、(金研に本代表者らが設置した)物性測定装置 PPMS や名大の希釈冷凍機に据え付けられた装置 を用い、比熱・磁化・電気抵抗・磁気抵抗などの基本的物性測定を行った。

#### <u>3. 結果</u>

育成された UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>単結晶の比熱の温度依存性を図1に示す。縦軸には、電子比熱係数に対応する「比熱/ 温度」がプロットされており、横軸には温度が対数プロットされている。4K付近に見える大きな比熱異常 が反強磁性転移に対応し、1K付近の異常が超伝導転移に対応する。(超伝導転移であることは、ゼロ抵抗や 反磁性によって確認されている。)同一のインゴットから得られた試料においても、切り出された場所によっ て、転移の見え方が異なることが分かる。(インゴットの中には、いずれの転移も明確に観測されないものも あった。)これらの試料表面を SEM で観察したが(線分析を含む)、試料の質("局所的"な濃度の揺らぎ)と 比熱異常との間に相関を見出すことはできなかった。一方、ICPを用い(ウラン、ニッケル、アルミニウム)

空間"平均"組成を分析した結果、相対的な組成比と比熱異 常の大きさとの間に相関があることが判明した。この組成を 出発組成として単結晶を育成することにより、より良質と思 われる試料(つまり、比熱異常がシャープな試料)の育成が 可能となるであろう。この"仮説"を実証するための実験が 必用である。なお、単結晶X線回折実験により詳細な結晶構 造パラメータの導出も試みたが、未だ最終結果を得るには至 っていない。

上記の測定に用いられた試料(転移が最もシャープな試料) に対し、高圧下物性(電気抵抗、比熱、交流磁化率)を測定 し、反強磁性および超伝導の転移温度の圧力依存性を調べた。 その結果、いずれの転移温度も加圧とともに単調に減少する ことを見出した。これまでの圧力範囲(およそ 20 kbar)では いずれの長距離秩序も生き残っており、さらに高圧までの実 験が必要である。このための圧力セルの改良が現在進行中で ある。現時点において、磁性と超伝導の相関に関する情報を 得るには至っていない。

# 引用文献

- 1) N. Sato et al., J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 1555.
- 2) Y. Ihara, N. K. Sato et al, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 206403.
- 3) K. Deguchi, N. K. Sato et al, J. Phys. Soc. Jpn. 79, (2010) 083708.
- 4) T. Hattori, N. K. Sato et al, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 066403.



図 1. UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>単結晶の比熱の温度依存性。 同一のインゴットから切り出された試料に ついて測定が為されている。縦軸方向に適 当なオフセットがかけられている。

# 正方歪を有するFeCo薄膜の合成と一軸磁気異方性

研究代表者:秋田大学工学資源学研究科 石尾俊二 研究分担者:秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー Zhang Luran

Fabrication of Tetragonally Distorted FeCo Thin Films and Uniaxial Magnetic Anisotropy Shunji Ishio<sup>1</sup>, Zhang Luran<sup>2</sup> <sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Akita University, Akita 010-8502

<sup>2</sup> Venture Business Laboratory, Akita University, Akita 010-8502

Keywords: FeCo, FeCoAl, magnetic anisotropy, tetragonal distortion

#### Abstract:

The tetragonally distorted  $Fe_{100-x}Co_x$  and  $(Fe_{50}Co_{50})_{0.9}Al_{0.1}$  epitaxial films were prepared, and their uniaxial magnetic anisotropy was investigated. The uniaxial magnetic anisotropy constant  $Ku_1$  of the  $Fe_{50}Co_{50}$  films reaches a maximum value of  $1.7 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> at  $t_{FeCo} = 1.0-2.5$  nm, where the c/a ratio is 1.15-1.35, which agrees qualitatively with the theoretical expectation for FeCo films with c/a = 1.25 and without B2 chemical ordering. An effect of Al addition on Ku<sub>1</sub> was also studied.

#### 1. 緒言 (Introduction)

遷移金属合金の中で最大の飽和磁化を有する合金は FeCo である。第1原理計算によって、FeCo に c/a=1.2 程度の正方晶歪を導入すれば、巨大な磁気異方性が誘導されることが示されている[1, 2]。申請者らは、MgO 基板上に Rh などの fcc バッファ層を形成し、その上に FeCo を製膜することによって bctFeCo 薄膜が合成さ れ、実際に c/a=1.2 付近で 1x10<sup>7</sup>erg/cm<sup>3</sup>を超える一軸磁気異方性が誘導されることを報告した[3,4]。このよう な正方晶 FeCo の合成法が確立されれば、物質中で最大となる飽和磁化と大きな結晶磁気異方性を兼ね備える 物質が実現され、究極的な永久磁石材料あるいは次世代超高密度記録媒体を実現することができる。

本報告では、Rh バッファー上の Fe<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub> 膜( $0 \le x \le 100$ 、最大膜厚: 20nm)の結晶構造と一軸磁気異方性の 関係について検討した結果を報告する[4]。また併せて、FeCo に Al を添加した(Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>)<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub> 膜(最大膜厚: 20nm)の正方歪と一軸磁気異方性の相関を明らかにした。

### 2. 実験方法(Experimental procedure)

Rh をバッファーとして、基板垂直に[001]配向した Fe<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub>と(Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>)<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub> 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。磁気異方性を VSM、SQUID、トルクメータ等により 測定した。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

試料の構造解析は、断面 TEM 並びに X 線回折 (XRD)によって行った。Fig.1(a), (b)に FeCo(3nm)/Rh(20nm)/MgO(001)基板の断面 HAADF-STEM 像並びに制限視野電子線回折の結果を示した。 (a) 図に見るようにバッファ層である Rh と FeCo 層の界面は平滑で、エピタキシャル膜が形成されていることが 判る。 (b) 図では、強い Rh の回折スポットに加え、弱い FeCo からの回折スポットが観察できる。FeCo か らの回折スポットから、FeCo が正方歪を有していることが明らかであり、同図から軸比を計算すると約 1.1 が得られる。また試料の配置及び回折写真から bcc (or bct) FeCo (001)[110] // Rh(001)[100]// MgO(001)[100]の格 子関係が成立していることが判る。またこの格子関係は XRD $\phi$ -スキャンによっても確認できる。XRD から 算出した格子定数 a、c は、断面 TEM から求めた格子定数 a、c とほぼ一致した。これらの a、c を用いて c/a 値を求めた。なお、膜厚が 2nm 以下では格子定数 a を確認することが困難であり、FeCo 膜はエピタキシャル 効果によって Rh バッファーに固着されているとして、 $a = a_{Rh} / \sqrt{2} = 0.270$ で与えられるとして c/a 値を計算 した。FeCo 薄膜の格子定数 a、c 及び c/a 値を Fig.2 に示した。FeCo 膜厚  $t_{FeCo}$ の減少とともに c/a 値は増加し、  $t_{FeCo} = 2.5$  nm では 1.1 となる。膜厚が低下すると 2.0nm で c/a=1.3 となり、更に膜厚が減少すると c/a = 1.41 (fcc) に達する。

Fig.3 に FeCo 膜の一軸磁気異方性定数( $K_{ul}$ )並びに飽和磁化( $M_s$ )を、膜厚の関数として示した。図のように  $K_{ul}$ は、 $t_{FeCo}$ が 1.5~2.5nm の間で最大値を示し、その値は  $1.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  であった。

これらの実験結果を第1原理計算の結果と比較するために、 $K_{u1}$ とc/aの関係をFig.4に示した。ここには、FeCoに加えて、FeCo-2.6%C及びFeCo-10%Alの結果も合わせて示している。図のように、 $K_{u1}$ とc/aの関係の概略は第1原理計算の結果とよく一致している。即ち、 $K_{u1}$ はc/aが1.25付近で最大となり、c/a=1.4 (fcc)もしくはc/a=1.0(bcc)に近づくにつれて低下する。また最大値の大きさもほぼ一致している。更に、詳細に観

察すると、c/a=1.0(bcc)付近では予想される結果よりも大きく、10nm以上の膜厚では c/a=1.0 に近接している にも関わらず K<sub>ul</sub>の値が大きい。放射光による異常散乱を考慮した XRD 観察から、膜厚 20nm の試料では B2 規則化が生じていることが確認されており、c/a=1.0 付近でも B2 規則化によって一軸磁気異方性が発現して いる可能性がある。

# 4. まとめ (Conclusion)

正方晶歪を有する Fe<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub> と(Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>)<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub> エピタキシャル薄膜を合成し、その一軸磁気異方性を測定した。正方晶歪 *c/a*=1.2、膜厚 2nm の Fe<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub> と(Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>)<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub> 膜の磁気異方性はそれぞれ 1.7 × 10<sup>7</sup> erg/cm<sup>3</sup>、2.1 × 10<sup>7</sup> erg/cm<sup>3</sup>であった。新規な永久磁石、超高密度磁気記録媒体への応用が期待できる。

# 謝辞 (Acknowledgement)

本研究は、東北大学金属材料研究所研究部共同研究(課題番号:15K0012)として実施された。また文部科 学省のナノテクノロジープラットフォームの支援を受けて東北大学ナノテク融合技術支援センターで実施さ れた。

# 引用文献 (Reference)

- [1] Y. Kota and A. Sakuma: Appl. Phys. Express 5 113002 (2012).
- [2] Y. Kota and A. Sakuma: J. Magn. Soc. Jpn. 37 17 (2013).
- [3] B. Wang, H. Oomiya, A. Arakawa, T. Hasegawa, H. Sasaki and S. Ishio: J. Appl. Phys. 117 17C709 (2015).
- [4] H. Oomiya, B. Wang, S. Yoshida, T. Kataguchi, K. Takahashi, S. Kanatani, L. Zhang, L. Liu, T. Hasegawa, K. Hayasaka, S. Saito, N. Inami, T. Ueno, K. Ono and S. Ishio<sup>:</sup> J. Phys. D 48 475003 (2015).











Fig.3 (a) c/a ratios for Rh/Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> films as functions of the FeCo film thickness.



Fig.4 Magnetic anisotropy constant  $K_{u1}$  of FeCo, FeCoAl and FeCoC films as a function of c/a ratio.

# 蛍光X線ホログラフィー測定で得られた室温強磁性半導体 ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn薄膜3次元イメージングに基づく 磁性原子Mn周辺局所構造解析

研究代表者:長岡技術科学大学 工学研究科 内富 直隆 研究分担者:長岡技術科学大学 工学研究科 林 伸一郎、 淡河 将希

3D Local Structure Analysis around Mn atoms in ZnSnAs2:Mn thin films by X-Ray Fluorescence Holography Naotaka, Uchitomi, Shin'ichiro,Hayashi, Masaki, Ogo, Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188

Keywords: magnetic semiconductor, ferromagnetism, x-ray fluorescence holography, ZnSnAs2

We investigated the local atomic structures of Mn-doped ZnSnAs<sub>2</sub>, (Zn,Mn,Sn)As<sub>2</sub>, thin films grown on InP (001) by x-ray fluorescence holograph (XFH). The reconstructed three dimensional atomic images show clearly a sphalerite structure without any magnetic secondary phases. We found that the tetrahedron containing four cations and one anion is largely distorted by the presence of Mn atom, and XFH revealed directly that another Mn atom is located near the original emitter Mn atom in the zinc-blende structure, suggesting that such structures must be related to the origin of room-temperature ferromagnetism as suggested by the previous work. As well as ZnSnAs<sub>2</sub> without Mn atoms, the As containing layers also play an important role to accommodate Mn atoms in the tetrahedron.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

II-IV-V<sub>2</sub>族半導体 ZnSnAs<sub>2</sub> は Mn を添加することによって室温で強磁性を示し、半導体スピントロニクス への応用 に向けた磁性半導体として注目されている[1]。ZnSnAs<sub>2</sub>は バルク形状ではカルコパイライト構造 をとり、スファレライト構造に 655℃で転移を起こすことが知られている[2]。 分子線エピタキシー法を用い て非平衡状態で結晶成長した ZnSnAs<sub>2</sub>及び Mn 添加 ZnSnAs<sub>2</sub> (ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn)薄膜はスファレライト構造を有 する。しかしながら、その局所構造については詳細な知見が得られていない。 ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn 中の磁性元素 Mn 周辺のアニオン-カチオン原子間の相関関係を探ることで室温強磁性の性質についての知見を得ることがで きると考えられる。そのため本研究では、InP 基板上に成長した ZnSnAs<sub>2</sub> 及び ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn 薄膜[1]の構造 解析を蛍光 X 線ホログラフィー法(XFH)[3]を用いて行い、それらの結果を比較し評価を行った。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

ZnSnAs<sub>2</sub> 及び ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn 薄膜は, MBE法により半絶縁性InP(001)基板上に500nm 成長させた。サンプル は 10 mm×10 mm にカットしインバースXFH により測定を行った。ZnSnAs<sub>2</sub> の XFH 測定は Photon Factory (BL6C)、ZnSnAs<sub>2</sub>:MnのXFH 測定は SPring-8 (BL39XU ビームライン)で行った。X 線源はZnKα、MnKαを 用い,アバランシェフォトダイオードにて検出を行った。

#### 3. 結果および考察 (Results and discussion)

Fig.1(a),(b)にXFH測定によって得られた(001)面 z=0Å (カチオン面)での ZnSnAs<sub>2</sub>、ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn 薄膜の原 子像を示す。両結果共に原子像が比較的明瞭に観測され、中心原子から離れるに従い強度が減少している。 Fig.2(a),(b)の z=1.47Å (アニオン面)ではカチオン面に比べ原子像が不明瞭であり As原子の揺らぎが観測された。 これは3元化合物のアニオン原子が揺らぐというバルザロッチモデルと一致している[4][5]。 Fig.3 に 原子像強度と中心原子からの距離を示す。カチオン面では両結果共に平均的な強度に違いはないが、アニオン面では ZnSnAs<sub>2</sub>:Mnの揺らぎが大きく、中心原子からの距離の増加に伴い原子像強度がほとんど確認できない。

# 4. まとめ (Conclusion)

以上の結果は、カチオンサイトを原子半径の異なる原子 (Zn, Sn, Mn)が占有することに起因する揺らぎを アニオン原子(As)が揺らぐことによって吸収していることを示唆する。現在、実験結果の解析については途 中段階であるが、今後、Mn 周辺の XFH の解析を進め、磁性半導体の起源について新しい知見が得られるも のと期待している。

# <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は、ランダム構造物質学研究部門 課題番号15K0013の研究助成を受けた。

# <u>引用文献(Reference)</u>

1) J. T. Asubar, Y. Jinbo, and N. Uchitomi, J. Crys. Growth 311, 929 (2009).

2) E. Yu Tonkov, High Pressure Phase Transformations Handbook 1 (Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, 1992), pp. 71.

3) K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu ,and T. Matsushita, J. Phys.: Condens. Matter 24, 093201 (2012).

4) A. Balzarotti et.al., Phys. Rev. B 30,2295 (1984)

5) A. Balzatotti et,at., Phys. Rev. B 31,7526 (1985)







Fig.2 (001)面の z=1.47 Å での(a)ZnSnAs2 及び(b)ZnSnAs2:Mn の再生像



Fig.3 ZnSnAs2及び ZnSnAs2:Mn の再生像強度と中心原子からの距離

# 微小強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

Development of spin injection into normal materials using thermal fluctuations of small magnets Tetsunori Koda Akita Industrial Technology Center, Akita 010-1623

Keywords: spin injection, spin pumping, thermal fluctuation, nanoparticle growth

We studied spin injection into normal metal using the spin pumping induced by the thermal fluctuation of small magnets. We prepared samples with an ultra thin Fe layer grown on a MgO under layer with a Pt capping layer by using molecular beam epitaxy. Magnetoresistance curves revealed that the Fe layer showed superparamagnetic behavior, indicating the formation of Fe nanoparticles. Microfabricated samples for the characterization of spin pumping detected by the inverse spin-Hall effect showed clear output voltage changes by sweeping a magnetic field although the origin of the behavior is unclear. A further systematic study is required to reveal the origin of the signals.

# <u>1. 緒言</u>

電子が持つスピン角運動量を利用した機能性素子を創製するスピンエレクトロニクスにおいて、非磁性体中へのスピン角運動量伝搬(スピン注入)技術は重要な開発項目である。その技術の1つとして、強磁性体と非磁性体(金属あるいは半導体)を組み合わせた系では、強磁性体磁化の歳差運動によって非磁性体中の伝導電子へスピン角運動量が移行するスピンポンピングがある。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。一方で、これまでの研究では強磁性共鳴を引き起こす為に強磁性体に対して外部からのマイクロ波印加が一般的な手法であり、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。熱揺らぎによって安定方向からずれた磁化は安定方向を軸とする歳差運動を起こす。本研究ではこの現象 を利用したスピンポンピングによる非磁性体中へのスピン注入を検討する。留意点は非磁性層中のスピン流は非磁性 層中のスピン蓄積分布によって形成されることである。スピン蓄積分布は非磁性層の膜厚や微小磁性体のサイズ・間隔 によって大きく変わり微小磁性体同士の間隔ができるだけ狭い方が望ましい。そこで、薄膜プロセスを利用して、下地膜 上に nm サイズの微粒子磁性体が高密度に成長するボトムアップ手法による試料作製[1]とその特性評価を実施した。

#### 2. 実験方法

図1に作製試料の膜構造を示す。試料は磁性材料研究部門(高梨研究室)の超高真空対応分子線エピタキシー装置 を用いて作製した。MgO(100)単結晶基板上にMgO及びFeバッファー層を成長させた後に、MgO下地膜上に極薄Fe を成長させた構造となっている。各バッファー層は表面平滑性を上げる為に適切な温度で成膜後に熱処理を施してい る。MgO下地膜上のFe初期成長層は表面エネルギーの関係で粒上になることが知られており、この現象を利用してFe 微粒子の作製を試みた。Fe 層上には、逆スピンホール効果のスピン流・電流変換効率の高いPt 薄膜を極薄Fe 層上に 成長させた。図1に示すように、試料作製中にRHEEDにより各層成長後の表面状態を観測し、MgO層上にFeが微粒 子上に成長することを示唆するスポット状の回折パターンを確認している。

所属機関において、薄膜試料からフォトリソグラフィーとAr ミリング装置を組み合わせた微細加工プロセスにより、磁気抵抗評価用素子と逆スピンホール効果評価素子を作製した。素子の評価を所属機関の面内磁場印加プローバを用い

て室温で実施した。

# 3. 結果および考察

図 2 に作製した試料の磁気特性を磁気抵抗効果から評価した結果を示す。印加磁場を大きくしても素子抵抗が飽和 せずに下がり続ける挙動が確認されており、Fe 層の磁気特性が超常磁性になっていることを示唆する。即ち、今回作製 した試料では、MgO 下地上に成長した Fe 層は微粒子上に成長していると考えられる。

図3には今回の素子特性評価を行った微細加工パターンの光顕像及びその模式図を示す。素子構造は長さ1mm幅 50µmの細長いFe微粒子/Pt積層膜バーを直列にCu配線でつなぎ合わせた構造とした。逆スピンホール効果によって スピン流-電流変換が生じると、素子端部に電圧が発生することになる。この素子構造で特性評価を行ったところ、当初 作製した図1の膜構造では、MgO下地層が薄いことに起因して、仮にPt層で逆スピンホール効果により電流が発生し てもMgO下地層をトンネル効果でFeバッファー層にリーク電流が流れてしまう問題があることがわかった。そこで、磁気 抵抗の評価には不適な構造となるが、図1の膜構造において、Feバッファー層を省いた膜構造、及び、MgO下地層を 厚くした膜構造で評価試料を作製した。いずれの試料においても、MgO下地層の表面平滑性は図1の膜構造よりも劣 っていることがRHEEDパターンから示唆されたが、Fe微粒子が成長したことを示唆するスポット状のRHEEDパターン がMgO下地膜上に成長したFe層成膜後に確認された。Feバッファー層を省いた素子において素子端部の電圧を測 定したところ、磁場変化に伴う再現性のある電圧変化を検出された。ただし、系統的な膜構造及び素子構造依存性が未 評価でありこの信号変化が上述のスピンポンピングに起因する信号か結論はでていない。今後、さらに検討を進める必 要がある。

### <u>4. まとめ</u>

微小強磁性体の熱揺らぎに着目し、熱揺らぎに誘起される微小強磁性体の歳差運動をから非磁性体へのスピンポン ピングによるスピン注入を検討した。評価に最適な膜構造の検討を行い、Fe 微粒子を高密度にMgO 下地膜上に成長さ せる手法を確立した。作製した試料において、磁場変化に伴う出力電圧変化を観測している。信号変化の起源につい て、系統的な検討により解明する必要がある。

#### <u>謝辞</u>

超高真空分子線エピタキシー装置の使用に際し、磁性材料研究部門(高梨研究室)に感謝致します。



図1 試料構造の模式図及び各層成膜後の RHEED パターン







図3 特性評価素子の光顕写真及び模式図

# Mn(III) salen 系ダイマー錯体の構造と磁気的性質の解明

研究代表者:東邦大理 加知 千裕 研究分担者:東北大金研 宮坂 等

Structure and magnetic properties of Mn(III) salen-type dimers Chihiro Kachi-Terajima<sup>1</sup>, Hitoshi Miyasaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Funabashi, Chiba 274-8510

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: dimeric Mn(III) complex, magnetic interaction, magneto-structural correlation

## Abstract

Mn(III) salen-type dimers ([Mn<sub>2</sub>(5-Rsaltmen)<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub>](A)<sub>2n</sub> (saltmen<sup>2-</sup> = N,N'-(1,1,2,2-tetramethylethylene)bis (salicylideneiminate); R = H, Cl, Br, MeO, Me; X = H<sub>2</sub>O, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, A<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> for X = H<sub>2</sub>O)) were synthesized and characterized magnetically and structurally to investigate the correlation between intra-dimer ferromagnetic interaction via phenolate bridge and the structures. All dimers are similar phenolate-bridged out-of-plane dimer structure (Mn(III)–(O<sub>ph</sub>)<sub>2</sub>–Mn(III) core). The magnitude of ferromagnetic interaction between Mn(III) ions is associated with this core structure. The axial ligand (X) and the substituent of saltmen ligand (R) can affect the core structure. We investigated the correlation between the magnitude of the ferromagnetic interaction ( $J_{Mn-Mn}$ ) and the Mn(III)–O<sub>ph</sub> distance. The axial ligands affect the magnitude of  $J_{Mn-Mn}$  with the relation of H<sub>2</sub>O  $\approx$  ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > N<sub>3</sub><sup>-</sup>  $\approx$  NCS<sup>-</sup> in the case of R = H, Cl, Me. This correlation was not found in the case of R = Br, MeO. The difference between substituents is now under investigation.

# 1. 緒言(Introduction)

Mn サレン系ダイマー錯体[Mn<sub>2</sub>(salen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (salen<sup>2-</sup> = N,N-(ethylene)bis(salicylideneiminate)は、2つの Mn イオンがフ エノレート架橋 (Mn(III)–(O<sub>ph</sub>)<sub>2</sub>–Mn(III))を介して磁気的相互作用を示すことが知られており、特に[Mn<sub>2</sub>(saltmen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 錯体(saltmen<sup>2-</sup> = N,N'-(1,1,2,2,-tetramethylethylene)bis(salicylideneiminate)では、Mn イオン間に強磁性相互作用が 働くため S = 4の基底状態となり、それ自身が単分子磁石の性質を示し<sup>1</sup>、一軸異方性を持った分子ブロックとして用 いることができる。しかし、[Mn<sub>2</sub>(saltmen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の Mn 間強磁性相互作用の強さと構造の相関は知られていない。そ こで本研究では、この錯体およびその集積体の磁気的性質の制御を目指し、系統的な錯体合成から、その構造と磁 気的性質の相関を解明することを目的とした。

### 2. 実験方法(Experimental procedure)

Mn サレン系ダイマー錯体 $[Mn_2(saltmen)_2]^{2+}$ におけるMn 間の強磁性相互作用は、配位子 saltmen<sup>2-</sup>の置換基と軸配位子の違いで変化することが報告されている<sup>2</sup>。そこで様々な置換基と軸配位子を組み合わせた

[Mn<sub>2</sub>(5-Rsaltmen)<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub>](A)<sub>2n</sub> (n = 0 or 1) (R = H, Cl, Br, MeO, Me; X = H<sub>2</sub>O, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>; A<sup>-</sup> = 非配位性 カウンターアニオン ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, X = H<sub>2</sub>O)を合成し、単結晶として得た。単結晶X線構造解析から構造を明 らかにし、磁化率測定から Mn 間の強磁性相互作用の強さを調べた。直流磁化率の測定は、温度範囲 1.82 ~300 K, 外部磁場 1000 Oe で行った。Mn 間の強磁性相互作用は直流磁化率のデータから、Mn イオンのゼロ磁場分裂の効 果およびダイマー間の磁気的相互作用を考慮に入れたダイマーモデルを用いたフィッティングにより求めた。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

単結晶 X 線構造解析から得られたフェノレート架橋部位である Mn-O\*間距離に対し、直流磁化率の解析から得ら れたダイマー内 Mn イオン間強磁性相互作用 ( $J_{Mn-Mn}$ )をプロットした結果、置換基 R = H, Cl, Me では Mn-O\*間距離 が大きくなるほど  $J_{Mn-Mn}$ が小さくなる傾向が見られた。これは宮坂らによる報告と同様の傾向である<sup>2</sup>。一方、置換基 R = Br, MeO では Mn-O\*間距離が 2.3~2.8 Å の範囲内にあり、 $J_{Mn-Mn}$ の強度との相関は見られなかった(図 1(左))。 置換基 R = Br, MeO のダイマー錯体では、配位構造の歪みが大きいため、置換基の電気陰性度ではなくそのサイズ が、ダイマーの構造および  $J_{Mn-Mn}$  に影響を与えている可能性がある。一方、軸配位子による分類では、 $J_{Mn-Mn}$  は軸配 位子  $H_2O \sim \text{ReO4}^- < \text{NO3}^- < \text{NCS}^-$ の順で小さくなる傾向が明らかになった(図 1(右))。



図1 Mn-O\*間距離とJ<sub>Mn-Mn</sub>との相関:置換基による分類(左)、軸配位子による分類(右)

# 4. まとめ(Conclusion)

Mn サレン系ダイマー錯体[Mn<sub>2</sub>(R-saltmen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>の系統的な合成と磁化率解析から、置換基 R の違いで、ダイマー構造と Mn 間の磁気的相互作用に異なる関係が現れることを見いだした。また磁気的相互作用の程度は、軸配位子の 種類によって異なることが分かった。しかしこの傾向は分光化学系列とは対応せず、軸配位子と Mn イオン間のσ, π結合の影響や、置換基Rが関係するダイマー構造の歪みによる電子的な影響が現段階では明らかになっていない。今後、計算化学的手法による解析と合わせて、ダイマー構造と磁気的相互作用との相関を解明していく予定である。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

1) Miyasaka, H.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Lecren, L.; Bonhomme, C.; Sugiura, K.-i.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (21), 2801-2805., 2) Miyasaka, H.; Clérac, R.; Ishii, T.; Chang, H.-C.; Kitagawa, S.; Yamashita, M. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **2002**, 1528-1534.

# 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:鹿児島大院理工 重田 出 研究分担者:鹿児島大院理工 廣井 政彦 東北大金研 窪田崇秀 高梨弘毅

 $Fabrication \ and \ characterization \ of \ half-metallic \ Heusler \ alloy/superconductor \ junctions$ 

Iduru Shigeta<sup>1</sup>, Masahiko Hiroi<sup>1</sup>, Takahide Kubota<sup>2</sup>, Koki Takanashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890-0065

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Keywords: Heusler alloy, half-metal, superconductor, Andreev reflection

We report magnetization and transport properties of fully-epitaxial multilayer films and those junctions of Co-based Heusler alloy Co<sub>2</sub>FeSi (CFS) and superconductor NbN. The differential conductance  $\sigma(V)$  was measured and analyzed by the modified Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK) theory. The spin polarization *P* of CFS was determined to be 55.0% from the Andreev reflection technique of fully-epitaxial junctions. The *P* value of 55.0% for CFS is similar to that of the point-contact Andreev reflection (PCAR) technique. The anisotropic magnetoresistance (AMR) effect of half-metallic Heusler alloys shows a negative magnetoresistance, due to the band gap of the minority spin band at the Fermi level. In case of CFS it is expected that the Fermi level locates on the gap edge of the minority spin band. The *P* value of CFS is therefore anticipated to be larger if the Fermi level is tuned toward the middle point of the minority spin band gap with partial substitution of constituent elements. The temperature dependence of  $\sigma(V)$  was also analyzed and the behaviors of the energy gap  $\Delta$  and the dip structure coincided with that of the Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) theory. This indicates that the dip structure arises from the Andreev reflection at the junction interface between the fully-epitaxial CFS and NbN films.

# 1. 緒言(Introduction,)

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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>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<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1,x</sub>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、新奇なスピントロニクス・デバイスへ応用するための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。そこで本研究では、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. 実験方法(Experimental procedure)

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。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<sub>2</sub>と Ar の混合ガ ス中における反応性スパッタリングにより成膜し、超伝導転移温度 T<sub>c</sub> = 16.0 K のエピタキシャル薄膜を成膜することに成功した。 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て、cap 層と して Au を成膜した三層膜を作製し、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三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. 結果および考察(Results and discussion)

これまでのトンネル磁気抵抗(TMR)素子<sup>3)</sup>や巨大磁気抵抗(GMR)素子<sup>4)</sup>の報告において、ホイスラー合金CFMSはハー



図1 Co<sub>2</sub>FeSi 薄膜表面の(110) 方向の RHEED 像



図2 Co<sub>2</sub>FeSi/NbN/Au 三層膜の M-H 曲線

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 を用いたフルエピタキシャル 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<sub>2</sub>FeSi(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(110)方 向の 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 L21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 L21構造を保って成長してい ることを示している。

フルエピタキシャル成長させた NbN (100nm)/CFS (5nm)/Au (3m)構造の三層膜の室温における磁化測定の結果を図 2 に示 す。室温では NbN 薄膜は常磁性状態であるため, 図2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, *M-H*曲線から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 ることも明らかになった。

電子ビーム描画装置を用いて、この NbN (100nm)/CFS (5nm)/ Au (3m)構造の三層膜に 60 nm~5  $\mu$ m の直径をもつピラーの微 細加工を施すことによって、アンドレーエフ反射法用素子を作製 した。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。次 いで、ナノサイズに微細加工した 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  $\sigma(V)/\sigma_N$  の温度依存 性と拡張 Bolonder-Tinkham-Klapwijk (BTK)モデル <sup>5</sup> を用いて



図3 規格化微分コンダクタンスの温度依存性



図4 超伝導ギャップ Δとdip の温度依存性

解析を行った結果を図3に示す。交流変調法により得られた $\sigma(V)$ に関しては、2.33 mV にピーク構造があり、NbN の超伝導ギャップ  $\Delta$ に対応する。さらに、バイアス電圧が4.17 mV の位置(~2 $\Delta$ ) 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 3 からわかるように、 この dip 構造を除くと、測定された $\sigma(V)$ 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  $\Delta$ =2.10 meV、ブロードニング因子  $\omega$ =0.15 meV、界面ポテンシャル Z=0.58、スピン分極率 P=55.0%という値が得られた<sup>9</sup>。 図 3 の規格化微分コンダクタンスの温度依存性に関して、拡張 BTK モデルの解析から見積もられた超伝導ギャップ  $\Delta$ および dip 構造の温度依存性を図 4 に示す。ここで、 $\Delta$ と dip の値は共に絶対零度での値でそれぞれ規格化されている。図 4 からわ かるように、 $\Delta$ と dip の振る舞いは、Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論<sup>7</sup> におけるペアポテンシャルの温度依存性と一致し、 dip 構造が CFS と NbN の接合界面で生じるアンドレーエフ反射に起因していることが明らかになった。

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 55.0%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57%<sup>8)</sup> 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,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<sup>9</sup>。これらを考慮すると、 本研究で成膜した CFS 薄膜の熱処理温度が低すぎたことに起因して、L2,規則度がそれほど高くなかったことが原因であると 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、これら我々の実験結果と第一原理バンド計算の結果は矛盾しない。ゆえに、 熱処理温度などの成膜条件を最適化し、CFS 薄膜の L2,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 ることが期待される。

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 55.0%と決定した初めての研究成果である。

#### 4. まとめ(Conclusion)

ホイスラー合金 CFS と超伝導体 NbN を用いたフルエピタキシャル CFS/NbN/Au 三層膜と、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 55.0%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。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) B. S. D. Ch. S. Varaprasad, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, K. Hono, Applied Physics Express 3 (2010) 023002.
- 2) J. W. A. Robinson, J. D. S. Witt, M. G. Blamire, Science 329 (2010) 59.
- Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H. Kubota, Applied Physics Letters 88 (2006) 192508.
- Y. Sakuraba, M. Ueda, Y. Miura, K. Sato, S. Bosu, K. Saito, M. Shirai, T. J. Konno, K. Takanashi, Applied Physics Letters 101 (2012) 252408.
- 5) G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang, C. L. Chien, J. M. Byers, Physical Review B 63 (2001) 104510.
- I. Shigeta, T. Kubota, Y. Sakuraba, C. G. Molenaar, J. N. Beukers, S. Kimura, A. A. Golubov, A. Brinkman, K. Koyama, S. Awaji, K. Takanashi, M. Hiroi (in preparation).
- 7) J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys Rev 108 (1957) 1175.
- L. Makinistian, M. M. Faiz, R. P. Panguluri, B. Balke, S. Wurmehl, C. Felser, E. A. Albanesi, A. G. Petukhov, B. Nadgorny, Physical Review B 87 (2013) 220402.
- Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Hirayama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, S. Li, Y. K. Takahashi, K. Hono, Applied Physics Letters 104 (2014) 172407.

# 強相関遷移金属酸化物の磁気ゼーベック効果

研究代表者: 名大理 寺崎一郎 研究分担者: 名大理 山本貴史、谷田貝亮 東北大金研 井口敏、佐々木孝彦

Magneto-Seebeck effects in strongly correlated transition-metal oxides Ichiro Terasaki, Takafumi Yamamoto, Ryo Yatagai, Satoshi Iguchi and Takahiko Sasaki

Keywords: Magneto-Seebeck effect, transition-metal oxides, electron correlation

We have established measurement procedure of the Seebeck coefficient in magnetic fields at low temperatures. Using this technique we have studied the magneto-Seebeck effects in Sc-substituted CaRuO<sub>3</sub>, in which short-range ferromagnetic order grows below around 30 K. The Seebeck effect is found to decrease with magnetic fields, and the magnitude of the magento-Seebeck coefficient takes a maximum around 30 K. This suggests that the ferromagnetic fluctuation enhances the Seebeck coefficient in this oxide, and also indicate a finite coupling between the conduction carriers and the magnetism.

1. 緒言

ゼーベック係数はフェルミ面近傍の電子の状態密度のわずかなエネルギー依存性の差によって生じる複雑 な量と考えられ、ホール係数に比べて計測も解析もこれまで敬遠されがちであった。しかしコバルト酸化物 の熱電効果の研究により、この物理量が伝導電子のエントロピーを通じて電子とスピン自由度の結合の強さ を反映する量であることが明らかとなった。いまではゼー

ベック係数は磁性伝導体のスピンエントロピーの目安に使われつつある<sup>1)</sup>。本研究では、このような磁性酸化物のゼー ベック係数の磁場依存性を精密に測定し、磁場による変化分 をスピン自由度を関連付けて理解することを試みた。

磁気ゼーベック効果の定量的な理解と解析方法を確立す ることによって、ゼーベック係数を電子物性の基礎評価手段 として幅広い系へ応用が可能である。特にゼーベック係数を 伝導電子のエントロピーに関連付けられる場合には、これが 輸送現象の測定でありながら熱力学量について議論できるこ とが最大のメリットである。また、磁場に対して大きく応答 する物質を見出すことができれば、磁場制御の熱電変換素子 (熱と電気エネルギーを相互変換する素子)を提案できる。

本研究で注目した物質は CaRuO<sub>3</sub>である。この酸化物は キュリーワイスの法則に従う磁化率を示しながら、最低温度 まで磁気秩序を示さない。ワイス温度が 140 K という大きさ であることを考えると、極めて異常である。我々は Ru サイ トを非磁性イオンである Sc で部分置換することによって、強 磁性の短距離相関を持ったクラスターグラスが成長すること を見出した<sup>2,3)</sup>。本共同利用では、CaRu<sub>0.8</sub>Sc<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (CRSO)の 磁気ゼーベック効果の計測手法の確立と精密計測を試みた。



CaRu<sub>0.8</sub>Sc<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>の多結晶試料は固相反応法によって作成された。詳しい作成条件は文献2)を参照されたい。計測は佐々



#### 図 1: YBCO による校正測定

木研究室の16-Tマグネットを用い、試料に直接取り付けたクロメルーコンスタンタン示差熱電対を用いて 計測した。熱電対の磁場効果については、高温超伝導体を用いて校正した(詳細は次節を参照)。

### 3. 結果と考察

図1に高温超伝導体 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub>(YBCO)の多結晶試料の測 定結果を示す。測定温度である 30 Kでは 14 Tの印加磁場に対 しても系はゼロ抵抗状態を維持している。したがって、観測さ れた熱起電力  $V_{sam}(H)$ は、半田や銀ペーストを含む計測線の信 号である<sup>4)</sup>。計測線の信号は 14 Tでゼロ磁場の値の 2.5 倍に達 している。ただし、その絶対値は 1  $\mu$  V/Kのオーダーなので、 磁場による変化分の絶対量は大きくない。また熱電対の磁場効 果は、示差熱電対として微小な温度差  $\Delta T(H)$ をほぼ一様な磁 場の中で計測する限り問題にならない。実際、3 つの異なる温 度差に対応するヒーター電流 L、 $L_2$ 、 $L_3$ に対して見積もった温 度差の磁場変化成分は 15T で 6%程度であり、ヒーター電流に よらない。

試料を YBCO から CRSO に交換して同じ実験を行った。 その測定結果を図2に示す。15T で25%程度の負の磁気ゼー ベック効果が観測されている。30 K は強磁性の短距離相関が 成長する特徴的な温度で、長距離秩序の相転移温度に対応する。 そこで大きな負の信号が得られたということは、ゼロ磁場の ゼーベック効果には、強磁性のゆらぎによる増大成分が重畳し ていることを示している。この系の磁気抵抗が14 T でわずか -5%であることを考えると、磁気ゼーベック効果は異常に大き い。

図3にYBCOの測定結果を基に補正したCRSOの磁気 ゼーベック係数の温度依存性を示す。磁気ゼーベック効果の符 号は負で、30K前後で磁場による変化が最大であることがわ かる。大きさは補正前の25%から補正後は15%に減少したが それでも大きい。30Kという温度はこの試料が強磁性短距離 秩序を示す温度であり、ゼーベック係数が磁気ゆらぎによって 増大していることを意味している。

#### 4. まとめ

強磁性クラスターグラスを示す CRSO の磁気ゼーベック効 果を14 Tまで磁場下で精密に計測することに成功した。計測 線、熱電対の信号は磁場によって変化するが、それらの成分は 高温超伝導体を参照試料として計測することで正確に評価する ことができる。CRSO ではゼーベック効果に強磁性磁気ゆらぎ の成分が重畳していること、そしてそれが外部磁場によって抑 えられることを見出した。磁気抵抗の大きさがこれより顕著に 小さいことを考えると、これは一種のマグノンドラッグといっ てよい。今後はこの手法を用いて、他の遷移金属酸化物の磁気 ゼーベック効果の計測と解析を行う予定である。

#### 謝辞

本成果は科学研究補助費(No 26247060)の補助を受けたものである。

# 引用文献

1) W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, Phys. Rev. B 65, 195106 (2002).

2) T. D. Yamamoto, R. Okazaki, H. Taniguchi, and I. Terasaki. J. Phys. Soc. Jpn. 84, 014708 (2015).

3) T. D. Yamamoto, R. Okazaki, H. Taniguchi, and I. Terasaki. J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 034711 (2015).

4) C. Uhr, J. Appl. Phys. **62**, 4636 (1987).





# 分子内交換相互作用の導入された新規希土類単分子磁石の開発と その構造化

研究代表者:電通大院情報理工 石田尚行

研究分担者:電通大院情報理工 井田由美、金友拓哉、中村健志 東大院総合文化 岡澤 厚 東北大金研 木原 工、野尻浩之

Development of novel 4f-based magnets involving intramolecular exchange interaction and their clusterized materials Takayuki Ishida, Yumi Ida, Takuya Kanetomo, Takeshi Nakamura, Atsushi Okazawa<sup>1</sup>, Takumi Kihara<sup>2</sup>, Hiroyuki Nojiri<sup>2</sup>

The University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo 182-8585

<sup>1</sup>Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo 153-8902

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira, Sendai 980-8577

Keywords: molecular magnet, coordination compounds, exchange interaction, nickel, lanthanoid

Abstract: Two results are reported. (1) A novel nickel(II) trinuclear compound with a trigonal bipyramid molecular structure was prepared, where the basal plane consists of  $Ni_3(\mu_2$ -Cl)<sub>3</sub> atoms. The magnetic study clarified the ground high-spin (S = 3) state with uniaxial magnetic anisotropy. Intermolecular antiferromagnetic exchange coupling was also characterized. The magnetic behavior observed is understood as a quasi-chain made of weakly coupled potential single-molecule magnets. (2) We have established a new microscopic method for the precise evaluation of exchange coupling in single-molecule magnets including heavy lanthanoid (Ln) ions, and have confirmed their usefulness in the studies of various 4f-3d and 4f-2p compounds. The key is to use a high-frequency electron paramagnetic resonance technique to display the resonances of 3d or 2p spins biased by the exchange fields from Ln ions. The exchange parameters were determined in a 1/2 Ln-nitroxide complex, and the following chemical trend was found:  $|J_{Gd-rad}| > |J_{Tb-rad}| > |J_{Dy-rad}|$ .

### <u>1. 緒言</u>

我々はこれまでに希土類 Ln (4f) イオン、遷移金属 M (3d) イオン、および有機ラジカル (2p) をスピン源と する単分子磁石 (SMM) を合成開発してきた。材料開発においては、「運に頼らない」(non-serendipitous) 合 理合成を強く推進し、標的化合物だけを確実に得るという戦略をとっている。また、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。本研究課題推進に おいては、2~3 個という少ないスピン中心を有する磁性体を分子設計し、実際に合成し、内在する交換相互 作用を精密に測定するという研究を進めた。次の2つのテーマについて報告する。

【1】: ニッケルイオンを正三角形型に配置した錯イオンを調査した。磁気測定により、単分子磁石としての 振る舞いが明らかになった。分子間の弱い磁気的カップリングを定量して、分子間力の導入された単分子磁 石結晶固体の磁気的振る舞いを明らかにする。

【2】:酸素原子上にスピン中心を持つニトロキシド (>N-O•) 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。本研究課題では、ヘテロスピン 4f-2p 系において、高周波電子スピン共鳴(HF-EPR)を用いて交換相互作用を定量した。ラジカル部分を共通にして、結晶同型の Gd, Tb, Dy 錯体について調査し、その交換パラメーターの大きさにおいて、どのような 4f イオン依存性が見られるかを調査する。

#### <u>2. 実験方法</u>

【1】: ニッケルイオンを正三角形型に配置した錯化合物は、[Ni<sub>3</sub>(tmen)<sub>3</sub>( $\mu_2$ -Cl)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -OMe)( $\mu_3$ -OH)](BPh<sub>4</sub>)·0.5 MeOH·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (tmen = N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン)と同定され、単結晶構造解析により分子・ 結晶構造は図 1 のように明らかとなっている。磁化、磁化率、電子スピン共鳴法を用いて、磁性を特徴付け るパラメーター類を精密に決定した<sup>1)</sup>。 【2】: TMIO と略記する安定ラジカルの希土類イオンへの配位能力が検討されたのは我々のグループによる 研究が初めてである<sup>2)</sup>。この錯体は図 3 のように、[Ln<sup>III</sup>(hfac)<sub>3</sub>(TMIO)<sub>2</sub>] (Ln = Gd, Tb, Dy) の組成を有する。X 結晶構造解析によれば、空間群は C2/c であり、分子内に 2 回軸対称性が見られた。

4f-3d ヘテロスピン系においては、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。要点は、3d スピンの EPR 吸収磁場が 4f のモーメントからの交換磁場を受 けて、強磁性的カップリングのときには負磁場方向へ、反強磁性的のときには正磁場方向へ磁場のバイアス を受ける点にある。高周波かつ周波数可変の測定によりこのバイアスを精密に求めることができた。

#### 2. 結果および考察

【1】:題材とする物質群の特徴は、Ni<sub>3</sub>O<sub>2</sub>X<sub>3</sub>クラスターを中心に持つ錯陰イオン構造に3回軸対称を与えた点 である。三角形配置されたニッケルイオンのなす平面の周りをベルトのようにハロゲン化物イオンが二座架 橋している。二等辺三角形状の三核錯体を用いた先行研究<sup>3)</sup>と比べると、磁化反転に関わるエネルギー障壁 を高められ、磁性の解析を容易にし、合成手法が簡略化されたこと等が改善されている。

詳細な磁気測定により、基底高スピン状態 S=3 を有すること、すなわち、ニッケル(II)イオン ( $3d^8$ )の有 する S=1 が分子内で強磁性的にカップルしていることが分かった。また、S=3 化学種として磁気異方性定 数 D が負となること、すなわち一軸異方性を有することがわかった。単分子磁石の開発においては、磁化 反転の活性化エネルギーが  $\Delta=IDIS^2$  で表されるため、この結果から、本物質群は単分子磁石の性能を有する ことが期待される。実際に、交流磁化率の測定において、磁化の反転に伴うダイナミクスが観測され、アレ ニウス挙動が認められた。さらに分子間のハロゲン接触により、この接触を介して弱い反強磁性的カップリ ングが生じていることも明らかとなった。特に、低温で一次元的反強磁性的鎖が発達したり、類縁体の一つ は反強磁性磁気転移を示すものも見出された。この分子間の相互作用が、低温領域では相対的に顕在化する ので、単分子磁石としての振る舞いは隠されてしまう。基底状態でスピンの多くを失っているのでゼロ磁場 近傍では自発磁化もヒステリシスも見られなかった。しかし、磁場を印加して現れるメタ磁性的挙動には磁 気ヒステリシスが見出された(図 2)。

以上のことから、本系は、潜在的な単分子磁石を反強磁性的分子間相互作用で連結した特異な材料群であることが分かった。一般的に、単分子磁石の研究では分子間相互作用のない状況が望まれるので、このよう に分子間の相互作用が導入された系を詳細に調べた研究は珍しい。





Fig. 1. (top) Molecular structure. (bottom) Crystal structure based on the X-ray diffraction study.

Fig. 2. Magnetization curve of the  $Ni_3$  compound measured at 0.5 K.

【2】:  $[Gd^{III}(hfac)_3(TMIO)_2]$ について磁化率測定を行ったところ、 $Gd イオンはスピンオンリーで取り扱える ため容易に交換相互作用パラメーター <math>J_{Gd^*Rad}/k_B = -12.5(4)$  K と求めることができた。Gd イオンの替わりに Tb、Dy イオンを有する誘導体では、軌道角運動量の寄与や複雑な結晶場分裂のために、単純な磁化率測定 からだけでは交換相互作用定数を求めることは難しい。

図4に、[Tb(hfac)<sub>3</sub>(TMIO)<sub>2</sub>]の HF-EPR の結果の一部を示す。このシグナルはラジカルスピンの反転に帰属 される。ラジカルが2個入っている分子なのにシグナルが1種であることは、分子構造の対称性に照らし合 わせて矛盾はない。磁場切片を読み取って、交換バイアスは +21.9(3) T であることがわかった。正の磁場 は定性的に直ちに反強磁性的カップリングと断ずることができる。この磁場の大きさから交換パラメータを 定量することができ、 $J_{\text{Tb-rad}}/k_{\text{B}} = -4.47(4)$  K と求められた。同様な実験を [Dy(hfac)<sub>3</sub>(TMIO)<sub>2</sub>] についても行い、 交換磁場 20.0(9) T と定められた。これから定量的に  $J_{\text{Dy-rad}}/k_{\text{B}} = -3.13(11)$  K と導かれた。

結晶同型の本シリーズについては、交換パラメーターの原子番号依存性として、 $|J_{Gd-rad}| > |J_{Tb-rad}| > |J_{Dy-rad}|$ であることがわかった。この関係は 4f-3d で求められた関係<sup>4,5)</sup>と類似する。このような傾向がみられたのは、4f 不対電子の数(順に、7、6、5 個)と関係していると考えられる。



Fig. 3. (top) Molecular structure. (bottom) Crystal structure based on the X-ray diffraction study.



Fig. 4. EPR spectra of [Tb(hfac)<sub>3</sub>(TMIO)<sub>2</sub>] measured at 0.5 K.

# <u>4. まとめ</u>

【1】: Ni<sup>2+</sup>3 錯体においては、酸素イオン等による架橋が Ni<sup>2+</sup>間に強磁性的超交換相互作用を与え、分子の三 回軸方向に磁気異方性を有することがわかった。磁気測定により、単分子磁石としての振る舞いが明らかに なり、同時に分子間で弱く反強磁性的にカップリングしていることも明らかにした。分子間力を導入した単 分子磁石は、新しい材料として評価されるであろう。この成果は、研究分担者井田由美の博士学位申請論文 の一部をなすものであり、2016 年 3 月の BCSJ Award (日本化学会欧文誌論文賞)を受賞した。本研究に対 する外部評価は高い。

【2】: 4f-3d 系では交換相互作用の 4f イオン依存性は我々のグループにより精力的に研究された。しかし、 4f-2p 系では研究例がほとんどない<sup>6)</sup>。今回、 $J_{Gd-rad} > J_{Tb-rad} > J_{Dy-rad}$ という結果が得られ、高周波 EPR は、 4f-2p 系の交換相互作用の精密な計測のためにも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 の原子番号依存性が現れたことは、今後の単分子磁石の設計指針に有用な示唆を 与えるであろう。

#### 引用文献

- 1. Y. Ida, H. Nojiri, and T. Ishida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2016, 89, 226.
- 2. T. Nakamura and T. Ishida, *Polyhedron* **2015**, 87, 302.
- R. Biswas, Y. Ida, M. L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, and A. Ghosh, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 3953.
- 4. T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, and H. Nojiri, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13609.
- 5. T. Shimada, A. Okazawa, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, Inorg. Chem. 2011, 50, 10555.
- M. L. Baker, T. Tanaka, R. Murakami, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, T. Ishida, and H. Nojiri, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 5732.

# 負のスピン分極を有する Fe4N 薄膜の異常ネルンスト効果

研究代表者:独立行政法人 国立高等専門学校機構 福島工業高等専門学校 磯上 慎二

Anomalous Nernst effect in Fe<sub>4</sub>N thin films with negative spin polarization Shinji Isogami

Fukushima National College of Technology, Iwaki 980-7025

Keywords: Fe<sub>4</sub>N thin film, anomalous Nernst effect, negative spin polarization

100-nm-thick Fe<sub>4</sub>N mono-crystal films were fabricated on MgO(001) substrates, and the anomalous Nernst effect of the films was evaluated at room temperature. As a result, two times higher anomalous Nernst voltages were observed at the measurements in which the thermal gradient ( $\nabla T$ ) pointed in the magnetic hard-axis of the Fe<sub>4</sub>N(001) plane, compared with that in the magnetic easy-axis. The possible mechanism was considered the deviation of thermal conductivities depending on the crystal directions of the Fe<sub>4</sub>N films, which was led by the results that no anisotropy in the electric and anomalous-Hall conductance. The clear difference was not observed in pure Fe films, examined as a comparison purpose. In addition, positive polarity of the Nernst coefficient was observed for the Fe<sub>4</sub>N, which was consistent with the *L*1<sub>0</sub>-FePt systems reported previously.

# <u>1. 緒言</u>

Fe<sub>4</sub>N はフェルミレベルにおける状態密度の分極率が  $P_{\text{DOS}} = -0.6$ であるため、いわゆるハーフメタルではないが、伝導率のスピン偏極率が  $P_{\sigma} = -1.0$ であることから、マイノリティスピンが伝導を支配する強磁性材料として知られている<sup>1)</sup>. このように興味深い材料特性をスピントロニクスデバイスに有効活用する研究が盛んに行われ、筆者はこれまでに種々の成果を報告してきた<sup>2-4)</sup>. その中でも Fe<sub>4</sub>N/Pt 二層膜におけるスピンポンピング過程で検出された高いインバーススピンホール起電力<sup>3)</sup>に関しては、界面磁性や界面結晶配向性の観点から解明を試みている.しかし一方で、磁化歳差運動で自己発熱した Fe<sub>4</sub>N 薄膜中で発生する起電力成分の重畳も考慮しなければならない<sup>5)</sup>. そこで本研究では、Fe<sub>4</sub>N 薄膜で得られる異常ネルンスト効果<sup>9</sup>の定量評価を目的として実験を行った.その結果、温度勾配( $\nabla T$ )と結晶軸の方位関係によって異なる値が得られたので報告する.

#### <u>2. 実験方法</u>

試料の膜構成は、MgO(001)単結晶基板/Fe4N 100 nm とした.成膜にはマグネトロンスパッタリング装置と 赤外線加熱機構を用いた.X線構造解析により、Fe4N はγ'単相の擬単結晶膜であることを確認した.測定試 料は長軸方向が Fe4N 結晶の[100]および[110]となるように、3 mm×6 mm の矩形型に切り出した.それら 2 つ の測定試料に関して長軸方向に $\nabla T$ ,膜面垂直方向に外部磁場(*H*)を印加しながら異常ネルンスト起電力(*V*ANE) を測定した.すなわち $\nabla T$ // Fe4N[100]および $\nabla T$ // Fe4N[110]の 2 ケースを測定することで *V*ANE の方位依存性を 評価した.*V*ANE の測定にはナノボルトメータを用いて室温にて行った.最大磁場強度は 5.0 T,掃引速度は 10 mT/s,  $\nabla T$ は 0.35 K/mm, *V*ANE 端子間隔は 1.5 mm とした.

# <u>3. 結果および考察</u>

Fig.1 は $\nabla T$ を Fe<sub>4</sub>N 面内結晶方位[100]および[110]に向けて室温にて測定された  $V_{ANE}$ の H 依存性を示す.こ こで、 $\mu_0 H = 2$ T の飽和磁場は膜面直方向に測定された磁化曲線と一致することを別途確認した.また、Fe<sub>4</sub>N

膜面内[100]および[110]方位はそれぞれ,磁化容易軸および困難軸に対応している.いずれにおいても正の*H* で正の*V*<sub>ANE</sub> が確認された.また*V*<sub>ANE</sub> の絶対値は[100]で0.6 μV, [110]で1.2 μV となり明瞭な面内異方性が 得られた.異常ネルンスト係数はそれぞれ+0.65 μV/(T·K),および+1.3 μV/(T·K)と見積られ,符号はL1<sub>0</sub>-FePt と同一であった<sup>7,8)</sup>.

式(1) はホール電流を電気伝導率( $\sigma$ ) と熱伝導率( $\alpha$ ) を用いて一般的に表した後, y 方向の境界条件を 与えて異常ネルンスト係数(Q) を導出したものである.本研究で得られた結果を, $\sigma$ と $\alpha$ の異方性として考 察すると,まず Fe4N 薄膜の電気伝導率 $\sigma_{xx}$  や $\sigma_{yy}$ は実際に室温で約 110  $\mu$ Ω· cm が観測され,[100]および[110] のいずれにおいても差は確認されなかった<sup>9</sup>.次に異常ホール伝導率( $\sigma_{yx}$ )においても室温で約 370  $\Omega$ <sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> が得られ,異方性は確認されなかった.以上の結果より異常ネルンスト効果の異方性を説明するには,熱伝 導率( $\alpha_{xx}$ および $\alpha_{yx}$ )の結晶方位依存性が寄与しているものと推察される.

$$J = \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{E} + \boldsymbol{\alpha} \cdot (-\nabla T),$$

$$J_{y} = \boldsymbol{\sigma}_{yx} E_{x} + \boldsymbol{\sigma}_{yy} E_{y} + \boldsymbol{\alpha}_{yx} (-\nabla_{x} T) + \boldsymbol{\alpha}_{yy} (-\nabla_{y} T),$$

$$Q = \frac{S_{yx}}{4\pi M} \equiv \frac{\boldsymbol{E}_{y}}{|-\nabla_{x} T|} = \frac{\boldsymbol{\alpha}_{yx}}{\boldsymbol{\sigma}_{yy}} - \frac{\boldsymbol{\alpha}_{xx}}{\boldsymbol{\sigma}_{xx}} \frac{\boldsymbol{\sigma}_{yx}}{\boldsymbol{\sigma}_{yy}}$$
(1)

# <u>4. まとめ</u>

MgO(001)単結晶基板上に作製された擬単結晶 Fe4N 薄膜 100 nm の異常ネルンスト起電力を評価したところ,  $\nabla T$ を面内磁化容易軸[100]に印加した場合に比べて,磁化困難軸[110]に印加した場合において約2倍程度, 起電力が増大した.また異常ネルンスト係数の極性は $L1_0$ -FePt 薄膜と同一であった.これらの実験結果は Fe4N 薄膜の材料特性,  $P_{DOS} = -0.6$ あるいは  $P_{\sigma} = -1.0$ ,を反映したものか現時点で不明であるが,異方性の大小 関係については少なくとも,結晶方位に依存した熱伝導率が寄与しているものと考えられる.



#### Fig. 1

Anomalous Nernst voltage measurements with varying the applied field, where the temperature gradient points to [100] and [110] of the Fe<sub>4</sub>N crystal.

#### 引用文献

S. Kokado, *et al.*, *Phys. Rev. B* 73, 172410 (2006). 2) S. Isogami, *et al.*, *Appl. Phys. Express* 3, 103002 (2010).
 S. Isogami, *et al.*, *Appl. Phys. Express* 6, 063004 (2013). 4) S. Isogami, *et al.*, *IEEJ. Trans.* 9(s1), S73 (2014).
 山野井一人ら, 第 39 回日本磁気学会学術講演会 10aE-6 (2015). 6) W. Nernst, *Ann. Phys.* 267, 760 (1887).
 M. Mizuguchi, *et al.*, *Appl. Phys. Express* 5, 093002 (2012). 8) K. Hasegawa, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 106, 252405 (2015). 9) M. Tsunoda, *et al.*, *Appl. Phys. Express* 3, 083001 (2009).

# 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

研究代表者:兵庫県立大物質理、原子力機構 SPring-8 坂井 徹 研究分担者:東北大金研 野尻浩之

Modeling of Magnetic Correlation in the Frustrated Systems under High Magnetic Field Toru Sakai<sup>1,2</sup> and Hiroyuki Nojiri<sup>3</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Kamigori, Hyogo 678-1297 <sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, SPring-8, Sayo, Hyogo 679-5148 <sup>3</sup>Institute for Material Rsearch, Tohoku University, Sendai 980-8577

The zigzag quantum spin ladder system is theoretically investigated. It is found that the recently discovered new field induce phase is possibly the spin nematic phase. In order to confirm it, a magnetic resonance experiment is proposed.

# <u>1.緒言(Introduction)</u>

磁気的秩序構造にフラストレーションが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。トポロジカル液体相・スピン・ネマティック相・ス ーパーソリッド相・ボーズアインシュタイン凝縮相・カイラル液体相などがあげられる。これら の多くは強磁場中で実現されるため、これを検証するためには、強磁場中でスピン構造を特定す る中性子散乱や磁気共鳴測定を実行することが最適である。そこで本研究では、上述のような新 奇量子スピン液体相を理論的に記述するフラストレーション系の有効模型を提唱し、強磁場中 の中性子等の量子ビームや磁気共鳴による測定と合わせて、定量的な磁気構造のモデルを決定 し、量子スピン液体のメカニズムを解明することを目標とする。本年度はとくに、野尻グループ で実験が進められているスピンフラストレーション系の新奇な磁場中相図のメカニズムを解明 するための理論模型構築に向けて研究を進めてきた。

### <u>2.実験方法(Experimental Procedure)</u>

野尻研究室の強磁場磁化測定により、飽和磁場より数テスラ小さい磁場領域で新しい磁場誘 起相転移が発見されたジグザグラダー系について、その新奇磁場誘起相の物性と発現メカニズ ムを解明することを目的として、研究代表者・坂井が数回金研・野尻グループを訪問し、試料の 詳細を聴取するとともに、理論模型を提唱し、その有効性についてディスカッションを続けてきた。とくにこの系の理論に詳しいハノーバー・ライプニッツ大学の T. Vekua 博士にも加わっていただき、最近注目されているスピン・ネマティック相の可能性について議論した。

# <u>3.結果および考察(Results and discussion)</u>

対象となるジグザグラダー系は、これまでの物性測定から、強磁性交換相互作用と反強磁性交換相互作用がフラストレーションを引き起こす擬一次元模型で記述されることが概ね明らかとなっている。この模型では、飽和磁場付近で新奇なスピンネマティック相が実現することが理論 予測されており、磁化曲線の振る舞いからも、この相が実現している可能性が高いと推定された。 このスピン・ネマティック相であることを直接検証するためには、マグノンの束縛状態が実現し ていることを観測する必要がある。そこでこの目的を達成するため、ジャロシンスキー・守谷相 互作用などを取り入れた現実的な理論模型の数値解析と、強磁場下の電子スピン共鳴を組み合 わせた検証実験を提案した。

# <u>4.まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、ジグザグラダー系の強磁場磁化測定の理論解析から、飽和磁場付近で観測された 新奇磁場誘起相が、スピン・ネマティック相である可能性が高いことを結論するとともに、その 直接的な検証をするための詳細な理論模型と強磁場下電子スピン共鳴実験を提案した。

# 有機半導体における磁気輸送特性の研究

研究代表者:電中研 小野新平

研究分担者:東北大金研 関剛斎、高梨弘毅、電中研 三輪一元

Relation between positive and negative magnetoresistance in light-emitting electrochemical cells Shimpei Ono, Takeshi Seki<sup>1</sup>, Koki Takanashi<sup>1</sup>, Kazumoto Miwa

Central Research Institute of Electric Power Industry, Yokosuka, Kanagawa 240-0196

<sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

keywords: magnetoresistance, organic semiconductor, light-emitting electrochemical cell

Organic magnetoresistance in organic semiconductors has been observed even with nonmagnetic organic semiconductor and nonmagnetic electrodes and extensively investigated in resent decade due to its rich physics as well as potential applications such as magnetic sensors and magnetically controlled optoelectronic devices. Several mechanisms based on randomly oriented hydrogen hyperfine fields have been proposed to explain its physics, however, the fundamental mechanisms governing these phenomena are still not fully understand. We investigate magnetoresistance and megneto-electroluminescence in polymer light-emitting electrochemical cells using light-emitting polymer and ionic liquids and find that the sign of magnetoresistance can be changed between positive and negative close to threshold voltage where light emission start to occur. We conclude that the mechanisms which give positive and negative magnetoresistance come from different origin.

# <u>1. 緒言</u>

最近、有機半導体の磁気輸送特性の研究に関して、注目が集まっている。有機半導体は、そもそもスピン 軌道相互作用が弱い炭素や水素が主成分であるにも関わらず、一部の材料で100G以下の小さい磁場でも大 きな磁気抵抗があることが発見され、そのメカニズムの解明を目指して、実験、理論の両面から研究が盛ん に進められている。有機半導体の磁気抵抗に関しては、材料の種類、印加する電圧、デバイスの構造によっ て正負の符号が決まっており、また印加する電圧によって大きさが変化することが知られているが、未だ系 統的な実験が行われておらず、この磁気抵抗を引き起こす原因が分かっていない。

本研究では、有機発光素子の一つである電気化学発光セルの磁気輸送特性の測定を行った。電気化学発光 セルは、有機発光ポリマーと電解質の混合材料を電極で挟むだけの簡単な発光デバイスである。電極間に電 圧を印加すると、電気化学反応により自己組織 PN 接合が形成され、その界面で電荷の再結合がおき、発光に 至ることが知られている。そこで、電気化学発光セルの自己組織 PN 接合の形成前後における磁気輸送特性の 測定を行い、材料、電子状態の変化が、磁気抵抗に与える影響について明らかにしていく。また、これらの 系統的な実験を行うことで、電気化学発光セル及び有機材料の磁気輸送特性のメカニズムの解明を目指した。 2. 実験方法 従来、報告されている電気化学発光セルを用いた磁気輸送特性の研究では、電解質にポリマー電解質を利

用しており、磁気輸送特性が、有機発光ポリマーによるものか、 ポリマー電解質によるものか区別ができなかった。今回、我々 は電気化学発光セルとして、有機発光ポリマーとして高い発光 強度が期待されるスーパーイエローと、電解質としてイオン液 体[P66614][TFSI]の混合物を利用した。イオン液体を用いるこ とで、ポリマー電解質を使うことなく電気化学発光セルを作製 でき、有機発光ポリマーの磁気輸送特性を調べることができる。 電気化学発光セルは、図1(a)に示す様に、ガラス基板上のITO 電極の上に有機発光ポリマーとイオン液体の混合物をスピン コートによって成膜し、その上に銀電極を乗せることで作製し た。

測定は、定電圧を印加した状態で、±0.1Tの磁場をスイープ させ、その際の抵抗の測定、およびフォトダイオードを利用し た発光強度の変化の測定を行った。また試料は、全て封止を行 い、大気中における水分、空気の影響を受けない様にした。

### 3. 結果および考察

図 1(b)に電気化学発光セルに電圧を印可した際、試料に流れ る電流と、発光強度の関係を示す。この試料に関しては、約 2.3V 程度の電圧を印加すると発光に至ることがわかる。この試料を用 いて、磁気輸送特性を測定した結果を図 2 に示す。磁場を印加し ていくと、20mT 程度の弱い磁場で磁気抵抗を示す。発光をする 前の電圧 2.2V 以下では、正の磁気抵抗を観測するが、発光をは じめる 2.3V 以上の電圧を印加すると、負の磁気抵抗を観測した。 また、経験則に基づきローレンツ関数でフィッテングしたところ、 発光の前後で磁気抵抗の広がりが大きく変化することがわかり、 異なるメカニズムから磁気抵抗の記号が決まっていると予想さ れる。この結果から、電気化学発光セルの場合、負の磁気抵抗は、 電子-正孔の再結合に起因するもの、正の磁気抵抗は、電子、正 孔の移動に伴う局在によるものではないかと考えられる。今後、 詳細に実験を行うことで、有機発光デバイスにおける磁気輸送特 性のメカニズム解明を行っていきたい。



図 1(a)実験に使用した電気化学発光セル の模式図。(b) 電気化学発光セルに電圧 を印加した際の電流(赤)と発光強度(青) の関係。



図2 電気化学発光セルの磁気輸送特性。 磁場を印加すると電圧の上昇に伴って、 正の磁気抵抗が負の磁気抵抗へ変化して いく。

#### 4. まとめ

有機材料の磁気輸送特性のメカニズムを明らかにするために、電気化学発光セルの磁気輸送特性を測定した。電気化学発光セルの発光の前後で磁気抵抗の符号が変化し、発光の前後で異なるメカニズムで磁気抵抗 が発現することを明らかにした。

# 擬一次元量子スピン磁性体 Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(C1O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>における 磁気・誘電異常の研究

研究代表者:上智大理工 後藤貴行 研究分担者:広島大院理 張笑 中野佑紀 西原禎文 井上克也、 上智大理工 桑原英樹, 東北大金研 佐々木孝彦<sup>3</sup>

NMR study on the quasi one-dimensional quantum spin magnet with ladder structure S. Kobori<sup>1</sup>, T.Goto<sup>1</sup>, H. Kuwahara<sup>1</sup>, Z. Xiao<sup>2</sup>, Y. Nakano<sup>2</sup>, S. Nishihara<sup>2</sup>, K. Inoue<sup>2</sup>, T. Sasaki<sup>2</sup> Sophia University, <sup>2</sup>Hiroshima University, <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University Keywords: low-dimensional quantum spin magnet, spin-ladder, NMR, TL-liquid

The two-legged spin ladder  $Cu(CO_3)_{0.5}(CIO_4)$   $(H_2O)_{0.5}(NH_3)_{2.5}$  consists of a rung formed by two Cu(II)'s and of a spacing molecule  $CO_3^{2-}$  forming a ladder, well separated by intervening  $CIO_4$  molecules. The non-centrosymmetric shape of  $CIO_4$  molecules brings a slight bond alternation along the leg, which is confirmed by the temperature dependence of magnetic susceptibility. However, little is known for the ground state; the magnetic susceptibility shows no anomaly down to 2 K. In order to investigate its spin state at low temperatures and under high magnetic field, we utilized the tool of <sup>1</sup>H-NMR, which can probe the Cu spin state through the hyperfine coupling of  $0.3 \mu_B/T$ , and have shown an existence of a long range antiferromagnetic ordered state below 3 K.

# 1. はじめに

低次元磁性体は量子揺らぎの強さを反映し、低温で様々な新奇な基底状態を示す可能性がある。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。理想的な一次元交替鎖の基底状態はギャップが開いた一重項状態であり、磁場誘起マグノンBECの報告例もあるが鎖間相互作用によって有限温度で磁気秩序を示す可能性もあり、また、不純物効果によっても量子効果によってグラス的ではない、反強磁性秩序を示す可能性が理論的に示唆されている。

また、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則となり、そのべき指数がスピンの空間相 関と一致し、特徴的な磁場依存性を示すことが理論的に示されている。また、これまで、TTL 相は常磁性状態からの クロスオーバーであると考えられてきたが、近年、磁場依存した明瞭な相境界を報告する例が多数ある。さらに、

ギャップ系の場合、ギャップが開閉する臨界磁場 付近において、量子臨界揺らぎを観測した例も ある。本系でも飽和磁場点で可能性がある。

この系のもう一つの興味は、梯子を構成する CO<sub>3</sub>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 などによって理論的に提唱さ れている。本研究では磁気転移近傍での誘電率 測定によって電荷異常の可能性も探る。

研究対象である Cu(II)-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>系反強磁性体 Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(ClO<sub>4</sub>) (H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2.5</sub> は、二つの Cu(II)と一つの CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>分子が交互に並んだラダー 構造の量子スピン磁性体である[1]。構造的には、 ラダー間に位置する ClO<sub>4</sub> 分子によって、各ラ ダーは孤立し、ラダーの中心間距離は 9Å であり、



非常に良い、擬一次元系と見なすことが出来る。ラダーレッグ方向にボンド交替が見られ、これまで、磁化率の温度依存性は、一次元交替鎖の振る舞い(J = 7.26 K, J' = 4.42 K, g = 2.20)とよく一致し、低温(2K)まで磁気転移の兆候は報告されていない。本系では、これまで申請者の 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が明らかになっている。

# 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 NMR 及び比熱、磁化測定の実験を行った。NMRスペクトルは磁場方位を変えながらスピンエコー強度をプロットし、縦緩和率は飽和回復法によって、核磁化の変化を熱平衡値の 99%までトレースした。磁場中比熱は PPMS の緩和法により、9Tまで測定した。

# 3. 結果及び議論

図1は磁気秩序状態(1.8K)におけるスペクトルの磁場方位依存性であり、 $H \perp a$ 軸(=0°)から数度おきに測定したものである。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 $H_2O$ とNH<sub>3</sub>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ている。磁場方位に関して、ほぼ $H \perp a$ 軸方向で線幅が極大となることからプロトンサイトの超微細場はa軸平行となっていることがわかる。今後、双極子場の計算を行い秩序モーメントの方向を推定する必要がある。

図2は比熱から求めた転移温度  $T_N$ の磁場依存性で磁場の増加とともに顕著な減少を示す(曲線はアイガイド)。 飽和磁場は秩序モーメントを1 $\mu_B$ と仮定すると磁化曲線から15T 程度と評価され、 $T_N$ はそこへ向かっているように見え る。但しAサイトの NMR 線幅と超微細結合定数(~ 0.3T/ $\mu_B$ )から求めた秩序モーメントの大きさは 0.1  $\mu_B$ 程度となり、 ずっと小さく、何等かの説明が必要である。なお、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=1.15Tでスピンフロップが H//a 軸方向で確認された。もし、秩序モーメントの方向がプロトンの超微細場と平行であ るとすると、NMR の結果とも一致する。

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 スピンフロップの存在から、この秩序は反強磁性的であると考えられる。

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及び、古典的常磁性状態への相境界の有 無を調べる予定である。

# 4. まとめ

Cu(II)-CO<sub>3</sub> 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。

 Xiao Zhang, Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Erina Yoshida, Chisato Kato, Xiao-Ming Ren, Kseniya Yu. Maryunina and Katsuya Inoue, Dalton Transactions, 43, 12974, 2014
 Xiao Zhang, Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Kseniya Yu. Maryunina, Katsuya Inoue, Chemistry Letters Vol. 43 (2014) No. 11 P 1713-1715

# FeCo磁歪合金の組織制御による磁気特性と振動発電効果

弘前大・北日本新エネルギー研 古屋泰文、 弘前大(院)・木村奈津子、イジュラル ハシフ、 (対応教員:東北大学・金研 後藤孝)

Magnetic properties and vibration power generation effects on magnetostrictive FeCo alloys fabricated by texture control

> Y.Furuya<sup>1</sup>, N.Kimura<sup>2</sup> and I.Hhashif<sup>2</sup> <sup>1</sup> NJRISE, Hirosaki University, Aomori 030-0813 <sup>2</sup>.Graduaet Students, Department of Science and Technology, Hirosaki University, 036-8561

Keywords: Magnetostriction, Vibration energy harvesting, Rapid-solidification, Micropower device,

FeCo-rich magnetostrictive alloy and its micro-energy vibration harvester were developed in 2011 by Dr.Y.Furuya.<sup>1)</sup> The "inverse magnetostrictive effect" is used to get electric power using coil surrounded the stress-activated magnetostrictive alloy. In actual, magnetic and magnetostrictive properties is very sensitive to the microstructure of ferromagnetic alloys, therefore, in this paper, we study first on the magnetic, magnetostrictive properties of FeCo-rich alloys which was fabricated by rapid-solidification process and then, the vibration power generation effect is investigated by correlating magnetic parameters and applied stress condition.

## 1. 緒言(Introduction,)

申請者らがこれまで行ってきた研究によると、FeCo 系磁歪合金が強度、発電効果においてほかの材料よ りも振動発電により優れた特性を持つことを確認した。1)環境発電エネルギーハーベスト用として注目され

Temperature (°C)

ているが、これは外力負荷にともない、磁区の再配列(移動・ 回転)が起こり、その一部が漏れ磁束となって、外周のコイル で誘導電流を生じる原理を応用している。(図1参照) その大 小は、磁歪合金の磁気特性やミクロ組織制御により大きく変化 することがわかってききている。<sup>2)</sup>これまでの研究において直 近の問題として、下記3点が挙げられる.

1. Co-Fe 合金材料は加工方法において鍛造加工(バルク材 0.3mm 以上) とスパッタ加工(薄膜材 0.5µm 以下)<sup>3)</sup>があ るが、中間材 (20~100μm) における最適な加工法がない.

2. 適切な熱処理条件は,熱伝導性の違いから素材厚みに依 存する.

3. 中間厚み材における磁歪特性,磁気特性,他諸特性に ついて報告がない。これらのことから、中間材の作製方法と 適切な熱処理条件を見出すこと,および特性解明は,今後の デバイス開発において,市場ニーズにマッチした任意形状の 開発が可能となるために重要であり、急務である.

本研究では、Fe-Co リッチ磁歪合金(図2参照)を熱処理や 加工による配向の影響などから発電メカニズムや基本的材料 特性について考察し、振動発電に有効な磁性・磁歪パラメー タは何かを明らかにして、最適な結晶組織制御条件を導く。 また、それらの条件で処理した材料の特性評価を行うことで 発電量や発電メカニズムを明らかにしていく。

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

中間的な寸法形状(20~60µm厚さ)を有する、磁歪合金 CoxFe100-x (x:70,71,74,75,76,78at%、図2参照)の薄帯を銅単ロール型急冷凝固法(図 3参照)により作製し、その際の急速凝固された試料性状、金属組織形態、 さらには熱処理, 圧延の組み合わせによる結晶構造変化と磁気特性, 磁歪特 性の関連性を調査した。図2の状態図 fcc、bcc 境界相の近傍での熱処理は 石英管真空封入で所定の温度と1時間保持したあとで水中急冷して計測用 試料とした。結晶構造解析はXRD、組織観察はSEM、磁気特性はVSM, 磁歪量は、急冷薄帯をアクリル板で両側から保持し、その帯板面に歪みゲー



図1磁歪効果と逆磁歪効果



ジを固着して、磁化ともに計測し、磁歪曲線を得た。VSM、磁歪計測は室温で行った。

# 3. 結果および考察(Results and discussion)

液体単ロール急冷凝固法において下記の成果を得た.

1. 連続した薄帯を作製可能な適切条件(真空度,回転数,噴出圧)を発見し,薄帯の作製に成功した. (厚さ70µm)

2. Co75Fe25(at%)において,730℃1hで128×10-6の高磁歪を発現し,適切な熱処理条件を明らかにした. 3. Co71Fe29(at%)よりもCo75Fe25(at%)において高磁歪を発現したことは,熱処理温度の低温側へ移行が 可能となり,製造過程における燃料消費量の削減,および昇温時間の削減が可能である.

その結果、1) Co75Fe25 急冷薄帯における最適熱処 理条件は、730℃, 1h であること。2) 急冷薄帯では, バルク材とやや異なり fcc 相析出が伴っても磁歪の維 持や微増がみられること<sup>4)</sup>、3)薄帯を圧延して表面 の凹凸を平滑化し、内部密着性を上げ、かつ、熱処理 を施すことにより,保磁力低下,fcc 相の析出抑制、 磁歪感受率の向上などの改善が見られ、更なる高感 度・高磁歪化が実現できることを明らかにした。これ は、Co含有量が過剰になるにつれ熱処理適正温度(図2 における y 軸温度)が低温側に移行し,延性に富むため 優れた加工性が現れたと考えられる。これらに見られた、 磁気・磁歪特性の向上の原因としては、急冷凝固時の ロール接触面と自由面での板厚方向における残留内 部応力(格子定数の増減)変化や結晶内部 fcc/bcc 境 界相からの局所的な磁気エネルギーの不連続性によ



るミクロ的な磁区発生挙動と残留磁束(磁区)密度の増大に起因すると考察できる。

# 4. まとめ(Conclusion)

本研究は、非希土類系で、機械加工性とロバスト(堅牢・強度)性を兼ね備えた新磁歪合金、 CoxFe100-x(x:70,71,74,75,76,78at%)の急冷凝固薄帯の作製を試み、 Co 含有量の依存性と薄帯における 最適熱処理条件を探査、および Co75Fe25at%急冷薄帯を用いて、バルク材に有効であった圧延法が薄帯で も適用可能で高磁歪発現が可能かどうか、また、その金属組織形態に特徴はあるのかを検証した。その結 果、1) Co75Fe25 急冷薄帯における最適熱処理条件は、730℃、1h であること。2) 急冷薄帯では、バ ルク材とやや異なり fcc 相析出が伴っても磁歪の維持や微増がみられること、3) 薄帯を圧延して表面の 凹凸を平滑化し、内部密着性を上げ、かつ、熱処理を施すことにより、保磁力低下、fcc 相の析出抑制、磁 歪感受率の向上などの改善が見られ、更なる高感度・高磁歪化が実現できることを明らかにした。バルク 圧延板材では、Co=71at%が最大磁歪を示したが、急冷薄帯では、Co=75at%でより大きな磁歪量と磁歪感 度(勾配)を示した。エネルギーハーベストデバイスにおいて、磁歪型振動発電量を支配する重要なパラ メータとして、"磁歪感受率"が取り上げられるので、急冷薄帯材での有効性を確認できた。急冷凝固法は、 溶解から試料作製まで、単一プロセスで加工時間を短時間とさせる.これらのことから、流通において高 性能磁歪素材大幅なコスト削減の可能性がある.これらは、今後の高性能磁歪合金の設計指針やそのスマ ート材料(センサ・アクチュエータ) 関連デバイス開発に有益な情報であり、実用化デバイスへの設計指針 が得られると考えられ工学的意義も大きい。

# <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究を遂行するにあたり東北大学金属材料研究所の東北大学・金研、後藤孝教授、山浦真一准教授および 新素材開発施設の教職員皆様には助言等、ご指導と装置利用の快諾を賜りました。ここに深く感謝の意を表しま す。

# 引用文献(Reference)

1)古屋泰文、横山 雅紀、牧野 真也、三上 晃右、岡崎禎子, 振動発電用合金、特願 2012-57892 2) S. Yamaura, T. Nakajima, T. Satoh, T. Ebata and Y. Furuya: Mater. Sci. Eng. B, 193(2015) pp.121-129. 3) D. Hunter, W. Osborn, K. Wang, N. Kazantseva, J. Htr. Simpers, R. Suchoski, R. Takahashi, M.L. Young, A. Mehta, L.A. Bendersky, S.E. Lofland, M. Wuttig and I. Takeuchi: Nature Com., 2(2011)518. 4) Natsuko KIMURA, Takeshi KUBOTA, Syuta FUKUOKA, Takahisa YAMAMOTO, Yasubumi FURUYA,

[Heat Treatment Effect on Magnetic Properties in Rapidly Solidified Co-Fe Alloy], [Journal of the Japan Institute of Metals and Materials], J. Japan Inst. Met. Mater., 79(9), (2015)pp. 441-446

# <u>利用機器名(List of equipments used)</u>

単ロール液体急冷装置、X線結晶回折装置、放電プラズマ焼結装置

スピン-軌道液体状態を示すハニカム格子系の

# 電場下における単結晶育成

研究代表者:東大物性研 中辻知 研究分担者:東大物性研 Mario Harim、Huiyuan Man

Single crystal growth of honeycomb-based spin-orbital liquid under electric field. Satoru Nakatsuji<sup>1</sup>,Mario Halim<sup>1</sup>, Huiyuan Man<sup>1</sup> <sup>1</sup> Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581

Keywords: Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, spin-orbital liquid, µ-PD

 $Ba_3CuSb_2O_9$  has recently been found to carry an exotic quantum spin liquid state with spin-orbital entanglement, which makes it a really interesting material to study with rich physics. We can obtain single crystals of  $Ba_3CuSb_2O_9$ with flux method. But meanwhile, we would like to try applying an electric filed at solid-liquid interface to modify BCSO structure by  $\mu$ -PD method, which will help to arrange Cu-Sb dumbbell through the thermoelectric effect. By trying different experimental conditions, we can conclude some points about what conditions are better, and what direction to go in order to successfully synthesize the single crystal with  $\mu$ -PD method.

### Introduction

Quantum spin liquid state has been considered as one of the most interesting research topics in condensed matter physics. The frustration of spin, orbital, charge and the quantum fluctuations are suggested to be the important factors to realize quantum spin liquid state. In that case, the geometrical frustration plays a key role in magnetic systems to study the ground state. Orbital liquid state refers to no orbital freezing at low temperatures, which is very difficult to be observed experimentally, because orbitals have stronger anisotropic characters, larger energy scales and thus, weaker quantum effects than spin systems [1]. Moreover, an exotic quantum spin liquid state with spin-orbital entanglement has been classified [2]. However, hardly any single crystal studies have been reported to confirm it.

Copper based oxides have been proposed to be one of candidates for the quantum spin liquid state. Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> has been found to carry a magnetically frustrated ground stated, which shows the absence of magnetic order down to 20 mK, much lower than the Curie Weiss temperature  $\theta_{CW} \sim 50$  K [3]. It has been recently suggested that orbital fluctuations remain at lowest temperatures measured, which is possibly correlated with spin fluctuations, leading to a spin-orbital entangled quantum liquid state [4, 5].

We can obtain two types of single crystalline sample of  $Ba_3CuSb_2O_9$ . One is orthorhombic sample, which undergoes Jahn-Teller transition from hexagonal to orthorhombic symmetry with an orbital order at the temperature below 200 K. The other is hexagonal sample, which remains hexagonal symmetry without Jahn-Teller transition down to low temperature. The hexagonal sample is suggested to have a orbital liquid state with quantum spin-orbital entanglements [5].

The synthesis of orthorhombic and hexagonal samples of  $Ba_3CuSb_2O_9$  is though flux method. And different growth conditions result in two types of crystals. The orthorhombic sample is grown with only  $BaCl_2$  as flux, while hexagonal sample is grown with both  $BaCl_2$  and a small amount of  $Ba(OH)_2$  as flux. In addition, hexagonal sample has better stoichiometry compared to orthorhombic sample [3].

We have been recently collaborating with Prof. Uda's group, Tohoku University, and trying to synthesize  $Ba_3CuSb_2O_9$  by micro-pulling-down ( $\mu$ -PD) method. The  $\mu$ -PD method is crystal growth technique which pulls the melted starting material down with a steady velocity though a micro-channel in a crucible's bottom. Continuous solidification of the melt is progressed on a liquid/solid interface positioned under the crucible.

In Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Cu and Sb form a pair and create CuSbO9 "dumbbell structure", as shown in Figure 1. Figure 2 shows the  $\mu$ -PD instrument we used, in which current can be applied to the Pt crucible and Pt electrode to form an electric filed at solid-liquid interface. Our main purpose of employing  $\mu$ -PD method is to modify BCSO structure by arranging Cu-Sb dumbbell through the applied electric field at solid-liquid interface (thermoelectric effect).



Figure 1. Crystal structure of Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> reported in 1978 [6]. Cu-Sb dumbbell is ferroorbitally-coupled and Cu site forms a two-dimensional triangular lattice.



Figure 2. Sketch map of the  $\mu$ -PD instrument we used in Prof. Uda's lab.

Previous trial includes the pulling rate of 1 and 10 mm/h, with and without after heater. It turned out that no BCSO phase was found. The pulled product were either Sb rich (Cu deficient) or Cu rich (Sb deficient), approximately  $Ba_3Sb_{1,2}O_6$  and  $Ba_5Cu_7O_8$ . More trials are necessary to get the BCSO phase.

### **Experimental procedure**

Based on the previous experience, we thought evaporation of the melted mixture may play a key role. So we planned to put a lid on the top of the Pt crucible. Another important factor is the composition of mixture. Modifying the weight ratio of BCSO :  $BaCl_2 : Ba(OH)_2$  should be tried.

The procedures how we did the experiments are as the following:

- Prepare the starting material, i. e. the mixture of BCSO and the flux of BaCl<sub>2</sub> and Ba(OH)<sub>2</sub>. The polycrystal batch and the ratio of BCSO: BaCl<sub>2</sub>: Ba(OH)<sub>2</sub> are shown in Table 1. Besides different ratios of BCSO to flux were tried, we also tried to grow without flux (Run #5) and grow with a single crystal as seed (Run #6).
- 2. Set up the crucible with starting material. Heat up the crucible until the starting material is completely melted. The growth power varies according to the starting material.
- Set the after heater temperature. Compared to previous trials, we increased the after heater temperatures to 800 °C; 600 °C and 900 °C; 700 °C.
- 4. Adjust the position of Pt rod and the nozzle of the crucible. Wait for the joint of the melted mixture and the Pt rod.
- 5. Crystal growth through pulling down the material. Various pulling rates have been tried, such as 0.5, 1, 10, 20 mm/h.
- 6. Separation of the as grown material from the melted.
- 7. Cool down the system.

Run #	Mixture Composition (weight ratio) (BCSO : BaCl <sub>2</sub> :Ba(OH) <sub>2</sub> )	Mixture Amount (mg)	Pull rate (mm/h)	Growth Power (%)	After Heater Temp. (Upper ; Lower)(°C)
1	4 : 10 : 0.83 (Poly: H510c)	271.18	10	33	800; 600
2		297.42	20	32-34	800; 600
3		285.45	1	38-37	800; 600
4	4 : 8 : 0.664 (Poly: HMBCSO_01) (increase sample : flux ratio)	254.15	10	40.2	900 ; 700 (because less flux)
5	Poly: HMBCSO with extra 20% Sb, Try to grow without flux	293.74	Melting material seeped through the nozzle joint (Crucible leakage + low viscosity of melt) (Crucible was then broken at power ~ 70%)		
6	4 : 10 : 0.83 (Poly: HMBCSO_01; seed crystal, H475s)	266.95	0.5	19.6	800 (only one AH, different machine)

Table 1. The starting material and growth conditions we tried.

# **Results and discussion**



Figure 3. The images of the Run #1 sample under the polarized optical microscope.



Figure 4. The images of the Run #2 sample under the polarized optical microscope. The red arrow points to the flat shiny facet.



Figure 5. The images of the Run #3 sample under the polarized optical microscope. The sample in the red circle contains many layers.

By putting lid, the growth can be maintained for longer period compared to previous trials because evaporation was greatly reduced. Samples from Run #1, #2, #3 have been put into resin, roughly polished and checked under optical polarized microscope. From the images shown in Figure 3, 4, 5, the product pulled down still looks inhomogeneous. We observed the flat shiny facet in sample of Run #2, which may be suspected as the single crystal facet. The layered shape sample in the red circle of Run #3 resembled as the way how single crystal of BCSO grows with flux method.

For Run #5, we tried to grow sample without flux. Though we used the BCSO powder with 20% Sb excess to reduce the melting point, it turned out the powder is difficult to melt without flux. Leakage of the Pt crucible appeared with the increasing growth power. And the crucible finally broke with the power  $\sim 70\%$ .

The trial with single crystal as seed was also performed. But we found that if the temperature was lower than the melting point of the mixture, using single crystal as seed didn't make things different.

## Conclusion

After trying changing the starting material and growth conditions, we can conclude our experience to several points.

1. Slow pulling rate of 1 mm/h is promising to grow crystal with the  $\mu$ -PD method.

2. However, the product pulled down always contains flux, which was still a problem that needs more trials to figure out the solution.

3. Growing from the BCSO polycrystal without flux is also difficult, since the Pt crucible can't stand high power.

4. Using single crystal as seed doesn't help if the temperature is lower than the melting point.

At last, we think we can grow single crystal of Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> after more trials and experience.

### Acknowledgement

This work is supported by the collaboration program between Institute for Solid State Physics, University of Tokyo and Institute for Materials Research, Tohoku University.

# Reference

[1] Y. Tokura, and N. Nagaosa, Science 288, 462-468 (2000).

[2] Chen G, Balents L, Schnyder AP, Phys. Rev. Lett. 102(9), 096406 (2009).

- [3] S. Nakatsuji, M. Halim et al., Science 336, 559-563 (2012).
- [4] Y. Ishiguro et al., Nature Communication 4, 2022 (2013).
- [5] N. Katayama et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 112, 9305-9309 (2015).
- [6] Von. P. Köhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 442, 280 (1978).

# 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:原子力機構先端研 森 道康 研究分担者:東京理科大応物 遠山 貴己, 杉本 貴則

Theoretical study on magnetic excitations in frustrated quantum spin systems in low dimensions Michiyasu Mori<sup>1</sup>, Takami Tohyama<sup>2</sup>, Takanori Sugimoto<sup>2</sup> <sup>1</sup>Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195 <sup>2</sup>Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, Katsushika 125-8585

Keywords: frustrated spin ladder, magnetization plateaux, spinon, triplon, density-matrix renormalization-group method

The quantum phase transitions induced by a magnetic field are theoretically studied in a frustrated two-leg spin ladder. Using the density-matrix renormalization-group method, we find some magnetic phase transitions and plateaux in two different cases of strong and weak rung couplings. With the strong rung coupling, the three magnetization plateaux are found at 1/3, 1/2, and 2/3 due to the frustration. Those can be understood in terms of a quasi-spinon reconstructed from the singlet and the triplets of spins on a rung. The plateau at 1/2 corresponds to the valence bond solid of the quasi-spinons, while the plateaux at 1/3 and 2/3 can be associated with the array of quasi-spinons such as soliton lattice. This is different from the usual Bose-Einstein-condensation picture of triplons. Our results will be useful to understand magnetization curves in BiCu2PO6.

1. はじめに

本課題では、フラストレートした量子スピン梯子 BiCu<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>(BCPO)の低エネルギー磁気励起に関する理論 研究を進めてきた。この磁性体は、最近接交換相互作用(*J*<sub>1</sub>)と次近接交換相互作用(*J*<sub>2</sub>)がともに反強磁性 的であるスピン 1/2 の *J*-*J* 鎖を 2 本並べ、反強磁性鎖間相互作用(*J*<sub>1</sub>)を入れた模型で記述される。そし て、金属材料研究所が推進する超高輝度中性子散乱実験の磁気励起スペクトルと、数値計算結果とを比較す ることによって、この基底状態が、主に *J*<sub>1</sub>上のスピン一重項の重ね合わせによって構成されるスピン液体状 態だと分かった。一方、磁場を印加していくと、磁化曲線にカスプ状の変化が複数現れることが報告されて いる。このように、BCPO には磁場下において異なる複数の磁性相が存在することが知られている。本年度 は、この BCPO の磁化曲線について詳細に研究を行った[1-4]。

2. 研究経過

初年度の研究において、BCPOの磁気励起がトリプロン(梯子の桁上のスピン三重項)で記述されることを、 実験データと数値計算結果を比較することで明らかにした。したがって、磁化曲線の特異な変化と複数の磁 性相は、トリプロンを用いて理解できると考えられる。そのときの鍵は、トリプロンが同じ状態を占有でき ないボーズ粒子(ハードコアボゾン)である点にある。つまり、強相関ボーズ粒子系である。そのため、粒子密 度によっては、格子との整合性が、この系の磁性を変えている可能性がある。これは、強相関電子系のモッ ト転移そのものである。電子系におけるモット転移は、電荷ギャップとして電気伝導度や圧縮率の特異性と して現れるのに対し、トリプロンの場合は、磁化曲線のプラトーが期待される。また、BCPO はフラストレ ート磁性体であるため、これら相転移が複雑になっている可能性がある。 これらを明らかにすべく、*J*-*A*-*J*\_模型の磁化曲線を、密度行列繰り込み群法(DMRG)を用いて計算した。 この計算は、全角運動量毎に、そのヒルベルト空間での最低エネルギー状態を求める必要がある。BCPO の 磁気励起がトリプロンという準粒子で記述されることから、磁化曲線に関して以下の二つのことが予想され る。一つめは、BCPO がフラストレート系であるため、トリプロンの分散関係は非整合な波数に極小値を持 ち、結果として状態密度に複数の特異性が現れる[3](図1(a)および(b))。この物質の磁化曲線は、トリプロン の分散が占有されていく過程と等価であるため、状態密度の特異性は磁化曲線の特異性に現れると期待され る。二つめは、トリプロンは同じ状態を占有できないボーズ粒子(ハードコアボゾン)である点である。つまり、 強相関ボーズ粒子系である。そのため、粒子密度によっては、格子との整合性が、この系の性質を大きく変 える可能性がある。これは、強相関電子系のモット転移そのものである。電子系におけるモット転移は、電 荷ギャップとして電気伝導度や圧縮率の特異性として現れるのに対し、トリプロンの場合は、磁化曲線のプ ラトーが期待される。



図1(a) トリプロンの分散関係。(b)トリプロンの状態密度。C, IC はそれぞれ整合、非整合を意味する。

#### 3. 研究成果

図 2 に DMRG を用いた磁化曲線の計算結果を示す[2]。上段 3 つは(a)  $J_{\perp}/J_{1} = 0.1$ , (b)  $J_{\perp}/J_{1} = 1.0$ , (c)  $J_{\perp}/J_{1} = 10$  と  $J_{\perp}$ を変化させた場合の比較である。  $J_{\perp}/J_{1}$  が小さいと明瞭なプラトーは見えないものの、弱磁場



図 2 DMRG を用いて計算した磁化曲線。上段 3 つは、 $J_2/J_1=0.6$ に固定して  $J_1/J_1$ を変えた場合。下段 3 つは、 $J_1/J_1=0.1$  つまり  $J_1/J_1=10$ に固定して、 $J_2/J$ を変化させた場合。
領域にカスプが現れる。これは上述したトリプロン状態密度の特異性を反映したものと見ることが出来る。 一方、J<sub>⊥</sub>/J<sub>1</sub>が大きくなるにしたがって、明瞭な磁化プラトーが現れる。これは、J<sub>⊥</sub>/J<sub>1</sub>が大きい領域でト リプロン描像が正当化される証左とも言える。下段3つには(d) J<sub>2</sub>/J<sub>1</sub>=0.1, (e) J<sub>2</sub>/J<sub>1</sub>=0.4, (f) J<sub>2</sub>/J<sub>1</sub>=0.7 と J<sub>2</sub>を変化させた場合の比較を示した。J<sub>2</sub>/J<sub>1</sub>が小さいとフラストレーションが弱く、トリプロン状態密度 に特異性は無い。従って(d)のような単調な磁化曲線が得られる。それに対し、J<sub>2</sub>/J<sub>1</sub>が大きくなりフラスト レーションが強まると、トリプロン状態密度に特異性が現れる。その結果、(e)のように明瞭なカスプが磁化 曲線に現れることになる。しかながら、これらの変化を正確に記述するためには、磁場下においてエネルギ ーが下がった三重項と一重項とで擬スピンを構成し、梯子模型を擬スピン鎖に置換えて考えると良いことも 分かった[2]。この描像では、1/2 プラトーは擬スピンのバレンスボンド固体状態、1/3 および 2/3 プラトー は擬スピンのソリトン格子のように見ることが出来る。

### 4. まとめ

BiCu<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>の磁化曲線を、密度行列繰り込み群法を用いて数値的に求めた。その結果、カスプ状の変化やプ ラトーが現れる場合があることが分かった。これらの結果からトリプロン描像がある程度は良く成り立つこ とが分かった。一方、複数現れるプラトーを正確に記述するためには、三重項と一重項とで構成される擬ス ピンを導入するのが有効であることも分かった。今後、これらの結果に基づいた量子スピン系におけるスピ ン伝導や熱伝導の研究への発展が期待される。

#### 謝辞

量子ビーム金属物理学研究部門 藤田全基教授との多くの有益な議論に感謝致します。

## 参考文献

[1] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, Physics Procedia 75, 861 (2015)

[2] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. Rev. B 92, 125114 (2015)

[3] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, JPS Conf. Proc. 8, 034005 (2015)

[4] The 20th International Conference on Magnetism (ICM), Barcelona, Spain, 5-10 July 2015

"Magnetic properties in a frustrated spin ladder", T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, S. Maekawa

## 磁性材料の強磁場中熱分析と形態その場同時観測

研究代表者:鹿児島大院理工 小山 佳一

研究分担者:鹿児島大院理工 宮崎 泰樹 三井 好古 東北大金研:高橋 弘紀 宇田 聡

In-situ observation and differential thermal analysis of MnBi in high magnetic fields Keiichi Koyama, Daiki Miyazaki, Yoshifuru Mitsui, Kohki Takahashi<sup>1</sup>, Satoshi Uda<sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: in-situ observation, differential thermal analysis, high magnetic field, MnBi

For investigating in-field process of solid-solid reaction for Mn-Bi ferromagnet alloys, in-situ observation system with differential thermal analysis (in-situ DTA) under high magnetic field and XRD measurements were carried out. The magnetic field effect on the morphology of the Mn-Bi alloy was not clearly observed by the in-situ DTA. However, the results of XRD measurements showed that magnetic field enhanced solid-solid reaction and synthesized the ferromagnetic MnBi with field-orientation. Obtained results indicate that the magnetic field-induced solid-solid reaction progress in microscopic scale.

## <u>1. 緒言 (Introduction)</u>

強磁場は化学反応や相平衡、核形成に影響を与えることが報告されたことにより、材料の機能性向上 などを目指し磁場を利用した研究が進められている。最近では、著者らのグループが、Bi-Mn 合金を磁 場中固相焼結することによる強磁性 MnBi 相の合成量の増加を見出し、「強磁場反応促進効果」として報 告してきた。しかし、磁場を印加することによる合成量の反応促進効果の詳細については未だ不明であ る。磁場を利用した材料開発では、磁場印加による反応促進効果の詳細を解明することが重要となる。 本研究の目的は磁場中における材料の焼結過程を熱分析とその場観察を行うことで、強磁場反応促進効 果の詳細を明らかにすることである。

## 2. 実験方法 (Experimental procedure)

本研究では、H25-26年度に我々が金研共同利用で開発した図1の強磁場中熱分析・溶解真空炉を用いて試量の合成をその場観測を行った[1]。測定にはMn(3N,75µm)、Bi(4N,150µm)の粉末試料を、Mn:Bi=1:1で 秤量、圧粉体を作成しその後板状試料に加工した。測定は、ゼロ磁場中及び10T磁場中において行った。熱 処理時間は、室温から523K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。その場観察を行った試料評価は、板状バルク試料についてX線回折測定(Cu-Kα線)を室

## 3. 結果および考察 (Results and discussion)

図2にX線回折測定の配置概略図を示す。図3にX線 回折測定の結果(磁場に対して垂直方向の面)を示す。10 T 磁場中熱処理を行った試料はゼロ磁場中熱処理を行っ た試料に比べると、未反応のBiピークが減少するととも に、強磁性MnBi相の002回折面を強く確認した。ゼロ 磁場中合成と10T磁場中合成の測定結果の違いが大きく 現れたのは、X線回折測定のみであった。試料の広範囲を 測定するその場観察と示差熱分析に違いが表れず、結晶構 造という微細な範囲を測定するX線回折測定に違いが表 れた。これらは、MnとBiの粒子間における反応焼結過 程に磁場が作用していることを示唆している。

## 4. まとめ (Conclusion)

ゼロ磁場中と10T磁場中において、Mn:Bi=1:1の圧粉 体試料を用いて、合成過程における試料の強磁場中熱分析 とその場観察を行った。その場観察では、ゼロ磁場中と10 T磁場中ともに試料表面大きな違いはなかった。X線回折 測定では、10T磁場中合成を行った試料は、ゼロ磁場中 合成を行った試料に比べ、Bi ピークが減少し、強磁性 MnBi 相が 002 回折面に強く出ていることを確認した。 以上のことから、磁場による固相焼結の反応促進効果は、 試料表面のマクロな部分に現れるのではなく、粒子などの ミクロな部分に作用していると考えられる。今後は液相焼





図3 X線回折測定結果(磁場に対して垂直 方向の面)

結(Biの融点544K以上)での試料の形態変化を観察していく予定である。

## 引用文献 (Reference)

 D. Miyazaki, Y. Mitsui, K. Abematsu, K. Takahashi, K. Watanabe, S. Uda, K. Koyama: Physics Procedia 75 (2015) 1342.

# 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:阪大院基礎工 北河康隆

Collaboration of DFT calculation and experiment: Analyses of physical properties of cyanide-bridged [FeCo] chain Yasutaka Kitagawa

Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

Keywords: Fe-Co one-dimensional complex, molecular magnetism, density functional theory (DFT) calculation

Electronic structures of a tetra-nuclear Fe-Co square complex in high and low temperature phases were examined by DFT calculations. The magnetic interaction between Fe(III) and Co(II) in the high temperature phase was estimated to be 11 cm<sup>-1</sup>. The time-dependent (TD) DFT calculation was also carried out to elucidate the experimental absorption band around 800nm in the low temperature phase. The simulated result clearly indicated that the band is inter-valence charge transfer (IVCT) from Fe(II) to Co(III).

## <u>1. 緒言</u>

近年、熱や光になどの外場により、電荷やスピン状態、ひいては物性が変化する分子性材料が報告されつ つある。これらは、次世代の分子技術に必須なナノスイッチ素子としての可能性を持っていることから、大 変注目を集めている。筑波大学の大塩グループにより報告された新規シアン化物イオン架橋鉄・コバルト錯体 (*Nature Chem.*, 2012, 4, 921; J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 3592; Chem. Lett., 2010, 39, 978 など)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、上記の外場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。申請者は平成26年度より、野尻教 授との共同研究を進め、新規シアン化物イオン架橋鉄・コバルト錯体一次元鎖状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、平成27年度は類似構造を有するCo-Fe4核錯体(Chem. Lett., 2010, 39, 978、図1)に注目し、その電子状態と磁気的相互作用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(III)<sup>LS</sup>Co(III)<sup>LS</sup>)2(閉殻:LS)状態をとるが、高温領域では(Fe(III)<sup>LS</sup>Co(II)<sup>HS</sup>)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ことを試みた。さらに TDDFT 計算を実行し、800nm 付近に見られるピークの起源を明らかにした。



図1 Fe-Co 錯体のモデル構造

#### 2. 研究方法

本研究では、前年度に引き続き(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進めた。以前に報告したように、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(図1)、Gauss基底を 用いた DFT 計算を実行することにより、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、高温 相は金属イオン上に局在スピンを有する開設系であるため、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することを試みた。

## 3. 結果及び考察

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。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<sup>-1</sup>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 されていた 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2)。





図3 Ln-NO 錯体

以上のように、本研究ではシアン架橋 Fe-Co4核錯体において、詳細な電子状態を明らかにしたのみなら ず、FeとCoの間に働く磁気的な相互作用を定量的に明らかにすることができた。しかし、金属に局在した スピンが配位子のπ電子とどのように相互作用するかという点に関しては、未だその議論は充分ではない。 より議論を深めるために、本年度は電通大の石田らによって合成・磁気測定された、ランタノイドーニトロ キシド錯体[Ln(hfac)<sub>3</sub>(2pyNO)] (*Dalton. Trans.*, 2013, 42, 13968) (図3)の電子状態と磁気的相互作用を DFT 計算により明らかにする試みもさらなる展開として遂行した。本錯体ではランタノイド上には局在した f 電 子が存在するが、計算の結果、従来、配位子とは相互作用を持ちにくいと考えられてきた f 電子 (スピン) であっても、π ラジカルと有意な磁気的相互作用を有することが示された。今後、本錯体における磁気的相 互作用の研究を深めることにより、上記 d 電子 (スピン)系における磁性に関しても、相乗的に新たな知見 が得られる可能性を期待し、さらに研究を展開することとなった。

## 4. まとめ

以上のように、本研究では Fe-Co4 核錯体において 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 Fe-Co 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で、論文発表や、国際会議での招待講 演も行った[1,2]。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 2016 年度も継続する予定であり、上記ランタノイド系 錯体も含めて、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・計算による相補的 研究を進めて行きたいと考えている。

## <u>引用文献</u>

- Y. Kitagawa, M. Asaoka, K. Miyagi, T. Matsui, M. Nihei, H. Oshio, M. Okumura, M. Nakano, DFT and TD-DFT studies of electronic structures and one-electron excitation states of a cyanide-bridged molecular square complex, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, 2, 771-779.
- Y. Kitagawa, M. Asaoka, K. Miyagi, R. Nishikubo, T. Takebayashi and M. Nakano, "DFT study on electronic structure and magnetic interaction of cyanide-bridged Fe-Co complex", **Invited talk**, The 9th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan, November 8-11, 2015.

## 双安定性ソフトマテリアルの磁気測定

研究代表者:中央大理工 張 浩徹 研究分担者:中央大理工 松本 剛、千田 真弓

Magnetic Measurements for Bistable Soft Materials Ho-Chol Chang,<sup>1</sup> Takeshi Matsumoto,<sup>1</sup> and Mayumi Chida<sup>1</sup> 1-13-27, Kasuga, Bunkyoku, Tokyo, 112-8551, Japan

Keywords: Valence tautomerism, amphiphilic chains, bistability, Co complex, dioxolene ligand

Valence tautomerism (VT) is the property to show reversible exchange between two or more tautomers differing in their charge distribution. We reported that VT behavior synchronized with a macroscopic phase transition. In this work, we investigated to reveal the effect of substitution of hydrophobic alkyl chains. We synthesized new VT complexes,  $[Co(3,6-DTBQ)_2(nEGEspy)_2]$ (ConEGEspy, n = 2 or 4). The ConEGEspy are dissolved in non-polar and polar solvent, i.e., MeCN and acetone. ConEGEspy in MeCN and acetone showed dark green-colored solutions indicating existence of the *hs*-Co<sup>II</sup>. The green-color of these solutions were changed to purple at 77 K which indicates generation of the *ls*-Co<sup>III</sup>. These results shows that ConEGEspy demonstrate highly soluble properties in various solvents with wider range of polarity compared with those of alkyl chain-substituted analogue, CoCnEspy.

## 1. 緒言

原子価互変異性(VT)錯体は、Co中心に二つのジオキソレン配位子及び含窒素補助配位子から構成される。 これらは熱や光、圧力などの外部刺激により分子内電荷移動が誘発され、二つの異なる互変異性体間の変換

を示す(Fig.1)。我々はこれまでに補助配位子にア ルキル長鎖を導入した錯体が溶液中では緩やかな VT 挙動を示すのに対し、*ls*-Co<sup>III</sup>(Fig.1 左)含む紫 色結晶では VT が強く抑制される結果、結晶の融解 と同時に *hs*-Co<sup>II</sup>(Fig.1 右)を含む緑色液体へと変



と同時に hs-Co<sup>u</sup>(Fig. 1 右)を含む緑色液体へと変 Fig. 1 オリゴエチレングリコキシ鎖を導入したVT錯体 化することで、VT とマクロ相変転移が同期発現することを報告している。<sup>16</sup>一方、これらの錯体がアルキル 鎖長の伸長に伴い融点が低下するものの、その差はわずか 10 K 程度であることも明らかにしている。しかし このような分子とマクロ相の同期的双安定は、分子に修飾する長鎖の性質により幅広く制御しうることが期 待される。そこで本研究では、オリゴエチレングリコキシ(EG)鎖を導入した新規錯体を合成し、その結晶構 造や VT 挙動並びに各種溶媒に対する溶解性を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

オクタカルボニルジコバルト、3,6-DTBBQ及び、エチレングリコキシ鎖を2及び4ユニット導入した補助 配位子と反応させることで、Fig.1に示す分子を合成した。また、257Kにおいてトルエン/ヘキサンから再結 晶することで単結晶をそれぞれ得た。元素分析により組成を同定し、単結晶構造解析により結晶構造を明ら かにした。また熱測定は TG-DTA, DSC を用いた。n = 2 錯体については金属材料研究所所有の SQUID 磁束計 を用い1T下、200-400Kの範囲で磁化率の温度依存性を測定した。

## 3. 結果及び考察

得られた錯体の結晶構造を Fig.2 に示す。こちらの 錯体は六配位八面体構造でジオキソレン配位子が面 内から、EG 修飾補助配位子が Co のトランス位に配 位している。Co周りの結合長が従来の ls-Co<sup>Ⅲ</sup>型と類 似していることから93Kにおいて*k*-Co<sup>Ⅲ</sup>と帰属した。 Fig.3に示す集積構造に着目すると、従来のアルキル 鎖修飾錯体では分子内のアルキル鎖ではトランス型 を形成し、隣接分子のアルキル鎖と密にパッキング しているのに対し、EG 鎖修飾錯体では EG 鎖が屈曲 し分子内において VT コアを囲むようにパッキング することで、分子間相互作用が大きく変化した。n=4 錯体は、318Kで液体へと融解するが、生成した液体 は紫色を呈しており、その後の温度上昇に従い徐々 に緑色へと変化した。また、続く冷却過程ではアル キル修飾錯体で見られた結晶化は観測されないまま 紫色へと色のみが変化する一方、再加熱により 269 K で発熱的結晶化を発現した。これは EG 鎖の導入によ り自己集合化が速度論的に抑制された結果であると 示唆される。n = 2 錯体について磁化率の温度依存性 を測定したところ、結晶が融解する温度において僅 かな磁化の上昇を示し、その後緩やかに磁化が上昇 する VT 挙動を示した。n = 2,4 錯体の磁化率、DSC 及び偏光顕微鏡観察の結果を加味すると、EG 修飾錯 体ではアルキル修飾錯体とは異なり、VT とマクロ相 転移の同期現象を広範囲に変調できる事が明らかと なった。EG 錯体は鎖長の伸張に伴いアルキル修飾錯 体よりも大幅に融点が低下するが、これは鎖内に含 まれる酸素原子数が増加し、鎖間反発が上昇すると



Fig.2 n=2(左)及び4錯体(右)の分子構造



Fig.3 n=2(左)及び4錯体(右)の集積構造



共に、アルキル鎖に比べ大きなエントロピー変化が生じているためと推察される。疎水性であるアルキル鎖

を有する VT 錯体は MeCN、アセトンといった極性溶媒に不溶であった一方、EG の導入によりこれらの溶媒 に可溶となった。また、これらの溶媒中では室温で hs-Co<sup>II</sup>の存在を示す緑色を示し、77 K に冷却すると ls-Co<sup>III</sup> の形成を示す紫色へと可逆的に変化した。このことからこれまでに報告例のない極性溶媒中での VT 挙動の 発現を示唆する結果が得られた。<sup>78</sup>

## 4. まとめ

以上本研究では、VT コアに対し EG 鎖を導入することで VT とマクロ相転移の同期性を広範囲に変調でき ることを見出した。これは EG 鎖の柔軟性と酸素原子の存在に基づく性質であり、この効果は錯体の溶解度 にも顕著に現れた。今後は、これらの錯体の各種溶媒中における自己集合化やそれに伴う VT 挙動の制御を 展開する予定である。

## 謝辞

最後に磁化率測定では東北大学金属材料研究所の宮坂等教授及び高坂亘助教にご協力を賜りました。この 場をかりて御礼申し上げます。

## 引用文献

- 1) D. Kiriya, H.-C. Chang, A. Kamata, S. Kitagawa; Dalton Trans. (2006) 1377.
- 2) D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa; J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 5515-5522.
- 3) D. Kiriya, H. C. Chang K. Nakamura, D. Tanaka, K. Yoneda, S. Kitagawa: Chem. Mater. 21 (2009) 1980.
- 4) D. Kiriya, K. Nakamura, H.-C. Chang, S. Kitagawa,; Chem. Comm. (2009) 4085.
- 5) D. Kiriya, K. Nakamura, S. Kitagawa, H. C. Chang; Chem. Comm. 46 (2010), 46, 3729.
- 6) D. Kiriya, H. C. Chang; Eur. J. Inor. Chem. (2013) 642.
- 7) S. Yamada, T. Matsumoto, M. Wakizaka, H.-C. Chang; Dalton Trans. 45 (2016) 4974.
- 8) M. Chida, M. Wakizaka, T. Matsumoto, H.-C. Chang: manuscript in preparation.

## 導電性配位高分子を用いた熱電変換材料の開発

研究代表者:近畿大理工 大久保貴志 研究分担者:東北大金研 宮坂等 近畿大理工 樋元健人

# Development of Thermoelectric Materials based on Conducting Coordination Polymers

Takashi Okubo, Hitoshi Miyasaka,<sup>1</sup> Kento Himoto<sup>2</sup>

School of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1 Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502
<sup>1</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577
<sup>2</sup> School of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1 Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502

Keywords: coordination polymer, conducting properties, thermal conducting properties

Thermoelectric materials have attracted considerable interest as new environment-friendly energy conversion materials, because thermoelectric effects enable direct conversion between thermal and electrical energy. The conversion efficiency of the thermoelectric materials is governed by an equation consisting of Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity. We evaluated the thermoelectric conversion efficiency of semiconducting coordination polymers including copper(I) bromide infinite networks.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

エネルギーの効率的利用の観点から廃熱を直接電気エネルギーに変換できる熱電変換材料が注目されてい る。熱電変換素子は構造が単純で、駆動部分が無く、小型で軽量であることから、低コスト化、高効率化が 実現できれば、持続性社会の実現に向けて大いに貢献することが期待できる。これまで熱電変換材料の候補 としてビスマス・テルルや亜鉛・アンチモン系など無機材料を中心に探索されているが、無機・有機複合体 である金属錯体、特にそのポリマーである配位高分子に関しては熱電変換材料としての可能性はほとんど検 討されていない。本研究では研究分担者とともに配位高分子の熱電変換材料としての可能性に関して検討し た。

## 2. 実験方法(Experimental procedure)

一般に熱電性能指数 ZT = S<sup>2</sup> oT/κの関係にあり(ここで、S はゼーベック係数(単位温度差あたり発生する 熱起電力の大きさ V/K)、oは電気伝導度、T は温度、κは熱伝導率である)、熱電変換材料としての性能を向 上させるためには、ゼーベック係数が大きく、伝導度が高く、熱伝導率が小さい材料を設計する必要がある。 ただし、一般には電気伝導性が増大すると伝導キャリアが熱も運んでしまうため、熱伝導度も増大し、熱電 性能指数 ZT は低下してしまう。そこでいかに熱伝導度を抑えながら、電気伝導度が高く、ゼーベック係数も 大きな材料を設計できるかが熱電変換材料を開発する上での鍵となる。ここで、導電性配位高分子は一般的 な無機材料に比べキャリア密度が小さいため、ホールのみもしくは電子のみがキャリアとなる材料において は大きなゼーベック係数の獲得が期待できる。同時に配位高分子は金属イオンと有機配位子のように異なる 重さの原子の組み合わせにより構成されているため、本質的に熱伝導度は小さいものと予想している。しか しながらこれまで、配位高分子の熱電変換特性はほとんど研究されておらず、熱伝導度に関する報告すらほ とんど行われていない。本研究ではまず研究分担者の宮坂教授と配位高分子における熱電変換材料としての 可能性を議論したのち、本研究にて合成した配位高分子の電気伝導性、熱伝導率およびゼーベック係数を測 定することで配位高分子の熱電変換特性を評価した。

## <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

本研究ではこれまでハロゲン化銅(I)とアクセプター性分子、あるい は HOMO の準位が近接した銅(II) 錯体を組み合わせることで、比較的小 さなバンドギャップを有し、なおかつ高いキャリア移動度を示す配位高 分子が生成することを見いだしてきた。今回二種類のハロゲン化銅(I) を含む配位高分子に関して熱電変換特性を評価した。一つは有機伝導体 の構成ユニットとして有名なテトラチアフルバレン (TTF) を骨格に含 むハロゲン化銅(I)配位高分子[Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(TTF)]<sub>n</sub>であり、もう一つは含硫 黄配位子であるジチオカルバミン酸を用いた Cu(I)-Cu(II)混合原子価 配位高分子[Cu<sub>8</sub>Br<sub>7</sub>(Bu<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>である。[Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(TTF)]<sub>n</sub>はハニカム構造を 有する臭化銅(I)の二次元シート間に2電子酸化された TTF<sup>2+</sup>が挟まれ た構造を有している。このとき TTF<sup>2+</sup>は強力なアクセプターとして振る 舞うため、臭化銅(I)の HOMO からなる価電子帯と TTF<sup>2+</sup>および Cu(I)か らなる伝導帯を形成する。この配位高分子に関して熱電特性評価装置





(アドバンス理工 ZEM-3) で測定した 50℃および 100℃における電気伝導度は 2.39×10<sup>-5</sup> S/cm および 1.40×10<sup>-4</sup> S/cm であり、ゼーベック係数は-8.18×10<sup>-4</sup> V/K (50℃) および-8.18×10<sup>-4</sup> V/K (100℃) であった。 この配位高分子では臭化銅(I)の二次元骨格からなる価電子帯を流れるホール伝導が支配的であると考えていたが、ゼーベック係数が負の値を示したことから、TTF と一価の銅によって形成される伝導帯を流れる電子伝導がこの配位高分子の電気伝導を支配していることがわかった。その一方で、レーザーフラッシュ法によって見積もられた熱伝導度は 0.222 W/mK (50℃)、0.213 W/mK (100℃) であり、ポリエチレン (0.41 W/mK)やエポキシ樹脂 (0.21 W/mK) などの有機高分子と同程度の低い熱伝導率を示すことが明らかになった。以上の値から算出された熱電性能指数 ZT は 2.33×10<sup>-6</sup>および 1.56×10<sup>-5</sup> であり、性能指数の値としては無機の熱電材料には遠く及ばなかった。同様に、混合原子価配位高分子 [Cu<sub>9</sub>Br<sub>7</sub>(Bu<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>に関しても電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度の評価を行った。ただし、高温での電圧印加測定中にサンプルが燃焼してしまい得られたデータは 50℃のみである。50℃における電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導率の値はそれぞれ 1.90×10<sup>-3</sup> S/cm、1.10×10<sup>-3</sup> V/K、0.170 W/mK であり、これらの値から見積もられた熱電性能指数 ZT は 4.34×10<sup>-4</sup> と [Cu<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>(TTF)]<sub>n</sub>より大きいものの、やはり無機の熱電変換材料に比べて小さいことが明らかになった。

## 4. まとめ (Conclusion)

今回、本研究室にて合成した2種類の導電性配位高分子に関して熱電変換特性を調べ、新しい無機・有機 複合系熱電変換材料としての可能性を検討した。今回の材料に関してはキャリア密度が低く導電性が悪いた めに大きな性能指数は得られなかったが、本研究により配位高分子の熱伝導度が有機高分子材料並に低いこ とが明らかになった。今後はより強いアクセプターを用いた配位高分子やCuSなどのキャリア移動度の高い 骨格を有する配位高分子を用いることで、より高い熱電変換特性の実現が期待できるものと考えている。

# 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:鈴鹿医療科学大学・保健衛生学部 翠川 裕

研究分担者

東北大学金属材料研究所生体材料学研究部門

仲井 正昭、新家 光雄

Elucidate the Oligodynamic action by various metals using hydrogen sulfide production of food poisoning bacteria

## Yutaka Midorikawa<sup>1</sup>, Masaaki Nakai<sup>2</sup>, Mitsuo Niinomi<sup>2</sup> <sup>1</sup>Faculty of Health, Suzuka University of Medical Science, Suzuka 510-0293 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Using the mechanism of  $H_2S$  production by Salmonella, the system of evaluation for anti-biotic effect by copper was established. The Salmonella inoculated in the Rappaport medium that aluminum was existed showed color change after incubated. However, by existing copper, no color change occurred, so the anti-salmonella effect by Cu was proved. Under anaerobic condition by 1 yen coin of aluminum, black color changing was observed and no anti-salmonella effect was shown. Black color changing was not observed in the case of 10 yen coin including copper. Anti-salmonella effect was also proved. Soluble SIM medium that include high concentration of  $CuCl_2$ , did not show black color change. However as decreasing the concentration of  $CuCl_2$  in the medium,  $H_2S$  production by Salmonella was appeared and changed the color to black. These results shows that by using Salmonella  $H_2S$  production, anti- bacterial effect of Cu can see easily both qualitative and quantitative.

## 1.緒言

銅の抗菌性は、古くから知られた周知の事実である。したがって、銅の抗菌性を細菌による健康被害等の予防 へ活用することは、有益であると言える。抗菌加工が施された製品の表面における細菌に対する抗菌性評価法お よび抗菌効果は、JIS Z 2801:2010<sup>1)</sup> により規定されている現行法で判定される。この方法では、例えば銅な ど固形物質の抗菌性を調べる場合、試験片をグラム陰性菌である大腸菌または同陽性菌である黄色ブドウ球菌を 含む水溶液と接触させ、通常その水溶液1ml中に含まれる生菌数を普通寒天培地で 37 ℃(24h) 培養後に計測 し、試験片と接触させなかった対照群の菌液中の菌数との有意差を検定し評価する。しかし、この方法では菌液 を調整し、コロニーをカウントするため、労力がかかると伴に検査費用も高額となる欠点がある。そこで、この 欠点を克服するため、被検菌として、著者らは従来の大腸菌の代わりに、サルモネラ菌の硫化水素産生能を利用 して抗菌検査を行う新しい方法を考案した。これは、鉄源と硫黄源とを含む平板寒天培地にサルモネラ菌を37℃ で24時間培養した後に、単独コロニーが形成されるとサルモネラ菌の産生する硫化水素が鉄酸化物を還元し、 培地に黒色変化をきたすことを利用する方法である。全面塗抹して培養した場合には、単独コロニーが形成され ないので、硫化水素産生による培地の黒色変化は見られない。ただし、サルモネラ菌の塗抹表面に抗菌性のない プラスチック片等を載せて嫌気状態にすると、その部分の培地は、培養後に黒色に変化する。ところが、プラス チックの代わりに、銅を用いた場合には、培地は黒色に変化しない。これは、銅が有する抗菌性によって、サル モネラ菌の硫化水素産生が阻害されるためである<sup>2)</sup>。本研究では、さらにサルモネラ菌の性質<sup>3)</sup>を利用して、従 来のシャーレを用いる平板寒天培地ではなく、試験管を用いた溶液状の培地を用いる抗菌性定量試験を実施する 方法を開発した。

#### 2.実験方法

本研究では、被検菌として、硫化水素産生株であるサルモネラ菌を供試し、日本よりもサルモネラ菌汚染の顕 著な東南アジアラオスにて過去の罹患保菌調査で得た保存株を供試した<sup>4)</sup>。

さらに、サルモネラ菌を培養するために以下の培地を用いた。

- ラパポート培地(日水製薬 RV medium): サルモネラ菌を他の細菌よりも優先的に増殖させる成分が含まれており、菌が増殖した場合、菌が産生する酸によって同培地に含まれている pH 指示薬であるマラカイトブルーの色が青色から白っぽい水色、さらには白色へと変化する選択増菌培地である。写真では培養前は本来の青色が黒色に見え、培養後には、灰白色に見える。したがって白色化することで、サルモネラ菌が培養されたことが判る。
- Deoxycholate Hydrogen Sulfide Lactose (DHL) 選択分離培地(栄研化学): 腸内細菌検出に用いる鉄源 と硫黄源が成分として含まれているために、サルモネラ菌等硫化水素を産生する菌を単独コロニーが形 成されるように接種して培養した際にはコロニー中心部が黒色を呈する。
- Sulfide-Indole-Motility medium (SIM) 培地(栄研化学): サルモネラ菌を含め、腸内細菌の鑑別 ・確認に用いる半流動培地である。 DHL 培地と同様に鉄源を含むこの培地では、硫化水素(S)産生・インドール(I)産生 ・運動性(M)の産生が確認できる。DHL 培地よりも寒天の含量が少なくて半流動の培地であるために、物質の溶媒として利用できる。培養される菌による硫化水素の産生は、本培地の黒色化で鑑別される。

被検菌を、5 個の 100 ml ビーカに入れたラパポート培地 50ml に接種したのち、同培地に日本で流通している 硬貨(1円、5円、10円、50円)を入れ、37℃で培養し24時間培養後に培地の色の変化を観察した。硬貨を入 れない同培地も対照として準備した。

次に直径 10 cm のペトリ皿(シャーレ)に入れた DHL 寒天培地表面にサルモネラ菌を全面接種した。その後 1 円および 10 円硬貨を培地表面に載せ、37℃で 24 時間培養した。培養後、硬貨直下のサルモネラ菌が代謝産生 する硫化水素によって同培地に含まれるクエン酸鉄を還元して、硫化鉄が形成されることを示す黒色変化の有無 を目視で確認した。

銅の抗菌性を調べるために、塩化第2銅2水和物(CuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>0)1gを蒸留水に溶かし100ml水溶液とし、 さらに、同水溶液を蒸留水にて2<sup>0</sup>~2<sup>-9</sup>に倍々希釈した。次いで、各希釈液をピペットを用いて、SIM 確認培地3 mlに、25µ1ずつ滴下し、均一の銅イオン濃度にするためにボルテックスで1分間混釈し、含有Cuイオン濃度 の違う培地を作成した。その後、サルモネラ菌を同培地に接種し、37℃で24時間培養した。培養後、同培地に 含まれる鉄源を硫化水素が還元することで生ずる硫化鉄形成による黒色変化を目視し、銅イオンがサルモネラ菌 の硫化水素産生能を阻害する濃度を求めた。

## 3. 結果および考察

#### 3.1 ラパポート培地におけるサルモネラ菌の増殖

Fig.1に培養後のラパポート培地の写真を示す。硬貨を入れなかったビーカと1円硬貨を入れたビーカでは、 増殖したサルモネラ菌が産生する酸によってラパポート培地における培地色が変化したので、菌が阻害されるこ となく培養されたことが判る。このことから、1円硬貨の素材となっているアルミニウムはサルモネラ菌におけ る抗菌性を有さないことがわかる。

これに対し、銅を含む5、10および50円硬貨を含んだ培地の場合では、サルモネラ菌が増殖せず、元の培地 色のままであった。サルモネラ菌を接種しなければ、あるいは使用した硬貨が抗菌性を有すれば、培地の色は変 化しない。本結果から、明らかに銅の抗菌性によってサルモネラ菌の増殖が阻止されたとみなすことができる。



Fig. 1 Effect of coins on Salmonella growth in Rappaport Vassiliadis medium

## 3.2 銅による硫化水素産生の抑制

サルモネラ菌の場合、菌の増殖が抑制されると同時に硫化水素産生も抑制されるために、鉄源を含む培地において硫化鉄が形成されなくなることによって菌の増殖は抑制されることが培地の色が黒色に変化しなくなることを目視によって明瞭に判定できる<sup>5)</sup>。そこで、サルモネラ菌培養後の硬貨の下の培地の色が白色から黒色に変化するかどうかを目視することにより、硬貨の抗菌性を評価した結果を示す。Fig. 2 は、サルモネラ菌を培養後の DHL 寒天培地から、1円および10円硬貨を取り除いた場合の硬貨直下の状態を示す。1 円硬貨の直下では硫化水素産生により硫化鉄が形成され、培地が黒色に変化していることが確認される。また、これに対して、10円硬貨の直下では、培地の黒色への変化が確認されない。

したがって、この実験結果からアルミニウム素材の1円硬貨にはサルモネラ菌に対する抗菌性がないが、90% 以上の銅を含有している10円硬貨ではサルモネラ菌の硫化水素産生を阻害することがわかる。以上の結果から、 被検菌として現行で用いられている大腸菌および黄色ブドウ球菌に代わってサルモネラ菌を用い嫌気的状態に て培養すれば、硫化鉄産生による培地の白色から黒色への変化の有無を確認することで銅の抗菌性を容易に判 定・評価することが可能であることがわかる。



¥1 ¥10

Fig. 2 Effect of coins on formation of FeS by Salmonella growth

#### 3.3 SIM 培地による塩化第2銅の抗菌性の定量

SIM 培地の場合にも DHL 培地と同様に鉄源を含み、サルモネラ菌の硫化水素産生が活発であれば、硫化鉄が形成され、色が白色から黒色へ変化する。銅の抗菌性は、銅のイオンに起因している。銅イオン化合物の抗菌性の例として、培地に含まれる塩化第2銅の濃度とサルモネラ菌の硫化水素産生抑制との関係の有無を Fig. 3 に示す。硫化水素産生の増加はサルモネラ菌の菌数増殖の活発化を示唆している<sup>6)</sup>。したがって、塩化銅の濃度が高い培地では、白色から黒色への色の変化は認められないので、菌の増殖が抑制されていることがわかる。一方、塩化銅の濃度が低い培地では、サルモネラ菌の硫化鉄形成が増加していることが培地の色が黒色へ変化することでわかる。このことは、銅イオンによるサルモネラ菌の硫化水素産生の抑制および抗菌性を示唆している。SIM 培地で黒色を呈した添加された塩化銅が飽和量 2<sup>-6</sup>100ml を滴下した際の左から 7 番目の SIM 培地に含まれる銅 イオンの濃度がサルモネラ菌の増殖を阻害する最小の濃度であることがわかる。



Fig. 3 Effect of Cu+ concentration on the production of H<sub>2</sub>S by Salmonella

## 4. 結論

本研究では、銅イオンの抗菌性について、ラパポート培地、DHL 培地および SIM 培地の3種類の培地を用いて 実験を行った結果、以下のことが明らかになった。

- 銅および銅イオンの添加濃度を変えた半流動状の SIM 寒天培地を用いてサルモネラ菌を培養することに より、銅イオンのサルモネラ菌に対する抗菌性の有効最低濃度の測定が目視で可能となった。
- 本研究は、用いた手法によって抗菌性濃度を評価する新たな検査システムを提案しており、他の様々な 抗菌性物質の評価に応用できる有効な方法であると考える。

## 引用文献

## 1) JIS Z 2801 (2000)

2) 翠川裕、仲井正昭、翠川薫、新家光雄:日本金属学会誌、80 (2016) 印刷中

3) M. A. Clark and E.L. Barrett : J. Bact., 169(1987), 2391-2397.

4) Y. Midorikawa, S.Nakamura, P.Rattanphorn, K. Midorikawa: Asia Pacific Journal of Trop. Med. 3(2009), 939-942.

- 5) S.W. Bang, D. S. Clark and J. D. Keasling: Appl. Enviro. Microbio. 66 (2000), 3939-3944.
- 6) Y. Midorikawa, S. Nakamura, R. Phetsouvanh, and K. Midorikawa: Open J. Med. Microbiol. 4(2014) 90-95.

# 水熱電気化学処理により生体活性化された表面をもつ TNTZ 合金の In-vitro および In-vivo 評価

研究代表者:東工大院理工 松下伸広

研究分担者:東工大院総理工 武末江莉 東工大工 高橋 慧

In-vitro and In-vivo Tests of TNTZ Alloy Having Bioactive Surface Modified by Hydrothermal-Electrochemical Method Nobuhiro Matsushita<sup>1</sup>, Eri Takematsu<sup>2</sup>, Kei Takahashi<sup>3</sup> <sup>1</sup>Dept. of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550 <sup>2</sup>Dept. of Electro Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503

<sup>3</sup>Dept. of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550

Keywords: Bioactive surface, TNTZ alloy, Hydrothermal treatment, In-vitro measurement, In-vivo measurement

Bioactive surface modification using several solution processes was conducted on TNTZ alloy for a future implant device. Their bioactivity was carefully examined both in vitro and in vivo test. 3 types of bioactive surface modification by solution processes (hydrothermal [H], electrochemical [E] and hydrothermal-electrochemical [HE]) were used for the surface modification of TNTZ alloy. All these process enabled to fabricate nano-structured sodium titanate layers on the TNTZ alloy surface by optimized alkaline conditions. Their bioactivities were examined by in-vitro SBF test, which revealed that bioactivity was highest on the HE processed TNTZ followed by H and E process. The factors to induce bioactivity, surface chemical property and surface roughness were investigated. In-vivo bioactivity was evaluated based on Bone-Implant ratio (BIC) which obtained for surface treated TNTZ implanted in mice. HE processed TNTZ alloys sample exhibited the best BIC followed by H and E process. The order of their bioactivity order was the same as those of in-vitro SBF tests.

## <u>1. 緒言</u>

少子高齢化の進展に伴い、人工関節、人工歯根等の生体材料の需要が高まっている。新家らが開発した次 世代インプラント材料の Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金は毒性元素を含まず、低ヤング率を示す等の優れた利点を持 つものの<sup>[1]</sup>、骨等への生体組織により接合しやすい表面処理を施すことが必要とされる。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、 それぞれの表面構造、組成、濡れ性などの特性評価に加えて生体疑似液を用いたアパタイト誘導能による In vitro の生体活性評価と生後7週齢の雄ラットにサンプルを埋入して骨伝導を確認する In vivo の生体活性評価 を行った。

### 2. 実験方法

機械研磨により平坦化を行った TNTZ 基板(直径:1 cm)を水とアセトンで洗浄した。電解液には 5M NaOHaq に少量のフッ化アンモニウムを添加したものを用い、水熱法での温度は 90,150℃に設定し、電気化学法では 15 mA/cm<sup>2</sup>の直流電流を印加した。水熱電気化学法では、これらの処理が同時に行える装置を用いて実験を行 った。ここでは水熱法で 90 ℃1 時間の処理をした試料を H90-1h、電気化学法で 1 時間処理したものを E-1h、 水熱電気化学法で 90 ℃1 時間処理したものを HE90-1h とする。処理後のサンプルの表面を XRD, XPS, SEM, Raman 分光を用いて表面のセラミック層を観察・評価・同定した。表面処理後のサンプルは 37℃ の生体疑似 液(SBF)中に 2 週間静置し、アパタイト生成能の違いを評価した。TNTZ 基板を長さ 5mm, φ1mm に成型した 後に、機械研磨により平坦化した棒状の TNTZ 基板を生後 7 週齢の雄ラットの脛骨にサンプルを埋入して 2 週間飼育後に屠殺し、PMMA を用いて標本を作製した。トルイジンブルーにより染色を行った標本の組織観 察を行い、R<sub>B-1</sub>値(骨-インプラント率)により海綿骨領域における骨伝導度を評価した。

## <u>3. 結果および考察</u>

各処理法で作製した試料の構造を XRD, Raman 分光で評価したところ、試料表面は酸化ニオブを少量含む

アモルファスのチタン酸ナトリウムであることがわかり、SEM により水熱法、水熱電気化学法によって処理した試料の表面に はナノメッシュ構造が存在することを観察した。

In-vtiro 評価において、疑似体液 SBF 中のアパタイト誘導能 は処理方法、温度により異なっていた。様々な試料の比較より、 表面化学組成と表面粗さが誘導能に大きく影響を与えること が分かった。XPS により最表面の Na と Nb 量を検討したとこ ろ、高い Na/Ti 比と低い Nb/Ti がともにアパタイト誘導能を高 めることが分かった。水熱法で作製した試料では、チタン酸化 物の方がニオブ酸化物よりも多く存在するのに対して、電気化 学法では表層が標準電極電位で決まることから結果としてニ オブ酸化物も多く混在した層になっていた。レーザー顕微鏡に より各試料の表面粗さ Ra 値を評価したところ、表面が粗く Ra 値が1µm程度と大きいものは誘導能が高く、Raが0.1µm程度 と比較的平坦なものでは誘導能が低かった。これより表面積の 大きいサンプルの方でよりアパタイト生成が速いことを確認 できた。in-vitroの評価より、ハイドロキシアパタイトの誘導能 を高めるには、①表面でのNa 組成が多いこと、②表面Nb 量が 少ないこと、③表面粗さ R<sub>a</sub>値を 1 µm 程度とすること、が重要 であるという結論を得た。これらの関係を図1にまとめる。

次に、ラットを用いた In vivo 評価については、埋植期間が2 週間と短いことから、骨形成速度の速い海綿骨領域での骨伝導





## <u>4. まとめ</u>

水熱電気化学法により TNTZ 合金表面にナノメッシュ層を形成した試料は、疑似体液中での *in-vitro* 試験で 最も高いアパタイト誘導能を示すとともに、マウス中に埋植した *in-vivo* 試験でも最も高い海面骨誘導能を示 した。以上より、水熱電気化学法での表面処理が TNTZ 合金の生体活性を向上させるのに適したプロセスで あることが確認された。

### 謝辞

本研究は東北大学金属材料研究所の全国共同利用制度の支援を受けて行われました。その中で、同研究所 教授の新家光雄先生、仲井正昭准教授、稗田純子元助教(現東工大助教)、趙研元助教(現阪大助教)から有意義 な研究上の助言ならびに実験上のサポートを受けました。ここに深謝致します。

## 参考文献

[1] M. Niinomi, Biomaterials, **24**, 2673-2683 (2003).

[2] F. Konietschke, L. A. Hothorn and E. Brunner, Electronic Journal of Statistics, 6, 738-759 (2012).

# 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:長岡技科大工 本間 智之

研究分担者名:長岡技科大工 アイヌル アラファ、東北大金研 仲井 正昭、新家 光雄

Elucidation of role of O addition in early stage of nucleation and growth of both a and w phases in TNTZ alloys Tomoyuki Homma, Ainul Arafah<sup>1</sup>, Masaaki Nakai<sup>2</sup>, Mitsuo Niinomi<sup>2</sup>

Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188 <sup>1</sup>Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Ti, aging, heat treatment, precipitation, TEM

Based on the amount of O content in weight percent, 0.1, 0.2 and 0.4 alloys have been prepared by levitation casting and forging processes, and then age-hardening treatment at 400 °C has been applied to the alloys. At the peak aged condition, both  $\alpha$  and  $\omega$  precipitations occur, enhancing the mechanical properties. By measuring composition using energy dispersive X-ray spectroscopy, it is found that Zr is identified as a weak  $\beta$  stabilizer. When the aging temperature was decreased from 400 to 300 °C, single  $\omega$  phase dispersions were successfully induced; as a result, partitioning behavior of O in the  $\omega$  particles could be detected. O influences precipitation of thermal  $\omega$  phase in the TNTZ alloy.

## 1. <u>緒言(Introduction)</u>

Ti 合金には準安定相として $\omega$ 相が生成することが知られている。 $\omega$ 相の変態は、組成の変化をともなわず、高温からの焼入れ時に無拡散変態により生成する非熱的 $\omega$ 変態と、低温での時効処理時に拡散による組成変化をともなって生じる熱的 $\omega$ 変態が報告されている[1,2]。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 $\omega$ 相は、無拡散変態により生じることが明らかとなっている[3]。更に、Ti-V 合金では O の影響で $\omega$ 相の析出が遅れ、体積率も減少し、 $\omega$ 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[4]。

1998 年に良好な生体親和性を示すとされる元素として Nb、Ta および Zr を添加した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (mass%, TNTZ) 合金が開発された[5,6]。本合金は溶体化処理時に約 60GPa のヤング率を 示し[7]、純 Ti のそれ (104.3GPa [8]) と比較して約半分の低ヤング率を有することが特徴である。また、 TNTZ 合金の引張強さは、加工熱処理条件により 600~1200 MPa 程度となり、最適な加工熱処理を選択する ことにより、既存の生体用 Ti 合金である Ti-6Al-4V ELI (ELI: Extra Low Interstitial の略称) (mass%, Ti64 ELI) 合金および Ti-6Al-7Nb (mass%, Ti67) 合金の機械的性質とほぼ同等とすることが可能である。本合金は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aTi 相と微細なω相が生成 し、両相が弾性率を上昇させる。ω相はa相より弾性率を上昇させる効果が極めて高いことが明らかとなっ ている[9]。また、O の添加によりω相の生成が抑制され、β相を安定化し、結果的に延性向上に寄与する[10]。 このように生体材料の弾性率を最適化するためには O の役割と O がωやa相にどのような影響を及ぼすか 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る舞い、時効硬化挙動にどのように影響 を及ぼすかは明らかでない。そこで、O 濃度を変化させた TNTZ 合金の 400℃における時効硬化挙動と析 出相の関係を、分析電子顕微鏡を用いたナノ組織解析により明らかにすることを目的とした。

## 2. <u>実験方法 (Experimental procedures)</u>

O 添加量を 0.1、0.2 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。以後、それぞれ 0.1、0.2 および 0.4 合金と称す。合金本試料は東北大学金属材料研究 所の新家研究室より提供された。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、真空引き後 Ar 封入し、O 添加量に応じて 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、真空引き後 Ar 封入し、400℃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、400℃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. <u>結果および考察(Results and discussion)</u>

図1に400℃における時効硬化曲線を示す。TNTZ 合金のビッカース硬さ(Hv)は、焼入れまま(AQ) 材とピーク時効(PA)条件では0.4 合金時効材で最も高く、0.1 合金時効材で最も低い。O 含有量の多いTNTZ 合金ほど高硬度となっている。0.1、0.2 および0.4 合金の各合金で、ピーク硬さを示す時効時間は、それぞれ 777.6、604.8 および432.0ks である。また、その硬さは、それぞれ324、343 および355 である。時効硬化曲線 は2段階の硬さの上昇も認められる。Niinomiらは400℃より低い温度で時効処理を行うことにより、TNTZ 合金ではω相が析出し、それより長時間側や高温側で時効処理を行うと、αとω相が同時に析出することを 報告している[9]。そのため、ω相の析出は1段目の硬さ上昇に寄与すると予想される。ピーク時効ではαと ω相が共存することが予想される。

TEM を用いて PA 材および過時効(OA)時効材 のナノ組織解析を行った。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。 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。24h 時効材では 0.1 と 0.2 合金の BF 像に析 出物としてナノスケールのα相の析出が認められる が、0.4 合金の BF 像では析出物が確認できなかっ た。これは O 添加によりα相の析出の動力学が抑制 されることを示唆している。

また、O 添加によりα相のサイズは微細化する傾向が認められた。このように図1において、0.4 合金が最も硬化する理由の一つとして、O添加量の増加にともなう固溶強化が考えられる。その上、α相の微細化も0.4合金の硬さに影響を及ぼすと考えられる。



PA では、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相の同時に生成している。 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。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。

図3に走査透過電子顕微鏡(STEM)モードでエネルギー分散X線分光(EDX)により点分析を行うことで得られた各相への合金元素の分配係数を示す。解析結果を分配係数( $\kappa_1$ )としてまとめた。ここで、  $\kappa_1=\beta/\alpha$ と定義し、 $\beta$ は母相中の、 $\alpha$ は $\alpha$ 相中の各元素の濃度(at.%)と定義している。 $\omega$ 相の境界は不明瞭であり、形状やサイズ等の詳細な解析は困難であったため、図3の分配係数の測定では、 $\omega$ 相の分散状況は無視している。 $\kappa_1>1$ の場合、元素は $\beta$ 相側に、 $\kappa_1<1$ の場合、元素は $\alpha$ 相側に分配する傾向を示す。各合金の母相 $\beta$ 相にはNb、Ta、Zrが分配し、 $\alpha$ 相には主にTiが分配する傾向が認められる。一般的にTiとOは $\alpha$ 安定化元素、TaとNbは $\beta$ 安定化元素、Zrは中性元素として知られているが[11]、本研究の結果より、Zrは弱い  $\beta$ 安定化元素であることを示すことがわかる。Oは $\alpha$ と $\omega$ 相に影響を及ぼすと予想すると、今回のように $\omega$ 相を使用した解析では各合金で分配挙動を明確に示すことはできない。

24h 時効後、0.1 と 0.2 合金では O はそれぞれβとα相側に分配する傾向がある。O はα安定化元素として 知られ[11]、0.2 合金ではその傾向が確認できる。しかし、0.1 合金では、SAED 図形を解析した結果、母相 に加えてω相の解析パターンも確認できた。O はω相に固溶する可能であるという報告があるので[12]、24h 後の 0.1 合金では O の分配挙動はβとω相に影響されていると予想される。0.4 合金では、析出物は存在し ないので、N/A (not available) と示している。PA では、0.1 合金のO はα相側に分配し、TNTZ 0.2 と 0.4 合金では O がβ 相側に分配している。特にβ 相中で多くのω相が分散している 0.4 合金にいては、O の分配 挙動が不明瞭となっている。

上記の実験は $\omega$ 相の分散状況は無視しているので、 $\omega$ 相がどのようにOの分配挙動に影響を及ぼすか明らでない。そこで、純粋に $\omega$ と $\beta$ 相への各元素の分配挙動を明らかにする目的で、時効温度を400から300℃下げかて時効処理施した。図4に300℃における PA と OA 条件および 0.4 合金における STEM の EDX による点分析結果を分配係数( $\kappa_2$ )としてまとめた。ここで、 $\kappa_2$ = $\beta/\omega$ と定義した。 $\beta$ は母相中の、 $\omega$ は $\omega$ 相中の各元素の濃度である。 $\kappa_2$ >1の場合、元素は $\beta$ 相側に、 $\kappa_2$ <1の場合、元素は $\omega$ 相側に分配する傾向を示す。



図 2 TEM による BF 像および SAED 解析結果 (B // [110])



各合金の母相である $\beta$ 相には Nb、Ta、Zr が分配し、 $\omega$ 相には主に Ti と O が分配する傾向が確認でき、このような結果は、PA および OA ともに認められる。このように、O は主として $\omega$ 相に分配し、その影響が 400°Cにおける分配係数の測定結果にも及んだと結論づけられる。

## 4. <u>まとめ (Conclusions)</u>

β相中に分配する元素は、Nb、Ta、Zr であることを 明らかにした。一方、α相中にはこれまで通り Ti と O が優先的に分配すると考えられる。ω相には主として O が分配し、Ti もわずかながら分配する。時効温度  $400^{\circ}$ で各元素の分配係数を測定したところ、Zr はこれまで 一般的に知られている挙動(中性元素)とは異なり、 弱いβ安定化元素として振る舞うことも明らかにした。



図4 300℃におけるωとβ相への分配挙動(K<sub>2</sub>)

## <u>引用文献(References)</u>

1) R. Boyer, G. Welsch, E. W. Collings, *Titanium alloys*, ASM Int., (1994).

2) T. Akahori, M. Niinomi, H. Fukui, M. Ogawa, H. Toda, Mater. Sci. Eng. C, 25 (2005) 248-254.

3) H.P. Ng, A. Devaraj, S. Nag, C.J. Bettles, M. Gibson, H.L. Fraser, B.C. Muddle, R. Banerjee, Acta Mater., 59 (2011) 2981-2991.

4) J.C. Williams, Titanium science and technology, Plenum, (1973).

5) D. Kuroda, M. Niinomi, H. Fukui, M. Morinaga, H. Suzuki, J. Hasegawa, Tetsu-to-Hagane, 86 (2000) 602-609.

6) T. Akahori, M. Niinomi, T. Maekawa, K. Fukui, A. Suzuki, J. Jpn. Inst. Met., 66 (2002) 715-722.

7) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui, S. Niwa, Mater. Trans., 43 (2002) 2970-2977.

8) M. Tane, T. Nakano, S. Kuramoto, M. Hara, M. Niinomi, N. Takesue, T. Yano, H. Nakajima, Acta Mater., **59** (2011) 6975-6988.

9) M. Niinomi, Low modulus titanium alloys for inhibiting bone atrophy, In Tech., (2011) 250-268.

10) F. Geng, M. Niinomi, M. Nakai, Mater. Sci. Eng. A, 528 (2011) 5435-5445.

11) M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Tsutsumi, Mater. Sci. Forum, 654-656 (2010) 2134-2137.

12) T. Akahori, M. Niinomi, K. Ishimizu, H. Fukui, A. Suzuki, Japan Inst. Met., 67 (2003) 652-660.

## 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:東京歯科大学・歯科理工学講座 武本真治 研究分担者:東京歯科大学・歯科理工学講座 原田麗乃、河田英司 東北大学・金属材料研究所 仲井正昭、新家光雄

Corrosion resistance of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy in simulated oral environment

Shinji Takemoto, Rino Harada, Eiji Kawada, Masaki Nakai<sup>1</sup>, Mitsuo Niinomi<sup>1</sup> Department of Dental Materials Science, Tokyo Dental College, Tokyo 101-0061 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: titanium alloy, Drug delivery system, statin, X-ray photoelectron spectroscopy, alkaline treatment

Abstract: Sulfide is well-known to metabolism product from some oral microorganism. Recently, the sulfide was shown to a potential to induce the corrosion of titanium. The objective of this study was to examine the effect of sulfide in solution on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy (TNTZ) corrosion. As TNTZ was immersed in 3.12 g of Na<sub>2</sub>S•9H<sub>2</sub>O containing ultrapure water (pH 12.1) for 1, 3 and 7 days, it gradually increased the discoloration with increase of sulfide concentration in solution and with length of immersion. However, the degree of discoloration for TNTZ was lower than commercially pure titanium. The XPS spectra revealed that the state of oxide on the specimen increased and metallic state decreased with depending on immersion period. Therefore, TNTZ had a superior resistance of discoloration in sulfide-containing alkaline solution to commercially pure titanium, but TNTZ was oxidized with long immersion periods.

## <u>1. 緒言</u>

歯科用インプラントは一般に顎骨に固定されるフィクスチャー部位(人工歯根)、上皮組織と接触するアバットメント部位、口腔内曝される上部構造に大別される。これまで、歯科用インプラントの成功の鍵はフィクスチャー部位が顎骨に固定されることであった。一方で、顎骨固定により安定したインプラントであっても、インプラント周囲に炎症が起こり抜去する症例(インプラント周囲炎)が認められている<sup>1)</sup>。このインプラント周囲炎は口腔内細菌によってインプラント周囲の骨吸収が誘引される。また、この細菌がアバットメントとインプラントフィクスチャーの間に付着すると、インプラントフィクスチャーやアバットメントの腐食や変色が起こることが示唆されている<sup>2)</sup>。一方、口腔内で破折したインプラントフィクスチャーの破断面には、生体内からの付着物や腐食生成物が認められている<sup>3)</sup>。これらのことから、細菌感染は口腔内で劣悪な環境を導くばかりか、インプラントや補綴装置の破折を誘引することが危惧される。

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。我々はこれま でに、チタン合金のフッ化物や過酸化物に対する耐食性について評価し、その耐食性にはチタン合金の表面構造、特に表面 酸化物の組成が関与することを報告している<sup>4,5)</sup>。また、硫化物を含む溶液に浸漬したチタンの変色機序について、その表面 構造が関与している可能性について示唆した。しかし、TNTZ の硫化物に対する耐食性については詳細な検討がなされてい ない。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。

## <u>2. 実験方法</u>

試料には φ15 mm 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)を同様に研磨して用いた。硫化物溶液は ISO 10271 にしたがって超純水(MQ: Milli-Q, 18 MΩcm)に 3.12 g の Na<sub>2</sub>S•9H<sub>2</sub>O(12.4 mM)を溶解し調整した(MQS-L と表記)。これらの溶液 26mL に試料を浸漬 し、37℃に保持した恒温槽中に1、3および7日間静置した。各浸漬期間後、試料を溶液から取り出し、蒸留水中で超音波洗 浄し、水を拭き取り、大気中で保存した。

洗浄した試料は色彩計(MCR-A)で色彩を調べ、浸漬前との色差(ΔE\*ab)を算出した。続いて、X線回折(XRD)による表面 結晶相の同定およびX線光電子分光分析(XPS)による表面化学状態の解析を行った。XRD 測定には Rigaku 社製 Ultima IV を、XPS 測定には Kratos-Shimadzu 社製 Axis Ultra を用いた。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に MQS-L に種々の期間浸漬した TNTZ および TI の色差 ( $\Delta E^*ab$ )を示す。MQS-L に 1 日浸漬した TNTZ の $\Delta E^*ab$  値は 2.0 であり、TI(0.3)より大きかった。TNTZ の $\Delta E^*ab$  値は浸漬期間が長 くなるにしたがって徐々に増加し、MQS-L に浸漬 7 日後には 5.4 と なっていた。一方 TI の $\Delta E^*ab$  値は、浸漬 7 日後には 10.1 となり TNTZ より大きくなっていた。このことから、TNTZ のアルカリ性硫化 物溶液中での変色程度は浸漬初期では TI より大きいが、変色の進 行は遅いことが明らかになった。

Fig. 2 に MQS-L に種々の期間浸漬した試料および生理食塩水 (SAL)に7日間浸漬した TNTZ の XRD 図形を示す。いずれの図 形においても20が38.6、69.9 および82.8°にβ型チタンに帰属され るピーク(その他のピーク及びショルダーは CuKβ 線によるもの)が 認められた。しかし、硫化物溶液に浸漬した TNTZ にも新たなピー クは認められず、硫化物由来の結晶性の腐食生成物は形成してい ないと考えられる。

XPS 測定の結果、MQS-L に浸漬した TNTZ 表面の一部から硫黄 (S) が検出された。金属元素の詳細な分析行ったところ、TNTZ の Ti、Nb、Zr および Ta は浸漬時間が長くなるにしたがって各金属の 金属状態(Ti<sup>0</sup>、Nb<sup>0</sup>、Zr<sup>0</sup>および Ta<sup>0</sup>) は減少傾向であった。しかし、い ずれの浸漬期間においても合金中の金属元素の金属状態が確認 されたことから、不動態被膜の厚みは TI と比較すると薄いと考えら れる。

## <u>4. まとめ</u>

本研究では、硫化物を含むアルカリ性溶液中でのTNTZの変色 Fig は浸漬初期では純チタンより大きいが、7日浸漬では小さかったこと im から、変色の進行は純チタンより遅いことが明らかになった。その変 up 色は純チタンと同様に、TNTZ表面の酸化が要因であることが示唆された。

#### 謝辞

本研究の X 線回折装置での測定にご協力頂きました村上義弘氏、X 線光電子分光分析装置での測定にご協力頂きました 大村和世氏に深謝致します。

## 引用文献

1) Eur J Oral Sci 1998; 106: 721-764., 2) Biofouling 2010; 26: 471-478., 3) 生体材料 2002; 20: 10-22., 4) Dent Mater J. 2004; 23: 379-386., 5) Dent Mater. 2009; 25: 467-472.

利用機器名:X線光電子分光分析装置、X線回折装置



Fig. 1. Color change of TNTZ and TI specimens after immersion in sulfide-containing alkaline solutions for up to 7 days.



Fig 2. XRD patterns for TNTZ and TI specimens after immersion in sulfide-containing alkaline solutions for up to 7 days.

# CVD 法により合成した TiO2 膜の生体適合性の評価

研究代表者:東京都市大学工学部 桃沢 愛 研究分担者:東京都市大学工学部 関 正大 守屋 裕貴

Biocompatibility Evaluation of TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Laser CVD Ai Momozawa, Masahiro Seki, Yuki Moriya Department of Medical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo City University, 158-8557

KEY WORDS: Laser chemical vapor deposition (LCVD), TiO<sub>2</sub> film, coating, osseointegration, cell attachment.

Abstract:  $TiO_2$  is widely used in dental materials as orthopedic and dental implant thanks to its good properties and biocompatibility. Rutile- and anatase-type  $TiO_2$  films were prepared by laser chemical vapor deposition using Nd:YAG laser. The  $TiO_2$  films showed cauliflower like microstructures at 160 W of laser input power. The highest deposition rate was 17.1 µm/h at the total pressure of 800 Pa. Rutile- and anatase-type  $TiO_2$  was formed at the total pressure of 210 Pa, anatase-type at 800 Pa and rutile-type at1500 Pa, respectively. The degree of osseointegration in the early stages is critical for determining the mechanical stability of the implant. The cell attachment behaviors of  $TiO_2$  films were evaluated. The cell density and aspect ratio of osteoblast cells on  $TiO_2$  films were evaluated. Microstructure of the surface and photocatalytic performance of anatase-type  $TiO_2$  may be effective for cell attachment.

### 1. 緒言

TiO<sub>2</sub> 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ラ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<sub>2</sub>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<sup>1,2,3)</sup>.

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<sub>2</sub> 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. 実験方法

原料には Ti(dpm)<sub>2</sub>(O-i-Pr)<sub>2</sub>を用い,470 K で気化させた. 基板には ZrO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>薄膜のコーティングを行った.レーザーの出力は 0~200 W,成膜圧は 210~1500 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.

作製した試料については、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 1.6 ×10<sup>6</sup> 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<sub>2</sub> 濃度 5 %)で保管した. 各 試料への骨芽細胞の付着性や成長の傾向を定量的に調べるために、細胞数をカウントし、細胞密度を比較した. また、骨芽細胞は一方向に成長する特徴があることが観察されたため、各細胞のアスペクト比(長辺/

短辺)の計測を行い、細胞伸展の比較を行った.

## 3. 研究成果

Fig.1 に成膜温度,成膜圧それぞれ(a)983 K, 210 Pa, (b)1004 K, 800 Pa, (c)963 K, 1500 Pa の時の TiO<sub>2</sub> 膜の 断面,表面図を, Fig.2 に XRD 回折パターンを示す. ピークの同定結果より, 210 Pa, 800 Pa の場合では Rutile, Anatase の混相であり, 1500 Pa では Rutile の単相であることが推測される.一方, 800 Pa では, SEM 観察結 果より Anatase 相に特徴的なカリフラワー状組織を示していることから,主として Anatase 相から構成されて いるものと思われる.

また,作製した薄膜を用いた骨芽細胞の細胞接着試験結果について,Fig.3(a)に細胞密度解析結果を,Fig.3(b) に細胞伸展解析結果を示す.この結果より,成膜E 800 Pa の薄膜で最も骨芽細胞親和性に優れることが分か った.細胞親和性は表面粗さと形状によって異な<sup>4)</sup>が,表面粗さがほぼ同じである(Table 1)ため,カリフラワ ー状の表面微細構造の形状若しくは Anatase 型の光触媒性の高さが細胞親和性に影響していることが示唆さ れた.

## <u>4.まとめ</u>

ZrO<sub>2</sub> 基板上にレーザーCVD により TiO<sub>2</sub> 薄膜のコーティングを行い,その膜質および骨芽細胞の細胞接着 試験生体適合性について観察を行った結果,薄膜の微細構造若しくは Anatase 型の光触媒性の高さが細胞親 和性に影響していることが示された.次年度は特に光触媒性と細胞接着性について研究を行い,そのメカニ ズムを明らかにする予定である.

## 謝辞

本研究は北大学金属材料研究所・複合機能材料学研究部門との共同研究により行われました.

## <u>文献</u>

- 1) K. Ishihara, et al.:"Basics of biomaterials" Nihon Igaku- kan, 17(2010).
- K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay: "Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti. "Acta Biomaterialia. 3 (2007) 573-585.
- T. Hanawa: "Surface treatment of titanium in medical applications" Journal of Japan Institute of Light Metals, 55-11 (2005)553-556.
- I. Tanabe, A. Momozawa, A. Mori, Y. Kameyama, M. Watada: "Evaluation on Cell Attachment to Surface Modified Titanium" Journal of IAPS 22-1(2014) 75-79.



Fig.1 Cross-sectional (left) and surface (right) SEM images of TiO<sub>2</sub> films prepared using Nd:YAG laser at various deposition temperature and total pressure (a) 983 K and 210 Pa, (b) 1004 K and 800 Pa, (c) 963 K and 1500 Pa.



Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiO2 films prepared using Nd:YAG laser



Table1 Surface roughness of TiO<sub>2</sub> films

	(a) 210 Pa	(b) 800 Pa	(c)1500 Pa
Ra	0.217	0.198	0.205
Rz	1.125	0.985	1.115

Fig.3 Analyses of (a) cell density and (b) aspect ratio of osteoblast cells on

TiO<sub>2</sub> films after 1, 4, 10 days.

# 摩擦攪拌プロセスによる生体用 β型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金 の表面改質層と機械的性質の関係

研究代表者:名城大理工 赤堀 俊和 研究分担者:東北大学金研 仲井 正明 新家 光雄

Relationship between Surface Modification Layer and Mechanical Properties of Biomedical Beta-Type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy Subjected to Friction Stir Process Toshikazu Akahori<sup>1</sup>, Masaaki Nakai<sup>2</sup> and Mitsuo Niinomi<sup>2</sup> <sup>1</sup>Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya 468-8502 <sup>2</sup>Institute of Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 Keywords: metallic biomaterial, beta type titanium alloy, mechanical properties, surface modification process

This study investigated the effect of the friction stir process (FSP) on the mechanical properties and microstructure of biomedical beta-type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), and Ti-6Al-4V ELI (Ti64), which is one of representative biomedical alpha/beta type titanium alloy used in practical applications. The surface layer of TNTZ subjected to FSP was composed of severely deformed and heat-affected zones with a large amount of precipitated fine alpha phases or relatively coarse beta phases. On the other hand, the surface layer of Ti64 was comprises almost entirely of a heat-affected zone with relatively small acicular alpha and beta phases in the prior beta phase. Vickers hardness of TNTZ and Ti64 subjected to FSP showed the highest value at the very edge of the specimen surface and decreased significantly with increasing depth from the surface.

## 1. 緒言

近年、摩擦攪拌接合(FSW)を応用した摩擦撹拌プロセス(FSP)の応用が検討されている<sup>1)</sup>。FSP とは FSW と同様に円柱状の回転工具を材料へ押し当て、摩擦熱が発生することで、材料を軟化し塑性流動させる技術である。この処理は、加工と熱処理を同時に行い、 ミクロ組織微細化させた表面改質層を付与することができる。また、FSP が固相プロセス であるため強化材と母材との反応を抑制させることや、固体金属へ直接に強化粒子や繊維 などを局所的に分散できる利点がある。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(TNTZ)はβ型チタン合 金であるため、FSP 時において強加工された材料表面近傍におけるミクロ組織の微細化お よび入熱に伴う第二相等の析出等が考えられ、同層の特性は傾斜的に変化し、さらに FSP 条件によっても様々に変化することが期待される。また、加工雰囲気を変化させることで、 同層のβ安定度が同時に変化することも予想される。しかしながら、β型チタン合金に関 する FSP の研究報告はほとんどないのが現状である。そこで、本研究では、ヤング率の上 昇を抑制し、力学的特性の向上を図るため、代表的なα+β型チタン合金である Ti-6Al-4V 合金(Ti64)を比較材とし、TNTZのミクロ組織および機械的強度に及ぼす種々の加工条 件下における FSP を用いた表面改質処理の影響について調査・検討した。

### 2. 実験方法

供試材には、TNTZ 熱間丸棒材(直径:30 mm)および比較材として Ti64 熱間鍛造丸棒 材(直径:35 mm)をそれぞれ用いた。両供試材を機械加工により厚さ 3.0 mm のコイン状 に切り出し、TNTZ に対してのみ、真空中にて 1063 K で 3.6 ks 保持後、水冷の溶体化処理 (以後、TNTZ/ST と呼称)を施し、Ti64 は受け入れままの状態である焼鈍処理状態(以後、 Ti64/anneled と呼称)とした。両コイン状試料に対して、加圧力等を変化させた種々の条件 下にて、TNTZ および Ti64 の両試料表面に対して FSP を施した。以後、試料名について は、合金名および負荷(MPa)を用いて表記する(e.g. TNTZ/70.7)。実験装置には、川崎重 工製荷重制御式摩擦撹拌点接合装置を用いた。接合ツールには、一般的に Fe および Al 異材の摩擦撹拌点接合に使用されている超硬合金製フラット型接合ツールを用い、TNTZ および Ti64 に対してそれぞれツール直径 φ 6.0 mm および φ 10 mm を使用した。

FSP を施した TNTZ および Ti64 の両試料を機械加工により半分程度に切断し、その断面をエメリー紙による湿式研磨および二酸化シリコン懸濁液を用いてのバフ研磨を施し、 0.5%フッ酸水素溶液を用いて腐食した。同面を光学顕微鏡、X 線回折装置および走査型 電子顕微鏡 (SEM)を用い、ミクロ組織評価をそれぞれ行った。また、X 線回折の条件は、 回折角 2 $\theta$  = 37~40° およびスキャンスピード 2 $\theta$  = 1°/min とした。この場合、X 線回析 測定では、試料表面を湿式研磨にて深さ方向へ約 40  $\mu$ m 間隔で研磨し、各深さにおける 構成相の変化について測定を行った。硬さ試験には、微小ビッカース硬さ(HV)試験機を用 いた。コイン状試料を機械加工にて半分に切断後、その断面部分をエメリー紙により # 4000 まで湿式研磨を行った。測定箇所は FSP 加工面の中心部、その両端付近および両位 置の中間付近において加工面近傍から 200  $\mu$ m 間隔にて行った。TNTZ の試験条件を押込 み荷重 1.96 N および保持時間 10 s、Ti64 の試験条件を押込み荷重 9.81 N および保持時間 10 s としてそれぞれ行った。

### 3. 結果および考察

FSP による表面加工部直下では、強加工と摩擦発熱により再結晶が生じ、等軸  $\beta$  相の高 い微細化傾向が確認できた。この場合、TNTZ/ST における  $\beta$  相の平均粒直径が 20  $\mu$ m で あったのに対して、FSP 後では、表面直下における同値が 3.0  $\mu$ m を示していた。また、 その微細化度は約 15%であり、試料表面から内部に進むに従い等軸  $\beta$  相の平均粒直径は 線形的に大きくなり、FSP 加工面から内部へ約 600  $\mu$ m では、TNTZ/ST とほぼ同等の値 を示していた。本 FSP 条件下においては FSW と比較して加工度が低いため、再結晶した  $\beta$  相の平均粒直径が 3.0  $\mu$ m と比較的大きかったが、冷却過程時の析出相により機械的強 度の低下は低いことが予想される。試料断面の表面から各深さ方向における Ti64/6.37 の ミクロ組織では、上述のように、FSP により塑性流動域の大半が除去され、主に熱影響域 (βトランザス以上)を示しており、針状α組織を呈していた。同ミクロ組織は加工前の ミクロ組織である等軸α組織と大きく異なっており、FSP により、熱影響域が Ti64 のβ トランザス(1268 K)を越え、その後冷却されたことを示していると考えられる。そのため、 旧β粒中に針状α相が析出した形態を示し、加工面近くでは針状α相がやや微細化し、塑 性流動の影響が若干現れていたと考えられる。

TNTZ/70.7 では、加工面の HV(281)は中心部のそれより約 75 %高い値を示していた。 これは上述したように FSP による強加工と摩擦発熱による再結晶による微細化したβ相 および FSP 後の冷却過程により時効析出したα相に起因したと考えられる。両相ともに、 深さ方向の増加と共に粗大化および析出量の減少が確認されており、HV が傾斜的に変化 したと考えられる。さらに、TNTZ/70.7 は大気中にて FSP 加工されているため、大気中の 酸素および窒素などの軽元素が加工面に拡散することによる固溶強化ならびに両元素は α安定化元素であるため、加工面近傍におけるβ相の安定度を変化させることで、α相の 析出を促進させたことが考えられる。一方、Ti64 では Ti64/6.37 まで両特性が TNTZ と同 様に上昇傾向を示すが、その後の FSP 加工の高応力下では、逆に低下傾向を示していた。 これは、上述したように、融点が TNTZ より低いことから、FSP 加工による強加工領域の 低下に起因したと考えられる。そのため、Ti64 に対して、FSP 加工の応力をより低値側で 行うことが有効であると言える。

## 4. まとめ

生体用β型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金 (TNTZ)および既存の 代表的な生体用α+β型チタン合金である Ti-6Al-4V ELI 合金(Ti64)に対して、 摩擦撹拌プロセス(FSP)を施した場合におけるミクロ組織および機械的性質 を調査・検討した結果、以下の結言を得た。

(1) FSP を施した TNTZ における試験表面層は、微細あるいは比較的粗大なβ 相中に多量のα相が析出した強加工部および熱影響部で構成されていた。一 方、Ti64の試験表面層は主に旧β相中に比較的小さな針状α相およびβ相か らなる熱影響部を呈していた。

(2) FSP を施した TNTZ および Ti64 のビッカース硬さは表面近傍で最大値を示し、表面から深さが増すとともに著しく低下した。

## 引用文献

 Y. Zhang, Y. S. Sato, H. Kokawa, S. H. C. Park and S. Hirano: Mater. Sci. Eng. A, 485(2008), 448-455.

## 金属ガラスの微視的構造

研究代表者:東京大学工学系研究科 阿部 英司 研究分担者:東北大学金属材料研究所 加藤 秀美

Microstructure of a metallic glass Eiji Abe<sup>1</sup>, Hidemi Kato<sup>2</sup> <sup>1</sup>Dept. Materials Science & Engineering, University of Tokyo <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University

Keywords: electron microscopy, metallic glass, amorphous alloys, supercooled liquid

 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  metallic glass is known to reveal distinct  $\beta$ -type relaxations, whose microscopic origin is believed to be correlated with their local atomic configurations. Namely, intrinsic less-dense zones (i.e., free-volume) in the glass may well act as the relaxation centers. In the present work, we have investigated the possible microstructural change of the  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  metallic glass during a dynamical relaxation test at the temperature below Tg (glass-transition), using atomic-resolution scanning transmission electron microscopy. Contrary to our expectations, there was no significant microstructural change during the relaxation test, suggesting that the present experiment may not be sufficient to detect the relaxation-centers in the  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  glass structure.

## 1. はじめに

昨年までの研究において,数kVで加速したArイオンをPdNiP系金属ガラスに照射すると,ガラス母相中に1nmのAr粒子の析出が起こるという極めて興味深い現象を見いだした.これは,PdNiPガラス構造中に原子スケールでのボイド(すなわち,相対的に密度の低い微視的領域)が存在することを示唆しており,いわゆる自由体積の概念と密接に関係すると考えられる.本研究では,PdNiP金属ガラス相特有のスロー緩和現象(β緩和)と,Ar析出挙動の変化を最先端の電子顕微鏡を用いて調べた.

## 2. 研究経過·成果

まず、Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>ガラス試料の動的緩和試験を行った. 測定条件は、温度 T= 180~270 C (15℃刻み)、角振動数ω= 10<sup>-3</sup>~10<sup>2</sup> rad/s、試料形状 50 mm×3 mm×0.7 mm (板 状)、測定モード Three point bending である.図1上にお いて、損失弾性率(loss)は1サイクルの過程で失われる内部 摩擦などの粘性損失エネルギーを示す.単位(Pa)は、N/m<sup>2</sup> = Nm/m<sup>3</sup> = J/m<sup>3</sup>となるので、材料 1m<sup>3</sup>当たりが損出する エネルギー(J)に相当する.測定温度の上昇に伴って高周波 数側にシフトするのは緩和時間が小さくなるためであり、 この際の移動量(shift-factor)をアレニウスプロット(図1 下)することで緩和時間の活性化エネルギーが算出される. これらより、Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> ガラス試料ガラス試料のβ緩和 は、緩和時間~1 s、活性化エネルギー1.47 eV と見積もら れる.よってβ緩和は、単原子拡散を素過程とするものと 推察される.



図1(上)動的緩和試験と(下)アレニウスプロット.

β緩和前後での特徴的な微細構造変化の有無を調べるため,HAADF-STEM 観察を行った(図2).HAADF 像中, 黒い粒子として結像されているのはイオンビームにて打ち込まれた Ar 粒子である[1].この Ar 粒子のサイズは, 元のガラス母相に存在する「疎」な領域(~自由体積?)の大きさに対応していると考えられる.急冷まま(as-quench) の試料では,比較的大きなサイズ(>~1.2nm)の粒子が存在しているが,ガラス転移温度以下(553K)での熱処 理によってこれらが選択的に消失している様子が見て取れる.同温度での熱処理中,よりβ緩和を促進させるため 振動試験も併せて行ったが,静的な熱処理とほぼ変わらない粒子分布となった.このことは,大きな粒子の選択的 消失現象がほぼ熱処理によってもたらされていることを意味しており,当初予測していたβ緩和中心との相関が低 いことを示唆している.



# HAADF-STEM images of the Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> metallic glass

図2 各種条件における Pd40Ni40P20 ガラス試料の(左) HAADF-STEM 像と、(右) それらの黒点粒子(Ar 粒子) サイズ分布.

3. まとめ

最先端走査透過型電子顕微鏡法(STEM 法)によれば, Ar 修飾により自由体積分布を直接的に捉えることがで きる.この考えに基づいて,ガラスのスロー緩和過程として重要なβ緩和現象と,そのミクロ構造との直接的な関 係を見いだすことを試みたが,今回の観察では有意なデータを得ることが出来なかった.今後は,緩和試験条件, および STEM 観察条件をより最適化し,わずかな構造の違いを十分有意に捉えることが必要と考えている.

引用文献

1) T. Miyauchi, H. Kato & E. Abe, "Solid Argon Precipitation in a Metallic Glass: Does Free-Volume Help?", *Materials Research Letters* (2014) **2**, 94-99.

## Zr 系、Pd 系金属ガラスの構造と電子状態

熊本大院自然 細川 伸也 宇都宮大院工 山本 篤史郎 東北大金研 加藤 秀実

Structural and electronic properties of Zr- and Pd-based metallic glasses

Shinya Hosokawa, Tokujiro Yamamoto<sup>1</sup>, Hidemi Kato<sup>2</sup>

Department of Physics, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Electronic structure, Chemical nature, Photoemission spectroscopy

The incident-photon energy, hv, dependence of the valence-band electronic structure was measured by photoemission spectroscopy (PES) on Pd<sub>30</sub>Pt<sub>175</sub>Cu<sub>325</sub>P<sub>20</sub> (PPCP) bulk metallic glass, having a critical-cooling-rate similar to that of the Pd<sub>425</sub>Ni<sub>75</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> (PNCP) excellent glass-former. The density of states (DOS) near the Fermi energy,  $E_F$ , is mainly composed of the Pd 4*d* and Pt 5*d* electrons. The partial Pd 4*d*, Pt 5*d*, and Cu 3*d* DOSs in the valence band were estimated by the *hv* dependence of the photo-ionization cross-sections, and a localized tendency was clarified for the Pd 4*d* electrons. Core-level PES measurements were also carried out at the Pd 3*d*<sub>5/2</sub>, Pt 4*f*<sub>7/2</sub>, Cu 3*p*<sub>1/2</sub>, and P 2*p* levels. The Pd 3*d*<sub>5/2</sub> core level largely shifts toward the deeper electron energies by replacing Ni with Pt atoms from PNCP, indicating a charge transfer from the P and Pd atoms. The widths of these peaks becomes wider in PPCP than in PNCP for the Pd 3*d*<sub>5/2</sub> core level, suggesting that local structures around the Pd atoms become heterogeneous or less uniform.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

P を含む Pd 系合金あるいは Al を含む Zr 合金は、いずれも液体急冷法によってガラス化が可能なバルク金属ガラス (BMG)として代表的な物質である。いずれも 100 K/s を大幅に下回る臨界冷却速度でアモルファス化が可能である。これまで、各構成元素のまわりの部分原子配列とガラス形成能の関係を明らかにするため、X 線異常散乱 (AXS)や中性子回折 (ND)実験と、逆モンテカルロ(RMC)計算によって、ガラスの骨格を形成する Pd や Zr 原子、その間を埋める Ni や Cu 原子については詳しく検討を行ってきた[1-2]。しかしながら、それらの主要元素をつなぐ「のり」の働きをするとおもわれる P あるいは Al 原子については、X 線、中性子ともに散乱断面積が非常に小さいため、信頼できる実験結果を得られていない。

われわれは、電子状態の観点から、価電子帯状態密度や内殻準位について光電子分光測定を行っている。本年度は、 Pd<sub>30</sub>Pt<sub>175</sub>Cu<sub>325</sub>P<sub>20</sub> BMG についての結果が論文として公表できた[3]ので、それを詳しく報告したい。

## 2. 実験方法(Experimental procedure)

Pd<sub>30</sub>Pt<sub>175</sub>Cu<sub>325</sub>P<sub>20</sub>バルク金属ガラスは、Pd-P 母合金とPt、Cu および P を混合してアーク溶解したのち、Cu の鋳型を用いた傾角鋳造法により直径 3 mmの円柱を作成した。PES スペクトルは広島大学放射光科学研究センターのビームライン BL7 に設置された高分解能 PES スペクトロメータを用いて、価電子帯電子状態を入射光エネルギーhvを 30-220 eV の範囲および Pd 3 $d_{52}$ 、Pt 4 $f_{72}$ 、Cu 3 $p_{12}$ および P 2p 内殻準位を測定した。

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

図1左に、価電子帯 PES スペクトルの hv変化を示す。スペクトル形状が hvによって大きく変化しているが、これは光イオン 化散乱断面積が hvによって大きく変化していることによる。これを利用して、主な構成要素である Pt 5d、Pd 4d および Cu 3d 電 子の部分状態密度(DOS)を図1右のように算出することができた。いずれの電子もフェルミ準位 E<sub>F</sub>への寄与が非常に小さい。 また、Pd 4d 状態は、純粋 Pd とは全く異なり、2 つの大きなピークを持ち、非常に局在化していると考えられる。

図2左にPd 3d<sub>52</sub>および右にP2p内殻準位PESスペクトルを示す。Pd 3d<sub>52</sub>内殻準位PESスペクトルは他の典型的なBMG と比較して非常に準位の幅が大きく、Pdの化学状態が非常に多岐にわたることを示している。またP2p内殻準位PESスペクト ルもスペクトル幅が他に比べて少し広いことと結合エネルギーが大きいことが見出された。したがって、この BMG の構造不均 一性は極めて大きいことが結論できる。



図2 (左)Pd 3d52 および(右)P 2p 内殻準位 PES スペクトル。

## <u>4. まとめ (Conclusion)</u>

Pd<sub>30</sub>Pt<sub>17.5</sub>Cu<sub>32.5</sub>P<sub>20</sub>バルク金属ガラスについて、価電子帯および内殻準位 PES スペクトルを測定した。価電子帯では Pd 4d 電子に局在性が見出された。また、Pd 3d<sub>52</sub>内殻準位スペクトルからは Pd の化学状態が非常に多岐にわたることを見出した。また、P の化学状態にもやや不均一性が見られる。

## 謝辞(Acknowledgement)

バルク金属ガラス試料は東北大学金属材料研究所の西山教授に作成していただいた。PES 実験は、広島大学の佐藤仁准 教授、あいちシンクロトロン光センターの仲武昌史博士にご助力いただき、広島大学の HiSOR/BL7 で行った(課題番号 06-A-51)。

## 引用文献(Reference)

- 1) S. Hosokawa et al., Int. J. Mat. Res. 103, 9 (2012).
- 2) S. Hosokawa et al., J. Phys.: Conf. Ser. 502, 012023 (2014).
- 3) S. Hosokawa et al., Phys. Status Solidi B 253, 676 (2016).

## 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:学習院大理(現:函館高専一般理数)水野章敏

研究分担者:学習院大理 渡邉匡人 学習院大院自然・青島大地 昆佳良 藤原直子

# Link between the local structure of liquid and solid phases during directional solidification of high-temperature melts

In the present study, we focused on a structural correlation between liquid and solid phases during directional solidification process realized by the laser-heated zone melting (LHZM) method as a containerless technique. Accordingly, synchrotron radiation x-rays were utilized to investigate structures of liquid and solid phases near interface during solidification process. Apparatus constructed for x-ray diffraction experiments with the use of the LHZM technique was installed in the beamline of the SPring-8. High-energy x-ray diffraction data of liquid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 2327 K and liquid Ti at 1941 K were obtained by the CdTe solid state detector. Structure factors of the melt near the solid-liquid interface were extracted from the collected diffraction data. The structure factor of liquid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows good reliability comparable to that obtained by the aerodynamic levitation technique. In addition, the structure factor of liquid Ti close to the solid-liquid interface indicates an unexpected peak which can be associated with the precursor of the metastable phase during solidification. We will discuss a link between the liquid and the solid structures near the interface during the directional solidification.

1. 緒言

本研究では、1700~2800 K 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。

液相から固相への相転移をともなう凝固現象を理解することは、実用上広く用いられている 鋳造や結晶成長などの高温プロセスを制御するうえで重要である。しかし、融点の高い多くの 実用材料については、依然として凝固現象の観測が困難であり、特に2000 K 以上の高融点物質 の凝固に関する理解は十分ではない。そこで、申請者らは、高温融体における液相-固相界面近 傍の局所構造の関連を明らかにするため、レーザー加熱型ゾーンメルト装置を構築した。2012 年度より本手法を利用した放射光 X 線回折実験を行い、凝固状態における固相と液相の局所構 造のその場観測を試み、これまで、高融点(2327 K)であるアルミナについてゾーンメルト状態の 実現により高精度液体構造データの取得し、さらにチタンの凝固界面近傍の構造因子の取得に 成功している。これまで、高融点であるアルミナ(2327 K)、さらにチタン(1941 K)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ている。 さらに、チタンについて、レーザー強度を徐々に下げることにより、液相から固相へ至る際の X

に液相(a)のピークにも固相の高温相(f)の Bragg ピークにも 対応しない特異な回折パターンが得られた。しかし、固体 と液体が共存しているため、この特徴がどのような原子配 置に由来しているかについて明確に結論づけられていな い。また、結晶の高温相のピーク位置とも大きく異なるた め、きわめて特異なパターンであることがわかる。したが って、きわめて狭い温度領域で、これまでに知られていな い準安定相が析出している可能性がある。

線回折データを取得した。その結果、Fig.1のdに示すよう

本申請では、チタンの凝固過程で得られた特異な回折パ ターンについて、その再現性を確認し、さらにこのような パターンが出現する条件を調べることを目的とした。



Fig. 1 Ti の凝固時における構造

2. 実験方法

本研究で構築したゾーンメルト装置を SPring-8 の BL04B2 ビームラインの試料ステージにレ ーザー加熱型ゾーンメルト装置を設置した。装置チャンバーは水冷および SUS 製の密閉構造と なっており、真空引きおよび Ar ガスによるチャンバー内の雰囲気置換を行った。使用を予定し ていた半導体レーザーが故障したため、ビームライン実験ハッチ内に備付の炭酸ガスレーザー を用いて光学系を組み、集光レンズにより集光することにより局所的に加熱し、棒状試料の一部 を融解した。2 台の炭酸ガスレーザー(最大出力 200 W および 100 W)を使用し、直径 1 mm のチ タンのゾーンメルト状態の実現に成功した。スリットにより 0.5 mm(w)×0.2 mm(h)に絞った 61.4 keV の単色 X 線を入射し、CdTe 半導体検出器を用いて、液体、固液共存状態の回折データを取 得した。取得した回折データを補正することにより、各条件での構造因子を算出した。

3. 実験結果

今回の実験でチタンの凝固点(1940 K)近傍において取得した X 線回折データを Fig. 2 に示す。 残念ながら Fig. 1 の未知相(d)のパターンの再現性を完全に確認するには至らなかった。しかし、 固液共存相の第 2 ピーク位置(55 nm<sup>-1</sup> 近傍)の高波数側に鋭いピークが現れることを確認した。 この位置に出現するピークがチタン結晶の高温相に由来すると考えられるが、現時点では ICDD のデータベースに登録されている 1572 K の hcp 構造のパ ターンとは一致せず、析出結晶相を同定できていない。 今後は、準安定構造析出の可能性も含めて解析を進めて いく。

## 4. まとめ

放射光 X 線回折実験に最適化したレーザー加熱型のゾ ーンメルト装置を立ち上げ、高融点物質である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2327 K)、ZrO<sub>2</sub>(2988 K)、および Ti(1941 K)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



Fig. 2 本研究で取得した Ti の凝固

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。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたって,東北大学金属材料研究所研究部の共同利用を介して宇田聡教授 より有益な助言をいただき、名倉千春氏には様々な支援をしていただきました。ここに謝意を表 します。

## 地球外物質中カンラン石のX線回折による衝撃変成度合いの見積もり

研究代表者:東京大学大学院理学系研究科 三河内 岳

研究分担者: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 東京大学大学院理学系研究科 竹之内 惇志

Degree estimate of shock metamorphism of olivine in meteorites by X-ray diffraction

Takashi Mikouchi<sup>1</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup>, Hideto Yoshida<sup>1</sup>, Atsushi Takenouchi<sup>1</sup> <sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: meteorite, olivine, shock metamorphism, XRD, micro-Raman

*Abstract*: In this study we estimated shock metamorphism in olivine of angrite and Martian meteorites. In angrites, olivine megacrysts showing different optical properties due to variable degrees of deformation are present and we performed XRD and micro-Raman spectroscopy. In spite of different optical properties, we did not find clear difference in XRD patterns and micro-Raman spectra. In Martian meteorites, dark-colored olivine grains are commonly found. We analyzed these grains by micro-Raman and Fe-XANES. The obtained micro-Raman spectra show additional peaks suggestive of high pressure polymorph of olivine. The Fe-XANES analysis shows high abundance of Fe<sup>3+</sup>, which suggests formation of Fe nano-particles by olivine self- oxidation and reduction during the transformation of olivine to their high-pressure and high-temperature phases.

#### 1. はじめに

カンラン石は地球の上部マントルの最主要構成鉱物であり、隕石をはじめとする地球外物質中にも最も普 遍的に存在する鉱物である。地球外物質は元の天体で形成されて以降、地球に落下するまでの間に多くの衝 撃変成過程を経ている場合が多く、カンラン石はこれら様々な度合いの衝撃変成に対して特徴的な光学的性 質の変化をすることが知られている。これらの変化はコンドライト隕石のショックステージとして知られて おり、S1~S6までの6段階に分けられている。しかし、ショックステージの見積もりは定性的な面が強 く、研究者により判断基準が異なる場合も多い。このような衝撃変成度の見積もりの違いは、隕石形成史を 理解する上で、異なった解釈を生み出す危険性を持っている。そこで、本研究では、隕石などの地球外物質 に含まれるカンラン石結晶のX線回折実験を行い、得られる回折パターンから特定の反射の半値幅などを評 価することによって、より定量的に衝撃変成度の見積もりを試みることを目的としている。また、X線回折 実験結果との比較のために走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた電子線後方散乱回折(EBSD)実験や顕 微ラマン分光分析なども行い、総合的に各種の隕石中カンラン石に見られる衝撃変成履歴の解明を試みた。

#### 2. 研究経過

本年度はアングライト隕石および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、 これらの隕石が経験した応力(主に衝撃)変成履歴をたどることを試みた。太陽系最古の火成岩であるアン グライト隕石には数ミリメートル大のカンラン石巨晶が含まれており、1つ1つの結晶が異なった応力の影響を受けたことが光学顕微鏡による観察によって示唆されている。これらのカンラン石は太陽系で最初に形 成された分化した物質の可能性があるが、この応力の影響が母天体のマントル中で生じたものなのか、衝撃 変成による外的要因なのかは定かではないため、これらのカンラン石のX線回折実験、ラマン分実験光を行 ってその手がかりを得ることを試みた。また、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に注目し、主に顕微ラマン分光と鉄の放射光XANESにより検証した。

#### 3. 研究成果

アングライト中のカンラン石巨晶は、光学顕微鏡による薄片観察によると、クロスニコルできれいに消光 するもの、波状消光を示すもの、明瞭なティルト・バウンダリーを示すものなど、様々な度合いの応力によ
る影響を受けたことが分かった。これらの粒子のX線回折実験を薄片中のカンラン石に対して、in situ で行った。薄片試料であったために、試料を回転することができず、共通する反射は存在しておらず、結晶間の 比較はできなかったが、いずれもシャープな反射を示していた。ラマン分光により、カンラン石のラマンピ ーク位置から残留圧力を見積もったが、特に応力の強いと思われるカンラン石粒子ではやや高い圧力が得ら れた(図1)。しかし、その差は大きくなる実際に有意な結果であるかは定かではない。

いくつかの火星隕石(NWA 1950、LEW 88516、LAR 06319、Tissint 他)中の黒色カンラン石とラメラ状の 組織を示すカンラン石の顕微ラマン分析を行ったところ、いずれもラマンシフトの650~680 cm<sup>-1</sup>付近に通常 のカンラン石には見られないピークが見られた。一部は、NWA 2737 隕石(シャシナイト)に報告されてい る弱いピークと同一のものであると考えられ、それらはワズレアイトからカンラン石へ相転移して戻る際に 現れるピークの可能性がある。また、Tissintのカンラン石中のラメラ組織では670 cm<sup>-1</sup>付近に明瞭なピーク が見られ、これも高圧相に由来するピークであると考えられる。これらのピークは、一度高圧相への相転移 を経験した証拠であり、カンラン石の黒色化は高圧相転移に伴い起こることが示唆される。そのため、一部 の黒色カンラン石を多く含む火星隕石はあまり高圧鉱物を含まないが、隕石全体として他の隕石よりも高い 温度圧力を経験していると考えられる。また、これらのカンラン石に対して、高エネ研BL-4Aにおいて、 鉄の放射光XANES実験を行った結果、黒色化したカンラン石には、無色のカンラン石に比べてより多く のFe<sup>3+</sup>が含まれることが明らかになった。このことは、カンラン石の黒色化、つまり鉄のナノ粒子形成が、 カンラン石が高圧相に転移した際の自己酸化還元反応により起こったことを示唆している。

Residual pressure of Asuka-881371 olivine						
Asuka- 881371 Mg Ka	<sup>κα</sup> Xeno1 (Very weakly deformed)					
Xeno4 (Strongly deformed)						
2 mm	Grain #	Fo#	Deformation	Estimated P. (GPa)		
L TITITI And My Elivarda				Peak1	Peak2	
	Xeno1	89	Very weak	-0.47	0.00	
1	Xeno2	87	Intermediate	-0.54	-0.08	
	Xeno3	85	Intermediate	-0.20	0.14	
Xeno3	Xeno4	83	Strong	0.03	0.32	
(Intermediately	Xeno5	83	Intermediate	-0.13	0.16	
deformed)	Xeno6	83	Intermediate	-0.11	0.00	
uorormou)	Xeno7	70	Intermediate	0.35	0.46	
	Pheno	70	Very weak	0.11	-0.03	

図1: ラマン分光により得られたカンラン石の残留圧力。左上の図はマグネシウムの濃度分布。

4. まとめ

アングライト中のカンラン石巨晶の受けた応力は、X線回折、顕微ラマン分光による解析では有意な差は 得られなかった。今後は、放射光X線回折を利用した分析、さらにはカンラン石結晶を薄片試料から取り出 して詳細なX線回折実験を行うことを検討する。

火星隕石については、今回、顕微ラマン分光および放射光XANESによる分析結果から、カンラン石の黒色化には高圧相への転移過程が重要なキーとなる可能性が得られたために、より詳細な分析を今後実施 していく予定である。

## 新奇な Pd 基金属ガラスのガラス転移挙動

宇都宮大院工山本 篤史郎 宇都宮大(院) 須藤 和也1 神尾 宗希1

Glass transition behavior of novel Pd-based metallic glasses

Tokujiro Yamamoto, Kazuya Sudo<sup>1</sup>, Toshiki Kamio

Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585

<sup>1</sup>Graduate Student, Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585

Keywords: low glass transition temperature, thin film, X-ray reflectivity

Pd-based amorphous alloy thin films were deposited by vacuum evaporation on slide glasses. The thickness, density and surface roughness of the films were examined by means of X-ray reflectivity. Upon heating up to crystallization temperature, surface roughness decreased by glass transition and increased by crystallization.

#### <u>1. 緒言</u>

典型的な金属ガラスのガラス転移温度 T<sub>g</sub>と結晶化温度 T<sub>x</sub>が概ね 250℃以上であるのに対し、Pd<sub>40</sub>Cu<sub>20</sub>Ge<sub>40</sub> 金属ガラスは T<sub>g</sub> が 50℃, T<sub>x</sub>が 100℃でいずれも室温に近い[1].また、主成分が貴金属であるため、一定の耐酸化性が見込まれる.従って、 大気中で Pd<sub>40</sub>Cu<sub>20</sub>Ge<sub>40</sub> 金属ガラスを T<sub>g</sub>まで加熱すると表面張力によって表面粗さが減少し、更に T<sub>x</sub>まで加熱すると結晶化に よって表面粗さが増大すると予想される.故に、Pd<sub>40</sub>Cu<sub>20</sub>Ge<sub>40</sub> 金属ガラスを基板に成膜してガラス転移させれば、原子レベルで 平滑な表面を得られると考えられる.本研究では、X線反射率測定によりPd-Cu-Ge 三元系金属ガラス薄膜の密度、膜厚、表面 粗さ変化を評価し、ガラス転移ならびに結晶化による構造変化を評価することを目的とした.

なお, T<sub>g</sub>と T<sub>x</sub> が室温に近い金属ガラスには希土類元素を主成分に含むものがあるが, 耐酸化性が低く, ガラス転移による 表面粗さの変化よりも表面参加の影響が大きいと予想される. また, Au を含む金属ガラスも T<sub>g</sub>と T<sub>x</sub> のいずれも低いが, Au の 表面拡散が高速であるため, 薄膜を用いる実験は困難である.

#### 2. 実験方法

Pd, Cu, Ge の小片をアルミナるつぼに入れて真空中で溶解し、小塊を作製した.その小塊を蒸発源として、スライドガラス 基板ならびに Si ウエハー基板に Pd-Cu-Ge 合金薄膜を作製した.スライドガラス基板上に作製した薄膜試料を用いて X 線回 折実験、加熱中電気抵抗測定、組成分析を行った.Si ウエハー基板上に作製した薄膜試料について、成膜直後とTgまで加熱 した後、Txまで加熱した後に X 線反射率測定を室温で行った.X 線反射率測定は人工多層膜ミラーを用いて平行化した Cu Ka 線を利用して行った.なお、X 線反射率測定の誤差を極小化するため、試料を取り外さずに測定を繰り返すことが可能な 試料加熱台を製作した.また、静止摩擦係数を傾斜法で測定するため、レーザー変位計で試料位置を検出しながら、ステッピ ングモーターで試料を傾斜させる装置を製作した.

#### 3. 結果および考察

図1に  $Pd_{54}Cu_{16}Ge_{30}$ 合金薄膜の一部について行った加熱中電気抵抗測定結果を示す.電気抵抗値は測定開始時の測定値 で規格化した.この合金を加熱中に 88℃と 178℃でグラフに変化があり、それぞれ  $T_g$ と  $T_x$ であると考えられる.これを確かめ るため、 $Pd_{54}Cu_{16}Ge_{30}$ 合金薄膜の一部について、成膜直後と 140℃ならびに 220℃まで大気中で加熱した試料について X線 回折実験を行った結果を図 2 に示す.  $T_x$ 未満の 140℃まで加熱した場合は結晶化によって生じる Bragg 回折ピークが観察さ れなかったが、 $T_x$ 以上の 220℃まで加熱すると回折ピークが観察された.

Pd54Cu16Ge30金属ガラス薄膜のX線反射率測定の前に、Siウエハー基板のみを用いて光軸調整ならびにX線反射率測定 を行い、240℃まで加熱して室温まで冷却した後の光軸調整と反射率測定の結果を比較したところ、測定結果はほぼ一致した. よって、加熱しても室温まで冷却すれば、試料台の膨張・収縮の影響はないことが確かめられた.

Pd54Cu16Ge30金属ガラス薄膜のX線反射率測定を行った結果を図3に示す.測定されたX線反射率プロファイルをほぼ再

現する黒い実線の理論計算プロファイルに用いた密度, 膜厚, 表面粗さを加熱前, ガラス転移後, 結晶化後について整理したグラフが図 4-6 である. 結晶化によって密度が増大し, 膜厚が減少した. また, ガラス転移によって成膜直後の表面粗さが減少して平滑化し, 結晶化によって表面粗さが増大した. 但し, 結晶化による表面粗さの増大よりも, 成膜直後の表面粗さの方が大きかった.

#### <u>4. まとめ</u>

Pd54Cu16Ge30 金属ガラス薄膜を加熱するとガラス転移によって表面粗さが減少して平滑化し、更に加熱すると結晶化して表面粗さが増大する様子をX線反射率測定で評価した.

#### <u>引用文献(Reference)</u>

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



図 1 Pd<sub>54</sub>Cu<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> 金属ガラス薄膜の加熱中電気抵抗測 定結果.



図 2 Pd<sub>54</sub>Cu<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> 金属ガラス薄膜の加熱前後の X 線回 折図形.



図 3 Pd<sub>54</sub>Cu<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> 金属ガラス薄膜の加熱前後の X 線反 射率プロファイル.



図 4 Pd<sub>54</sub>Cu<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> 金属ガラス薄膜の加熱前後の密度変化.



図 5 Pd<sub>54</sub>Cu<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> 金属ガラス薄膜の加熱前後の密度変化.



# 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:宇部高専機械工学科 藤田和孝 研究分担者:兵庫県立大工学研究科 山崎 徹 東北大金研 加藤秀実 宇部高専専攻科学生 西川裕之

Characteristics and Mechanisms of Static Fracture and Fatigue in Zr-Based Bulk Metallic Glass under Torsional Stressing Kazutaka Fujita, Tohru Yamasaki<sup>1</sup>, Hidemi Kato<sup>2</sup> and Hiroyuki Nishikawa<sup>3</sup> National Institute of Technology, Ube College, 2-14-1 Tokiwadai, Ube 755-8555 <sup>1</sup>Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji 671-2201 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577 <sup>3</sup>Advanced Course Student, National Institute of Technology, Ube College, 2-14-1 Tokiwadai, Ube 755-8555

Keywords: bulk metallic glass, elastic perfectly plastic deformation, shear band, torsional fatigue, torsional fracture

Bulk metallic glasses (BMGs) are excellent alloys in strength, fatigue strength, fracture toughness and corrosion resistance. Therefore, the BMGs are attractive for machine and structural members. However, the shear and torsional properties were not known enough. Then, here, we conducted the torsional fatigue tests in the BMG, and investigated the fatigue characteristics. Test Zr-based bulk metallic glass prepared by arc melting tilt casting method consisted of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  at.%. The fatigue limit in torsional fatigue test  $\tau_W$  and fatigue ratio  $\tau_W/\tau_B$  ( $\tau_B$  = torsional strength) were 650 MPa and 0.59, respectively. The fatigue crack initiated at the specimen surface in the maximum shear stress direction and propagated in the normal direction for the maximum tensile stress with striation like patterns.

#### 1. 緒言

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ねじり疲労試験が必要であるが、これに関する報告は少ない<sup>1,2)</sup>.そこで、本研究では金 属ガラスのねじり疲労試験を行い、金属ガラスのねじり疲労特性と破壊機構について検討する.

#### 2. 実験方法

試験素材は、アーク溶解傾角鋳造法により作製した Zr 基 BMG で ある.組成は  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  at.%(以下  $Zr_{55}$ と略す)であり、引張強 さ $\sigma_B$ は 1.7 GPa<sup>3)</sup>、ヤング率 *E* は 81 GPa<sup>4)</sup>である.素材は直径 10 mm、長さ約 60mm の丸棒である.ねじり疲労試験片形状は平行部直径  $dが\phi5mm$ 、同長さ *L*が 12mm とした.試験片は機械加工後、試験部 表面を#400、#600、#1000、#2000 の研磨紙と#4000、#8000 のラッピ ングフィルムを用いて#400 から順に軸方向に研磨を行った.

試験機は、軸力逃し機構を有する AC サーボモータ式ねじり試験 機(島津製作所、制御器 4830 型, 200N・m, ±50°)を用いた. ねじ り疲労試験は応力比 0.1 の部分片振り、繰返し速度 1.5~2.0Hz 下 の荷重制御下で行った.

#### 3. 結果および考察

#### 3.1 S-N曲線

ねじり疲労試験結果の *S*-*N*曲線を **Fig.1**に示す. 縦軸は  $\tau_B$ に対する試験片表面におけるせん断応力振幅  $\tau_a$ の比, 横軸は破断までの繰返し回数である. 今回得られた  $Zr_{55}$  BMG における耐久比  $\tau_W/\tau_B$ は 0.59, 疲労 限度  $\tau_W$ は 650MPa, 限界繰返し数は約 7×10<sup>4</sup>回となった.  $\tau_W/\tau_B$ は約 0.6 と,軸力片振り応力下における各 種金属基 BMG の  $\sigma_W/\sigma_B = 0.5 \sim 0.6^{-5}$ とほぼ同等であり,また鋼の 0.5 と比べて若干大きな値を示した. 3.2 ねじり疲労試験片の破面観察



Fig. 2(a) に SEM で撮影した Zr<sub>55</sub> BMG のマクロな 破面写真例を示す.(a)の実線で囲まれた A 部の拡 大マッチング写真が(d)と(e)であり,さらに(d)の D, E 部を拡大した写真(f)と(g)を見ると、片振り 引張応力下の破面上に見られるストライエーショ ン状模様 5)と同様の模様が見られ、この領域は明 らかに疲労によるき裂進展を示している. 縞間隔 は(f)の方が(g)よりも長い. なお, (f)と(g) のマ ッチング観察も行ったが、縞の対応は見られなか った. (d), (e) 上の破線は疲労き裂前縁を示して おり, この破線より前方はベイン模様が見られ た. したがって, 疲労き裂の進展方向は, (d)上の →方向であり、試験片表面から中心に向かってい ることがわかる. さらに, (a)のC部の試験片表面 の拡大写真(c)を見ると,疲労き裂発生箇所と見ら れる表面部ではき裂は軸方向に入っていることが 分かる. また, (a) の荷重軸にほぼ垂直な領域 B 部 の拡大写真(b)を見ると明瞭なベイン模様が見ら れる. レーザー顕微鏡により疲労き裂進展部の破 面の角度を測定した結果,疲労破面と荷重軸方向 の角度は約 45° であった.

以上のことから、ねじり疲労破壊は、疲労き裂 が試験片表面で最大せん断応力方向(今の場合、 軸方向)に繰返しせん断応力により発生し、その 後、試験片中心部に進展するのにともなって、片 振り引張応力下の疲労と同様、最大引張応力に垂 直な方向に進展し<sup>5)</sup>、き裂前縁がモードⅢ型の疲 労破壊靱性値に達すると、一挙に最大せん断応力 方向(この場合、軸に垂直方向)にベインを伴い不 安定破壊を生じたものと考えられる<sup>6)</sup>.

なお、本研究テーマでの3年間の研究を通じ、 ねじり破壊試験も多く行った<sup>6-9)</sup>が、せん断帯は 軸に垂直よりは、軸方向に多く見られた.これ は、平行部長さと平行部最外円周方向長さの比を 1:1と1:2と変え、また円周方向の表面粗さを軸 方向よりも粗くして実施しても同じ傾向を示し た.この原因は明らかでないが、素材作製時の 湯の流れは主に軸方向であり、これが関係して いることが考えられる.ただし、肉眼でも、SEM の比較的高倍率(×10k)観察でも、材料は均質 で湯境のような模様も見られなかった.

#### 4. まとめ

アーク溶解傾角鋳造法により作製された Zr 基 バルク金属ガラス(組成: Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> at. %)を





- (a) Macroscopic fatigue fracture suface.
- (b), (c) Enlarged view of region B,C in (a), respectively.
- (d),(e) Matching enlarged fractographs of the region A in (a).
- (f) Enlarged view of region D in (d).
- (g) Enlarged view of region E in (d)

用いて,金属ガラスのねじり応力下の疲労試験を実施し,疲労特性と破壊機構について検討した.得られた 結果は以下の通りである.

- (1) ねじり疲労試験結果から,疲労限度は650MPa,耐久比は0.59,限界繰返し数は約7×104回となった.
- (2) ねじり疲労試験片には破面の一部に疲労き裂伝ぱ特有の様相であるストライエーション状模様が見られた.
- (3) 疲労き裂は最大せん断応力方向(軸方向)に発生した後,軸方向と約45°傾斜した最大引張応力に垂直な 面を進展し,最終的に荷重軸に垂直な最大せん断応力で不安定破壊した.

### 引用文献

- 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.
- D. Kato: "Structure Stability of Bulk Metallic Glass under Cyclic Stressing and Frequency Dependence of the Fatigue Strength", Thesis of Advanced Course of Production Systems Eng. Completion in National Institute of Technology, Ube College (3-2015).

4) A. Inoue, T. Zhang: "Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold", Mater. Trans, **36** (1995) 1184-1187.

5) K. Fujita, W. Zhang, B. Shen, K. Amiya, C. L. Ma, N. Nishiyama: "Fatigue Properties in High Strength Bulk Metallic Glasses", Intermetallics, **30** (2012) 12-18Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue. PML, **89** (2009) 322–334.

6) 藤田和孝,西川裕之,山崎 徹,加藤秀実: "Zr 基バルク金属ガラスのねじり応力下における破壊特性と疲労特性", 粉体および粉末冶金,第63巻,第4号(2016).

7) K. Fujita, Y. Kihara, Y. Yokoyama and H. Kato, PRICM-8, Hawaii, USA, August 4-9, 2013.

8) 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(第151 回)日本金属学会講演大会概要,PO44 (CD).

9) 西川裕之,藤田和孝,山崎 徹,加藤秀実: "Zr 基バルク金属ガラスのねじり破壊特性",平成 27 年度粉体粉末冶金 協会春季大会講演概要.

## 部分結晶化させた Fe 系アモルファス合金の高磁歪化と それを用いた発電デバイス

弘前大新エネ 久保田 健 弘前大理工(院) 木村 奈津子

Enhancement of magnetostriction in partially crystallizing Fe-based amorphous alloys and its energy harvester Takeshi Kubota<sup>1</sup>, Natsuko Kimura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>North Japan Research Institute for Sustainable Energy, Hirosaki University, Aomori 030-0813 <sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561

Output properties of the multi-ferroic lamination devices composed of both the Fe-based amorphous alloy ribbon with relatively large magnetostriction and the ferroelectric PZT thin plate were studied. The  $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$  amorphous alloy ribbons with 21 µm in a thickness were adopted for the magnetostrictive layer. In the case of annealed layers, the composite excited by the AC magnetic field of 1 Oe exhibited high ME voltage in the low DC bias magnetic field, compared to the case of using as-quenched layer. Especially the ME voltage of the composite with 520 °C annealed layer reached to 3 times higher value than that of the composite with as-quenched layer. It is considered that the origin of the enhancement of ME voltage was caused by the improvement of a saturation magnetostriction on the 520 °C annealed ribbon with partially crystalline phase in an amorphous matrix. As a result, output power generation of the composite was also enhanced by using annealed amorphous and/or partially crystallized amorphous ribbon as a magnetostrictive layer.

Keywords: magnetostrictive amorphous alloy, partially crystallization, magneto-electric device

#### <u>1. 緒言</u>

マルチ・フェロイック素子とは、強誘電体、強弾性体や強磁性体といった、いわゆるフェロな物性を有す る素材のその独自機能性を複合させた材料の総称であって、本来は共存し得ない2つ以上の物性を素子化す ることによって兼備させた材料を示す。我々が作製している素子は強誘電体(圧電材)と強磁性体(磁歪材) の複合材であって、素材自体の機械変形(伸縮)を介して電気分極と磁気分極を相互に変換する。この素子 の仕事・役割を研究の位置付けから解説すれば、外界に存在する大小様々な変動磁界によって磁歪材が磁化 する過程で生じる磁歪伸縮、つまり機械的変形を強誘電体が感受して歪み、結果として圧電材の表面に接続 した端子に電圧(電力)を生じるものである。

ここで、素子の性能を左右する主要因子は、磁歪層と電歪(圧電)層それぞれの基本性能、および磁歪層 と電歪層の機械結合度の3項に大別される。磁歪層に着目すると、電歪層に大きな歪を付与するためには発 現可能な飽和磁歪定数が大きいことが求められる。しかしながら現在までの実験から、例えば Fig.1 に示すよ うに、高磁歪 Fe-Pd 合金と圧電 PZT を積層した素子における磁気電気効果(Magneto-electric: ME effect) 由来 の発生電圧は、試料厚みに強く依存すること、ならびに積層方法の別(2~10µm 厚薄膜はスパッタ直接蒸着、 30mm 厚 ribbon はエポキシ樹脂接着)にも強く影響を受けることがわかる[1]。加えて、結晶性の高磁歪 Fe-Pd 合金では 100×10<sup>-6</sup> を遥かに超える大磁歪を発現可能でありながら単位磁界あたりの磁歪発現量、つまり磁歪 感受率は大きいとはいえず、結果として発生電圧(および生成電力)は低くなる。更にいえば、磁歪感受率 の高い磁界領域で動作させるため~1000e 程度の大きなバイアス磁界が必要であった[1,2]。 この背景を受け、高磁歪感受率と低バイアス磁界に 対応する素材として Fe-Si-B や Fe-Co-Si-B などの鉄基 アモルファス合金に着目して新たな取り組みを始め、 低磁界で大磁歪感受率、つまり単位磁界あたりで大き な磁歪を発現する材料を磁歪層として用いた素子の 出力電圧が高くなること、ならびに部分結晶化させた アモルファス薄帯の磁歪が熱処理前と比べ高くなる 可能を見出した。よって本研究では、Fe-Si-B-P 合金薄 帯を磁歪層として用いた素子の出力電圧特性と、これ に影響をおよぼす熱処理薄帯の磁歪量の変化とその 傾向、さらに変化の起源について調査を行った。

#### 2. 実験方法

Fe<sub>76</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub> (at%) 母合金は Fe (99.9wt%), Si (99.99wt%), B (99.5wt%) および Fe<sub>3</sub>P (99wt%) を



Fig. 1 AC driving field dependency of ME voltage for the Fe-Pd/PZT/Fe-Pd composite with various thickness of Fe-Pd layer. Here, opened circle- and closed rhomboid-symbols means the data from rapidly solidified ribbon and from sputtered thin firm as a magnetostrictive layer.

秤量後,アーク溶解法にて作製し,これを大気中液体急冷法に供することで薄帯材(t:21 μm)を得た。薄帯 材の初期構造について,相の同定はX線回折法にて結晶性の回折ピークがみられないことを確認し,また示 差走査熱量計(DSC)を用いた結晶化時のピーク波形と発熱量の計算からアモルファス単相と決定した。熱 処理は結晶化温度直下の480~520°Cにて2時間保持後,炉冷した。その際,試料雰囲気は真空脱気を続け, およそ 2x10<sup>-3</sup>Pa であった。薄帯試料の磁歪は2軸直交歪ゲージを薄帯の両面に貼り付けたものを磁歪測定用 試料とし,振動試料型磁力計のマグネットを用いて磁場を印可しながら測定・評価した。複合素子は,誘電 体 PZT(Fuji Ceramics 製, C-3, t: 260 μm)の両面にエポキシ系接着材で Fe<sub>76</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub>磁歪薄帯を両面に貼り 付けて作製した。素子の出力特性評価には、ファンクション・ジェネレータ、バイポーラ・アンプ、ロック イン・アンプおよびオシロスコープで構築した自作システムを用い、任意の周波数と強度をもった正弦波磁 界で試料を励磁し、その際に得られた出力信号から開放電圧を算出、次いで素子に抵抗を接続した際の電圧 変化から生成電力を見積もった。



Fig. 2 DC bias magnetic field  $(H_{DC})$  dependency of ME voltage  $(V_{ME})$  at a driving AC field of 10e (1kHz).

#### <u>3. 結果と考察</u>

Fig. 2 に Fe<sub>76</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub>合金アモルファス薄帯(t: 21µm) を磁歪層とした Fe-Si-B-P/PZT/Fe-Si-B-P 三層構造素子 における出力電圧( $V_{ME}$ )の重畳磁界(直流バイアス磁 界: $H_{DC}$ )依存性を示す。ここで、駆動磁界は±1Oe(1kHz) である。図から、as-Q 試料を用いた素子では最大出力電 圧は $H_{DC}$ ~20Oe 近傍にて得られ、その値は約 33mV であ ることがわかる。これに対し、アモルファス相の構造緩 和~軟磁性化を目的とした 480°C および 500°C で熱処 理した薄帯を用いた素子では、最適な $H_{DC}$ は低磁界側 へ遷移し、得られる出力電圧は急冷直後(as-Q)の場合 と比して向上する結果が得られた。これは、熱処理によ る構造緩和が充分に進行し Fe-Si-B-P 薄帯が軟磁性化し たことによる透磁率の向上,換言すれば磁歪感受率 の向上が直接寄与した結果といえるもので,最適 H<sub>DC</sub>と最大 V<sub>ME</sub>がほぼ同値であることもこれを支持 する。ところが 520℃ 試料の素子では類似の H<sub>DC</sub>を 示しながら as-Q の場合の約 3 倍,480℃ と 500℃ の 場合の約 1.5 倍の最大 V<sub>ME</sub>を示した。ここでは深く 触れないが,この現象は Fe-Si-B-P に限った現象で はなく,Fe-Si-B アモルファス合金や Fe-Co-Si-B ア モルファス合金においても報告されている[3,4]。 520℃ 熱処理薄帯について XRD を用いた構造解析 の結果,主相はアモルファス相であるが結晶性の弱 い回折ピークが混在することを確認した。

Fig.3はFe-76Si9B10P5合金薄帯の磁歪曲線を示す。 ここで Fe-Si-B-P 試料は Fig. 2 で用いた薄帯と同一 作製ロットから切り出して歪みゲージ法で測定し ている。まず比較用に準備した Fe78Si9B13 合金薄帯 (t: 25 µm) アモルファス単相試料の磁歪曲線は 28ppm (×10<sup>-6</sup>) の飽和磁歪値 (As) を示しており, 公称値の 27ppm と良い一致を示す。これを踏まえ て Fe-Si-B-P 薄帯試料の結果をみると, アモルファ ス単相のas-Q 試料と520℃ 熱処理薄帯試料のAsは, それぞれ 26ppm, 37ppm であった。Fig. 4 にはAsの 熱処理温度依存性を示す。ここから 500℃ 以下の低 温熱処理においてAs はほとんど変化せず, 例えば 480°C と 500°C 熱処理薄帯試料のAs は 26~27ppm 程 度である。しかしながら高温域熱処理でのAs は前述 520℃を極大値として、熱処理温度が高くなるに従 いAs は低下する傾向を示した。DSC による熱分析 から Fe-76Si9B10P5合金アモルファス単相の結晶化温 度はおよそ 550℃ と見積もられ、ここまでの結果を 合わせて考えると*As*の増減現象は結晶化によって



Fig. 3 Magnetostriction curves for  $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$  and  $Fe_{78}Si_9B_{13}$  alloy ribbons in as-quenched, fully amorphous and/or partially crystallized states.



Fig. 4 Change in saturation magnetostriction ( $\lambda$ s) as a function of annealing temperature ( $T_a$ ).

引き起こされ,かつ特異点と位置付けられる結晶析出の初期段階において**As**は増大,結果として複合素子の 出力電圧が向上したといえる。

Fig. 5 は TEM を用いて観察した 520℃ 熱処理薄帯の明視野像(BF)と制限視野回折図形(SAED)であっ て、Fig. 5(a)は薄帯の厚み中央付近、Fig. 5(b)は薄帯鏡面近傍からそれぞれ得られたものである。ここから、 薄帯の内部領域はアモルファス単相が維持されていること、しかしながら表面層には 30~70nm 程度の粒径を もつ結晶が存在し、SAED から bcc 相を主とする複数の結晶相が析出していると確認できた。よって XRD 測 定にて検出された析出相は薄帯試料の表面近傍にのみ存在する結晶粒であること、ならびに薄帯内部組織は アモルファス単相であって、結晶粒の析出量は組織全体からみればわずかであることが判明した。

以上の結果に加え, TMA 試験にて Fe-Si-B-P や Fe-Si-B アモルファス合金が結晶化時に体積収縮を示すこ

- 201 -

とを総合的に判断すれば、本アモルファス磁歪薄帯に微 量の結晶相(初晶)が析出すると局所的な不均一応力場 が生じ、正磁歪の磁区がこの応力を逆磁歪効果によって 緩和するように作用した結果、アモルファス単相構造と はまったく異なる磁区分布となったこと、また、磁歪の 測定結果を踏まえれば、磁歪測定方向(面内方向)から 外れた面垂直方向に磁区のモーメント整列が優勢にな っていることが予想される。さらに、結晶相の生成は体 積分率効果で磁歪を低下させるが、その生成量が少なけ れば、測定における見かけ上の飽和磁歪量は増大するこ とと推察される。もちろん、磁区の直接観察や、ポアソ ン比、剛性率を含めた発現する磁歪現象のより深い理解 など、詳細な検証は今後の課題として残るが、定量的な 解析にも着手して原理解明に挑みたい。

#### <u>3. 結言</u>

本研究では、磁歪層/電歪層複合型(積層型)マルチ・ フェロイック素子の高出力化を図る取り組みの一つと して、構造制御によるアモルファス磁歪層の高磁歪化を 図った。熱処理によって結晶化させた Fe<sub>76</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub>アモ ルファス薄帯を用いた積層素子では、限られた熱処理条 件下でのみ高出力電圧が得られる。この起源は加熱によ る薄帯試料の結晶化様式にあって、結晶の析出初期段階 において薄帯の表面層にのみ生成される結晶粒が応力 場を形成し、薄帯内部の磁区が再配列、結果として薄帯 面内方向に観察される飽和磁歪量が増大するためであ ると考えられる。



Fig. 5 Bright field images and selected area electron diffraction profiles for the  $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$  alloy ribbon annealed at 520°C, (a) near the center, (b) near the surface of the ribbon specimen.

#### <u>謝辞</u>

本研究の実施に際し,非平衡物質工学研究部門の加藤秀実教授,和田武助教ならびに山崎由勝氏には各種 装置の使用において格別のご配慮を賜りましたこと,ここに厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] T. Kubota, T. Okazaki, N. Endo, K. Mikami and Y. Furuya: Sensors and Actuators A, Vol. 200, pp.11-15, 2013.
- [2] T. Okazaki, K. Mikami, Y. Furuya, Y. Kishi, Z. Yajima and T. Kubota: Journal of Alloys and Compounds, Vol. 577S, pp. 300-304, 2013.
- [3] N. Endo, T. Kubota, T. Okazaki, K. Mikami and Y. Furuya: Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA3), 2013, No. DB-08 (CD-ROM).
- [4] D.T. Huong Giang and N.H. Duc: Sensors and Actuators A, Vol. 149, pp. 229-232, 2009.

## 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:大阪府立大工 堀 史説

研究分担者:大阪府立大工 小林 一基 石山 大志 谷 真海 岩瀬 彰宏 東北大金研 今野豊彦 Annealing behavior of local structure in amorphous alloys

Fuminobu Hori<sup>1</sup>, Kazuki Kinbayashi<sup>1</sup>, Taishi Ishiyama<sup>1</sup>, Masami Tani<sup>1</sup>, Akihiro Iwase<sup>1</sup>, Toyohiko Konno<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka 599-8531

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

keyword : bulk amorphous, free volume, structure relaxation, positron annihilation

The bulk amorphous (BA) alloys have attracted a great deal of attention over the past several years due to a high strength and a high toughness and are thermodynamically metastable. Upon heating below glass transition temperature, the atoms in these alloys gradually approach more equilibrium sites in amorphous phase. This process is called structural relaxation. It has been reported that the structural relaxation in the BA alloys affect some properties. Therefore, the understanding of the structural relaxation is very important to know and control the fundamental properties. In addition, Yokoyama et al. have reported the tendency of the compositional change in thermal volume coefficients and melting points is different between hypo-eutectic and hyper-eutectic composition. Nevertheless, the dynamics of open volume during structural relaxation in hyper-eutectic amorphous alloys for Zr-Cu-Al alloy system have not been clarified yet. In this study, therefore, I have studied the behavior of open volume with atomic scale during structural relaxation in hyper-eutectic ZrCuAl BA alloys.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

バルクアモルファス合金(BA 合金)は、結晶合金と比べて広く安定な過冷却液体領域を持つこと で、アモルファス状態を維持したまま直径数 cm 以上のバルク材を形成できる合金であり、アモル ファス合金として分類される新規材料である。この材料は高強度・高耐食性・耐摩耗性・高成型性 などの優れた特性を持つことから、精密機械の部品など様々な分野への応用が期待される。一般的 にアモルファス合金は熱などのエネルギー付与によって、より安定なアモルファス状態(理想ガラ ス状態)へと遷移する。この現象を構造緩和と呼び、材料の強度などの物性に大きな影響を与える。 しかしながら、原子レベルでの構造緩和現象のメカニズムは未だ解明されておらず、材料の安定性 の観点からも、この構造緩和現象のメカニズムの解明はアモルファス合金の重要な課題となってい る。本研究ではこれまであまり行われてこなかった過共晶 BA 合金の自由体積周囲の局所構造に着 目し、その構造緩和過程の詳細な検討を行う。

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

過共晶組成の合金  $Zr_xCu_{90}$ · $xAl_{10}$ (X=49, 48, 47, 46, 45)の BA 試料を傾角鋳造法により作製した。試料の大きさは 6mm  $\phi$ 、長さ 10cm 程度である。作製したロッド試料を厚さ 0.5mm 程度の円盤状に切り出して各種測定を行った。作成した BA 合金は DSC 測定によって、 $T_g$ (ガラス転移温度)や  $T_x$ (結晶化温度)の測定を行った。その後、真空中(2×10<sup>-3</sup>Pa 以下)にて最大 40000 秒までの等温焼鈍によって構造緩和を行った。焼鈍温度は合金組成それぞれにおいて  $T_g$ -30K (X=49:671K, X=45:691K)で行った。この構造緩和過程を密度測定、DSC 測定、同時計数ドップラー拡がり測定、

陽電子寿命測定によって測定した。また、全ての焼鈍においてアモルファス構造を維持している事 を X 線回折測定で確認した。

#### <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

DSC 測定によって得られた ZrxCu90-xAlio(X=49, 48, 47, 46, 45)BA 合金と、これまでに報告されて いる ZrxCu90-xAlio (X=65, 60, 55, 50) BA 合金のガラス転移温度(T<sub>2</sub>)、結晶化温度(T<sub>X</sub>)、過冷却温度 領域( $\Delta T_X = T_X \cdot T_g$ )を図 1 に示す。ガラス形成能(GFA)の大きさに対応する  $\Delta T_X$ は X=50 において最 大であった。また、X=50 を中心として、Zr の比率の増加・減少に従って GFA が低下することが 示された。一方で、これらの BA 合金の陽電のは子寿命値は組成に依らず同じであることが報告さ れている。つぎに、これらの BA 合金の構造緩和による陽電子寿命値変化を図 2 に示す。この陽電 子寿命値の変化は BA 合金中の空隙サイズ変化と対応しており、X=50 が最大変化を示す。また、 亜共晶と呼ばれる X>50 の合金組成では Zr の比率の増加に従い変化量も小さくなるが、過共晶と 呼ばれる X<50 の合金組成では、Zr の比率によらず 4ps 程度の小さな変化であることが示された。 構造緩和による空隙サイズ変化は、急冷直後の BA 合金の空隙周囲の構造の安定性などと密接に関 係していると考えられ、これらの結果から、亜共晶 BA 合金と過共晶 BA 合金では全くことなる構 造緩和過程が存在していると示唆される。



#### 4. まとめ (Conclusion)

本年度は様々な過共晶アモルファス合金の構造緩和による内部構造の変化について、これ まで行った共晶・亜共晶合金の結果との比較を行った。その結果、過共晶合金では、共晶・ 亜共晶合金のどちらとも異なる構造緩和現象が存在することが示唆された。今後は、その 構造緩和過程に着目し、本合金系における構造緩和現象をさらに体系的に理解していく。

## 構造学的視点による難溶性成分の溶解性改善機構の解明

研究代表者: 大阪薬科大学 薬学部 門田 和紀 研究分担者: 東北大金所 有馬 寬, 杉山 和正

Structural Study of dissolution improvement for poor-water soluble materials

Kazunori Kadota, Hiroshi Arima<sup>1</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>1</sup>

Laboratory of Formulation Design and Pharmaceutical Technology, Osaka University of Pharmaceutical Sciences,

#### Osaka 569-1094

<sup>1</sup>Institute of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords; small angle X-ray scattering, transglycosylated compouds, itraconazole, dissolution profile

#### Abstract

We studied the mechanisms of mechanochemistry in grinding process. When the itraconazole particles were ground with a grinding aid, the itraconazole particles transferred from crystals to amorphous itraconazole. The amorphous composite materials of itraconazole and grinding aid such as transglycosylated compounds were generated by co-grinding the itraconazole and these additives.

The results indicate that itraconazole particles decreased against time by an addition of transglycosylated rutin. Especially, itraconazole particles ground with Rutin-G until 3 hours rapidly dissolved into pH 6.8 phosphate buffer solution, whereas dissolution rate of itraconazole particles ground with Rutin-G over 3 hours decreased. This was caused to the mechanochemistry between itraconazole and Rutin-G. We will investigate the composite structure of itraconazole with Rutin-G by small angle X-ray scattering and powder X-ray diffraction.

#### 1. 緒言 (Introduction)

高齢化社会が進む現在において各個人の健康に対する意識が高まり、セルフメディケーションへの取り組 みが注目されている。この潮流において、医薬品のみならず健康食品などのようなサプリメントの開発が活 発となり、機能性粉体を利用した新製品開発が期待されている。その一つの方法として、医薬品や健康食品 に含まれる有効成分である粒子に対して、微粒化や複合化技術を利用した難溶性化合物の溶解性改善が挙げ られる。このような複合粒子を作製する方法として、ビルドアップ法とブレイクダウン法が存在する。ブレ イクダウン法は、機械的エネルギーを加えて粒子を作製する方法であるため、大量の処理が可能であり、幅 広い分野で利用されている。機械的エネルギーによって局所的に高いエネルギーが加えられるこの方法は、 メカノケミカル法と呼ばれ、異なる粒子同士の被覆化や粒子内部に他の粒子を分散させることが可能である。 これまでも、メカノケミカル法を利用した複合化によって難溶性薬物の溶解速度を上昇させることや、ナプ ロキセンとシメチジンの複合化によって、両薬物の溶解速度を一致させることなどが行われている。メカノ ケミカル法を利用する方法として、当研究室では酵素処理された機能性食品添加剤、界面活性剤、高分子を 添加し粉砕助剤とすることで、難溶性成分を微粒化あるいは非晶質化し、溶解性を大幅に改善することに成 功してきた。これは、粉砕によるメカノケミカル法によって難溶性成分が微粒化あるいは表面から非晶質化 が生じることで、実質的に溶解速度が上昇し溶解性が改善しているためであると考えられる。しかし、粉砕 助剤と薬物とのメカノケミカル法により生成した粒子についての構造学的視点からの解明には至っていない。 そこで、本検討においては、メカノケミカルによる結晶から非晶質への構造変化について解明を行う。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

メカノケミカル法のために使用した粉砕機を図1に示す。ビーズミル湿式粉砕機として Ultra Apex Mill(寿 工業社製)を用い、ジルコニアビーズ(0.1 mm 径)を充てん率が約63%になるように投入し、精製水500 mL 中に、対象とする薬物(itraconazole)量を(100mg,200mg,1000mg)と変化させ、粉砕助剤(Hesperidin-G、Rutin-G、 および水溶性高分子のPVP-K30)を1000 mg添加し、薬物に対する粉砕助剤比を変化させ、湿式粉砕を行った。 薬物の経時的な粒子径変化は動的光散乱法あるいはレーザー回折法を用いて評価した。粉砕時間についても 変化させ(1,3,5,10 時間)、粉砕した試料を含む懸濁液は凍結乾燥処理し、粉末X線回折測定および示差走査 熱量計による結晶性評価を行った。さらに、薬物と添加剤との構造体を分析するために、小角X線散乱装置 にを使って評価した。なお、薬物の溶解速度については、日本薬局方16改正のパドル法を用いて時間に対す る溶出量を測定した。





#### 3. 結果および考察 (Results and discussion)

Fig. 2 にビーズミルにより粉砕した itraconazole の経時的な粒子径変化を示す。添加剤なしの場合、 itraconazoleの粒子径は一度 5µm 付近まで減少した後、即座に再凝集によって粒子径が増大した。それに対し て、機能性食品添加剤である Rutin-G を添加した場合、1 時間経過後に 1µm 程度にまで減少し、その後 3 時 間経過後から徐々に粒子径の増大が確認できる。



**Fig. 2** Changes in median particle size during bead milling. ○: Itraconazole, □:Itraconazole/Rutin-G

そこで、各時間で得られた粉体における itraconazole の薬物含量について測定した(Fig. 3)。3 時間経過までの itraconazole 含量はほぼ 100%であったのに対して、5 時間経過すると itraconazole 含量が減少していることが確認された。また、Fig. 4 に各時間で粉砕した itraconazole と Rutin-G における試料における itraconazoleの 溶出プロファイル結果を示す。Itraconazole 単体および itraconazole と Rutin-G との物理的混合物においては、

ほとんど溶出していないのに対して、1時間および3時間粉砕した試料については速やかに溶出している。 しかし、3時間以上粉砕した試料については溶出率が低下していることが確認された。先ほどの結果と合わ せると、itraconazole を Rutin-G と粉砕し続けたことによって、何らかの複合体が形成した可能性が示唆され る。今後、小角 X 線散乱および粉末 X 線回折により、itraconazole と Rutin-G との間で形成した複合体につい ての解析を行う予定である。



Fig. 3 Itraconazole content in ground samples with Rutin-G against each milling time.



Fig. 4 Dissolution profile of itraconazole sample ground at each time.

### 4. まとめ (Conclusion)

本年度の検討において、薬物である itraconazole と機能性食品添加剤である Rutin-G によって湿式粉砕を行った結果、3 時間以上粉砕を行うと溶出率が低下し、薬物と機能性食品添加剤と間で何らかの複合体が形成していることが確認できた。今後、この構造体について小角 X 線散乱により解析を進めていく予定である。

#### 謝辞 (Acknowledgement)

本研究を行うにあたりましたご協力いただきました大阪薬科大学の戸塚裕一教授に謝意を表します。

## 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:産総研地圈資源 鈴木 正哉 研究分担者:物材機構 山田 裕久 国際農研 万福 裕造 電中研 渡邊 保貴

Study of Cs adsorption form of sediments in the reservoir for water for agriculture in a radioactive material contaminated zone

Masaya Suzuki, Hirohisa Yamada<sup>1</sup>, Yuzo Manpuku<sup>2,</sup> Yasutaka Watanaba<sup>3</sup>

Research Institute for Geo-Resources and Environment, GSJ, AIST, Tsukuba 305-8567

<sup>1</sup>Environmental Remediation Materials Unit, NIMS, Tsukuba 305-0044

<sup>2</sup>Planning Coordination Department, JIRCUS, Tsukuba 305-8686

<sup>3</sup>Civil Engineering Research Laboratory, CRIEPI 270-1194

Keywords: cesium, adsorption, sediment, reservoir

To consider adsorption amount of Cs in soil surface materials, Cs adsorption test was performed using synthesized amorphous aluminum silicate. The adsorption amount of Cs was largest at pH11 or 12 in spite of the Si/Al mole ratio. The adsorption amount of Cs was about 0.4 mmol/g in the sample of which Si/Al mole ratio was 0.5, and the adsorption amount of Cs was about 0.6 mmol/g in samples of which Si/Al mole ratio was 1.0-2.5. The Cs adsorption amount of amorphous aluminum silicate was more than that of natural zeolite. About an adsorption mechanism of Cs, it is supposed that ionexchange reaction with Na is dominance in samples of which Si/Al mole ratio was 1.5-2.5, adsorption in a pore as well as ion-exchange reaction also contributes in the sample of which Si/Al mole ratio was 0.5.

#### 1. 諸言

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、昨年度は福島県飯舘村のため池底土に含まれる堆積物の粒子の観察および分析を 行った。ため池底土に含まれる堆積物は、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いること、また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明らかとなった。

この堆積物に含まれる粒子は、地表にて相当の風化を受けた物質が、ため池に流れ込んできており、非 晶質物質が相当量含まれていることが推測される。そこで本年度は非晶質アルミニウムケイ酸塩における Csの吸着量についての検討を行った。 2. 実験方法

(合成方法)

合成には、ケイ素原料として水ガラス3号を、アルミニウム原料として液体硫酸アルミニウムを用 いた。水ガラス3号に0.9N水酸化ナトリウム水溶液を加え、Si濃度が0.62mol/Lに調整した後、 Si/Alモル比が0.5~2.5となるように、所定量の硫酸アルミニウム溶液を加え混合し。マグネティッ クスターラーにて15分攪拌を行った。この混合溶液に対して0.9Nの水酸化ナトリウム水溶液あるい は1Nの塩酸を加えpHの調整を行った。pHの調整は、4~13の範囲において1ずつ変化させ、各組 成にて10試料調整を行った。調整した各試料については、減圧濾過後に濾液の電気伝導度が400μ S/cm以下になるまで水洗を行った後に、95℃で16時間乾燥させ試料とした。 (試験方法)

吸着試験については、以下のように行った。乳鉢にて粉砕した試料 0.1g を約 100ppm に調整した CsCl 溶液 100ml に加え、マグネティックスターラーにて 10 分攪拌した後に減圧濾過を行い、濾液 中の Na イオンおよび Cs イオンの濃度については ICP 発光分光分析装置を用いて測定を行った。Cs および Na の吸脱着量については、吸着試験を行った濾液中の Cs 濃度と原液の Cs 濃度の差から試料 に吸着された Cs 量を算出した。Na 濃度も同様に吸着試験を行った濾液と原液の Na 濃度差から吸着 の際に吸着剤から脱離した Na 量を求めた。ただし

Naについては、合成時に試料に付着したNaが水に溶出するため、純水を用いて上記の吸着試験と 同様の操作を行い、純水中で脱離するNa量を引いたものを、Cs吸着の際に脱離するNa量とした。

3. 結果および考察

各試料におけるpHを変化させた際のCs吸着量を図1に示す。Si/Alモル比に関わらず、pH11および12付近にてCs吸着量は最大となっており、Si/Alモル比が0.5の試料におけるCs吸着量は0.4mmol/g程度、Si/Alモル比が1.0~2.5の試料においては0.6mmol/g程度と、非晶質アルミニウムケイ酸塩は天然ゼオライトと同等以上のCs吸着量を有することが明らかとなった。またCsを吸着し始める領域は、Si/Alモル比が0.5ではpH8から、1.0ではpH7から、1.5ではpH5からと、Si/Alモル比が大きくなるにつれ、Csを吸着し始めるpHの値が小さくなるとともに、より広いpH領域にてCsを吸着することが示された。またCs吸着量とNa脱離量の関係は、Si/Alモル比が1.5~2.5では、Cs吸着量とNa脱離量がほぼ同量であるのに対し、Si/Alモル比0.5および1.0では、Cs吸着量がNa脱離量よりも大きな値を有していた。Csの吸着機構に関しては、Si/Al比が1.5~2.5ではNaとのイオン交換反応が主で、Si/Al比が0.5~1.0ではイオン交換反応に加え、細孔における吸着も寄与していると考えられる。

4. まとめ

土壌表層物質におけるCs吸着量についての検討を行うため、合成した非晶質アルミニウムケイ酸塩に てCs吸着試験を行った。その結果Si/Alモル比に関わらず、pH11および12付近にてCs吸着量は最大と なっており、Si/Alモル比が0.5の試料におけるCs吸着量は0.4mmol/l程度、Si/Alモル比が1.0~2.5の 試料においては0.6mmol/g程度と、非晶質アルミニウムケイ酸塩は天然ゼオライトと同等以上のCs吸 着量を有することが明らかとなった。Csの吸着機構に関しては、Si/Al比が1.5~2.5ではNaとのイオ ン交換反応が主で、Si/Al比が0.5~1.0ではイオン交換反応に加え、細孔における吸着も寄与してい ると考えられる。 謝辞

本研究において、東北大学金属材料研究所ランダム構造物質学研究部門杉山和正教授には、多くのご指導を頂きましたことに感謝いたします。



Fig.1 Relation between pH and adsorption amount of Cs

# 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:岩手大工 藤代博之

研究分担者:岩手大工 野田裕介、内藤智之 東北大金研 伊藤暁彦、後藤 孝

Fabrication and characterization of Pr-Ca-Co-O thin films with simultaneous metal-insulator and spin-state transition

Hiroyuki Fujishiro<sup>1</sup>, Yusuke Noda<sup>1</sup>, Tomoyuki Naito<sup>1</sup>, Akihiko Ito<sup>2</sup> and Takashi Goto<sup>2</sup> <sup>1</sup>Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka, 020-8551 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577

Keywords: metal-insulator transition, thin film, pulsed laser deposition, PrCaCoO, spin-state transition

#### Abstract

 $(Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$  (RE: rare-earth element and Y) is well-known to show an abrupt metal-insulator (MI) transition, accompanied by a spin-state (SS) transition of Co ions below the characteristic temperature,  $T_{MI}$ . We have successfully fabricated  $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$  epitaxial films by pulsed laser deposition (PLD) on single crystal substrates with different lattice parameters, and investigated their PLD condition using electrical resistivity  $\rho(T)$  and X-ray diffraction measurements. An anomalous  $\rho(T)$  upturn with a wide hysteresis, which is interpreted as a sign of the first-order phase transition related with the SS transition, could only be clearly observed for the thin film (d=50 nm) grown on the SrLaAlO<sub>4</sub> (SLAO) substrate, which applied an in-plane compressive stress to the film. The  $\rho(T)$  anomaly decreased as the film thickness, d, increased. We performed a numerical simulation of the mechanical stress on the film due to the lattice mismatch and thermal stress arising from the difference of the thermal contraction between the film and the substrate. The compressive stress obtained by the simulation is comparable to the reported hydrostatic pressure, at which the MI transition was reported to appear in  $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$  (x=0.3) polycrystalline bulk. The origin of the  $\rho(T)$ anomaly in the film on the SLAO substrate is discussed based on compressive stress.

#### <u>1. 緒言</u>

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<sub>1-y</sub>RE<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>系は、Co 系酸化物の中では唯一、温度の低下により Co<sup>3+</sup>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<sub>MI</sub>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[1]。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 法で格子定数の異なる単結晶基板上に 膜厚の異なる Pr-Ca-Co-O 系単結晶薄膜を様々な条件で作製した。これまでの研究で、スピン状態(SS)転移に 関係すると思われる電気抵抗率の異常を圧縮応力が加わる基板上でのみ観測した。本研究ではさらに、膜厚 の増加とともに電気抵抗率の異常が消失する現象の起源を応力解析シミュレーションにより考察した。

#### <u>2. 実験方法</u>

(Pr<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>系 (PYCCO)薄膜は、(x=0.4, y=0.2)組成の多結晶ターゲット(a=0.3775 nm)を用いて、金属 材料研究所後藤研究室の Nd-YAG レーザ蒸着装置を使用して SrTiO<sub>3</sub> (STO: a=0.3905 nm), (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>(SrLaTaO<sub>6</sub>)<sub>0.7</sub> (LSAT: a=0.3868 nm), LaAlO<sub>3</sub> (LAO: a=0.3821 nm), SrLaAlO<sub>4</sub> (SLAO: a=0.3756 nm, c=1.263 nm)の酸化物単結晶基板上または石英基板上に作製した。基板温度は *T*<sub>s</sub>=400~600 ℃、酸素分圧は *P*<sub>O2</sub>=0.01~1 Torr、成膜時間は 0.5~4 時間で PLD 成膜を行った。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。EPMA で評価した薄膜の組成はターゲットの組成(x=0.4, y=0.2) からずれており、(x=0.3, y=0.125)であることを確認した。

#### 3. 結果及び考察

最初に PLD 成膜の最適条件の検討を行った。図1に種々の単結晶基板上に作製した薄膜の 300 K での電気 抵抗率 $\rho$ と(002)回折強度の基板温度  $T_s$ 依存性を示す。PLD は  $P_{02}$ =1 Torr で1時間行い、膜厚は約 100 nm で あった。単結晶基板上に作製された全ての薄膜は、不純物相を含まない c 軸配向膜であった。300 K での電 気抵抗率 $\rho$  は基板温度  $T_s$ の上昇とともに減少し、(002)回折強度は基板温度  $T_s$ の上昇とともに減少するが、こ れは基板温度が高いほど薄膜の結晶性が向上していることを示している。

図2に種々の単結晶基板上に  $T_s$ =600 °Cで1時間作製した薄膜の300 K での電気抵抗率 $\rho$ と(002)回折強度の酸素圧力  $P_{02}$ 依存性を示す。300 K での電気抵抗率 $\rho$  は概ね酸素圧力  $P_{02}$ の増加とともに増加し、(002)回折強度は  $P_{02}$ =1 Torr で急激に減少した。これは、 $P_{02}$ の増加とともにアブレートされた粒子の平均自由行程が短くなるため膜厚が減少するためであると考えられる。回折の半値幅等も考慮すると、PYCCO 薄膜の現状での最適作製条件は  $P_{02}$ =0.1 - 1 Torr、 $T_s$ =600 °C での成膜である。



Fig. 1 (a) The electrical resistivity,  $\rho$ , at 300 K and (b) the diffraction intensity of the (002) peak of PYCCO films deposited on various substrates under the condition of  $P_{02}=1$  Torr and deposition time of t=1 h, as a function of deposition temperature,  $T_s$ .



Fig. 2. (a) The electrical resistivity,  $\rho$ , at 300 K and (b) the diffraction intensity of (002) peak of PYCCO films fabricated on various substrates under the condition of  $T_s$ =600 °C and deposition time of *t*=1 h, as a function of oxygen pressure,  $P_{O2}$ .

図3(a)に様々な単結晶基板上に作製した PYCCO 薄膜の電気抵抗率の温度依存性  $\rho(T)$ を示す[2]。薄膜は  $T_s$ =600 °C,  $P_{02}$ =1 Torr、30 分の条件で成膜し, 膜厚は約 50 nm である。図中には薄膜と同じ組成のバルク結 晶の $\rho(T)$ も示すが、 $T_{MI}$ =120 K 付近で急峻な一次相転移的な $\rho(T)$ の飛びが見られる。それに対して薄膜の電気 抵抗率は急峻な $\rho(T)$ の飛びが見られないが、 $\rho(T)$ の絶対値は基板と薄膜材料との格子ミスマッチに依存する。 さらに SLAO 基板上の薄膜でのみ、ブロードなヒステリシスを伴う $\rho(T)$ の変曲点が 170 K 付近に観測され、 この $\rho(T)$ の異常はスピン転移と密接に関係すると考えている。図3(b)に同じ薄膜の(002)回折パターンを示す。 STO と LSAT 基板上の薄膜の(002)ピークの回折角はバルクの回折角より高角側にあり、一方、SLAO 基板上 の薄膜の(002)ピークの回折角はバルクの回折角はバルクの回折角より高角側にあり、一方、SLAO 基板上 の薄膜の(002)ピークの回折角はバルクの回折角はの面目に引張応力(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3(b)の結果は ミスフィットの関係と一致する。

図4(a)に  $T_s=600$  °C、 $P_{02}=1$  Torr で SLAO 基板上に作製した PYCCO 薄膜の $\rho(T)$ の厚さ依存性を示す。d=50 nm で見られた $\rho(T)$ の異常は膜厚の増加とともに消失し、低温での電気抵抗率が減少することが分かった。図 4(b)には同じ薄膜の XRD の(002)ピーク付近の拡大図を示す。膜厚の増加とともに回折強度は増加し、回折角はバルクの回折角に漸近することが分かる。これらのことから、 $\rho(T)$ の異常は基板からの面内の圧縮歪みが大きな非常に薄い膜(d=50 nm)のみで起こり、膜厚の増加とともに圧縮歪みが緩和し、転移が消失すると解 釈することが出来る。



Fig. 3. (a) Temperature dependence of the electrical resistivity,  $\rho(T)$ , of PYCCO epitaxial films of d=50 nm in thickness deposited on different substrates at the cooling and heating runs. (b) XRD patterns near (002) diffraction of the same PYCCO films on different substrates.



Fig. 4. (a) Thickness dependence of the electrical resistivity,  $\rho(T)$ , of the PYCCO epitaxial films grown on the SLAO substrate at  $T_s$ =600 °C and  $P_{02}$ =1 Torr. (b) XRD patterns of the (002) diffraction of the same PYCCO films on the SLAO substrate.

以上の実験結果を検討するため、SLAO 基板上の PYCCO 薄膜に加わる圧縮応力をシミュレーションによ り解析した。解析には(株)フォトンの Photo-ELAS を用いた。図5に格子ミスフィット( $\epsilon$ =-0.5%)により薄膜 に加わる圧縮応力  $\sigma_e$ の膜厚依存性を示す。 $\sigma_e$ の値は 1000 MPa 程度で有り、膜厚の増加とともに僅かに減少 することが分かる。またこの値は Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (x=0.3)バルクにおいて静水圧印加で MI 転移が生じる圧力[3] と同程度である。さらに図5には、基板と薄膜の熱収縮係数の差を考慮して室温から 50 K まで冷却した場合 の薄膜に加わる圧縮応力  $\sigma_e$ + $\sigma_t$ の膜厚依存性も示すが、薄膜の熱収縮係数は基板の約2倍であるため、冷却に より圧縮応力は約半分に低減することが分かった。



Fig. 5. The results of the numerical simulation for the compressive stress,  $\sigma_e$ , due to the lattice mismatch,  $\varepsilon$ =-0.5 %, between the PYCCO film and the SLAO substrate. The low temperature stress,  $\sigma_e + \sigma_t$ , reduced due to the thermal contraction between 300 K to 50 K is also shown.

## <u>4. まとめ</u>

バルク結晶において金属絶縁体(MI)・スピン状態(SS)同時転移が出現する(Pr<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (PYCCO)のエ ピタキシャル薄膜を PLD 法で作製した。薄膜に圧縮応力が加わる SLAO 基板上の薄膜のみで電気抵抗率の異 常が観測され、この異常は膜厚の増加とともに減少し消失した。この異常はバルク試料で観測された MI-SS 転移と密接に関係すると考えられる。

#### 引用文献

- [1] T. Naito, H. Sasaki, and H. Fujishiro, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 034710 (2010)
- [2] Y. Noda, H. Fujishiro, T. Naito, A. Ito, T. Goto, J. Hejtmanek and Z. Jirak, AIP Advances 6, 025318 (2016).
- [3] T. Fujita, T. Miyashita, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Shimojo, N. Igawa, Y. Ishii, K. Kakurai, T. Adachi, Y. Ohishi, and M. Takata, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 1987 (2004).

## 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:東大院理 長谷川 哲也 研究分担者:東大院理 廣瀬 靖 近松 彰 小野塚 智也

Epitaxial growth and physical property of functional oxide thin films Tetsuya Hasegawa<sup>1,2</sup>, Yasushi Hirose<sup>1,2</sup>, Akira Chikamatsu<sup>1</sup>, and Tomoya Onozuka<sup>1</sup> <sup>1</sup>Department of Chemistry, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan <sup>2</sup>Kanagawa Academy of Science and Technology, Kawasaki, Kanagawa 213-0012, Japan

Keywords: Oxide epitaxial thin film, Electric double-layer transistor, Ionic liquid

We investigated electronic transport properties of hydrogen doped SrFeO<sub>2</sub> epitaxial thin films on KTaO<sub>3</sub> substrates by an electric-double-layer gating in an ionic liquid electrolyte. When applying a gate voltage of up to 5 V, sheet carrier density at 2 K of 15-nm-thick hydrogen doped SrFeO<sub>2</sub> film decreased from  $9.1 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> to  $2.8 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>, while the electron mobility increased from  $8.2 \text{ cm}^2/\text{VS}$  to  $4400 \text{ cm}^2/\text{VS}$ . Moreover, metallic behavior of the film was maintained in spite of decreasing a gate voltage from 5 V to zero, suggesting that the hydrogen doped SrFeO<sub>2</sub> film chemically reacted with the ionic liquid by applying a gate voltage.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

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が、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[1-7]。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 入れば、新物性の創出が期待できる。

2014 年 11 月に金属材料研究所にて塚崎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する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<sub>2</sub>N、新しい透明導電体 TaON やフッ素ドープ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>に関して、塚崎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、電界によりキャリア濃度や結晶中の酸素量を変化させることができ、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 月より、塚崎研究室にて水素ドープ SrFeO<sub>2</sub> 薄膜の電気二重 層トランジスタ素子の作製を開始した。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

2-1. 電気二重層トランジスタ素子の作製

水素ドープ SrFeO2 薄膜(膜厚 15,52 nm)は、パルスレーザー堆積法と低温トポタクティック合成法によ

り、KTaO3 基板上に 5 端子ホールバー形状で作製した。薄膜の作製条件は Ref. 2 に従った。薄膜の端子部分には抵抗加熱法で AI 電極を蒸着した。

電気二重層トランジスタの素子構造はサイドゲート型を採用し、作製した薄膜をチップトレー上にPt板とともに配置し、Au線を用いてトランジスタ様に配線した。ゲート絶縁層にはイオン液体(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<sup>+</sup>)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。AI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て、素子を 完成させた。

#### 2-2. 電子輸送特性評価

配線が完了した電気二重層トランジスタ素子を物性評価装置にセットし、温度、ゲート電圧を変化させて、 薄膜の電気抵抗、シートキャリア濃度、移動度の変化を調べた。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

図1に15 nmの水素ドープ SrFeO2 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 115 K 以下で金属から絶縁体に転移したが、5V印加したとき すべての温度領域で金属的挙動を示した。この振る舞い は、52 nmの水素ドープ SrFeO?薄膜で同様の実験を行っ たときとは異なる挙動であった。200 K でホール抵抗を 調べたところ、ゲート電圧印加の有無に関わらずキャリ アは電子であることが確かめられた。さらにゲート電圧 を0Vに戻しても金属的挙動が維持されたことから、ゲ ートを印加する過程で水素ドープ SrFeO? 薄膜とイオン 液体とが何らかの化学的な反応が起きている可能性が 示唆された。2K でのシートキャリア濃度と移動度を算 出したところ、ゲート電圧を印加しないときそれぞれ 9.1×10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>、8.2 cm<sup>2</sup>/VS であったが、5 V 印加したと き 2.8 × 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>、4400 cm<sup>2</sup>/VS と移動度が高い値を示す ことを見出した。



図 1. ゲート電圧 0 V と 5 V を印加して測定した 水素ドープ SrFeO<sub>2</sub>薄膜(15 nm)の電気抵抗の温度 依存性

#### 4. まとめ(Conclusion)

KTaO<sub>3</sub> 基板上に堆積させた水素ドープ SrFeO<sub>2</sub>薄膜のイオン液体を用いた電気二重層トランジスタ素子を作 製し、ゲート電圧印加による電気抵抗、シートキャリア濃度、移動の変化を調べた。その結果、2K で移動度 4400 cm<sup>2</sup>/VS と高い値を示すことを見出した。今後は、ゲート電圧印加によりイオン液体が酸化物薄膜に及ぼ す化学変化に注目して、研究を展開していきたいと考えている。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は東北大学金属材料研究所低温物理学研究部門にて実施されました。同研究室の塚崎敦教授、塩貝 純一助教のご尽力に心より感謝致します。

### <u>引用文献(Reference)</u>

- Daichi Oka, <u>Yasushi Hirose</u>, Hideyuki Kamisaka, Tomoteru Fukumura, Kimikazu Sasa, Satoshi Ishii, Hiroyuki Matsuzaki, Yukio Sato, Yuichi Ikuhara, and <u>Tetsuya Hasegawa</u>, Sci. Rep. 4, 4987 (2014).
- Tsukasa Katayama, <u>Akira Chikamatsu</u>, <u>Yasushi Hirose</u>, Hiroshi Kumigashira, Tomoteru Fukumura, and <u>Tetsuya</u> <u>Hasegawa</u>, J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 135304 (2014).
- T. Katayama, <u>A. Chikamatsu, Y. Hirose</u>, R. Takagi, H. Kamisaka, T. Fukumura and <u>T. Hasegawa</u>, J. Mater. Chem. C, 2, 5350 (2014).
- Tsukasa Katayama, <u>Akira Chikamatsu</u>, Hideyuki Kamisaka, Yuichi Yokoyama, Yasuyuki Hirata, Hiroki Wadati, Tomoteru Fukumura and <u>Tetsuya Hasegawa</u>, AIP Advances 5, 107147 (2015).
- Tsukasa Katayama, <u>Akira Chikamatsu</u>, <u>Yasushi Hirose</u>, Tomoteru Fukumura, and <u>Tetsuya Hasegawa</u>, J. Sol-Gel Sci. Technol. **73**, 527 (2015).
- <u>小野塚智也</u>,近松彰,片山司,福村知昭,<u>長谷川哲也</u>,第75回応用物理学会秋季学術講演会,18p-A11-11 (2014).
- 7) 河原佳祐, 近松彰, 片山司, 小野塚智也, 福村知昭, 長谷川哲也, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-A11-7 (2014).

# Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>人工超格子膜における圧電応答の解明

研究代表者:名古屋大工 山田智明 研究分担者:名古屋大工 海老原洋平、東北大金研 木口賢紀

Clarification of piezoelectric response in Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> artificial superlattice films Tomoaki Yamada, Youhei Ebihara, Daisuke Ito, Takanori Kiguchi<sup>1</sup> Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

Keywords: piezoelectricity, artificial superlattice

We fabricated artificial superlattice thin films by alternately depositing tetragonal and rhombohedral  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  using pulsed laser deposition. The clear superlattice peaks in X-ray diffraction (XRD) pattern indicate the fairly perfect periodicity and the high-resolution TEM images showed sharp artificial interfaces in the fabricated superlattice thin films. In order to investigate the piezoelectric property of the films, the change in lattice constant by application of a bias voltage was measured by time-resolved synchrotron XRD system. It was found that the piezoelectric constant  $d_{33}$  increased with decreasing each layer thickness.

## 1. <u>緒言(Introduction)</u>

強誘電体薄膜の圧電応答は、組成、配向、応力等に大きな影響を受けることが広く知られている が[1-3]、膜と基板、膜と電極、膜と膜等の界面における電荷補償状態(電気的境界条件)も圧電応 答に大きな影響を及ぼす可能性がある。例えば、正方晶強誘電体の(001)配向膜では、基板の絶 縁性が 180 度ドメインの生成に寄与することが報告されており、このことは強誘電体の束縛電荷の 補償が基板との間で十分に行われないことに起因すると考えられている[4]。これらの知見から、異 なる自発分極量や分極軸方位を有する強誘電体同士の絶縁体界面では、両者が相互に変化する ことで束縛電荷が補償されると予想され、特定の組み合わせでは、それぞれ単体の圧電性を上回 る特性が得られる可能性が推測される。そこで本研究では、2つの異なる強誘電体界面における電 荷補償が圧電応答に与える影響を明らかにするために、分極軸方位が異なる強誘電体を接合した ヘテロ界面に着目した。具体的には Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(以下 PZT)の Zr/Ti 比 x が異なる正方晶 PZT と 菱面体晶 PZT を交互に積層した(111)配向人工超格子薄膜を作製し、X 線回折(XRD)および高 分解能透過型電子顕微鏡(TEM)観察で微構造とドメイン構造を、放射光電界下 XRD で圧電特性 を評価した。

## 2. <u>実験方法(Experimental)</u>

パルスレーザー堆積法を用いて、PZT 人工超格子薄膜を作製した。SrTiO<sub>3</sub>(111)基板上に下部電極として SrRuO<sub>3</sub>を 40 nm 成膜し、正方晶 PZT(x=0.35 もしくは 0.40)と菱面体晶 PZT(x=0.65 もしくは 0.60)を交互に、基板温度 625 °C,酸素分圧 200 mTorr で成膜した。x=0.35/0.65 の人工超格子

については各層の厚みを 40, 20, 5 nm とし、全体膜厚が 400 nm になるように作製した。また、 x=0.40/0.60の人工超格子については各層の厚みを 24, 12, 3 nm とし、全体膜厚が 240 nm になる ように作製した。その後、電子ビーム蒸着法で Pt 上部電極を作製した。作製した人工超格子薄膜 の微構造およびドメイン構造を、XRD および東北大学金属研究所の高分解能 TEM で観察し、圧 電特性を放射光電界下 XRD (SPring-8 BL13XU)[5]で測定した。

### 3. <u>結果および考察(Results and discussion)</u>

作製した人工超格子薄膜の XRD 2 θ/ω 測定の結果、各層の厚みの減少に伴い、明瞭な超格子 ピークが現れることがわかった。また、XRD 逆格子空間マップ測定から、両相は同一の面内格子定 数を有しており、界面で格子緩和が起きていないことが明らかとなった。更に、高分解能 TEM 観察 から、界面で明瞭な z コントラストの変化が観察された。これらの結果から、急峻な界面からなる、周 期性の良い超格子構造ができていることが示された。

これらの試料に対し、SPring-8 BL13XUにて放射光電界下 XRD 測定を行い、得られた超格子ピークプロファイルをフィッティングすることで、正方晶層、菱面体晶層それぞれの圧電定数 d<sub>33</sub> を求めた。その結果、両者とも各層の厚みの減少に伴い圧電定数が大きく増大することが明らかとなった。また、正方晶層、菱面体晶層の(111)格子面間隔は、各層の厚みの減少に伴い、それぞれ増加、減少することが明らかとなった。これらの結果は、電荷補償による両者の分極量の増減だけでは説明することができず、界面近傍の分極軸方位の傾斜を伴う電荷補償モデルで説明できる可能性が示された。

#### 4. <u>まとめ(Conclusions)</u>

分極軸方位が異なる強誘電体 PZT を交互に積層した人工超格子薄膜を作製することで、圧電特 性が増大することが明らかとなった。今後、他の強誘電体/強誘電体界面、もしくは強誘電体/常誘 電体界面でも共通に起きる現象かどうかを、検証したい。

### 謝辞(Acknowledgement)

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。

#### <u>引用文献(References)</u>

- V. Nagarajan, A. Stanishevsky, L. Chen, T. Zhao, B.-T. Liu, J. Melngailis, A. L. Roytburd, R. Ramesh, J. Finder, Z. Yu, R. Droopad, and K. Eisenbeiser, Appl. Phys. Lett. 81, 4215 (2002).
- [2] J. Ouyang, S. Y. Yang, L. Chen, R. Ramesh, and A. L. Roytburd, Appl. Phys. Lett. 85, 278 (2004).
- [3] T. Yamada, J. Yasumoto, D. Ito, O. Sakata, Y. Imai, T. Kiguchi, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, J. Appl. Phys. 118, 072012 (2015).
- [4] D. D. Fong, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson, C. Thompson,
  D. M. Kim, K. J. Choi, C. B. Eom, I. Grinberg, and A. M. Rappe, Phys. Rev. Lett. 96, 127601 (2006).
- [5] O. Sakata, S. Yasui, T. Yamada, M. Yabashi, S. Kimura, and H. Funakubo, AIP Conf. Proc. 1234, 151 (2010).

# ナノシート状結晶質テンプレートを利用したペロブスカイト型酸化物薄膜の 選択結晶成長

研究代表者:上智大学 理工学部物質生命理工学科 内田 寬 研究分担者:東北大学 金属材料研究所 木口 賢紀

Preferential crystal growth of perovskite-type metal oxide thin films using crystalline nanosheet templates Hiroshi Uchida<sup>1</sup> and Takanori Kiguchi<sup>2</sup> <sup>1</sup>Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Tokyo 102-8554 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: perovskite-type metal oxides, ferroelectrics, thin films, crystal orientation, nanosheets

Crystallographic behavior of perovskite-type metal oxide thin films grown on crystalline nanosheet templates with pseudo-perovskite structure was evaluated via various techniques including high-resolution transmission electron micrography. One-axis-oriented lead zirconate titanate (PZT) and bismuth ferrite (BFO) films, with  $(100)_c$  orientation, were successfully fabricated on platinized SUS316L substrate with nanosheet Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> templates. The films consisted of columnar grains (with widths of ~100 nm) that aligned to the substrate surface, which suggests the templated grain growth of the perovskite films on Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheets.

#### <u>1. 緒言</u>

チタン酸バリウム BaTiO<sub>3</sub> やチタン酸ジルコン酸鉛 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)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 (Micro-Electro-Mechanical System) 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。従来の研究では、異種の ペロブスカイト型酸化物基板上にヘテロエピタキシャル成長した単結晶状薄膜材料を用いてこのような材料物性と結 晶配向性の相関性が議論されてきたが、実際のデバイス製造工程においてはこのように特殊な基板材料が採用され ることは稀であり、実用の観点より汎用性の高い基板種(Si ウェハ、金属、ガラス等)上での材料合成が強く望まれる。

我々はこれまでに自己配向性薄膜や単結晶ナノシートなどの結晶質テンプレートを用い、いくつかのペロブスカイト 型酸化物薄膜材料の選択的結晶成長を汎用性基板上で実現することに成長し、自発分極をはじめとするそれらの材 料特性の向上を確認している。本研究では、これまでに作製された自己配向性ペロブスカイト型酸化物薄膜における 超微細構造の観察を主眼に据え、それらの制御による薄膜材料の物性向上(強誘電性・圧電性など)を実現すること を最終的な目的とする。

#### 2. 実験方法

本研究において実験・調査を進めた課題は以下の三項目である:

- (1) 結晶質テンプレートの合成
- (2) 結晶質テンプレートを用いた結晶配向性ペロブスカイト型酸化物薄膜の作製
- (3)(1)および(2)における結晶構造・超微細構造の観察

結晶質テンプレートの合成 [課題(1)] は無機質前駆体のイオン置換に基づいた材料合成手法により実施した。あわ せて、結晶配向性ペロブスカイト型酸化物薄膜の作製 [課題(1)] は、ゾルゲル法あるいは化学溶液堆積法を用いて 各種テンプレート/基板上に作製した。これらの手法を併用することにより、各種基板上に厚さ数nm~数十nmの結晶 質テンプレート極薄層を形成し、その直上に厚さ数百nmのペロブスカイト型酸化物薄膜を作製することに成功した。 得られた薄膜試料の超微細構造観察は東北大学共同研究施設 (HAADF-STEM, JEM-ARM200F; JEOL, Japan) を利用して実施された。

#### 3. 結果および考察

Pt電極で表面被覆されたステンレス鋼 SUS316L 基板上に酸化物ナノシートCa2Nb3O15を単層吸着させることでテン プレート層を形成し、それらの直上に PZT やビスマスフェライト BiFeO3 (BFO)などのペロブスカイト型酸化物薄膜を堆 積したところ、いずれの薄膜材料においても基板面方位に対して perovskite(100)。面が選択配向した状態で結晶成長 が進行した。<sup>1,2)</sup> PZT や BFO と類似した擬ペロブスカイト型結晶構造を有する Ca2Nb3O10の板状単結晶を核とした結 晶成長が進行したことで選択的な結晶配向性が生じたものと推察される。

Ca2Nb3O15を担持した Pt/SUS316L 基板(ns-CN/Pt/SUS) 上に作製された PZT 薄膜の断面微細構造を STEM により 観察した結果を図1に示す。PZT 層においては幅~100 nm の柱状粒が密集した状態で基板面方位に対して成長してい た。柱状粒の幅は Ca2Nb3O15 ナノシートの面方向サイズとほ ぼ相同するものであり、Ca2Nb3O15 ナノシートのテンプレート 表面を起点として基板面方位に結晶成長が進行した可能 性が示唆される。PZT の結晶配向性はテンプレートの結晶 方位に強く依存することから、PZT 柱状粒の面内方位の結 晶配向性はランダムであり、かつ柱状粒の幅はナノシートの サイズを増減させることで調整可能であるものと推察される。



Figure 1 Bright-field TEM image of PZT films on *ns*-CN/Pt/SUS substrate. (Fractured)

#### <u>4. まとめ</u>

汎用性基板上における結晶配向性ペロブスカイト型酸化物薄膜の形成を実現するため、擬ペロブスカイト型酸化物 ナノシート Ca2Nb3O15 テンプレート層の担持と、その表面におけるペロブスカイト型酸化物薄膜の結晶成長機構を超 微細構造観察手法により検証した。その結果、基板面方位に対する選択的な結晶配向成長が確認され、それらに Ca2Nb3O10 テンプレートが重要な役割を果たすことが判明した。テンプレート層の導入により作製された PZT および BFO 薄膜は未導入の薄膜試料よりも優れた強誘電(分極)特性を示すことがあわせて確認されており、<sup>1,2)</sup> 今回得られ た超微細構造観察結果との相関性を明確化することが今後の重要課題であると判断される。

#### 引用文献

- Yoshiki MINEMURA, Daichi ICHINOSE, Kohei NAGASAKA, Jin Woon KIM, Hiromi SHIMA, Ken NISHIDA, Takanori KIGUCHI, Toyohiko J. KONNO, Naoya OSHIMA, Hiroshi FUNAKUBO and <u>Hiroshi UCHIDA</u>, *AIP Adv.*, 5, 077139-1-8 (2015).
- Kohei NAGASAKA, Naoya OSHIMA, Jin Woong KIM, Hiromi SHIMA, Akihiro AKAMA, Takanori KIGUCHI, Ken NISHIDA, Toyohiko J. KONNO, Hiroshi FUNAKUBO and <u>Hiroshi UCHIDA</u>, J. Ceram. Soc. Jpn., 123, 322-328 (2015).

## 紫外発光アルミン酸亜鉛蛍光体の薄膜化による物性の評価

研究代表者:静岡大工 小南 裕子 研究分担者:静岡大院 伊藤 太郎 静岡大工 久保田 暁

Evaluation of properties of Zinc Aluminate UV emitting phosphor by thin-film preparation Hiroko Kominami<sup>1</sup>, Taro Ito<sup>2</sup>, Satoru Kubota<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8651

<sup>2</sup>Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8651

Keywords : ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Thin film, Ultra violet emission, Thermal diffusion

 $ZnAl_2O_4$  film was prepared by ZnO deposition on sapphire substrate and thermal diffusion by annealing at 1000°C. In X-ray diffraction (XRD), it was confirmed the peak of  $ZnAl_2O_4$  (220), (311) and (333), from 2, 10, 100 and 200 hours annealed sample. Half width is narrowed enough to increase the annealing time. That was suggested that the crystallinity is improved. In cathodoluminescence (CL), the emission of  $ZnAl_2O_4$  was confirmed in the vicinity 230 nm. 100 hours annealed film showed 25 times stronger intensity than that of 2 hours. It is discussed  $ZnAl_2O_4$  thin film formation mechanism crystalline by the results of XRD, CL and SEM image.

<u>1. 緒言</u>

現在, 水銀ランプやキセノンランプは、殺菌用光源として使用されている. しかし、環 境への配慮の観点から, 触媒や医療分野での応用のための水銀フリー紫外発光デバイスが求め られている.現在,AIN/GaNを用いた紫外発光 LED の開発が盛んに行われているが,自身の 発する紫外光による樹脂の劣化や、点光源であるため広範囲では二次元配列の必要があること、 紫外発光の効率が低いなどのことから、 その実用化はかなり困難である. 一方で、 紫外発光 蛍光体を用いた電界放出型ランプ(Field Emission Lamp (FEL))の研究が進められている.FEL にはいくつかの利点があり、例えば、 広範囲での発光が可能、 樹脂フリー、 劣化の抑制など が挙げられる. ZnO は励起子による 375 nm の紫外発光や, 酸素欠陥からの 510 nm 付近の青緑 光発光を示すことでよく知られている材料である. さらに, 他の蛍光体に比べて、高い密度の 電子線照射に対して非常に安定である.我々の以前の研究から,酸化物である ZnO 系複合酸化 物は電子線励起により、紫外発光を示すことが明らかとなっている.特に、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は250 nm 付近の強い紫外発光を示す酸化物であることを見出した.しかし,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の基本的な性質と発 光機構は解明されていない。我々の今までの試料は粉末であった為、表面散乱の影響が大きく、 透過率,屈折率,反射率などの光学特性を評価することは困難であった.そこで我々は,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を薄膜化することにより、 基礎的な特性と ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の紫外発光のメカニズムを評価することが

可能であると考え、まず ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜の作製を目指し、サファイア基板上に ZnO をスパッタリングと熱拡散することにより作製した.

#### 2. 実験方法

スパッタリング法を用いて、 c 面サファイア基板上に、ZnO を約 150 µm 堆積させた. その後、 作製した試料を、 大気中にてアニール処理を施し ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜を作製した. サ ファイ ア基板の洗浄は次の手順で行った. KG 溶液、アセトン、メタノール中でそれぞれ 5 分間超音波 洗浄を行った. スパッタリングは、 基板温度 180 oC, RF パワー100 W, 製膜時間 15 分、流 量 25% O<sub>2</sub> + Ar ガス 40 sccm の条件で行った. 製膜後、 1000 ℃ で 2~200 時間のアニール処 理を施した. 作製した試料は XRD, CL 測定, 透過光測定, SEM により評価を行った.

#### <u>3. 結果および考察</u>

Fig.1 に, as-depo., 2, 10, 100, 200 時間アニー ルした試料 (それぞれ A, B, C, D, E と表記) の XRD パターンを示す. 図中の 34° 付近のピー クは ZnO (002)面, 41° 付近のピークは基板の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (006)面の回折ピークである. 図中の 32°, 37°, 59° 付近のピークは, それぞれ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (220), (311), (333)面の回折ピークであり, 形成された ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜は多結晶であることがわかる. ま た, 試料 A からは, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の回折ピークは見 られず, アニールにより, サファイア基板と ZnO 膜の間で熱によって相互に拡散が起き, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜が形成されたと考えられる. また, ZnO (002) 面のピークは, 試料を 100 時間以上アニールす ることで消えていた. これは, 長時間のアニー ル処理により, サファイア基板と ZnO 膜の界面



**Fig.1 ZnO** 堆積後の試料と大気中で数 時間アニールした試料の X 線回折パタ ーン.

で十分に反応し、同時に試料表面の ZnO が昇華したためだと考えられる. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(333)面のピー クはアニール時間の増加に伴って強くなっており、試料 D と試料 E ではあまり強度に違いは見 られなかった. これは、100 時間のアニールで、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>膜の形成が終了したためと考えられる. Fig.2 に、2 時間アニールした試料 B と、100 時間アニールした試料 D の断面を SEM で観察した 様子をそれぞれ(A)(B)に示す. (A) 2 時間のアニールにより、ZnO の膜厚が大幅に減少し、約 7µm となっている. また、ZnO 膜と基板の界面で粒界が析出していることが確認できた. これは、ア ニールにより ZnO 膜と基板が相互拡散し、部分的に ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が形成されたと考えられる. 長時 間のアニールにより、ZnO 膜が全て反応し、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜のみが形成されていることが(B)より確認 された. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜と基板の界面が平坦ではない. この試料における反射率、透過率等の測定を 行ったが,有効な値が得られず,今後,基礎物性値をより正確に求めるためには,平坦性,更に 膜質の均一性の向上が今後の課題である.



Fig.2 (A)2 時間アニールした試料 B と(B)100 時間アニールした試料 D の 断面 SEM 像.

## <u>4. まとめ</u>

サファイア基板上に ZnO を堆積させアニールする方法により, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の作製を行っ た.アニール時間を増加させることで,結晶性が向上し,また余分な ZnO の昇華が起き ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単一相が形成されたものと思われる.膜の形成状態を確認したところ,数時間のアニールでは ZnO 膜と基板界面において ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が形成されており,熱による相互拡散により ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相が形 成されていることが示された.長時間のアニールにより,ZnO 相は消滅し,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相のみが形 成されたが,膜厚は均一ではなく,また膜の均質性の十分ではなかった.今後,より正確な光学 定数を調べるにあたり,膜厚や膜質の均一性の向上が必要である.

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導·ご助言を賜りました東北大学金属材料研究所先端結晶工学 研究部教授吉川彰氏、助教大橋雄二氏、並びに助教黒澤俊介氏に深く感謝いたします。

# ネオジムを用いた2重ベータ崩壊事象探索用シンチレーション

# ファイバーの開発

研究代表者: 宮教大教育 福田善之

研究分担者:東北大未来科学センター 黒澤 俊介、東北大金研 吉川 彰

Development of scintillation filer for neutrinoless double beta decay experiment Yoshiyuki Fukuda, Shunsuke Kurosawa<sup>1</sup>, Akira Yoshikawa<sup>2</sup> Department of Science, Miyagii University of Education, Sendai 980-0845 <sup>1</sup>New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: neutrinoless double beta decay, scintillating fiber, calcium fluoride, neodym-150

A nuclei <sup>150</sup>Nd is one of the possible target for neutrinoless double beta decay search. In order to investigate such a rare decay phenomenon, the detector should have a good energy resolution (3.5% at 3.35 MeV), a large light yield (60% that of BC505) and a low background rate (0.1 counts/tonne • year) with several hundred kg of <sup>150</sup>Nd isotope. In addition to above requirements, the track projection of emitted electrons from the double beta decay will be used for both an independent measurement of electron's momentum and a strong discrimination of backgrounds. These are critical features for the discovery of neutrinoless double beta decay.

For that purpose, we are developing new crystal of Nd:CaF<sub>2</sub>, which is  $Nd^{3+}$  loaded in CaF<sub>2</sub> solid scintillator, as new material of a scintillating fiber. The concentration of Nd was 1%, 5% and 10%., and a diameter of the fiber is almost 1mm. Now we are measuring the light yield and the energy resolution for these fibers using real gamma rays.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ヒッグス粒子の発見により標準理論の正当性が立証されたが、標準理論を超えて宇宙初期の物質の創世 期に迫る超対称性理論が予言する新粒子や大統一理論を構築する新たな現象を発見する段階に入っている。 その大統一理論と密接な関係があるレプトジェネシスは、宇宙の初期におけるレプトン数の破れによる物質 優勢を説明すると同時に、シーソー機構による重い右巻きニュートリノの存在を予言している。すなわち、 ニュートリノがマヨラナ型であることを強く示唆し、ニュートリノを放出しない2重ベータ崩壊(0vββ)事 象が期待されている。一方、2015年のノーベル物理学賞に代表されるように、スーパーカミオカンデにお ける大気・太陽ニュートリノのニュートリノ振動の観測や加速器・原子炉の有限なθ<sub>13</sub>の観測データから、ニ ュートリノは質量を有しており、その質量差は逆階層が有力視され、0.1eV以下の領域にニュートリノ質量 が存在する可能性が強まっている。0.1eV以下の領域にニュートリノ質量の感度を要求する場合、 0.01count kg<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>の極低バックグラウンド環境下で高エネルギー分解能を有する検出器を用いて大量の原子 核ターゲットによる観測が必須となっている。

この観点から、研究代表者はこれまでにテトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムをアニソ ールに 10wt.%溶解させた液体シンチレーターを開発し[1]、その性能を評価したところ、発光量は市販の液 体シンチレーターBC505の48.7 ± 7.1%、エネルギー分解能は4.1 ± 0.6% @ 3.35 MeV という結果が得 られ、目標の性能に達することがわかった[2][3]。しかし、一般的に液体シンチレーターはエネルギーの測 定には有用ではあるが、稀現象である2重ベータ崩壊事象を決定づける電子の飛跡や方向、複数の電子を認 識することは困難である。そこで、Q値が2番目に高い<sup>150</sup>Ndを用いたNd:CaF<sub>2</sub>シンチレーションファイバー 新規に創成し、0.1eV 以下のニュートリノ質量の観測を実現する新しい発想の2重ベータ崩壊用検出器を開 発することを目的としている。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

CaF<sub>2</sub>結晶は大阪大学を中心とした2重ベータ崩壊探索実験である CANDLES 実験でも使用されており、固体シンチレーターとして非常に優れた結晶である。本研究に用いる Nd:CaF<sub>2</sub>結晶は、研究分担者である東北大学未来科学技術共同研究センターの黒澤俊介氏が所属している吉川研究室が、X線の高感度計測を目的として開発しているものであり[4][5]、CaF<sub>2</sub>にNd<sup>3+</sup>をドープするため、自然光の下においては紫に、蛍光灯の下では緑に着色しているが、最も発光強度の大きい 190nm の波長帯では、透過率が 85%以上を有することがわかっている[6](図1(a))。但し、発光強度は、これまでの観測データから、通常の CaF<sub>2</sub>の発光量が30000 photon/MeV であるのに対し、Nd を 10%の濃度でドープしたシンチレーターに対する発光量は 1000 photon/MeV 程度となり、発光中心の Nd の含有量が増えると発光量が減少するという問題が存在している[6](図1(b))。





(b) 発光量の Nd 含有量依存性

しかし、<sup>150</sup>Nd の2重ベータ崩壊電子のエネルギーは1.84MeV であるため、Nd の濃度が10%でもエネルギ 一分解能は2.3%程度が達成できると考えられる。そこで、チョクラルスキー法を用いて、Nd の含有量が 1%から10%までいくつか濃度を変えて結晶を成長させ、粗結晶から1cm 平方で厚みが5mm 程度の結晶を切 り出し、その結晶を XMASS 実験でも使用している真空紫外領域に感度のある光電子増倍管に接着し、ガンマ 線の後方散乱法を用いて1MeV 相当の単色エネルギーの電子を観測し、光量やエネルギー分解能のNd 濃度依 存性を測定する計画である。

更に、多孔マイクロ引き出し法を用いて Nd:CaF<sub>2</sub>をファイバー状に取り出し、孔の径を変化させて、直径 が 100 ミクロンのファイバーを創成する。このシンチレーションファイバーを紫外領域に感度のある MPPC に接続し、光量、エネルギー分解能、透過率、飛跡を計測することにより、2重ベータ崩壊実験に使用可能 なシンチレーションファイバーを開発する計画である。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

今年度では、Nd の含有量を 1%、5%、10%の 3 種類について、直径 1mm の Nd:CaF<sub>2</sub> シンチレーションファ イバーを作成した(図 2 )。作成したファイバーは、実際に紫色に発色していることがわかる。このファ イバーを 1cm に切断し、XMASS 実験用に開発された真空紫外光に感度のある R7281 に接着し、5MBq の <sup>60</sup>Co 線源から放出される 1.17MeV および 1.33MeV のガンマ線による照射を行った。



図 2 作成した Nd:CaF2 シンチレーションファイバー

このエネルギー領域のガンマ線は、CaF2結晶とはコンプトン散乱を起こすため、散乱電子のエネルギーが 広がってしまう。結晶の発光量並びにエネルギー分解能を評価するためには、単一エネルギーの電子を用い ることが必須である。そこで、<sup>60</sup>Co線源から照射されたガンマ線が結晶内の電子とコンプトン散乱し、一定 方向に後方散乱したガンマ線の事象だけを観測すると、Nd:CaF2結晶中において一定方向に一定のエネルギ ーを持つ電子を観測することができる。そこで、図3のように<sup>60</sup>Co線源とファイバーを装着した R7821 光電 子増倍管、及び後方散乱したガンマ線を観測する CsI 検出器を配置し、150 度の後方に散乱したガンマ線の みを観測するようにセットアップを行った。角度を調整するために、鉛ブロックを用いてガンマ線の入射お よび後方散乱方向をコリメートしている。



#### 図 3 ガンマ線による性能評価測定のセットアップ

現在、測定を継続しているが、ファイバーでは立体角が十分に稼ぐことができず統計量が十分に得られて いないため、エネルギー分解能等の結果を得るに至っていない。また、散乱電子のエネルギーは、1.03MeV と一定となるため、Nd:CaF2中の飛程は、おおよそ1.5mmであると考えられることから、現在のシンチレー ションファイバーの直径(1mm)では、精密な観測は難しいことが予想されている。そこで、現在の測定を 継続しながら、バルク形状(1cm平方で厚みが5mm)のNd:CaF2結晶を、Ndの濃度を0%、1%、5%、10%と変 えて作成し、固体シンチレーターとしての発光量とエネルギー分解能の測定を行い、Nd:CaF2シンチレーシ ョンファイバーの仕様を早急に評価する計画である。

### 引用文献(Reference)

[1] "ZICOS - New project for neutrinoless double beta decay experiment using zirconium complex in organic liquid scintillator -", Y.Fukuda, Narengerile, A.Obata, S.Moriyama, I.Ogawa, T.Gunji, S.Tsukada, and R.Hayami, Journal of Physics : Conference Series, 投稿中

[2] "Directionally solidified Eu doped CaF2/Li3AlF6 eutectic scintillator for neutron detection", K.Kamada, K.Hishinuma, S.Kurosawa, Y.Shoji, J.Pejchal, Y.Ohashi, Y.Yokota, and A.Yoshikawa, Opt, Mat 受理済み

[3] "Development of a liquid scintillator containing a zirconium beta-keto ester complex for the ZICOS experiment", Y. Fukuda, <u>S</u>.Moriyama, I.Ogawa, and T.Gunji, Nuclear and Particle Physics Proceedings, 10.1016/j.nuclphysbps. 2015.10.007(2015).

[4] "Performance of a liquid scintillator containing a zirconium β-keto ester complex developed for the ZICOS experiment", Y. Fukuda, Narengerile, A. Obata, S.Moriyama, I.Ogawa, T.Gunji, S.Tsukada, and R.Hayami, 宮城教育 大学紀要 **49** 109-117 (2015).

[5] "Evaluation of Nd:BaY2F8 for VUV scintillator", S.Kurosawa, T.Yanagida, J.Pejchal, K.Fukuda, N.Kawaguchi,S.Ishizu, T.Suyama, M.Nakagawa, Y.Yokota, M.Nikl, and A.Yoshikawa, Rad. Meas. 55 108-111 (2013)

[6]"Crystal Growth and Scintillation Properties of Fluoride Scintillators", S.Kurosawa, T.Yanagida, Y.Yokota, and A,Yoshikawa, IEEE TNS **59** 2173-2176 (2012)
# コロイド系の結晶成長および不純物排除過程に対する 粒子間相互作用の影響

研究代表者名:名古屋市立大学・大学院薬学研究科・山中 淳平

研究分担者名:名古屋市立大学・大学院薬学研究科・豊玉 彰子、奥薗 透、西川 卓、佐藤直子

Influence of interparticle interaction on the crystallization and impurity exclusion processes in colloidal systems Junpei Yamanaka, Akiko Toyotama, Tohru Okuzono, Suguru Nishikawa, Naoko Sato Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City Iniversity, 3-1 Tanabe, Mizuho-ku, Nagoya 467-8603, Japan.

Key words: nucleation, crystal growth, crystallization, colloid, depletion attraction, phase separation.

The colloids form crystals in dispersions where colloidal particles are regularly arranged in bcc, fcc or hcp lattices. When the interparticle interaction is solely hard sphere repulsion, the crystals are formed at the particle volume fraction larger than approximately 0.5 (Alder transition). Colloids have been useful models to study the crystallization in general, because the interaction magnitude is easily tunable, and in situ observation of the individual particles and their organizations are possible because of their large sizes. To study the crystallization of colloids as model systems, however, colloids interacting via attraction are useful rather than the hard sphere and charged systems. Here we report crystallization and phase separation of such attractive colloidal particles in the coexistence of linear polymers. We used charge stabilized polystyrene colloidal particles in the coexistence of linear polymer concentrations. The crystallization processes could be observed by conventional optical microscopy. Binary attractive colloids, composed of two kinds of particles of different diameters and NaPAA, exhibited macro phase separations into two phases, depending on the particle and polymer concentrations and a mixing ratio of the two components.

#### 1. 緒言

コロイド粒子は、適切な条件を選ぶと、液体中で規則正しく配列して「結晶」構造を形成する。粒子間の 相互作用が剛体球反発のみの場合は、粒子体積分率  $\phi$  が 0.5以上の条件で結晶化する (Alder 転移)。また コロイド粒子が荷電しており、粒子間に静電的な反発力が働くときは、非常に希薄な条件 ( $\phi \sim 0.001$ )で も結晶化する。コロイド系には、(1) 一粒子が光学顕微鏡で観察可能であること、(2) 特性時間が長く、実 時間観察が容易であること、(3) 相互作用の大きさが広範囲に可変であること、等の利点があり、結晶化の モデル系として研究されてきた。しかし従来は平衡状態を対象とした研究が多く、結晶成長過程に注目した 報告は少ない。

本申請者らはこれまでに、東北大学金属材料研究所 宇田聡教授との共同研究を行い、荷電コロイド系(斥 カ系)の結晶化過程および不純物の排除過程について成果を得てきた(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」、平成24年度~26年度)。

一方で、原子・分子系との対応をいっそう詳細に検討するためには、引力系コロイドの利用が必須である ことが、当該研究により明らかになった。そこで本研究では、引力相互作用による結晶化過程の検討を目的 とした。実験系として、線状高分子の添加により生じる、コロイド粒子間の枯渇引力を利用した。光学顕微 鏡法により粒子運動と秩序化過程をその場・実時間観察し、結晶成長学の知見を用いて解析することで、溶 液や気相からの結晶成長のモデル系としての検討が行える。特に、一粒子観察による結晶化や不純物排除の 微視的機構を明らにすることを目的としているが、本年度は特に、結晶化過程のその場観察および2成分コ ロイドの相挙動について検討した。宇田教授、野澤純助教とディスカッションを行いながら、共同研究を実施した。

#### 2. 研究経過

粒径 = 200~600 nm のポリスチレン(PS)粒子分散液を、 透析およびイオン交換により十分精製して用いた。高分子 として、ポリアクリル酸ナトリウム(PAANa, Mw = ~1,000,000、 中和度 = 0.5, 0.1w%)を添加した。結晶構造は、反射スペ クトル測定を行い、結晶からの Bragg ピークを検出して結晶 構造を決定した。また、顕微鏡による直接観察を行った。

直径 600 nm の粒子に PAANa を添加した系で、枯渇引 力による結晶化が観察された。結晶構造の一例を、Figure 1 に示す。結晶相ではほぼ最密充填状態に近い、高密度 の構造が生成したが、非結晶相の密度は十分低かった。こ の構造は、気体あるいは溶液からの結晶成長に対応して いる。引力系を用いることで、原子・分子系の結晶成長を 一層モデル化しやすくなることが明らかになった。

また直径 600 nm の粒子に、300 nm の粒子を不純物とし て少量添加した系では、直径 600 nm の粒子だけが集合し て結晶化した。この過程で、荷電コロイド系と同様に、結晶 化に伴う不純物排除が観察された。さらに不純物成分であ る 300 nm 粒子の濃度が増加すると、各粒径の粒子がそれ ぞれ結晶化した、共晶構造が観察された。また、粒径 200 nm と 250 nm の粒子からなる 2 成分系と 200、250、300 nm 粒子からなる 3 成分系コロイドを静置後、反射スペクトル測 定を行った(Figure 2)。どちらのスペクトルにも、複数のピー クが観察された。これは、各成分粒子の最密構造に起因す る Bragg 波長による。すなわち、多成分系コロイドにおいて、 粒子が自発的に分級し、結晶構造を形成する共晶構造が 形成したものと考えられる。

なお、上記の共同研究に関連して、本年度は以下の学 会発表1件を行った。



Figure 1. Optical micrograph of the crystal of the attractive colloid. Scale bar =  $5 \mu m$ .



Figure 2. Reflection spectra of the (a) binary and (b) ternary colloids.

発表者: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 発表タイトル:荷電コロイド結晶中の不純物粒子の拡散と欠陥 学会名:第45回結晶成長国内会議 発表年月日:2015/10/20 開催地:北海道大学 (北海道)

#### 3. まとめと展望

本年度は、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。 これらの成果にもとづき、28年度も共同研究を継続して実施する予定で、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の構成単位レベルでの可視化を検討する予定である。

なお、これまで用いてきた、荷電コロイド粒子+荷電高分子系は、枯渇引力に加えて静電相互作用も働く ため、粒子間ポテンシャルが引力+斥力の形になっている。いっそう簡単な系として、非荷電の粒子+非荷 電の高分子からなる系を検討する予定である。

(以上)

# 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:山梨大院クリスタル研 綿打 敏司 研究分担者:山梨大院クリスタル研 田中 功 長尾 雅則 ホサイン エムディー ムクタール 松家 康平

Crystal growth of oxide scintillator by crucible-free method

Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, Masanori Nagao, Md. Mukter Hossain, Kohei Matsuya Center for Crystal Science and Technology, University of Yamanashi, Kofu 400-8511

Keywords: crystal growth, floating zone, oxide scintillator, interface shape

The growth conditions of Ce doped Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystals by the infrared convergent heating floating zone method were optimized to make the concave crystal-melt interface flat or convex. The convexity (h/r) was used as a parameter to evaluate the shape of the solid-liquid interface between the molten zone and the grown crystal. The value of the h/r was found to be systematically dependent on the crystal diameter, the focus position of the ellipsoidal mirror for infrared convergent heating, and the lamp power. However, it was very difficult to make the concave interface flat or convex. The value of h/r was -0.8, which means the highly concave interface shape, for the crystal of 8.2 mm in diameter grown by the conventional condition. The value of the h/r increased with the diameter of the crystal. The value of h/r was -0.6 for the crystal of 18 mm in diameter. The h/r also increased with the position of the ellipsoidal mirror. The value of the h/r increased from -0.8 for the mirror position of -8 mm to -0.5 for +6 mm. When the lamp power during the crystal growth increased from 5.8 to 7.0 kW, the value of the h/r increased from -0.6 to -0.3, which was the maximum value.

#### 1. 緒言

シンチレータ単結晶は、空港の保安検査場や医療現場などで内部を非接触に調べる撮像装置の検出器とし て用いられている。その価格は、各撮像装置全体の価格の大部分を占めることから、シンチレータ単結晶の安 価な製造方法の確立が望まれている。現在、シンチレータ結晶の多くは、引き上げ法で量産されている。しか し、原料のすべてを一旦溶融し、その一部から結晶化させる手法であることに起因して、引き上げ法には分 解溶融化合物の結晶育成や偏析制御が困難という欠点がある。そのため、量産可能な結晶は調和溶融化鉱物 にほぼ限定される。しかし、シンチレータ結晶の場合、光学特性制御に賦活材として異種元素を均一に添加す る必要がある。賦活材の偏析係数は1に比べて著しく小さいことが多いため、偏析を生じやすい。その結果、 結晶育成過程での固化率を制限しなければならないことが多い。このことは、新規シンチレータ結晶の開発 の大きな足かせの一つとなっている。Ceを添加した Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ce:GPS)結晶もそうした制約を受ける結晶の一 つである<sup>1)</sup>。この結晶は、優れたシンチレータ特性を有することが知られているが、分解溶融するため、引き 上げ法に結晶育成が困難であるため、量産化されていない。La を添加することで調和溶融化されることから、 La も同時添加した組成の結晶育成が試みられている<sup>2)</sup>。しかし、La 添加に伴ってシンチレータ特性の低下も 生じることが問題となっている。

研究代表者らが取り組んできた赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法は、原料のすべてではなく、一部を溶 融帯として溶融し、それを移動させることで結晶化を行う手法である。そのため、目的の組成の固相が共存可 能な液相線がある物質であれば、その適切な組成に溶融帯部分の組成を調整することで賦活材の偏析を制御 したり、分解溶融化物結晶であっても結晶育成を行ったりすることが可能な手法である。しかし、これまでは この手法で育成可能な結晶径が 10 mm 程度までであったため、結晶材料の量産に用いられることはほとんど なかった。しかし、申請者これまで取り組んだ結果、シリコン結晶の育成では、原料サイズに合わせて赤外線 の集中加熱に用いる回転楕円鏡位置の集光位置をわずか数 mm 移動させることで直径 40 mm 程度まで大口 径化することに成功した<sup>3)</sup>。本研究ではその技術を(Ce:GPS)結晶に適用し、La 添加によるシンチレータ特性の 劣化のない結晶の育成とその大口径化を目指した。しかし、26 年度にハロゲンランプを加熱光源とした装置 を用いて育成を試みた結果、直径 10 mm 程度の結晶で装置の最大出力の 4 kW 近くのランプ出力が必要であ ることがわかり、一層の大口径化を目指すことが困難であることがわかった。また、育成結晶には多数のクラ ックが確認された。結晶育成中の界面形状を調べたところ、通常の凸状ではなく、凹状であった。クラックの 要因の一つとして凹状界面があると考え、27 年度は、新たに導入した最大出力 12 kW のキセノンランプを加 熱光源とした装置を用いて凹状の界面形状制御を試みた。界面形状制御にあたって、シリコン結晶の大口径 化に効果のあった原料サイズと回転楕円鏡の位置を系統的に変化させた。

#### 2. 実験方法

出発原料には高純度(>4N)の Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>を用いた。原料は, Gd サイトへの Ce 添加量が 2mol%となる ように秤量し, 溶媒は, 状態図に基づき, モル比で Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>=25.0:1.0:74.0 となるように秤量し, それ ぞれ通常の固相反応法により合成した。ラバープレス法により, 原料と溶媒を棒状に整形し, 結晶育成に用い た。空気雰囲気中で溶融帯を形成し, 原料の供給速度 1.0 mm/h, 結晶の育成速度を 0.5 mm/h の条件で育成長 が20mmに達するまで結晶育成を継続した。この時,原料と育成結晶の回転数はそれぞれ10rpm,50rpmとした。その後,原料と育成結晶の回転を止めた直後に加熱光源のランプを消灯することで溶融帯の急冷固化体を作製した。作製した急冷固化体を切断研磨し,X線マイクロアナライザーを用いて組成分布を調べることで溶融帯の固液界面形状を評価した。これは、ルチルやシリコンの界面形状を評価する手法<sup>4,5)</sup>と類似している。図1に界面形状の模式図を示した。形状は図示した凸度(*h*/*r*)により評価した。界面形状は凹状となるGPSの場合,凸度は負の値となる。本研究では、この凸度が負から0以上に制御する手法を見つけ出すことを目指した。



始めに赤外線集中加熱に用いる回転楕円鏡を集光位置が原料棒と育成結晶の回転軸<sup>の</sup>

上となるような位置(この位置を基準となる 0 の位置と定義)に固定し,結晶育成に用いる原料径を 6.5 から 24.0 mm の範囲で変化させて育成結晶径を変化させ,界面形状の結晶径依存性を調べた。次に原料径を 13 mm の一定に保ち,集光鏡の位置を変化させた条件で溶融帯を形成し,回転楕円鏡の位置を変化させ,界面形状 の集光位置依存性を調べた。原料棒と育成結晶の回転中心から回転楕円鏡を遠ざけて,集光位置が溶融帯表 面近傍に近づいた方向を正,反対に回転楕円鏡を回転中心に近づけた方向を負として,-8 から +6 mm の範囲 で変化させた。最後に+4 mm の回転楕円鏡位置で直径 13 mm の原料を用いて異なるランプ出力で溶融帯を形 成し,界面形状のランプ出力依存性を調べた。ランプ出力は,5.8 kW から 7.0 kW の範囲で変化させた。

#### 3. 結果および考察

#### 3-1 界面形状の原料径依存性

原料径を変化させて作製した急冷固化体の断面の Ce 分布像と育成結晶径を表1にまとめた。結晶育成速度に比べ 表1. 原料径を変化させたときの結晶径と溶融帯界面形状の変化

					· · · · > · · ·	
て原料供	原料径 (mm)	6.5	12.0	13.0	17.0	24.0
<sup>右 速 皮 か</sup> 速いため,	結晶径(mm)	8.2	13.6	15.8	18.4	_
いずれる お 料 の お 方 経 の 料 径 料 径 料 径 料 径 料 径 料 径 料 谷 内 料 谷 内 大 谷 内 大 谷 内 ち ち ち ろ の ち ち ろ ち ち ろ ち ち ち ち ろ ち ち ち ろ ち ろ ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ち ろ ろ	溶融帯断面に おける Ce 分布	10 mm	AC -			_

に比べて

大きくなっている。24mm 径の原料を用いた育成では、結晶育 成のための溶融帯の安定保持が困難で急冷固化体を作製でき なかった。急冷固化体を作製できた直径 6.5 から 17.0 mm の 原料を用いたすべての場合で育成結晶と溶融帯との界面形状 は凹型となっていた。また、原料径が 13.0 mm の試料の原料 棒との界面に見られる特異な界面形状については後述する。

図2に凸度の育成結晶径依存性を示した。凸度は育成結晶 径の増加に伴って増加する傾向があることがわかった。今回 作製可能だった範囲では結晶径を18mm程度まで増加させる と凸度は-0.6程度まで増加することがわかった。しかし、上述 したように24.0mmの原料を用いた育成では溶融帯の安定保 持が困難であったことから、溶融帯保持が可能な原料径には 上限があることがわかった。

#### 3-2 界面形状の鏡位置依存性

鏡位置の依存性は育成結晶径が大きいほど顕著に現れると 予想させることから、なるべく大口径の原料を用いて実験す るほうがよい。しかしながら、原料径 18.3 mm の場合に同様 の実験を試みたが、-2 mm の鏡位置で複数回結晶育成を試み たが、溶融帯の安定保持が困難で急冷固化体を作製すること は困難であった。一方、原料径 13.0 mm の場合は、-8 から+6 mm の鏡位置の範囲で急冷固化体の作製が可能であった。図 3 は原料径を 13.0±0.2 mm とほぼ同一の条件における凸度の回 転楕円鏡の位置依存性を示している。凸度は鏡位置が大きく なり、集光位置が溶融帯表面に近づくに従って-0.5 程度まで増 加する傾向を示すことがわかった。この時、育成結晶径は 16 mm 程度であり、表1に示した溶融帯表面の曲線を考慮すると +6 mm の鏡位置では集光位置が溶融帯表面近傍に相当する。



図 2. 凸度の結晶径依存性. 集光位置が原料 と育成結晶の回転中心となる鏡位置(0)





定量的な表現は困難であるが、試料作製時に形成した溶融帯の安定性も鏡位置により変化した。鏡位置を 0 から大きくするほど溶融帯は安定化し、+4 mm の位置で最も安定した。しかし、+6 mm まで増加させると反って不安定化した。これは集光位置が溶融帯表面に近づきすぎると回転方向の集中加熱の不均一性が増大することに起因していると考えられる。

3-3 界面形状のランプ出力依存性

の試料と同様に溶

融帯と原料との間

の特異な界面形状が確認された。しか

し、ランプ出力の増加に伴って解消す

表に鏡位置が+4mmで原料径 13.0 mm±0.2 mmの条件で溶融帯形成時のランプ出力を変化させた条件で作 製した急冷固化体の断面の Ce 分布像をまとめた。6.6 kW 以下のランプ出力で作製された急冷固化体には表 1 の原料径 13.0 mm 表 2. ランプ出力を変化させたときの溶融帯界面形状の変化



るような変化を示 し、7.0 kW のランプ出力で形成した溶融帯では、特異な界面 形状は消失した。この時の凸度のランプ出力依存性を図 4 に 示した。5.8 から 6.6 kW のランプ出力の範囲では、溶融帯と原 料との特異な界面形状のまま、ランプ出力の増加に伴って凸 度は増加し、6.6 kW 以上で最高の-0.3 程度になった。6.6 と 7.0 kW の間では凸度がほぼ一定のまま、溶融帯と原料との界面形 状が大きく変化した。溶融帯を形成中に原料、溶融帯、育成結 晶の表面しか観測できず、表 1,2 に示したような界面形状に ついては旧売れ固化体を作製後、切断し、その断面を得るまで 観察することができない。このことが図 2 や 3 におけるデー タ点のバラツキの要因の一つであると考えられる。また、7.0 kW を超えるランプ出力では、溶融帯の保持が困難であった。



図 4. 凸度のランプ出力依存性. すべての実 験において原料径(13.0 ±0.2mm)と鏡位置 (+4mm)でほぼ一定

以上より、原料径、鏡位置、ランプ出力を変化させることで 凸度を制御できることがわかった。しかし、凸度の値は負のま

まで界面形状としては凹型のままで、平坦あるいは凸型に変化させることは困難であった。溶融帯の安定保 持が可能でかつ凸度を大きくできる育成条件で結晶育成を試みたが育成結晶には、クラックが含まれていた。

#### 4. まとめ

赤外線集中加熱浮遊帯溶融法による Ce:GPS 結晶の育成で見られた溶融帯と育成結晶との凹状の界面形状 を平坦もしくは凸状に制御することを目指して育成条件の検討を行った。溶融帯と育成結晶との固液界面形 状は凸度で評価した。凸度は、育成結晶径、赤外線集中加熱に用いる回転楕円鏡の集光位置、ランプ出力に 応じて系統的に変化することがわかった。しかし、凹状の形状を平坦もしくは、凸状にすることは困難であ った。具体的には、通常の育成条件で直径 8.2 mm の結晶を育成する場合、観測された凸度は-0.8 であったの に対し、原料径を増加させることで育成結晶を増加させると凸度は増加し、育成結晶径が 18mm では凸度は -0.6 であった。また、-8 から+6 mm の範囲で鏡位置を変化させた場合も、凸度は、鏡位置を増加させるに従 って増加し、-0.8 から-0.5 の範囲で変化した。5.8 から 7.0 kW の範囲でランプ出力を増加させると凸度は、-0.6 から-0.3 に増加し、これまでの最高値を示した。

このことは、論文発表に向けて育成条件の一層の最適化が必要であることを示している。

#### 謝辞

本共同研究を受け入れて下さった吉川彰教授並びに吉川研究室のスタッフの皆様に感謝いたします。

#### 引用文献

- S. Kawamura, J. H. Kaneko, M. Higuchi, T. Yamaguchi, J. Haruna, Y. Yagi, K. Susa, F. Fujita, A. Homma, S. Nishiyama, K. Kurashige, H. Ishibashi, M. Furusaka: IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE 54 (2007) 1383.
- 2) S. Kurosawa, T. Shishido, T. Sugawara, K. Yubuta, P. Jan, A. Suzuki, Y. Yokota, Y. Shoji, K. Kamada, A. Yoshikawa: JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH 393 (2014) 142.
- 3) M. M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka: CRYSTAL GROWTH & DESIGN 14 (2014) 5117.
- 4) S. Watauchi, M. A. R. Sarker, M. Nagao, I. Tanaka, T. Watanabe, I. Shindo: JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH 360 (2012) 105.
- 5) M. M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka: CRYSTENGCOMM 16 (2014) 4619.

# 酸化物・半導体結晶中の拡張欠陥の評価

研究代表者:物材機構 関口隆史 研究分担者:物材機構 陳君、東北大金研 伊藤 俊、松田秀幸

Characterization of extended defects in oxides and semiconductors Takashi Sekiguchi, Jun Chen, Shun Ito<sup>1</sup>, Hideyuki Matsuda<sup>1</sup> National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0044 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: extended defects, SrTiO<sub>3</sub>, mc-Si, dislocation, grain boundary

Various novel materials have been introduced in the field of electronic engineering and their performances are studied extensively. The control of extended defects often becomes crucial s for such applications. We are studying Nb doped STO single crystals for ferroelectric memories and AIN powders for UV emitters. This year, the memory effect of STO was extensively studied by electron beam induced current technique and transmission electron microscopy. The results suggest that dislocations play a important role for carrier switching property.

#### <u>1. 緒言</u>

電子材料の開発では、新規材料の導入で、従来素子の高性能化や新たな動作特性の探求がなされている。例 えば、強誘電体メモリの材料として、チタン酸ストロンチウム(STO)が注目され、深紫外発光体として窒化アルミ ニウム(AlN)が検討されている。しかしながら、これらの材料は、シリコンに比べて欠陥が多く、期待していた物 性値が得られていないのが現状である。一方で、結晶欠陥が機能に大きく関与しているという報告がある。前者 では、転位がメモリ作用に関与していることが報告され、後者では、発光機能向上のための Eu ドーピングに積 層欠陥が重要な役割を果たしていると考えられている。

本研究では、STO単結晶基板、AlN粒子をとりあげ、これらの電子材料中の拡張欠陥が、どのように電気的・光学的性質に関与しているかを研究する。

#### 2. 実験方法

物材機構にて STO 単結晶基板を用意し、材料の電気的特性を評価したうえで、金研分析部門にて電子顕 微鏡観察を行う。STO 基板に関しては、成長方向と不純物濃度が異なる 4 種類の単結晶基板を用意し、電子 線誘起電流(EBIC)法によって試料内の転位密度、分布を調べ、これとメモリ作用との関連を明らかにする。更 に、電子顕微鏡観察によって転位の性格を決定する。

AlN 粒子は、微量の Si をドープして熱処理を行い、カソードルミネッセンス(CL)法により、発光スペクトルや強度の変化を調べる。良好な発光特性を持つ粒子を、FIB などの方法で切り出し、ドープした Si と拡張欠陥との 関連を調べた。

### <u>3. 結果及び考察</u>

<u>STO</u>: STO のメモリ作用は、酸素欠陥の準安定性が原因であるという説と、転位が担っているという説があり、 EBIC と TEM の実験結果を比較することにより、どちらが正しいかを検証することができる。Nbドープ STO の スイッチング特性を評価した。透過電顕観察より、ドーピング濃度を上げると、転位密度が上がり、転位同士の反 応も多くなっていることが確認された。(図 1) 0.01wt%Nb をドープした結晶では、5µm 角の視野に数個の転 位しか認められないが、0.5wt%Nb STO では、数十から数百の転位が発生している。転位線の方向は、 <110>か<100>であり、2 方向から運動した転位が交差してネットワークを形成している。一方 EBIC のデータか



Figure 1 TEM images of dislocations in SrTiO<sub>3</sub> with Nb of 0.01wt% (a) and 0.5wt% (b).

らは、Nbを高濃度にドープした試料は、電気的に活性であり、深い準位が導入されている。両者の比較より、深い準位をもたらすのが転位であり、キャリアの運動に影響を与えるだけでなく、スイッチング素子としても使えることが示唆された。

<u>噴水検出器</u>: NIMS グループでは、グリッドの電界をフィルターにした走査電子顕微鏡用の新型二次電子検 出器を開発している。このグリッドの形状で、電子分光特性が大きく変化することが、simulation で明らかになっ ている。共同研究の一環として、球面のグリッドを技術室に製作いただき、現在その性能を試験している。目的 の性能が得られれば、共同研究で取り上げた試料について、低エネルギー二次電子による観察を行い、研究を さらに展開していく予定である。

#### Publication list

#### 雑誌論文

• Jun Chen, Takashi Sekiguchi, Jianyong Li, and Shun Ito, "Investigation of dislocations in Nb-doped (100) SrTiO<sub>3</sub> single crystals and their impacts on resistive switching", Superlattices and Microstructures, in Press. DOI information: 10.1016/j.spmi.2016.03.013

Available online 10 March 2016 http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.013

• Jun Chen, Takashi Sekiguchi, Jianyong Li, Shun Ito, Wei Yi, and Atsushi Ogura, "Investigation of dislocations in Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> by electron-beam-induced current and transmission electron microscopy", Applied Physics Letters, 106 (2015) 102109.

学会発表

・陳君、李建永、伊藤俊、羅顕佳、関口隆史, "SrTiO<sub>3</sub>抵抗スイッチング挙動とNbドーピングの関係",第63回応用物理学会春季学術講演会,東京工業大学大岡山キャンパス,2016.

• Jun Chen, Takashi Sekiguchi, Jianyong Li, and Shun Ito, "Investigation of dislocations in Nb-doped (100) SrTiO<sub>3</sub> single crystals and their impacts on resistive switching", The 16th DRIP conference, 2015, Suzhou, China.

## 太陽電池用結晶 Si における結晶欠陥エンジニアリングの実証

研究代表者:名古屋大学大学院・工学研究科 高橋 勲 研究分担者:東北大学金研 沓掛 健太朗

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、羽山優介、筋原康博

Demonstration of defect engineering in Si crystals for solar cells

Isao Takahashi<sup>1</sup> ,Kentaro Kutsukake<sup>2</sup>, Takuya Hiramatsu<sup>1</sup>, Hiroaki Ichikawa<sup>1</sup>, Taisho Iwata<sup>1</sup>, Yusuke Hayama<sup>1</sup>, Yasuhiro Sujihara<sup>1</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 458-8603 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8599

Keywords: Crystal Growth, Defect, Photovoltaic, Defect Engineering

We developed quasi-mono crystal growth method which are grown from several monocrystalline seeds in a large scale quartz crucible, by introducing a functional defect. The functional defect which consists of high dislocation density area surrounded by the GBs can be formed with structural designed grain boundaries (GBs), being expected to work as stress relaxation and impurity trapping sites. The functional defect is arranged along the crucible walls where impurities are heavily contaminated, hence the region is usually disposed after growth. A preliminary experiment was carried out based on the concept by utilizing small angle GBs and tilt grain GBs as the dislocation generating and the blocking GBs, respectively. As a result, the dislocations are generated and blocked with the special GBs resulting as we expected. Thus the defect distribution in a Si ingot can be easily controlled by this technique.

#### <u>1. 緒言 (Introduction)</u>

#### 1.1 背景

太陽電池の普及拡大のためには、製造コストを発電量で割った発電コストの低減が必要である。材料であ る結晶 Si の価格は製品の約3分の1を占めており、安価手法で高品質な結晶作製が不可欠である。現在、高 品質化と低コスト化を両立させるため、安価なキャスト法をベースとし、ルツボの底部に複数個の単結晶の 種結晶を敷き詰め、そこから上方に一方向に融液成長させるモノライクキャスト法が提案されている[1]。し かし、図1に示す① 種結晶間から転位発生による特性低下、②坩堝壁からの多結晶化、③ルツボ等に含まれ る不純物の結晶中へ固相拡散が課題である[2,3]。

①の課題は種結晶を設置時の微小な角度差を起因とした小角粒界(転位クラスター)の発生であり、どんな に精密に種結晶を設置しても防げない問題である。さらにこの転位は成長と共に外部応力を受け増殖し、結 晶粒内の大部分の品質を低下させる。また、③の不純物の影響により太陽電池の特性が極めて低位となるた め、結晶の周囲約 30%以上は材料として利用できずコスト高の主要因となっている。この中で、②の課題に 対しては、米永研究室沓掛助教により人工的な粒界(機能性粒界)をルツボ壁に作製することで多結晶化をブ ロックするという手法が提案されている[4,5]。これは、欠陥を有意な機能として利用する欠陥エンジニアリ ングの好例である。

#### 1.2 新規成長法の提案(Seed Manipulation for ARtificially controlled defects Technique)

本研究では、機能性粒界のアイディアを拡張し、図2に示すような高密度転位層を粒界で挟んだ機能性欠 陥層を不純物汚染領域や加工時に切り代など現状ロスとなっている部分に導入する Seed Manipulation for ARtificially controlled defects Technique (SMART)を考案した[6]。

転位は不純物のトラップや成長と共に増殖し応力緩和を起こすという性質を持つ。同様に粒界も不純物拡 散のバリアや転位伝播をブロックする性質がある。これらの欠陥の性質をプラスの機能として利用すること が本研究の特色である。本研究では、機能性欠陥層中で転位が増殖し外部応力を緩和させ、①の課題である 転位発生を抑制する。さらに、高密度転位層に不純物をトラップすることでとで、②の課題である不純物拡 散を抑制する。この時機能性欠陥層を薄くし不純物汚染領域を減らすことができれば、歩留まりの向上も期 待できる。

これまでの研究により、様々な構造をもつ粒界を人工的に作製することで、結晶成長過程において転位の発 生、抑制、増殖のブロックを自在に制御可能な技術を培った。この技術を利用し、中心部に結晶成長過程で 転位を多量に発生させる粒界を、その両端に転位をブロックする粒界を配置することで機能性欠陥層を作製 可能である。さらにこの機能性欠陥層は種結晶のサイズや配置を選ぶことで、結晶中のどの場所に、どのよ うな大きさで配置するかを自由に設計可能である。

#### 1.3 目的

本研究の目的は、機能性欠陥層を形成するために必要な基礎的知見(人工粒界からの転位発生メカニズム) の調査および、SMARTの実証である。初めに、一つのインゴット中に構造の異なる複数の粒界を導入した試 料において、転位発生の頻度を評価する。そして、どのような構造の粒界が転位発生粒界、転位ブロック粒 界として適するかを調べる。その後、その知見を元に SMART のコンセプトの初期検討を行う。



図 2: 本研究で提案する手法の概念図

#### 2. 実験方法 (Experimental Procedure)

Si インゴットの成長は内面に離ケイ剤を塗布した 50mm 角のルツボを利用した。このルツボの底に種結 晶を敷き、その上に約400gの原料を充填した。その後上部ほど高温となる温度勾配中で、原料と種結晶の一 部を融かし、ルツボを 0.3mm/min で引き下げることで結晶を成長させた。成長させた試料は成長方向に水平 に、粒界面に垂直に切断し、その表面を鏡面研磨した。その後、Sopori エッチによりエッチピットを作製し、 欠陥分布の評価を行った。

人工粒界からの転位発生頻度を調べるため、小角粒界、Σ3 粒界、傾角粒界、ランダム粒界を一つのインゴ ット中に作製し、転位発生を調べた。図 3 に人工粒界の作製方法を示す。例えばΣ3 粒界の場合は、粒界面

(111)、成長方向(01-1)の種結晶を2つ用意し、その片方 を粒界面の法線方向を軸に180°回すことで作製した。 また、小角粒界は、同じ方位の種結晶を2枚接触させる ことにより、切断時や設置時に起こる0.1°程度のズレ 角を持った構造が形成される。

また、本研究で提案する SMART の初期検討として、 機能性欠陥層を結晶の端部に設置した実験を行った。 機能性欠陥層の作製には、小角粒界を転位発生粒界、傾 角粒界を転位ブロック粒界とした。



図 3: 人工粒界の作製方法

#### 3. 実験結果、考察 (Results and discussion)

図4に一つのインゴット中に小角粒界、Σ3粒界、傾角粒界、ランダム粒界を作製した試料の転位密度分布 を示す。この図で点線より上部が種結晶から成長した領域であり、白い部分がエッチピット(転位)を表す。図 より、小角、Σ3粒界からは成長初期から多数の転位が発生していることが分かる。また、傾角粒界からも結 晶上部で発生し、ランダム粒界からは全く転位発生していないことが分かる。さらに、ランダム粒界では、 隣の小角粒界から発生した転位をブロックしている。以上の結果は、粒界構造を制御することで、転位の発 生、抑制、ブロックが可能であることを示した一例である。

この粒界からの転位発生には、粒界エネルギーと理想の粒界構造からのズレ角が関係していると考える。 一般に小角粒界や23 粒界に角度ズレが存在しない場合(小角粒界は単結晶となる)、粒界エネルギーは小さく、 また、転位発生しにくいことが報告されている。しかし、今回の実験のような人工的に作製した粒界では、 種結晶切断時や設置時に 1°程度の微小な角度ズレが生じてしまう。この微小な角度ズレによって粒界エネ ルギーが増加し、また、その増加量は一般的に、粒界エネルギーが小さいほど大きい。今回の実験で発生し た転位クラスターは、この角度ズレによる粒界エネルギー増加を緩和させるように、転位が周期的に発生し 小角粒界を形成したと考えられる。したがって、角度ズレによる粒界エネルギーの変化量が大きい小角粒界 や低2値粒界で多く転位が発生したと考える。また、ランダム粒界の場合は安定な構造がなく、角度のズレと いう概念自体が存在しないため、転位発生が起こりにくかったと推測する。したがって、転位を発生させる

には、角度ズレによる粒界エネルギー変化の大きな、小角 や低Σ値粒界が適すると考える。一方、転位のブロックに関 しては、粒界での{111}すべり面の連続性が小さなものが望 まれる。そのため、ランダム粒界等の対称性の低いものが 適する。

図5にこれらの知見を活用し、結晶端部に機能性欠陥層 を導入したインゴットの転位分布を示す。この結晶では転 位発生粒界、ブロック粒界をそれぞれ、成長方向が{100}と なるような小角粒界、傾角粒界を選択した。粒界構造の選 定理由は、転位発生の有無以外にも、太陽電池デバイス作 製の際に表面反射を抑えるテクスチャー構造を作製しやす



図 4: 粒界構造の違いによる転位密度分布

い{100}面が成長方向となりうる粒界かどうかを考慮した。そし て、インゴットの成長においてこの転位発生粒界をインゴット の端部、ブロック粒界をその内側とインゴットの中央部に挿入 した。その結果、端部の粒界から転位が発生し、その内側の粒 界で転位がブロックされ、狙い通りの構造が作製できているこ とが分かった。さらに中心部の粒界からの転位発生も抑制でき ていた。したがって、本手法を利用することで、思い通りの欠 陥分布を制御した結晶を用い、応力緩和や不純物ゲッタリング の効果の実証を行う。



図 5:機能性欠陥層導入の基礎検討

#### <u>4. まとめ (Conclusion)</u>

本研究は太陽電池用Siインゴットの高品質化、低コスト化のために、人工粒界を利用した欠陥分布制御と、 それを機能性欠陥として利用する新規成長法の提案を行った。その結果、粒界エネルギーの小さな粒界ほど 人工的に作製した粒界において転位発生を起こしやすいことが分かった。また、上記知見を利用し、インゴ ットの一部分のみに高密度転位を意図的に導入することが出来た。今後は本手法で提案する欠陥分布制御手 法を利用し、転位発生抑制や不純物トラップに利用する予定である。そして、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、高性能化が可能となり、普及拡大に貢献する。

#### <u>引用文献 (Reference)</u>

[1] N. Stoddard, B. Wu, I. Witting, M. Wagener, Y. Park, G. A. Rozgonyi, and R. Clark, Solid State Phenom. **131-133**, 1 (2008).

[2] T. Kaden, K. Petter, R. Bakowskie, Y. Ludwig, R. Lantzsch, D. Raschke, S. Rupp, and T. Spiess, Energy Procedia 27, 103 (2012).

[3] I. Guerrero, V. Parra, T. Carballo, A. Black, M. Miranda, D. Cancillo, B. Moralejo, J. Jiménez, J.F. Lelièvre, and C. Cañizo, Prog. Photovolt: Res. Appl. 22, 923 (2014).

[4] K. Kutsukake, N. Usami, Y. Ohno, Y. Tokumoto, and I. Yonenaga, IEEE J. PHOTOVOLT. 4, 84 (2014).

[5] K. Kutsukake, N. Usami, Y. Ohno, Y. Tokumoto, and I. Yonenaga, Appl. Phys. Exp. 6, 025505 (2013).

[6] I. Takahashi, S. Joonwichien, T. Iwata, and N. Usami, Appl. Phys. Express, 8, 105501 (2015).

# 太陽電池材料 Cu(In,Ga)Se,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:広島市大院情報 八方 直久 研究分担者名:広島市大院情報 窪田 昌史 熊本大院自然科 細川 伸也 愛媛大院理工 白方 祥 北村 優天名工大工 林 好一 木村 耕治

X-ray fluorescence holography of solar cell material Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Naohisa Happo, Atsushi Kubota, Shinya Hosokawa<sup>1</sup>, Sho Shirakata<sup>2</sup>, Yuma Kitamura<sup>2</sup>, Kouichi Hayashi<sup>3</sup>, Koji Kimura<sup>3</sup> Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University, Hiroshima 731-3194 <sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555 <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Ehime University, Matsuyama, Ehime 790-8577 <sup>3</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Aichi 466-8555

Keywords: X-ray fluorescence holography, Solar cell, Cu vacancy

There are two crystal structural models for a solar cell material CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>. They are Hanada model and Paszkowicz model. To investigate the structures around Cu atoms in the thin film CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> single crystal, the Cu- $K\alpha$  x-ray fluorescence holography measurement was carried out at room temperature. The obtained atomic images around the Cu atoms are nearly consistent with images reconstructed from the theoretical hologram for the Paszkowicz model. Thus, it is considered that the Paszkowicz model is better than the Hanada model.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

カルコパイライト半導体 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) を用いた太陽電池は、比較的高い変換効率(20%程度)や、 劣化が少ないこと、また、低コストであることから、近年注目されている。その理論限界変換効率は最大 30% をとることが見込まれており<sup>1)</sup>、更なる効率化のための研究が期待されている。現在、多元蒸着三段階法に おいて最も高品質な CIGS 薄膜光吸収層が作られている。しかし、薄膜作製段階で CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>や CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> など の Cu 欠損を持つ化合物が形成される。それがデバイス特性に影響を与えていると考えられるが、その形成 過程や構造は十分に理解されていない。そこで本研究では、CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>単結晶の結晶構造の評価を蛍光 X 線ホ ログラフィー法 (XFH) により行った。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<sup>2)</sup>、このような混晶系の局所構造解析に威力を発揮す る。

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

測定に用いた CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> 単結晶は、愛媛大学の白方祥教授のグループが In 溶媒を用いて THM (Traveling Heater Method) 法によって作製したものである。Cu-Ka XFH の測定は、2015 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。単結晶の(110)表面にX線を入射し、そのエネルギーを 9.2~13.2 keV の範囲で 0.5keV 刻みで変化させ て、計9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° ≤  $\theta$  ≤ 75°、0° ≤  $\phi$  ≤ 360°の角度

範囲を、それぞれ1°と0.3°刻み)、放出された Cu-Ka蛍光X線(8.05 keV)をトロイダル型グラファイト 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。2015年6月に、共同研究者の木村特任助教(当時、熊大所属)が、 東北大学・金属材料研究所にて、林好一准教授(当時)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。その後、データ解析は愛媛大の北村氏に引き継がれ、 彼の修士論文としてまとめられた。

#### 3. 結果および考察 (Results and discussion)

CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>の空間群は I42m で、カルコパイライト型構造の格子欠陥が秩序配列した相ではなく、欠損を含む スタナイト型構造であると考えられ、現段階で考えられているモデルには Hanada モデル<sup>3)</sup>と Paszkowicz モ デル<sup>4)</sup>がある。Hanada モデルが提案されてから数年後、新たに EXAFS の解析と第一原理計算から Cu 空孔へ の In 置換が生じていることが示され<sup>5)</sup>、Paszkowicz モデルが提案された。図1に2つのモデルを示す。単位 格子内の面は(010)面である。



(a) Hanada model (b) Paszkowicz model 図 1: CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>結晶モデル



図 2:(010)面の原子像((a) 実験結果、(b) Hanada model、(c) Paszkowicz model)

XFH の実験結果を図 2(a)に、また、2つのモデルに対する理論計算の結果を図 2(b)、図 2(c)に示す。2つのモデルの原子像は半径 50 Å のクラスターに対する理論計算ホログラムから得られたものである。図中の縦

軸及び横軸はX線回折実験より得られている格子を表し、図中の番号は(010)面内で中心から近い順である。 特に1番の原子像強度を比較すると分かるように、実験結果(図2(a))は概ね Paszkowicz モデル(図2(c)) に近く、本実験結果は Hanada モデルよりも Paszkowicz モデルを支持するものであると考えられる。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

太陽電池材料 CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>の Cu 周りの局所的な原子配置を明らかにするために Cu-Kα 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、得られた Cu 周辺の原子像は Paszkowicz モデルと 良い一致を示すことが分かった。この結果は J. Appl. Phys.または Jpn. J. Appl. Phys.に投稿する予定である。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

XFH 実験は、広島市立大学の小関正哉氏、広島工業大学の戎佳宏氏、尾崎徹教授、愛媛大学の弓達新治助 教、熊本大学の出口雄樹氏にご協力いただき、BL6C/KEK-PF(2013G653, 2014G186)で行った。本研究は、 新学術領域研究「3D 活性サイト科学」(26105013)の援助を受けた。

#### 引用文献(Reference)

- 1) J. J. Loferski, J. Appl. Phys. 27, 777 (1956).
- 2) K. Hayashi et al., J. Phys.: Condens. Matter (Topical Review) 24, 093201 (2012).
- 3) T. Hanada et al., Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1494 (1997).
- 4) W. Paszkowicz et al., J. Alloy. Comp. 362, 241 (2004).
- 5) C. H. Chang *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 054108 (2003).

# 交流電場印加と高強度ゲルを用いた 高品質タンパク質結晶の育成

研究代表者:大阪大院工 森 勇介 研究分担者:大阪大院工 冨永 勇佑 山形 眞 大阪大理 杉山 成 東北大金研 宇田 聡 小泉 晴比古

Crystallization techniques for high quality protein crystal growth by using an external AC electric field and gels

Yusuke Mori, Yusuke Tominaga<sup>1</sup>, Shin Yamagata<sup>1</sup>, Shigeru Sugiyama<sup>2</sup>, Haruhiko Koizumi<sup>3</sup>, Satoshi Uda<sup>3</sup>

Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1, Suita, Osaka 565-0087

<sup>1</sup>Graduate Student, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1, Suita, Osaka 565-0087

<sup>2</sup>Graduate School of Science, Osaka University, Suita, Osaka 565-0087

<sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Keywords: Protein crystals, AC electric field, agarose gel, nucleation control

A new combination of an external AC electric field and gel crystallization was tested to develop a crystallization technique for protein crystals with high quality, enough size and high stability. The external AC electric field was introduced to control crystal numbers in gelled solution droplets. However, the effect of AC electric field was not noticeable in the experiments. This is probably due to the difference of nucleation positions between normal solution and gelled solution. In the case of gelled solution, nucleation can easily occur at the center of droplets, and such position is difficult to get the effect of AC electric field. To solve this problem, we are planning to change the voltage or a droplet size in next challenges.

1. 緒言

タンパク質の構造解析には高品質な結晶が不可欠であるが、X線構造解析で十分な高分解能デ ータを得られる結晶の育成は未だに困難であり、結晶が得られた場合でも結晶そのものが脆い ために構造解析が実現しない例も多い。本研究ではこのような問題を解決するために、ゲル中 での結晶育成技術と交流電場印加によるタンパク質核形成制御技術に着眼した。ゲル中での結 晶育成は、得られたタンパク質結晶に環境変化耐性(温度変化や浸透圧変化への耐性)を付加 することが明らかになっている。[1]一方交流電場印加によるタンパク質核形成技術は、印加周 波数を変えることにより核形成速度を抑制にも促進にも自在に制御できる他に類を見ない技術 である。これらの技術のハイブリッド化により、構造解析に足るサイズ、品質および強度の結 晶を育成する技術の開発を目的として研究を推進した。

#### 2. 実験方法

モデルタンパク質として、鶏卵白リゾチーム(HEWL) を用いた。はじめに、ゲル化した結晶化溶液を準備した。 溶液の条件は、HEWL30~40mg/ml, NaAc 0.1M, アガロース ゲル 1wt%であり、バッファーとして 0.1M NaAc (pH4.5) を用いた。この結晶化溶液 2µ1を、密度の異なる2種類の オイルに挟み込み、タンパク質液滴を容器壁に接触しない ようにセットした。2枚の電極で液滴を挟み込むことで、 液滴近傍に交流電場を印加可能なセットアップとした(図

1)。電圧 440V の条件を 20kHz および 1MHz の周波数で 印加し、結晶化の傾向を観察した。

# (a) 低密度 オイル (0.89g/cm<sup>3</sup>) 高密度 オイル (1.68/cm<sup>3</sup>)

図1(a) 実験セットアップの模式
 図.(b) 結晶化液滴内でのリゾチーム結晶の様子.

#### 3. 結果および考察

電場印加無しの条件(control)、および 20kHz で電場印加した条件それぞれで得られた結晶の 個数分布を図 2 (a)に示す。溶液がゲル化されて いない時、20kHz の電場印加は結晶核発生を抑 制することが報告されているが、[2]本実験条件 において有意な核形成の抑制は確認されなかっ た。次に、control 条件および 1MHz で電場印加 した条件についての結果を図 2(b)に同様に示す。 20kHz と 1MHz を比較すると、control 条件での 核発生数自体が異なるが、これは実験条件(タ ンパク質濃度)の違いによる。1MHz での電場印 加は結晶核発生数を促進することが報告されて いるが、[2]今回の実験では 20kHz の場合と同様に 顕著な電場の効果が確認されなかった。



図 2 (a) 周波数 20kHz での核形成数の変化.
(b) 周波数 1MHz. どちらの条件も,青が control の結果を示す.

ゲル化溶液では、電場印加によって結晶の促進および抑制が効率よく行うことができなかっ た。この理由として、現在次のように考えている。通常の溶液では液-オイル界面など、界面近 傍での核発生が顕著である。これに対して、ゲル化溶液中では界面近傍だけでなく、液中央部 でもまんべんなく核発生することが分かっている。電場の効果が液滴界面近傍に限られる場合、 ゲル溶液中央部での核発生は制御が困難となる。このため、ゲル化溶液中では予想していたよ うな高効率な核形成制御ができなかったと考えられる。この問題に対し、電界強度を強くする、 もしくは液滴サイズを小さくすることで液滴全体に電界効果を及ぼせるようにセットアップを 変えることで顕著な電場印加の効果が得られると考えている。

4. まとめ

ゲル化溶液に対して 440V、20kHz および 1MHz の電場を印加することで、結晶核発生数の制 御を試みた。今回の実験では電場印加によって核発生の抑制および促進が実現しなかった。電 界強度を強くする、もしくは液滴サイズを小さくすることで、核発生数の制御が期待できると 考えており、今後の研究として継続したい。

#### 引用文献

 S. Sugiyama *et al.*, Growth of Protein Crystals in Hydrogels Prevents Osmotic Shock, Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 5786-5789.

[2] H. Koizumi *et al.*, Control of Nucleation Rate for Tetragonal Hen-Egg White Lysozyme Crystals by Application of an Electric Field with Variable Frequencies, Crystal Growth & Design, 9 (2009) 2420-2424.

## GAGG シンチレータを用いた荷電粒子検出器の開発

研究代表者: 京都大理: 川畑 貴裕

研究分担者: 京都大理 古野 達也 越川 亜美 東北大金研 黒澤 俊介\* <sup>\*</sup>現在の所属: 東北大 NICHe

Development of the charged particle detector using the GAGG scintillator

Takahiro Kawabata, Tatsuya Furuno, Ami Koshikawa, Shunsuke Kurosawa<sup>1,\*</sup>

Department of Physics, Kyoto University, Sakyo Kyoto 606-8502

<sup>1</sup>Institute for Material Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

<sup>\*</sup>Present Address: New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: Charged particle detector, GAGG scintillator

The response function of a GAGG scintillator to charged particles was examined by using 70-MeV proton and alpha beams at CYRIC, Tohoku, and it was compared with that of a CsI (Tl) scintillator. The GAGG exhibits the faster response than the CsI (Tl), thus, the energy resolution of the proton measurement using the GAGG is excellent even when the shaping amplifier is used with the short shaping time (250 ns) for use under high counting rates. There is a good linear proportional relation between the light output of the GAGG and energy deposition by protons, but the proportional relation does not hold for alpha particles. It was concluded that the GAGG possesses a stronger quenching nature than the CsI (Tl), therefore, we should be careful to use the GAGG as a detector for heavy ions with high linear-energy transfer.

#### 1. Introduction

荷電粒子を検出する無機シンチレータとしては、従来、CsI (TI) が広く用いられてきたが、CsI (TI) は 発光の減衰時間が1µsと長く、高計数率下においては信号の重畳によって分解能が劣化する。近年、東 北大学金属材料研究所において開発された GAGG (Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)は、ガンマ線に対して CsI (TI) を凌駕 する発光量を持ちながら、発光の減衰時間は10倍以上短く、高計数率下においても信号重畳の影響が小 さいと期待される。そこで、本研究では、GAGGの荷電粒子に対する応答を精査し、高い時間・エネル ギー分解能を備えた荷電粒子検出器を開発することを目指す。

#### 2. Experimental procedure

我々は、東北大学サイクロトロンラジオアイソトープセンター (CYRIC) の 41 コースにおいて GAGG に対する荷電粒子の照射試 験を実施した。その実験セットアップを図 1 に示す。CYRIC の 930 型 AVF サイクロトロンを用いて加速された 70 MeV の陽子ビーム と α ビームを CH<sub>2</sub>標的に照射し、それぞれ、p + p,  $\alpha + {}^{12}$ C 反応に よって散乱された陽子と α 粒子を検出器に入射させた。



図1: 実験セットアップ

検出器の前面には、散乱角度決定と粒子弁別のために 500 μm 厚の Si ストリップ検出器を配置し、その背面に GAGG を設置した。さらに、GAGG と比較を行うために CsI (Tl) も同時に設置した。GAGG と CsI (Tl) からのシンチレーション光は Si PIN フォトダイオード (Si PIN PD) を用いて電気信号に変換し、 電荷積分型前置増幅器と整形増幅器を介して ADC に入力し波高を記録した。

散乱粒子のエネルギーは、図2に実線で示すように散乱 角度の関数として変化する。散乱粒子はSiストリップ検 出器を通過する際にもエネルギーを失うので、実際に荷電 粒子がシンチレータに入射するときのエネルギーは点線 で与えられる。本研究では、検出器の設置角度によって入 射荷電粒子のエネルギーを決定し、これをSiPIN PDから の信号の波高と比較することにより、GAGGとCsI(Tl)の 荷電粒子に対する応答を調べた。



図2: 散乱角度と散乱粒子のエネルギー

#### 3. Results and discussion

GAGG と CsI (TI) について、電荷積分型前置増幅器の出力信号を図4に示す。信号の立ち下がり時間 (50 µs) は、増幅器のフィードバック回路の時定数によるものであり、GAGG と CsI (TI) との間に大き な差異は認められない。一方、信号の立ち上り時間は、それぞれのシンチレーション光の減衰時間に対応しており、GAGG は CsI (TI) に比べ 14 倍速い立ち上がりを示すことが確認された。

電荷積分型前置増幅器の出力信号は長いテールを引くので、通常はこの信号を適切な時定数の微分-積 分回路を備えた整形増幅器に入力して周波数成分のフィルタリングによる信号の整形を行う。この時、 時定数を短くすれば、原理的には時間分解能の良い速い信号を得ることができるが、元々の前置増幅器 からの信号に、短い時定数に見合った周波数成分が含まれていなければ波高が著しく低下するため、実 際には、必ずしも整形増幅器の時定数を短くすれば良いわけではなく、信号/雑音比との兼ね合いによっ て現実的な時定数を選択しなければならない。

図4の信号を整形増幅器に入力し、250 ns の時定数 (shaping time) を持つ微分-積分回路 (CR-RC<sup>5</sup>) に よって整形した信号を図3に示す。前置増幅器からの信号の立ち上がりが遅い CsI (Tl) の出力信号は、 整形増幅器によって波高が低下し長いテールを引くのに対し、信号の立ち上がりが鋭い GAGG の出力信 号は、波高が大きくベースラインへの復帰が早いことが見てとれる。



図4: 電荷積分型電荷増幅器の出力信号



10 MeV の陽子を GAGG と CsI (Tl) に入射した場合のエネルギー分解能と整形増幅器の時定数の関係 を図 5 に示す。500 ns より短い時定数では、CsI (Tl) のエネルギー分解能が急激に劣化するのに対して、 GAGG ではほとんど変化していない。このように、GAGG は、短い時定数でもエネルギー分解能が劣化 せず、ベースラインへの復帰が早い信号を得ることができるため、高計数率下での陽子測定では、CsI (Tl) よりも優れた性能を示す。

陽子とα粒子について、エネルギーと信号の波高の関係を図6に示す。GAGGとCsI(Tl)の発光量を 直接に比較するために整形増幅器の時定数はどちらも2μsとした。陽子に対しては荷電粒子のエネルギ ーと波高の間に良好な比例関係が認められるのに対し、α粒子に対しては比例関係からの逸脱が認められ る。これは、線エネルギー付与(LET: linear energy transfer)の大きな低エネルギーの重イオンに対してシ ンチレーション光量が減少するクエンチング効果によるものと考えられる。GAGGとCsI(Tl)の波高を 比較すると、陽子に対してはほぼ同等の波高が得られているが、LETの大きなα粒子に対してはGAGG の波高が強く抑制されており、GAGGではCsI(Tl)にくらべてクエンチングの効果が大きいことを示し ている。GAGGはガンマ線や電子、陽子などの低LET線に対してはエネルギー分解能・時間分解能にお いて高い性能を示すが、α粒子など高LET線に対してはクエンチングによる消光の効果が大きく、注意 が必要である。



#### 4. Conclusion

高計数率下において使用可能な荷電粒子検出器の開発を目指し、近年開発された無機シンチレータ GAGGの荷電粒子に対する応答を精査した。GAGGはCsI(TI)よりも応答が速く、整形増幅器を短い時 定数に設定しても高い波高とエネルギー分解能を示すことが分かった。しかし、陽子に対してはエネル ギーと波高の間に良好な比例関係が確認されたものの、α粒子に対しては顕著なクエンチング効果が認め られており、GAGGを高LET線に対しては使用する場合には注意が必要である。

# 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:金沢工大 上田 修

研究分担者:東北大金研 松岡 隆志 片山 竜二 東北大通研 末光哲也 福井大 山本あき勇 塩島謙次 弘前大 小林康之

Research on evaluation of defects in compound semiconductors and nitride semiconductors and their influence on properties and reliability of optical and electron devices Osamu Ueda<sup>1</sup>, Takashi Matsuoka<sup>2</sup>, Ryuji Katayama<sup>2</sup>, Tetsuya Suemitsu<sup>3</sup> Akio Yamamoto<sup>4</sup>, Kenji Shojima<sup>4</sup>, Yasuyuki Kobayashi<sup>5</sup> <sup>1</sup>Kanazawa Institute of Technology, Minato-ku, Tokyo 105-0002 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>3</sup>Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>4</sup>University of Fukui, Fukui 910-8507 <sup>5</sup>Hirosaki University, Hirosaki 036-8560

Keywords: compound semiconductors, nitride semiconductors, defects, optoelectronic devices, reliability

We have evaluated various defects in compound semiconductors and nitride semiconductors and their influence on the properties and reliability of optical and electron devices fabricated from these materials, and the following results have been obtained:

1) Research results on grown-in defects and thermally unstable structures in GaN-related thin films are reviewed. Current our understandings on three major degradation mechanisms in III-V and GaN-related optical devices are also summarized. We have also carried out optical irradiation experiment on GaAsN, GaInNAs/GaAs structures and degradation phenomena have been clarified.

2) We have developed a slant field plate technology for AlGaN/GaN HEMTs, in which we found that the current collapse is suppressed and the breakdown voltage is increased by means of the slant field plate. Meanwhile, we have studied the growth of N-polar GaN HEMT heterostructure to form two-dimensional electron gas.

3) Using N-polarity, red to blue electroluminescence from InGaN/GaN multi-quantum-well LED has been successfully demonstrated. In content in the well are controlled by growth temperature. Preparatory N-polar GaN/AlGaN field-effect transistor has been fabricated and characterized.

4) The MOVPE growth of nitride semiconductors using NiO-based catalysts has been newly developed. It is demonstrated that high-quality InN and InGaN films can be grown at temperatures lower by 200 °C than those of the conventional MOVPE.

5) We have demonstrated that hexagonal boron nitride could form a release layer that enables the mechanical transfer of GaN-based device structures onto foreign substrates and clarified that the GaN-based device structures retained the original crystal qualities even after the transfer processes.

6) Electrical characteristics of N-polar p-GaN Schottky contacts have been investigated. We have found that the N-polar samples have a lower Schottky barrier height by more than 1 eV and smaller interfacial state density than those of Ga-polar samples.

#### <u>1. 緒言</u>

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

#### <u>2.1 研究の進め方と方法</u>

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
塩島謙次(福井大)	:金属/GaN 界面の作製と評価

**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の纏め、および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するこれまでの研究成果の纏めを今年度も継続して行った。 また、GaN 系発光デバイスの遅い劣化メカニズム解明として、InGaN/GaN 系の他 GaAsN, GaInNAs/GaAs 系材料への光照射実験を進めた。さらに、VCSELの信頼性に関する動向調査も行い、 その作製工程における材料の課題および劣化メカニズムの解析を行った。
- 末光: 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、その効果の確認を更に進めた。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た。まずは、窒素極 性 GaN HEMT 構造の成長から始め、GaN/AlGaN ヘテロ界面への2次元電子ガスの形成を目指した。
- 松岡、片山:サファイア表面の窒化などの処理により、従来の Ga 極性を反転させた N 極性 GaN を成長さ せる技術を応用して、分極電場の反転による新規構造の発光デバイスと電子デバイスを提案し特性改 善の実証を目指した。
- 山本:バルク形 InGaN/AlInN 系太陽電池への適用をねらいとして、NiO 系アンモニア分解触媒を用いた 触媒援用 MOVPE 成長法について検討した。
- 小林: 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 様々な基板上に h-BN 成長を行うための準備を進めた。
- **塩島**: *c*面 Ga 極性 p-GaN 上に形成した電極の電流輸送機構の解明を進め、高い障壁高さを有し、GaN 表面近傍にアクセプター型の欠陥が多く存在することを明らかにした。本検討では新しいデバイス 機能が期待されている N 極性 p-GaN 上の電極を評価する準備を進めた。

#### 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:

- ・GaN 系薄膜中の grown-in 欠陥および熱的に不安定性な構造に関する研究動向の調査を実施
- ・III-V族および GaN系発光デバイスの3つの主要な劣化機構に関する研究動向の調査を継続
- ・GaN 系発行デバイスにおける劣化メカニズム解明の予備実験として GaAsN, GaInNAs/GaAs 系への光照 射実験を行い、劣化現象を検証

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
- ・窒素極性 GaN/AlGaN ヘテロ構造をサファイア基板上に形成し、電子移動度の温度特性から2次元電子 ガスが形成されていることを確認

#### 松岡、片山:

- ・発光デバイスとしては N 極性 InGaN/GaN 多重量子井戸発光ダイオード構造を作製し、成長温度によって 井戸層の In 濃度を制御して赤色から青色までの電流注入発光を実現 [K. Shojiki et al., Appl. Phys. Express 8, 061005 (2015)]
- ・電子デバイスとしては N 極性 GaN/AlGaN 高電子移動度トランジスタ構造を試作し特性を評価

山本:

- ・アンモニア分解触媒援用 MOVPE 法による InN 成長では、400℃での低温でも金属 In や立方晶 InN を 含まない六方晶 InN 膜が成長できることを実証
- ・同法による InGaN 成長では、通常の MOVPE 成長に比べて、約 200℃の成長温度の低減ができることを 実証

小林:

- ・h-BN と格子整合する Ni(111) 基板上に単結晶 h-BN 薄膜が成長することを確認
- ・単結晶 h-BN 薄膜成長の再現性とサファイア基板等他の基板への成長を目的とした、h-BN 成長用 MBE 装置の立ち上げ・調整

#### 塩島:

- ・N 極性 p-GaN 上の電極は Ga 極性より約 1eV 低い障壁高さを示すことを明らかにし、オーミック電極の 形成に有利であることを実証
- ・N 極性 p-GaN 表面は欠陥が少なく、安定した電流・電圧特性を示すことを明らかにし、最表面層がNで あるため Ga 空孔を発生しにくいことを解明

#### <u>4. まとめ</u>

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、GaN系薄膜中のgrown-in欠陥および熱的に不安定性な構造に関する研究動向を調査分析する共に、 III-V 族および GaN 系発光デバイスの3つの主要な劣化機構に関する研究動向の調査を継続した。また、GaN 系発行デバイスにおける劣化メカニズム解明の予備実験として GaAsN, GaInNAs/GaAs 系への光照射実験 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した。また、窒素極性 GaN HEMT ヘテロ構 造の結晶成長条件を検討し、2 次元電子ガスの形成を確認した。さらに、松岡、片山は、発光デバイスとし ては N 極性 InGaN/GaN 多重量子井戸発光ダイオード構造を作製し、成長温度によって井戸層の In 濃度を 制御して赤色から青色までの電流注入発光を実現した。電子デバイスとしては N 極性 GaN/AlGaN 高電子移 動度トランジスタ構造を試作し特性を評価した。一方、山本は、NiO 系アンモニア分解触媒を用いた触媒援 用 MOVPE 法の開発を進め、従来法に比べ約 200℃低温で高品質な InN、InGaN 膜が成長できることを実 証した。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。また、塩島は N 極性 p-GaN 上の電極を評価し、Ga 極性より約 1eV 低い障壁 高さを示し、表面欠陥が少な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。

## 金属基板上への窒化物半導体の結晶成長と特性評価

研究代表者:工学院大学 先進工学部 応用物理学科 本田 徹

研究分担者:東京大 小林 篤、工学院大 尾沼 猛儀 山口 智広 星川 侑也 高 大地 高橋 勇貴

Growth and characterization of group-III nitride semiconductors on metal substrates

Tohru Honda<sup>1,2</sup>, Atsushi Kobayashi<sup>3</sup>, Takeyoshi Onuma<sup>1,2</sup>, Tomohiro Yamaguchi<sup>1,2</sup>,

Yuya Hoshikawa<sup>2</sup>, Daichi Taka<sup>4</sup>, Yuki Takahashi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Physics, Kogakuin University, Hochioji, Tokyo 192-0015

<sup>2</sup> School of Advanced Engineering, Graduate School of Engineering, Kogakuin University, Hochioji, Tokyo 192-0015

<sup>3</sup> Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo 153-8505

<sup>4</sup> Department of Information and Communications Engineering, Kogakuin University, Hochioji, Tokyo 192-0015

Keywords: GaN, metal substrate, RF-MBE

GaN films were grown on pseudo Al substrates, which were prepared by depositing Al on (0001)sapphire in an MBE chamber. The growth temperatures of GaN on the pseudo Al substrates were varied between 350 and 600°C. In this experiment, the structural and morphological changes of Al were confirmed during the growth of GaN even when the growth was carried out at the temperature below the melting point of Al (~660°C).

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

我々はこれまで、集積化発光素子の実現に向け、縦型電流注入が可能となるエピタキシャル金属層を基板 とする「疑似金属基板」上への分子線エピタキシー(MBE)法を用いた GaN 成長を行い、疑似金属基板と GaN の方位関係評価や GaN の極性評価を行ってきた。しかしながら、疑似金属基板上に成長した GaN は、 一般的に基板として用いられるサファイア上に成長した GaN と比較すると結晶品質はまだまだ悪く、結晶成 長技術の向上が求められている。

本研究では、疑似 Al 基板上に異なる温度で GaN を成長することにより、Al 層にどのような影響があるの か検討した。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

基板として *c* 面サファイア基板を用いた。基板の成長前処理として、有機洗浄と MBE 真空チャンバー内で 熱処理を行った。このサファイア基板上に 250℃ で Al 層を堆積することにより疑似 Al 基板を製作した。そ の後、Al 層の窒化処理を 350℃ にて 30 秒間で行った。最後に、GaN 薄膜を 350℃、475℃、600 で 1 時間成 長した。

#### <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

図1に疑似 AI 基板上に異なる温度で成長させたサンプルの XRD 0-20 測定結果を示す。また、比較のため に疑似 AI 基板の XRD 結果も示す。どの成長温度においても GaN を成長することにより、GaN 成長前に見ら れた AI のピークは消失し、GaN の回折ピークと AIN の回折ピークが観測された。また、600°C で成長したサ ンプルについては 40° 付近に回折ピークが観測された。図2に 350°C と 600°C で成長したサンプルの表面モ フォロジーを示す。なお 600°C で成長したサンプルについては HCl 処理無しと有りの結果を示す。350°C で 成長したサンプルについては表面が比較的平坦であるのに対し、600°C で成長したサンプルについては明瞭 なグレイン構造が確認できる。また、HCl 処理を行うことにより、このグレインのサイズが変化している。 この HCl 処理を行ったサンプルについて XRD 0-20 測定を行ったところ、40° 付近のピークは確認されなか った。

この結果を以下のように考察する。AI 融点(660°C)以下の 600°C で GaN の成長を行っても AI の這い上がり が起きており、HCI 処理によりこの AI がエッチングされたことが予想される。GaN 成長後に AIN のピーク が確認されているため GaN 成長中に AI が窒化されているが、成長温度の違いによる AIN 回折強度に大きな 変化が見られないことから、AI すべてが窒化されているとは考えにくい。350°C で GaN の成長を行ったサン プルでは、GaN 成長により AI の構造が変化していると予想する。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

疑似 Al 基板上に異なる温度で GaN 成長を行った。融点以下の成長であっても Al の構造変化や形態変化 が発生することを示す結果が得られた。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究成果の一部は、東北大学金属材料研究所における共同研究(15K0082)によるものであり、本研究 を遂行するにあたり快く受け入れ、研究にご協力頂きました東北大学金属材料研究所 松岡隆教授、片山竜二 准教授、窪谷茂幸助教、谷川智之助教、および、研究室メンバーに深く感謝いたします。



図1 疑似 Al 基板上 GaN 薄膜の XRD 0-20 測定結果



図2 疑似 Al 基板上 GaN 薄膜の表面モフォロジー

(左:350°Cにて成長、中:600°C成長 HCl 処理無し、右:600°C 成長 HCl 処理有り)

# 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:和歌山大シスエ 尾崎 信彦

Synthesis and characterization of colloidal quantum dots for application to sensitized solar cell

Nobuhiko Ozaki

Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Wakayama 640-8510

Keywords: colloidal quantum dot, sensitized solar cell

We investigated a dependence of solar energy conversion efficiency of quantum-dots-sensitized solar cell (QDSSC) on a QD adsorption method. Three types of QDSSC were fabricated by different adsorption methods of CdSe quantum dots (QDs) onto nanoporous TiO<sub>2</sub>. The QDSSCs were investigated their optical properties through measurements of optical absorbance, photoluminescence (PL), and photocurrent-voltage curves of each solar cell. The QD adsorption methods, direct adsorption (DA), linker-assisted adsorption (LA) and chemical bath deposition (CBD), form different interfaces between QDs and TiO<sub>2</sub> surface. QDSSC fabricated by the CBD method, where QDs are grown on TiO<sub>2</sub> surface directly, exhibited the highest solar energy conversion efficiency and the lowest PL intensity among the three types of QDSSC. On the other hand, the cells made by DA and LA methods, where pre-grown colloidal QDs are adsorbed on the TiO<sub>2</sub> surface with ligand or linker molecules, showed relatively low solar energy conversion efficiencies and high PL intensities. These results indicate that the difference of QD/TiO<sub>2</sub> interface influences the photo-carrier transmittance from QDs to TiO<sub>2</sub> and the solar energy conversion efficiency.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

色素増感型太陽電池(DSSC)<sup>1</sup>は、紫外域に吸収帯を持つ酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)などの多孔質膜電極に色素を担 持し、色素にて吸収された可視光により発生する光キャリアにより発電する太陽電池である。この DSSC に おいて色素の代わりに半導体ナノ結晶である量子ドット(QD)を用いた量子ドット増感型太陽電池(QDSSC)<sup>2)</sup> の研究が近年盛んに行われている。QD は直径数 nm 程度のナノ結晶であり、量子閉じ込め効果による高い光 吸収係数に加え、粒子径を変化させることでバンドギャップエネルギー(*E*g)を調整可能といった特長を有す る。そのため TiO<sub>2</sub>粒子の LUMO レベルとのバンドオフセット制御や、吸収波長の制御が可能であり、増感 型太陽電池の高効率化に寄与することが期待されている。しかしながら、現在のところ DSSC を凌駕する特 性を示す QDSSC の作製手法はまだ確立されていない。その大きな要因として、QD で発生したフォトキャリ アを効率的に TiO<sub>2</sub>電極へ受け渡す界面形成に課題があることが挙げられる。これまで報告されている QDSSC 作製手法は、あらかじめ化学合成で作製したコロイド QD を TiO<sub>2</sub>表面に吸着させる手法と、固液成長法によ り QD を TiO<sub>2</sub>表面に直接成長させる手法に大きく分けられる。本研究では、コロイド QD 吸着手法である DA(Direct Adsorption)法<sup>3</sup>、QD の直接成長手法である CBD(Chemical Bath Deposition)法<sup>4)</sup>を用いて QDSSC を作製し、それぞれが持つ異なる QD/TiO<sub>2</sub>界面構造が太陽電池特性に及 ぼす影響を、光学特性評価を通して明らかにすることを目的とした。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

QD と TiO<sub>2</sub>粒子の界面構造が異なる QD/TiO<sub>2</sub>基板を作製するために、3 種類の作製手法(DA 法、LA 法、 CBD 法)を用いた(Fig. 1)。CBD 法は、TiO<sub>2</sub>粒子表面上に QD を直接的に成長させることで、QD/TiO<sub>2</sub>粒子の 直接界面の形成が可能な手法であり、反応前駆体を含む溶液中で固液成長法により結晶を成長する。反応前 駆体として CdSO<sub>4</sub>、N(CH<sub>2</sub>COONa)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>を含む溶液中に、TiO<sub>2</sub>粒子基板を一定時間浸漬することで、 TiO<sub>2</sub>粒子上への CdSe-QD の成長を行った(Fig. 2(a))。DA 法と LA 法は、あらかじめ作製されたコロイド QD(c-QD)を TiO<sub>2</sub>粒子上に吸着させる手法で、有機溶媒に分散した c-QD 溶液に TiO<sub>2</sub>粒子基板を一定時間浸漬する

ことで、c-QD を TiO<sub>2</sub>粒子表面上に吸着させた(Fig. 2(b), (c))。DA 法は、c-QD 表面を終端する配位子(有機分子) を介して TiO<sub>2</sub>粒子表面に c-QD を吸着させるため、c-QD の配位子と分散溶媒の組み合わせが吸着効率に影 響する。今回、配位子にオクタデシルアミン(ODA)、分 散溶媒にジクロロメタンを用いた。LA 法は TiO<sub>2</sub>粒子 表面上に付加したリンカー分子(3-メルカプトプロピオ ン酸)を c-QD 表面の配位子と結合させ、TiO<sub>2</sub>粒子表面 に c-QD を吸着させる手法である。配位子に ODA、分散 溶媒にトルエンを用いた。

各手法にて作製した QD は、透過型電子顕微鏡法 (TEM)により観察し、サイズおよび結晶状態の確認を 行った。また、光学特性評価として、QD/TiO2基板に対 して吸光度スペクトル測定を行い、得られたスペクトル から 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、 作製した QD/TiO2基板を太陽電池セルに導入して、擬似 太陽光照射下での I-V 測定を行い、光電流値を求めた。 さらに、各 QD/TiO2基板に対するフォトルミネッセンス (PL)測定を行い、QD からの発光再結合確率の比較を行 った。PL 測定は、光源に励起波長 442nm の He-Cd レー ザーを用い、室温、大気中で行った。



Fig. 1 (a)(b)(c) CBD 法、DA 法、LA 法での QD と TiO<sub>2</sub>粒子界面の模式図



#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

TEM により観察したコロイド CdSe-QD の例を Fig.3 に示す。直径数 nm の CdSe ナノ結晶が形成されており、QD 成長条件(化学合成時間)によって QD のサイズ制御がなされていることを確認した。

撹拌時間 (min)	3	30	60	120
TEM 画像	→ (~ õnm	→ K- 5nm	- <b>1 k</b> - 5nm	→ ← 5nm
平均粒径 (nm)	2.83	3.07	3.26	3.74

Fig. 3 コロイド CdSe-QD の TEM 観察像

次に、QDを成長もしくは吸着した各基板での吸光度スペクトルを測定した結果をFig.4に、各スペクト ルから求めた積分吸光度の比較値を表1に示す。Fig.4に示されるように、TiO2粒子基板に比べて可視光領域 の吸光度が増加し、矢印で示す離散的な吸収ピーク(約500nm、580nm)が見られた。この結果から、QDがTiO2 粒子上に成長もしくは吸着し、光吸収(増感)材として機能していることが分かる。各手法におけるQDの 吸収ピーク波長は近い値であり、TiO2粒子基板上に存在するQDのサイズは同程度であると考えられる。ま た、積分吸光度はCBD法が最も大きく、TiO2粒子上に成長したQDの数が他の手法で吸着したQDの数より も4倍程度多いことが示されている。

各基板を太陽電池セルに導入し、I-V 測定を行った結果を Fig.5 に、短絡電流密度(J)の値を表2 に示す。 CBD 法において最も大きい短絡電流密度の値が得られ、DA 法に比べて約12 倍、LA 法に比べて約85 倍となった。先の吸光度から見積もった QD 個数の比で規格化しても、CBD 法では LA 法に比べ約25 倍のフォトキャリア取り出し効率が得られたことになる。これは、CBD 法により QD と TiO2粒子表面との界面を直接形成することで、QD で発生したフォトキャリアが TiO2粒子側に効率良く輸送される一方、DA 法と LA 法では、 c-QD と TiO2粒子界面に存在する絶縁性の配位子やリンカー分子により、c-QD から TiO2粒子へのフォトキャリア輸送が妨げられた結果と考えられる。



Fig. 4 DA 法、LA 法、CBD 法で作製した QD/TiO<sub>2</sub> 基板の吸光度スペクトル

表 1 DA 法、LA 法、CBD 法で作製した QD の積分吸光度

	CBD法	DA <b>法</b>	LA <b>法</b>
積分吸光度	95	24	28



Fig. 5 QD/TiO<sub>2</sub> 基板を用いて作製した QDSSC の I-V 特性

表 2 DA 法、LA 法、CBD 法で作製した QD/TiO<sub>2</sub> 基板での I-V 特性の短絡電流密度

	CBD法	DA <b>法</b>	LA <b>法</b>
短絡電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	5.0	0.41	0.059

各 QD/TiO<sub>2</sub> 基板に対する PL 測定結果を Fig. 6 に示す。得られた PL スペクトルから求めた積分発光強度 の比率は、CBD 法: DA 法: LA 法 = 1.0:6.1:2.5 であった。吸光度測定より見積もられた CBD 法での TiO<sub>2</sub> 粒子上の QD の数は DA 法と LA 法に比べて 4 倍程度多いにも関わらず、発光強度は最も低い値であった。 このことからも、CBD 法での基板で発生したフォトキャリアは QD 内の発光再結合には寄与せず、比較的高 効率に TiO<sub>2</sub>および電解質側へと取り出されていることが分かる。先述の通り、CBD 法では QD と TiO<sub>2</sub>粒子 が直接的な界面を形成するため、QD から TiO<sub>2</sub>粒子へのフォトキャリアの取り出し効率が高く、QD 内での キャリア再結合確率が低いため、PL 発光が減少したと考えられる。一方、DA 法と LA 法では、QD と TiO<sub>2</sub> 粒子間に介在する配位子やリンカー分子によってキャリア取り出し効率が低下し、その分 PL 発光強度が増 大したと考えられるが、DA 法と LA 法で PL 強度を比較すると、積分発光強度は、DA 法で LA 法に比べて 約2.4 倍に増加している。両者のQD数はほぼ同数であ り、フォトキャリア取り出し効率はDA法の方が高いに も関わらずキャリア再結合確率が高くなっている。これ は、LA法でQDとTiO2粒子界面に介在するリンカー分 子により新たなキャリア準位が発生し、QD内で発生し たフォトキャリアがその準位にトラップされた可能性 を示唆している。QDからTiO2粒子へのフォトキャリア の取り出し効率がLA法の方が低い理由も、このフォト キャリアトラップによるものではないかと考えられる。



#### <u>4. まとめ(Summary)</u>

DA 法、LA 法、CBD 法を用いて QDSSC を作製し、その光学および太陽電池特性評価から、発電効率への QD/TiO2 界面状態の影響を調べた。QD から TiO2 粒子へのフォトキャリア取り出し効率は CBD 法が最も高 く、QD/TiO2 界面を直接的に形成したことによるキャリア輸送効率向上の結果と考えられる。また、LA 法で は、最もフォトキャリア取り出し効率が低い一方で、発光再結合確率も低かったことから、リンカー分子に よる介在準位の存在が示唆された。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

TEM による QD の構造評価は、東北大学金属材料研究所結晶欠陥物性学研究部門の支援を受けて行われた。

#### <u>引用文献(References)</u>

- 1) B. O' Regan and M. Gratzel, Nature, 353, 737 (1991).
- 2) I. Mora-Sero and J. Bisquert, J. Phys. Chem. Lett. 1, 3046 (2010).
- 3) I. Robel and V. Subramanian, J. Am. Chem. Soc, 128, 2385 (2006).
- 4) G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker, Inc. (2003).

# マイクロチャネルエピタキシーを応用した高品質・大口径 GaN 基板の作製

研究代表者:大阪大学 今出 完

研究分担者:大阪大学 森 勇介 今西 正幸 林 正俊 山田 拓海 三重大学 三宅 秀人 岡田 俊祐 岩生 浩季 東北大金研 谷川 智之

Growth of high-quality and large-diameter GaN wafers by the modified micro-channel epitaxy

Mamoru Imade, Yusuke Mori, Masayuki Imanishi, Masatoshi Hayashi, Takumi Yamada,

Hideto Miyake<sup>1</sup>, Toshihiro Okada<sup>1</sup>, Hiroki Iwao<sup>1</sup>, Tomoyuki Tanikawa<sup>2</sup>

Division of Electric, Electronic and Information Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871

<sup>1</sup>Department of Electrical and Electronic Engineering, Mie University, Tsu, Mie 514-8507

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Gallium Nitride, micro-channel epitaxy, Na-flux method, N-polar

In this study, we performed (000-1) GaN growth on (000-1) GaN template by the Na-flux method with the dipping technique and dependence of polarity inversion on growth temperature was investigated. Scanning electron microscope images showed that a GaN crystal grown at lower growth temperature (870 °C) consisted of many pyramidal grains and ratio of polarity inversion area to growth area was as high as 91.8%. On the contrary, a GaN crystal grown at higher growth temperature (900 °C) had large area (71.2%) of (000-1) GaN. We concluded that polarity inversion was suppressed by increasing growth temperature in the Na-flux growth.

#### 1. 緒言 (Introduction)

持続可能な社会の実現のため、省エネルギー化・創エネルギー化が望まれている。窒化物半導体は、青色 発光ダイオードを用いた次世代照明をはじめ、省エネルギー化に大きく貢献してきた。窒化物半導体は、自 然界に存在しない材料であるため、サファイア基板など異種基板上に結晶成長されるが、格子定数が一致し ないため、結晶成長した薄膜には非常に高密度の貫通転位が内在し、デバイス特性を悪化させる。窒化物半 導体デバイスの高効率化のためには貫通転位低減技術あるいは貫通転位密度の低い高効率 GaN 基板作製技術 が必須であると言える。GaN 基板作製技術として、ハイドライド法(HVPE 法)が現在最も用いられている が、貫通転位が 10 の 6 乗程度存在し、満足のいく品質ではない。さらに、従来から成長面方位として用いら れている(0001)面では、側壁に{10-11}面が非常に安定して形成され、膜厚の増大とともに口径が減少するた め大口径化が課題である。これらの背景から本研究では、マイクロチャネルエピタキシーを基にした高品質・ 大口径 GaN 基板の作製技術の確立を目的とする。

本研究では、金属材料研究所 松岡研究室により確立された、従来の成長面方位とは逆方向にあたる(000-1) 面の GaN 成長技術を発展させ、三重大学が開発した選択成長技術を用いて成長モードを制御し、大阪大学が 開発した GaN バルク成長技術を用いて大口径・高品質 GaN 基板の作製を目指す。H26 年度の成果より、デ ィッピング技術を導入した Na フラックス法を用いれば、成長前の(000-1)GaN のメルトバックを抑制して成 長可能であることが分かった。しかしながら、(000-1)GaN 結晶上への成長では容易に(0001)GaN に極性反転 する問題があった。そこで H27 年度は、Na フラックス法による極性反転フリーの(000-1)GaN 結晶のマイク ロチャネルエピタキシーに向けて、(000-1)GaN テンプレート上への液相エピタキシャル(Liquid phase epitaxy:LPE)成長を実施し、極性反転抑制に向けた条件探索を行ったので報告する。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

種結晶には東北大学金属材料研究所松岡研究室で作製された(000-1)GaN テンプレートを使用した。酸素濃度、および露点が管理されたグローブボックス内で、セラミック製の坩堝に金属ガリウム、金属ナトリウム、および炭素を 27:73:5(mol%)の割合で充填し、耐圧容器に封入した。種結晶は耐圧容器内のシード軸に固定した。その後、耐圧容器を電気炉内に設置し、真空引きおよび窒素で加圧した後育成温度まで昇温した。温度プロファイル、および種結晶の保持位置の概略図を Fig. 1 に示す。フラックスが完全に均一化するまでの育成温度到達後初期 72 時間は、種結晶をフラックス上部に保持した。その後種結晶をフラックス中に浸漬し、5 時間成長させた。成長後は再度種結晶をフラックス上部に引き抜き降温した。育成温度を 870℃、および 900℃とし、極性反転割合の育成温度依存性を調査した。極性判定には KOH エッチングを利用した(80℃、1 時間)。



Fig. 1 Time diagram for the growth of (000-1)GaN cyrstals by the Na-flux method with dipping technique.

#### 3. 結果および考察 (Results and discussion)

Figure 2 に 870℃で成長した結晶の光学写真(Fig. 2(a))、平面走査電子顕微鏡(SEM)像(Fig. 2(b))、および鳥瞰 SEM 像(Fig. 2(c),(d))を示す。Figure 2(b),(c)よりほぼ全面で島状に成長していることが分かった。しかしなが ら基板端の一部で逆メサ型のエッジを有する平坦成長部が存在した。Figure 3 は、島状部および平坦部の KOH エッチング前後の SEM 像である。KOH エッチングの結果、平坦部は凹凸の大きい表面となり、一方で、島 状成長部ではエッチング前後でほとんど変化がなかった。つまり、平坦部は(000-1)、島状部は極性が反転し た(0001)であること明らかになった。



Fig. 2 (a) An optical image and (b),(c),(d) SEM images of GaN crystals grown at 870 °C on (000-1)GaN template by the Na-flux method.



Fig. 3 SEM images of GaN crystals grown at 870 °C on (000-1) GaN template before and after KOH etching.

次に900℃で成長した結晶の光学写真、平面 SEM 像、および鳥瞰 SEM 像をそれぞれ Figs. 4(a)~(d)に示す。 Fig. 4 より、一部で島状成長がみられるものの、大部分で平坦成長しており、そのエッジは逆メサ型であった。 Figure 5 は KOH エッチング後の SEM 像であるが、870℃で成長した結晶(Fig. 3)と同様に、平坦部では凹凸の 大きい表面となり、一方で島状部はほとんどモフォロジーが変化しなかった。この結果より、900℃で成長し た GaN 結晶も平坦部が(000-1)、島状部が(0001)への極性反転領域と考えられる。



Fig. 4 (a) An optical image and (b),(c),(d) SEM images of GaN crystals grown at 900 °C on (000-1)GaN template by the Na-flux method.

Fig. 5 SEM images of GaN crystals grown at 900 °C on (000-1) GaN template before and after KOH etching.

KOH エッチングの結果より、870℃、900℃で成長した結晶には(000-1)領域と極性反転した(0001)領域が混 在することが分かった。そこで、成長した全面積に対する極性反転領域の割合を SEM 像から算出したところ、 870℃で成長した結晶では 91.8%であったのに対し、900℃で成長した結晶では 28.8%と育成温度の高温化によ り極性反転が抑制されることが明らかになった。極性反転について、安達らが酸素不純物の混入が極性反転 の原因の一つであると報告している<sup>(1)</sup>ように、本研究でも、極性反転が抑制された一つの原因として、育成 温度の高温化による結晶中酸素濃度の低下が考えられ、今後、結晶中酸素濃度等の詳細な評価が必要である。

#### 4. まとめ (Conclusion)

ディッピング技術を導入した Na フラックス法を用いて、(000-1)GaN テンプレート上への LPE 成長を実施 し、極性反転と育成温度の関係を調べた。その結果、育成温度が高いほど極性反転が抑制されることが明ら かになった。今後は、極性反転原因を明らかにすることで、極性反転フリーの LPE 成長、およびマイクロチ ャネルエピタキシーによる大口径 GaN 単結晶成長への展開が期待される。

#### <u>引用文献</u>

1) M. Adachi et al., Appl. Phys. Express 6 (2013) 091001.

# ランガサイト系圧電単結晶CNGASの育成と評価

富山県立大工 唐木 智明

富山県立大工 小林 正和 東北大金研 大橋 雄二 吉川 彰

Growth and characterization of langasite-type CNGAS piezoelectric single crystals Tomoaki Karaki, Masakazu Kobayashi<sup>1</sup>, Yuji Ohashi<sup>2</sup>, Akira Yoshikawa<sup>2</sup>

Department of Intelligent Systems Design Engineering, Toyama Prefectural University, Imizu, Toyama 939-0398

<sup>1</sup>Gratuade Student, Department of Intelligent Systems Design Engineering, Toyama Prefectural University, Imizu,

#### Toyama 939-0398

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577

Keywords: Piezoelectric crystal, high-temperature application, crystal growth, electric resistivity

Langasite-family single crystals Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (CNGAS) (x=1.0) were grown at 1360–1380 °C by a Czochralski technique along the *x*-axis and the pulling rate was 1.0 mm/h. An *x*-plate was cut out for measurements of the electric resistivity and dielectric loss tangent in a temperature range from room temperature to 1000 °C. The specimen had an electric resistivity of 10<sup>10</sup>  $\Omega$ cm at 520 °C. From the dependence of the resistivity on temperature, an activation energy of about 1.2 eV was obtained. The high-temperature electric resistivity was substantially improved comparing with the CNGAS (x=0.8) specimen. However, the dielectric loss tangent (10 kHz) increase at about 600 °C was not improved by the Al substituent. It is considered that the loss tangent associated with an alternating electric field has a different mechanism from the electric resistivity associated with a direct current field. The origin of the loss tangent change needs further investigation.

#### <u>1. 緒言</u>

自動車エンジンの燃焼ルームなどの高温環境下での圧力センサ用材料として、ランガサイト系圧電単結晶 が注目されている。この種の単結晶は水晶より圧電定数が大きいこと、融点(1400℃前後)まで相転移が無いこ と、焦電性が無いことなどの利点を持つ。我々は材料コスト、単結晶育成コストの面から Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (CNGS) に着目し、Pt るつぼを使って空気中でチョクラルスキー法にて育成を行ってきた<sup>1-3</sup>。

しかし、他のランガサイト系圧電単結晶と同様で、CNGS も高温での絶縁抵抗率の低下と誘電損失の上昇 が解決すべき課題となっている<sup>4-12)</sup>。Ga を一部 Al で置換した La<sub>3</sub>Ga<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>SiO<sub>14</sub>(LGAS), La<sub>3</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ga<sub>5.5-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>14</sub> (LTGA)において、高温絶縁抵抗が向上したが<sup>11)</sup>、実用に必要な抵抗率の最低限とされる10<sup>10</sup> $\Omega$ ・cm の温度が まだ 300℃以下であった。我々は CNGS 中 Ga の一部を Al で置換した Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>(CNGAS、x=0.2-0.8) の単結晶を育成し、その高温絶縁抵抗率を測定した。その結果、抵抗率が10<sup>10</sup> $\Omega$ ・cm 以上になる温度は、x=0.2試料が 310℃、x=0.8 試料が 350℃に改善された<sup>12)</sup>。600℃での CNGAS の抵抗率を 10<sup>10</sup> $\Omega$ cm に上げるには、 さらに Al の置換量を増やす必要がある。

#### <u>2. 実験方法</u>

CNGAS の原料として CaCO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した。まず CNGS と Ca<sub>3</sub>NbAl<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>(CNAS)を 1150℃で 5h の仮焼きで合成した。その後、CNGAS(x=1.0)になるように CNGS と CNAS を秤量、混合し、Pt
るつぼに充填した。高周波加熱によって育成温度 1360–1380℃ で原料を融解させ、x 方位の CNGAS または CNGS の種結晶 を使って引き上げ速度 1.0 mm/h で結晶育成を行った。その写 真を図 1 に示す。厚み約 1.3mm の x-cut 試料を切り出し、ミ ニスパッタで両面に Pt 電極を形成した。



上記の試料を電気炉に入れて1000℃に加熱し、100℃まで下 げながら50℃ごとに電気特性を測定した。高温抵抗値の測定

では日置電機株式会社の SM-8213 超絶縁計、誘電損失の測定ではインピーダンスアナライザー(HP 4194A)を それぞれ使用した。誘電損失を周波数 1k-200kHz の範囲で測定した。

#### 3. 結果及び考察

電気抵抗率の温度依存性を図 2 に示す。CNGAS(x=0-0.8)に比べて<sup>12</sup>、CNGAS(x=1.0)試料の抵抗率が 2 桁 ほど上がった。x=1.0 まで Al 置換による高温抵抗率改善の有効性が確認された。傾きから計算した活性化エ ネルギーは約 1.2 eV で、Al 置換による変化はなかった。活性化エネルギーの式 $\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_BT)$ から、Al 置 換により $\rho_0$ が向上されたことは分かった。図 3 に LTGA<sup>11</sup>)との比較を示す。LTGA に比べて CNGAS の高温抵 抗率が高く、10<sup>10</sup> Ωcm になる温度が 520 °C になった。さらに Al 置換量を増やし、10<sup>10</sup> Ωcm になる温度を 600 °C 乃至 800 °C まで上げることも可能である。



図 2 CNGAS(x=0-1.0)の抵抗率温度依存性





図 3 CNGAS(x=1.0)と LTGA の抵抗率温度依存性



図 5 CNGAS(x=0.2-1.0)誘電損失の比較(10kHz)

図4に CNGAS(x=1.0)の誘電損失温度依存性を示す。周波数が高くなると高温での誘電損失が小さくなる。 しかし、図5に示すようにAI置換量の増加は誘電損失の改善に効果がなかった。

## <u>4. まとめ</u>

ランガサイト系単結晶 Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>(CNGAS, x=1.0)単結晶をチョクラルスキー法で育成した。高温電 気抵抗率の測定結果より、CNGAS(x=1.0)結晶の抵抗率が大幅に向上され、10<sup>10</sup> Ωcm になる温度が 520 °C に 改善された。しかし、Al 置換による誘電損失の改善が見られなかった。Al 置換による電気特性改善のメカニ ズムについてさらなる研究が必要となる。

#### 引用文献

- [1] A. A. Kaminskii, I. M. Silvestrova, and G. A. Denisenko, Phys. Status Solidi A 80, 607 (1983).
- [2] A. B. Ilyaev, B. S. Umarov, L. A. Shabanova, et al., Phys. Status Solidi A 98, K109 (1986).
- [3] T. Karaki, R. Sato, M. Adachi, J. Kushibiki, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 43, 6721 (2004).
- [4] T. Karaki, T. Lv, M. Adachi, Y. Ohashi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 51, 09LD09 (2012).
- [5] H. Fritze, H. L. Tuller, G. Borchardt, and T. Fukuda, MRS Proc. 604, 65 (1999).
- [6] H. Takeda, S. Tanaka, S. Izukawa, et al., Proc. IEEE Ultrasonics Symp., 2005, p. 560.
- [7] H. Takeda, S. Tanaka, H. Shimizu, T. Nishida, et al., Key Eng. Mater. 320, 239 (2006)
- [8] I. H. Jung, T. Fukuda, and K. H. Auh: J. Electroceram. 13, 471 (2004).
- [9] S. Zhang, A. Yoshikawa, K. Kamada, E. Frantz, et al., Solid State Commun. 148, 213 (2008).
- [10] H. Takeda, S. Tanaka, T. Nishida, et al., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 31, 11 (2006).
- [11] H. Takeda, J. Yamaura, T. Hoshina, and T. Tsurumi, J. Ceram. Soc. Jpn. 118, 706 (2010).
- [12] T. Karaki, M. Kobayashi, S. Song, T. Fujii, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 54, 10ND07, (2015).

# 高温プレス成型および熱処理されたシリコン結晶中の 転位・セル組織・再結晶組織と赤外透過率の関係

研究代表者:京都大学工学研究科 森下 浩平

Improvement of Infrared transmittance in hot-pressed silicon by recovery- and recrystallization-process Kohei Morishita

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto, 606-8501

Keywords: silicon, infrared transmittance, hot-press, recrystallization

Infrared transmittance of hot-pressed silicon-crystal was studied. Samples were heat-treated for 4, 8 and 9.5 hours, then the samples in recovery-stage, in early and late stage of recrystallization were obtained. Distributions of IR transmittance of them were homogenous, and there is little relation between IR transmittance and micro structures. It implies that IR transmittance of hot-pressed silicon-crystal recovered in recovery-stage by heat-treatment.

#### <u>1.緒言</u>

赤外・テラヘルツ光を用いたセンシング技術は、日々進歩を遂げているが、その集光窓材は透過材料が限 定されていること、また加工性が極めて悪いこと等から、高コストであり、センシング機器システム全体の 普及を阻害する要因の一つとなっている.著者らはこれまでの研究において、従来、極めて脆性な材料であ ると考えられていたシリコン単結晶を、その融点(1414℃)の10℃以内の温度領域において、曲率半径の小 さな(R=7.5mm)平凸レンズ形状にプレス成型できることを実証した<sup>(1)</sup>.また、その形状変化は転位の運動 を伴った塑性変形であり、そのため高密度に導入された転位ないしセル組織が赤外透過特性を著しく低下さ せていたが、適切な熱処理により一次再結晶を駆動させ、低転位密度の新たな粒をバルク内に固相成長させ ることによって透過特性を劇的に改善することに成功した<sup>(1,2)</sup>.したがって、再結晶組織を最適化できれば、 シリコン結晶のプレス成型による赤外透過レンズの大量生産に道を拓くことになる.本研究では、回復・再 結晶組織と赤外透過率の相関を把握することを目的とし、結晶方位分布と赤外透過率分布の比較を試みた.

#### 2.実験方法

本研究では供試材としてゾーンメルト法で作製された上面方位(001)の円柱状シリコン単結晶試料(直径3mm,高さ2mm,抵抗率>1kΩcm)を用い,圧縮軸[001]での変形を施した.高温での圧縮成形には放電プラズマ焼結装置(SinterLand社製LaBOX-110HV)を間接加熱型に改造した装置を用いた.圧縮成形温度は1200℃とし,0.5 mm/minの速度で圧縮軸を降下させ、公称応力で140 MPaに到達した時点で除荷およびヒーターオフとした.これにより試料は初期高さの80%に圧縮成形される.このような試料に対し、1350℃にてAr雰囲気・大気圧下での熱処理を施し、回復・再結晶を駆動させた.本報告では4,8および9.5時間の熱処理を施した結果を示す.熱処理後の試料は圧縮軸に垂直な面を評価できるよう、両面研磨を施し、変形後試料の高さ方向中央部の0.5mm厚を採取した.このように採取した試料に対し、電子線後方散乱法(SEM-EBSD)による結晶方位解析を行った後,結晶欠陥物性学研究部門の保有する顕微フーリエ変換型赤外分光計(µFT-IR,日本分光社製FTIR-480plus IRT-30)を用いて赤外透過率分布を評価した.評価エリアは50x50 µm<sup>2</sup>とし、100 µmの走査間隔で評価した.

#### 3.結果および考察

Fig.1 に熱処理後の試料の水平断面における結晶方位分布を示す. なお,これまでの研究において,同条件での処理では,再結晶に7時間程度の待機時間が必要であることが分かっており,Fig.1 に示した試料はそれぞれ,回復期,再結晶初期,再結晶後期の状態にある. 観察断面における再結晶率は熱処理時間4,8 および9.5時間に対してそれぞれ0,17 および80%であった.

一方,赤外透過率分布をコンター図にしたものを Fig.2 に示す.回復期,再結晶初期,再結晶後期のいずれ の場合においても、50~60%程度のほぼ一様な赤外透過率分布を示しており、Fig.1 における結晶組織との相 関は無いという結果であった.未変形の単結晶 Si の赤外透過率は 60%程度であり、これまでの研究により今 回と同程度の圧縮変形を加えた場合には 20%程度にまで赤外透過率が低下することが分かっている<sup>(1)</sup>.した がって今回の結果から、圧縮変形によって生じた著しい赤外透過率の低下は、再結晶を生じずとも、その前 段階の回復現象によりほぼ単結晶状態に戻るということが示唆された.本研究の目的は、赤外透過率分布と 組織との対応を調査することにあったが、少なくとも今回の試料処理条件に対して有意な対応は認められな かった.



Fig.1 Orientation image maps of hot-pressed then heat-treated silicon evaluated by SEM-EBSD.





#### <u>4.まとめ</u>

高温圧縮変形された単結晶シリコンに対し,熱処理条件を変えることで回復期,再結晶初期,再結晶後期の評価試料を作製し,顕微 FTIR により赤外透過率分布を得た.その結果,圧縮変形で低下した赤外透過率は,回復期においてほぼ変形前と同程度に戻ることが示唆された.

#### <u>謝辞</u>

本共同利用研究を受け入れ下さいました結晶欠陥物性学研究部門に大変感謝申し上げます.

#### 引用文献

- 1) K. Morishita, K. Nakajima, T. Fujii, and M. Shiinoki, Applied Physics Express, 4 (2011) 106501.
- 2) K. Morishita, K. Nakajima, T. Fujii and M. Shiinoki, Materials Science Forum, **783-786**, (2014) 2474-2479.

# 半導体単結晶の電気的特性、機械的強度、欠陥評価・解析

研究代表者: 信州大環境エネ研 太子敏則 研究分担者: 信州大工 荒浜智貴 鈴木皓己 清水亮 東北大金研 米永一郎

Evaluation of electric properties, mechanical strength and defects in semiconductor single crystals Toshinori Taishi<sup>1,2</sup>, Tomoki Arahama<sup>2</sup>, Kouki Suzuki<sup>2</sup>, Ryo Shimizu<sup>2</sup>, Ichiro Yonenaga<sup>3</sup> <sup>1</sup>Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University, Nagano 380-8553 <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 380-8553 <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: semiconductor single crystal, silicon, germanium, segregation, carrier concentration

The single crystal growth and the evaluation of functional semiconductor materials, such as silicon, germanium, silicon germanium and silicon carbide, has been studied in Shinshu University. In the present study, we report about the crystalline defects and distributions of germanium (Ge) and dopant phosphorus (P) in silicon germanium (SiGe) crystals. It was found that the segregation coefficient of P becomes large with increasing Ge concentration in the SiGe crystal in comparison with the Si crystal. The crystal growth was carried out in Shinshu University, and a part of the evaluation of crystals grown was carried out by using several apparatuses in IMR, Tohoku University.

## 1. 緒言 (Introduction)

研究代表者は、信州大学にてシリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)、炭化ケイ素(SiC)などの半導体単結晶育成に関する研究や、これらの結晶中の結晶欠陥、不純物などの評価・解析に関する研究を行っている。平成 27 年度の東北大学金属材料研究所との共同研究では、信州大学で育成した Ge 単結晶、SiGe 単結晶、SiC 単結晶の欠陥評価、キャリア濃度の評価を東北大学金属材料研究所の機器、装置を用いて実施した。上記のうち、本報告では SiGe 単結晶中の 欠陥および不純物として添加した P の濃度の評価結果について報告する。

## 2. 実験方法 (Experimental procedure)

信州大学所有の結晶引き上げ装置を用いて、Si および SiGe 単結晶を育成した。このとき、 引き上げ方位は[001]、引き上げ速度は0.1~1.0mm/minとし、Geの充填量はSi に対して10wt%、 添加した P 濃度は 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>程度とした。育成した結晶を切断、研磨した後に、東北大学金属材 料研究所にて試料表面のエッチング処理を行い、その後光学顕微鏡観察による欠陥評価を行っ た。また、信州大学の四端針抵抗率測定装置、東北大学のホール効果測定装置を用いて結晶中 のキャリア濃度を評価した。結晶中 Ge 濃度分布は、信州大学にて電子線マイクロアナライザ (EPMA) により評価した。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

Ge を添加していない Si 単結晶は、引き上げ速度 1mm/min で育成 することができた。一方、融液に Ge を加えて育成した SiGe 結晶は、 同速度での引き上げに対して多結晶となった。この結晶を切断し、 選択エッチング後に光学顕微鏡により観察したところ、図1に示す ような成長方向に延びる模様が見られた。これは組成的過冷却現象 に由来する典型的なセル成長の痕跡であり、このセル成長の発生が 起因して多結晶化を引き起こしていることが推察された。これに対 して、引き上げ速度 0.3mm/min で育成した SiGe 結晶は単結晶とな った。これは、溶質(ここでは Ge)濃度の増加に対して、成長速 度を低下させることで組成的過冷却を回避できる<sup>1)</sup>ためである。





10mm

図 1 選択エッチング後 に観察された SiGe 結晶 中のセル成長の痕跡



図2 SiおよびSiGe結晶中のP濃度と固化率の関係

ところ、実効偏析係数 *k*=0.35 が得られた。一方、SiGe 単結晶の場合にて同様のフィッティン グを行ったところ、*k*=0.51 となった。すなわち、Ge 添加により P の偏析係数が大きくなった。 この結果は、Yonenaga の結果<sup>3)</sup>と一致するものであり、共有結合半径が Si よりも大きな Ge が 格子位置に置換されることにより、共有結合半径が Si よりも小さい P が結晶中に偏析しやすく なったためであると考えられる。

#### 4. まとめ (Conclusion)

東北大学金属材料研究所の機器、装置を使って、信州大学にて育成した SiGe 結晶を評価した結果、①組成的過冷却による多結晶化、②Ge 添加による P の偏析係数の増大、となる結果を得ることができた。今後、得られた結果をもとに、さらに Ge 添加量の多く高品質な SiGe 単結晶の育成を目指す。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

1) W. A. Tiller et al., Acta Metallurgia 1 (1953) 428.

- 2) W. G. Pfann, Trans. AIME 194 (1952) 747.
- 3) I. Yonenaga J. Cryst. Growth 275 (2005) 91.

# 有機導体に対する蛍光 X 線ホログラフィーの開発と放射線損傷

# に対する局所構造評価への応用

名工大 林 好一、東北大 WPI 赤木和人、東北大金研 佐々木孝彦

# Development of X-ray fluorescence holography for organic conductors and its application to local structure analyses for X-ray radiation damages

Kouichi Hayashi, Kazuto Akagi<sup>1)</sup>, and Takahiko Sasaki<sup>2)</sup>

Nagoya Institute of Technology, 1) WPI Tohoku Univ., 2) IMR Tohoku Univ.

Keywords: radiation damage, BEDT-TTF

We estimated X-ray irradiation damage on an organic material of BEDT-TTF by a simple approach based on DFT and a pseudo-potential with a core-hole and applied the method, especially to anion layer  $(Cu[N(CN)_2]Br)$  in a BEDT-TTF system. We found that two adjacent C-N bonds parallel to each other are simultaneously broken.

#### 1. 諸言(Introduction)

第三世代放射光の出現によって、X線の測定技術は各段に進歩してきた。格段に強度の 強いX線を使用できることが、その最大の理由であるが、有機分子やタンパク質などの柔 い物質に対しては、放射線損傷という問題がより顕著になってきた。例えば、研究代表者 らが進めている蛍光X線ホログラフィーは、局所構造の詳細を可視化できる優れた手法で あるが1日程度の長い時間、X線を照射し続ける必要がある。一方、佐々木研究室が育成 した κ - (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl 結晶は、放射線損傷による欠陥を適度に導入することによ り、金属 - 絶縁体相転移を生じさせられる興味深い有機物質である。本物質には銅が含ま れており、銅の蛍光X線を用いれば、申請者らが開発した蛍光X線ホログラフィー装置で ホログラムを測定することができる。まず、ここでは計算機シミュレーションを用いて、 X線が照射された際の結合の切れる場所について予測を行った。

#### 2. 解析方法(Analysis procedure)

できるだけ簡単に照射損傷を解析するために、十分に局在した内殻励起状態(core hole) をもつ原子番号 Z の原子は原子番号が Z+1 になったように振る舞おうとする「等価内殻モ デル(ECM)」を用いた。この ECM を密度汎関数法(DFT)に基づく第一原理計算と等価内殻 モデル近似による解釈と組み合わせることで計算を進めた。計算手法には、XPS のコアレベルシフトを計算するために考案された枠組みを流用した。

#### <u>3. 結果及び考察(Results and Discussion)</u>

最初に、ここで用いた計 算法がニトロセルロースへ のX線照射によるNO2の脱 離を再現し、それが等価内 殻モデル近似でよく解釈で きることを確認した。ニト ロセルロースはX線を照射 しながら質量分析器を用い て、どの化学種が脱離して いるか調べられている物質 である。このため、計算手 図1 法を正しさを確認するため のモデル手法としては都合が良い。



図1 コアホール生成による化学結合の切断の過程。

計算手法の正しさを確認した上、BEDT-TTF系におけるアニオン層(Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br)の照 射損傷メカニズム解明に取り組んだ。この物質は、電気伝導度・電荷移動量・振動スペク トルなどの実験データの経時変化を参照できる[1]。得られた結果を図1に示すが、非常に 示唆的であり、X線としての相互作用が大きなCuやBrはcore holeの有無による局所構 造の差異が現れないのに対して、CやNといった軽元素へのcore holeの導入は大きな構造 変化をもたらすことが分かった。特にNが core holeを持つと結合の切断が生じたが、これ らの構造変化は core holeを取り除くと元の状態に回復した。そこで、損傷の蓄積に対応す る不可逆的な構造変化を探索したところ、最初のきっかけとして平行して隣接する2本の C-N結合が同時に切断されてつなぎ替えを起こす必要があることが示唆された。

#### 4. まとめ(Conclusion)

計算機シミュレーションで得られた結果から、BEDT-TTF系のアニオン層のように2次元 的に制約されておれば切断部位はすぐに復元されることが判明した。一方、3次元的な自 由度があると、その間に近くの別の部位が切断されて結合のつなぎ替えが起きる確率が高 くなることが考えられる。本結果は、タンパク質などの有機物質の照射損傷メカニズムを 考える上で有用な知見を与えると思われる。

[1] N. Yoneyama, T. Sasaki, N. Kobayashi, K. Furukawa and T. Nakamura. Physica B 405, S244-S246 (2010).

# 反強磁性酸化物薄膜のキャリア濃度変調と磁壁伝導の観測

研究代表者:東京大院工 小塚 裕介 研究分担者:東京大院工 川崎 雅司、打田 正輝、藤田 貴啓、大内 祐貴

Magnetic domain wall conduction in magnetic oxide thin films via carrier density modulation Yusuke Kozuka<sup>1</sup>, Masashi Kawasaki<sup>1</sup>, Masaki Uchida<sup>1</sup>, Takahiro Fujita<sup>1</sup>, Yuki Ohuchi<sup>1</sup> <sup>1</sup>Department of Applied Physics, University of Tokyo, Tokyo 113-8656

Keywords: Oxide interface, Spin-orbit interaction, electron correlation, Spin frustration, Scanning SQUID

Pyrochlore iridates ( $R_2Ir_2O_7$ , R: rare-earth) have recently attracted much attention because of possible new topological phases owing to the competition between strong electron correlation and spin-orbit interaction.  $R_2Ir_2O_7$  exhibit metal-insulator transition concomitant with antiferromagnetic transition called all-in-all-out. The all-in-all-out spin structure can be classified into two distinct domains similar to ferromagnetism, which we call A domain and B domain. It has been predicted that the domain walls of A domain and B domain are conducting in contrast to insulating bulk phase. Here we intended to observe domain wall conduction. We fabricated heterostucture where Eu<sup>3+</sup> hardly responds to magnetic field with zero magnetic moment J = 0 while the spins of Tb<sup>3+</sup> is switchable with a large magnetic moment of J = 6. By comparing magnetoconductance between zero-field cooling and field cooling, we successfully extracted the contribution from the magnetic domain wall originating from the Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> interfaces. In addition, magnetic domains of Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> films were directly visualized by using scanning SQUID microscope. This result will lead to control and understanding of the domain wall conduction observed in this study.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

イリジウムを含む化合物では強い電子相関とスピン軌道相互作用の共存・競合により、新規なトポロジカ ル電子状態を形成することが理論的に予測され、非常に注目されている。特に、四面体ネットワークを基調 とするパイロクロア型結晶構造を持つイリジウム酸化物(R<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, R: 希土類)は、スピンフラストレーションも 存在しスピン構造と電子相関、スピン軌道相互作用が密接に絡んだ多彩な電子状態の存在が予見されている。 R<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は高温の金属相から低温の絶縁体相へと転移し、同時に all-in-all-out と呼ばれる反強磁性のスピン秩 序をとることが特徴である。このスピン構造は、反強磁性にも関わらず、明確に区別できる 2 つの磁気ドメ イン(便宜的にここでは A ドメイン/、B ドメインと呼ぶ)が存在する(図 1(a))。近年、R<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の絶縁体状態の 磁壁に金属的な状態が実現されると理論的に予測され、多結晶 Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 用いたマイクロ波インピーダンス顕 微鏡の実験により実空間伝導度分布の観測が行われ、この理論が検証された。本研究課題では、R<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜 を作製しヘテロ界面において all-in-all-out 磁気ドメインの形成・消滅を制御することを念頭に、①電界効果に よる R<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜の電子状態の制御および②磁壁伝導の観測を目的とした。今回は電界効果の実験では顕著な 成果は得られなかった。一方、磁壁伝導の観測を輸送特性によって捉えることに成功した。また、走査型 SQUID 顕微鏡により磁化分布の実空間観察を行い A ドメイン、B ドメインの冷却磁場による変化を明らかにした。 以下では成果の得られた輸送特性による磁壁伝導の形成・消滅および、走査型 SUQID 顕微鏡観察について報 告する。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

 $R_2$ Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜およびそのヘテロ構造はパルスレーザー堆積法を用いて作製した<sup>1)</sup>。薄膜は基板温度 500 °C、 Ar 分圧(1%酸素含有) 100 mTorr の環境下で堆積し、その後空気中で 1000 °C において焼結を行った。電気測 定は物理特性測定システム(日本カンタムデザイン)を用いた。走査型 SQUID 顕微鏡は 10 $\mu$ m の直径の SQUID リングで磁化を検出した。また、走査型 SQUID 顕微鏡には、永久磁石を試料に近づけ、約 0.1T の磁場中で 冷却が可能となる機構を導入した。

## <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

<u>ヘテロ界面形成による磁壁制御<sup>2)</sup></u>

バルクではゼロ磁場冷却時に自然に導入さ れる磁壁を用いた磁壁伝導の観測が行われ ているが、形成位置や形成・消滅の制御が困 難である。本研究では図1(b)に示す、  $Tb_2Ir_2O_7/Eu_2Ir_2O_7 \sim \neg □$ 構造をYSZ基板上に 作製した。 $Tb^{3+}$ は全角運動量J = 6を持ち、  $Eu^{3+}$ はJ = 0のため、 $Tb_2Ir_2O_7$ 層は磁場でスピ ン構造を反転でき、 $Eu_2Ir_2O_7$ 層はスピン反転



図 1: (a) A ドメイン(all-in-all-out)構造と(b) B ドメイン (all-out-all-in)の模式図。(c) Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>ヘテロ構造の模 式図。

しないと考えられる。実際に各々の単層の薄膜を作製し磁気抵抗から Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>層はおよそ 8T でスピン構造が 反転し、Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>層は磁気転移温度以上からの冷却磁場の方向でスピン構造が決定されることがわかっている。



図 2:(a)-(c) 様々な磁場冷却条件( $B_{cool}$ )による Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>ヘテロ構造の 10 K における縦伝導度( $G_{xx}$ )の磁場依存性。(d), (e)  $G_{xx}(\pm 9 \text{ T FC}) - G_{xx}(ZFC)$ によって定義される伝導度の差分(FC:磁場中冷却、ZFC:無磁場冷却)。(f) 磁気伝導度の線形成分(上)と界面伝導度( $G_{int}$ 、下)の磁場依存性。

また、 $Ir^{4+}$ は $J_{eff}=1$ であるが、有効g因子は $g_{eff}=2/3$ と小さく、スピン構造は all-in-all-out の反強磁性秩序を 取っているため、実験室系の 10T 程度の磁場ではスピン構造は転移を起こさず、canting するのみである。

Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ヘテロ構造のゼロ磁場冷却(図 2(b))と磁場中冷却(図 2(a)および 2(c))における磁気伝 導特性を示す。ゼロ磁場冷却時には Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>層はAドメインとBドメインがランダムに混ざっていると推測 ができ、磁場印加により Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>との界面ではランダムな磁壁が形成されていると考えられる。一方、磁場 冷却を行うと Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は冷却磁場の印加方向によりAドメインまたはBドメインに揃い、磁場スイープを行 うことで Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>層との界面には明確な A/Bドメインの形成・消滅が可能である。この推察に基づくと、A/A や B/B 界面のとき比べ A/B や B/A 界面が形成されているときは伝導度の値が上昇していることが図 2 より理 解できる。図 2 では界面の伝導のみでなく、Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の伝導が含まれているため、磁場冷却時の伝 導度からゼロ磁場冷却時の伝導度を差し引くとこで、界面伝導度の寄与のみを取り出した(図 2(d)-2(e))。そ の結果として、A/Bや B/Aドメインが形成されているとき、界面の伝導が上昇していることが明確に表れて いる。一方、その伝導度の値は  $T = 2 \text{ K © 1 } \mu S$ 以下と低く、絶縁的な温度依存性を示す。これは、Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>がともにクーロン相互作用が強く、磁壁の状態は理論的に予測されている金属的ではなく電子状 態にエネルギーギャップが空いていることを示唆している。

#### 走査型 SQUID 顕微鏡による観察

試料には Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜を用いた。Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜では電流端子を付け、電流を印加 しながら SQUID 顕微鏡で測定をしたが、電流による大きな変化は見られず、ゼロ磁場冷却時に形成されると 考えられる、ランダムな磁気ドメイン境界を流れる電流を捉えることはできなかった。一方、Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜で は磁気ドメインによるシグナル観測に成功したので以下ではその詳細を記す。

図 3(a)には T = 2 K における Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜の SQUID 顕微鏡像を示す。この物質は反強磁性体であるにも関わらず磁気ドメインが観測されたことは、格子の歪などによりスピンが完全に打ち消しあっていない成分を検出していると考えられる。また、Ir<sup>4+</sup>の磁化モーメントは小さいため、観察しているのは Tb<sup>3+</sup>の磁化モーメントである。その磁化の方向は A ドメインと B ドメインで逆向きであるため、像の上向き(下向き)の磁化に対応する箇所は A ドメイン (B ドメイン) が優勢であると推察できる。

次に磁場冷却による磁化パターンの変化を見るために、T = 4 Kで約 0.1 T の上向き磁場を永久磁石によっ て印加した後測定を行ったところ、磁化パターンはほとんど影響を受けなかった(図 3(b))。さらに、T = 50 Kまで上昇させ同様の磁場を印加した後 T = 4 Kに冷却して測定をすると元の像と同様のパターンを保ったま



図 3: 走査型 SQUID 顕微鏡像。すべてスケールは 60 µm × 60 µm。磁化(*M*) のスケールは 10 µT で統一した。(a) *T* = 4 K (b) *T* = 4 K で上向き磁場印加後 *T* = 4 K において測定(c) *T* = 50 K で上向き磁場印加後 *T* = 4 K において測定 (d) *T* = 130 K で上向き磁場印加後 *T* = 4 K において測定 (e) *T* = 130 K で下向き磁場印加後 *T* = 4 K において測定。

まだった(図 3(c))。T = 50 K では Tb<sup>3+</sup>の磁化はオーダーしていない が、Ir<sup>4+</sup>の磁化がまだオーダーしているため、Tb<sup>3+</sup>の磁気モーメン トは Ir<sup>4+</sup>からの交換相互作用により同様のパターンにオーダーす るものと考えられる。

次に、T = 130 Kまで温度を上昇させ上向き(下向き)磁場を印 加した後、T = 4 Kまで冷却したときの磁化パターンを図 3(d)((図 3(e))に示す。図 3(a)-3(c)と比較すると、明らかに上向き(下向き) 磁場冷却時には上向き(下向き)の磁化領域に偏っている。また、 磁化パターンはこれまでのパターンと全く相関がないため、T =130 K では  $\text{Ir}^{4+}$ がオーダーしておらず、磁場冷却時に偏りを持ちな がらランダムにドメインが再配置するものと考えられる。半定量 的に考察するため、図 3(a)-3(e)の磁化ヒストグラムを図4に示す。 磁化の絶対値は本測定では不確定なため、磁化の値はヒストグラ ムの最低値と最高値で規格化した。図 4 より図 3(a)-3(c)ではヒス トグラムは対称な分布を示し、平均的に磁化はゼロであると考え られる。一方、図 3(d)(図 3(e))では上向き(下向き)磁化側に 分布がよっており、T = 130 Kにおける磁場冷却によってパターン が決定されたと解釈できる。



図 4:図 3 に対応する磁化分布のヒスト グラム。磁化の値はヒストグラムの中心 を0になるようにオフセットをつけ、ヒ ストグラムの最大値で規格化してある。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、パイロクロア型イリジウム酸化物薄膜の電界効果によるキャリア濃度制御と走査型 SQUID 顕 微鏡による観察を行った。前者については試行錯誤の末、顕著な成果は得られなかった。一方、走査型 SQUID 顕微鏡観察では電流による磁化パターンは得られなかったものの、Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜において Tb<sup>3+</sup>に由来する磁化 パターンを得ることができた。特に顕著な成果として、今回 SQUID 顕微鏡内に導入した永久磁石による磁場 中冷却機構により、冷却時の Tb<sup>3+</sup>と Ir<sup>4+</sup>間のスピンの相互作用について直接磁化パターンを観察することで知 見を得ることができた。Ir<sup>4+</sup>のスピンはおよそ 110 K 以下、Tb<sup>3+</sup>のスピンはおよそ 50 K 以下でオーダーが始め るが、Tb<sup>3+</sup>の磁化は Ir<sup>4+</sup>からの交換相互作用によりオーダーすることが明らかとなった。以上の知見はパイロ クロア型イリジウム酸化物のヘテロ界面の磁気ドメインを制御する際、極めて重要な知見を与え、我々のグ ループで行った、Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Tb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>へテロ界面における磁壁伝導の制御(文献 2))をサポートする結果である。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は塚崎敦教授、野島勉准教授(東北大学金属材料研究所)との共同研究であり、深く感謝いたします。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) T. C. Fujita, Y. Kozuka, M. Uchida, A. Tsukazaki, T. Arima, and M. Kawasaki, Sci, Rep. 5, 9711 (2015).
- T. C. Fujita, M. Uchida, Y. Kozuka, W. Sano, A. Tsukazaki, T. Arima, and M. Kawasaki, Phys. Rev. B 93, 064419 (2016).

# レーザー照射を利用した β型チタン合金の耐摩耗性向上

研究代表者:北見工大 大津 直史 研究分担者:東北大金研 仲井正昭、新家光雄

Laser treatment of titanium alloys for improving wear resistance Naofumi Ohtsu<sup>1</sup>, Masaaki Nakai<sup>2</sup>, Mitsuo Niinomi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instrumental Analysis Center, Kitami Institute of Technology, Kitami 090-8507

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Laser treatment, Surface hardening, Titanium, Nitriding

In this project, we attempted to form a surface nitride layer with high surface hardness and good cell attachment performance on an arbitrary area of a titanium (Ti) substrate by using focused low-power pulsed Nd:YAG laser irradiation accompanied by nitrogen gas blow. A focused laser beam induced nitrogen plasma in the vicinity of the Ti substrate surface. This plasma made it possible to form a nitride layer with a sufficient thickness, even when the laser power was low. The produced surface layer was approximately 1100 nm in thickness and was composed of TiN and Ti; the concentration of TiN eventually decreased with increasing depth. The hardness of the laser-treated surface was approximately 7.5 GPa, which was approximately five times that of the untreated Ti surface..

#### <u>1. 緒言</u>

チタン材料の窒化処理は、表面に窒化物層を形成することで耐磨耗性、耐食性などを著しく向上出 来ることから、機械部品長寿命化や生体安全性向上のための表面処理として広く利用されている。こ の窒化処理法としてガス窒化やプラズマ窒化などが広く用いられているが、いずれの処理方法でも対 象物表面全体を均一に処理してしまう。マスキング剤を用いることで部分的に窒化層を形成すること も可能だが、マスキング剤の除去がたいへん面倒であり、さらにマスキング部表面が肌荒れをおこし てしまうことが多い。それ故、特定部位のみを選択的に窒化できる新しい技術が求められている。

固体表面に集光したレーザーを照射すると、照射部位近傍にレーザー誘起プラズマが発生すること が知られている。我々は、大気圧以上の窒素雰囲気下で、チタン基材表面上に集光したパルスレーザ ー光を照射すると、比較的低いエネルギーであっても、その照射部位のみに窒化物被膜が形成できる ことを見出した<sup>1)</sup>。この研究結果をもとに、本共同研究では「窒素ガスを吹き付けている」チタン 基材上に、パルスレーザー光を集光してから照射することで、照射部位のみに、耐摩耗性向上を期待 できる窒化物被膜を選択的に形成することを試みた。

### <u>2. 実験方法</u>

小型で汎用型のパルス Nd:YAG レーザー装置から発せられる 20 mJ/pulse のパルスレーザー光を、凸レンズで集光し、チタ ン基材上に照射した。その際、7 × 10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>の速度で窒素



図1. レーザー窒化装置の概念図

ガスを基板に吹き付け、さらに、X-Y ステージを利用して1mm s<sup>-1</sup>の速度でチタン基板を走査した(図 1)。レーザー処理表面の構造は TEM および XRD で、表面形状は 3D レーザー顕微鏡で、さらに表 面硬さをナノインデンテーション法で、それぞれ評価した。

#### 3. 結果および考察

レーザー処理 Ti の 表面色は黄色であり、レーザー照射に起因 する溶解と凝結によって発生した溝が観察された(図 2)。この溝 の底面部を断面 TEM で観察すると(図 3)、その部位に厚さ 1100nm の表面層が形成していることがわかり、さらに、XRD 解析の結果 よりこの表面層は TiN 層であることがわかった。これまでの研究 により、レーザー照射によって TiN 形成するためには、照射時、 表面付近における窒素分圧を大気圧以上にする必要があること がわかっている。すなわち、「窒素ガスを吹き付ける」ことによ って、表面付近の窒素分圧を大気圧以上にすることが出来、そ の表面に簡便に窒化物を形成できることが明らかになった。

図4は、ナノインデンテーション法で測定した未処理および レーザー処理 Ti 基板の load-displacement 曲線である。レーザ ー処理 Ti 表面におけるチップ侵入深さは、未処理 Ti 面のそれ より浅いことがわかる。この曲線より計算されたレーザー処理 表面の硬さは 7.5GPa であり、この値は未処理 Ti と比較したお よそ5倍であった。さらにこの硬さは、Hoche らによって報告 されている TiN の硬さとほぼ一致した<sup>2)</sup>。

#### <u>4. まとめ</u>

以上の結果より、窒素ガスを吹き付けているチタン基材上に、 パルスレーザー光を集光してから照射することで、その照射部 位のみに膜厚 1100 nm 程度の TiN 被膜を選択的に形成すること が出来、その部位の表面硬さを 5 倍程度に向上できることがわ かった。



図 2. レーザーで窒化処理したチタン表面. (a) 光学顕微鏡像、(b) デジタルマイクロスコープ像



図 3. レーザーで窒化処理したチタン 表面の断面 TEM 像



図 4. ナノインデンテーション法で測 定した未処理およびレーザー処理 Ti 基 板の load-displacement 曲線

#### 引用文献

N. Ohtsu, W. Saito, M. Yamane, Surf. Coat. Technol. 244 (2014) 57-62
D. Höche, H. Schikora, H. Zutz, R. Queitsch, A. Emmel, P. Schaaf, J. Coat. Technol. Res. 5 (2008) 505-512

# 小角散乱法を用いた時効強化型合金のナノ析出物キャラクタリゼーション

研究代表者:茨城大学大学院理工学研究科 佐藤成男 研究分担者:東北大金研 佐藤こずえ 我妻和明、東北大多元研 鈴木茂

Characterization of nano-scale precipitates in age-hardenable alloys by using small angle scattering method Shigeo Sato, Kozue Satoh<sup>1</sup>, Kazuaki Wagatsuma<sup>1</sup>, Shigeru Suzuki<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316-8511 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>2</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: small-angle X-ray scattering, age-hardenable alloy, precipitate,

Age-hardenable electromagnetic stainless steels (Fe-14.5Cr-2.9Ni-0.9Al-2.0Mo) were investigated to discuss the hardening mechanism by precipitates. NiAl with B2 structure and Fe2Mo with Laves-phase structure were predicted from the thermodynamic calculation. Although the TEM observation revealed the sparsely dispersed coarse Fe<sub>2</sub>Mo precipitates, the NiAl precipitates were not observed in the bright field image and were confirmed with the electron diffraction patterns. The aging treatment was carried out between 773 and 873 K for 3 h, and the peak aging temperature, where the maximum hardness was obtained, was 823 K. The SAXS analysis revealed that the high number density of fine NiAl, reaching about 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, precipitated with radius of 1.5 nm at the peak aging temperature. It was found that whereas the radius of precipitates increased with the aging temperature monotonically, the number density was constant up to the peak aging temperature and decreased above the temperature. The variation in the Vickers hardness with the aging temperatures was explained with the Orowan's formula using the size and the number density evaluated by the SAXS method.

## <u>1. 緒言</u>

自動車の燃料噴射装置に利用されるソレノイド材料はしゅう動や衝突部を構成する部品であるため、軟磁性と共に機械的な耐久性が要求される。さらに燃料による腐食も生じるため耐食性を付与する必要があるため、従来は鉄芯材料に硬質クロムメッキを施す必要があった。一方、表面処理による製造コスト増の要因となるため、軟磁性・耐食性・高強度特性を併せ持つ材料の開発が要求されていた。近年、これらの特性を満たすフェライト系ステンレス鋼が東北特殊鋼により開発された。ニッケル、アルミニウム、モリブデンなどを添加し、時効熱処理による析出強化から実現している。この合金の析出相として、B2 構造を持つ NiAl とLaves 相構造を持つ Fe2Mo が熱力学計算から予想されている。しかしながら、それぞれの相の強化機構への寄与、また、その析出様式については明らかにされていない。また、これまでの透過電子顕微鏡観察において、粗大な Fe2Mo 析出物は明視野像で確認されているが、NiAl 析出相は直接観察されておらず電子線回折像で存在のみが確認されている状況である。そこで本研究では、主に X 線小角散乱法により析出物の形成、成長様式を精密に解析し、強化機構と関連づけて議論することを目的とする。

#### 2. 実験方法

試料には東北特殊鋼より提供された K-M57 (Fe-14.5Cr-2.9Ni-0.9Al-2.0Mo) 合金を用いた。溶体化処理後、時効時間を3時間に固定し、773~873 K の時効処理温度を変えた試料を準備した。X 線小角散乱測定は入射 X 線として Mo Kα線を利用し、3 ピンホールによりにて行った。検出器には二次元検出器 (PILATUS 100k, Dectris 製)を用いた。散乱強度をグラッシーカーボンの散乱強度で規格化し、絶対強度化した。

散乱ベクトルの大きさ $q(4\pi\sin\theta/\lambda)$ に対する小角散乱プロファイルI(q) いは

$$I(q) = \Delta \rho^2 \int V(r)^2 F^2(q, r) N(r) dr$$
 (1)

で与えられる。ここで、Ap, V(r)はそれぞれ析出物と母相との散乱長密度差、析出物体積である。N(r)は数密度分布であ

り、本研究では対数正規分布を仮定している。また、*F(q, r)*は 球状形状に対し、次式で表せる。

$$F(q,r) = 3(\sin(qr) - (qr)\cos(qr))/(qr)^{3}$$
(2)

(1),(2)式を用い、小角散乱プロファイルを解析し、析出物の数 密度とサイズを求めた。

#### 3. 結果および考察

Vickers 硬度の時効温度変化を Fig. 1 に示す。823 K で最大硬度を示し、より高温では硬度が低下した。Fig. 1 に示した時効処理試料について X 線小角散乱測定を行った。Fig. 2 に各時効処理温度試料の小角散乱プロファイルを示す。798 K 時効で僅かな散乱が現れ、さらに 823 K 以上で明瞭な散乱として確認できる。また、散乱曲線形状に波状の振動構造が現れているが、これは析出物サイズが比較的均一であることを示唆している。球状の析出物を仮定しシミュレーションを行うと、良く一致し、球状の析出物と考えられる。TEM 観察より Fe2Mo 析出物が板状であったことを踏まえれば、散乱は NiAl によるとみなせる。

Figs.3,4はNiAl析出物のサイズおよび数密度の時効温度変化 である。時効温度と共に析出物半径が単調に増加した。一方、数 密度は最大硬度が得られる823Kまでは数密度はほとんど変わら ないが、より高温では数密度が減少した。数密度の減少は Ostwald 成長に伴う数密度の低下と考えられ、それに伴い Vickers 硬度の低下が生じたと考えられる。

析出物による硬化は Orowan の式より説明できる。

$$\Delta \sigma = A \sqrt{d_N D} \tag{3}$$

ここで、 $\Delta \sigma$ は析出物による硬化量、 $d_N$ は析出物数密度、Dは析出物サイズである。各時効温度のサイズ、数密度より Vickers 硬度と

 $\sqrt{d_N D}$ の関係を求めると、ほぼ比例関係であることが確認された。 つまり、時効硬化はNiAl 析出に依存することが示された。

#### <u>4. まとめ</u>

析出強化型電磁ステンレス鋼の析出相の成長様式を X 線小角 散乱法により解析した。この合金の析出相として NiAl および Fe<sub>2</sub>Mo が考えられるが、NiAl 相の析出サイズ、数密度の解析か ら、NiAl が時効硬化を担うことが明らかになった。

#### <u>謝辞</u>

電磁ステンレス鋼試料を御提供頂きました東北特殊鋼殿に感謝 申し上げます。

### 引用文献

1) J. S. Pedersen, Adv. Colloid Interface Sci. 70 (1997) 171.



Fig. 1 Variations in the Vickers hardness with the aging temperature.



Fig. 2 Change in the SAXS profiles with the aging temperatures. Solid lines denote the calculated curves.



Fig. 3 Variation in the radii of precipitates as a function of the aging temperatures.



Fig. 4 Variation in the number density of precipitates as a function of the aging temperatures.

# 断層活動で形成される非晶質ケイ酸塩物質の構造解析

研究代表者:北大理 亀田 純 研究分担者:北大理 稲生 千咲 Local structure of amorphous aluminosilicates in fault zone

Jun Kameda<sub>1</sub>, Chisaki Inaoi<sub>1</sub>

1 1Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo, N10 W8,

Amorphous aluminosilicates in fault gouge have attracted growing interest as an important lubricant of slip planes of active faults. To better understand the structure and formation processes of such amorphous materials, we carried out X-ray diffraction analysis on the amorphous aluminosilicate obtained from mechanical grinding of kaolin minerals. Our radial distribution function analysis revealed several differences in local structures from those obtained by heat treatment. The results suggest that multiple and complicated amorphization processes in fault zone can be differentiated from local structural analyses of fault gouge.

#### 1. 緒言

地震を引き起こす断層運動の実態を理解するために、近年特に断層の強度低下をもたらす原因 物質として注目されている非晶質ケイ酸塩物質の構造解析を目的とする。本研究では、このよう な非晶質物質のA1,Si原子周囲の配位環境や結合距離に注目し、これらの構造パラメータを決定 することにより、断層すべりに伴う非晶質物質の形成機構を原子レベルで解明することを目指す。

2. 実験方法

本研究では、断層岩中に普遍的に見られるカオリン鉱物の非晶質化過程を研究対象としている。 粘土科学会標準試料である関白産カオリナイトを出発物質とし、これにボールミルによる粉砕処 理を段階的に施し、非晶質カオリンを作成した。得られた試料について、通常の粉末XRD分析、 DG-DTA分析を行った。また、この非晶質カオリンを用いて、X線散乱強度測定を行い、取得され たパターンから動径分布関数を導出した。

3. 結果および考察

粉末XRD測定を行った結果、粉砕時間と共に非晶質化が進み、20時間の粉砕処理で、ほぼ非晶質 化が完了することが分かった。TG-DTA分析の結果、非晶質化とともに、結晶中の構造水の脱水温 度やムライトへと相変化する温度がより低温にシフトすることが明らかとなった。20時間粉砕に よって得られた非晶質カオリンのPDF解析の結果を(図1)、熱処理による非晶質化カオリンの結果 (Sugiyama et al., 1993)と比較すると、Si-0やA1-0に帰属されるピークに大きい違いは見られ ないものの、0-0、Si-A1、Si-Si、A1-A1原子対に対応するピークについては強度や位置に変化が 見られた。特に前者では、Si-A1対の距離とA1-A1対及びSi-Si対の距離に明瞭な違いが見られた。 これらは異なる処理方法によって得られる非晶質カオリンの局所構造の違いを反映していると 考えられ、粉砕によるものは、よりカオリン本来の層構造に由来する局所構造の特徴を強く残している可能性がある。



図1.20時間粉砕で得られた非晶質カオリンの動径分布関数

**4.** まとめ

メカノケミカル粉砕によって得られた非晶質カオリンの RDF 解析を行った結果、熱処理によって 得られた試料とは異なる局所構造の発達が見えてきつつある。このことは、断層内の結晶が被る 複合的な非晶質化過程を個々のプロセスに分離して評価できる可能性を示唆している。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ランダム構造物質学研究分野の杉山和正先生と志村玲子先生には大きなご助力を賜っている。ここに記して感謝いたします。

引用文献

1) Sugiyama, K., Ryu, H.J., Waseda, Y. (1993) Local ordering structure of meta-kaolinite and meta-dickite by the X-ray radial distribution function analysis. Journal of Material Science,28, 2783-2788.

# 単結晶 X 線精密構造解析によるポストペロブスカイト型 CalrO<sub>3</sub>の 弾性特性と構造安定性

研究代表者:山口大院理工 中塚 晃彦

研究分担者:熊本大院自然 吉朝 朗 東北大金研 杉山 和正 有馬 寬

Akihiko Nakatsuka, Akira Yoshiasa<sup>1</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup>, Hiroshi Arima<sup>2</sup>

Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: CaIrO<sub>3</sub> post-perovskite, single-crystal X-ray diffraction, mean square displacement, Debye temperature, static disorder

Single crystals of CaIrO<sub>3</sub> post-perovskite have successfully been grown under the presence of CaCl<sub>2</sub> flux, and its single-crystal X-ray diffraction study has been conducted at 12 temperature-points in the range between 100 and 473 K. Mean square displacements (MSDs) of Ir and Ca atoms are the largest in [100], corresponding to the Ir…Ir direction across the shared edge between IrO<sub>6</sub> octahedra and the Ca…Ca direction across the shared face between CaO<sub>8</sub> polyhedra. Application of the Debye model to the temperature dependence of MSDs shows that these peculiar atomic displacement behaviors of both atoms can be due to their significant static disorders in [100].

#### <u>1. 緒言</u>

MgSiO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトは、近年地球の下部マントル最下部に位置する D"層の構成物質であること が認知され、地球科学的に最も注目されている物質の一つである。しかし、MgSiO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトは 125 GPa・2500 K以上の超高圧・高温下で安定であるため、常圧・常温下で安定なポストペロブスカイト型 CalrO<sub>3</sub>をアナログ物質として用いた研究が広くなされている。ポストペロブスカイト型 CalrO<sub>3</sub>の弾性特性と 構造安定性を明らかにすることは、D"層での地震波(弾性波)の速度異常や異方性の原因を解明するととも に、地球内部で生じるペロブスカイトーポストペロブスカイト相転移機構解明の鍵を握る。最近我々のグル ープは、単結晶 X線構造解析から求まる原子の平均二乗変位(mean square displacement; MSD)の温度依存 性にデバイモデルを適用することによって、デバイ温度を決定する手法を確立した。さらに、この手法は原 子の熱振動による動的変位と原子の配置の乱れによる静的変位を分離でき、原子変位に関する詳細情報を得 ることも可能である。原子の動的・静的変位は、自由エネルギーのエントロピー項に寄与し、結晶の構造安 定性に大きな影響を及ぼし、構造安定性の理解にとって非常に重要な要因となる。本研究は、ポストペロブ スカイト型 CalrO<sub>3</sub>の単結晶 X線回折の温度変化実験から、デバイ温度を決定してその弾性特性を明らかにす ると同時に、原子の動的・静的変位という構造に内在している不規則性(三次元的周期性からの乱れ)に関 する詳細な構造情報からその構造安定性に関する知見を得ることを目的とする。

#### 2. 実験方法

出発物質として Ca(OH)<sub>2</sub>および Ir を用い、化学量論組成に従い秤量した後、混合・プレス成形し、大気中 1273 K で焼成した。得られた生成物と CaCl<sub>2</sub> フラックスを混合し、フラックス法により単結晶を育成した。 育成した結晶は針状形であり、X線回折強度測定には、 $0.20 \times 0.01 \times 0.01 \text{ mm}^3$ の大きさの試料を用いた。線源 には MoK $\alpha$ 線( $\lambda = 0.71069$  Å)を用い、 $2^\circ \le 2\theta \le 100^\circ$ の領域で4軸型X線回折計(Rigaku AFC-7R)により、 100~473 Kの温度範囲内の12個の温度点で回折強度測定を行った。得られた回折強度データに対して、Lp 補正・吸収補正・消衰補正を行った。得られた25個の反射の20値から最小二乗法により格子定数を決定し た。構造精密化には、最小二乗プログラム RADY<sup>1)</sup>を用いた。構造精密化の結果、各温度の信頼度因子はR =0.0106~0.0230%および $R_W = 0.0102~0.0262\%$ に達した。

#### 3. 結果および考察

温度上昇に伴い格子定数・結合距離ともに単調に増加し、格子定数の熱膨張係数はa < c < bの順に大きくなる。構造解析の結果、Ir および Ca の平均二乗変位 MSD は、両者とも、IrO<sub>6</sub>八面体間の共有稜を挟む Ir…Ir 方向および CaO<sub>8</sub>多面体間の共有面を挟む Ca…Ca 方向に相当する[100]方向に最も大きいことがわかった。このことは、共有面・共有稜を挟む陽イオン間の斥力がそれら陽イオンどうしの熱振動を抑制するという一般的な観点から考えれば、非常に特異的な現象であると言える。この特異な原子変位挙動の原因を検討するために、Ca と Ir の MSD をデバイモデル式に最小二乗フィットした結果、両原子とも[100]方向に極めて有意な静的変位成分( $u^2$ )<sub>s</sub>が観測された。その静的変位成分に基づいて計算した両原子の純粋な動的変位成分(熱振動成分) ( $u^2$ )<sub>a</sub>(= MSD – ( $u^2$ )<sub>s</sub>)は[100]方向に最も小さいことがわかった。このことは、共有稜を挟む Ir…Ir 間および共有面を挟む Ca…Ca 間で大きな斥力が存在していることを示唆しており、上述した a 軸の熱膨張係数が最小であることと調和的である。

#### <u>4. まとめ</u>

フラックス法を用いて、ポストペロブスカイト型 CalrO<sub>3</sub>単結晶の合成に成功した。100~473 K の温度範囲 内の 12 個の温度点で単結晶 X 線構造解析を行った。Ir および Ca の MSD は、IrO<sub>6</sub>人面体間の共有稜を挟む Ir…Ir 方向および CaO<sub>8</sub>多面体間の共有面を挟む Ca…Ca 方向に相当する[100]方向に最も大きいという特異な 原子変位挙動を示すことがわかった。MSD にデバイモデルを適用して検討した結果、この特異な原子変位挙 動は、両原子とも[100]方向に極めて有意な静的変位を生じていることに起因していると考えられる。

#### 引用文献

1) S. Sasaki: *RADY*. National Laboratory for High Energy Physics, Japan (1987).

# ダイアスポアとゲータイトの熱膨張に伴う結晶構造変化

研究代表者名:北大理学研究院 永井 隆哉 研究分担者名:北大理学院 杉浦 晃希、東北大金研 有馬 寛 杉山 和正

Structural variations accompanied by thermal expansion of diaspore and goethite Takaya Nagai<sup>1</sup>, Teruki Sugiura<sup>2</sup>, Hiroshi Arima<sup>3</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>3</sup> <sup>1</sup>Department of Earth & Planetary Sciences, Faculty of Sciences, Hokkaido University, Sapporo 060-0810 <sup>2</sup>Department of Natural History Sciences, Hokkaido University, Sapporo 060-0810

<sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: single crystal X-ray diffraction, high temperature, structure refinement, diaspore, goethite

Single crystal X-ray diffraction experiments for diaspore have been worked in the temperature range from 22 to 425 °C, in order to understand detailed mechanism of thermal expansion. A single crystal with dimensions of  $180 \times 180 \times 200 \,\mu\text{m}$  was cut out from a gem-quality natural diaspore from Turkey. To our knowledge, this is the first time thermal expansion of diaspore has been investigated by high temperature single crystal diffraction experiments. Temperature variations of the cell parameters indicate that thermal expansion of the *a*-axis is higher than that of the *b*-axis or the *c*-axis. The results of the structure refinement suggest such anisotropic lattice expansion is due to thermal expansion of the empty cavities in the structure of diaspore.

#### 1. <u>緒言</u>

ダイアスポア(α-AlOOH)とゲータイト(α-FeOOH)は、直方晶系で空間群 Pbnmに属する同形の含水鉱物である。その結晶構造の骨格は、酸素原子の六方最密充填構造であり、八面体位置の半分を Al(or Fe)が占めている。AlO<sub>6</sub>(or FeO<sub>6</sub>)八面体の4つの稜は、隣接する AlO<sub>6</sub>(or FeO<sub>6</sub>)八面体と稜共有し、c軸方向に連なった二重鎖を形成しており、この二重鎖は b-映進面で関係つけられた隣接する二重鎖と頂点共有で結びついている。また、4つの二重鎖に囲まれた c 軸方向に延びる1次元的なトンネル構造が存在し、そのトンネル構造内に OH 結合して水素原子が存在している。

ダイアスポアとゲータイトは、大気圧下ではそれぞれ約 530 ℃、約 150 ℃で脱水反応によりコランダム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)にそれぞれ相変態することが知られている。この脱水反応のプロセスは、相変態 の前後で酸素の六方最密充填構造が維持されるトポタクティックな性質を有することが古くから指摘されて いる(例えば、Bernal et al., 1958<sup>1</sup>))。また、反応過程において、局所的な水分子形成に伴う準安定な中間相を 経ることが示唆されており(Loffler & Mader, 2003<sup>2</sup>))、熱膨張に伴う結晶構造変化は興味深い。しかしながら、 これらの鉱物の温度上昇に伴う結晶構造変化については、Pawley et al.(1996)<sup>3</sup> や Gleason et al. (2008)<sup>4</sup>) などに よって格子定数の変化という観点からは議論されているが、熱膨張に伴う原子間距離や角度といった詳細な 結晶構造変化についてはほとんど知られていない。そこで本研究では、まずダイアスポアについて、22~ 425 ℃の高温下における単結晶X線精密構造解析を行い、ダイアスポアの熱膨張に伴う結晶構造変化のメカ ニズムを理解することを目的とした実験を行ったので結果を報告する。

#### 2. 実験方法

試料は180×180×200 μmのサイズのトルコ産ダイアスポア単結晶を用いた。高温単結晶X線回折測定に

は、金研のリガク製4軸X線回折計(Rigaku AFC-7R)を使用した。X線発生は、Moターゲットの回転対陰極 型X線発生装置により(加速電圧45 kV、印加電流200 mA)、グラファイトモノクロによって単色化された MoK  $\alpha$ 線( $\lambda$ =0.71069 Å)を用いた。高温発生には、窒素吹付型高温炉を用い、22~425 ℃の9点で強度測定 を行った。温度補正は、試料位置に熱電対を設置し、四軸角を変化させた時の温度を評価することで行い、 各温度条件下における温度の変動は、 $\chi$ 軸0~90 °の範囲において±0.5 ℃以下であった。

各温度条件下における格子定数の精密化は、24個の反射の散乱角の測定値に対して最小二乗法を適用する ことによって行った。X線回折強度はω-20走査で行い、8.0 deg/minのスキャン速度で5 °< 20< 60 °の範囲を測 定した。Fo>4σ(Fo)となる独立反射(約200個)の強度データに対して、Lp補正、消衰補正、ψスキャン法 (North et al., 1968<sup>5)</sup>)による吸収補正を行った。初期構造には、Busing and Levy (1958)<sup>6)</sup>による結晶構造パ ラメータを用い、最初に水素原子以外の構造を最適化し、差フーリエ解析で水素位置を見積もった後、水素

位置を固定して構造の最適化を行った。構造の精密化はSHELXL(Sheldric, 2008<sup>7)</sup>)を用いた最小二乗法に より行い、SHELXLおよびVESTA(Momma & Izumi, 2006<sup>8)</sup>)を用いて原子間距離と角度を計算した。

#### 3. 結果および考察

ダイアスポア結晶の格子定数の温度変化を図1に示す。各軸ともスムーズな熱膨張挙動を示し、今回の測定 温度範囲内では、脱水反応、あるいは脱水反応の前駆現象を示すような特異な変化は見られない。一方、軸 ごとの熱膨張率は、a軸方向が、b軸、c軸方向に比べて大きく、ダイアスポアの熱膨張が異方的であることを 示す。これは、Pawley et al. (1996)の粉末X線回折による結果と調和的である。

図2にいくつかの原子間の結合角の温度変化を示す。01-A1-01、 01-A1-02、02-A1-02で表されるのは、AIO<sub>6</sub>八面体内の結合角であ る(図3)。これらの結合角にあまり大きな温度変化がないことか ら、各AIO<sub>6</sub>八面体の形状は大きく変形していない。02-A1-02がわ ずかに小さくなる傾向にあるのは、共有稜02-02で向かい合った A1原子同士の反発遮蔽のためと考えられる。一方、01-01-02で表 される頂点共有したAIO<sub>6</sub>八面体のつながりを示す角度(図3)は、 特徴的に大きくなっていくことを示す。これは、熱膨張に伴って AIO<sub>6</sub>八面体が回転し、AIO<sub>6</sub>八面体のトンネル構造に面した01-01 稜が、a軸方向と平行になる向きに変化することに対応し、a軸方 向の膨張率が高い異方性を説明できることがわかった(図3)。



図 2 いくつかの原子間の結合角の温度変化



図 1 格子定数の膨張率の温度変化



図 3 ダイアスポアの熱膨張メカニズム の概念図

# 4. <u>まとめ</u>

ダイアスポアについて、高温単結晶X線回折実験によって、結晶構造の熱膨張挙動について調べた結果、 AIO<sub>6</sub> 八面体の回転に伴うトンネル構造の熱膨張挙動が、*a*軸方向への高い膨張率が高い異方性の原因である ことが示唆された。

# 謝辞

本研究で指導および装置の使用等でお世話になった東北大学金属材料研究所ランダム構造物質学研究部門に感謝します。

## 引用文献

- 1). Bernal J.D., Dasgupta D.R. and Mackay A.L. (1957) Nature, 180, 645-647
- 2). Loffler L. and Mader W. (2001) American Mineralogist, 86, 293-303
- 3). Pawley A.R., Redfern S.A.T., Holland T.J.B. (1996) American Mineralogist, 81, 335-340
- 4). Gleason A.E., Jeanloz R. and Kunz M. (2008) American Mineralogist, 93, 1882-1885
- 5). North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. (1968) Acta Crystallographica, A24, 351-359
- 6). Busing W.R. and Levy H.A. (1958) Acta Crystallographica, 11, 798-803
- 7). Sheldric G.M. (2008) Acta Crystallographica, A64, 112-122
- 8). Momma K, Izumi F (2006) IUCr Newsletter 7, 106-119

# 希土類置換ビスマスフェライトにおける局所構造とナノドメイン

研究代表者:九工大工 堀部 陽一 研究分担者:九工大工 渡邉 謙

Local structure and nano-domains in rare-earth doped BiFeO3 Yoichi Horibe, Ken Watanabe<sup>1</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Fukuoka 804-8550

<sup>1</sup>Graduate Student, Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Fukuoka

## 804-8550

Keywords: ferroelectric material, piezoelectric materials, transmission electron microscopy, electron diffraction

Quadruple superstructure in ceramic Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> has been investigated by transmission electron microscopy (TEM). The superlattice spots with a modulation wave vector  $\vec{q} = (1/4 \ 1/4 \ 0)$  can be observed clearly in the selected-area electron diffraction (SAED) patterns. The SAED patterns along the various zone axes nicely demonstrate that the quadruple superlattice spots on the 110\* axis are due to multiple scattering, indicating the presence of transverse ionic distortions perpendicular to the modulation vectors. Group-theoretic analyses reveal that these transverse distortions can be associated with the  $\Sigma_3$  normal vibration mode. The high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy image with the electron incidence parallel to the [001]\* direction does show obvious displacements of Bi or Nd ions perpendicular to the [110]\* directions, consistent with this scenario.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

現在実用的な圧電材料として、チタン酸鉛 PbTiO<sub>3</sub>の Ti サイトを一部 Zr で置換した、Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub>が利用 されている。しかしながら高い毒性や環境負荷のため、近年鉛の利用が制限される傾向にあり、非鉛系圧電 材料の研究開発が喫急の課題となっている。従来の研究から、非鉛系強誘電材料 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜において Bi サ イトを一部希土類元素で置換すると、置換量の増加に伴い強誘電菱面体相と常誘電相斜方相との相境界組成 近傍にモルフォトロピック相境界が出現するとともに、圧電特性が大幅に向上することが報告されている[1]。 一方、同程度の希土類置換を行ったセラミックス試料においては、モルフォトロピック相境界が出現せず、 四倍超格子反射の出現を伴う別の斜方相の存在が見出されている[2]。これらのことから、薄膜におけるモル フォトロピック相境界の存在と、セラミックス試料における四倍超構造の間の密接な相関が示唆されるもの の、その詳細についてはこれまで明らかとなっていない。そこで本研究ではこれらについて明らかにするた め、主に透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>セラミックス試料における四倍超構造の結晶学的特 徴について調べた。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

観察に用いた試料は、固相反応法を用いて作製した Bi<sub>0.85</sub>Nd<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub> セラミックス試料である。TEM 用試料の作製は、粉砕法およびアルゴンイオンミリング法を用いて行った。観察には、JEM-ARM200F(加速電圧: 200kV)を用いた。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

Bi<sub>0.85</sub>Nd<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub>セラミックス試料から得られた電子回折図形を、図1に示す。電子線の入射方向は[001]\* 方向にほぼ平行であり、また指数付けは立方晶ペロブスカイト型構造を基準に行っている。回折図形中には、 基本格子反射に加えて、矢印で示す1/41/40タイプ位置に超格子反射が観察される。同じ領域において撮影 された高分解能像の観察から、この1/41/40タイプ超格子反射は、[110]\*方向に沿った4倍周期の単変調ベク トルにより特徴づけられることが明らかとなった。また様々な方向から電子回折図形を撮影したところ、 [110]\*軸上に存在する超格子反射は多重回折によりものであることが見出された。これらの結果を基に作製し た三次元逆格子を、図2に示す。この結果から本系における逆格子は、[110]\*軸上で多重回折となる1/41/40 タイプ超格子反射の存在により特徴づけられることが明らかとなった。これらの結果は、超格子反射に関係 するイオン変位が、[110]\*方向に対する横波変位であることを示唆している。以上の結果を基に群論的な考察 を加えることにより、本系における四倍超構造出現に関係したイオン変位は、Σ<sub>3</sub>イオン基準振動モードの凍 結に関係することが明らかとなった。このイオン変位は PbZrO<sub>3</sub>などで観察される反強誘電的イオン変位と、 基本的に同一のものである。



図 1 Bi<sub>0.85</sub>Nd<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub>における [001]\*電子回折図形



した三次元逆格子

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> セラミックス試料における四倍超構造の結晶学的特徴について、主に透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いて調べた。様々な入射方向から撮影された電子回折図形から、[110]\*軸上の 1/4 1/4 0 タイプ超格 子反射は、多重回折によるものであることが見出された。この結果は、本系における四倍超構造出現に関係 したイオン変位が横波変位を有し、Σ<sub>3</sub>イオン基準振動モードの凍結に関係することを示している。

#### 謝辞(Acknowledgement)

本共同研究の実施にあたり、不定比化合物材料学研究部門・木口 賢紀 准教授に多岐にわたる多大な御 助力を賜りました。心より感謝致します。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- [1] S. Fujino et. al., Appl. Phys. Lett. 92, 202904 (2008).
- [2] I. Levin et. al., Chem. Mater. 23, 2166 (2011).

# 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:KEK 物構研 池田一貴

研究分担者:KEK 物構研 大友季哉、大下英敏、本田孝志、総研大高エネ研 藤崎布美佳 東北大金研 佐藤豊人、松尾元彰、折茂慎一

> Structure Analysis of Sodium-Aluminum System Complex Hydrides by High-Intensity Neutron Total Scattering

Kazutaka Ikeda<sup>1</sup>, Toshiya Otomo<sup>1, 2</sup>, Takashi Honda<sup>1</sup>, Fumika Fujisaki<sup>2</sup>, Toyoto Sato<sup>3</sup>, Motoaki Matsuo<sup>3</sup>, Shin-ichi Orimo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba 305-0801

<sup>2</sup>Department Materials Structure Science, SOKENDAI, Hayama 240-0193

<sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: neutron scattering, complex hydride

Structure changes before hydrogen desorption and after hydrogen re-absorption of  $NaAlH(D)_4$ -0.02TiCl<sub>3</sub> were investigated by quantum multi-probe measurements, such as neutron and x-ray diffraction, x-ray absorption fine structure and anomalous x-ray scattering methods. Ti is substituted at Al-site in NaAlH(D)<sub>4</sub> before 1st desorption. Nano-sized Al-Ti alloy is irreversibly formed after 1st desorption and accelerate the following reversible hydrogen absorption and desorption reaction. We revealed the important steps related to the disproportionation process of NaAlH<sub>4</sub> with TiCl<sub>3</sub>.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

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、アルミニウム水素化物(AlD<sub>3</sub>)粒子表面に存在する数 mol%の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を検出することや、わずか 60 mg のリチウムアルミニウムアミド(LiAl(ND<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)のアンモニア放出過程における非晶質化過程を明らかにすることなどによりその性能を実証してきた[1-4]。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。

NaAlH4は Na+陽イオンと[AlH4] 陰イオンがイオン結合した錯体水素化物の一種であり、数 mol%の触媒を添加することで式(1)の分解再結合を伴う水素放出再吸蔵反応の速度が 1,000 倍程度促進されるため水素貯蔵材料として期待されている[5、6]。

$$NaAlH_4 \neq 1/3Na_3AlH_6 + 2/3Al + H_2 \neq NaH + Al + 3/2H_2$$
 (1)

NaAlH4 の水素放出再吸蔵反応に有効な触媒は TiCl<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ti(OBu)4 などの Ti 系化合物である [7]。それらを添加した NaAlH4の1回目の水素放出量は4wt%以上であり、2回目以降は4wt%以下に 減少するが、その後 25回を超えても一定である[7、8]。一方、10mol%の TiCl<sub>3</sub>を添加した NaAlH4の 水素放出吸蔵過程を複数回繰り返した後では fcc 構造を有する Al-Ti 合金の生成が報告されているが [9、 10]、TiAl<sub>3</sub>や Ti<sub>3</sub>Al などの添加は有効ではないためこれらの触媒機能は否定されている[11]。触媒を添 加した場合の式(1)は可逆的な固相不均化反応であり、原子拡散を必要とするため空孔の関与が指摘され ているが[12、13]、反応促進に関与する Ti の位置や化学状態を含めてその機構は未解明である。

本研究では、TiCl<sub>3</sub>を添加した NaAlD<sub>4</sub>および NaAlH<sub>4</sub>の中性子・X 線回折測定に加えて、元素選択 的な手法として TiK 吸収端エネルギーの X 線吸収微細構造測定や X 線異常散乱測定を相補的に利用す ることにより、水素吸蔵放出反応における構造変化を調べた。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

LiAlD<sub>4</sub>とAlCl<sub>3</sub>を用いた液相反応によりAlD<sub>3</sub>を合成し、NaDと混合して重水素雰囲気でミリング 処理(0.3 MPa D<sub>2</sub>, 5h)することによりNaAlD<sub>4</sub>を得た[14]。合成したNaAlD<sub>4</sub>または試薬のNaAlH<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich、純度93%)に2mol%のTiCl<sub>3</sub>を添加してミリング処理(0.1 MPa He, 3h)を施 した。熱処理(403 K、9.5 MPa D(H)<sub>2</sub>、10 h)および水素放出(403 K、真空)後に再吸蔵(403 K、 9.5 MPa D(H)<sub>2</sub>)させた試料の中性子回折測定(J-PARC MLF BL21 (NOVA))、X線回折測定(SPring-8 BL22XU)、Ti K 吸収端エネルギー(4.9 keV)近傍のX線吸収微細構造(XAFS)測定(KEK PF BL9A)、X線異常散乱(AXS)測定(KEK PF BL7C)を実施した[15]。

#### <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

図に NaAlD(H)<sub>4</sub>-0.02TiCl<sub>3</sub>の水素放出前および再吸蔵後試料に対する中性子・X 線回折曲線および Rietveld 解析結果を示す[15]。水素放出前は Ti が NaAlD(H)<sub>4</sub>の Al サイトを部分置換している結果が 得られた。これは、Ti K 吸収端エネルギー近傍の AXS から得られた約 2%の置換量と整合した。一方、 水素放出再吸蔵後の中性子・X 線回折曲線・Rietveld 解析では Ti の部分置換が確認されず、X 線回折ピ ークでは 20 nm 以下に微細化した fcc 構造の Al-Ti 合金が検出された。この水素放出前から再吸蔵後に 至る反応過程は EXAFS の結果と一致した。すなわち、水素放出前の EXAFS スペクトルから得られた 動径分布関数は Ti 置換相 (Na(Alo.944Tio.056)H4) と少量の Al-Ti 合金相 (Alo.981Tio.019) との混合相とし て再現でき、水素放出後および再吸蔵後は Al-Ti 合金単相として説明される。また、EXAFS の動径分 布関数においては第 2 近接よりも長距離では相関がとても小さく、微細な Al-Ti 合金の生成と一致する。

以上をまとめると、TiCl<sub>3</sub>を添加した NaAlH<sub>4</sub>の水素放出再吸蔵反応は以下の段階を経ることがわ かった。①水素放出前に Ti 置換相 Na(Al, Ti)H<sub>4</sub>が生成、②不均化反応による水素放出後に微細な Al-Ti 合金が不可逆生成、③Al-Ti 合金が NaAlH<sub>4</sub>の分解再結合反応を促進。したがって、触媒として機能す る分散性の高い微細な Al-Ti 合金の生成には Ti 置換相の生成がとても重要である。



図 NaAlD(H)<sub>4</sub>-0.02TiCl<sub>3</sub>の水素放出前および再吸蔵後試料に対する中性子・X 線回折曲線および Rietveld 解析結果。中性子回折のピーク位置は上から NaAlD<sub>4</sub>、NaCl、Al、X 線回折のピーク位置は 上から NaAlD<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>AlD<sub>6</sub>、NaCl、Al を示す。

表	NaAlD(H)4-0.02TiCl3の水素放出前および再吸蔵後試料に対する中性子・	・X線回折曲線の
	Rietveld 解析結果。	

Condition	Method	Occupancy		Phase ratio				Reliability
Condition		Al	Ti at Al	$NaAlD_4$	Na <sub>3</sub> AlD <sub>6</sub>	NaCl	Al	$R_{\rm wp}(\%)$
Before	ND	0.9786(5)	0.0213(5)	0.902(12)	_	0.0664(18)	0.031(12)	4.24
1 <sup>st</sup> des.	XRD	0.97(2)	0.02(2)	0.862(4)	_	0.061(16)	0.075(2)	1.98
After	ND	0.9945(5)	0.0054(5)	0.864(10)	0.0449(19)	0.0725(19)	0.0184(9)	5.64
1 <sup>st</sup> re-abs.	XRD	0.99(25)	0.00(2)	0.778(6)	0.0016(18)	0.058(14)	0.161(4)	2.34

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

TiCl<sub>3</sub>添加した NaAlH(D)<sub>4</sub>の中性子回折測定、X 線回折測定、X 線吸収微細構造測定、X 線異常散 乱測定を行うことにより、Al サイトに Ti が部分置換してその後微細な Al-Ti 合金が不可逆生成する構 造変化を確認できた。今後は本実験のその場実験環境の整備を進めることにより、同様の触媒が関与す る系における構造変化や不均化反応の機構解明を進める。

#### <u>謝辞</u>

本研究の一部は、KEK 中性子共同利用実験 S 型課題(2014S06)、KEK 放射光共同利用 T 型実験 課題(2014T003)、科研費基盤研究A(24241034)、若手研究A(23686101)、挑戦的萌芽研究(15K13810) の助成のもとに進められた。X 線回折測定は産業技術総合研究所 Kim Hyunjeong 博士、榊浩司博士、 日本原子力研究開発機構(現量子科学技術研究開発機構)町田晃彦博士に、X 線吸収微細構造測定は KEK PF 阿部仁准教授に、X 線異常散乱測定は東北大学金属材料研究所杉山和正教授、有馬寛助教、川又透 博士にご協力いただいた。

#### <u>引用文献(References)</u>

- 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: Materials Transactions, 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] K. Ikeda, T. Otomo, H. Ohshita, N. Kaneko, M. Tsubota, K. Suzuya, F. Fujisaki, T. Ono, T. Yamanaka, K. Shimoda, T. Ichikawa, Y. Kojima: Materials Transactions, 55 (2014) 1129.
- [4] 池田一貴, 大友季哉, 大下英敏, 鈴谷賢太郎: 波紋, 25 (2015) 161.
- [5] B. Bogdanovic, M. Schwickardi: Journal of Alloys and Compounds, 253 (1997) 1.
- [6] G. Sandrock, K. Gross, G. Thomas: Journal of Alloys and Compounds, 339 (2002) 299.
- [7] P. Rangsunvigit, Y. Suttisawat, B. Kitiyanan, S. Kulprathipanja: International Journal of Energy Research, 37 (2013) 713.
- [8] B. Bogdanovic, R.A. Brand, A. Marjanovic, M. Schwickardi, J. Tolle: Journal of Alloys and Compounds, 302 (2000) 36.
- H.W. Brinks, B.C. Hauback, S.S. Srinivasan, C.M. Jensen: Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 15780.
- [10] P.E. Vullum, M.P. Pitt, J.C. Walmsley, B.C. Hauback, R. Holmestad: Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 281.
- [11] M. Resan, M.D. Hampton, J.K. Lomness, D.K. Slattery: International Journal of Hydrogen Energy, 30 (2005) 1417.
- [12] S. Isobe, H. Yao, Y. Wang, H. Kawasaki, N. Hashimoto, S. Ohnuki: International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 7563.
- [13] T.J. Frankcombe: Chemical Reviews, 112 (2012) 2164.
- [14] T. Sato, K. Ikeda, H.-W. Li, S. Orimo: Materials Transactions, 50 (2009) 182.
- [15] 藤崎布美佳:博士論文(総合研究大学院大学、2016).

# 紫外・真空紫外域酸化物ガラス材料の高品位化

研究代表者:阪大レーザー研 清水 俊彦 研究分担者:阪大レーザー研 猿倉 信彦 ムイ ヴィエト ロン 山ノ井 航平 有田 廉 福田 一仁

Improvement of transparent glass in UV and VUV region Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Mui Viet Luong, Kohei Yamanoi, Ren Arita, Kazuhito Fukuda Institute of Laser Engineering, Osaka University Yamadaoka 2 - 6, Suita, Osaka 565-0871 Keyword: grass scintillator, ultraviolet, XAFS, band calculation, fluoride

Aiding laser fusion plasma diagnostics, neutron detection is necessary for the evaluation of the areal fuel density. For this purpose, Praesodynium (Pr)-doped 20Al (PO3)3–80LiF (APLF) glass is investigated for the detection of scattered neutrons and Pr-doped APLF pose a potential as an outstanding neutron scintillator. Studying the APLF glass structure leads to the understanding of the APLF glass scintillation mechanism and the material design of developed neutron scintillator. In this regard, we report the X-ray diffraction (XRD) spectroscopy and X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis of Pr-doped APLFs.

We presented the XRD and XAFS measurements of Pr-doped APLF glasses. With the investigations of other atoms, such as Li and F, a complete analysis of APLF glass structure is anticipated in the future. The structural analysis of Pr-doped APLF glasses leads not only to a better understanding of the glass scintillation mechanism but also to the development of neutron scintillators.

## <u>1. はじめに</u>

本研究の目的は 以前よりフッ化物材料で実績のある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、シンチレーターとして開発 されているAPLF (20Al(PO3)3-80LiF) ガラスの構造の違いに伴う特性評価とそれに対応するバンド計算を実施 することである。

APLF ガラスは中性子シンチレーターや紫外・真空紫外域の発光材料として期待されている。ガ ラスであることは、従来の結晶材料と比べ、大型化・低コスト 化が可能であるという利点があ る。一方で、実用目的にためには品質の良い材料作成が必要であるが、まだその作成条件に当た って未知の部分が多い。ガラス作 成の段階において、その組成や形状によって、ガラス化しな い場合や、部分的に結晶化する等の現象が起こる場合がある(添付図)。それらの不完全な生成物 を 含め、構造解析とそれぞれの部分の特性評価を両面で行うことが、作成条件の解明に必要で ある。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。

本課題に関連して、2014 年 12 月にあいち SR センターにおいて、APLF ガラスの XRD およ び XAFS 計測を実施した。ここで、ガラスと生成時に生じてしまった部分結晶化部分に関して、 想定を超えるような非常に興味深い結果を得ることができた。これを受け、材料科学の面でも迅 速に多方面より調査されるべき対象であると推測されるため、緊急的に申請させていただきた い。次の構造計測に先立って計算の可能性を追求しなければならず、シンクロトンによるガラス 解析も近年次々に実施されるようになっており、本テーマも早急に研究を深化させることが求 められる。

#### 2. 実験手法

昨年に引き続きガラス材料 APLF:Pr の放射光(あいち SR)を使用しに XAFS 計測及び XRD 計測を行った。今年度は特に比較のため、Pr-APLF ガラスに加え、原料となる Al(PO3)3と育 成条件の影響により部分的に結晶化した Pr-APLF ガラスを使用した。構造解析の一例として図 1に Al に着目した XAFS の結果を示す。Pr ドープなしの APLF ガラスと比較しても大きな違 いがないことから、Pr ドープは Al の位置に大きな影響を与えないことが分かった。また、原料 の Al(PO3)3とは異なる構造であることからガラス化にあたり Al の位置の変化が見られること が分かった。



図 1 : XAFS データ, E= 1540~1630 eV (near Al K absorption edge)

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。今年度は LiCAF と LiSAF の 2 種類のフ ッ化物結晶のバンド計算手法を構築し、こちらでも特徴的なバンド比較に成功した。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。

## <u>4. まとめ</u>

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。構造解析は今回 示したもの以外の原子の位置も解析を進めている。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。

#### 謝辞

本研究にあたり東北大学金属材料研究所杉山先生他皆様方にご意見いただきました。ここに御礼を申し上げます。

# フッ化物結晶の構造改質による光学特性への影響の探査

研究代表者:阪大レーザー研猿倉 信彦 研究分担者:阪大レーザー研 清水 俊彦 山ノ井 航平南 佑輝 森 一公 ムイ ヴィエト ロン メルヴィン ジョン エンピゾ

Optical study of Fluorides with structural modification Nobuhiko Sarukura, Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi, Yuki Minami, Kazuyuki Mori, John F. Empizo, Mui Viet Luong Institute of Laser Engineering, Osaka University Yamadaoka 2 <sup>-</sup> 6, Suita, Osaka 565-0871

Keyword: ultraviolet, band calculation, fluoride crystal, shock compression

Fluoride is one of fluorides and applied for scintillators, lens or host materials of laser medium in short wavelength region because of its wide-bandgap. In particular, Ce-doped fluoride has been actively researched for the most expected ultraviolet laser medium over the past 20 years. By noticing these accumulated studies and possibilities of fluoride in shortwavelength region, we tried to make a new optical device using band-modified fluoride crystals by compression. In this study, as the first step to the goal, we made the experimental comparison of the amount of compression for fluoride crystals between along C-axis and along A-axis. Compression experiments for fluoride have already achieved for observation of phase transition, however they were about powder samples. For the development of optical device, solid state materials are required rather than formless materials. In addition, for bandgap engineering of optical materials, optical axis dependence of optical properties is important for biaxial crystals such as fluoride.

### <u>1. はじめに</u>

真空紫外光は短波長・高光子エネルギーといった性質から、リソグラフィ技術や殺菌、表面改 質、材料科学等多岐に渡って応用されている。しかし現在利用されている光源は放電管、ガスレ ーザー、放射光、高次高調波であり、コンパクトかつ高効率・高出力な固体媒質光源が常に求め られている。固体材料においてはその吸収波長がバンド間のエネルギーにより決まるため、短波 長材料としては広いバンドギャップを持つものが求められる。従来、バンドギャップを制御する (バンドギャップエンジニアリング)手法としては物質の組成比をコントロールすることで格 子間隔を歪ませてバンドギャップを変化させている。一方で、材料を高圧で圧縮することでも格 子構造を変化させることができる。この場合の利点は組成を変化させることなく、バンドギャッ プエンジニアリングが可能になるという点にある。さらに、光学材料に用いられる複雑な組成を 持つ材料は圧力によって多彩な結晶相を持つこともあり、種々の用途に適した材料探索のため には、これらの相のトランジェントなダイナミクスを調査することが必要となる。本申請課題は、 マイクロPD法によりこれらのフッ化物結晶を製作し、レーザー衝撃圧力印加による物質の格 子構造変化及びバンド構造の変化を追跡する事で、真空紫外光のバンドギャップを持つ可能性 のある材料探索を行う。そして、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。

# <u>2. 実験手法</u>

マイクロPD法により製作された様々な種類のフッ化物結晶をT i Sレーザー、YAGレー ザーの高調波を励起光源とし、その発光波長と発光寿命の計測を行った。また、放射光利用によ る結晶の構造解析を行う。特に、高エネ研における圧縮とそれにともなう構造のトランジェント 計測に成功した。また計算により求められたバンド構造も実施し、圧力状況では直接遷移にバン ド間発光を変化させられる可能性があることを見出した。



図1: 圧縮の光軸による違い軸によって圧縮度合いが異なる

#### <u>3. まとめ</u>

今回の計測により、フッ化物結晶の圧縮に軸依存性があることが確かめられた。今後、圧縮状態の光学材料開発において、この情報は考慮に入れた上で設計を行う必要があると考えられる。 圧縮による新しい材料開発・評価手法が確立すれば将来的には次世代のシンチレーターやレー ザー材料として科学・産業界に有用である。今後は、引き続き圧縮実験と光学計測を行い、それ ぞれの結果を関連付けて考察できるようにする予定である。

#### 謝辞

本研究にあたり特に材料面で東北大学金属材料研究所吉川先生に協力いただきました。ここに御礼を申し上げます。

# 乱れた構造を有する天然鉱物結晶の精密構造解析

研究代表者:東北大院理 栗林 貴弘 研究分担者:東北大院理 青木 聡志 東北大博物館 長瀬 敏郎 東北大金研 杉山 和正

Crystal structure refinements for natural minerals with disordered structure Takahiro Kurubayashi<sup>1</sup>, Satoshi Aoki<sup>2</sup>, Toshiro Nagase<sup>3</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>4</sup> <sup>1</sup> Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 <sup>2</sup> Graduate Student, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 <sup>3</sup> The Tohoku University Museum, Tohoku University, Sendai 980-8578 <sup>4</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Modulate structure, High-Temperature, Single Crystal X-ray diffraction, Sodalite group minerals

In-situ High-temperature single-crystal X-ray diffraction experiments on hauyne,  $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_2$ , were conducted to investigate structural evolutions of its modulate structure. Up to 600 °C, the unit cell volume of hauyne was increased monotonically, but, between 600 °C and 700 °C, its thermal expansion coefficient was changed to be small, and the peaks derived from its structural modulation disappeared at the same temperature region. These findings indicate the structural transition of hauyne showing modulate structure.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

天然鉱物における化学組成変化に対する応答として固溶体の形成が挙げられる. その際, 鉱物種によっては不混和領域の存在や,構造中の特定サイトにおける秩序・無秩序配列等による構造変化が生じる. 後者の例として,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,対称性の低下が引き起こされ,物理的性質が変化することが知られている. こうした組成変化等によ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うことで評価が可能な場合がある. 天然鉱物では,その乱れがいつ生じたかという問題は大きな意味を持っており,変調構造の精査により,乱れの原因を特定することができれば,鉱物の成長・形成過程の解明に役立つことが期待される. 本報告では,変調構造をもつアウインに対して,常温並びに高温下での単結晶 X 線回折実験を行った結果について報告する. なお,他の低対称を示す鉱物結晶に関しては,著者らの研究グループの博士課程大学院生(中村)により,ガーネットの分域構造が精力的に解析されている[4-5].

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

アウインは、ソーダライトグループ鉱物の一つであり、化学組成式 Na<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>で表される.アウインの変調構造 に関しては、産地の違いにより異なる周期をとることがHassanの研究グループにより報告されている[*e.g.* 6]ことから、入手でき る範囲で各産地の試料の化学組成や常温における結晶構造の再評価を行って成因と変調構造の関連性について再検討し た.特に、特徴的な 2 つの産地の試料に対して、高温その場単結晶X線回折実験を行って高温下での振る舞いを精査した.

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

ドイツ産アウインでは8倍周期をもつ試料が確認され、イタリア産試料では、変調構造を示すものは確認されなかった.このことから成長環境の違いが変調構造の生成に関与することが推察される.変調構造を示すドイツ産試料に対して、高温その場X線回折実験を行ったところ、これまでの報告とは異なり 600℃と700℃の間で変調構造由来のピークが消滅することが明らかとなった.一方、格子定数の変化は、従来の報告通り600℃と700℃の間に熱膨張率の大きな変化が観察されており、今回新に示された変調構造由来のピークの消滅と関連することが明確となった.変調構造を示さない2つの試料(ドイツ産試料700℃とイタリア産試料常温)の結晶構造の解析から比較検討を進めている.

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

ドイツ産試料では8倍周期の変調構造を示す試料を確認した. 700℃になる直前で変調構造由来のピークが消滅する ことが分かり、従来報告されていた温度(400℃付近)よりもかなり高温で生じる現象であることが新たに明らかとなった.

# 引用文献(Reference)

- 1) Akizuki, M. Hamper, MS. and Zussman, J. (1979) Mineral. Mag., 43, 237-241.
- 2) Akizuki, M., Kuribayashi, T., Nagase, T. and Kitakaze, A. (2001) Amer. Mineral., 86, 364-369.
- 3) Akizuki, M. Kudoh, Y. and Kuribayashi, T. (1996) Amer. Mineral., 81, 1501-1506.
- 4) 中村 友梨江 栗林 貴弘, 長瀬 敏郎 (2012) 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) 日本鉱物科学会 2014 年会.

6) Hassan and Grundy (1989) Acta Crystallogra., B40, 6-13.

7)青木 聡志, 栗林 貴弘, 長瀬 敏郎 (2015) 2015 年度地球惑星科学関連連合大会.



Fig.1 ドイツ産アウインの散乱パターン. (left) 室温のデータ, (right)700℃のデータ. 高温において長周期反射が消滅することがわかる.
研究代表者:東京大学·大学院工学系研究科·获野拓研究分担者:東京大学·大学院工学系研究科·南方仁孝

Development and investigation of luminescence properties of new layered mixed anion compounds Hiraku Ogino, Yoshitaka Minakata<sup>1</sup>

Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo, 113-8656

Graduate Student, Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo, 113-8656

Keywords: luminescent material, layered compound, mixed anion compound, complex structure

In this study, we have developed layered mixed anion compounds  $Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$  (RE = Y, Lu) by solid state reaction. The crystal structures of the compounds are composed by semiconducting  $Ag_2Se_2$  and perovskite-like  $Ba_3RE_2O_5$  layers, which can be regarded as natural superlattice. Owing to the layered structures, the electronic structures of these compounds are similar to those of  $Sr_3Sc_2Cu_2S_2O_5$ , which shows excitonic luminescence at room temperature except for the band gap difference. Direct band gaps of ~2.6 eV at room temperature were estimated by the diffuse reflectance measurements of the powdered samples. Exciton absorption peaks near the band gap were observed, and the splitting of the peaks was probably due to spin-orbit interactions. The luminescence properties of  $Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$  (RE = Y, Lu) were investigated, and sharp absorption and emission peaks at the band edge were observed from the sintered bulk samples, even at room temperature. It was found that excitonic luminescence can be observed in several layered compounds having semiconducting and insulating layers.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

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を初めとする様々な化合 物を合成してきた(1。一方有機絶縁体-無機半導体層が積層した化合物では、 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お り2、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、半導体ー絶縁体層が積層した構造を有する新規化合物 Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・Sr<sub>2</sub>ScCuSO<sub>3</sub>を発見し、この化合物が室温で励起子発光を示す化 合物であること、結晶構造により特性を制御できることを明らかにした[3]。そ



図1. Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の 結晶構造

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、その光学特性を明らかにすることを目的とした。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のように  $Ag_2Se_2$ 層と  $Ba_3RE_2O_5$ 層が積層した構造を有し、 $Sr_3Sc_2Cu_2S_2O_5$ 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。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。 $Ba_3RE_2$   $Ag_2Se_2O_5$  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。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

Ag, Se, Ba, BaO<sub>2</sub>, *RE*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(*RE* = Sc, Y, Sm ~ Lu)等の原料を化学量論比となるよう秤量し、固相反応法にて900~1100℃で24時間焼成することで多結晶試料を合成した。合成した試料は積分球付き分光光度計による拡散反射率測定、室温から4Kまでの温度で発光スペクトル測定及び蛍光寿命測定を行った。

#### <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

合成した Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の拡散反射率測定を行っ たところ、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( $hv\alpha$ )<sup>n</sup>=A( $hv-E_{o}$ )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<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のAg<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>層は二元化合物Ag<sub>2</sub>Seと同じ 部分構造を有しているが、Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のバンドギ ャップは Ag<sub>2</sub>Se のバンドギャップとして報告されてい る値 ( $E_{e} = 0.15 \text{ eV}[3]$ ) よりもかなり大きいことになる。 これは Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 層が Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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[5]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<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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 2 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<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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 3 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。今後希土類 の種類や構造を制御することで更なる特性の向上が見 込める、

### 4. まとめ (Conclusion)

半導体層と絶縁体層が積層した新規化合物 Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (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<sub>3</sub>RE<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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。

## <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

研究に当たり、東北大学金属材料研究所吉川グルー プにご協力いただきましたので感謝いたします。

## <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) H. Ogino et al., Supercond. Sci. Technol. 22 (2009) 075008.
- 2) H. Ogino et al., Supercond. Sci. Technol. 24 (2011) 085020.
- 3) H. Ogino et al., Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 191901.
- 4) P. Junod et al., J.: Philos. Mag. 36 (1977) 941.
- 5) K. Ueda et al., Phys. Rev. B 69 (2004) 155305.



(b) 蛍光寿命の温度依存性

## 酸化還元活性な配位高分子のゲスト応答性

研究代表者:九大院理 大場 正昭 研究分担者:九大院理 三島 章雄、下田 さゆり 東北大金研 宮坂 等、高坂 亘

Guest-responsivity of redox active coordination polymers Masaaki Ohba, Akio Mishima<sup>1</sup>, Sayuri Shimoda<sup>1</sup>, Wataru Kosaka<sup>2</sup>, Hitoshi Miyasaka<sup>2</sup> Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

<sup>1</sup>Graduate Student, Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: coordination polymer, electric conductivity, guest responsivity

**Abstract:** A novel conductive coordination polymers { $M^{II}(H_2O)_2[Pt^{II/IV}(CN)_4I] \cdot H_2O$ } (**MPtI-H\_2O**: M = Mn, Ni) were prepared by oxidative addition of I<sub>2</sub> on [Pt(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. These compounds had a 3-D porous structure extended by Pt-CN-M linkages with a regular alternate arrangement of Pt<sup>II</sup> and Pt<sup>IV</sup> ions, in which and  $\Gamma$  ions formed Pt-I chain with bridging Pt<sup>II</sup> and Pt<sup>IV</sup> ions in the frameworks. Guest-free **MPtI** adsorbed water and recovered the initial structure of **MPtI-H<sub>2</sub>O** reversibly. Electrical conductivity and estimated activation energy were 2.39 ×10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup> and 0.511 eV for **MnPtI-H<sub>2</sub>O** and 6.19 ×10<sup>-8</sup> S cm<sup>-1</sup> and 0.559 eV for **NiPtI-H<sub>2</sub>O** at 300 K, respectively. These compounds showed different semiconductive properties, which was discussed with the structural differences. By the introduction of Pt-I chain to the 2-D layers of **MPt**, the electrical conductivity of was notably enhanced.

### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

規則的かつ柔軟な構造を有する多孔性配位高分子は、目的に応じてその構造や機能を合理的に設計することが可能である<sup>1)</sup>。我々は、多孔性配位高分子の細孔機能と骨格構造の物性の連動による特異なゲスト応答性の発現を目指した研究を展開しており、これまでに室温域でスピン転移を示す磁気双安定な多孔性配位高分子 {Fe(pz)[Pt(CN)<sub>4</sub>]} (1: pz = pyrazine; Fig. 1) が、ゲスト吸着により骨格のスピン状態を可逆的に変換可能であることを明らかにした<sup>2-6)</sup>。この化合物は、Pt-CN-Fe 結合で展開された二次元シート構造を Fe-pz-Fe 結

合で連結した三次元ピラードレイヤー型構造を有しており、ゲスト分子 の大きさや形状が Fe-pz 結合に影響することで、Fe 周りの配位子場の 変化を通して Fe のスピン状態が変化する。化合物 1 のゲストを取り込 む層間構造に着目して、Fe-pz-Fe 結合を Pt-I-Pt 結合に変えて三次元多 孔性骨格内に Pt-I 鎖を組み込むことで、電導性の多孔性骨格の構築を発 案した。この場合は化合物 1 よりも層間が狭くなるため、より選択的な ゲスト吸着が期待される。また、金属イオン間がハロゲンイオンにより 架橋された一次元鎖 (MX 鎖) では、M-X 結合距離に応じた dz<sup>2</sup> 軌道と pz 軌道の重なりの変化により電導性が変化するため、ゲスト吸脱着によ る電導性の制御、および電導性の変化を介したゲスト分子のセンシング が期待される。



Fig. 1{Fe(pz)[Pt(CN)<sub>4</sub>]} (1) ピラー ドレイヤー型多孔性構造

### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

合成: K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O と I<sub>2</sub>の MeOH 溶液と Mn<sup>II</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O の水溶液を直管中に積層させて静置するこ とで、{Mn<sup>II</sup>(MeOH)<sub>2</sub>[Pt<sup>II/IV</sup>(CN)<sub>4</sub>I]·H<sub>2</sub>O} (**MnPtI-MeOH**)の結晶を得た。**MnPtI-MeOH** を空気中で乾燥させる と、Mn<sup>II</sup> に結合した MeOH が H<sub>2</sub>O と交換して {Mn<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[Pt<sup>II/IV</sup>(CN)<sub>4</sub>I]·H<sub>2</sub>O} (**MnPtI-H<sub>2</sub>O**)の単結晶が得 られた。**MPtI-H<sub>2</sub>O** (M = Mn, Ni)の粉末サンプルは、K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O と小過剰の I<sub>2</sub>の 水溶液と M<sup>II</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ·6H<sub>2</sub>O の水溶液を混合して攪拌することで、黒褐色沈殿として得られた。

#### 3. 結果および考察(Results and discussion)

構造:単結晶 X 線構造解析より、MnPtI-MeOH および MnPtI-H<sub>2</sub>O の構造を決定した。それぞれの構造を Fig. 2 に示す。いずれも、Pt-CN-Mn 結合で展開された二次元シート構造を形成しており、Mn<sup>II</sup> の面内には 4つのシアノ窒素が、軸位には溶媒分子が結合していた。構造内の半分の Pt の軸位にはヨウ素が結合して いた。これは、これまでの研究<sup>2,5)</sup> とラマンスペクトルにおける 120 cm<sup>-1</sup> 付近の Pt<sup>IV</sup>-I 伸縮モードから、F が Pt 結合して Pt<sup>II</sup> は Pt<sup>IV</sup> に酸化されていることを確認した。残り半分の Pt は Pt<sup>II</sup> のままで、シート間 では I-Pt<sup>IV</sup>-I と Pt<sup>II</sup> が交互に並んでおり、Pt<sup>IV</sup>-I と Pt<sup>II</sup>…I の距離は MnPtI-MeOH では 2.705 Å と 3.527 Å、 MnPtI-H<sub>2</sub>O では 2.709 Å と 3.233 Å であった。NiPtI-H<sub>2</sub>O の単結晶は得られなかったが、粉末 X 線回折パ ターン (Fig. 3) とIR およびラマンスペクトルの結果から、MnPtI-H<sub>2</sub>O と同様の構造であることを確認した。



Fig. 2 MnPtI-MeOH (左) と MnPtI-H<sub>2</sub>O (右) の構造



Fig. 3 MnPtI-H<sub>2</sub>O(上)と NiPtI-H<sub>2</sub>O(下)の粉末 X 線回折パターン

電気伝導度: Fig. 4 に MnPtI-H<sub>2</sub>O および NiPtI-H<sub>2</sub>O の電気伝導度の Arrhenius plot を示す。電気伝導度と 活性化エネルギー (300 K) は、それぞれの 2.39 ×10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup> と 0.511 eV (MnPtI-H<sub>2</sub>O) および 6.19 ×10<sup>-8</sup> S cm<sup>-1</sup> と 0.559 eV (NiPtI-H<sub>2</sub>O) と見積もられた。ヨウ素導入前の二次元層状構造の化合物は絶縁体 ((> 1.0 ×10<sup>-14</sup> S cm<sup>-1</sup>) であるため、Pt-I 鎖の導入により電導度が大きく向上したと言える。ペレットによる測定のため、MnPtI-H<sub>2</sub>O と NiPtI-H<sub>2</sub>O の電気伝導度と活性化エネルギーの違いの詳細な議論は困難であるが、粉末 X 線回折パターンから示唆される NiPtI-H<sub>2</sub>O の低い結晶性が一因であると考えられる。今後条件を改良して単結晶による測定を行うことで、より詳細に検討する。



Fig. 4 MnPtI-H<sub>2</sub>O(上)と NiPtI-H<sub>2</sub>O(下)の粉末 X線回折パターン

ゲスト吸着:加熱脱水サンプル { $M^{II}$ [Pt<sup>II/IV</sup>(CN)<sub>4</sub>I]} (**MPtI**: M = Mn, Ni) の 298 K における水の吸脱着等温線を Fig. 5 に示す。両サンプル共に、 $M^{II}$  に結合する化学吸着過程と層間に吸着する過程に帰属される段階的な水 の吸着を示した。これらのサンプルは加熱脱水により  $M^{II}$  の軸配位子が無くなりアモルファス化したが、水 の再吸着により結晶性を回復し元の構造に戻ることを、粉末 X 線回折パターンより確認した。



Fig. 5 MnPtI-H<sub>2</sub>O(上)と NiPtI-H<sub>2</sub>O(下)の粉末 X 線回折パターン

## 4. まとめ (Conclusion)

Pt-CN-M 結合で展開された二次元シート構造へのヨウ素の導入により、新規電導性多孔性配位高分子 {M<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[Pt<sup>II/IV</sup>(CN)<sub>4</sub>I]·H<sub>2</sub>O} (**MPtI-H<sub>2</sub>O**: M = Mn, Ni) の合成に成功した。これらのサンプルは、骨格構造内 に Pt-I 鎖を有する多孔性構造を構築しており、300 K で半導体であった。ヨウ素導入前の状態は絶縁体であ るため、Pt-I 鎖の導入により電導度が大きく向上した。脱水サンプルはアモルファスだが、水の再吸着によ り可逆的に構造を復元した。今後は、アモルファス状態における Pt 周りの平均構造およびゲスト吸脱着に 応じた構造と電導性の評価を進める。

## <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Nat. Chem., 2009, 1, 695.
- M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 4767.
- G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 8944.
- 4) M. Ohba, K. Yoneda, S. Kitagawa, *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, *2*, 159.
- R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 8600.
- 6) M. Deshmukh, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Sakaki, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 4840.

## 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:弘前大院理工 岡本 浩 研究分担者: 京都工繊大院工芸 播磨 弘 蓮池 紀幸 山村 和也 千葉大院工 石谷 善博 馬 蓓

Optical and electrical characterizations of nitride semiconductors Hiroshi Okamoto, Hiroshi Harima<sup>1</sup>, Noriyuki Hasuike<sup>1</sup>, Kazuya Yamamura<sup>1</sup>, Yoshihiro Ishitani<sup>2</sup>, Bei Ma<sup>2</sup> Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561 <sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, 606-8585 <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Chiba University, Chiba 263-8522

Keywords: nitride semiconductors, deep level transient spectroscopy, Raman scattering, photoluminescence, infrared spectrum analysis

Nitride semiconductors and a new substrate material for them were characterized by deep level transient spectroscopy (DLTS), minority carrier transient spectroscopy (MCTS), photoluminescence, infrared spectrum analysis, and Raman scattering. It was suggested that the self-compensation effect of Mg doping in p type GaN could be examined by using current DLTS and MCTS. For IR analysis technique, it was found that the reflectance measurement in the photon energy region lower than 400 cm<sup>-1</sup> is important for the analysis of depth profile of electron density and mobility. On exciton dynamics, the analysis for the phonon replicas of the second level of the principal quantum number was found to reveal the exciton dissociation processes. Regarding the substrate material, ScAlMgO<sub>4</sub> (SCAM) single-crystal has been gathered much attention as a lattice-matched substrate for nitride semiconductors, but there are still some problems such as the crystal uniformity that need to be solved. In this study, SCAM single-crystal substrates were characterized by Raman scattering. The existence of stress distribution in the substrates was revealed by this characterization.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

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、さらなる欠陥 の低減が望まれている他、基礎物性において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 に関しても低抵抗の p 型結晶を得ることが難しい という問題や、種々の応用が期待される N 極性結晶の成長特性の解明など、解決すべき課題が多い。

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。 ScAlMgO4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。さらに SCAM 結晶には強い劈開性があり、その劈開面は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が、結晶の均一性向上などの課題がある。

本研究では東北大金研の松岡研究室と密接な連携のもとに、試料の結晶性等について光学的特性と電気的

特性の両面から詳細な評価を行い、結晶成長法の確立に資することを目的としている。具体的には、弘前大 学グループにおいては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 GaN、InGaN 混晶並びに新たな基板材料である SCAM 結晶の評価、千葉大学グループにおいては赤外分光やフォトルミネッセンスによる GaN や InN の基 礎物性評価を行っている。

#### <u>2. 研究経過(Research progress)</u>

弘前大学グループにおいては前年度に引き続き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。前年度に構築した紫外光励起による光電流 DLTS (別名 MCTS; Minority Carrier Transient Spectroscopy) 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進めた。

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。

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<sub>4</sub> 単結晶基板(SCAM 基板)のラマン散乱評価を行ってきた。これまでに、偏光ラマン測定を用いて一部のラマン信号については そのフォノンモードの帰属を明らかにした。今年度は、その帰属の明らかになったフォノン信号を用いて、 SCAM 結晶の結晶性(応力など)の面内分布の評価を行った。

#### 3. 研究成果(Research results)

弘前大学グループの検討においては、これまでに構築した電流 DLTS 評価装置と光電流 DLTS (MCTS) 評価装置によって、p型GaN中の多数キャリアトラップと少数キャリアトラップ両方の評価が可能となった。 同一試料において両トラップの評価を行うことにより、同試料における自己補償効果の解明に向けた一助と なることが期待される。

千葉大グループにおいては理論、実験両面から励起子の主量子数2のゼロフォノン線およびフォノンレプ リカ発光を解析することにより高次励起準位ほど大きな運動エネルギーを持つことを明らかにし、励起子の 解離への流れの解明が進んだ。赤外分光については、表面近くの2次元電子ガスや基板界面付近の高電子密 度層の評価を目的とした赤外反射スペクトル測定において、試料の層状の高密度電子層の深さ分解解析のた めのアルゴリズムを開発し、多くの研究で不十分である400cm<sup>-1</sup>以下のエネルギー領域における解析が極め て重要であることを示した。また、GaNの深い準位に関しては、所謂イエロールミネッセンスと呼ばれる深 い準位からの発光には、2種類の欠陥種が関係していることが2波長励起時間分解 PLより解明された。

京都工芸繊維大学グループでは、これまでの研究で帰属を明らかにしたフォノン信号を元に、SCAM 基板 面内の応力分布の評価を行った結果、基板面内において応力分布が存在することが示唆された。基板面内の 大部分では無歪みであったが、一部の領域において応力がかかっていることが分かった。その応力の向きは 一様ではなく、圧縮方向/引っ張り方向のどちらも存在することが分かった。その応力がかかっている領域 では、光学顕微鏡観察において明瞭な干渉色が見られたことから、SCAM 結晶の剥離(劈開)による残留応 力と解釈されたが、詳細は今後の検討課題とした。また、この応力が存在する領域内においてラマンイメー ジング測定を用いることで、応力がかかっている領域内においても応力分布が存在することが確認された。

## 4. まとめ (Conclusion)

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 と光電流 DLTS (MCTS) によって自己補償効果に関する検討が可能になった。

InN 並びに GaN の励起子評価によって高次励起準位ほど大きな運動エネルギーを持つことが確認され、 励起子の解離への流れの解明が進んだ。また、赤外反射スペクトル測定において、試料の層状の高密度電子 層の深さ分解解析のためのアルゴリズムを開発した。さらに GaN の深い準位が関与した発光とされるイエロ ールミネッセンスについては2種類の欠陥種が関係していることを明らかにした。

ラマン散乱評価では、これまでの研究で帰属が明らかになったフォノン信号を用いて、SCAM 基板面内に おいて結晶性(応力分布)の異なる領域が存在することを明らかにした。ただし、応力の発生要因の詳細に ついては不明な点があり、今後の研究課題とした。また、現段階では未分類のフォノン信号が多く、また組 成の揺らぎについても明らかになっていないことから、引き続き SCAM 結晶に関するラマンスペクトルの収 集を継続し、SCAM 結晶のフォノン構造の確立を目指すとともに、SCAM 基板上に作製したデバイスの品質 との関連性についても評価を進める予定である。

以上の通り、窒化物半導体(GaN、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うことにより、各種の知見が得られている。今後、各種の結晶成長条件に関する依存性の評価、並びに基板材料の特性評価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、これまでに未知であった物性についてもさらなる解明が進むことが期待される。

#### 謝辞 (Acknowledgement)

本研究の遂行にあたり、有益なご討論とご支援をいただきました東北大学金属材料研究所 松岡教授、片山 准教授、花田助教、窪谷助教、谷川助教に感謝致します。

# 紫外光誘起赤外吸収分光による ガーネットシンチレーター結晶の電子捕獲中心の解明

研究代表者:山形大理 北浦 守

研究分担者:山形大理 稲葉涼太 大西彰正 東北大 NICHe 鎌田 圭, 黒澤俊介 静岡大電研 原 和彦

Elucidation of electron trapping centers in garnet type crystals by ultraviolet-induced infrared spectroscopy Mamoru Kitaura, Ryota Inaba, Akimasa Ohnishi, Kei Kamada<sup>1</sup>, Shunsuke Kurosawa<sup>1</sup>, Kazuhiko Hara<sup>2</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Yamagata University, Yamagata 990-8560 <sup>1</sup>New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai, 980-8579 <sup>2</sup>Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8011

Keywords: scintillators, electron trapping centers, IR spectroscopy, cerium ions

In order to clarify the origin of electron trapping center in garnet scintillator crystals, we have measured absorption spectra of  $Ce:Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  and undoped  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  crystals at low temperatures under UV-irradiation at 375 nm. UV-induced absorption peak is observed around 12000 cm<sup>-1</sup>. This peak is attributed to the formation of electron trapping centers. The concentration of electron trapping centers is roughly estimated to be about  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, being two orders of magnitude greater than that in typical intrinsic semiconductors. Therefore, it is apparent that the quality of  $Ce:Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  crystals still leave much to be improved. The absorption peak is enhanced by high-temperature annealing under hydrogen atmosphere. This fact indicates that the electron trapping centers are related to oxygen vacancies. However, the present results cannot explain by considering F and F<sup>+</sup> centers, because they form deep electron trapping centers. Since primary intrinsic defects in garnet oxides are known to be the antisite ions, it seems likely to assign the pair defect of an antisite ion and an oxygen vacancy to the origin of the absorption peak.

## <u>1. 緒言(Introduction)</u>

セリウムイオンをドープしたガーネット結晶は、高い発光量、高い分解能、高い化学的安定性、など優れた特性を示 すシンチレーターとして知られている。その一方で、放射線照射で結晶中に生ずる電子捕獲中心によって、セリウムイ オン位置で発光の時間遅延が生じたり、熱イオン化等によって発光効率が低下したり、などシンチレーション特性の低 下が起こることも知られている。より良いシンチレーター結晶を得るには、特性低下の原因となる電子捕獲中心の起源 を解明し、結晶育成時にこれを取り除くよう工夫しなければならない。電子捕獲中心の正体を巡っては分光実験と理論 計算がこれまでに行われており、アンチサイト欠陥が最も有力な候補であるとされている<sup>1)</sup>。しかし、推測の域を出る ことはなく、その正体は未だ不明である。捕獲電子は伝導帯の直下の浅い準位に存在すると考えられており<sup>2,3</sup>、その状 態を直接捉えるには赤外分光が都合良い。そこで、本研究では紫外光照射によりセリウムイオンをドープしたガーネッ ト結晶中に電子捕獲中心を生成し、その吸収特性を近赤外から中赤外の波数領域において低温で調べた。得られたデー タに基づいて電子捕獲中心の起源を解明することを目的とした。

## 2. 実験方法 (Experimental procedure)

1.0 mol%のセリウムイオンを含む Ce:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>結晶およびノンドープ Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>を東北大学金属材料研究所に 設置されたチョクラルスキー装置およびマイクロ引き下げ装置で育成した。5×5×5 mm<sup>3</sup>サイズにカットし、水素雰囲気 および酸素雰囲気において 800 ℃ でアニールした。光学研磨を施して測定試料として用いた。赤外吸収の測定は分子科 学研究所 UVSOR 施設において行った。赤外吸収は 10-300 K の温度範囲で 200-18000 cm<sup>-1</sup>の波数範囲で測定した。光誘 起現象を捉えるために、励起光源として波長 375nm の高繰り返しピコ秒ライトパルサーを用いた。

#### 3.結果および考察 (Results and discussion)

Fig.1にCe:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>結晶の吸収スペクトルを示す。測定時の試料温度は9Kであった。青色の線で示したように、紫外 光照射前の吸収スペクトルには3650 cm<sup>-1</sup>付近に鋭いピークが見られる。これは、三価セリウムイオンの4f4f遷移による吸収ピ ークである。その低エネルギー側には強い吸収が観測される。これはReststahlen 反射に対応する。赤色の線で示したように、 紫外光を照射すると新たに12000 cm<sup>-1</sup>付近にピークを持つ幅広い吸収が現れる。この吸収ピークはノンドープ Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> においても観測された。セリウムイオンの4f電子や酸素空孔子の捕獲電子が紫外光で伝導帯中に励起されるので、観測さ れた吸収ピークは電子捕獲中心に対応付けられる。一方、三価セリウムの4f4f遷移による吸収ピークに注目すると、その強度 は紫外光照射によって僅かに減少する。励起された電子が結晶欠陥によって捕獲されるとすれば、電子捕獲中心の濃度は約 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>と見積もられる。この濃度は典型的な真性半導体中のキャリア濃度よりも二桁ほど大きく、電子捕獲中心の形成を抑制 することで特性改善を図れることを示す。観測された紫外光誘起吸収ピークは還元雰囲気でのアニーリングによって増加した。 その起源には酸素空格子に捉えられた電子(F中心あるいはF<sup>+</sup>中心)が関係すると思われるが<sup>4</sup>、その吸収ピークは紫外域に 現れることが報告されており、本研究の結果とは明らかに一致しない。ガーネット結晶では主要な結晶欠陥としてアンチサイト 欠陥が知られている。この事実から、電子捕獲中心の起源としてアンチサイト結果と酸素空格子の対からなる複合欠陥が想定 するのが最もらしいように思われる。

#### <u>4. まとめ (Conclusion)</u>

本研究では、紫外光照射された Ce:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>結晶およびノンドープ Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>において、電子捕獲中心に起因す る吸収ピークを近赤外領域に観測した。この吸収帯は、酸素空格子と別の結晶欠陥が結びついた複合欠陥の形成を示唆 するが、その詳細は現時点において不明である。今後、複合欠陥の格子構造や電子構造を明らかにし、これを抑制する 方法を明らかにし、良質のガーネットシンチレーターの開発を進める必要がある。

### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は科研費 (No. 26420673) の助成を受けて行われた。また、実験の一部は分子科学研究所 UVSOR 施設において 行った。関係各位には厚く御礼申し上げます。

#### 引用文献(Reference)

1) M. Nikl, V. V. Laguta, and A. Vedda, Phys. Status Solidi B 245, 1701 (2008).

2) M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, J. Appl. Phys. 115, 083517 (2014).

3) A. Satoh, M. Kitaura, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FK01 (2014).

4) M. Feng, Y. Wu, M. Kochan, C. L. Melchar, and P. Coheni, Phys. Status Solidi B 252, 1394 (2015).



Fig. 1: Absorption spectra of a Ce:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> crystal, measured at 9 K under UV-unirradiation (blue) and UV-irradiation (red).

## 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:北大院工 坂入正敏 研究分担者:北大院工 三浦誠司,東北大金研 永田晋二

Formation of high functional nano-structured balk materials with dissimilar metals multi layer deposition Masatoshi Sakairi<sup>1</sup>, Seiji Miura<sup>1</sup>, Shinji Nagata<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, 060-8628 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577

Keyword: electro deposition, thin metal layer, heat treatment

A thickness controlled metals multi layers were formed on Ti substrate with automatic dissimilar metals multilayer electrodeposition. Formed layers were detached from Ti substrate to examine mechanical property, layer structure and heat treatment behavior. It is founded that an interdiffusion rate of formed Cu-Ni multi layers is faster than that calculated from interdiffusion coefficient of bulk material. From Rutherford backscattering analysis (RBS), the RBS spectra was changed with heat treatment at 773 K. The tensile test of formed and heat treated film specimens were also carried out, and heat treated at 773 K specimen showed lower tensile strength than as formed and low temperature heat treated specimens. The thin Cr layer effectively inhibited corrosion rate of Fe layer of Fe-Cr multi layer deposition.

#### 1. 緒言

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,バルク材料の有する特性を極限まで引き出ことが可能である。その結果として,高い機械的, 電気的特性を得られる。同様にナノメータサイズで膜厚を制御しためっき膜もバルク材料に比較して、高い 各種特性を有していることが報告されている<sup>1,2)</sup>。そのため著者らも、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に取り組んでいる。先 行研究で、ニッケル-銅の層を交互にめっきで形成する際の厚さ制御の精度について高エネルギーイオンビー ム修飾皮膜調整装置(RBS)を用いて調査し、電気量から求めた膜厚と RBS による膜厚は、良く一致している ことを明らかにした。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た。その手 法で作製した膜のみの引っ張り強度を測定し、めっき膜の降伏応力は 400MPa 程度と高いことがわかった。 一方、鉄鋼材料は素材産業の中心であり、腐食により機器が損傷すると重大事故に繋がるだけでなく、経済 的損失も大きいため、合金元素を添加することによる耐食性改善が長年行われてきた。しかし、元素戦略や 経済性の観点から、材料基材の組成調整による耐食性向上は限界にきている。一方、めっきによる合金多層 膜の形成は、耐食性の低い鉄鋼材料の新規表面処理としての可能性も秘めている。また、本研究の多層めっ きは,層の厚さを1層毎に制御可能であるため,熱処理を組み合わせることで,めっき層を傾斜組成とする ことで特異な耐食層を形成する能力を有している。しかし,熱処理によるめっき層の拡散挙動は不明で有り, 単純なめっき浴から鉄とクロムを均一に本めっき装置で析出可能かは分かっていない。

そこで,既にめっきにより多層膜形成技術と引っ張り試験法を確立しているニッケルー銅の多層膜を用いて, 熱処理条件を検討し,熱処理による機械的性質の変化を調査した。また,鉄ークロムの多層膜形成挙動とクロ ム層の耐食性に及ぼす影響について調査した。

## 2. 実験方法

<u>基板と前処理</u>: 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超音波洗浄した後, 端部をシリコーン樹脂で被覆した。

<u>めっき溶液</u>: 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。Cu 層の形成には 0.625 kmol m<sup>-3</sup>CuSO<sub>4</sub> + 0.500 kmol m<sup>-3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ni 層の形成には 0.312 kmol m<sup>-3</sup> NiSO<sub>4</sub> + 0.781 kmol m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Fe 層の形成には 0.89 kmolm<sup>-3</sup> FeSO<sub>4</sub>+0.12 kmolm<sup>-3</sup> FeCl<sub>2</sub>+0.16 kmolm<sup>-3</sup>NH<sub>4</sub>Cl, Cr 層の形成には 2.35 kmolm<sup>-3</sup> CrO<sub>3</sub>+0.015 kmolm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を室温で用いた。

<u>電気めっき</u>:多層めっき薄膜の形成にはバッチ式電気めっき装置を用いた。各めっき層の厚さは、定電流を 必要電気量になる時間だけ通電することで制御した。各金属層の数は繰り返し回数により制御した。尚、各 溶液の汚染を防ぐため、めっき溶液を変える際は超純水にて洗浄した。

<u>熱処理</u>:めっき膜を基板から剥離し,真空封入した試料を所定の温度の炉内で所定の時間保持した後,水中 にて急冷した。尚,めっき膜の拡散は速いことが知られているが,本研究のような膜の銅とニッケルの相互 拡散係数はよく知られていなことから,熱処理温度と時間は,1273Kにおける文献値から計算し,決定した。 <u>引っ張り試験</u>:めっき膜を微小引っ張り試験用試験片に打ち抜きパンチで加工し,治具に接着材で固定して 行った。その際,顕微鏡にて動画撮影を撮影し,亀裂進展挙動の観察を試みた。

観察と分析: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。試料の表面と破断面は走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察し, EDS を用いて元素分析を行った。

## 3. 結果および考察

各層の厚さ 500 nm, 50 層のめっき膜(基板側は銅, 最終めっき層はニッケル)を 773K おいて 6 h と 24h の熱処理を行った。熱処理前は銅とニッケルの色 が明瞭に確認出来たが,熱処理後は時間に依らず 均一な色に変化した。SEM-EDS により断面観察の 組成分析を行ったところ,熱処理により均一な組 成であった。一方,より低温の 673 K, 24h におい ては,拡散は生じていたが均一層にはならなかっ た。更に低温の 573 K においては,拡散を観察でき なかった。

Fig.1 に 673 K と 773 K において 24h 熱処理しため っき膜の RBS スペクトルを示す。各層の厚さが厚 いため,殆ど拡散していない 673K 熱処理試料にお いて,スペクトルに明確な周期構造はみられない。



Fig. 1 RBS spectra of heat treated Cu/Ni deposit film

しかし, 673 K の熱処理試料でみられる 700 チャンネル付近の平坦部は, 773 K の熱処理試料ではみられな。 このことは, 773 K の熱処理で膜が均一になったことと対応している。これらの結果は, 多層めっき膜の相互 拡散は, バルク材の相互拡散結果から予想される温度より低温, 短時間で多層めっき膜で起こることを示し ている。



Fig. 2 SEM images of specimens of heat treated a) at 573K for 6h and b) 773 K for 6h, after the tensile tests.

温度を変えて熱処理しためっき膜の引っ張り試験後の SEM 写真を Fig. 2 に示す。破断の方向が熱処理により 変化していることがわかる。破断面を観察したところ、573K の試料ではめっき層の境界が観察されたが、773 K の試料ではそのような境界は観察されなかった。更に、熱処理により相互拡散がおこり皮膜組成が均一に なると破断強度が低下した。

鉄とクロムの多層めっき膜の形成を試み、本研究で使用しためっき溶液においては、表面形態観察から適切 な電流密度は100mA/cm<sup>2</sup>から200mA/cm<sup>2</sup>である結果を得た。クロムめっき層は、30秒までは均一に成長す るが、ガス発生するためめっき膜厚さは時間に比例しなかった。一方、鉄めっき膜は、めっき時間を長くす る、めっき膜が厚くなると、不均一で試料端部に黒い粒状の析出物が形成した。使用しためっき浴からは、 均一で厚さを制御した膜を形成できなかった。RBS形成した鉄-クロム積層めっき膜を測定した結果、周期 構造は観察されなかったが、形成しためっき膜の厚さに相当するピークが得られた。乾湿腐食試験の結果、 鉄層を薄いクロム層で被覆することで耐食性が大幅に向上した。

## 4. まとめ

温度と時間を変えた熱処理から、多層めっき膜の相互拡散はバルク材の相互拡散結果から予想される温度より低温、短時間で多層めっき膜で起こることが明らかとなった。膜厚を正確に制御した鉄-クロム積層めっき 膜は形成できなかったが、鉄層を薄いクロム層で被覆することで大幅に耐食性が向上することが示された。

## 参考文献

1. H. Natter, M. Schmelzer and R. Hempelmann, Journal of Materials Research, 13, 1186 (1998).

2. L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Quan and K. Lu, Science, 304, 422 (2004).

# 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:島根大総合理工 本山 岳 研究分担者:兵庫県立大物質理 山口 明, 京大理 石田賢二, 金沢大工 大橋政司, 東北大金研 山村朝雄

Observation of coexisting states of a ferromagnetic and a superconductivity in U compounds Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi<sup>1</sup>, Kenji Ishida<sup>2</sup>, Masashi Oohashi<sup>3</sup>, Tomoo Yamamura<sup>4</sup> Graduate School of Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Matsue 690-8504 <sup>1</sup>Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Akou 678-1297 <sup>2</sup>Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502 <sup>3</sup>Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

<sup>4</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Ferromagnetism, Superconductivity, µ-SQUID Magnetometer, Point-Contact Spectroscopy

In order to observe a coexisting state of a ferromagnetic and a superconducting in uranium compound, we have tried to develop a magnetometer using a  $\mu$ -SQUID device and a new method of Point-Contact Spectroscopy to be carried out under high pressure. At present we carried out some preliminary experiments using cerium compounds. We succeeded in measuring point-contact spectra of superconducting state on pressure-induced superconductor CeIn<sub>3</sub>. We observed a spectrum with kink at 0-bias for pressure-induced superconducting state. This result indicates that CeIn<sub>3</sub> is an unconventional nodal superconductor and is in consistency with previous NQR measurements. Moreover in parallel we prepared a high purity single crystal sample of the uranium ferromagnetic superconductor UGe<sub>2</sub>.

1. 緒言 (Introduction)

強磁性物質において発現する超伝導は世界的にも興味深い研究対象として注目され,強磁性と 超伝導の共存状態や,強磁性と共存する超伝導状態の研究が行われている.このような強磁性超 伝導体はウラン化合物において数多く発見されており,強磁性超伝導体の研究を行うためにはウ ラン化合物を扱える施設が必須である. 遍歴性と局在性を兼ね備える 5f 電子を研究するには, 5f 電子状態を実空間・運動量空間・エネルギーなど様々なものさしに射影し,それぞれの視点 から総合的に研究する必要がある.これまでの研究において,我々はコンプトン散乱実験を行い, 運動量空間において 5f 電子状態の変化を捕らえるに至った[1].本研究課題においても,我々は 強磁性秩序変数と超伝導秩序変数の相関を明らかにすることを最終目標とし,実空間において 化の超微細な空間分解能をもつ μ-SQUID 磁化測定装置および低エネルギーにおいて状態密度の 詳細な分解能を持つ点接合分光測定を圧力下に応用することに取り組んでいる.以下にその進展 状況について報告する.

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

トンネル分光測定や点接合分光測定では,電子をトンネルさせる接合が非常に重要な役割を果 たしており,検針を駆動装置によって上下させ,良好な接合を作成し分光測定を行う.しかしこ のため,圧力下で測定は不可能であった.我々は試料表面に接合を固着させる方法によって,圧 力下点接合測定を可能にした.点接合が作成された試料を圧力セルにセットし,希釈冷凍機をも ちいて測定を行った.まず扱いが容易な圧力誘起超伝導体 CeIn<sub>3</sub>から実験を開始し,続いてアル ファ放射体実験室において育成し,純良である事が確認されている UGe<sub>2</sub>を,測定の拠点となっ ている各大学に移送し,測定に取り組んでいる.µ-SQUID 磁化測定装置については標準試料と してインジウムに対して超伝導転移温度の圧力依存性を測定し,正しく超伝導反磁性磁化を検出 できることを明らかにした.

#### 3. 結果および考察 (Results and discussion)

点接合部に圧力が印加されている事を確認するために、Celn<sub>3</sub>における反強磁性状態の観測を 同時に行った.反強磁性転移温度は圧力印加によってどのように減少するかが詳細に調べられて いる.点接合分光測定では反強磁性転移温度以下において、反強磁性秩序によるスペクトルの変 化が現れるため、スペクトルの温度変化を詳細に測定することで転移温度が決定できる.これを 確認する事で,圧力セルに印加された静水圧と同等の圧力が点接合部に印加されていることを確 認した.Celn<sub>3</sub>の温度圧力相図より超伝導が現れていると期待できる圧力において、点接合分光 測定を行ったところ、超伝導転移温度と期待される温度から、スペクトルの変化が現れた.この スペクトルの異常はCeln<sub>3</sub>の臨界磁場で消失する事も確認でき、スペクトルの異常がCeln<sub>3</sub>の超 伝導状態を観測している事は疑いがない.今回の測定結果におけるスペクトルの特徴は 0-bias で鋭角に折れ曲がるピークを持つ事である.この特徴はラインノードを持つ事でよく知られてい るCeColn<sub>5</sub>と共通した特徴であり、理論計算によってもこの事が確かめられている.今回、我々 が得た結果はCeln<sub>3</sub>がノードを持つ非従来型超伝導体であることを示唆しており、これはNQR 測定の結果と一致する.また我々はこの結果からCeln<sub>3</sub>の超伝導ギャップ関数の候補として有力 な2つを提案した.

## 4. まとめ (Conclusion)

CeIn<sub>3</sub>における超伝導相は2.5 GPaかつ0.2 K以下という超高圧超低温という多重極限下でのみ 発現するため、反強磁性揺らぎによって実現している興味深い超伝導体であるにもかかわらず、 超伝導相の情報はS. Kawasaki らの NQR 測定による報告のみであった.我々はこの CeIn<sub>3</sub>の圧力 誘起超伝導相において、点接合分光測定に成功した.圧力下超伝導相の分光スペクトルの報告は 過去に CeRhIn<sub>5</sub>における M. Fogelström らによる一例しか他になく、圧力下超伝導相を観測する 強力なツールとして世界的にみても新しい実験手法が確立できたと言える.我々が開発した本手 法は様々な超伝導体に応用可能であり、今後の発展が期待できる.今後、UGe<sub>2</sub>における強磁性 超伝導相の観測に取り組んでいく予定である.

## <u>引用文献 (Reference)</u>

[1] "Visual understanding of the hidden-order transition in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> by high-resolution x-ray Compton scattering", Akihisa Koizumi, Yasunori Kubo, <u>G. Motoyama</u>, <u>Tomoo Yamamura</u>, Masayoshi Itou, Yoshiharu Sakurai,: Phys. Rev B, **92**, (2015) 125112-1-5.

## 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 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

Hydrogen behavior and material modification by plasma wall interactions on high temperature plasma confinement experimental device

Kazutoshi Tokunaga, Kuniaki Araki, Shinji Nagata<sup>1</sup>, Bun Tsuchiya<sup>2</sup>, Masayuki Tokitani<sup>3</sup> Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>2</sup>Department of General Education, Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya 468-8502 <sup>3</sup>National Institute for Fusion Science, Toki, Gifu 509-5292, Japan

Tensile tests of W small specimens, which are irradiated with 10 keV He ions at RT up to the fluence of 5 x  $10^{21}$  ions m<sup>-2</sup>, are performed at 1073 K at a strain rate of 2 x  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. The specimens are tested to plastically strained to 2%, 5%, 10%, 20%. After the tensile test, quantitative analyses of depth profiles of H and implanted He on the W specimens before and after the tensile tests are also carried out. Amount of H near surface increases by He irradiation. He diffuses deeper area than that of the range comparing with the depth profile of APA calculated. Amount of He gradually decreases with increasing plastic strain. On the other hand, amount of H near the surface decreases to be half at plastically strained 2% but not change as plastically strain increases.

1. 緒言

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。この核融合炉におけ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(W)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。これまで、本研究では、このQUEST装置において真空容器壁に設置した試料について、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、再堆積層では著しく水素吸蔵量が増加することを明らかにした。また、プラズマ対向材料は、核融合反応で発生する中性子やへ

リウム(He)の照射を受け、これらにより照射脆化が起こることが予想される。特に、脆化により強度の劣化 が発生した場合、プラズマからの定常的な熱負荷やディスラプション及び ELM 時の熱衝撃時に温度分 布や冷却管との異種材料との接合部における熱膨脹係数の違いにより熱応力が発生し、これによりクラ ック、剥離及び破壊などが発生し重大な損傷が発生することが懸念されている。これらの現象を定量的 に評価し、プラズマ対向材料としての性能を評価するためには、引張試験等の基本的な強度試験を行 い機械的な性質を把握することが必要である。本年度の報告では、核融合反応で発生する He のタング ステン壁における水素保持挙動に及ぼす影響や熱負荷時に導入される熱応力の水素/He の保持挙動 に及ぼす効果について述べる。

## 2. 実験方法

粉末焼結 W の板材から試験片を切り出し、1800℃、1 時間の熱処理を真空中で行い、試験片として 使用した。試験片の形状は、標点距離 15 mm、幅 1.2 mm、厚み 0.5 mm である。この試験片の平行部 の片面に 10 keV の He イオンをセレクター付きのイオンガンを用いて室温で、5 x 10<sup>21</sup> He/m<sup>2</sup> 照射した。 この試験片に高温引張試験機を用いて、温度 800℃、歪み速度 2 x 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>で塑性歪みが、それぞれ、 2%、5%、10%及び 20%となるまで応力を負荷した。さらに、応力負荷前後の H 及び He の深さプロファイル を、東北大学金属材料研究所の加速器により酸素ビームを用いたラザフォード後方散乱分析(RBS)と反 跳粒子検出法(ERD)の同時分析により調べた。プローブビームとしては、4.0 MeV の<sup>16</sup>O<sup>4+</sup>を試験片表面 の法線から 72°の方向から照射した。表面から後方散乱される<sup>16</sup>O 原子を入射方向から 170°の方向 に置かれた検出器により検出した。また、反跳される H 及び He 原子を分析ビームから 30° に位置に 置いた検出器により検出した。ERD の検出器の前には、表面から散乱される<sup>16</sup>O イオンを吸収するため に 4μm の厚みの Al フォイルを置いた。また、標準試料を用いて、He の定量化を行った。

3. 結果および考察

He 照射前は、表面に水素が吸着しているが、He 照射により、表面近傍には He が注入されると共に 水素量が増大し、より深くまで存在することがわかった。これは、He 照射により表面が活性になり、照射 後大気曝露により表面に W 酸化物か形成し、その表面に H<sub>2</sub>O が吸着し、さらに H と O が解離し H が 内部に拡散し He 照射により表面近傍に形成された照射欠陥にトラップしているものと考えられる。図1 には、塑性歪が、それぞれ、2%、5%、10%及び 20%となるまで試験片に応力を負荷した後の試料の ERD 分析結果を示した。塑性歪量が増大するにつれて、He 量が徐々に減少し、表面近傍の吸蔵量は減少

するが、水素量については 2%の歪で半減し、 その後、20%の塑性歪までは、ほとんど変化せ ず表面近傍に存在し続けることがわかる。 4. まとめ

He 照射された W に応力負荷を加え、表面 近傍の水素及び He の深さプロファイルを調べ た。水素量は He 照射により大きく増加する。ま た、応力負荷に従い He は徐々減少するか、水 素は、塑性歪が 2%で半減するが、塑性歪量が 増加してもあまり変化しない。これらは、塑性変 形に伴う表面形状変化と関連があるものと考え られ、形状変化と吸蔵量の関係を明らかにす る必要がある。



図1 H及びHeの深さプロファイル (塑性歪:(a)2%、(b)5%、(c)10%、(d)20%)

## 昇華法を用いた結晶成長における多形制御

研究代表者:九州大学・応用力学研究所・柿本浩一 研究分担者:東北大学・金属材料研究所・宇田 聡

Polytype control during crystal growth by physical vapor transport

Koichi Kakimoto<sup>1,</sup> Satoshi Uda<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ResearchInstituteforAppliedMechanics, Kyushu University,6-1Kasuga-koen,Kasuga,Fukuoka816-8580 <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: SiC, Physical vapor transport, crystal growth,

We studied dependence of process parameters, such as temperature of a seed, pressure in a furnace and surface polarity of a substrate, on polytypes of SiC in a process of physical vapor transport. The analysis was based on a classical thermodynamic nucleation theory in conjunction with numerical results obtained from a global model. We investigated which polytype was more stable in the nucleation stage by a comparison of nucleation energies of each polytype. The results show that the formation of 4H-SiC was more stable than that of 6H-SiC when we used C-face SiC as a seed.

1. はじめに: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現代社会の喫 緊の課題の一つである。このために、高効率化を安価な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実現が必要である。高効率化と安価化の同時実現には、炭化珪素(SiC)高機 能半導体結晶の結晶成長速度の向上が必須であり、これには結晶成長中の結晶多形の制御が重要で ある。本提案は、過去45年にわたって解決できなかった結晶多形制御を、表面エネルギーや成長 の過飽和度などの結晶成長パラメータの非定常な精密圧力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非定常制御法の開発を行うことが目的である。 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安価で高品質な結晶の育成を実現で きる。

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 は本研究で用いた結晶育成中の結晶育成炉内の圧力の時間変化を示した。図1中の a=0,1,10 は、それぞれ、一定、初期のみ変化、成長中変化した場合である。この条件を用いることにより、結晶育成中の過飽和度を時々刻々変化させ、結晶成長中に全時間にわたり一定に設定できるような条件とした。これを下に以下のように数値解析を行った。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[1,2,3]を用いて、温度、流速、化学種の輸送に関する解析を行っている。図2(a)、(b)は、それぞれ、結晶成長開始時と終了時の気相内の温度分布、SiC2 の圧力分布を示している。この計算結果を下に数値解析した結晶育成中の過飽和度を図3に示す。図3の(a),(b)は、それぞれ A=0,10 の計算結果である。



図1 結晶成長炉内の圧力の時間変化、a=0:一定、a=1:初期のみ変化、a=10:成長中変化



図2 結晶成長開始時と終了時の気相内の温度分布(a)、SiC2の圧力分布(b)

この計算結果から、結晶育成中に図1のa=10で示すような炉内圧力変化を採用すると、結晶育成中の全時間にわたって、過飽和度がほぼ一定に保つことが可能となることがわかった。これにより、従来問題となっていた結晶育成初期における結晶多形の導入は回避することが可能となった。



図3 結晶成長中の過飽和度の変化 a=0(a) a=1(b)

- まとめ:本研究では、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。
  参考文献
- [1] B. Gao, K. Kakimoto, Journal of Crystal Growth, 392(2014)92-97.
- [2] Bing Gao and Koichi Kakimoto, Cryst. Growth Des., 2014, 14 (3), 1272-1278.
- [3] T. Shiramomo, et. a., Journal of Crystal Growth 385(2014)95-99.

## 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:福井大原子力研 福元謙一,鬼塚貴志 研究分担者:東北大金研 佐藤裕樹 阿部弘享(現東大)

Fuel Cladding chemical interaction of fast reactor cladding materials with fission product element

Kenichi Fukumoto<sup>1</sup>, Takashi Onitsuka<sup>1</sup>, Yuki Sato<sup>2</sup>, Hiroaki Abe<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Research institute of nuclear engineering, University of Fukui, Tsuruga 914-0055

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

<sup>3</sup>High Fluence Irradiation Facility, the University of Tokyo, Tokai 319-1188

Keywords: fuel-cladding chemical interaction, fission product, corrosion, ferritic steel

In an attempt to investigate the fission product corrosion including Cs and Te for ferritic steels in the development of fast reactor cladding materials,  $Al_2O_3$  coating on Fe-Cr-Al alloys was prepared using Ti/TiO<sub>2</sub> buffer with adjusting the oxygen potential and formed with a thickness of 30nm. Its corrosion tests against Cs and Cs-Te as fission products were performed at 973K for 100h. It was found that the coating film was stable for Cs corrosion but not stable for Cs-Te corrosion.

#### 1. 緒言

軽水炉から出る使用済核燃料(劣化ウラン)のゼロエミッション(高レベル放射性廃棄物による環境負荷の低 減)を達成するにあたり、長寿命核分裂生成物核種を消滅できる高速増殖炉システムの開発は必要不可欠である。 高速炉の実用化に向け、被覆管の構造健全性確保が重要なテーマであるが、燃料の高燃焼度化に伴って発生する 腐食性核分裂生成物(FP)が被覆管内面を腐食(燃料-被覆管化学的相互作用:FCCI)させる事が報告されている。 本研究ではFCCI炉外試験(Cs腐食試験、Cs-Te腐食試験)をによる腐食後の試験片から腐食生成物を摘出し、 その結晶構造解析・元素分析等を行った。この成果は主に、被覆管材料におけるFCCI耐性と材料組成との関係 を明らかにしてきた。FBRの分野では、金属燃料のFCCI防止策として安定金属や酸化物による被覆管表面のコ ーティングが盛んに検討されている。被覆管材表面上にCs腐食やCs-Te腐食といったFP腐食を防食し得るバリ ア材の形成と耐食性について検討した。この検討より加熱による鉄鋼材料表面へのクロミア以外の酸化被膜の形 成を前提とし、アルミナをバリア材として選定した。本研究ではFe-Cr合金表面上に成膜したアルミナ被膜のCs 腐食やCs-Te腐食に対する耐性について検討した。これらの成果は平成27年2月に福井大学大学院の佐々木孔 英君の博士(工学)論文としてまとめられた。

#### 2. 成膜および腐食実験

従来のアルミナの成膜手法では、H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>混合ガスにて所定の酸素ポテンシャルに調整したガスをフローしなが ら熱処理していた。今回の成膜処理においては、より簡便な手法として、Ti/TiO<sub>2</sub>酸素バッファ材にて加熱処理雰 囲気中の酸素ポテンシャル値を調整した。アルミナ被膜を成膜する基盤として Fe-12Cr-5Al 三元合金を用いた。 アーク溶解装置は東北大金研阿部研究室のアーク溶解炉を用いた。本実験では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含まない純 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Fe-12Cr-5Al 基板上に形成する事とした。Ti/TiO<sub>2</sub>酸素バッファ材にて酸素ポテンシャルを調整した雰囲気中で 加熱処理する事によって、Ti/TiO<sub>2</sub>酸素バッファ材中の Ti が Fe-12Cr-5Al 上に形成されている Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から 酸素を奪い還元する。一方、Ti/TiO<sub>2</sub>酸素バッファ材中の TiO<sub>2</sub>は還元され、より酸化準位の高い Al に酸素を供給 する事によって Fe-12Cr-5Al 上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成される。この、Ti/TiO<sub>2</sub>酸素バッファ材による Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元作用と Al の酸化作用の同時進行によって、Fe-12Cr-5Al 上に純度の高いアルミナを形成した。アルミナ成 膜処理として、Ti/TiO<sub>2</sub>酸素バッファ材と Fe-12Cr-5Al 合金を石英管封入し、900℃×30 h で加熱処理した。成膜処 理後の試験片表面には約 30nm の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混ざっていない純アルミナ被膜が形成された。図 1 に成膜され たアルミナ被膜の断面図を示す。なお、成膜したアルミナの結晶性は低く、電子線回折にてアモルファスである ことが確認された。

成膜したアルミナ被膜が Cs 腐食や Cs-Te 腐食に対して耐性があるか検証する為に、アルミナ被膜を成膜した

Fe-12Cr-5Al試験片のCs腐食試験およびCs-Te腐食試験を実施した。アルゴンガスで置換したグローバック内で、 腐食試験体を作製し、バッファ材を装荷した石英管に投入した。その後、石英管をグローバックから取り出し、 電気炉にセットし、腐食試験を実施した。試験条件は試験温度 650℃で、試験時間は 100 時間で行った。腐食試 験後は試料を取り出し、SEM で表面を観察し、FIB を用いて TEM 観察試料を作製した。TEM による界面観察、 化学組成分析を行った。

### 3. 結果及び考察

図2にCs腐食試験後のアルミナ被膜断面を示す。アルミナ被膜は腐食試験後も安定的に存在しており、更に、約1µmのFe-12Cr-5Alマトリックス中のAlの酸化が観察された。これは、Cs-Oからアルミナ被膜を通して酸素が拡散し母相中のアルミを酸化させたためであると考えられる。図3にCs-Te腐食試験後のアルミナ被膜断面を示す。断面のTEM観察の結果、アルミナ被膜は確認できなかった。熱力学計算によってアルミナはTeやCs2Teと反応しない結果が得られているにも関わらず、アルミナ被膜はCs-Te腐食試験にて消失した。この結果に対して考えられる理由は化学的熱平衡状態を示す Ellingham 図から示されるように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は腐食試験の温度条件下(650℃)で何れの腐食剤(Cs, Te, Cs2Te)に対しても安定性を示す。しかし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>Te反応である

 $Al_2O_3 + Cs_2Te + 6Te + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow Cs_2Te_4O_{12} + Al_2Te_3$ および  $Al_2O_3 + Cs_2Te + 6Te + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Cs_2O \cdot 4TeO_2 + Al_2Te_3$  の Cs-Te との反応に関しては、それぞれ 480℃以下、350℃以下にて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は Te, Cs<sub>2</sub>Te と反応することがわかる。従って、アルミナ被膜は腐食試験開始時の室温から試験温度(650℃)まで昇温する段階で Te や Cs<sub>2</sub>Te と反応し、Cs-Te 腐食剤溶融中へ拡散し消失したと考えられる。

なお、実際の燃料ピンにアルミナ被膜を FCCI バリアとして適応した場合、腐食性 FP 発生時(出力運転時)に は被覆管温度が 650~700℃程度の高温となるため防食機能を発揮する可能性があるが、その後、燃料交換時など 原子炉運転停止によって 200℃程度まで温度が低下する時に Cs<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>による被膜の破壊が考えられる。

## 4. 結言

Cs や Te に対して熱力学的に安定とされるアルミナの被膜を、Fe-9Cr-5Al 合金表面に形成し、被膜の化学的安 定性を Cs 腐食試験および Cs-Te 腐食試験にて調査した。その結果、アルミナ被膜の試験温度 650℃における Cs 腐食に対する化学的安定性を確認した。しかし、Cs-Te 腐食にてアルミナ被膜は消失し、Cs-Te 腐食に対する化 学的安定性はみられなかった。





図3: Cs-Te腐食試験後の試験片断面。

## 新規ガーネット型シンチレータを用いた PET 検出器の開発

研究代表者:千葉大理 河合 秀幸

研究分担者:千葉大理 田端 誠、伊藤 博士、兼子 菜緒見、小林 篤史

Makoto Tabata<sup>1</sup>, Hiroshi Ito<sup>1</sup>, Naomi Kaneko<sup>1</sup>, Atsushi Kobayashi<sup>1</sup> and Hideyuki Kawai<sup>1</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Science, Chiba University, Chiba, Japan Keywords:scintillator, garnet, positron emission tomography

The system using Wavelength Shifting Fibers (WLSF) achieved the position resolution of FWHM 0.2 mm for gamma-ray detector. It is characterized possible to use any crystals if the absorption spectrum of WLSF overlap with the emitted spectrum of a crystal and the number of emission photon from the crystal is enough, e.g. GAGG and WLSF. As the future outlook, the system would be include to read out interaction position in 3-dimensions, where z coordinate in the crystal is determined by ratio of the number of the absorbed fibers over and under the crystal. Adding differential crystal to pray function reading with higher timing resolution in the system, it would allows to break through a dilemma on the compromise of position resolution at about 0.2 mm and timing resolution less than 100 ps. Compton scattering event analyzed for the system allows to improve detection efficiency to 5-10 times than convention, and it can suppress to explosion for patient or improve imaging resolution at same time of convention scanning.

### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

本研究はγ線検出器とりわけ核医学診断法である陽電子放出断層撮影法 Positron Emission Tomography (PET) における 511keVy線の測定器の開発を行っている。PET は原理的には初期がん に対するほぼ唯一の診断法であり、アルツハイマーなどの脳内異常も診断できるなど、有用な核医 学診断法である。現在市販されている全身 PET 装置の価格は、位置分解能 3cm 程度で 2~3 億円、 公称位置分解能 1cm 程度で 10 億円程度、そして市販品の中で最高の位置分解能 3mm 程度と称する 装置は 20~50 億円である。ところが、実際に医師が手にする PET 画像はほとんどの場合位置分解 能 3cm 程度と思えるほどぼやけている。我々は本研究を始める際は板状の新規ガーネット型結晶を 用いて従来 PET 装置より安価で高位置分解能の装置開発を目指した。ところが研究を進める中で、 従来装置の大部分には以下のような致命的欠陥があることに気づいた。我々が開発中の装置はその 欠陥を持たず、従来装置よりはるかに高位置分解能の PET 画像が得られる能力を持つ。

PET では陽子過剰核から放出された陽電子が体内の電子と対消滅した際に 180 度逆方向に生じる 2 本の 511keVy 線を検出する。発生した y 線は体内を平均 15cm 進む間に 60%程度がコンプトン散 乱を起こすが、その 80%程度は散乱角度 30 度以内であり、散乱 y 線のエネルギーは 450keV 以上で ある。測定器で観測された y 線が対消滅地点から直接飛来したか生体内で散乱して方向が変化して いるかを識別する方法は、y 線エネルギーが正に 511keV か 511keV 未満かを判定するだけである。 従来 PET 装置の大部分は空気中に 511keVy 線を発生する密封線源を置いて校正して 511keV 光電吸 収ピークと 341keV のコンプトン散乱エッジを観測し、その中央値として 425keV 付近をしきい値に とっている。このため従来装置で 511keV と認定された y 線のうち真に体内コンプトン散乱せずに対 消滅地点から直線的に飛来した y 線は 0.4/(0.4+0.6×0.8)=45%程度であり、2本とも真に 511keV で ある事象は 20%程度である。

γ線は測定器内ではおおむね 30%が光電効果によって最初の反応地点で吸収され、60%がコンプ トン散乱し、残りは測定器を通過する。散乱γ線の70%程度は測定器内で全エネルギーを消費し、 残りはエネルギーの少なくとも一部は測定器で観測できない。すなわち511keVのγ線が測定器に入 射して511keV相当の信号が発生したばあいでも0.3/(0.3+0.42)=42%だけが一箇所だけで発光して いる。従来の高位置分解能 PET 装置の大部分は信号読み出し回路数を削減するために、無機シンチ レーター結晶ブロックに接着した多数の受光素子からの信号を、抵抗チェーンなどを使って重心が 測定できるようにしている。これでは光電吸収事象では正しい入射位置が判定できても、コンプト ン散乱事象では最初の散乱地点では消費されたエネルギーで、2番目の光電吸収地点では散乱γ線 のエネルギーで計算された重心が測定されてしまう。コンプトン散乱事象の80%では最初の散乱地 点での消費エネルギーは60keV以下であり、重心は本来の入射地点から離れて2番目の光電吸収地 点に近い。従来 PET 装置の大部分はこの重心位置を511keVγ線入射位置と誤認してしまう。511keVγ 線が2本入射した場合に正し入射位置が判定できる割合は0.42<sup>2</sup>=18%程度である。すなわち従来装 置で2本とも511keVγ線の光電吸収事象と判定された事象のうちわずか0.2×0.18=3.5%だけが真の 事象である。

体内コンプトン散乱事象を除去する方法は、高いエネルギー分解能を持つ測定器を用いてしきい 値を限りなく 511keV に近づけることである。ガーネット型結晶は従来 PET 装置に用いられている シンチレーターより発光量が大きく、エネルギー分解能 2%が達成できた。そして体内コンプトン

事象除去のためのしきい値を 500keV 程度に設定すれば、体内コン プトン散乱による PET 画像の劣化は無視できるレベルに抑えられ る。

測定器内コンプトン散乱事象を除去する方法は、薄い板状シン チレーター結晶を多数層重ねて、各層の発光量を独自に測定する ことである。従来型 PET 装置の大部分ではこの測定は不可能だが、 我々の測定法では容易に達成できる。本研究では吉川研にて作 製・加工した 10 mm角程度の GAGG シンチレータ[1]と Wavelength Shifting Fibers (WLSF)を組み合わせた検出器を試作し、位置分解 能、時間分解能といった諸特性を評価した。

このように。本研究の成果は大部分の従来 PET 装置が持つ致命 的欠陥を暴くものであり、公表には慎重な扱いが必要である。十 分な検討のために、半年程度公表を差し控えたい。



図1 GAGG シンチレー タと WLSF の写真

#### References

1. K. Kamada, A. Yoshikawa et al, Opt. Mater. 41(2015)63-66.

## 低放射化高 Cr バナジウム合金の高温強度

研究代表者:核融合研 長坂 琢也

研究分担者 : 核融合研 付 海英 東北大金研 佐藤 裕樹 東大院工 叶野 翔 阿部 弘亨

High temperature strength of high-Cr low-activation vanadium alloys Takuya Nagasaka<sup>1</sup>, Haying Fu<sup>1</sup>, Yuki Satoh<sup>2</sup>, Sho Kano<sup>3</sup>, Hiroaki Abe<sup>3</sup> <sup>1</sup> National Institute for Fusion Science, Toki 509-5292

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

<sup>3</sup> School of Engineering, The University of Tokyo, Tokai 319-1188.

Keywords: Fusion blanket, recycling, creep

Effect of chromium addition to yttrium-added low-activation vanadium alloys was investigated. The effect was comparable or less than that of interstitial oxygen scavenged by the added yttrium under the creep condition at 800°C and 200 MPa.

### 1. <u>緒言 (Introduction)</u>

低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。これまでに、低温延性 と照射特性を損なう侵入型固溶酸素を微量Y添加で低減し、それに伴う強度低下を補うためCr 濃度を増量した合金の試作を行ってきた。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。しかし、 高温強度に及ぼすY添加、固溶酸素、Cr増量の効果は未解明である。本研究では、Y添加高 Crバナジウム合金の高温強度を明らかにするとともに、高強度合金の開発指針を検討する。

### 2. <u>実験方法 (Experimental procedure)</u>

表1に試作合金の組成を示す。昨年度までに、4CrY、6CrY については硬さ試験にもとづい て熱処理を最適化し、衝撃特性と、4Cr 合金についてはクリープ特性を明らかにした。一方、 10Cr 合金では加工性が低下し、試験片作製まで至っていなかった。本年度は 10Cr 合金の加工 工程を改善し試験片を作製して、6Cr 合金とともに 800℃、200 MPa クリープ試験を行った。

## 3. <u>結果および考察 (Results and discussion)</u>

図1はクリープ曲線を示す。4CrYでは破断時間がNH2に比較して短くなった。6CrYでは破 断時間が大きくなったが、10CrYではNH2と同程度となった。800℃における引張試験では、 4CrY、6CrY、10CrYの引張強度はNH2と同程度で、わずかではあるがCr濃度とともに単純に 上昇することが示されている<sup>1)</sup>。この結果によると、6CrYの大きな破断時間は Crの単純な固 溶効果では説明できない。今後再試験で 6CrYの破断時間増加が有意なものであるか確認する とともに、微細組織を解析し結晶粒径や析出物の効果を明らかにする予定である。図2は最小 クリープ速度を示す。比較のため、米国製 V-4Cr-4Ti 合金のデータもプロットしている<sup>2)</sup>。米国 材の酸素濃度は 0.036 wt%と本研究で用いた合金に比較して 2-3 倍大きく、高荷重側で米国材の クリープ速度が NH2 よりも小さいのは、この荷重領域では転位すべりによる変形が大きいの で、酸素の固溶強化があらわれているためと考えられる。4CrY では、Y のスカベンジング効果 で固溶酸素が少なくなり、NH2 よりクリープ速度が大きくなっいると考えられる。6CrY では 上記の破断時間の増加に対応してクリープ速度は小さくなっているが、それでも NH2 と同程度 で依然米国材との差は大きい。800℃、200 MPa では Cr 増量の効果は Y による酸素のスカベン ジング効果と同程度であることが示唆された。今後はより低温、低荷重のクリープに Cr 増量の 効果があるか明らかにしていく予定である。



表1 Y 添加高 Cr バナジウム合金の組成(wt%)

## 4. <u>まとめ (Conclusion)</u>

800℃、200 MPa では Y 添加合金における Cr 増量の効果は Y によるスカベンジング効果と同 程度であることが示唆された。今後はより低温、低荷重側でのクリープ特性を明らかにする。

#### <u>引用文献 (Reference)</u>

- T. Miyazawa et al., Effect of chromium content on mechanical properties of V-xCr-4Ti-0.15Y alloys, J. Plasma Fusion Res. SERIES, Vol. 11, 2015, pp. 89-93
- K. Natesan et al., Uniaxial creep behavior of V-4Cr-4Ti alloy, Fusion Mater. Semiannual Progress Rep., US-DOE/ER 3013/29, 2000, pp. 37-40.

## 強相関アクチノイド化合物の熱物性

研究代表者:原子力機構先端研 芳賀芳範 研究分担者:名工大 松本裕司 原子力機構先端研 立岩尚之 Jiří Pospíšil 東北大金研 山村朝雄

Thermodyamic properties of strongly correlated actinide compounds Yoshinori Haga<sup>1</sup>, Yuji Matsumoto<sup>2</sup>, Naoyuki Tateiwa<sup>1</sup>, Jiří Pospíšil<sup>1</sup>, Tomoo Yamamura<sup>3</sup> <sup>1</sup>Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195 <sup>2</sup>Graduate Schoolf of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, 466-8555 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: actinide compounds, antiferromagnet, Hall effect

A series of rare earth and actinide compounds having the tetragonal HoCoGa5-type structure have been extensively studied because of unusual correlated electronic states. Among them,  $URhIn_5$  has a magnetic ground state, incontrast to the non-magnetic behavior of isostructural and isoelectronic URhGa5. We have investigated the electronic state of  $URhIn_5$  by means of detailed specific heat and transport properties. A clear indication of a gap formation at the magnetic transition temperature was observed, leaving a relatively small number of carriers.

#### 1. はじめに

ウラン及びアクチノイド化合物の物性は、主として 5f 電子により特徴付けられる。同じく f 電子を持つ希土類の 4f 電子と比較して、5f 電子は空間的広がりが大きく、その結果周囲の電子との混成が顕著である。その結果、物 質により基底状態は局在的磁性から非磁性遍歴状態まで変化する。その中で、正方晶 HoCoGa<sub>5</sub>型結晶構造を とる一連のウラン化合物 UTX<sub>5</sub> (T:遷移金属、X:Ga,In)は、同一の構造を保ったまま元素の置換が可能な系である。最近、我々は URhIn<sub>5</sub>が存在することを発見し、反強磁性基底状態を持つことを報告した[1]。In を Ga に置換 した URhGa<sub>5</sub> が 20%程度小さな単位胞体積を有し、非磁性基底状態を持つことと対照的である。

## 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フラックス法により作製した。EPMA 及び単結晶 X 線

回折による試料評価、及び結晶構造を確認し、さら に磁化測定により反強磁性転移温度を決定した上 で、試料をアルファ放射体実験室に輸送した。この 単結晶試料について、PPMS による物性測定を行い、 解析を行った。

### 3. 結果および議論

図1に、URhIn<sub>5</sub>の比熱及びホール係数の温度依存 性を示す。98 Kの比熱異常は反強磁性相転移温度  $(T_N)$ に対応する。反強磁性に伴うホール係数の異常 も、やはり同じ温度で観測される。ホール係数は $T_N$ 以上ではほとんど温度依存性がなく、ほぼゼロである。 これは、複数のバンドが伝導帯に寄与していることを 意味する。また、ウラン化合物や多くの磁性体で見ら れる異常ホール効果の寄与は非常に小さい。一方、 ホール係数は $T_N$ 以下で急速に負に変化する。定性 的には、1バンドモデルを仮定すると、反強磁性形成 に伴い、フェルミ面にギャップが形成されたことによる



図 1 URhIn<sub>5</sub>の比熱(上)、及びホール係数(下) の温度依存性。

キャリア数の減少を示していると解釈可能であり、この場合、主要なキャリアは電子であると考えられる。ただし、 上にも述べたように一般には複数の伝導バンドが存在すると考えられ、それを考慮した解析が必要である。現在、 磁気抵抗も含めた多バンドモデルによる解析を進めている。30K以下の低温では、ホール係数は再びゼロに近 づいており、常磁性状態の振る舞いに近づいているように見える。これは、NMR 測定[2]から得られた、状態密度 の低温での上昇と対応する振る舞いであり、本物質の大きな特徴の一つである。

- Y. Matsumoto, Y. Haga, N. Tateiwa, H. Sakai, T.D. Matsuda, E. Yamamoto, Z. Fisk, Phys. Rev. B 88, 045120 (2013).
- [2] H. Sakai, S. Kambe, Y. Tokunaga, Y. Matsumoto, N. Tateiwa, Y. Haga, Z. Fisk, Phys. Rev. B 88, 045123 (2013).

## 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:阪大院理 福田 貴光 研究分担者:阪大院理 小野寺 駿 東北大金研:李 徳新 山村 朝雄

Development of novel coordination materials containing both f-block elements and π-conjugation ligands Takamitsu Fukuda<sup>1</sup>, Shun Onodera<sup>1</sup>, Dexin Li<sup>2</sup>, Tomoo Yamamura<sup>2</sup> <sup>1</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science,

Osaka University, Toyonaka Osaka 560-0043

<sup>2</sup>Laboratory for Alpha-Ray Emitters, Institute for Materials Research,

Tohoku University, Sendai 980-8577

#### Keywords: f-block element, magnetic anisotropy, organic semiconductor, magnetoresistance

The f-block elements including lanthanide and actinide exhibit large spin-orbit interactions, and accordingly, their electronic structures can be described by using total angular momentum **J**. Although a **J** state is (2J+1)-fold degenerate for a free ion, these are lifted in the presence of appropriate ligand fields. If thus obtained sublevel structure has the large  $|J_z|$  states as the energetically isolated ground states, the magnetic center exhibits large axial magnetic anisotropy, resulting in observing slow magnetic relaxation phenomena at a single molecular level. Double-decker type phthalocyanine complex is one of the excellent source of highly symmetric ligand fields, and therefore, a number of studies have been reported on their dynamic magnetic properties. More recently, interactions between such localized spin systems and conducting electrons have attracted considerable attention since this type of magnetic properties are potential candidates for realizing novel spintronics materials. The present study has successfully prepared tetragonal single crystals of double-decker type  $\pi$ -conjugation systems having anisotropic f-block ions as the localized magnetic center. Non-monotonous influence of external magnetic field on electric conductance along the *c*-axis of the crystals has been observed, suggesting that significant interactions between the localized f-electron based spin systems and conducting  $\pi$ -electrons are present.

#### 1. 諸言

f-ブロック元素の自由イオンは、強いスピン軌道相互作用の影響により、電子の合成スピン角運動量(S)と合成軌道角運動量(L)を合わせた全角運動量(J)を用いて電子状態が記述される。これらのイオンの基底項は、 $d^0$ であればf電子にのみ依存し、J = L + S(f > 7)または |L - S|(f < 7)となって、基底項は(2J+1)重に縮重している。この縮重は配位子場による系の低対称化によってとける。即ち、f-ブロック元素を有する金属錯体の電子構造、ならびにそれに伴う諸物性は、配位子場により分裂した副準位構造に大きく依存している。

配位子場の対称性を制御することで、f-ブロック元素に磁気異方性を 発現させることができる。特に、磁化容易軸を持つように設計された分

子(図1)では、1分子内での磁気モーメントの反転に、エネル ギー障壁の乗り越えを要するため、十分な低温下では、磁気モー メント方向が事実上凍結した、いわゆる単分子磁石(single molecule magnet, SMM)としての挙動が現れる。<sup>1</sup>また、障壁エネルギーを 乗り越えられるだけの熱エネルギーに相当する温度領域であって も、交流磁化に対する磁気緩和の遅れと、その印加磁場周波数依 存性などの特徴的な動的磁性が観測される。本研究課題の初年度 次においては、このような磁気緩和の遅れ現象のメカニズムに関 しての議論を展開した(図2)。<sup>2</sup>

近年、このような一軸磁気異方性を有した磁性中心の磁気モー メントと、伝導電子の両方の特性を具備したハイブリッド型錯体 が注目されており、局在スピンと伝導電子間の相互作用を応用し た、スピントロニクス材料としての発展が期待されている。<sup>3</sup>

2015 年度は、代表的な伝導性有機固体のひとつであり、かつ一 軸磁気異方性の発現に有利な配位子場を与えることができるπ電 子系積層錯体としてフタロシアニン2層型錯体(図1)のf電子系 が与える局在スピンと、π電子系が担う伝導電子の相互作用を引 き出すことで、新たな分子性材料を開発することを目的とした研 究を展開した。



**図1** 二層型 π 共役錯体の分 子構造。M として様々な fーブ ロック元素が選択可能。



図2 磁気希釈粉末試料の交流磁化率 データ.上:実数成分,下:虚数成分。

#### 2. 実験方法

フタロシアニン2層型錯体(図1)の2電子酸化種の単結 晶を電解結晶法により作成し、その電気伝導特性を4端子法 により評価した。図1のMを各種f-ブロック元素とした錯 体を用い、固体中における磁性中心間の相互作用を抑制する ために、非磁性の同型化合物(M=Y)を混合した希釈単結 晶を物性測定に用いた。

測定温度領域は 300-2 K とし、特に 25 K 以下の領域にお いては、磁気抵抗効果を評価した。測定には金属材料研究所 アルファ放射体実験室設置の Physical Property Measuring System (PPMS, Quantum Design)を使用した。

#### 3. 結果および考察

図1に示す中性ラジカル型錯体と tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF4) の混合溶液を定電流電解法により 白金電極上で結晶成長させることで、フタロシアニン2層型 金属錯体の2電子酸化種結晶を作成した。結晶作製過程にお いて2種類の結晶様形態が生成した。1つ目のタイプは光沢 を帯び、室温における電気伝導特性が比較的良好であった。 一方、2つ目のタイプは光沢が少なく、絶縁体であった。SEM による両者の観察では、前者は表面が平滑でエッジがシャー プであり、単結晶としての特徴を備えている(図2上段)。 一方、後者は200倍観察においても表面状態が荒く、エッジ が曖昧な形状であるであることが分かる(同中段)。拡大観 察(同下段)により、後者は微小な単結晶の集合体であるこ とが示された。両者は肉眼では光沢の僅かな違いでしか区別 することができず、また現時点では前者を優先的に作成する までには結晶成長技術が到っていない。本研究では前者の単 結晶を選び出し、電気伝導特性の評価を行った。

得られた単結晶はテトラゴナル晶系で、フタロシアニン錯体の4回軸がc軸と平行になり、直線的に積層した1次元系を形成している。4端子法による電気抵抗の温度依存性測定の結果、この結晶は、活性化エネルギーは比較的小さい(0.02 eV)ものの、c軸方向に対して半導体的挙動を示し、約15Kにおいて絶縁体転移する低次元導体に特有の性質を示した。温度を一定に保ち、印加磁場を走引して電気抵抗の磁場依存性を評価したところ、図3に示すように、電気抵抗値は印加磁場に対し単調ではない変動を示しながら、全体としては値が増加した。このような抵抗値の変化は、対照として測定した非磁性の等構造結晶では観測されず、伝導電子と局在化したfーブロック元素磁性中心との間の相互作用を反映したものであると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究で、伝導性有機半導体において、局在化した fーブ ロック元素が作る磁気モーメントと、伝導電子(π電子)間 に有意の相互作用が存在することが明らかとなった。観測さ れた磁気抵抗効果の詳細なメカニズムに関しては現在議論 を進めているところである。

#### 引用文献

- N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 8694.
- T. Fukuda, N. Shigeyoshi, T. Yamamura, N. Ishikawa, *Inorg. Chem.* 2014, 53, 9080.
- 3. M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer *Nature Mater.* **2011**, *10*, 502.



100µm JEOL 00 5.0kV SEI LM WD 8.1





図2 電解法により作成した二層型 π 共役 錯体結晶の SEM 像。上段:単結晶。表面 が平滑で、目視では光沢がある。中下段: 単結晶様の固体であるが、拡大像から微結 晶の集合体であることが分かる。



図3 f-ブロック元素を含む二層型 π 共 役錯体希釈単結晶の磁気抵抗効果の例。印 加磁場(横軸)に対し、抵抗値が単調では ない変化を示す。

## 難治性の膵臓癌に対するα線内用療法の確立を目指した基礎研究

研究代表者:金沢大医薬保健 鷲山 幸信 研究分担者:京大原子炉 大槻 勤 近畿大原子力研究所 杉山 亘 国立がん研究センター 吉本 光喜 東北大金研 山村 朝雄

Basic research towards the establishment of a targeted alpha therapy for refractory pancreatic cancer Kohshin Washiyama, Tsutomu Ohtsuki, Wataru Sugiyama, Mitsuyoshi Yoshimoto, Tomoo Yamamura Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University, Kanazawa 920-0942 Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori, 590-0494 Atomic Energy Research Institute, Kindai University, Higashi Osaka 577-8502 Exploratory Oncology Research and Clinical Trial Center, National Cancer Center, Kashiwa 277-8577 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: alpha emitter, <sup>225</sup>Ac, targeted alpha therapy, radionuclide therapy, pancreatic cancer

Abstract: Pancreatic cancer is one of the most incurable malignant tumors. Surgery is the only option to cure of this cancer. However, the 5-y survival rate is poor. To overcome this issue, radionuclide therapy has paid attention. Especially, targeted alpha therapy is promising due to the high liner energy transfer and short path length of alpha particle. In this study, to make an alpha-particle emitting radiopharmaceutical, we evaluated the labeling condition of an alpha emitter, <sup>225</sup>Ac to monoclonal antibody conjugated with bifunctional chelator p-SCN-Bz-DOTA. As results, <sup>225</sup>Ac was labeled to antibody with high yields of ca. 80%. Making an  $\alpha_v\beta_3$ -integrin specific peptide conjugated with SCN-Bz-DOTA are ongoing.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

すい臓がんは早期発見が非常に困難であり、治療が極めて困難な難治がんの代表である。がん全般に対 するすい臓がんの頻度は決して高くはないが、特異的な初発症状(自覚症状)に乏しく、診断時には大半が 高度に進行しているため、多くの症例が外科手術の適応にならない。また、有効な治療方法が確立していな いため、5年相対生存率は7%と全がん種の中で最も低く、一刻も早く新たな治療戦略を確立し、本がんの克 服を目指す必要がある。近年、がん特異的な抗原や受容体、核酸などの細胞構成要素に対して結合する分子 を担体として放射性同位体(RI)を標識し癌組織に集積させ組織内で放射線照射を行う方法(アイソトープ 治療)は、放射線治療と分子標的治療の両者の特長を組み合わせた新たな治療法として注目を集めており、 より治療効果の高い放射線としてα線が注目されている。

我々はこれまでにすい臓がんの生物学的特徴に基づいた分子プローブとして、すい臓がんで高発現している α v β 3 インテグリンに着目し、マウス実験において放射性 <sup>III</sup>In 標識 DOTA-c(RGDfK) (α v β 3 インテグリンイメージング剤) が特異的にすい臓がんを描出できることを見いだした[1]。また、 <sup>III</sup>In-DOTA-c(RGDfK) や <sup>III</sup>In-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub>等の類似ペプチドがすい臓がんに高集積することも明らかにしてきた。さらに、これまでの予備検討から、 α v β 3 インテグリンがヒトすい臓がん細胞株においても高発現していることをフローサイトメトリーにより確認しており、インテグリンが多く発現している卵巣がんモデルマウスにおいては、 β 線放出核 <sup>90</sup>Y 標識 DOTA-c(RGDfK)が腫瘍増殖を抑制することを明らかにしてきた[2]。

本研究では  $\beta$ 線よりも生物学的効果比の高い  $\alpha$ 線を放出する  $\alpha$ 放射体である <sup>225</sup>Ac に着目し、 $\alpha v \beta 3$ イン テグリンに対して特異的に集積するペプチド DOTA-c(RGDfK)と標識することで、早期に難治性のすい臓がん を治療する方法を模索する。これまでの研究において <sup>225</sup>Ac の標識には DOTA をキレート配位子として選択 し、様々な条件で標識率の向上を図ってきた。その際の DOTA は環状構造の外側に位置する 4本ある側鎖 (-COOH) のうち一本をペプチドとの結合に使用しているもの、つまり 3 本側鎖の DOTA を用いてきた。近年、 この DOTA よりも 4 本の側鎖を残したままペプチドや抗体に結合できるものを使用した場合に、<sup>225</sup>Ac との 標識が向上するという結果が報告[3]されている。そこで 4 本の側鎖を維持した DOTA-c(RGDfK)の合成およ びそれを用いた <sup>225</sup>Ac との標識を検討課題としたが、4 本側鎖の DOTA-c(RGDfK)の合成にはある程度時間を 要するため、今年度の検討では、既に安定な錯体を形成することが確立されている 4 本側鎖の DOTA とモノ クローナル抗体との複合化の検討及び <sup>225</sup>Ac との予備標識を行った。

#### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

4本側鎖の DOTA には p-SCN-Bn-DOTA を用いた。検討対象のモノクローナル抗体には、乳癌や胃癌の利用 に実際に利用されているトラスツズマブ(ハーセプチン®)を使用した。抗体と p-SCN-Bn-DOTA の複合化は、 pH 9.0 に調製した 100mM 炭酸水素ナトリウム緩衝溶液中で行った。混合溶液は室温の条件で 24 時間 100rpm の条件で撹拌し、反応終了後限界濾過を行い、未反応の p-SCN-Bn-DOTA を除去した。抗体に対する p-SCN-Bn-DOTA の結合モル比は鉛(II)-アルセナゾ-III 法を用いて算出した。

<sup>225</sup>Ac は、金属材料研究所アルファ放射体実験室で分離精製し 0.1M HCl 溶液として調製した。<sup>225</sup>Ac と抗体の標識には、抗体に対する p-SCN-Bn-DOTA の結合モル比が 27 のものを用いた。<sup>225</sup>Ac 溶液に L-アスコルビン酸、0.2M 酢酸アンモニウムを加え、最後に DOTA-抗体複合化合物を加えた。反応は 37℃で 2 時間 1000rpm で行った。反応後、混合溶液は、ペーパークロマトグラフィーで <sup>225</sup>Ac 標識抗体と未反応の <sup>225</sup>Ac の分離を行い、オートラジオグラフィーによって標識率を評価した。

### <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

今回の標識条件では<sup>225</sup>Ac の標識率は5時間以降に最大値を示し、それ以後は減少する傾向が見られた。 この傾向は文献で報告された結果と良く一致した。しかし、我々が利用した抗体に対するキレートの結合モ ル比は27であり、CDR領域へのキレートの結合も否定できない。抗体のCDR領域は抗原に対して特異的に 結合するために不可欠な場所で有り、この場所が修飾を受けた抗体はその抗体活性が低下することが知られ ている。本件等では抗体活性を評価していないため、今後はその検討も含めたAcの標識を行っていく必要が ある。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本検討では、精製をした<sup>225</sup>Acとトラス ツズマブの標識で最大 80%の標識率を得 た。今後はキレートと抗体のモル比を下 げた状態で、更に最適なpH,温度,反応時 間等を設定し、<sup>225</sup>Ac標識を進める。また で4本の側鎖を維持したDOTA-c(RGDfK) の合成およびそれを用いた<sup>225</sup>Acとの標識 を行い、動物を用いた治療効果の検証を



図. 各種標識条件における<sup>225</sup>Acと抗体との標識率

進めていく予定である。

## <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究を遂行するにあたり、金沢大学医薬保健研究域保健学系の川井恵一教授ならびに小林正和助教には貴 重な助言を頂いた。また金沢大学大学院医薬保健学総合研究科1年の加藤俊貴学士には実験で有用な情報を 提供して頂いた。

## 引用文献 (Reference)

- [1] Yoshimoto M, Hayakawa T, Mutoh M et al., In vivo SPECT imaging with <sup>111</sup>In-DOTA-c(RGDfK) to detect early pancreatic cancer in a hamster pancreatic carcinogenesis model. J Nucl Med. 2012; 53(5): 765-71.
- [2] Yoshimoto M, Ogawa K, Washiyama K et al., alpha(v)beta(3) Integrin-targeting radionuclide therapy and imaging with monomeric RGD peptide. Int J Cancer. 2008; 123(3): 709-15.
- [3] Maguire WF, McDevitt MR, Smith-Jones PM et al., Efficient 1-step radiolabeling of monoclonal antibodies to high specific activity with <sup>225</sup>Ac for α-particle radioimmunotherapy of cancer. J Nucl Med. 2014; 55(9): 1492-8.

## アクチナイド重い電子系化合物における非従来型超伝導 及び非フェルミ液体的性質に関する研究

○清水悠晴<sup>1</sup>)、青木大<sup>2</sup>)、網塚浩<sup>3</sup>)、本多史憲<sup>2</sup>)、本間佳哉<sup>2</sup>)、李徳新<sup>2</sup>)
<sup>1</sup>)東大物性研(現東北大金研)、<sup>2</sup>)東北大金研、<sup>3</sup>)北海道大理

### Abstract

We have performed high-sensitive measurements of thermodynamic quantities at very low temperatures for uranium heavy-fermion superconductors, UBe<sub>13</sub> and UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. For UBe<sub>13</sub>, we have measured heat-capacity and dc magnetization at low temperatures down to  $\sim$ 80 mK in magnetic fields up to 14.5 T. We have found an unusual field-induced anomaly and significant anisotropy in the non-Fermi-liquid normal state near the superconducting phase. Furthermore, for heavy-fermion antiferromagnet UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, we have performed heat-capacity measurements in rotating magnetic fields at low temperatures. We have found a novel anomaly which implies the presence of line-nodal quasiparticle excitations in the superconducting state of UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. We believe that these results lead to significant progress for understanding of unconventional superconducting ground state and unusual non-Fermi-liquid metallic heavy-fermions.

## 1. 緒言 (Introduction)

1983年に重い電子系のウラン超伝導体UBe<sub>13</sub>が発見されたのち、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, URhGe, UCoGeなど、非従来型超伝導及び非フェルミ液体的性質(異常金属状態)を示すものがアクチノイド 化合物にいくつか見つかっており、それらの超伝導メカニズムや異常金属状態の起源に大きな関心が 持たれている。しかし、これらの中で超伝導メカニズムが解明された例はほとんどなく、現在も精力 的に実験的・理論的研究が国内外で行われている。本研究では、UBe<sub>13</sub>の母物質及びTh置換系,UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の非従来型超伝導体の物性理解に焦点を当てる。これらのウラン系超伝導体において超伝導対形成引 力を反映する超伝導対称性が確定されていないケースが多く、また観測される非フェルミ液体的性質 の起源としては多チャンネル近藤効果や磁気量子相転移近傍の量子揺らぎの可能性が議論されている が、超伝導とどのように関連しているのか不明な点が多い。これらの異常物理現象に対する理解が進 んでこなかった理由として、アクチノイド系の化合物において純良単結晶を用いた実験研究が少なか ったことが挙げられる。また、極低温・強磁場環境下における系統的な精密物理量測定がなされてこ なかったこともその理由の一つである。

本研究ではウラン系重い電子系化合物における異常な非従来型超伝導及び非フェルミ液体状態に関 する理解を深めるため、純良単結晶を用い、極低温・強磁場領域における極限環境下での精密熱力学 量測定を行いアプローチしている。

## 2. 実験方法 (Experimental procedure)

2.1. 重い電子系超伝導体 UBe<sub>13</sub>の母物質に関して:純良単結晶を用い、精密磁化測定及び比熱測定を 極低温 80mK, 強磁場下 14.5 T の極限環境下まで行った。試料はこれまでに申請者が使用してきた既 に作成済みの単結晶を用いた。極低温磁化測定はキャパスタンス式ファラデー法により、比熱測定は 準断熱法によって行った。磁場方向は立方晶の[001], [111], [110]方向のそれぞれに対して印加した。

2.2. 重い電子系反強磁性超伝導体 UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> に関して:チョクラルスキー法によって作成した純良単結 晶を用い、東大物性研榊原研究室で極低温回転磁場中(4 T 以下、最低温 100mK)における精密比熱 測定を行った。本研究では、この系における非従来型超伝導の超伝導ギャップ構造を調べた。

## 3. 結果および議論 (Results and discussion)

3.1. UBe13の母物質に関して: すでに作成済みの純良単結晶を用い、精密磁化測定及び比熱測定をそ

の異常な超伝導相およびフェルミ液体的常伝導相に焦点を当て、極低温 80mK, 強磁場下 14.5 T の極限環境下まで行った。本課題申請時には、低磁場超伝導相における回転磁場中比熱の結果をまとめた 論文が Physical Review Letters において査読中であったが(現在、既に出版済)、その論文内容と深く かかわる実験として、高磁場の比熱・磁化測定実験を平成 27 年度にさらに進めた。磁場は立方晶の [001], [111], [110]方向のそれぞれに対して印加して行った。[001]方向に関しては、これまでの先行研 究から議論されてきた「磁場に鈍感な比熱」が 14.5 T まで続いていることが分かったが、一方で[111], [110]方向に関しては、比熱が磁場に鈍感ではなく、明確な異方性があること、さらに常伝導相におい て重い電子の状態密度の変化に起因する新奇な磁場誘起異常があることを熱力学量から初めて観測し た。低磁場の超伝導相における極低温磁化測定の結果はすでに Physical Review B に出版したが、高磁 場の非フェルミ液体常伝導相の比熱に関する測定結果は、2016 年 3 月に日本物理学会において発表し たところで、今後さらなる論文にまとめていく予定である。

3.2. UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>に関して:極低温回転磁場中における精密比熱測定を行い、その超伝導ギャップ構造を詳細に調べた。その結果、六方晶のc軸とa軸を含む面内における比熱の磁場角度依存性に超伝導ギャップ構造に由来する異常を観測した。この異常はこれまでに見つかっていなかった新奇な異常であり、 水平ラインノード(ゼロギャップ)を持つ超伝導ギャップと矛盾しないことが詳細な理論計算と併せ て明らかになった。特に比熱は重い準粒子の状態密度を反映するバルク量であるので、重い有効質量 を持ったフェルミ面に水平ラインノードがあることを支持する重要な結果である。しかし、フェルミ 面の北極と南極にポイントノードがある場合も否定できず、さらなる研究が必要である。極低温比熱 測定の結果は、既に日本物理学会(2015年秋季大会)で発表し、現在、結果は論文として投稿した段 階である。

### 4. まとめ (Conclusion)

ウラン系重い電子超伝導体の純良単結晶育成と 極低温精密熱力学量測定を行った。まず、UBe<sub>13</sub>に 関して極低温磁化・比熱測定を極低温下(~ 100mK)、高磁場 14.5T まで行い、超伝導相付近の 非フェルミ液体状態において重い電子状態密度の 変化に起因する新奇な異常を観測した。また、重い 電子系反強磁性超伝導体 UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>の純良単結晶を 用いて極低温回転磁場中比熱測定を行い、水平ライ ンノードをもつ超伝導ギャップが重いバンドにあ ることを支持する結果を得た。これらの結果は、非 従来型超伝導や非フェルミ液体などのアクチナイ ド 5f 電子系化合物における異常物理現象の理解を 深めるのに重要な結果である。



図 2. UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>における極低温回転磁場中比熱の結果(Y. Shimizu *et al.*, submitted.)。

5. 本共同利用に関連する発表論文等

【学術論文】

1) <u>Y. Shimizu</u>, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, and K. Machida Phys. Rev. Lett. **114**, 147002 (2015).

- Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, and K. Machida J. Mag. Mag. Matt. 400, 52 (2016).
- 3) <u>Y. Shimizu</u>, Y. Haga, T. Yanagisawa, and H. Amitsuka Phys. Rev. B **93**, 024502 (2016).
【日本物理学会・国際会議口頭発表】

1) <u>Y. Shimizu</u>, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, and K. Machida "Heat capacity measurements on UBe<sub>13</sub> in rotated magnetic fields: Anisotropic response in the normal state and absence of nodal quasiparticles", 20<sup>th</sup> International Conference on Magnetism, July 2015, in Barcelona, Spain.

- 2) <u>清水悠晴</u>、橘高俊一郎、榊原俊郎、堤康雅、町田一成、本間佳哉、青木大 「比熱測定から見た重い電子系反強磁性超伝導体 UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>の超伝導準粒子励起構造」 日本物理学会、2015 年 9 月、関西大学
- 3) <u>清水悠晴</u>、橘高俊一郎、河野洋平、榊原俊郎、芳賀芳範、山本悦嗣、網塚浩、町田一成 「重い電子系超伝導体 UBe<sub>13</sub> における極低温高磁場中比熱」 日本物理学会、2016 年 3 月、東北学院大学

### 自動抽出化学装置を用いた重アクチノイド元素の溶媒抽出を

### 目指した基礎実験

研究代表者:大阪大院理 笠松良崇

研究分担者:大阪大院理 近藤成美、重河優大、安田勇輝、篠原厚、東北大金研 山村朝雄、 大阪大 RI セ 吉村崇、京大原子炉 高宮幸一、大槻勤、

Solvent extraction of actinide elements using an automated apparatus toward the extraction of elements 101-103

Yoshitaka Kasamatsu<sup>1</sup>, Narumi Kondo<sup>1</sup>, Yudai Shigekawa<sup>1</sup>, Yuki Yasuda<sup>1</sup>, Atsushi Shinohara<sup>1</sup>, Tomoo Yamamura<sup>2</sup>, Takashi Yoshimura<sup>3</sup>, Koichi Takamiya<sup>4</sup>, Tsutomu Ohtsuki<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

<sup>3</sup>Radioisotope Research Center, Osaka University, Suita 565-0871

<sup>4</sup>Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori 590-0494

Keywords: actinide, lanthanide, solvent extraction, heavy elements, HDEHP

It is difficult to apply solvent extraction to short-lived heavy elements (heavy actinides and tansactinides) because online extraction apparatus which can be connected to a gas-jet transport system of nuclear reaction products are needed. In addition, rapid equilibration and phase separation are needed to determine the distribution ratios (D) of these elements. In this study, we are developing a flow-type rapid extraction apparatus for online extraction of heavy elements. The extraction apparatus equips a reactor tube (PTFE) filled with PTFE chips to well mix aqueous and organic solutions (Shortening of a diffusion length between these solutions is expected). The performance of the apparatus was checked by performing solvent extraction for Zr and Hf (homologues of Rf) and Sm and Eu (lanthanides). Solvent extraction of <sup>88</sup>Zr and <sup>175</sup>Hf was performed in the HCl/Aliguat 336 benzene or carbon tetrachloride system, and that for Sm and Eu was in the HNO3/HDEHP benzene system. The eluted mixture solution was centrifuged to separate the organic and aqueous solutions. The samples were then subjected to gamma ray measurement and the D values were determined. The D values determined with the apparatus were almost equivalent with those in equilibrium. This means that extraction equilibrium was rapidly achieved by using the apparatus (within 1 min). In addition, we developed a flow-type phase separator using a PTFE filter. We found that separation with the purity of each phase of higher than 95% was achieved with a 1-step separator.

### <u>1. 諸言</u>

原子番号の大きな重元素(重アクチノイドや超アクチノイド元素)は核反応でしか合成することができず、寿命も短い。このような元素を対象とした溶媒抽出実験を実施するためには、短時間で抽出と相分離を行う必要があるうえに、核反応生成物を迅速に搬送するガスジェットシステムと連結してオンラインの実験を実施できる抽出装置の開発が必要であり、非常に実現が困難である。実際に研究例も少ない。また、分配比を求めるためには短時間で抽出平衡に到達する必要がある。本研究室では、迅速な平衡到達を実現できるオンライン抽出装置の開発を進めている。現在、開発を行っている装置は、テフロンチューブに細かく刻んだテフロンビーズを詰めたものを抽出ユニットとして持つ装置[1]で、水相と有機相を同時に流し込むことで2相を細かく混ぜ合わせ、2相間の拡散速度を高めている。今回の実験では、超アクチノイド元素 Rf の同族元素である Zr と Hf 並びにアクチノイドの同族元素となるランタノイド元素である Sm と Eu に対して、この装置を用いた溶媒抽出実験を行った。また、実験時間の短縮のために膜分離法を用いた水相と有機相の分離装置も開発している。

### 2. 実験

放射性トレーサー<sup>88</sup>Zr と<sup>175</sup>Hf は、大阪大学核物理研究センターにて、それぞれ<sup>89</sup>Y(*p*,2*n*)<sup>88</sup>Zr と <sup>nat</sup>Lu(*p*,*xn*)<sup>175</sup>Hf 反応にて製造し、イオン交換法により精製した。Sm と Eu は安定元素を用いた。Zr と Hf は塩酸に溶解し、Sm と Eu は硝酸に溶解して用いた。有機相は、Zr と Hf の実験では、Aliquat 336 をベンゼンまたは四塩化炭素に溶解したものを、Sm と Eu に対しては HEDHP をベンゼンに溶解したものを用いた。水相と有機相を溶媒抽出装置の抽出ユニットに同時に流し込むことで抽出を行い、通過した混合溶液を PP チューブに捕集した。遠心分離により 2 相を分離し、それぞれをマイクロピペットで分取し放射性試料に対しては γ 線測定し、Sm と Eu は ICP-AES 測定することで定量し、分配比を求めた。この結果をバッチ法によって得た平衡到達した値と比べることで、装置を用いて平衡到達下の分配比を得るための条件を調べた。相分離実験では、抽出装置を通した水相と有機相の混合液を相分離ユニットに流し込み、水相に加える圧力を調節することで分離した。分離された水相と有機相それぞれの密度から純度を求めることで相分離ユニットの性能を評価した。

### 3. 結果と考察

抽出ユニットの長さ30 cm、内径1.0 mm、テフロンビーズ粒径250-500 μm、各相流速500 μL/min の条件下では、ZrとHfに対して、バッチ法による分配比と抽出装置を用いた抽出で得られた分 配比がほぼ一致した。このことから、ZrとHfに対して、バッチ実験では、20~30分程度要する 平衡到達時間を開発している抽出装置を用いることで1 min以内に短縮できることがわかった。 同条件下で、SmとEuの実験を実施したが、これらの元素に対しても、いまはまだデータのば らつきがあるが、おおよそバッチ法の値と一致した分配比を得ることができた。相分離実験に関 しては、1段の相分離器のみで約95%以上の純度で水相と有機相を分離することができた。 今後は、ランタノイド元素に対する実験をさらに進めていき、さらに、抽出ユニットと相分離 ユニットを連結して、安定した溶媒抽出が行えるように装置開発を進める。その後は、加速器オ ンラインの実験を実現するために、ガスジェットシステムと連結できる溶液化装置と抽出装置を 連結してテスト実験を行っていく予定である。

### 引用文献

[1] H. Itabashi et al, J. Flow Injection Anal. 20, 193 (2003).

### f金属錯体における特異な磁気特性の詳細の解明

研究代表者: 奈良女子大学·理学部·梶原孝志 研究分担者: 東北大学金属材料研究所·山村朝雄

Detailed investigations of the characteristic magnetic behaviors of the f-metal complexes Takashi Kajiwara<sup>1</sup>, Tomoo Yamamura<sup>2</sup> <sup>1</sup>Department of Chemistry, Nara Women's University, Nara 630-8506 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: lanthanide complexes, single-molecule magnets, slow magnetic relaxation

Single-molecule magnets (SMMs) are super-paramagnetic materials which show slow magnetic relaxation at low temperature. The origin of the slow magnetic relaxation is an intrinsic magnetic anisotropy of metal ions which fixes the direction of magnetization along the easy-axis. Lanthanide ions are good candidates for the construction of SMMs due to their large total angular momentum *J*. Another advantage for the use of lanthanide is the ability of the construction of isostructural complexes including different lanthanide ions; we can investigate the detail of physical properties by the comparison of these complexes. Hence we have synthesized isostructural tri-nuclear complexes each of which involves linear Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) array, where Ln denotes Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, and Dy. Their magnetic properties were investigated on the basis of the ac susceptibility, and it was found that the Dy(III) complex is an SMM, Ce(III), Nd(III), and Tb(III) complexes are field-induced SMMs, and the rest are non-SMMs. The difference of slow tunneling relaxation were well explained when we consider the parity of *J*; Dy(III) as a Kramers ion showed slower relaxation than that of Tb(III) as a non-Kramers ion; Ce(III) and Nd(III) showed faster relaxation than Dy(III) even though they are Kramers ions, which may due to the small *J* values of the former than the latter.

### <u>1. はじめに</u>

分子レベルで磁気ヒステリシスを示し、低温でミリ秒単位の遅い磁化緩和を見せる物質を単分子磁石 (SMM)と呼ぶ。f金属イオンが錯体を形成する際、f電子の特性として軌道角運動量が保持されるため、大 きな磁化を示すとともに、結晶場の異方性に応じて大きな磁気異方性を示す。筆者はこれまでの研究におい て希土類錯体における磁気異方性と結晶場の異方性について相関を報告してきた。希土類金属イオンの電子 状態は全角運動量 J とその射影である磁気量子数 J<sub>2</sub>により記述することができる。異方的な結晶電場の中で は、J 基底項は|J<sub>2</sub>|がそれぞれ異なる Kramers pair に副準位分裂するのであるが、結晶場の異方性が適切である 場合、|J<sub>2</sub>|が最大の副準位が他の副準位に比べて大きく安定化され、低温域で Ising 的に振る舞うようになる。 その遅い磁化緩和の機構解明に当たり、トンネル緩和の重要性に着目し研究を行ってきた。本年度は等構造 で中心金属の異なる 4 種類の単分子磁石を対象に、希土類イオンそれぞれの電子構造とそこで生じるトンネ ル過程の差異について検討を行った。

#### 2. 実験方法

Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)直線構造を有する三核錯体 (右図) について、Ln を軽希土類(Ce、Pr、Nd、Sm)から重 希土類(Tb、Dy)まで置換した錯体を合成し、その磁気特性について詳細な測定を行った。

既報では La(III)、Eu(III)や Tb(III)、Er(III)を中心金属とする三核錯体 について構造が知られているが、Ln(III)のイオン半径の違いにより分子 構造が異なるものであった。つまり、イオン半径の長い Tb(III)までの錯 体では直線性が高いのに対し、イオン半径の短い Er(III)では Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)配列は屈曲したものとなる。収率の向上などを目指して 様々な合成条件を検討したところ、Ce(III)、Pr(III)、Nd(III)、Eu(III)、 Sm(III)、Tb(III)、Dy(III)を含む錯体を再現性良く高収率で合成可能な条 件を見出した。この条件ではすべての錯体を等構造な結晶として単離が 可能であり、いずれに錯体においても Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)の配列は直線 性が高く、優れた単分子磁石特性が望めるものであった(右図、三核錯 体のカチオン部分の結晶構造。緑:Ln、黄:Zn、赤:O、青:N、黒、灰 色:C)。

得られた Ce(III)、Pr(III)、Nd(III)、Sm(III)、Tb(III)、Dy(III)錯体について様々な条件下において交流磁化率を測定し、磁気的性質を詳細に検討した。



### 3. 結果および考察

交流磁化率の測定データの一例として、 Ce(III)錯体について測定した虚数磁化率と温度の積<sub>ZM</sub>Tの温度・周波数依存性を右図に示 す。零磁場中で早いトンネル緩和が観測された ので、それを阻害するために 1000 Oe のバイア ス磁場を印加した条件での測定結果である。各 温度における磁化率の周波数依存性は Debye 式に従い、解析により単緩和であることが示さ れた。つまり、この Ce(III)錯体は field-induced SMM であることが明らかとなった。AC 磁場の 周波数 10~10000 Hz において 2.5~8 K の温度 領域で明確なピークが観測されており、



Arrhenius 解析の結果、磁化反転のエネルギー障壁  $\Delta E/k_{\rm B} = 35.7 \text{ K}$ 、緩和時間  $\mathfrak{n} = 0.22 \mu s$ と算出された。f 電子を 1 個しか持たない Ce(III)錯体において 36 K の障壁はかなり高いものであるといえる。

同様の磁化率測定を Pr(III)、Nd(III)、Sm(III)、Tb(III)、Dy(III)錯体についても行い、以下のような結果が得られた。

1. Pr(III)錯体はどのような条件下において遅い磁化緩和が観測されず、SMM 特性は見出されなかった。 DC 磁化率の温度依存性などから、 $J_z$  副準位間の分裂は不十分で、副準位間の混成を示唆する知見も得られた。

2. Nd(III)錯体は Ce(III)錯体同様、field-induced SMM として振る舞った。その磁気特性は Ce(III)錯体に類 似し、 $\Delta E/k_{\rm B}$  = 38.5 K、 $\eta$  = 0.21  $\mu$ s と算出された。

3. Sm(III)錯体はどのような条件下においても SMM 特性を示さない。DC 磁化率の温度依存性より、Sm(III) イオンと結晶場の異方性にはミスマッチが生じており、Ising 的な磁気異方性は生じていない。

4. Tb(III) 錯体も field-induced SMM として振る舞う。 $\Delta E/k_{\rm B} = 41.2$  K、 $\mathfrak{a} = 0.73$   $\mu$ s と算出された。

5. Dy(III)錯体は、バイアス磁場を印加しなくても遅い磁化緩和を示す SMM であることが示された。また、高いエネルギー障壁  $\Delta E/k_{\rm B} = 133$  K を持つことが示された。

以上のように、結晶学的に等構造の6錯体は中心金属により異なる磁気挙動を示すことが明らかとなった。 この振る舞いの違いについて、各金属イオンの基底電子状態とJのパリティより考察を行い、以下のような 結論に達した。

1. 重希土類は大きなJ (= L + S)を持つため SMM 特性に優れる。SMM となるか field-induced SMM になるかについては、Jが半整数か整数かに依存する。

Tb(III)の基底項は<sup>7</sup>F<sub>6</sub>、Dy(III)の基底項は<sup>6</sup>H<sub>152</sub>で、Jが大きいために磁化ベクトルも長く、スピン多重度も 大きい。Dy(III)のJは15/2と半整数で16個の副準位を含む。これらは異方的な結晶場中では8組の Kramers doublet に分裂し、双安定な電子構造を形成する。一方、Tb(III)のJは6と整数のため13個の副準位を含み、 すべてが doublet とはなりえない。このため双安定性がわずかに崩れ、基底副準位間の混成が生じる。零磁場 中では基底副準位間に早いトンネル緩和が見られることから、バイアス磁場中で遅い磁化緩和を示す fieldinduced SMM となる。

2. 軽希土類は重希土類に比べて J が小さい (|L-S|) ため、SMM 特性は若干劣る。Ce(III) (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)と Nd(III) (<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>) はいずれも J が半整数の Kramers イオンであり、双安定な電子構造を形成するはずであるが、J が小さいために基底 | $J_z$ |副準位間に混成が生じやすく、早いトンネル緩和が観測される。このため、この二つの錯体はバイアス磁場中で遅い磁化緩和を示す field-induced SMM となる。Pr(III) の基底項は <sup>3</sup>H<sub>5</sub> で J が整数の non-Kramers イオンであるため、基底  $J_z$ 副準位間の混成は Ce(III)や Nd(III)に比べてさらに大きくなり、SMM として振る舞うことが無い。

3. Ce(III)、Pr(III)、Nd(III)、Tb(III)、Dy(III)イオンが Oblate 型と呼ばれるのに対し、Sm(III)イオンは Prolate 型と呼ばれるイオンである。Oblate 型イオンに対して最適化された結晶場中では Sm(III)の磁気特性は劣って いて SMM 挙動は発現しない。これは、磁気異方性制御を目指した分子設計が正しかったことを示している。

### <u>4. まとめ</u>

今回、結晶学的に同形で中心金属イオンの異なる6種類の錯体の合成に成功し、単分子磁石としての特性 について詳細な検討を行った。結晶場の異方性が磁気異方性に与える影響は金属イオンにより異なるが、金 属イオンの電子雲形状と結晶場とのマッチングについて考察することで磁気異方性をある程度予測が可能で ある。一方、磁化反転の緩和速度については、結晶場の対称性とともに金属イオンの全角運動量のパリティ (偶奇性)が重要であること、その効果は軽希土類と重希土類で異なることが本年度の研究により明らかとな った。 以上の成果について2報の原著論文として報告した。

- 1) Chika Takehara, Poh Ling Then, Yumiko Kataoka, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura, and Takashi Kajiwara\* Slow magnetic relaxation of light lanthanide-based linear LnZn<sub>2</sub> trinuclear complexes *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 18276–18283. DOI: 10.1039/c5dt03148f.
- 2) Poh Ling Then, Chika Takehara, Yumiko Kataoka, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura, and Takashi Kajiwara\* Structural switching from paramagnetic to single-molecule magnet behaviour of LnZn<sub>2</sub> trinuclear complexes *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 18038-18048. DOI: 10.1039/c5dt02965a.
- また国際学会において口頭・ポスター講演を行い、成果を報告した。
- T. Kajiwara, C. Takehara, P.-L. Then, Y. Kataoka, SMM behaviors of isostructural Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) tri-nuclear complexes (Ln = Ce, Nd, Tb, and Dy) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), Honolulu, Hawaii, USA, December 15 - 20, 2015.
- 2) S. Kayahara, N. Irie, S. Ooka, H. Wada, C. Takehara, P.-L. Then, Y Kataoka, T. Kajiwara, T Yamamura, Syntheses and SMM behaviors of linear Zn<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup>-Zn<sup>II</sup> trinuclear complexes with pseudo threefold symmetry (Ln = Pr, Nd), PACIFICHEM 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 15 20, 2015.
- 3) N. Irie, S. Kayahara, S. Ooka, H. Wada, C. Takehara, P.-L. Then, Y Kataoka, T. Kajiwara, T Yamamura, Synthesis, structure, and SMM behavior of a Zn(II)-Ce(III)-Zn(II) complex with pseudo threefold symmetry, PACIFICHEM 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 15 20, 2015.

# 電子ネマチック揺らぎによる光散乱理論

研究代表者: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: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 物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット量子物性 我妻友明

Theoretical study of light scattering by electronic nematic fluctuations Hiroyuki Yamase<sup>1</sup>, Masaki Fujita<sup>2</sup>, Tomoaki Agatsuma<sup>1</sup> <sup>1</sup>National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: electronic nematic fluctuations, Raman scattering, x-ray scattering, iron-based superconductors, cuprate superconductors

The present proposal was a three-year project based on our recent work on a theory of Raman scattering from electronic nematic fluctuations in a one-band model (Phys. Rev. B **83**, 115116 (2011)). In the first year the theory was developed to a two-band case, which is a minimal model applicable to iron-based superconductors (Phys. Rev. B **88**, 125120 (2013)). In the second year we formulated a diagrammatic theory of spin-nematic fluctuations and discussed their implications for iron-based superconductors (New J. Phys. **17**, 073030 (2015)). This work provided an appropriate basis to incorporate in the original Raman scattering theory (Phys. Rev. B **83**, 115116 (2011)) higher order corrections (Aslamazov-Larkin diagram) coming from spin and charge density fluctuations, which are present in cuprate superconductors. To achieve this extension, in the third year we studied possible charge orders recently found in various cuprate superconductors (Europhys. Lett. **111**, 57005 (2015)).

#### 1. 緒言

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. 研究方法

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[1]。一昨年度は、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 dyz と dzx 軌道を含んだ2バンド模型への拡張を行い、鉄系高温超伝導体に対して実験を先導する理 論的基盤を与えた[2]。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 る可能性が鉄系超伝導体で議論されている。光はスピンネマチック揺らぎによっても散乱される。そこで、 昨年度は、その効果の理論的考察を行った。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)を通じて生じるが、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定数になる特徴がある。特に B<sub>1g</sub> 対称性に注目し、鉄系超伝導体 との関連を論じた[3]。本年度は、2011年に構築したラマン散乱理論[1] に高次ラマン散乱プロセスである Aslamazov-Larkin ダイアグラムを含めるべく、そのダイヤグラムに含まれる電荷密度波の寄与に着目し た。実際、近年、様々な銅酸化物超伝導体で電荷密度波が観測され大きな注目を集めている。しかし、ど のような電荷密度波が実際の系で観測されたのかは不明であり、その点を理論的に明らかにした。特に、 擬ギャップの影響が少ないと考えられる電子ドープ系銅酸化物超伝導体に着目した。電子ドープ系に対し て電荷不安定性を包括的に調べた申請者らの以前の理論結果[4]によれば、d 波ボンドオーダー(電子ネマ チックは d 波ボンドオーダーの波数がゼロになった状態に対応)が、実験的に観測された電荷密度波であ る可能性が高い。そこで、d 波ボンドオーダーによる共鳴 X 線散乱強度を理論的に計算し、実験との比較 を行った。

### 3. 結果および考察

d 波ボンドオーダーの静的感受率の波数依存性を計算した結果、q1=(q',q') と q2=(q,0)に特徴的なピーク 構造が現れることが分かった[5];実験に対応するパラメタでは q'=0.84π, q=0.49π。波数 q1のピークは、 高温では非常にブロードであるが、低温で発散する傾向がある。しかし、その温度依存性は異常である。 つまり、降温してもピークは依然としてブロードであり、発散する温度の極近傍の非常に狭い温度範囲で 急激にピークが鋭くなる。一方、波数 q2のピークは、降温と共にピークは鋭くなるという一般的な温度依 存性を示すが、絶対零度でもピーク値は有限に止まり発散しない。つまり、短距離の電荷秩序である。共 鳴 X 線散乱実験では、静的な感受率ではなく、同時刻相関関数の虚部を観測する。そこで、d 波ボンドオ ーダーの同時刻相関関数の虚部を計算した。驚いたことに、降温と共に波数 q1 近傍でスペクトルウェイト が増加するもののピーク構造は現れず、q1から(π, π)方向へブロードな構造が現れるのみである。つまり、 静的感受率で見られた q1 に対応する長距離秩序化の効果が同時刻相関関数では見られない。一方、同時刻 相関関数は、波数 q2 でピーク構造を示すが、降温と共にピークは鋭くなるもののピーク値は有限に止まり、 静的感受率と似た温度依存性を示す。

共鳴 X 線散乱では、波数  $q_2$ に対応する位置に電荷揺らぎのピークが観測されている[6]。実験的には短距離の電荷秩序であると報告されているが、これは同時刻相関関数が波数  $q_2$ でピークを示すものの、静的感受率は発散しない、という理論結果とよく一致している。波数  $q_2$ の大きさは実験とほぼ定量的に一致している。この波数  $q_2$ は( $\pi$ ,0)近傍でのフェルミ面上の 2k<sub>F</sub>散乱に起因しており、理論では実験的に観測されたフェルミ面と同じ形状のものを用いたため、良い定量的一致が得られたと理解出来る。

#### 4. まとめ

銅酸化物超伝導体を念頭において、単バンド模型を用いて構築された電子ネマチック揺らぎによるラマ ン散乱理論[1]を基礎にして、本研究を3年間に渡って実施した。1年目は、単バンド模型を2バンド模型 へと拡張し、鉄系超伝導体での電子ネマチック揺らぎによるラマン散乱の理論的予言を行った[2]。本研究 期間中に、実際に実験が行われ[7]、B<sub>1g</sub>の偏光配置に対してセントラルモードが現れるが、B<sub>2g</sub>の偏光配置 では現れない、という我々の理論的予言と一致していることが確認された。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。2年目 は、鉄系超伝導体で議論されている、スピンネマチック揺らぎの散乱強度の理論をファインマンダイヤグ ラムを用いて構築した[3]。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。その結果、圧力やドーピング等の制御パラメタと温度の平面で、スピ ンネマチック相図の形状も系の詳細には依存しない。一般的に期待される相図は、鉄系超伝導体で実際に 観測されている相図とは相容れないことから、スピンではなく軌道による電子ネマチックが実際に鉄系超 伝導体で生じている可能性を指摘した。この理論の数学的構造は、高次ラマン散乱プロセス (Aslamazov-Larkin ダイアグラム)の計算と類似性があり、2011年に構築したラマン散乱理論に高次散 乱プロセスを取り込み、より精密な理論構築への道を示唆する。Aslamazov-Larkin ダイアグラムには、 スピンや電荷の密度揺らぎの効果が含まれている。一方で、本研究期間中に、様々な銅酸化物超伝導体に おいて一般的に電荷密度揺らぎが存在することが実験的に示され、大きな注目を集めた。そこで、3 年目 はどのような電荷密度波が観測された可能性があるのか、その理論的研究を行った[5]。特に、電子ドープ 系銅酸化物超伝導体に着目した結果、電荷密度波として、d 波ボンドオーダーの可能性が高いことが判明 した。対応する共鳴X線散乱強度を理論的に計算し、実験結果の特徴をよく捉えられることを示した。

### 引用文献

- [1] H. Yamase and R. Zeyher, Phys. Rev. B 83, 115116 (2011).
- [2] H. Yamase and R. Zeyher, Phys. Rev. B 88, 125120 (2013).
- [3] H. Yamase and R. Zeyher, New J. Phys. **17**, 073030 (2015).
- [4] M. Bejas, A. Greco and H. Yamase, New J. Phys. 16, 123002 (2014).
- [5] H. Yamase, M. Bejas and A. Greco, EPL (Europhysics Letters) 111, 57005 (2015).
- [6] E. H. da Silva Neto, R. Comin, F. He, R. Sutarto, Y. Jiang, R. L. Greene, G. A. Sawatzky and A. Damascelli, Science **347**, 282 (2015).

[7] Y. Gallais, R. M. Fernandes, I. Paul, L. Chauviere, Y. X. Yang, M. A. Measson, M. Cazayous, A. Sacuto, D. Colson and A. Forget, Phys. Rev. Lett. **111**, 267001 (2013).

### 電子構造計算とマルチスケール・シミュレーションによる物性研究

研究代表者: 山口大院理工 嶋村 修二 研究分担者: 山口大国際総合科学 赤井 光治<sup>1</sup> 山口大院理工 仙田 康浩

Study of Materials Properties by means of the Electronic Structure Calculation and the Multi-Scale Simulation Shuji Shimamura, Koji Akai<sup>1</sup>, Yasuhiro Senda

> Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611 <sup>1</sup>Faculty of Global Science Studies, Yamaguchi University, Yamaguchi 753-8541

Keywords: thermoelectric materials, electronic structure calculation, atomic force microscopy, multi-scale simulation

III/IV group based semiconducting clathrates are a candidate of high-performance thermoelectric materials because of low lattice thermal conductivity and high carrier mobility. Ga/Sn clathrate with type-II structure showed a high *zT* value due to high carrier mobility. Also Ga/Sn clathrates have type-I or type-VIII structure though its carrier mobility is lower than that of type-II. We study the relation between crystal structure and carrier mobility from the viewpoint of the electronic structure. The multi-scale modeling is capable of investigating the multiscale process ranging from macroscopic to atomic scales. Atomic force microscopy (AFM) is a typical example involving the multi-scale process, in which the macroscopic motion of the AFM cantilever is closely related to atomic interaction between the cantilever and the substance. We propose a multi-scale model of the AFM using a coupling method of molecular dynamics and continuum, and discuss the mechanism of the observed energy dissipation of the AFM experiment.

#### <u>1. はじめに</u>

カゴ状の構造を持つ III/IV 族ベースクラスレート半導体は、低い熱伝導率と高いキャリア移動度を持つこ とが期待されるため、高性能熱電変換材料として注目されている.最近、IV 族の中でもタイプ II 構造を持つ Sn クラスレートが高いキャリア移動度による良好な熱電特性をもつことが報告された<sup>1)</sup>. Sn クラスレートで はタイプ II 以外にもタイプ I、タイプ VIII 構造を持つ III/IV 族クラスレートが知られているが、構造により 移動度に大きな違いが見られる.本研究では構造と移動度の関係をバンド構造の観点から調べた.

原子スケールとマクロスケールを結合するマルチスケール・シミュレーションを用いて,原子間力顕微鏡 (AFM)の観測原理を解明することをめざす.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・仕組みに関する理解は十分ではなく,特に,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.この振動減衰の仕組みを調べるために,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.

### 2. 計算・シミュレーションの方法

III/IV 族ベース Sn クラスレート半導体として、タイプ I 構造の Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> (BGS-I),タイプ II 構造の K<sub>8</sub>Ba<sub>16</sub>Ga<sub>40</sub>Sn<sub>96</sub> (KBGS-II),タイプ VIII 構造の Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> (BGS-VIII) の3 種類の構造について電子構造計算を 行った.アルカリ金属とアルカリ土類金属元素がカゴ内に位置するゲスト原子であり、Ga/Sn がカゴを構成 するホスト原子である.Ga/Sn はホスト格子内でランダムに配置しているので、Ga を単位格子内にランダム に配置して電子構造の計算を行った.電子構造計算は FLAPW 法に基づく WIEN2k コードを用いた.

分子動力学法 (MD)を用いて AFM のカンチレバー先端と試料表面との原子間力を計算し、マクロスケール なカンチレバーの振動はバネの振動で置き換える. 我々の研究グループが提案した計算手法を用いてカンチ レバー先端と表面間の原子の運動とバネの振動を結合することにより、マルチスケールな AFM の計算モデル を構築した<sup>2,3)</sup>. この計算モデルでカンチレバーの振動減衰の仕組みを調べるために、AFM 観測のカンチレ バー振動数に匹敵するバネの振動数 (MHz)での長時間 (マイクロ秒)の分子動力学計算を行った.

### 3. 結果および考察

高い熱電性能が報告されたKBGS-IIはn型であるため,熱電特性に重要な寄与をする伝導帯端に注目した. 伝導帯端のバンドはゲスト原子のs軌道とホスト原子のsp軌道が混成したキャラクターを持っているが,結 晶構造の違いにより,BGS-I,BGS-VIII,KBGS-IIの順でゲスト原子の寄与が弱くなる.この点を確認するため, ゲスト原子を抜いた場合のバンド構造も計算し,ゲスト原子のバンド構造への影響を調査した.その結果, BGS-Iではゲスト原子を抜くとバンドギャップが大きくなり,伝導帯端に位置したバンドが消失する. BGS-VIIIではバンド形状はゲスト原子がある場合と同様であるが,バンドギャップが開き,全体的に伝導帯 のバンド幅が小さくなる.また,KBGS-IIではゲスト原子を抜いてもバンド端近傍の構造に大きな変化はな く,バンド端近傍ではホスト原子の原子軌道でほぼ構成されている.興味深いのは,伝導帯端でのバンドに 対する電子密度分布の計算結果である.電子密度は,BGS-Iではゲスト原子の周りに分布するが,KBGS-II ではゲスト原子近くにほとんど存在しない.ゲスト原子はカゴ内で振幅の大きな非調和振動によりフォノン を散乱し熱伝導を低減すると共にキャリア散乱にも寄与すると思われるが,KBGS-IIではこの効果が弱いた め,高いキャリア移動率を示すと考えられる.

AFM では、カンチレバー先端と表面が接近 すると両者の間に原子間力が働き、この力が 外力としてバネに作用することでバネの振動 振幅が減衰する.非保存的な先端-表面間の 原子間力がバネに作用してバネのエネルギー が減衰することがわかった(右図).この非保 存力は先端-表面間の不可逆的な原子運動に よって生じ、この運動は表面原子に誘起された 格子振動(フォノン)が表面上で散逸すること によって現れる.これらのフォノンの散逸量や



振動の減衰量は計算モデルで用いた粒子間ポテンシャルなどのパラメターに大きく依存する<sup>4)</sup>. 今後は実際の先端-表面間の原子間力を表す原子モデルを用いて,AFM 観測に即した AFM 計算モデルの構築をめざす.

### <u>4. まとめ</u>

本研究ではIII/IV族ベースSnクラスレート半導体BGS-I,KBGS-II,BGS-VIIIに対して電子構造計算を行い、 クラスレート構造とn型キャリアの移動度の関係を電子構造の観点から調べた.これらの物質ではキャリア 移動度がBGS-I,BGS-VIII,KBGS-IIの順で高くなる.これは伝導帯端の電子状態において、ゲスト軌道の寄 与がこの順で小さくなりゲスト原子の非調和振動によるキャリア散乱の影響が小さくなることに起因する.

AFM の観測原理の解明をめざして、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 AFM のマルチスケール・シミュレーションを行った.先端と表面間の原子の運動とバネの振動を我々の研究グループが提案した計算手法を用いて結合した. 観測されているカンチレバーの振動が減衰することをこのシミュレーションで再現し、その減衰の仕組みを計算モデルの範囲内で説明することができた.

### 謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所の計算科学研究部門の支援の下で行われた. ここに深く感謝する.

### <u>引用文献</u>

- 1) K. Kishimoto, S. Koda, K. Akai, and T. Koyanagi, J. App. Phys., 118, 125103 (2015).
- Yasuhiro Senda, Nobuyuki Imahashi, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, Integrated Ferroelectrics, 155, 33-38 (2014).
- Yasuhiro Senda, Nobuyuki Imahashi, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 12, 339 (2014).
- 4) Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, Journal of Physics: Condensed Matter, in reviewed.

# 第 4 部

# 研究部 若手萌芽研究

### 新規開発シンチレータの宇宙における放射線検出器への応用

研究代表者:広島大学理学研究科 高橋弘充 研究分担者:広島大学理学研究科 河野貴文、大橋礼恵、内田和海 Application of newly developed scintillators to radiation detectors in space Hiromitsu Takahashi, Takafumi Kawano, Norie Ohashi, Nagomi Uchida Department of Physical Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8526

Keywords: Scintillators, Neutron, Gamma-ray, Satellite, Balloon

In this research, we studied the radiation detectors consisting the newly developed scintillators, LiCaAlF<sub>6</sub> (LiCAF) and Ce-doped Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Ce:GAGG). The LiCAF thermal neutron detector onboard PoGOLite balloon experiment was able to obtain flux variation of atmospheric neutrons, which become the background for gamma-ray observations of celestial sources, at the altitude of ~40 km around the northern pole. This measurement strengthened the detection of the gamma-rays from Crab pulsar by PoGOLite. For the GAGG scintillator, the fundamental characteristics were investigated such as the crystal shape dependency and the gamma-ray radiation tolerance, for the future CubeSat mission in 2017. Coupled with the photon detector Si-PM of 6x6 mm<sup>2</sup>, we measured the pulse height and energy resolution of <sup>137</sup>Cs 662 keV, with varying the GAGG size of 5x5x5 to 5x5x30 mm<sup>3</sup>. The radiation tolerance was confirmed up to 2.9 Mrad corresponding the exposure of a few 1000 years on the low-Earth orbits.

### <u>1. はじめに</u>

東北大学吉川研究室では、放射線に高い感度を持つシンチレータ結晶の開発が行われており、開発された 熱中性子の検出効率が高いLiCaAlF<sub>6</sub>(LiCAF)や、ガンマ線の検出効率が高くエネルギー分解能の良い Ce ド ープ Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(Ce:GAGG)などが世間で広く使われるにいたっている。本課題では、これらを宇宙空間 や高層大気で利用し、宇宙からの放射線やその場におけるバックグランド環境を観測する放射線検出器の開 発を目指している。

これまでの共同研究で、従来の中性子検出器に使われてきた 3He が世界中で枯渇することが予想され、代 替の高感度な中性子検出器の開発にニーズがあったことから、LiCAF を利用した中性子検出器の開発を行っ てきた(検出器の詳細については、昨年度 2014 年度の報告書を参照)。我々が宇宙からの天体信号を観測す る際に利用する人工衛星や気球実験で必要となる軽量・コンパクトでありながら検出効率の高い検出器を作 り上げ、実際に PoGOLite および PoGOLino 気球実験に搭載して大気中性子の観測データを取得することに成 功した。

GAGG シンチレータは宇宙におけるガンマ線検出器としても有望であり、我々がスウェーデンと共同で 2017年に打ち上げを予定している MIST キューブサット衛星に搭載する CUBES 検出器としても開発を行っ ている。GAGG は最近開発されたばかりであり、地上での限られた条件下では放射線耐性が調べられている が、まだ宇宙に打ち上げられた例は 1 例しかない。そもそも宇宙で利用された実績のあるシンチレータ結晶 には、NaI, CsI, GSO, BGO の4種類(この1年で LaBr と GAGG が1回ずつ打ち上げられた)しかない状況 であり、エネルギー分解能と高い検出効率を兼ね備えた GAGG が宇宙環境でも性能を発揮できる実績を積み 重ねていきたいと考えている。

### 2. 研究成果

今年度は、(1)LiCAF と(2)GAGG それぞれのシンチレータについて、以下の成果を得た。 (1)LiCAF シンチレータを用いた中性子検出器による大気中性子バックグランドの計測

我々が開発した LiCAF を用いた中性子検出器により、2013 年7月に放球した PoGOLite 気球実験において 北極圏の上空 40km における大気中性子バックグランドが変動する様子を計測することに成功した。この結 果により、PoGOLite でパルサー星雲(「かに」星雲)から有意にガンマ線天体信号を検出できていることを実 証することができた。この結果は、次の論文にまとめている(Chauvin et al. 2016 Experimental Astronomy, 41, 17-41, Chauvin et al. 2016 MNRAS Letter, 456, L84-L88)。またこの中性子検出器について出願していた特許が 認証された。

図1は、PoGOLite気球実験で検出したガンマ線と判定されたイベントと大気中性子イベントのライトカー ブである。横軸は、観測を行った 2013 年 7 月 12 日~14 日の約 2 日間に対応する。最初にガンマ線信号のレ ートが高いのは、気球が上昇中のため大気中性子に起因するバックグランドレートが高かったためである。 一方で、13 日と 14 日それぞれ正午付近でガンマ線信号のレートが上昇しているのは、目標天体である「か に」星雲からのガンマ線信号を観測できているからと考えられる。この間に、バックグランドのレートは約 4 c/s で一定(13 日ではむしろ減少)している。このバックグランドの振る舞いは、同時に計測した熱中性子 のレートと一致している。

図2のヒストグラムは、「かに」星雲を観測中のガンマ線データから検出された中性子星のパルス信号である。予想されるパルス波形およびパルス周期 33ms と一致していることが分かる。観測と予測モデルの比較からも、天体信号とバックグランドのイベント数の比は 1:4 と推定される。

中性子はシールドが難しく、PoGOLiteのバックグランドの主要成分である。今回LiCAF中性子検出器によって大気中性子のフラックスを同時に実測できたことで、PoGOLiteのガンマ線信号のライトカーブはバック グランドの変動による擬似的な振る舞いなどではなく、天体からの信号を検出できていることを明確に示す ことができた。これによりPoGOLite気球実験の科学目標である、「かに」星雲におけるガンマ線の放射機構 について制限を付けることができた。次回、2016年夏のPoGOLiteの再フライトの際にも、このLiCAF中性 子検出器を搭載予定である。



図 1、PoGOLite 気球実験で検出された (赤)主検出でガンマ線と判定された イベントと(青)同時に搭載されてい た LiCAF 中性子検出器で計測した大 気中性子イベントのライトカーブ。ガ ンマ線信号の内、4 c/s 程度はバックグ ランド。毎日 12 時頃に、「かに」星雲 が南中し大気による吸収が最も少な くため、ガンマ線信号を観測しやすい (カウントレートが最も高くなる)。



図 2、図 1 の「かに」星雲を観測中の ガンマ線データから検出された 33ms の中性子星のパルス信号。実線は、予 想されるパルス波形。1 周期の中に 2 つのピークがある。データと予想モデ ルの比較から、バックグランドの寄与 は約 1000 イベントのレベルにあると 推定される。

(2) GAGG シンチレータの基礎特性と放射線耐性(広島大学内田和海卒業論文 2016)

2017年打ち上げのキューブサット搭載に向け、GAGG について読み出す光検出器 Si-PM に対する形状依存 性、ガンマ線に対する放射線耐性などの基礎特性を計測した。

数100 keV 以上のガンマ線の検出効率を高めるためにはシンチレータに数 cm 程度の厚さが必要であるが、 均一性が悪かったり内部吸収が存在すると場所毎にシンチレーション光量のバラツキが生じ、大きな結晶ほ どエネルギー分解能が劣化してしまう。そこで我々は、キューブサットに搭載した衛星軌道上で予想される 室温程度の環境下で、利用を考えている Si-PM の受光面 6x6mm<sup>2</sup>に対し、シンチレータの長さを 5x5x5, 5x5x10, 5x5x20, 5x5xx30mm<sup>3</sup>まで変化させて、<sup>137</sup>Csの662 keV ガンマ線について光量とエネルギー分解能を計測した。 その結果、サイズが大きくなるほど光量は徐々に減少するものの、低エネルギー側のスレッショルドは天体 観測の目標である 30 keV を達成することができた。またエネルギー分解能については、3cm のサイズでも約 7%であり、軌道上において電子・陽電子対生成で生じる 511 keV のガンマ線ラインを明確に検出できること が分かった。

放射線耐性については、広島大学工学部において 31 TBq の <sup>60</sup>Co を用い 1 日で 2.9 Mrad (衛星軌道上における数 1000 年分) 照射したが、GAGG の光量とエネルギー分解能には劣化は見られなかった。

これにより、数 cm の大きなサイズの GAGG を衛星軌道でも問題なく天体観測に利用できることを実証することができたと考えている。

### <u>3. まとめ</u>

本研究を通じて、LiCAF 検出器が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熱中性子を高 感度で計測できることを実証し、ガンマ線の天体信号を観測する際に有益であることを明らかにした。GAGG については、2017 年打ち上げ予定のキューブサット搭載に向け、基礎特性を測定しシンチレータのサイズや 放射線耐性に問題がないことが分かった。

### <u>謝辞</u>

本課題の共同研究先である東北大学吉川研究室の皆様には、GAGG シンチレータのサンプルを提供していただくとともに、実験の方法や結果の考察に多くの助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

# 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:東京大学大学院工学系研究科 千葉 大地

Properties and electric field effect of magnetic transition metal ultra-thin film deposited on polar oxide

### Daichi Chiba

Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

Keywords: Polar oxide, ultra-thin ferromagnetic metals, electric field effect

#### Abstract

Structural and magnetic properties of the Co thin films deposited directly on atomically-flat Zn- and O-polar surfaces of a ZnO substrate have been studied. Scanning transmission electron microscope revealed that the Co layer on the Zn-polar surface had an fcc(111) structure with sharp interfaces. On the other hand, that on the O-polar surface showed an amorphous or a poly-crystalline texture with rough interfaces. A possibility of an intermixing with oxygen atoms was suggested as well. In addition, clear differences in magnetic anisotropy and Curie temperature were confirmed most likely attributed to the structural difference of the ferromagnetic Co layers.

### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

本研究では、極性酸化物上にスパッタ製膜した数原子層の強磁性金属薄膜(主に Co)の磁気特性に注目し、 研究を進めてきた。極性酸化物上の金属超薄膜には、ビルトインされた内部電界が加わっているはずである (図1)。金属側の界面における電子濃度変化は、下地酸化物表面の極性によって決まる。つまり、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。これを観測し、その起源を多角的な実験により理解することが本研究の目的である。著者は、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[1-4]。中でも磁気異方性(磁 化容易軸方向)は、磁気記録応用にとって非常に重要な物性であるが、本研究により新たな発想に基づいた物 質デザインの指針を発信できるかもしれない。また、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、優れた舞台となりうるだろう。

本研究では、ZnO 極性基板上にポピュラーな 3d 遷移金属強磁性体である Co を製膜し、目的達成のための 実験を行った。ZnO の紫外発光[5]や量子ホール効果[6]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 低温物理学研究部門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極性面上に強磁性原子層金属薄膜を製膜する。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 た内部電界)によるものであろうか?

### <u>2. 実験方法(Experimental procedure)</u>

東京電波製の ZnO 基板の O 極性面と Zn 極性面に、Co の超薄膜(0.4-3.6 nm)を直接スパッタ製膜し、Pt (2.4 nm)でキャップした。一枚の ZnO 基板を二つに割って、それぞれの表と裏に Co/Pt を製膜しただけである。X 線構造解析により、Co 層は fcc(111)もしくは hcp(0001)配向していることを確認した。試料表面は、基板のス ッテプアンドテラス構造がそのまま残っているほど平坦であることが原子間力顕微鏡により確かめられた。

### 3. 結果および考察(Results and discussion)

同じ物質上に同じ物質を製膜しただけであるが、極性面が異なるだけで全く異なる磁気的性質を示すこと が分かった。Zn極性面上の試料は明瞭な面内磁気異方性、O極性上の試料は同じく明瞭な垂直磁気異方性を 示した。また、キュリー温度はZn極性面上の試料が約60K高いという結果が得られた。

透過電子顕微鏡を用いて界面付近の構造同定を行ったところ、Zn 極性面上に製膜した試料は極めて良好な ZnO/Co 界面を有しており、Zn 終端面直上の Co の 1 原子層の面内の原子間隔は ZnO の a 軸の格子定数と同 等(~0.32 nm)であることが分かった。Co 膜厚 3.6 nm の試料では、Co は 2-3 原子層で格子緩和が起こり、ほぼ バルクの格子定数に落ち着いた。また、6 原子層以降はほぼ完全な fcc(111)配向を示していることが分かった。 一方で O 極性面上の Co は ZnO 基板との混じりあいが生じ、多結晶もしくはアモルファス状の構造であった。 Co は O の直上に位置しやすいと考えられ、表面エネルギーが安定化するように構造を再構成し、そのために 混じりあいが生じている可能性がある。

### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

観測された磁気特性の違いは、Coの結晶性もしくは結晶構造に起因したものである可能性が高い。当初の 目論見(ビルトイン内部電界)が機能しているかどうかまでを理解するには至っていないが、Zn極性面上の ZnO/Coの美しい界面は、ビルトインされた電界の存在を強く感じさせるものであり、ラシュバ効果に関連し た研究などへの理想的な舞台を提供するものともなりうるかもしれない。極性酸化物と金属の界面では、極 性面によって金属側の構造・磁性に大きな影響が出ることが明らかとなった。

### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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、受け入れ研究室の低温物理 学研究部門・塚崎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。

### <u>引用文献(Reference)</u>

[1] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, Nature 408, 944 (2000).

- [2] D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura, and H. Ohno, Science 301, 943 (2003).
- [3] D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani, F. Matsukura, and H. Ohno, Nature 455, 515 (2008).
- [4] D. Chiba, S. Fukami, K. Shimamura, N. Ishiwata, K. Kobayashi, and T. Ono, Nat. Mater. 10, 853 (2011).
- [5] A. Tsukazaki1, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Mater.* **4**, 42 (2005).
- [6] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, M. Kawasaki, Science 315, 1388 (2007).

## フォノンの角運動量輸送によるスピン流の制御

研究代表者:神戸大理 山本 慧

Control on spin current via phonon angular momentum transport Kei Yamamoto Department of Physics, Kobe University, 1-1 Rokkodai, Kobe 657-8501

Keywords: spintronics, anomalous Hall effect, spin waves

Abstract: The spin transport in solid state materials is a complicated process involving conduction electrons, dynamics of magnetization and lattice vibrations. The recent serge of interest in conversion of heat and mechanical rotation to spin asks for a microscopic theory of angular momentum transport via quanta of the lattice vibration, namely phonons, and their interaction with conduction electrons as well as spin waves. In this project, we have approached this problem by means of quantum field theory and report a new type of conversion between ordered spin moments and electrical current through the effect of spin waves driven by dipole-dipole interaction. While the formulation of angular momentum transport by phonons is still in progress, an analogous theory of conversion between spin and heat current will be developed based on the formalism reported here.

### 1. 緒言

固体中のスピン輸送は伝導電子、磁化の運動、そして格子の振動が密接に関与する複雑な物 理現象である。近年熱や力学的回転による電子スピンの制御に注目が集まる中、格子運動の 量子であるフォノンによる角運動量の輸送とその伝導電子やスピン波との相互作用を微視 的に記述する理論的枠組みが必要とされている。本研究ではこの問題に場の量子論の方法 を用いて取り組み、スピン波の双極子相互作用に起因する新規な局在磁化と電流の間の変 換機構を導くことに成功した(文献1)。フォノンによる角運動量輸送の理論は現在のとこ ろ完全な定式化までは至っていないものの、今回報告する方法論を用いて同様のスピンと フォノンが運ぶ熱流の間の変換理論を構築する研究を現在行っている。

### 2. 研究方法

本研究では、電子とスピン波の量子であるマグノンの相互作用を含んだ多体ハミルトニア ンから出発し、線形応答理論の久保公式と場の量子論を用いてマグノンとの相互作用から の寄与を摂動的に取り入れた電導率テンソルの解析的表式を導いた。電子単体で異常ホー ル効果を発現するためには電子のスピン軌道相互作用をハミルトニアンに含めることが必 要であることが知られているが、今回はスピン軌道相互作用を無視し、代わりにマグノン側 のハミルトニアンに双極子相互作用を含めたモデルに対して上述の表式を適用してホール 伝導度を計算した。双極子相互作用はマグノンの熱ホール効果を誘起することが先行研究 で分かっているが、電子がマグノンとの相互作用を通じてそのカイラルな軌道運動を受け 継ぎスピン軌道相互作用なしでもホール電導率が実際に有限の値をとることを示すべく解 析的な計算とモンテカルロによる数値的な運動量積分の定量的評価を行った。

### 3. 結果及び考察

図1に示すように温度のおよそ 二乗でスケールする有限のホー ル伝導度が双極子相互作用する マグノンとの結合から生じるこ とが導かれた。カイラルな軌道 運動を生み出す双極子相互作用 が主に長波長のマグノンにしか 影響を与えないため、マグノン の相空間の大部分を支配する交 換結合と双極子相互作用の強さ の比で最終的なホール電導率の 値が定まり、鉄のパラメータを 用いた結果残念ながら実験的な 測定は難しい非常に小さな寄与



図1:ホール伝導率の温度依存性

しか得られないことがわかった。電子とマグノンの交換結合の摂動展開でホール効果を生み出す最低次は三次の項で、この部分は Chiral Spin Correlation による電子の歪散乱である と物理的に解釈できる。このような散乱の寄与は非平衡状態を作ってマグノンの数を増や せばそれに比例して大きくなると期待され、現在そのような非平衡ホール効果への理論の 拡張を検討中である。

### 4. <u>まとめ</u>

場の量子論の手法を用いてこれまでに知られていなかった双極子相互作用により伝搬する マグノンとの結合に起因する新しい異常ホール効果の機構を提案した。定量的には実験検 証が難しいという残念な結果に終わったが、非平衡状態への拡張やフォノン熱流とスピン の変換理論への応用など幅広い今後の展開が期待できる。

### 引用文献

 Kei Yamamoto, Koji Sato, Eiji Saitoh and Hiroshi Kohno, Physical Review B 92, 140408(R) (2015)

### リチウム・窒素・ホウ素を含む水素化物の分解過程に伴うリチウム

### 伝導の動力学的解析

研究代表者:琉球大理 中川 鉄水 研究分担者:琉球大院理工 上里裕紀 琉球大理 佐次田頌 東北大金属材料研究所 松尾 元彰 折茂 慎一

Title of the cooperative research in English

Tessui Nakagawa, Hiroki Uesato<sup>1</sup>, Sho Sashida<sup>2</sup>, Motoaki Matsuo<sup>3</sup>, Shin-Ichi Orimo<sup>3</sup> <sup>1</sup>Graduate Student, Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus, Nishihara-Cho 903-0129

<sup>2</sup>Bachelor Student, Faculty of Science, University of the Ryukyus, Nishihara-Cho 903-0129

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Ammonia borane, Raman scattering, hydrogen storage, ionic conductivity

Lithium amidoborane (LiAB, LiNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>) is a promising hydrogen storage material for on-board hydrogen resource. There are some issues for practical use such as H<sub>2</sub> desorption kinetics and impurity emission. In order to overcome these drawbacks, dehydrogenation mechanism of LiAB has been studied in this study. LiAB was synthesized by the reaction between ammonia borane (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) and LiH in tetrahydrofuran (THF). In-situ Raman scattering of LiAB during dehydrogenation showed that B-H vibration modes firstly changed before hydrogen desorption at 60 °C. After that, both B-H and N-H vibration peaks were shifted, changed, and decreased above 80 °C, where is the dehydrogenation temperature of LiAB. These results indicate that activation of N-H bond is important for improvement of LiAB dehydrogenation kinetics. Ion conductivity of LiAB after dehydrogenation was higher than that before dehydrogenation probably due to formation of ionic polymer.

### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年、化石燃料に代わるクリーンエネルギーとして水素が注目されている。水素は、質量エネル ギー密度は高いが体積エネルギー密度が低いため、いかに高密度に貯蔵するかが水素社会実現へ の重要な課題の一つである。水素の高密度貯蔵が可能な水素貯蔵材料のうち、アンモニアボラン

(NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>、AB) は重量あたりの水素密度が 19.6 wt.%と非常に高いが、遅い水素放出速度や、 水素放出に伴うアンモニア(NH<sub>3</sub>) やジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) などの人体や燃料電池に有害な不純ガス 放出といった問題がある。この改善策の一例として AB 中の水素原子一個と金属原子が置換した 金属アミドボラン (*M*NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>、MAB) があり、水素放出速度と不純ガス放出が改善されること が報告されている<sup>1)</sup>。本研究では更なる水素貯蔵特性の向上を目指し、MAB の一つであるリチ ウムアミドボラン (LiAB) の水素放出反応機構の考察を目的とした。

### 2. 実験方法(Experimental procedure)

THF 中で AB と水素化リチウム(LiH)を混合・攪拌し LiAB を得た。得られた LiAB は 225 ℃ での水素放出前後でラマン散乱測定と交流インピーダンス法によるイオン伝導の活性化エネル ギー測定を行った。加えて 160 ℃まで加熱しながらラマン散乱のその場(in-situ)測定と、ジー ベルツ装置を用いて気体の状態方程式と圧力変化から水素放出量を定量した。

### 3. 結果および考察(Results and discussion)

LiAB の水素放出量測定では 80、90、120 ℃に水素放出ピー クと、160 ℃で 1.7 当量(理論値: 250 ℃、2.0 当量)の水素 放出を確認した。in-situ ラマン散乱測定では 60 ℃から 2200 cm<sup>-1</sup> 付近の B-H 伸縮振動ピークが形状変化・減少し、 80-100 ℃で 3300 cm<sup>-1</sup>付近の N-H 伸縮振動の強度が減少した

(図 1)。以降の温度では更なる水素放出反応の進行に伴い N-H 振動強度が減少した。225 ℃まで加熱した LiAB ではリ チウムポリボラジレン (LiNBH)<sup>2)</sup>が生成すると報告されて おり、そのためポリマー特有の蛍光により不明瞭なプロファ イルとなったが、N-H 振動ピークの消失が観測された。LiAB の水素放出後のインピーダンス測定では、活性化エネルギー は 90 kJ/moL であり、ポリマーとしては高い伝導度を示し たが、LiBH4 の低温相と同程度の伝導度であった。以上の



結果から、LiAB の放出機構は B-H 結合から不安定化し、続いて N-H 結合が不安定化すること で水素放出が進行することが明らかになった。また、水素放出後に生成される LiNBH は、イオ ン性ポリマーである可能性が示唆されたが、電池材料へ利用するためには更なるイオン伝導度の 改善が必要であることが明らかになった。

### 4. まとめ (Conclusion)

LiAB の水素放出反応では最初に B-H 結合が、次いで N-H 結合が不安定化することが明らかに なった。このことより水素放出速度は N-H 結合の不安定化の促進により改善されると予想され る。また、LiAB の水素放出後の物質はイオン性ポリマーであり、電池材料へ応用するためには、 更なる改善が必要であることが明らかになった。

参考文献 1) K. Shimoda, et al., *J. Phys. Chme. C.* 114 (2010) 14662-14664. 2) A. T. Luedtke, et al., *Inorg. Chme.* 49 (2010) 3905-3910.

# εマルテンサイトを利用した生体用コバルトクロム合金の 新規高強度化法の確立と強化メカニズムの解明

研究代表者:仙台高專 森 真奈美 研究分担者:東北大金研 山中 謙太

Novel biomaterial Co-Cr alloys strengthened by highly deformed  $\varepsilon$  martensite

Manami Mori<sup>1</sup>, Kenta Yamanaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials and Environmental Engineering, National Institute of Technology, Sendai College, 48

Nodayama, Medeshima-Shiote, Natori 981-1239

<sup>2</sup>Institute for Materials

Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Keywords: biomaterials, & martensite, mechanical properties, plastic deformation

Ni-free Co–Cr–Mo alloys are some of the most difficult-to-work metallic materials used commonly in biomedical applications. In this study, the cold-rolled microstructure of the Co–29Cr–6Mo–0.2N (mass%) alloy were investigated in detail to clarify the microstructural evolution and plastic deformation mechanisms during cold rolling. Further, its work-hardening behavior is discussed with a particular focus on the strain-induced  $\gamma$  (fcc)  $\rightarrow \varepsilon$  (hcp) martensitic transformation (SIMT). The planar dislocation slip and subsequent SIMT occurred even in the initial stage of the deformation process owing to the low stability of the  $\gamma$ -phase and contributed to the work hardening behavior. However, the amount of the SIMTed IMTeder, the amount of the SIMTedIMTedning behavior.n work hardening during cold rolling. the deformation process owing to the low stability of the SIMTed IMTedersecting of the SIMTedIMTedning behavior.n work hardening during cold rolling. the deformation process owing to the low stability of the low stability of the  $\gamma$ -phase af work hardening behavior. We revealed that he intersecting of the SIMTed IMTedersecting of the SIMTedIMTedning behavior.n work hardening behavior. The results obtained in this study suggest that the interaction between  $\varepsilon$ -martensites, and ultimately its relaxation mechanism, is of significant importance in the cold deformability of such alloys.

### 1. 緒言

生体用 Co-Cr-Mo (CCM) 合金は耐食性、耐摩耗性に優れ、人工股関節や歯科材料等に使用されてきた。 近年では脊椎側弯症等の治療に用いられる矯正用器具や骨固定具にも適用されており、その用途はますます 広がりつつある。このような医療用デバイスでは、例えば脊椎矯正用ロッドでは患者への負担を軽減するた めロッド細径化や耐久性の向上が強く求められており、その素材となる高強度な CCM 合金の開発が必要不 可欠である。しかしながら、主に炭化物による析出強化を利用した従来の CCM 合金では上記デバイスに要 求される高強度を得ることは難しい。したがって、高強度材の実現に向け新たな概念に基づいた合金設計・ 組織制御が求められている。 生体用 CCM 合金は約 1173 K 以上の高温域で  $\gamma$  相(fcc 構造)、低温域で  $\varepsilon$  相(hcp 構造)がそれぞれ熱力 学的に安定であり、母相である  $\gamma$  相からマルテンサイト変態により  $\varepsilon$  相が形成する。鉄鋼材料の場合、マル テンサイトは強化相として積極的に用いられているが、本合金において冷却過程で形成する「非熱的  $\varepsilon$  マル テンサイト」は強度に及ぼす影響は小さい[1]。また、本合金の  $\varepsilon$  マルテンサイトは塑性変形能を低下させる 要因とされてきたため、 $\varepsilon$  マルテンサイトは強化因子として実質的に用いられておらず、金属組織学的にも 十分な研究がなされていない。

本研究では、 ε マルテンサイトを用いた新規な高強度化手法の確立に向け、冷間圧延において形成する ε マルテンサイトに着目して組織変化および塑性変形メカニズムを明らかにすることを目的とした。

#### 2. 実験方法

高周波真空誘導溶解炉を用いて Co-28Cr-6M-0.2N (mass%)合金を溶製した。その後、1498 K で 12 時間の 溶体化熱処理後、1473 K で熱間鍛造を行い、水冷した。次に 1473 K で 10 分間の熱処理を行い、幅 30 mm、 長さ 80 mm、厚さ 3 mm の板材に切り出したサンプルを用いて、熱間鍛造材を室温にて 1 pass あたり 0.15 mm で圧延率(r) 0-50 %まで繰り返し圧延を行った。冷間圧延による構成相の変化を X 線回折(XRD)にて調 べ、組織観察を走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線後方散乱回折(EBSD)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用 いて行った。また、冷間圧延による機械的特性の変化を引張試験により調査した。

#### 結果および考察

Fig. 1 に冷間圧延材の Vickers 硬さを冷間圧延率に対してプロットした結果を示す。冷間圧延率の増加に伴っていずれの合金組成においても硬さが著しく増加し、破断直前のr = 40%では Vickers 硬さは約 550 Hv にまで達した。なお、本研究で用いた N 添加材では図 1 において冷間圧延初期 (r = 0-10%)の硬さは著しく増加して傾きが急であるのに対し、r = 10%以降は硬さの増加量は小さくr = 0-10%の傾きよりも緩やかになり、2段階の加工硬化挙動が観察された。このことから、以下ではr = 10%付近を境として冷間圧延率が小さい (r = 0-10%)を Stage 1、大きい (r = 10-40%)を Stage 2 とし、それぞれの組織形成を段階的に観察した。

SEM 観察の結果、冷間圧延初期(stage 1)ではγ相中に直線的なすべり線のコントラストが観察され、このような粒内に存在する薄いバンド状組織は冷間圧延率の増加に伴い増加し、不明瞭かつ不鮮明になった。

圧延率がさらに増加するとラメラ状の組織が形成されるとと もに、その内部には微小な等軸状の加工組織が形成されてい た(Fig. 2)。各圧延率における  $\varepsilon$  相分率を EBSD 測定により 算出した結果、r = 10%までは 10%以下と  $\varepsilon$  相の形成量は少な いが、r = 20%付近から増加し始め、最終的にr = 40%では 30 -40%程度となった。したがって、r = 40%では 500 Hv 以上と 非常に高い Vickers 硬さを示すが、その場合でも  $\varepsilon$  相分率は 50%以下であったことから加工硬化挙動と  $\varepsilon$  相量の相関は小 さいことが示唆された。

Fig. 3 に各圧延率における EBSD 測定結果を示す。SIMT ε



**Figure 1.** Variation in the Vickers hardness of the Co–29Cr–6Mo–0.2N alloy with the cold-rolling reduction.



**Figure 2.** (a) SEM-backscattered electron (BSE) image of the Co-29Cr-6Mo-0.2N alloy specimen cold rolled to 40%. The magnified version of (a) is shown in (b).

相の形成はγ相中の焼鈍双晶 (ATB) 上において優先的に観察された (Fig. 5a, r = 10%) [3]. しかしながら, Kernel average misorientation (KAM) による局所ひずみ解析の結果、焼鈍双晶界面に形成した SIMT  $\varepsilon$  相周辺で は大きなひずみは観察されなかった。Fig. 5b および c に r = 20%において観察された (b) 結晶粒内に形成し た SIMT  $\varepsilon$  相および (c) SIMT  $\varepsilon$  相が交差 (相互作用) した領域の KAM map をそれぞれ示す。Fig. 5b では SIMT  $\varepsilon$  相周辺において大きな KAM が観察され、SIMT  $\varepsilon$  プレート間で明確に交差した領域 (Fig. 5c) では Fig. 5b よりもさらに大きな KAM が観察された。したがって、従来は $\varepsilon$ マルテンサイトの形成自体が加工硬化の要 因と考えられていたが、本研究により SIMT  $\varepsilon$  相の交差 (相互作用) に起因した局所的なひずみの導入が加工 硬化の本質的な要因であることが明らかとなった。

### 4. まとめ

冷間圧延率の増加に伴い、Vickers 硬さおよび引張強度は単調に増加したが、冷間圧延率10%までは硬さの 増加率が高く、それ以降は緩やかに増加する2段階の加工硬化挙動が観察された。上記の著しい加工硬化は 冷間圧延により起こる SIMT に起因していた。ただし、SIMT ε 相の形成自体は大きなひずみの導入を伴わず、

板状の SIMT ε 相間、あるいは Shockley 部分転位と の交差(相互作用)により界面近傍に局所的なひず みが導入され、それにより著しい加工硬化を示すこ とが明らかになった。

### 引用文献

[1] K. Yamanaka et al., J. Mech. Behav. Biomed. Mater.,29 (2014) 417–426.

[2] M. Mori et al., Mater. Sci. Eng. A, 528 (2010) 614–621.

[3] Y. Koizumi et al., Acta Mater. 61 (2013) 1648-1661.



**Figure 3.** Phase maps and corresponding KAM maps showing the effects of (a) the SIMT at ATBs, (b) intragranular SIMT, and (c) intersecting SIMT.

### 巨大ひずみ加工後のチタン合金の組織に及ぼす熱処理の影響

研究代表者:医科歯科大生材研 蘆田 茉希 研究分担者:医科歯科大医歯総 花井 実菜美

Effects of heat treatment on microstructure of Ti alloy by severe plastic deformation Maki Ashida, Minami Hanai<sup>1</sup>

Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University, Chiyoda-ku 101-0062 <sup>1</sup>Graduate School of Medical and Dental Sciences, Tokyo Medical and Dental University, Bunkyo-ku 113-8510

Keywords: Ti-6Al-7Nb, mechanical properties, microstructure

Ti-6Al-7Nb alloy is widely used for medical devices due to its lightweight and superior corrosion resistance. It was reported that a large volume fraction of the lamellar  $\alpha+\beta$  phase leads to a high hardness after high-pressure torsion (HPT) processing in the Ti-6Al-4V alloy with a bi-modal microstructure consisting of equiaxed  $\alpha$ -phase and lamellar  $\alpha+\beta$  phase. In this study, effects of initial microstructure on the resultant microstructure and mechanical properties of the alloy after HPT processing were investigated. The microstructure of as-received alloy was an equiaxed  $\alpha+\beta$  microstructure. The rods were subjected to solution treatment and aging treatment to obtain the bi-modal microstructure. Disks were cut from those rods and were processed by HPT under a pressure of 6 GPa. Microstructure was characterized by TEM and mechanical properties were evaluated by Vickers microhardness test. After HPT processing through 20 revolutions, the alloy with bi-modal microstructure showed a smaller grain size of 70 nm and a higher hardness of 405 HV than 90 nm and 395 HV in the alloy with equiaxed  $\alpha+\beta$  microstructure. It was shown that the Ti-6Al-7Nb alloy with the bi-modal microstructure was strengthened more than with the equiaxed  $\alpha+\beta$  microstructure by the HPT processing.

### 1. <u>緒言</u>

α+8型チタン合金である Ti-6Al-7Nb 合金は低毒性元素のみで構成され軽量で優れた耐食性を示すため、 人工股関節や脊椎固定器具、歯科インプラントなどに利用されている。高圧ねじり(High-Pressure Torsion: HPT)加工では他の加工法に比べ超高圧力下で加工でき、高強度で低延性の材料でも超微細結晶粒が得られ、 金属材料の機械的特性を高めることができる。著者らはこれまでに、等軸晶組織の Ti-6Al-7Nb 合金に HPT 加工で巨大ひずみを付与して結晶粒を超微細化し、延性をほぼ維持したまま強度を向上できることを明らか にした。同じく α+8型チタン合金である Ti-6Al-4V 合金においては、初期組織の等軸晶組織とラメラ組織の 比率によって HPT 加工後の結晶粒径およびビッカース硬さが異なることが報告されている[1]。本研究では、 2 種類の初期組織を有する Ti-6Al-7Nb 合金に HPT 加工を施し、加工後の組織と機械的特性に及ぼす影響に ついて調べた。

### 2. 実験方法

実験に用いた試料は Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295)である。直径 10 mm 厚さ 0.8 mm のディスク状に切り出 し、溶体化時効(STA)処理を行うものと行わないものの 2 種類の試料を準備した。STA 処理では、石英管内 に真空封入し、溶体化処理として 1258 K で 1 h 保持後空冷し、時効処理として 973 K で 4 h 保持後空冷し た後、HPT 加工を施した。加工条件は、室温で、圧力 6 GPa の下、回転速度 1 rpm、回転数は 1, 5, 20 回 転とした。試料の構造・特性評価として、SEM-EBSD、TEM による組織観察、ビッカース硬さ試験、引張 試験を行った。

### 3. 結果および考察

図1に示すように、初期組織は、STA処理を行わなかった試料(受領材)は等軸晶組織、STA処理を行った試料(STA材)はα相の等軸晶組織とα相とβ相がラメラ状になったバイモーダル組織であった。それぞれ、等軸α相の割合は、等軸晶組織は95%、バイモーダル組織は40%であった。



10 µm

30 µm

図1(a) 受領材、(b) STA 材の加工前組織

受領材、STA 材の 6 GPa、5 回転後の TEM 組織を比較すると、電子線回折像は、両試料ともにリング状であり、結晶粒間の方位差が大きい微細結晶粒組織である。a 相の結晶粒径は、回転数の増加に伴い小さくなり、受領材の場合、5 回転後では、平均粒径 100 nm の均一な微細組織が得られた。STA 材の場合も、微細化が進み、平均 110 nm の微細結晶粒が得られたが、受領材に比べると大きい。しかし 20 回転後では、受領材はあまり変化がないのに対し、STA 材ではさらに微細化し平均 50 nm の超微細結晶粒が得られた。また、a 相と 6 相の結晶粒径を比較すると、6 相の方が小さく、平均粒径は 40 nm であった。これは結晶構造の違いに起因しており、a 相 (hcp) に比べて 6 相 (bcc) はすべり面が多く、塑性変形が起こりやすいためと考えられる。

加工前のビッカース硬さは、受領材は 325 HV、STA 材は 310 HV であった。HPT 加工の回転数の増加に 伴い両試料ともに硬さは増加し、受領材、STA 材の最大値はそれぞれ 395 HV、405 HV であった。図4に 示すように相当ひずみに対してプロットすると、相当ひずみの小さい領域では硬さは同程度であるが、相当 ひずみが大きくなると受領材に比べて STA 材の方が硬さが大きい。これは、TEM 観察の結果と一致してお り、20 回転後は等軸晶組織に比べてバイモーダル組織の方が超微細結晶粒が得られたためと考えられる。

### 4. <u>まとめ</u>

2 種類の初期組織を有する Ti-6Al-7Nb 合金に HPT 加工を施した結果、等軸晶組織に比べてバイモーダル 組織の方が超微細結晶粒が得られ、高い硬さを示すことが明らかになった。

### <u>謝辞</u>

本研究の SEM-EBSD を用いた実験を行うにあたりご指導・ご助言をいただいた東北大学金属材料研究所生体材料学研究部門 教授新家光雄氏、助教劉 恢弘氏に深く感謝いたします。

### <u>参考文献</u>

[1] Y.C. Wang and T.G. Langdon, J. Mater. Sci. 48 (2013) 4646-4652.

# 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:東北大工 上田 恭介

Fabrication and evaluation of Ag-added calcium phosphate coating film with antibacterial property Kyosuke Ueda Department of Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: amorphous calcium phosphate, antibacterial property, Ag ion, E. coli, S. aureus

Ag-containing amorphous calcium phosphate (ACP) films were fabricated by RF magnetron sputtering on blasted Ti-6Al-4V substrates using tricalcium phosphate (TCP)/Ag sintered compacts. Although the amount of Ag in the film was lower than that in the target, Ag was detected in the ACP film with 0.5-µm thickness. Dissolution behavior of the films was investigated by an immersion test in 1/500 nutrient broth (NB) solution. Amount of Ag ions in 1/500NB solution was less than that expected from the composition of films. Ag-containing ACP films showed antibacterial activity against both Escherichia coli (*E. coli*) and Staphylococcus aureus (*S. aureus*) because of the dissolution of Ag with the amorphous calcium phosphate.

### <u>1. 緒言</u>

チタン(Ti)および Ti 合金は優れた機械的特性、耐食性および生体適合性を有することから、人工 関節ステム部や歯科用インプラント等の硬組織代替デバイスの材料として用いられている。一方、 これらのデバイス表面に付着した細菌による手術部位感染症(SSI)が問題となっており、人工関節の 置換術における発生頻度は数%である<sup>1)</sup>。SSI リスク低減には、デバイス表面への抗菌性付与が有効 である。Ag は抗菌性を示す元素であり、低濃度で抗菌性を発現する、多くの細菌に対して抗菌性を 発現する、耐性菌を生じにくい、生体に対して低毒性、といった特徴を有している。生体内に溶出 した Ag イオンが抗菌性を示すため、Ag イオンの継続的な徐放は、効果的な抗菌性発現に有効であ 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よる非晶質リン酸カルシウム (ACP)薄膜の作製とその生体内外評価を行い、ACP 薄膜は生体内において溶解性を示すことを見出 してきた<sup>23)</sup>。さらに、平成 26 年度の本研究課題において、Ag 添加 ACP 薄膜を作製できることを 確認してきた。そこで平成 27 年度は、RF マグネトロンスパッタリング法により作製した Ag 添加 ACP 薄膜の擬似体液中への溶解性および抗菌性を評価した。

### <u>2. 実験方法</u>

β型リン酸三カルシウム(TCP)に対して Ag が 0, 15, 30 mass%となるように秤量、焼結してターゲット(0Ag, 15Ag, 30Ag)を作製した。これらのターゲットを用いて、RF マグネトロンスパッタリング 法により膜厚 0.5 μm の Ag 添加 ACP 薄膜をブラスト処理 Ti-6Al-4V 合金(Ra=4.6 μm、10×10×1 mm) 基板上に成膜した。

500 倍希釈普通ブイヨン溶液(1/500NB 溶液) 15 mL 中に試料を浸漬し、310K にて 10.8 および 86.4 ks 保持した。溶出した薄膜構成元素(Ag, Ca, P)イオン濃度を ICP 法により測定することで、薄膜の溶解性を評価した。

抗菌性の評価には、大腸菌(*E. coli*)および黄色ブドウ球菌(*S. aureus*)を用いた。各初期濃度(*E. coli*:1×10<sup>7</sup> CFU・mL<sup>-1</sup>、*S. aureus*:1×10<sup>5</sup> CFU・mL<sup>-1</sup>)を有する 1/500NB 溶液 2mL に試料を浸漬し、310K、200 rpm にて 10.8 および 86.4 ks 振盪培養した。培養後の溶液中の生菌数を塗抹平板培養法により測定した。試料無しで培養した場合をコントロール(Ctrl)とし、(1)式より抗菌活性値(*R*)を算出し、*R*≧

2の場合に抗菌性ありと判断した4。

 $R = \log_{10} \left( N_{\rm Ctrl} / N_{\rm Ctrl,t=0} \right) - \log_{10} \left( N_{\rm film} / N_{\rm Ctrl,t=0} \right) = \log_{10} \left( N_{\rm Ctrl} / N_{\rm film} \right)$ (1)

ここで、N<sub>Ctrl</sub>は一定時間培養後のCtrlの生菌数、N<sub>film</sub>は一定時間培養後の試料の生菌数、N<sub>Ctrl</sub> = 0は 培養前のCtrlの生菌数である。

#### 3. 結果および考察

いずれのターゲットを用いた場合においても、基板の凹凸を覆うように、均一な薄膜であった。 ターゲット組成と比べて小さいものの、Agは薄膜中から確認され、非晶質相であった。以上のこと から、Ag/TCP ターゲットを用いることでAg 含有 ACP 薄膜を作製することができた。

1/500NB 溶液中への浸漬時間と 0Ag, 15Ag および 30Ag 薄膜からのイオン溶出量の関係を Fig.1 に 示す。Ag イオンの溶出は浸漬時間に伴い緩やかに増加したものの、膜中の Ag 含有量よりは少なか った。0Ag, 15Ag 薄膜は浸漬 24 時間後にほぼ全て溶解したのに対し、30Ag 薄膜は残存していた。 このことから、Ag 添加は ACP 薄膜の溶解性を抑制することが示唆された。



Fig. 1 Amount of eluted ions from (a) 0Ag, (b) 15Ag, and (c) 30Ag films after immersion in 1/500NB solution.



Fig. 2 Number of viable (a,b) E. coli and (c,d) S. aureus after incubation on (a,c) 15Ag and (b,d,) 30Ag film.

Fig.2 に、*E. coli* および *S. aureus* を用いた際の 15Ag 薄膜の培養時間と生菌数の関係を示す。*E. coli* においては、10.8 ks の培養により生菌数は1 未満となった。*S. aureus* においても、10.8 ks 培養により生菌数は減少し、86.4 ks 培養では1 未満となった。10.8 ks 培養後の *R* 値はそれぞれ 7.37 および 3.94 であり、Ag 含有 ACP 薄膜は *E. coli* および *S. aureus* のいずれに対しても抗菌性を示すことが分かった。

### 4. 今後の予定

Ag 添加 ACP 薄膜は抗菌性を示すことを明らかにすることができた。一方、生体内において過剰 な Ag イオンの溶出は毒性を示す。今後は、細胞毒性試験を行い、Ag イオン溶出量の最適化を図る。 一方、当グループでは、ACP 薄膜の溶解性制御として Nb 添加が有効であることを見出している。 そこで、Nb/Ag 共添加により溶解性を制御しつつ抗菌性を有する ACP 薄膜の作製および評価を行 う予定である。

### <u>謝辞</u>

本研究は、東北大学金属材料研究所、後藤孝教授の支援の下行われた。感謝の意を表する。

### 引用文献

- 1) 松下ら: 日本化学療法学会雑誌, 60 (2012) 319-326.
- 2) T. Narushima et al.: Mater. Trans., 46 (2005) 2246–2252.
- 3) K. Ueda et al.: Biomed. Mater., 2 (2007) S160–S166.
- 4) JIS Z2801 抗菌加工製品-抗菌性試験方法および抗菌効果

### 新規太陽電池材料 BaSi2 蒸着膜の結晶欠陥評価

研究代表者:山梨大クリスタル研 原 康祐 研究分担者:山梨大クリスタル研 有元 圭介

Detailed defect characterization of BaSi<sub>2</sub> evaporated films for solar cell applications Kosuke O. Hara, Keisuke Arimoto Center for Crystal Science and Technology, University of Yamanashi, Yamanashi 400-8511

Keywords: silicide semiconductor, crystal defect, vacuum evaporation

The BaSi<sub>2</sub> semiconductor is attracting much attention as a novel solar-cell material consisting of earth-abundant elements. We have studied the carrier lifetime and crystal defects of evaporated BaSi<sub>2</sub> films. Microwave-detected photoconductivity decay measurement and photoluminescence imaging analysis indicate that minority carrier lifetime is shorter at a low substrate temperature of 550 °C than high temperatures of 600 and 650 °C. This is probably because of partial oxidation which occurs at a low substrate temperature, which was found by cross-sectional analysis by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was also found by photoluminescence imaging that the evaporated BaSi<sub>2</sub> films are homogeneous over the resolution of photoluminescence imaging.

### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

BaSi<sub>2</sub>半導体は、太陽電池の光吸収層として適切な光学特性を有する上に、地殻存在度14位以上の豊富な元素から成るため、大規模展開可能な新規太陽電池材料として期待される。近年、Si 基板上に形成されたエピタキシャル薄膜を利用することで、BaSi<sub>2</sub>の基礎物性や物性制御技術に関する研究が大きく進展してきたが<sup>1</sup>、我々はより簡便な真空蒸着法に着目し、BaSi<sub>2</sub>成膜を実現している。これまでに、BaSi<sub>2</sub>成膜メカニズムや光学特性、少数キャリア寿命を明らかにしている<sup>24</sup>。このうち、少数キャリア寿命は最大で0.6 µs であり、エピタキシャル薄膜( $\leq 11 \mu s^5$ )と比較すると非常に短い。BaSi<sub>2</sub>蒸着膜を太陽電池の光吸収層として用い光励起キャリアを有効に活用するためには、結晶品質を向上させ少数キャリア寿命を増大させることが不可欠である。そこで、本研究では、キャリア寿命制限要因を明らかにするために、構造評価に加えてフォトルミネッセンス(PL)イメージング法を用いて結晶欠陥の評価を試みた。

### 2. 実験方法(Experimental procedure)

BaSi<sub>2</sub>原料を真空チャンバー中でタングステンボートの抵抗加熱により気化させ、加熱した Si(100)または Si(111)基板上に堆 積させた。得られた薄膜の厚さは、210-230 nm であった。ここで、基板温度は 550-650 °C の範囲で変化させ、結晶品質への 影響を調査した。BaSi<sub>2</sub>原料(高純度化学研究所製)の純度は 99%であった。試料の構造評価は、斜入射 X 線回折(XRD)、走 査型電子顕微鏡観察(SEM)により評価し、光励起キャリアの再結合挙動はマイクロ波光導電減衰法(μ-PCD 法)、発光の面内分 布は PL イメージング法によりそれぞれ評価した。

### 3. 結果および考察(Results and discussion)

基板温度 550-650 ℃ で作製した薄膜は、XRD によりいずれも BaSi<sub>2</sub> であることが確認された。ただし、SEM と併せて行った エネルギー分散型 X 線分光分析(EDX)により、基板温度 550 ℃ の試料は酸素含有量が他の試料より多いことが分かった。 550、650 ℃ で作製した薄膜について断面の EDX 線分析を行ったところ、550 ℃ の試料では表面近傍で顕著に酸素量が上昇 していた。これにより、550 ℃ の試料では薄膜が部分的に酸化していることが示唆される。酸化物が薄膜中に存在すれば、隣 接する BaSi<sub>2</sub>に歪みを及ぼし結晶品質を悪化させると考えられる。

図1に、μ-PCD 法により評価した BaSi₂薄膜の光励起キャリア減衰挙動を示す。 基板温度 550 °C の試料では、他と比較して 急激に光励起キャリアが減衰しており、少数キャリア寿命が短いと考えられる。 これは、 550 °C の試料が部分酸化のため結晶 品質が悪いという SEM-EDX の結果と一致する。 さらに、PL イメージング法により得た発光強度の面内平均値をプロット したグラフを図2に示す。基板温度550℃の試料が他と比較して低いPL 発光強度を示していることが分かる。一般に PL 発光強度は少数キャリア 寿命が長いほど強くなるため、本実験で得られた傾向はμ-PCDの結果と 一致している。以上より、BaSi2の真空蒸着において、基板温度が低いと きに膜の部分酸化のために結晶品質が悪化し、少数キャリア寿命が低下 することを示す結果が得られた。これは、BaSi2蒸着膜の品質向上に向け て重要な知見である。しかしながら、本実験では PL 発光強度の面内分 布には顕著な傾向が見られず、欠陥の空間分布を特定するには至らな かった。これは、本実験条件の空間分解能以上のスケールでは薄膜が 均一であることを示している。そのため、今後はより微視的な手法の活用 を検討していく予定である。

### 4. まとめ (Conclusion)

新規太陽電池材料 BaSi<sub>2</sub> 蒸着膜の結晶品質向上を目指して研究を行 い、μ-PCD 法とPL イメージング法により、基板温度が 550 °C のとき高い 基板温度(600, 650 °C)と比較して少数キャリア寿命が短いことを明らかに した。構造評価の結果より、これは基板温度が低いときに薄膜が部分酸 化したためと考えられる。また、PL イメージング法により、PL 発光強度の 面内分布は実験条件の空間分解能以上のスケールでは均一であること が分かった。

### 謝辞(Acknowledgement)

本研究を行うにあたり、PLイメージングを始めとした結晶欠陥評価にご 協力頂きました東北大学金属材料研究所・沓掛健太朗助教と米永一郎 教授に深く感謝致します。

### 引用文献(Reference)

1) T. Suemasu: Japanese Journal of Applied Physics 54 (2015) 07JA01.

2) Y. Nakagawa, K.O. Hara, T. Suemasu, N. Usami: Japanese Journal of Applied Physics 54 (2015) 08KC03.

- 3) K.O. Hara, Y. Nakagawa, T. Suemasu, N. Usami: Japanese Journal of Applied Physics 54 (2015) 07JE02.
- 4) K.O. Hara, J. Yamanaka, K. Arimoto, K. Nakagawa, T. Suemasu, N. Usami: Thin Solid Films 595A (2015) 68.
- 5) K.O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, T. Suemasu: Applied Physics Express 6 (2013) 112302.



図1 基板温度 550-650°C で作製した BaSi<sub>2</sub> 蒸着膜の光励起キャリア減衰挙動。



— 368 —

### 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:核融合研 時谷政行 研究分担者:東北大金研 永田晋二

Quantitative analysis of the plasma particles in plasma facing component in LHD during long pulse discharge Masayuki Tokitani<sup>1</sup>, Shinji Nagata<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Fusion Science, Oroshi, Toki, Gifu 509-5292, Japan

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

Keywords: Ion beam analysis, Helium, LHD long pulse discharge, Particle balance

Bulk tungsten plate with size of  $80 \times 20 \times 1.5$ mm<sup>3</sup> was exposed to helium divertor plasma during ultra-long pulse discharge in LHD. Total exposure time was 10190 s. The width of the divertor strike point of exposed position is expected to be ~2 cm. Although, absolute value of the energy and flux of the divertor plasma could not be measured, T<sub>e</sub> and T<sub>i</sub> in the divertor region and the ion flux to the specimens were expected to be T<sub>e</sub>~T<sub>i</sub> = 10–20eV and ~10<sup>21-<sup>22</sup> He/m<sup>2</sup>s, respectively. The effective incident energy of helium ions to the specimens is the order of 100–200eV. Temperature of the specimen was measured by IR camera. If we assume the surface emissivity of the specimen with the order of ~0.4, maximum surface temperature was estimated to be over 2000K. Quantitative analysis of the implanted helium distribution on the exposed tungsten surface were carried out by means of oxygen (<sup>16</sup>O<sup>4+</sup>) probe beam elastic recoil detection (ERD) technique with the energy of 5.0 MeV. The maximum value of the helium areal density was about 5×10<sup>21</sup> He/m<sup>2</sup> which is located near the strike point, and it was gradually changed with the position of the specimen surface. Magnitude of the W- fuzz structure seems to have a correlation with the areal density of the helium. The finest W- fuzz structure was formed on the maximum retention area of the helium.</sup>

### 1. 緒言 (Introduction)

核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)では、高周波加熱を利用したヘリウムによる長時間放電が行われており、平成 25 年度の実験では 48 分間の高密度放電に成功している.長時間放電では、第一壁材料(ステンレス鋼)表面にヘリウム照射に伴う照射欠陥と、炭素と鉄を含む Mixed-material 堆積層が形成され、壁表面の変質が時間と共に進行することがわかっている.定常長時間放電の実現のためには、粒子バランスと不純物発生をよく理解し、制御する必要があるが、壁表面の変質がその制御に大きな影響を及ぼしている.48分間の放電では、プラズマ密度変動の少ない定常的なプラズマが得られたが、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を抱えている.本研究では、これら 2 つの問題がどのようなプラズマ壁相互作用(PWI)によって引き起こされるのかを明らかにすることを目的としている.研究申請時の当初は、現在の LHD 第一壁材料であるステンレス鋼に対する PWI を検証する予定であったが、研究を進めていくにつれて、ダイバータ材料のスパッタリング損耗や損傷形成が将来の核融合炉における長時間放電の制御に重要であることに気が付いたため、ダイバータ材料の照射と PWI素過程の理解に着目して研究を進めることとした.現在の LHD のダイバータ材料には等方性黒鉛が使用されているため、スパッタリング損耗に伴う再堆積層の形成などが問題となっている.一方、将来の核融合炉では、タングステンをダイバータ材料に使用する可能性が高い.その理由は、タングステンは高融点金属であ

り,高いスパッタリング耐性,低い水素同位体吸蔵率などの諸特性を持っているためである.一方で,タン グステンはヘリウムとの相互作用が極めて強く,ヘリウム照射に伴う照射欠陥の形成及びヘリウム粒子の吸 蔵・放出などが問題として考えられる.これらの物理素過程は,燃料粒子バランスのみならず対向材料の損 耗によるダストの発生などへ繋がる可能性を秘めている.このような背景から,本研究では,LHDの高性能 長時間放電のダイバータプラズマにタングステンバルク試料を照射することで,照射欠陥形成に伴うヘリウ ム粒子の吸蔵特性をイオンビーム分析を用いて調べることを目的とした.

### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

LHD に既設の作動排気式試料駆動装置を用いて、LHD のヘリウムを用いた長時間放電のダイバータプラ ズマにタングステンバルク試料を曝露させた.取り出した試料を東北大学金属材料研究所に持参し、加速器 によるイオンビーム分析によって試料表面に捕捉されたヘリウムのライン分布を導出した.プローブビーム には 5MeV-<sup>16</sup>O<sup>4+</sup>イオンを用い、散乱角度 110 度で、反跳粒子検出方(ERD)によってヘリウムの計測を実施し た.

Input power	1.2MW~3.0MW
Total exposure time	10190s
Gas	Не
Surface temperature	1500K-2300K (e~0.3)
Incident He energy	~100 eV
He flux at strike point	$\sim 5 \times 10^{21}  \text{He/m}^2 \text{s}$
He fluence at strike point	$\sim 5 \times 10^{25}  \text{He/m}^2$

表 1. ヘリウムを用いた LHD 長時間放電の照射条件

### 3. 結果および考察 (Results and discussion)

図1に、LHDダイバータプラズマに曝露させたタングステン試料の写真(上段)とイオンビーム分析(ERD) によって導出したヘリウム捕捉量のライン分布(下段シンボル)を示す. ライン分布は写真上の 2 点鎖船で 示している直線状を測定して導出したものである.写真で1点鎖線で囲っている部分がダイバータプラズマ のストライクポイント位置である。下段の実線はタングステン試料表面に接続するダイバータ磁力線の接続 長(m)であり、ピーク領域がダイバータプラズマのストライクポイントに対応する. ダイバータ磁力線の接続 長が長いほどヘリウム粒子の入射フラックスが高いことになる. 捕捉されたヘリウム捕捉量のライン分布は ストライクポイント部(Position: 50 mm)で最も高く,約 5×10<sup>21</sup> He/m<sup>2</sup>の捕捉量となっている.この場所は粒 子フラックスも高いが温度上昇も顕著であったと考えられる. 電子顕微鏡による微細構造観察を実施した結 果,表面にヘリウムによる顕著な損傷が形成されていることが確認された.一方で,Position:60mmの位置 では粒子フラックスは高いが捕捉ヘリウム量は 3×10<sup>21</sup> He/m<sup>2</sup> 程度まで低くなっていることがわかる. ヘリウ ムの捕捉量は粒子フラックスと温度上昇によるバランスで決定されるため、フラックスの分布とヘリウム捕 捉量の分布が単純に対応しないということになる.本結果はタングステンへの捕捉ヘリウム粒子量の線分布 を見たものであるが、実機によるヘリウム照射によって、タングステンへの捕捉ヘリウム分布の詳細な知見 を得ることができた、本結果は長時間放電における壁排気率の動的変化が金属ダイバータになったときにど のように変化するかについての予測に有用である. 今後は微細構造観察を進めていくことで捕捉粒子量変化 に伴う微細構造変質の影響を調べる予定である.


図 1. LHD ダイバータプラズマに曝露させたタングステン試料の写真(上段)とイオンビーム分析 (ERD)によって導出したヘリウム捕捉量のライン分布(下段シンボル).下段実線は、タングス テン試料表面に接続するダイバータ磁力線の接続長(m). ピーク領域がダイバータプラズマのス トライクポイントに対応する.

#### 4. まとめ (Conclusion)

LHD の高性能長時間放電のダイバータプラズマにタングステンバルク試料を照射することで,照射欠陥形成に伴うヘリウム粒子の吸蔵特性をイオンビーム分析を用いて調べた.ストライクポイント位置でのヘリウム捕捉量は約 5×10<sup>21</sup> He/m<sup>2</sup> であったが,フラックスとヘリウムの捕捉量が一部対応していないところが見られた.本結果は長時間放電における壁排気率の動的変化が金属ダイバータになったときにどのように変化するかについての予測に有用である.

#### 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:東大工 村上 健太 研究分担者:東大工 阿部 弘亨 叶野 翔

#### Effect on metallographic structure on Cu-rich clusters formation in reactor pressure vessel model alloys Kenta Murakami<sup>1</sup>, Hiroaki Abe<sup>1</sup>, Sho Kano<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokai-mura 319-1188

Keywords: reactor pressure vessel, irradiation embrittlement, bainitic steel, heat affected zone, in-situ

#### 1. 緒言 (Introduction)

原子力発電プラントの心臓部である原子炉圧力容器(RPV: reactor pressure vessel)は、供用期間中に中性子 照射に曝されることにより、破壊靱性が低下する。中性子照射脆化と呼ばれるこの現象は、運転プラントの 安全における重要な経年劣化事象として、丁寧に管理されている。 RPV は、低合金鋼の圧延鋼板あるいは 鍛造品で作られており、照射脆化が想定される領域には溶接部も存在する。そこで、母材に加えて、溶接金 属や溶接熱影響部の監視試験片が装荷されており、破壊靱性変化に対する金属組織依存性は考慮されている。 一方で、脆化の原因となるミクロ組織の発達に対して金属組織がどのような影響を与えるかについては、ご く限られた知見しか存在しない。

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劣化の主因と考えられる銅富裕析出物の成長を模擬し、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実施してきた。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; Fe-Cu-C; Fe-Cu-Ni; Fe-Cu-Mn; Fe-Cu-Ni-Mn-Si; Fe-Cu-Ni-Mn-Si-C などの合金、また Cu 濃度を高めた A533B 鋼の組成模擬材など 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。これらの合金の 一部を薄膜化して顕微鏡観察を行ったが、照射下その場実験でも観察可能な析出物は見られなかった。

今年度は、銅析出物の照射中の発達挙動について機構論的な解明を進めるために、Cu濃度を高くすること により析出物を観察しやすい条件とした試料を作成し、イオン照射下での透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) その場観察を実施した。

#### 2. 実験方法(Experimental Procedure)

平成 27 年度は比較的観察可能な析出物を得るために、銅濃度を極端に高くした(4%)Fe-Cu二元系合金 を東北大学金属材料研究所所有のアーク溶解炉を使用して作成した。

作成した合金は東京大学へ持ち帰って、銅を溶体化するため真空焼鈍炉にて1150 K にて2 時間の熱処理 を行った後、その場観察中の熱拡散による銅析出の影響を除くために 723 K で12 時間の熱時効を行った。

試料は集束イオンビーム加工装置(FIB: Focused Ion Beam) によるリフトアウト法を用いて、100 nm 以下 程度の厚さに加工した。最終的な仕上げ加工は、FIB 中で 10 kV の Ga イオンを照射することにより実施した。 これらの試料は東京大学大学院工学系研究科原子力専攻の重照射損傷研究設備(HIT: High Fluence Irradiation Facility, The University of Tokyo)の 1.7 MV タンデム型コッククロフトワルトン加速器を用いて、200 kV TEM (JEOL 2000EX) 内でその場観察に供した。照射イオンは 2 MeV Fe<sup>2+</sup>、イオン束はおよそ 2×10<sup>14</sup> ions/m2s, 照射温度は 573 K である。

#### 3. 結果および考察 (Results and discussion)

作成したモデル合金中には、数十~百ナノメートル程度のクラスタが多数観察された。約20個の析出物が 明瞭に観察される視野(約640×480 nm)を選択して、照射による試料の変形によって回折条件が変化しな いように僅かに試料の傾斜を調整しながら、約40 mdpa (dpa: displacement per atom)のはじき出し損傷量に達 するまで照射を継続したが、有意な析出物のサイズ変化は認められなかった。図1に一つの析出物のサイズ 変化を示す。



図 573K にて Fe (2MeV) イオン照射されている Fe-4wt.%Cu 合金における Cu 析出物

本研究では、初のその場観察実験であることから観察しやすいことを重視して粗大な析出物を導入したが、 形成された析出物は照射下でも十分に安定であり、興味深い結果は得られなかった。次の実験ではより小さ な析出物を高密度の分散させる条件で試料を作成し、析出物のサイズ変化に対する照射粒子依存性(つまり カスケード損傷の形状依存性)を評価する予定である。

#### 4. まとめ (Conclusion)

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。また、銅析 出物の成長挙動の照射下その場観察を進めている。

得られた成果の一部は、19th meeting of International Group on Radiation Damage Mechanisms in Reactor Pressure Vessel Steels (2016年4月、米国ノースカロライナ州アシュビル)にて紹介する予定である。

#### 謝辞(Acknowledgment)

本研究の実施にあたり、アーク溶解装置の使用等にご助力を頂いた原子力材料工学研究部門の佐藤祐樹准教授および松川義孝助教に心より御礼申し上げます。

# 第 5 部

# 研究発表リスト

平成27年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧

		1金属・合金	2 半導体	3セラミックス	4 超伝導材料	5磁性、磁性材料	6 複合材料	7 生体材料	8非晶質・ガラス、液体状態、準結晶	9 薄膜、超微粒子	10 精製、溶解、凝固、接合、相図	11 結晶成長、欠陥	12 表面、界面	13 結晶構造(×線、電子線回折)	14 電気的、光学的性質	15 電気化学的性質、腐食、触媒	16 機械的性質	17 低温	18 強磁場、高圧	19 超高温、プラズマ	20照射、原子力(材料)	21 照射、原子力(アクチノイド )	22 分光、分析、NMR、メスバウアー	23 中性子、電子、イオン、×線散乱	24計算材料科学	小計	合計
採択課題数	 重点 研究	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	5	- 132
	一般 研究	9	6	5	5	16	4	7	9	5	1	15	0	5	7	1	0	2	0	1	3	4	0	4	2	111	
	若手萌芽 研究	1	0	0	0	2	1	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	0	10	
	ワーク ショップ	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	6	
発表論文数	重点 研究	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2	0	7	91
	一般 研究	2	5	0	0	19	0	6	2	3	1	5	0	4	13	0	0	6	0	0	1	2	0	2	2	73	
	若手萌芽 研究	3	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	7	
	ワーク ショップ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	4	
シンポジウム等における発表国際会議・国内学会・	重点 研究	0	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	1	0	20	- 263
	一般 研究	13	16	4	19	35	2	1	11	6	0	23	0	19	39	1	0	3	0	3	1	3	0	5	7	211	
	若手萌芽 研究	0	0	0	0	6	0	10	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	4	0	22	
	ワーク ショップ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	6	0	10	

# 発表論文



- 1. Application of the Bons-Azuma method and determination of grain growth mechanism in rolled Ti-Zr alloys、本間智之、10.1080/09500839.2015.1122243、 Philosophical Magazine Letters、95、2015年、564-573
- 2. Texture evolution and mechanical anisotropy of biomedical hot-rolled Co-Cr-Mo alloy、Manami Mori、Manami Mori, Kenta Yamanaka, Shigeo Sato, Akihiko Chiba、 10.1016/j.jmbbm.2015.06.034、Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials、51、2015年、205-214
- 3. Strengthening of biomedical Ni-free Co-Cr-Mo alloy by multipass "low-strain-perpass" thermomechanical processing、Manami Mori、Manami Mori, Kenta Yamanaka, Shigeo Sato, Shinki Tsubaki, Kozue Satoh, Masayoshi Kumagai, Muneyuki Imafuku, Takahisa Shobu, Akihiko Chiba、10.1016/j.actbio.2015.09.016、Acta Biomaterialia、 28、2015年、215-224
- 4. Cold-rolling behavior of biomedical Ni-free Co-Cr-Mo alloys: Role of strain-induced ε martensite and its intersecting phenomena、Manami Mori、Manami Mori, Kenta Yamanaka, Akihiko Chiba、10.1016/j.jmbbm.2015.10.021、Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials、55、2015年、201-214
- 5. Automatic Reconstruction Approach to Characterization of Prior-Austenite Microstructure in Various Japanese Swords、Anh H. Pham、Anh H. Pham, Takuya Ohba, Shigekazu Morito, Taisuke Hayashi、doi:10.2320/matertrans.MAW201509、 Materials Transactions、Vol. 56, No. 10、2015年、1639-1647

#### 半導体

- Effect of superlattice on light output power of InGaN-based light-emitting diodes fabricated on underlying GaN substrates with different dislocation densities, Kohei Sugimoto, Kohei Sugimoto, Yusho Denpo, Narihito Okada and Kazuyuki Tadatomo, 10.1002/pssc.201510203, phys. stat. sol. (c), 42373, 2016年, 42373
- 2. Growth of semipolar (1-101) high-indium-content InGaN quantum wells using InGaN tilting layer on Si(001)、Maki Kushimoto、Maki Kushimoto, Yoshio Honda and Hiroshi Amano、10.7567/JJAP.55.05FA10、Jpn. J. Appl. Phys.、5S、2016年、05FA10 1-4
- Red to blue wavelength emission of N-polar (000-1) InGaN light-emitting diodes grown by metalorganic vapor phase epitaxy、K. Shojiki、K. Shojiki、T. Tanikawa, J.H. Choi, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama and T. Matsuoka、10.7567/APEX.8.061005、 Appl. Phys. Express、8、2015年、061005 1-4
- Homoepitaxial growth of GaN crystals by Na-flux dipping method、T. Sato、T. Sato, K. Nakamura, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori、Japanese Journal of Applied Physics、54、2015年、150501 1-5
- Dramatic reduction of dislocations on a GaN point seed crystal by coalescence of bunched steps during Na-flux growth、M. Imanishi、M. Imanishi, Y. Todoroki, M. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori、Journal of Crystal Growth、427、2015年、87-93

### 磁性、磁性材料

- Properties of Collapse of the Ferromagnetism in UCo1-xRuxAl Studied in Single Crystals、J. Pospisil、J. Pospisil, P. Opletal, M. Valiska, Y. Tokunaga, A. Stunault, Y. Haga, N. Tateiwa, B. Gillon, F. Honda, T. Yamamura, E. Yamamoto, D. Aoki、 10.7566/JPSJ.85.034710、J. Phys. Soc. Jpn.、85、2016年、034710 1-10
- 2. Simulation of L10 FePt Columnar Microstructure Using Phase Field Model、L. W. Liu、L. W. Liu, K. Ohsasa, T. Koyama, L. Y. Liang, L. R. Zhang and S. Ishio、IEEE Trans. Magn., Vol. 51, No. 11、2015年、3201903-1-3
- Tetragonally distorted structure and uniaxial magnetic anisotropy of Fe100-x Cox /Rh/MgO epitaxial films、H. Oomiya、H. Oomiya、B. Wang, S. Yoshida, T. Kataguchi, K. Takahashi, S. Kanatani, L. Zhang, L. Liu, T. Hasegawa, K. Hayasaka, S. Saito, N. Inami, T. Ueno, K. Ono and S. Ishio、J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 48、2015年、 475003-1-6
- Investigation of magnetic anisotropy and magnetization process of tetragonal distorted FeCo multilayer films、L. Zhang、L. Zhang、L. Liu, S. Ishio、Mater. Lett., Vol. 160、2015年、238-241
- 5. Granular nanostructures and magnetic properties of FePt-C/FePt-SiO2 films、L. Zhang、L. Zhang、L. Liu, K. Hayasaka, S. Ishio、J. Alloy. Compd., Vol. 651、2015年、 389-392
- 6. L10型 FePtRh規則合金薄膜の磁気相転移と格子歪みとの相関、長谷川崇、長谷川 崇, 木村詩織, 虻川卓憲, Albert A. Valiullin, Aleksandr S. Kamzin, Craig Barton, Thomas Thomson, 石尾俊二、日本金属学会誌、79巻, 9号、2015年、423-428
- 7. Large As sublattice distortion in sphalerite ZnSnAs2 thin films revealed by x-ray fluorescence holography、K. Hayashi、K. Hayashi, N. Uchitomi, K. Yamagami, A. Suzuki, H. Yoshizawa, J. T. Asubar, N. Happo, S. Hosokawa、10.1063/1.4945004、 Journal of Applied Physics、119,、2016年、125703-1 15703-9
- 8. Strong Ferromagnetic Exchange Interactions in Hinge-like Dy(O2Cu)2 Complexes Involving Double Oxygen Bridges、Y. Ida、Y. Ida, S. Ghosh, A. Ghosh, H. Nojiri, and T. Ishida、10.1021/acs.inorgchem.5b01583、Inorg. Chem.、54、2015年、9543-9555
- Single-Molecule Magnet Involving Strong Exchange Coupling in Terbium(III) Complex with 2, 2'-Bipyridin-6-yl tert-Butyl Nitroxide、T. Kanetomo、T. Kanetomo, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida、10.1039/c5qi00098j、Inorg. Chem. Front.、2、2015年、860-866
- Relationship Between Torsion and Anisotropic Exchange Coupling in a Tb(III)-Radical Complex、M. L. Baker、M. L. Baker, T. Tanaka, R. Murakami, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, T. Ishida, and H. Nojiri、10.1021/acs.inorgchem.5b00300、Inorg. Chem.、54、 2015年、5732-5738
- Trigonal Bipyramid Ni3Cl3O2 Cluster Showing the High-Spin S = 3 Ground State with Uniaxial Magnetic Anisotropy、Y. Ida、Y. Ida, H. Nojiri, and T. Ishida、 10.1246/bcsj.20150315、Bull. Chem. Soc. Jpn.、89、2016年、2256-2266

- 12. Magnetization Jump in the Magnetization Process of the Spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnet on a Distorted Square-Kagome Lattice、中野博生、中野博生、長谷 川泰正、坂井徹、http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.、Journal of the Physical Society of Japan、84巻・11号、2015年、114703 1-6
- 13. Microstructural evolution and correlated magnetic domain configuration of nanoparticles embedded in a single crystal of Cu75-Ni20-Fe5 alloy、Jun-Seop Kim、 Jun-Seop Kim, Toshiyuki Taniuchi, Masaki Mizuguchi, Shik Shin, Koki Takanashi and Mahoto Takeda、Journal of Physics D: Applied Physics、2016年、印刷中
- Cu-NMR study on the quasi one dimensional antiferromagnet Cu3Mo2O9、T. Kawase、T. Kawase, T. Goto, H. Kuroe, T. Sekine, T. Sasaki, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki、doi:10.1016/j.phpro.2015.12.082、Physics Procedia、75、2015年、641-646
- 15. NMR study on the Ru-dimer system with valence fluctuation、Yosuke Hosoya、 Yosuke Hosoya, Takayuki Goto, Akira Endo, Takeshi Hashimoto, Takashi Hayashita, Satoshi Iguchi, Takahiko Sasaki、doi:10.1016/j.phpro.2015.12.078、Physics Procedia、 75、2015年、613-617
- 16. What determines the sign of the spin Hall effects in Cu alloys doped with 5d elements?、Z. Xu、Z. Xu, B. Gu, M. Mori, T. Ziman, and S. Maekawa、 http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm、J. Magn. Magn. Mater.、400、2016年、184
- Quasi-spin correlations in a frustrated quantum spin ladder、T. Sugimoto、T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa、http://dx.doi.org/10.1016/j.phpr、 Physics Procedia、75、2016年、861
- Magnetization Plateaux by Reconstructed Quasi-spinons in a Frustrated Two-Leg Spin Ladder under a Magnetic Field、T. Sugimoto、T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa、10.1103/PhysRevB.92.125114、Phys. Rev. B、95、2015年、125114
- 19. Anomalous Hall effect driven by dipolar spin waves in uniform ferromagnets、山本 慧、山本慧、佐藤浩司、齊藤英治、河野浩、10.1103/PhysRevB.92.140408、Physical Review B、92 14、2015年、408
- 20. DFT and TD-DFT studies of electronic structures and one-electron excitation state of cyanide-bridged molecular square complex、Yasutaka Kitagawa、Yasutaka Kitagawa, Mizuki Asaoka, Koji Miyagi, Toru Matsui, Masayuki Nihei, Hiroshi Oshio, Mitsutaka Okumura, Masayoshi Nakano、10.1039/C5QI00091B、Inorganic Chemistry Frontiers、2015年

### 生体材料

- 1. 食中毒菌サルモネラを用いた銅の抗菌性評価方法、翠川裕、翠川裕、仲井正昭、新 家光雄、日本銅学会誌、55巻、2016年、印刷中
- 2. A Novel Method of Antibacterial Evaluation Based on the/Inhibition of Hydrogen Sulfide Producing Activities of Salmonella -Using/Copper as a Model Antibacterial Agent-、Yutaka Midorikawa、Yutaka Midorikawa, Masaaki Nakai,Kaoru Midorikawa, Mitsuo Niinomi、Material Transaction、57巻6号、2016年、印刷中
- 3. サルモネラ菌の硫化水素産生能を用いた銅の抗菌性評価、翠川裕、翠川裕、仲井正 昭、翠川薫、新家光雄、doi:10.2320/jinstmet.J2015049]、日本金属学会誌、第80 巻 第3 号、2016年、2016 165-170
- 4. Bioactive surface modification of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy through alkali solution treatments、E.Takematsu、
  E.Takematsu,K.Katsumata,K.Okada,M.Niinomi,N.Matsushita、
  10.1016/j.msec.2016.01.041、Materials Science and Engineering: C、Volume 62、2016 年 662-667
  5. Adhesive strength of bioactive oxide layers fabricated on TNTZ alloy by three
- Adhesive strength of bioactive oxide layers fabricated on TNTZ alloy by three different alkali-solution treatments/ /Adhesive strength of bioactive oxide layers fabricated on TNTZ alloy by three different alkali-solution treatments, E.Takematsu,

```
E.Takematsu,K.Cho,J.Hieda,M.Nakai,K.Katsumata,K.Okada,M.Niinomi,N.Matsushita、 10.1016/jjmbbm.2015.12.046、Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical
```

6. Influence of sulfide concentration on the corrosion behavior of titanium in a simulated oral environment., 45.Rino Harada, 45.Rino Harada, Shinji Takemoto, Hideaki Kinoshita, Masao Yoshinari, Yutaka Oda, Eiji Kawada, Materials Science and Engineering C, 62, 2016年, 268-273

## 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

- 1. Zr基バルク金属ガラスのねじり応力下における破壊特性と疲労特性、藤田和孝、藤田和孝, 西川裕之, 山崎 徹, 加藤秀実、粉体および粉末冶金、63・4、2016年
- 2. Study of local structure in hyper-eutectic Zr-Cu-Al bulk glassy alloys by positron annihilation techniques、T.Ishiyama、T.Ishiyama, K.Ishii, Y.Yokoyama, T.J.Konno, A.Iwase and F.Hori、Journal of Physics: conference series、674、2016年、12008
- 3. Frictional and Wear Behavior of Commercially Pure Ti, Ti-6AI-7Nb and SUS316L Stainless Steel in Artificial Saliva at 310K、Eri Miura-Fujiwara、Eri Miura-Fujiwara, Tetsuya Okumura and Tohru Yamasaki、10.2320/materials.M2015094、Materials Transactions、Vol. 56, No. 10、2015年、1648-1657
- Development of nanostructured SUS316L-2%TiC with superior tensile properties、T. Sakamoto、T. Sakamoto, H. Kurishita, S. Matsuo, H. Arakawa, S. Takahashi, M. Tsuchida, S. Kobayashi, K. Nakai, M. Terasawa, T.Yamasaki, M. Kawai、Journal of Nuclear Materials、Vol. 466、2015年、468-476
- 5. Development of plastic elongation in nanocrystalline and amorphous Ni-W dual phase alloy by brushing technique, S. Nakayama, S. Nakayama, H. Adachi, T. Yamasaki, 10.1016/j.jallcom.2014.12.209, J. Alloys and Compounds, Vol. 643, 2015年, S22-S26

## 薄膜、超微粒子

- Electrical resistivity anomaly in (Pr1-yMy)1-xCaxCoO3 epitaxial films (M=Y, Gd) fabricated by pulsed laser deposition、Y. Noda、Y. Noda, H. Fujishiro, T. Naito, A. Ito, T. Goto, J. Hejtmanek and Z. Jirak、doi.org/10.1063/1.4942558、AIP Advances、6、 2016年、025318 1-9
- 2. Fabrication of (100)c-oriented Mn-doped Bismuth Ferrite Films on Silicon and Stainless Steel Substrates using Calcium Niobate Nanosheets、Kohei NAGASAKA、 Kohei NAGASAKA, Naoya OSHIMA, Jin Woong KIM, Hiromi SHIMA, Akihiro AKAMA, Takanori KIGUCHI, Ken NISHIDA, Toyohiko J. KONNO, Hiroshi FUNAKUBO and Hiroshi UCHIDA、10.2109/jcersj2.123.322、J. Ceram. Soc. Jpn.、123、2015年、322-
- Polar-Axis-Oriented Crystal Growth of Tetragonal PZT Films on Stainless Steel Substrate using Pseudo-Perovskite Nanosheet Buffer Layer、Yoshiki MINEMURA、 Yoshiki MINEMURA, Daichi ICHINOSE, Kohei NAGASAKA, Jin Woon KIM, Hiromi SHIMA, Ken NISHIDA, Takanori KIGUCHI, Toyohiko J. KONNO, Naoya OSHIMA, Hiroshi FUNAKUBO and Hiroshi UCHIDA、10.1063/1.4927208、AIP Advances、5、 2015年、077139 1-8

## 精製、溶解、凝固、接合、相図

 In-situ observation and differential thermal analysis of MnBi in high magnetic fields、 Daiki Miyazaki, Daiki Miyazaki, Yoshifuru Mitsui, Ken-ichi Abematsu, Kohki Takahashi, Kazuo Watanabe, Satoshi Uda, Keiichi Koyama、 doi:10.1016/j.phpro.2015.12.148、Physics Procedia、75、2015年、1324-1331

# 結晶成長、欠陥

- Numerical investigation of carbon contamination during the melting process of Czochralski silicon crystal growth、Xin Liu、Xin Liu, BingGao, KoichiKakimoto、 http://dx.doi.org/10.1016/j.jcry、Journal of Crystal Growth、Volume 417、2015年、 58-64
- 2. Development of a liquid scintillator containing a zirconium beta-keto ester complex for the ZICOS experiment、Y. Fukuda、Y. Fukuda, S.Moriyama, I.Ogawa, T.Gunji、 10.1016/j.nuclphysbps.2015.10.00、Nuclear and Particle Physics Proceedings、2015 年、受理済み
- 3. Directionally solidified Eu doped CaF2/Li3AlF6 eutectic scintillator for neutron detection、Kei Kamada、Kei Kamada, Kousuke Hishinuma, Shunsuke Kurosawa, Yasuhiro Shoji, Jan Pejchal, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, Akira Yoshikawa、Optical Materials、2016年、受理済み
- 4. Seed manipulation for artificially controlled defect technique in new growth method for quasi-monocrystalline Si ingot based on casting、I.Takahashi、I.Takahashi, S.Joonwichien, T.Iwata, and N.Usami、Applied Physics Express、8、2015年、105501
- Comparison of phosphorus gettering effect in faceted dendrite and small grain of multicrystalline silicon wafers grown by floating cast method、S.Joonwichien、 S.Joonwichien, I.Takahashi, S.Matsushima, and N.Usami、Japanese Journal of Applied Physics、54、2015年、08KD11

# 結晶構造(X線、電子線回折)

- 1. Crystal structure of SrGeO3 in the high-pressure perovskite-type phase、Akihiko Nakatsuka、Akihiko Nakatsuka, Hiroshi Arima, Osamu Ohtaka, Keiko Fujiwara and Akira Yoshiasa, Acta Crystallographica、E71、2015年、502-504
- LIME silicates in amoeboid olivine aggregates in carbonaceous chondrites: Indicator of nebular and asteroidal processes、Komatsu M., Komatsu M., Fagan T. J., Mikouchi T., Petaev M. I. and Zolensky M. E., DOI: 10.1111/maps.12460、Meteoritics and Planetary Science、50、2015年、1271-1294
- Identification of magnetite in lunar regolith breccia 60016: Evidence for oxidised conditions at the lunar surface, Joy K., Joy K., Visscher C., Zolensky M., Mikouchi T., Hagiya K., Ohsumi K. and Kring D., DOI: 10.1111/maps.12462, Meteoritics and Planetary Science, 50, 2015年、1157-1172
- 4. Early accretion of protoplanets inferred from a reduced inner solar system 26Al inventory、Schiller M., Schiller M., Connelly J. N., Glad A. R., Mikouchi T. and Bizzarro M., doi:10.1016/j.epsl.2015.03.028、Earth and Planetary Science Letters、420、2015年、45-54
- Crystal structure of post-perovskite-type CaIrO3 reinvestigated: new insights into atomic thermal vibration behaviors、A. Nakatsuka、A. Nakatsuka, K. Sugiyama, A. Yoneda, K. Fujiwara and A. Yoshiasa、10.1107/S2056989015015649、Acta Crystallographica Section E、71, 9、2015年、1109-1113

#### 電気的、光学的性質

- Luminescence properties of layered chalcogenide oxides Ba3RE2Ag2Se2O5、Hiraku Ogino、Hiraku Ogino, Yu Katagi, Jun-ichi Shimoyama, Kohei Yamanoi, Mizuki Tsuboi, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Kohji Kishio、10.1016/j.optmat.2014.02.003、 Optical Materials、36、2014年、1978-1981
- 2. Investigation of dislocations in Nb-doped SrTiO3 by electron-beam-induced current and transmission electron microscopy、Jun Chen、Jun Chen, Takashi Sekiguchi, Jianyong Li, Shun Ito, Wei Yi, and Atsushi Ogura、10.1063/1.4915298、APPLIED PHYSICS LETTERS、Vol.106/Number10、2015年、102109 1-4
- All-in-all-out magnetic domain size in pyrochlore iridate thin films as probed by local magnetotransport、T. C. Fujita、T. C. Fujita, M. Uchida, Y. Kozuka, S. Ogawa, A. Tsukazaki, T. Arima, M. Kawasaki、10.1063/1.4939742、Appl. Phys. Lett.、108、2016 年、022402-1-5
- All-in-all-out magnetic domain wall conduction in pyrochlore iridate heterointerface、T. C. Fujita、T. C. Fujita, M. Uchida, Y. Kozuka, W. Sano, A. Tsukazaki, T. Arima, M. Kawasaki、10.1103/PhysRevB.93.064419、Phys. Rev. B、93、 2016年、064419-1-6
- 5. Dielectric absorption of s-polarized infrared light resonant to longitudinal optical phonon energy incident on lateral (0001)GaN/Ti stripe structures、Y. Ishitani、Y. Ishitani, K. Hatta, K. Morita, and B. Ma、Journal of Physics D、48、2015年、95103
- 6. High rate InN growth by two-step precursor generation hydride vapor phase epitaxy、Rie Togashi、Rie Togashi, Quang Tu Thieu, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Yoshihiro Ishitani, Bo Monemar, Akinori Kokitsu、Journal of Crystal Growth、422、2015年、15-19

- 7. Effect of cubic Dresselhaus spin-orbit interaction in persistent spin helix sate including phonon scattering in a semiconductor quantum wells、R. Kurosawa、R. Kurosawa, K. Morita, M. Kohda, Y. Ishitani、Appl. Phys. Lett.、107、2015年、102103
- 8. Depth profile characterization technique of electron density in GaN films by infrared reflection spectra、Takaaki Kamijoh、Takaaki Kamijoh, Bei Ma, Ken Morita, and Yoshihiro Ishitani、Jpn. J. Appl. Phys、in press、2016年
- 9. Theoretical investigation of non-thermal equilibrium exciton dynamics in GaN based on hydrogen plasma model、Tomohiro Iwahori、Tomohiro Iwahori, Bei Ma, Ken Morita, and Yoshihiro Ishitani、Jpn. J. Appl. Phys、in press、2016年
- 10. Excitation and de-excitation dynamics of excitons in a GaN film based on the analysis of radiation from high-order states、Yoshihiro Ishitani、Yoshihiro Ishitani, Kazuma Takeuchi, Naoyuki Oizumi, Hironori Sakamoto, Bei Ma, and Ken Morita, Hideto Miyake, and Kazumasa Hiramatsu、J. Phys. D、in press、2016年、
- Electronic Structures and Reflectance Spectra of AZnF3 (A=Na, K, Rb) Single Crystals, S. Ishii, S. Ishii, S. Tanaka, A. Yamaji, S. Tanaka, S. Kurosawa, S. Watanabe, M. Kitaura, A. Ohnishi and M. Sasak, UVSOR ACTIVITY REPORT 2015, 2015年, 100
- 12. Infrared Spectroscopy of Photo-Induced Defects in Ce3+:GAGG Crystals、R. Inaba、R. Inaba, M. Kitaura, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi and K. Hara、UVSOR ACTIVITY REPORT 2015、2015年、83
- 13. Optical Properties of SrCeO3 Crystals、H. Numata、H. Numata, M. Kitaura, S. Watanabe, S. Kurosawa, K. Yubuta and A. Ohnishi、UVSOR ACTIVITY REPORT 2014、2015年、69

- 1. A new bridge circuit-type detector to measure precise resistance change of strain gauge at low temperature and magnetic field、Masashi Ohashi、Masashi Ohashi, Nobuya Kishii, Shota Tateno、http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.5、Japanese Journal of Applied Physics、55、2016年、046601 1-5
- Josephson Effect and Point-Contact Spectroscopy Studies of the Anomaly Observed in the Superconducting State of the Heavy-Fermion Compound UBe13、 Jun Gouchi, Jun Gouchi, Akihiko Sumiyama, Akira Yamaguchi, Gaku Motoyama, Yoshinori Haga, Yoshichika Onuki、http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.8、J. Phys. Soc. Jpn.、84、2015年、094714 1-5
- 3. Visual understanding of the hidden-order transition in URu2Si2 by high-resolution xray Compton scattering、Akihisa Koizumi、Akihisa Koizumi, Yasunori Kubo, Gaku Motoyama, Tomoo Yamamura, Masayoshi Itou, Yoshiharu Sakurai、 http://dx.doi.org/10.1103/PhysRe、Phys. Rev. B、92、2015年、125112 1-5
- 4. Magnetic anisotropy and thermodynamic anomaly in the superconducting mixed state of UBe13 probed by static dc magnetization measurements、Y. Shimizu、Y. Shimizu, Y. Haga, T. Yanagisawa, and H. Amitsuka、10.1103/PhysRevB.93.024502、 Physical Review B、93、2016年、024502 1-8
- Heat capacity measurements on UBe13 in rotated magnetic fields: Anisotropic response in the normal state and absence of nodal quasiparticles、Y. Shimizu、Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, K. Machida、10.1016/j.jmmm.2015.08.003、Journal of Magnetism and Magnetic Materials、400、2016年、52-55
- Field-Orientation Dependence of Low-Energy Quasiparticle Excitations/in the Heavy-Electron Superconductor UBe13、Y. Shimizu、Y. Shimizu、S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, and K. Machida、 10.1103/PhysRevLett.114.147002、Physical Review Letters、114、2015年、147002 1-6

#### 強磁場、高圧

低温

1. X線自由電子レーザーを用いて真空を探る、山崎高幸、山崎高幸、山道智博、稲田 聡明、高エネルギーニュース、Vol.34, No.2、2015年、97-104

# 照射、原子力(材料)

- The corrosion product of Cs-Te corrosive compound with 11Cr-Ferritic/Martensitic Steel and 9Cr-Oxide Dispersion Strengthened steel、K. Sasaki、K. Sasaki, T. Tanigaki, R. Fujimura, K. Fukumoto, M. Uno、10.1016/j.jnucmat.2015.02.011、J. Nucl. Mater.、460、2015年、107-113
- 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、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、http://dx.doi.org/10.1016/j.jnuc、Journal of Nuclear Materials、463、2015年、91-98

# 照射、原子力(アクチノイド)

- Structural switching from paramagnetic to single-molecule magnet behaviour of LnZn2 trinuclear complexes、Poh Ling Then、Poh Ling Then, Chika Takehara, Yumiko Kataoka, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura, and Takashi Kajiwara\*、 10.1039/c5dt02965a、Dalton Trans.、44、2015年、18038-18048
- Slow magnetic relaxation of light lanthanide-based linear LnZn2 trinuclear complexes、Chika Takehara、Chika Takehara, Poh Ling Then, Yumiko Kataoka, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura, and Takashi Kajiwara\*、10.1039/c5dt03148f、 Dalton Trans.、44、2015年、18276-18283

# 分光、分析、NMR、メスバウアー

- 1. 連続光源フレーム原子吸光分析法における分析精度向上のための多波長同時測定 内標準法、板垣俊子、板垣俊子、芦野哲也、高田九二雄、我妻和明、分析化学、64、 2015年、117-124
- Rapid Sorting of Stainless Steels by Open-air Laser-induced Breakdown Spectroscopy with Detecting Chromium, Nickel, and Molybdenum、S. Kashiwakura、 S. Kashiwakura, K. Wagastuma、ISIJ Intenational、55, 11、2015年、2391-2396
- Comparative study on contribution of charge-transfer collision to excitations of iron ion between argon radio-frequency inductively-coupled plasma and nitrogen microwave induced plasma、K. Satoh、K. Satoh, K. Wagatsuma、Spectrochim. Acta Part B, 108、2015年、21-27
- 4. 単発走査レーザー誘起プラズマ発光分析法によるアルミナ介在物の3次元分布の迅速評価、笠原岳、笠原岳、柏倉俊介、我妻和明、分析化学、64,1、2015年、35-41

# 中性子、電子、イオン、X線散乱

- d-wave bond-order charge excitations in electron-doped cuprates、Hiroyuki Yamase、Hiroyuki Yamase, Matias Bejas, Andres Greco、10.1209/0295-5075/111/57005、Europhysics Letters、111、2016年、57005 1-6
- 2. Spin nematic fluctuations near a spin-density-wave phase、Hiroyuki Yamase、 Hiroyuki Yamase, Roland Zeyher、10.1088/1367-2630/17/7/073030、New Journal of Physics、17、2015年、073030 1-12
- Observation of polarized hard X-ray emission from the Crab by the PoGOLite Pathfinder、Chauvin、Chauvin、M.; Florén, H.-G.; Jackson, M.; Kamae, T.; Kawano, T.; Kiss, M.; Kole, M.; Mikhalev, V.; Moretti, E.; Olofsson, G.; Rydström, S.; Takahashi, H.; Iyudin, A.; Arimoto, M.; Fukazawa, Y.; Kataoka, J.; Kawai, N.; Mizuno, T.; Ryde, F.; Tajima, H.; Tak、10.1093/mnrasl/slv177、Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters、456、2016年、L84-L88
- The design and flight performance of the PoGOLite Pathfinder balloon-borne hard X-ray polarimeter、M. Chauvin、M. Chauvin, H.-G. Florén, M. Jackson, T. Kamae, T. Kawano, M. Kiss, M. Kole, V. Mikhalev, E. Moretti, G. Olofsson, S. Rydström, H. Takahashi, J. Lind, J.-E. Strömberg, O. Welin, A. Iyudin, D. Shifrin, M. Pearce、 10.1007/s10686-015-9474-x、Experimental Astronomy、41、2016年、17-41
- Neutron Scattering Study of Spin Fluctuations in La2—xSrxCuO4 by Four-Dimensional Mapping of Neutron Cross-Sections Using the 4SEASONS Chopper Spectrometer, Shuichi Wakimoto, Shuichi Wakimoto, Kazuhiko Ikeuchi, Masatoshi Arai, Masaki Fujita, Ryoichi Kajimoto, Sho Kawamura, Masato Matsuura, Kenji Nakajima, Kazuyoshi Yamada, 10.7566/JPSCP.8.034013, JPS Conference Drocoodinger 9, 2015年, 024012, 1-6
- High-energy magnetic excitations in overdoped La2-xSrxCuO4 studied by neutron and resonant inelastic x-ray scattering、S. Wakimoto、S. Wakimoto, K. Ishii, H. Kimura, M. Fujita, G. Dellea, K. Kummer, L. Braicovich, G. Ghiringhelli, L. M. Debeer-Schmitt, and G. E. Granroth、10.1103/PhysRevB.91.184513、Physical Review B、91、 2016年、184513 1-7

# 計算材料科学

- A Model for Triboluminescence from Fracture Surfaces of Silica Glass、Hiroki Kanehira、Hiroki Kanehira, Muhammad Zainurin, and Shuji Shimamura、 10.1380/ejssnt.2015.159、e-Journal of Surface Science and Nanotechnology、Vol. 13、2015年、159-163
- 2. A computational model for non-contact atomic force microscopy: energy dissipation of cantilever、Yasuhiro Senda、Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen、Journal of Physics: Condensed Matter、in reviewed、2016年

# 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. Effect of additional elements on phase transformations in Ti- Zr based alloys、本間 智之、ANSTOセミナー、2016年1月21日、シドニー、オーストラリア
- 2. Effect of additional elements on phase transformation in Ti-Nb-Ta-Zr alloys、本間智 之、University of Oxford, Atom Probe Groupセミナー、2016年3月15日、オックス フォード、イギリス
- 3. Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金の時効硬化挙動に及ぼすO添加の効果、アイヌル アラ ファ、日本金属学会 春期大会、2015年5月16日、仙台
- 4. O含有量の異なるTi-29Nb-13Ta-4.6Zr(mass%)合金の時効析出挙動に及ぼす添加 元素の効果、アイヌル アラファ、軽金属学会 秋期大会、2015年11月22日、千葉
- 5. Zr添加による α型Ti合金板材の粒成長抑制機構の解明、本間智之、日本金属学会 春期大会、2016年3月24日、東京
- 6. Effect of Oxygen Addition on Age-Hardening Behavior of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloys、アイヌル アラファ、The 4th GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2015)、 2015年6月20日、長岡
- FeSiPB/PZT/FeSiPB マルチフェロイック・コンポジットのエネルギーハーベスティング 特性、久保田健,木村奈津子,古屋泰文、日本MRS、2015年12月10日、横浜
- 8. Improvement of Generation Output in Multi-ferroic FeSiBP/PZT/FeSiBP Composite with Thick Magnetostrictive Layer、Takeshi Kubota, Shuta Fukuoka and Yasubumi Furuya、IUMRS-ICAM2015、2015年10月27日、jeju, Korea
- 9. アモルファス磁歪合金薄帯/PZT積層型マルチフェロイック素子の高出力化にむけた 磁歪層の組織制御、久保田健,木村奈津子,古屋泰文、日本金属学会、2015年9月 18日、福岡
- 10. オーステナイト化前処理としてのパーライト生成がベイナイト鋼の機械的性質に及ぼ す効果、仲井清眞,阪本辰顕,小林千悟、日本鉄鋼協会秋季講演大会、2016年9月 18日、福岡
- ベイナイト鋼における粒内ベイナイト・ラス集合状況と引張破面の対応関係、吉澤 俊希, 仲井 清眞, 小林 千悟, 阪本 辰顕、日本鉄鋼協会秋季講演大会、2015年9月16日、福岡
- 12. 鉄鋼材料におけるオーステナイト中への転位網の導入とその存在の確認、平本 貴 史,小林 千悟,阪本 辰顕,仲井 清眞、日本鉄鋼協会秋季講演大会、2015年9月16 日、福岡
- 13. ベイナイト鋼の有効結晶粒と組織の関係、森戸茂一,大庭卓也,林泰輔, Pham Hoang Anh、日本鉄鋼協会第170回秋季講演大会、2015年9月16日、国内:福岡

#### 半導体

- 1. InN加圧MOVPE成長における成長形と異相混入:表面エネルギーの理論解析/[受賞] 発表奨励賞、草場 彰, 寒川 義裕, 柿本 浩一、第7回窒化物半導体結晶成長講演会、 2015年5月8日、仙台
- 2. Surface Energy and Facet Formation in InN films grown by Pressurized-Reactor MOVPE、A. Kusaba, Y. Kangawa, S. Krukowski, T. Kimura, T. Tanikawa, R. Katayama, T. Matsuoka, K. Kakimoto、34th Electronic Materials Symposium (EMS-34)、2015年7 月16日、守山
- 3. [招待講演] 窒化物半導体結晶成長用基板表面の第一原理計算による考察、寒川義 裕、日本学術振興会「ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第162委員会」第94回研 究会、2015年7月24日、東京
- Relationship between stability of facet surfaces and incorporation of zinc-blende phase in InN during pressurized reactor MOVPE: A theoretical approach/[受賞] Poster Prize of Italian Association of Crystallography (AIC), A. Kusaba, Y. Kangawa, S. Krukowski, K. Kakimoto, Fifth European Conference on Crystal Growth (ECCG-5), 2015年9月10日、Bologna, Italy
- 5. [招待講演] InN加圧MOVPEにおけるファセット面制御によるポリタイプ制御、寒川 義裕, 柿本 浩一、第45回結晶成長国内会議、2015年10月19日、札幌
- 6. [招待講演] 半導体材料の結晶成長~表面反応に関して第一原理計算と熱力学解析 の視点から~、寒川義裕、第29期CAMMフォーラム本例会、2016年1月8日、東京
- 7. 微傾斜基板を用いたシングルドメイン立方晶GaNの成長と立方晶InNドット配列の形成、石井健一、折原操、八木修平、矢口裕之、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2016年4月16日、名古屋
- MgO微傾斜基板上に作製した立方晶InNドット配列構造の堆積量依存性、石井健 ー、八木修平、矢口裕之、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月22日、 東京
- 9. Naフラックス成長GaN結晶における酸素不純物の格子定数に与える影響、今西 正 幸、福田 修平、村上 航介、今林 弘毅、高澤 秀生、松尾 大輔、丸山 美帆子、今出 完、吉村 政志、津坂 佳幸、松井 純爾、森 勇介、第76回応用物理学会秋季学術講演 会、2015年9月13日、名古屋
- 10. Naフラックス法の高温育成によるバルクGaN単結晶透明化、林 正俊、佐藤 太郎、山 田 拓海、小川 翔梧、今西 正幸、村上 航介、松尾 大輔、丸山 美帆子、今出 完、吉 村 政志、森 勇介、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月14日、名古屋
- 11. Naフラックスポイントシード法によるGaN単結晶育成、今出 完、国際光年記念シンポ ジウム、2015年4月21日、東京
- Morphology Control of GaN Crystals in an Early Stage for the Fabrication of High Quality Crystals with Low Dislocation Density、T. Yamada, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori、The Conference on LED and Its Industrial Application (IFDIA'15) 2015年4月23日 構近
- 13. Bulk GaN crystal grown by the Na-flux method using multi-point seed、Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura、The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides、2015年11月10日、浜松
- 14. Growth of Bulk GaN Crystal by Na Flux and OVPE Method、Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura、The Conference on LED and its Industrial Application (LEDIA'15)、2015年4月22日、横浜
- 15. The Effect of Oxygen Impurity on Lattice Constants in GaN Crystals Grown on Point Seeds by the Na-flux method, M. Imanishi, S. Fukuda, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Tsusaka, J. Matsui, Y. Mori, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides、2015年11月10日、浜松

16. Control of a Growth Habit in the Na-Flux Coalescence Growth Technique、M. Imade, D. Matsuo, Y. Todoroki, K. Nakamura, K. Murakami, M. Imanishi, M. Honjo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Yamada, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori、The Conference on LED and Its Industrial Application (LEDIA'15)、2015年4月23日、横浜

# セラミックス

- 1. ナトリウムを用いたニホウ化ジルコニウムの低温合成、森戸春彦、越路健二郎、山根 久典、日本金属学会2015年秋期(第157回)大会、2015年9月16日、博多
- 2. Low-temperature synthesis of transition metal borides by using sodium、Haruhiko Morito, Kenjiro Koshiji, Hisanori Yamane、Eighth French Research Organizations -Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials、2015年12月1日、仙台
- 3. Low-temperature powder synthesis of transition metal borides by reaction of oxides and sodium、Haruhiko Morito, Kenjiro Koshiji, Hisanori Yamane、The 3rd International Conference on Powder Metallurgy in Asia、2015年11月8日、京都
- Production of Lightweight TiO2/MWCNT Solids Containing High Content of Carbon Nanotubes、Daisuke Kikuchi, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Hideki Ishida, Yoshinori Sato、The 19th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (SMMIB-19)、2015年11月24日、Thailand, Chiang Mai

## 超伝導材料

- 1. 超高圧合成法によるSr2IrO4-xHxの結晶構造および磁気特性、百村太貴、堀金和 正、佐藤豊人、矢野慎一郎、折茂慎一、秋光純、日本物理学会2015年秋季大会、 2015年9月19日、関西大学 千里山キャンパス
- 2. 電子ドープ型T' 銅酸化物における輸送特性と μ SRから見た電子状態、足立匡、東北 大金研研究会「量子ビーム物性研究の展開」、2015年7月2日、東北大学, 仙台市
- 3. Novel electronic state in the electron-doped high-Tc T'-superconductors observed by transport properties and µSR、T. Adachi, A. Takahashi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, T. Konno, T. Ohgi, T. Takamatsu, T. Kawamata, M. Kato, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R, Kadono, H. Oguro, S. Awaji, Y. Koike、理研シンポジウム:ミュオン科学 応用の最先端、2016年2月16日、理化学研究所, 和光市
- μ SRから見た電子ドープ型T' 銅酸化物超伝導体のオーバードープ領域におけるCu スピン相関、足立匡, M. A. Baqiya, 扇太郎, 今野巧也, 渡邊功雄, 小池洋二、2015年 度量子ビームサイエンスフェスタ、2016年3月15日、エポカルつくば, つくば市
- μ SR and transport studies in the electron-doped high-Tc T'-superconductors revealing the novel electronic state、T. Adachi, A. Takahashi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, T. Konno, T. Ohgi, T. Takamatsu, T. Kawamata, M. Kato, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R, Kadono, H. Oguro, S. Awaji, Y. Koike、International USMM & CMSI Workshop: Frontiers of Materials and Correlated Electron Science - from Bulk to Thin Films and Interfaces、2016年1月6日、Tokyo, Japan
- 6. 電子ドープ型T' 銅酸化物における輸送特性とµSRから見た電子状態、足立匡、 CMRC-plus研究会「量子ビームによる銅酸化物超伝導体研究の最前線」、2015年11 月18日、高エネルギー加速器研究機構、つくば市
- 7. 輸送特性とミュオンスピン緩和から見た電子ドープ型T'-214高温超伝導体における 磁性と超伝導、足立匡、東京大学物性研究所短期研究会「低次元電子系におけるエ キシトニック相の新展開」、2015年11月27日、東京大学,柏市
- 8. 電子ドープ型銅酸化物におけるドーピングを要さない新しい超伝導、足立匡、千葉大 学理学部物理学科セミナー、2015年12月4日、千葉大学、千葉市
- 9. 電子ドープ型T' 銅酸化物における新規な電子状態とノンドープ超伝導、足立匡、KEK 構造物性研究センター研究プロジェクト「強相関電子系における局所構造変調が誘起 する創発現象」キックオフミーティング、2016年3月10日、高エネルギー加速器研究機

- 10. Novel electronic state in the electron-doped high-Tc T'-superconductors observed by transport properties and muon spin relaxation、T. Adachi、University of Zurich seminar、2015年9月28日、Zurich, Switzerland
- Novel electronic state in the electron-doped high-Tc T' -superconductors observed by transport properties and muon spin relaxation, T. Adachi, A. Takahashi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, T. Konno, T. Ohgi, T. Takamatsu, T. Kawamata, M. Kato, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R, Kadono, H. Oguro, S. Awaji, Y. Koike, The 11th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S 2015), 2015年9月26日, Consult, Switzerland
- Novel electronic state in n-type high-Tc cuprate superconductors observed by transport properties and muon spin relaxation、T. Adachi, A. Takahashi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, T. Konno, T. Ohgi, T. Takamatsu, T. Kawamata, M. Kato, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R. Kadono, H. Oguro, S. Awaji, Y. Koike、International Conference on Superstirpes 2015、2015年6月16日、Ischia, Italy
- 13. バルクナノバナジウムの磁場中超伝導特性、寺田信平, 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、日本物理学会第71回年次大会、2016年3月21日、仙台市
- 14. 高圧ねじり加工で作製されたNbTi合金の磁場中超伝導特性、西嵜照和, 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、日本物理学会 第 71回年次大会、2016年3月21日、仙台市
- Magnetization and Resistivity Measurements in Bulk Nanostructured Superconductors、T. Nishizaki、International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2015)、2015年9月4日、Fukuoka
- 16. 微細結晶粒を持つバルクナノバナジウムの電気伝導特性、寺田信平, 西嵜照和, 李 昇原, 堀田善治, 阿久根忠博, 坂本進洋、日本物理学会 2015年秋季大会、2015年9 月19日、吹田市
- 17. バルクナノバナジウムの極低温電気伝導特性、寺田信平,西嵜照和,阿久根忠博, 坂本進洋,李昇原,堀田善治、九州産業大学総合機器センター第6回研究発表会、 2015年11月2日、福岡市
- 18. バルクナノバナジウムの超伝導特性に対する欠陥の効果、寺田信平, 西嵜照和, 李 昇原, 堀田善治, 阿久根忠博, 坂本進洋、第23回渦糸物理国内会議 一超伝導体に おける渦糸状態の物理と応用(2015)一、2015年12月7日、福岡市
- 19. 高圧ねじり法によって作製されたNbTiの超伝導特性、西嵜照和, 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、第23回渦糸物理国内会 議 一超伝導体における渦糸状態の物理と応用(2015)一、2015年12月7日、福岡市

#### 磁性、磁性材料

- 1. 擬1次元S=1/2ボンド交替鎖TI4CuTeO6の磁気相図、遠藤耀司,小野俊雄,松尾晶, 金道浩一,野尻浩之,山口博則,細越裕子、日本物理学会 第71回年次大会(2016 年)、2016年3月19日、東北学院大学(泉キャンパス)
- ボンドランダムネスを導入したS=1/2三角格子反強磁性体の基底状態、小野俊雄、富永紘基、石橋広記、岩瀬賢治、山口博則、細越裕子、田中秀数、栗田伸之、橘高俊一郎、榊原俊郎、中野博生、野尻浩之、東大物性研短期研究会「スピン系物理の深化と最前線」、2015年11月16日、東京大学物性研究所
- 3. ねじれた分子骨格をもつニトロニルニトロキシドラジカルによるスピンラダーの構築、 奥田恭平, 菊地健太郎, 山口博則, 小野俊雄, 天谷直樹, 野尻浩之, 細越裕子、日 本物理学会2015年秋季大会、2015年9月16日、関西大学千里山キャンパス
- 4. ニトロニルニトロキシドビラジカルの分子平面のねじれが分子内、及び分子間磁気相互作用に及ぼす影響、大塚 怜・天谷 直樹・山口 博則・小野 俊雄・野尻 浩之・細越 裕子、日本化学会第96春季年会、2016年3月25日、同志社大学京田辺キャンパ
- 5. L10型Fe1-xMnxPt薄膜の反強磁性相の磁気構造、伊藤光祐,長谷川崇,木村詩織, 佐々木香,石尾俊二、日本金属学会2016年春期(第158回)大会、2016年3月25日、東 京
- 6. 特定結晶面へのイオン照射によるL10型FePt規則合金薄膜の不規則化、長谷川崇, 山崎隆史,石尾俊二、日本金属学会2016年春期(第158回)大会、2016年3月25日、東 京

- MgO(100)基板上に成長させたRh/(Fe0.5Co0.5)0.9Al0.1 とRh/(Fe0.5Co0.5)0.85Ga0.15 膜の磁気特性、髙橋海里,金谷峻介,吉田真司,潟口嵩,荒川明,長谷川崇,齋藤伸, 石尾俊二、日本金属学会2016年春期(第158回)大会、2016年3月25日、東京
- 8. SrTiO3基板上に成長させた正方晶FeCoAI膜のB2規則化と磁気異方性、金谷峻介, 潟口嵩,吉田真司,高橋海里,荒川明,長谷川崇,小野寛太,上野哲朗,井波暢人,石 尾俊二、日本金属学会2016年春期(第158回)大会、2016年3月25日、東京
- 9. 正方晶FeCo薄膜の一軸磁気異方性、石尾俊二、マグネティックス研究会、2015年12 月7日、秋田
- 10. Simulation of L10 FePt microstructure by using phase field model、L. Liu, K. Ohsasa, T. Koyama, L. Liang, L. Zhang, S. Ishio、第39回日本磁気学会学術講演会、2015年9月 10日、名古屋
- 11. Granular Nanostructures and Magnetic Properties of FePt-C/FePt-SiO2 Films、L. Zhang, L. Liu, K. Hayasaka, S. Ishio、第39回日本磁気学会学術講演会、2015年9月10 日、名古屋
- 表面平滑L10 FeMnPtドットパターンの磁気特性と磁化過程、長谷川崇, 佐々木香, 小 野凌, T. Thomson, 石尾俊二、第39回日本磁気学会学術講演会、2015年9月10日、 名古屋
- 13. MgO/Rh/Fe100-xCox膜の正方歪と一軸磁気異方性、吉田真司, 潟口嵩, 髙橋海里, 金谷峻介, 大宮裕之, 荒川明, 長谷川崇, 早坂浩二, 斉藤伸, 石尾俊二、第39回日 本磁気学会学術講演会、2015年9月10日、名古屋
- 14. MgO及びSrTiO3基板上に成長させたFeCoAI 薄膜の垂直磁気異方性、潟口嵩, 吉田 真司, 金谷峻介, 高橋海里, 荒川明, 長谷川崇, 石尾俊二、第39回日本磁気学会学 術講演会、2015年9月10日、名古屋
- 15. [Fe/C/Co/C] 多層膜における正方晶歪と磁気異方性、藤島周,新宅一彦,石尾俊 二、第39回日本磁気学会学術講演会、2015年9月10日、名古屋
- 16. 正方晶FeCo薄膜の作製と一軸磁気異方性、石尾俊二,吉田真司,潟口嵩,高橋海里, 長谷川崇、マグネティックス研究会、2015年8月4日、長岡
- 17. FePt系規則合金の強磁性-非磁性相変化を誘起するパターニング法の開発、長谷川 崇、第5回ナノスケール磁性体研究会、2015年4月9日、東京
- The effect of anisotropic interfacial energy to microstructure of L10 FePt thin films simulated by using phase field method、L. Liu, L. Zhang, K. Ohsasa and S. Ishio、 MMM-Intermag 2016 Joint Conference、2016年1月14日、San Diego, USA
- 19. Granular Nanostructures and Magnetic Properties of FePt-C/FePt-SiO2 Films、L. Zhang, L. Liu, K. Hayasaka, S. Ishio、22nd International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS2015)、2015年7月14日、Cracow, Poland
- 20. Correlation between tetragonal distortion and uniaxial magnetic anisotropy in Fe1xCo films sputtered on Rh buffer、H. Oomiya, B. Wang, S. Yoshida, T. Hasegawa, S. Saito, K. Hayasaka and S. Ishio、22nd International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS2015)、2015年7月14日、Cracow, Poland
- 21. Ferromagnetic-antiferromagnetic transition in [001]-oriented L10 FeMnPt films、T. Hasegawa, S. Kimura, K. Ito, S. Ishio, A. S. Kamzin, A. A. Valiullin, C. Barton, T. Thomson、20th International conference on magnetism (ICM2015)、2015年7月7日、 Barcelona. Spain
- Tetragonal distortion and perpendicular magnetic anisotropy of FeCo layer in the FePt/FeCo and FePt/Cu/FeCo films、B. Wang, H. Omiya, T. Hasegawa, T. Nakamura, L. Zhang, L. Liu and S. Ishio、IEEE International Magnetics Conference、2015年5月15 日、Beijing, China
- Simulation of L10 FePt Columnar Microstructure by Using Phase Field Model、L. Liu, K. Ohsasa, L. Zhang and S. Ishio、IEEE International Magnetics Conference、2015年5 月15日、Beijing, China
- 24. 超伝導体NbN/強磁性ホイスラー合金Co2MnSi薄膜の超伝導特性、重田出,窪田崇 秀,牧瀬圭正,木村尚次郎,淡路智,小山佳一,篠崎文重,高梨弘毅,廣井政彦、日 本物理学会2015年秋季大会、2016年9月19日、日本物理学会2015年秋季大会

- ホイスラー合金Co2FeSiと超伝導体NbNのフルエピタキシャル接合を用いたCo2FeSiのスピン分極率測定、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、日本金属学会2015年秋期(第157回)講演大会、2016年9月18日、福岡
- ホイスラー合金Co2FeSiと超伝導体NbNのフルエピタキシャル接合の微分コンダクタンス特性、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, 淡路智,小山佳一,高梨弘毅,廣井政彦、日本物理学会第70回年次大会、2016年3月19日、仙台
- 27. [Dy2Ni]型錯体における単分子磁石挙動とスピンエネルギーダイアグラム、岡澤 厚・ 野尻浩之・石田尚行・小島憲道、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日、同志 社大(京田辺市)
- 28. 高周波EPR測定を利用したTb-ニトロキシド錯体の交換相互作用の定量的な解析と評価、金友拓哉、中村健志、吉武 徹、川上日向子、野尻浩之、石田尚行、第54回電子スピンサイエンス学会年会、2015年11月2日、新潟
- 29. 2,2'-ビピリジン-6-イルt-ブチル ニトロキシドと同置換基を有するケトンを用いた希土 類錯体の磁性の比較、金友拓哉、野尻浩之、石田尚行、第9回分子科学討論会、 2015年9月16日、東工大(大岡山)
- 30. The Relationship Between Torsion and Anisotropic Exchange Coupling in a Tb(III)-Radical Complex、M. L. Baker, T. Tanaka, S. Kawamura-Ohira, K. Nakajima, T. Ishida, and H. Nojiri、APS March Meeting、2015年3月2日、San Antonio, Texas, USA
- 31. 擬単結晶Fe4N薄膜における異常ネルンスト効果の結晶方位依存性、磯上慎二,水口 将輝,高梨弘毅、応用物理学会、2016年3月19日、東京
- 32. Novel Field Induced Quantum Phase Transition of the Kagome Lattice Antiferromagnet、坂井徹、中野博生、International Conference on Magnetism、2015 年7月6日、バルセロナ、スペイン
- 33. Magnetic properties in a frustrated spin ladder、T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, S. Maekawa、The 20th International Conference on Magnetism、2015年7月10日、 Barcelona, Spain
- 34. 銅酸化物高温超伝導体における空間不均一性と磁気励起、森道康、日本物理学会 2015年秋季大会、2015年9月19日、関西大学千里山キャンパス
- 35. フラストレートスピン梯子系の磁場誘起相、杉本貴則,森道康,遠山貴己,前川禎通、 日本物理学会2015年秋季大会、2015年9月16日、関西大学千里山キャンパス
- 36. 磁性に対する電界効果の最近の進展、千葉大地、第76回応用物理学会秋季学術講 演会、2015年9月15日、名古屋
- 37. 金属超薄膜における磁性の電界効果、千葉大地、「スピントロニクス学術連携」研究 報告会、2015年12月5日、仙台
- Electric field control of magnetic properties in metallic ultra-thin films、Daichi Chiba、 第25回 日本MRS年次大会、機能性酸化物マテリアル国際シンポジウム、2015年12月 10日、横浜
- 39. 金属超薄膜における磁性の電界制御、千葉大地、日本磁気学会 第205回研究会/ 第56回スピンエレクトロニクス専門研究会、2015年12月14日、東京
- 40. Anomalous Hall effect driven by dipolar spin waves in uniform ferromagnets、Koji Sato, Kei Yamamoto, Eiji Saitoh, Hiroshi Kohno、APS March Meeting 2016、2016年3 月15日、ボルチモア、アメリカ合衆国
- 41. スピン波の静磁モードに起因する異常ホール効果、山本 慧、佐藤 浩司、齊藤 英治、河野 浩、日本物理学会春季大会、2016年3月20日、仙台

## 複合材料

- 1. ドロップキャスト法によるMoSiBTiC鋳塊の作製、金正旭,吉見享祐,且井宏和,後藤 孝、日本金属学会2015年(第157回)秋期講演大会、2015年9月17日、福岡
- 2. Phase Stability, Microstructure and Ultrahigh-Temperature Strength of Mo-Si-B-Based Alloys for the Application in Uncooling Turbine Systems、Kyosuke Yoshimi, Shiho Yamamoto, Junya Nakamura, Kouichi Maruyama, Hirokazu Katsui, Takashi Goto、International Gas Turbine Congress 2015 Tokyo、2015年11月16日、東京

#### 生体材料

- 1. 食中毒菌サルモネラを用いた銅の抗菌性評価方法、翠川裕、仲井正昭、新家光雄、 日本銅学会、2015年11月2日、大阪
- HPT加工を施した α + β型Ti-6AI-7Nb合金の組織と機械的特性、蘆田茉希,陳鵬, 土居 壽,堤 祐介,塙 隆夫,堀田善治、軽金属学会第128回春期大会、2016年5月 16日、宮城
- 3. Effects of initial microstructure on the resultant microstructure and mechanical properties of Ti-6AI-7Nb alloy after HPT processing、Ashida M, Chen P, Doi H, Tsutsumi Y, Hanawa T, Horita Z、International workshop on giant straining process for advanced materials、2016年9月3日、福岡
- 4. In vitro properties of Ag-containing calcium phosphates、O. Gokcekaya, K. Ueda, T. Narushima, K. Ogasawara, H. Kanetaka、40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, ICACC16、2016年1月29日、フロリダ
- 5. In vitro evaluation of Ag-containing calcium phosphates、O. Gokcekaya, K. Ueda, T. Narushima, K. Ogasawara, H. Kanetaka、24th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials, PFAM XXIV、2015年12月20日、大阪
- 6. Evaluation of antibacterial activity of Ag-containing calcium phosphates、K. Ueda, O. Gokcekaya, T. Narushima, K. Ogasawara, H. Kanetaka、The 10th Anniversary International Workshop on Biomaterials in Interface Science、2015年8月4日、遠刈田
- 元素添加による非晶質リン酸カルシウム薄膜の生体吸収性制御、永田彪、上田恭 介、小幡亜希子、春日敏宏、成島尚之、日本金属学会 第158回大会、2016年3月25 日、東京
- 8. RFマグネトロンスパッタリング法によるAg含有非晶質リン酸カルシウム薄膜の作製と その評価、上田恭介、近藤なつ美、小幡亜希子、春日敏宏、小笠原康悦、成島尚之、 日本金属学会 第158回大会、2016年3月25日、東京
- Antibacterial activity and cytotoxicity of Ag-containing calcium phosphates、Ozkan Gokcekaya、上田恭介、成島尚之、小笠原康悦、金髙弘恭、日本金属学会 第157回 大会、2015年9月17日、福岡
- 10. Ag含有リン酸カルシウムの抗菌性評価、上田恭介、関山雅人、Ozkan Gokcekaya、成 島尚之、小笠原康悦、粉体粉末冶金協会平成27年度春季大会、2015年5月27日、東 京
- 11. Ti上へのAg添加非晶質リン酸カルシウム薄膜の作製、近藤なつ美、上田恭介、成島 尚之、軽金属学会第128回春期大会、2015年5月16日、仙台

#### 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

- 1. 結晶化及びガラス転移によるPd-Cu-Geアモルファス合金薄膜の静止摩擦係数の変化、須藤和也,山下謙斗,山本篤史郎、日本金属学会、2015年9月17日、福岡
- X線反射率測定による加熱時のPd基合金薄膜構造変化の検出、須藤和也、岡田和 也、山本篤史郎、林好一、鈴木宏輔、伊藤正久、粉体粉末冶金協会、2015年5月26日、東京
- 3. Change in Static Coefficient of Friction for Pd-Cu-Ge Amorphous Thin Film upon Glass Transition and Crystallization、Kazuya Sudo, Tokujiro Yamamoto, Kento Yamashita、ISMANAM2015、2015年7月16日、パリ、フランス
- 4. Changes in Surface Roughness of a Pd-Cu-Ge Metallic Glass Thin Film upon Glass Transition and Crystallization、Tokujiro Yamamoto, Kazuya Okada, Kazuya Sudo, Kouichi Hayashi, Kosuke Suzuki, Masahisa Ito、ISMANAM2015、2015年5月15日、パ リ、フランス
- 5. Zr基バルク金属ガラスのねじり応力下における変形破壊挙動、西川裕之,平田輝,木 原好昭,藤田和孝,横山嘉彦,加藤秀実、2013年春期大会(第151回)日本金属学会 講演大会、2014年3月22日、東京
- 6. 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年6月2日、Shanghai, China
- 7. 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、2014年9月25日、名古屋
- 8. Zr基バルク金属ガラスのねじり破壊特性、西川裕之,藤田和孝,山崎 徹,加藤秀 実、平成27年度粉体粉末冶金協会春季大会、2015年5月27日、東京
- 9. 過共晶バルクアモルファス合金の構造緩和過程における自由体積変化、石山大志, 岩瀬彰宏,横山嘉彦,今野豊彦,堀史説、材料物性談話会、2016年1月27日、京都
- 10. Zr基バルクアモルファス合金への電子線照射による微細構造の変化に対する組成依存性、石山大志,小野寺直利,石井康嗣,岩瀬彰宏,横山嘉彦,佐藤紘一,徐虬,堀史説、日本金属学会春季大会、2015年3月18日、東京
- 11. Structural relaxation of open volume in hyper-eutectic Zr-Cu-Al bulk amorphous alloys measured by positron annihilation、T.Ishiyama, A.Iwase, T.Konno and F.Hori、Int. Conf. on Positron Annihilation 17、2015年9月21日、Wuhan, China
- Effects of Noble Metal Additions on Plastic Deformation of Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses、T. Yamasaki1, M. Yamada, H. Adachi, K. Fujita and H. Kato、22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials、 2015年7月16日、Paris, France
- Plastic Deformation of High-strength Ni-W Alloys with Amorphous and Nanocrystalline Duplex Structure、T. Yamasaki, T. Nabeshima, S. Nakayama and Hiroki Adachi、22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials、2015年7月13日、Paris, France
- 14. ナノ結晶Niにおける引張変形中のその場X線回折測定、中山 翔太, 唐松佑衣, 足立 大樹, 山崎徹, 宮澤知孝、日本金属学会H27年春季大会、2015年3月18日、東京、東 大駒場
- 15. 初期転位の異なる微細粒純アルミニウムにおける引張変形中の転位密度変化/、足 立 大樹,中 謙大,山崎 徹、日本金属学会H27年秋季大会、2015年9月16日、福 岡、九州大
- 16. ショットピーニング処理したZr-Cu-Ni-Al-Au系金属ガラスの構造と機械的特性、向井 勇太,足立 大樹,原田 泰典,山崎 徹,加藤 秀実、日本金属学会H27年秋季大 会、2015年9月16日、福岡、九州大
- 17. Zr基金属ガラスのねじり破壊特性、西川 裕之,藤田 和孝,山崎 徹,加藤 秀実、 粉体粉末冶金協会・H27年度春季大会、2015年5月26日、東京、早稲田大

- 18. Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの塑性変形挙動に及ぼす貴金属元素添加の影響、大伴 昭人,山田 昌弘,山崎 徹,藤田 和孝,加藤 秀実、粉体粉末冶金協会・H27年度 春季大会、2015年5月26日、東京、早稲田大
- 19. 高強度Ni-W電析合金のナノ結晶/アモルファスニ相化による高延性化、足立 大樹, 中山 翔太, 萬永 周輝, 山崎 徹、粉体粉末冶金協会・H27年度春季大会、2015年5 月26日、東京、早稲田大

#### 薄膜、超微粒子

- Epitaxial growth of (Pr1-yYy)1-xCaxCoO3 films by pulsed laser deposition、Y. Noda, H. Fujishiro, T. Naito, A. Ito and T. Goto、14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IU-MRS)、2015 年10月29日、Jeju, 韓国
- 正方晶/菱面体晶Pb(ZrxTi1-x)O3人工超格子薄膜における圧電応答の層厚依存性、 山田 智明,海老原 洋平,坂田 修身,森岡 仁,木口 賢紀,清水 荘雄,舟窪 浩,吉野 正人,長崎 正雅、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月21日、東京
- 3. 正方晶/菱面体晶Pb(Zr,Ti)O3人工超格子薄膜の構造及び圧電特性の層厚依存性、 海老原 洋平,山田 智明,坂田 修身,森岡 仁,木口 賢紀,今井 康彦,清水 荘雄,舟 窪 浩,吉野 正人,長崎 正雅、第54回セラミックス基礎科学討論会、2016年1月8日、
- 正方晶/菱面体晶Pb(Zr,Ti)O3人工超格子薄膜の作製と圧電特性の評価、海老原洋平,山田智明,坂田修身,森岡仁,木口賢紀,今井康彦,清水荘雄,舟窪浩,吉野正人,長崎正雅、平成27年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2015年12月12日、名古屋
- 5. Preparation and Luminescent Properties of Ultra Violet Emitting ZnAl2O4 Thin Film by Thermal Diffusion、T. Ito, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara、THE 22ND INTERNATIONAL DISPLAY WORKSHOPS、2015年12月10日、Otsu Prince Hotel
- 6. 多層膜熱拡散によるZnAl2O4薄膜の作製、伊藤太郎、久保田暁、小南裕子、中西洋 一郎、原和彦、2016年発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会、2016年1月28日、 富山大学五福キャンパス

## 結晶成長、欠陥

- Numerical analysis of SiC and SiO2 deposition processes by gas-solid interaction in Czochralski silicon crystal growth、Xin Liu, Bing Gao, Satoshi Nakano, Hirofumi Harada, Yoshiji Miyamura, Koichi Kakimoto、第76回応用物理学会秋季学術講演会、 2015年9月13日、名古屋国際会議場、名古屋市
- 2. One-seed casting large-size monocrystalline silicon for high-efficiency and low-cost solar cells、B. Gao, K. Jiptner, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, K. Kakimoto、8th International Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells、2016年3 月14日、Bamberg, Germany
- 3. 高速成膜によるBaSi2蒸着膜の構造・特性変化、原 康祐、Trinh Thi Cham、黒川 康 良、有元 圭介、山中 淳二、中川 清和、末益 崇、宇佐美 徳隆、第63回応用物理学会 春季学術講演会、2016年3月21日、東京
- 4. ZICOS New project for neutrinoless double beta decay experiment using zirconium complex in organic liquid scintillator -、Y. Fukuda, Narengerile, A. Obata, S.Moriyama, I.Ogawa, T.Gunji, S.Tsukada, R. Hayami、XIV International Conference on Topics in Astroparticle and Underground Physics、2015年9月9日、Torino, Italy
- 5. 荷電コロイド結晶中の不純物粒子の拡散と欠陥、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、第45回結晶成長国内会議、2015年10月20日、北 海道
- 6. Light-induced recovery of effective carrier lifetime in boron-doped Czochralski silicon at room temperature、H.Ichikawa, I.Takahashi, N.Usami, K.Shirasawa, and H.Takato、6th International Conference on Silicon Photovoltaics、2016年3月7日、 シャンベリー、フランス
- 7. 欠陥マニピュレーションに向けた結晶Siの粒界構造と転位発生の関係、岩田大将、高橋勲、宇佐美 徳隆、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京

- 8. 機能性欠陥層を用いた太陽電池用結晶シリコンの不純物制御、羽山優介、高橋勲、 宇佐美 徳隆、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京
- 9. Growth of Silicon Bulk Crystals for solar cells、Isao Takahashi, Noritaka Usami、The first International Workshop on Advanced Nanomaterials for Future Electron Devices 2015、2015年11月7日、名古屋
- 10. シリコンインゴット成長の新技術、高橋勲、宇佐美徳隆、日本学術振興会 第 161 委員会 第 93 回研究会プログラム、2015年11月27日、名古屋
- 11. Seed Manipulation for ARtificially controlled defects Technique (SMART)as a new growth method for high-quality quasi-mono crystalline silicon、I.Takahashi, T.Iwata, and N. Usami、25th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition Grobal Photovoltaic Conference 2015、2015年11月15日、釜山、韓国
- 12. 太陽電池用シリコンインゴットの高品質化に向けて、高橋勲、名古屋大学シリコンフロンティア研究会シンポジウム、2015年4月10日、名古屋
- 13. SMART (Seed Manipulation for ARtificially controlled defects Technique)法を用いた モノライクシリコンの結晶成長、高橋勲、岩田大将、市川寛章、宇佐美徳隆、第76回 応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月13日、名古屋
- 14. Σ3粒界からの微小角度ズレと融液成長過程における欠陥発生、岩田大将、高橋勲、 宇佐美 徳隆、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月13日、名古屋
- 15. Seed Manipulation for ARtificially controlled defects Technique (SMART) as a new growth method for high-quality mono-like silicon crystals, Isao Takahashi, Noritaka Usami, 8th International Workshop on Crystalline Silicon for Solra Cells, 2015年5月8日、バンベルク、ドイツ
- SMART (Seed Manipulation for ARtificiallycontrolled defects Technique)法による新 規モノライクシリコンの結晶成長、高橋勲、宇佐美徳隆、第12回「次世代の太陽光発 電システム」シンポジウム、2015年5月28日、郡山
- 17. GAGGを用いた荷電粒子検出器の性能評価、越川亜美,川畑貴裕,古野達也,津村美保,村田求基,森本貴博,黒澤俊介,山路晃宏,村上カ輝斗,堀合毅彦,知場啓志、日本物理学会、2016年3月21日、仙台
- 18. Study of nitridation conditions of Al layer for GaN growth by RF-MBE、Y. Hoshikawa, T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda、2015 MRS Fall Meeting、2016年4月8日、ボス トン、アメリカ
- 19. Impact of nitridation on GaN growth on (0001)sapphire with an AI layer as a release layer by RF-MBE、Y. Hoshikawa, S. Osawa, Y. Matsumoto, T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda、The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14)、2015年11月10日、浜松
- 20. Aluminum growth on sapphire substrate with surface nitridation by RF-MBE、Y. Hoshikawa, S. Osawa, Y. Matsumoto, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda、 International conference on LED and its industrial application '15、2015年4月23日、
- 21. 量子ドット増感型太陽電池の量子ドット生成法に対するフォトキャリア取り出し効率の 比較、家山 昂, 尾崎 信彦, 大渕 隆文, 福田 直晃, 加藤 美奈子, 滝谷 俊夫、第62回 応用物理学会春季学術講演会、2015年3月13日、平塚
- 22. VB法Ge結晶育成における坩堝内壁状態とB2O3が品質に与える影響、荒浜智貴、平 賀祐希、太子敏則、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京
- 23. VB法Ge結晶育成におけるB2O3の効果、荒浜智貴, 平賀祐希, 太子敏則, 米永一郎、第45回結晶成長国内会議、2015年10月21日、札幌
- 24. Si・Ge結晶成長における組成的過冷却発生条件の検討、太子敏則、米永一郎、干川 圭吾、日本学術振興会第145委員会第145回研究会、2015年10月2日、東京

# 結晶構造(X線、電子線回折)

- 1. Mineralogy and noble gas of NWA 8707 L melt rock: Implications for thermal and shock history of an L chondrite parent body、Mikouchi T., Nagao K. and Kimura M.、 25th Goldschmidt Conference、2015年8月17日、プラハ、チェコ
- 2. Unique view of C asteroid regolith from the Jbilet Winselwan CM chondrite、Zolesnky M., Mikouchi T., Hagiya K., Ohsumi K., Komatsu M., Le L., Kring D., Fagan A., Cato M., Gross J., Luo Z., Britt D., Pieters C. and Macke R., 47th Lunar and Planetary Science Conference、2016年3月24日、The Woodlands、米国
- 3. Iron micro-XANES analysis of colored olivine in Martian meteorites、Takenouchi A. and Mikouchi T.、47th Lunar and Planetary Science Conference、2016年3月22日、 The Woodlands、米国
- 4. Silica polymorphs in cumulate eucrites、Ono H., Takenouchi A. and Mikouchi T.、47th Lunar and Planetary Science Conference、2016年3月24日、The Woodlands、米国
- 5. Petrology of amoeboid olivine aggregates in Antarctic CR chondrites: Comparison with other carbonaceous chondrites、Komatsu M., Fagan T. J., Yamaguchi A., Mikouchi T., Zolensky M. E. and Yasutake M., 47th Lunar and Planetary Science Conference、2016年3月22日、The Woodlands、米国
- 6. Mineralogical and petrofabric study of brachinite-like meteorites Miller Range 090206, 090340 and 090405, Hasegawa H., Mikouchi T. and Yamaguchi A., 47th Lunar and Planetary Science Conference, 2016年3月24日、The Woodlands、米国
- 7. Petrography and mineralogy of Calama 001, Catalina 037 and Northwest Africa 2895: New augite-bearing ureilites, Inoue M., Mikouchi T. and Goodrich C. A., 47th Lunar and Planetary Science Conference, 2016年3月24日、The Woodlands、米国
- 8. Synchrotron radiation XRD analysis of indialite in Y-82094 ungrouped carbonaceous chondrite、Mikouchi T., Hagiya K., Sawa N., Kimura M., Ohsumi K., Komatsu M. and Zolensky M.、47th Lunar and Planetary Science Conference、2016年3月22日、The Woodlands、米国
- 9. Mineralogical investigation of Yamato 002712 basaltic shergottite: Implications for the redox change during crystallization、Mikouchi T. and Takenouchi A.、47th Lunar and Planetary Science Conference、2016年3月25日、The Woodlands、米国
- 10. Measurement of shock effects recorded by Hayabusa samples、Zolensky M., Mikouchi T., Hagiya K., Ohsumi K., Martinez J., Komatsu M. and Chan Q. H-.S., 3rd Hayabusa Symposium、2015年11月18日、相模原
- 11. Micro-Raman spectroscopic analysis of darkened olivine in Martian meteorites、 Takenouchi A., Mikouchi T. and Yamaguchi A., 38th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites、2015年11月17日、東京
- 12. Raman spectroscopy and petrology of Antarctic CR chondrites: Comparison with other carbonaceous chondrites、Komatsu M., Fagan T., Yamaguchi A., Mikouchi T., Zolensky M. E. and Yasutake M., 38th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites、 2015年11月16日、東京
- 13. Raman spectroscopic thermometer for carbonaceous materials in chondrites、 Homma Y., Kouketsu Y., Kagi H., Mikouchi T. and Yabuta H.、38th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites、2015年11月16日、東京
- 14. Mineralogical comparison of Northwest Africa 6112 and Divnoe ungrouped achondrites、Hasegawa H., Mikouchi T., Yamaguchi A. and Greenwood R. C.、38th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites、2015年11月17日、東京
- 15. Mineralogy and petrology of Y002712 shergottite、Mikouchi T.、38th NIPR Symposium on Antarctic meteorites、2015年11月17日、東京
- 16. Olivine darkening and shock textures in ALH 77005 Iherzolitic shergottite、 Takenouchi A. and Mikouchi T.、78th Annual Meeting of the Meteoritical Society、 2015年7月30日、バークレー、米国

- 17. A volcanic (quenched) angrite clast in polymict ureilite DaG 319、Goodrich C. A., Mikouchi T. and Treiman A. H.、78th Annual Meeting of the Meteoritical Society、 2015年7月28日、バークレー、米国
- 18. Transmission electron microscopy of silico-apatite in D'Orbigny、Mikouchi T., Sugiyama K., Yasuhara A. and Mihira T., 78th Annual Meeting of the Meteoritical Society、2015年7月30日、バークレー、米国
- 19. 温度上昇に伴うアウインの構造変化、青木聡志, 栗林貴弘, 長瀬敏郎、地球惑星科 学関連連合大会、2016年5月26日、幕張

#### 電気的、光学的性質

- 1. 層状複合アニオン化合物Ba3RE2M2Ch2O5の電子構造と発光特性、荻野拓, 龍田誠, 桂ゆかり, 市原義悠, 下山淳一, 山ノ井航平, 坪井瑞輝, 清水俊彦, 猿倉信彦, 岸尾光 二、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月19日、北海道大学
- Electronic structures and luminescence properties of layered chalcogenide oxides、H. Ogino, M. Tatsuda, Y. Katsura, J. Shimoyama, K.i Yamanoi, M. Tsuboi, T. Shimizu, N. Sarukura, K. Kishio、The 6th conference on Crystal Growth and Crystal Technology、 2015年6月12日、Jeju, Korea
- 3. 層状複合アニオン化合物Ba3RE2Cl2O5の蛍光特性、龍田誠、荻野拓、柳田健之、藤 本裕、下山淳一、岸尾光二、日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム、2015年9 月10日、鹿児島大学
- 4. Investigation of dislocations in Nb-doped (100) SrTiO3 single crystals and their impacts on resistive switching、Jun Chen, Takashi Sekiguchi, Jianyong Li, Shun Ito、 The 16th DRIP Conference、2015年9月8日、Suzhou, China
- /The impact of Nb doping on the resistance switching of SrTiO3、陳君、李建永、伊藤俊、Xianjia Luo、関口隆史、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月22日、東京
- 6. Controlling the all-in-all-out magnetic domains in pyrochlore iridate thin films and heterostructures、Y. Kozuka、The 9th International Conference on Advanced Materials and Devices、2015年12月8日、済州、韓国
- All-In-All-Out Magnetic Domain Transport in Pyrochlore Iridate Films and Heterostructures、T. C. Fujita, M. Uchida, W. Sano, S. Ogawa, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, T. Arima, M. Kawasaki、CEMS Topical Meeting on Oxide Interfaces 2015、 2015年11月5日、和光市
- 8. Magnetic domain wall conduction at all-in-all-out antiferromagnetic heterointerfaces、Y. Kozuka、CEMS Topical Meeting on Oxide Interfaces 2015、2015 年11月5日、和光市
- 9. All-in-all-out magnetic domain size in pyrochlore iridate thin films revealed by local transport measurements、T. C. Fujita, M. Uchida, Y. Kozuka, S. Ogawa, A. Tsukazaki, T. Arima, M. Kawasaki、22nd Workshop on Oxide Electronics、2015年10月7日、パリ、フランス
- 10. Conductive Coordination Polymers based on 2-D Hofmann-type Structure、Sayuri Shimoda、Akio Mishima、Wataru Kosaka、Hitoshi Miyasaka、Tomomi Koshiyama、 Masaaki Ohba、第52回化学関連支部合同九州大会、2015年6月27日、北九州
- 11. Electric Conductivity of Hofmann-type Porous Coordination Polymers which Incorporated Creutz-Taube-type Complex Module、Akio Mishima、Wataru Kosaka、 Hitoshi Miyasaka、Tomomi Koshiyama、Masaaki Ohba、第52回化学関連支部合同九 州大会、2015年6月27日、北九州
- 12. 二次元 Hofmann 型金属錯体の連結による伝導性骨格の構築、下田さゆり、三島章 雄、高坂亘、宮坂等、越山友美、大場正昭、錯体化学会第65回討論会、2015年9月21 日、奈良
- Guest Responsivity of Conductive Hofmann-type Coordination Polymers、Akio Mishima、Wataru Kosaka、Hitoshi Miyasaka、Tomomi Koshiyama、Masaaki Ohba、錯体 化学会第65回討論会、2015年9月22日、奈良

- 14. Electric Conductive Property of Hofmann-type Coordination Polymers Including Pt-I Chain Pillars、Sayuri Shimoda、Akio Mishima、Wataru Kosaka、 Hitoshi Miyasaka、 Tomomi Koshiyama、Masaaki Ohba、The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015)、2016年12月15日、Honolulu (USA)
- Electric Conductive Hofmann-type Porous Coordination Polymers Incorporated Creutz-Taube-type Complex Module、Akio Mishima、Wataru Kosaka、Hitoshi Miyasaka、Tomomi Koshiyama、Masaaki Ohba、The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015)、2015年12月17日、Honolulu (USA)
- 16. 赤外反射分光によるGaNの電子密度深さ不均一性評価手法、上條 隆明,馬 蓓,森田 健,石谷 善博、015年 第7回窒化物半導体結晶成長講演会(プレISGN-6)、2015年5月 7日、仙台
- 17. GaNにおける定常状態励起子遷移過程の水素プラズマモデルに基づいた計算、岩堀 友洋,馬 蓓,森田 健,石谷 善博、第7回窒化物半導体結晶成長講演会(プレISGN-6)、2015年5月7日、仙台
- 18. 赤外反射分光による GaN の電子深さ特性評価手法、上條 隆明,馬 蓓,森田 健,石 谷 善博、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月13日、名古屋
- 19. M字型光学系を利用したチェレンコフテラヘルツパルス発生、塩澤 建人、馬 蓓、森田健、石谷 善博、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月13日、名古屋
- 20. GaNにおける非熱平衡系励起子遷移過程の水素プラズマモデルに基づいた計算、岩堀友洋,竹内和真,馬蓓,森田健,石谷善博、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月13日、名古屋
- 21. GaNにおけるフォノン-キャリアダイナミクス解析、馬 蓓, 竹内 和真、岩堀 友洋、三宅 秀人、平松 和政、石谷 善博、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2016年9月13 日、名古屋
- 22. 赤外反射分光によるGaN薄膜の電子特性深さ分解評価手法、上條隆明、馬蓓、森田 健、石谷善博、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京
- 23. GaNにおける非熱平衡系励起子遷移過程のフォノン・衝突・輻射モデルに基づく解析、岩堀友洋、馬蓓、森田健、石谷善博、63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京
- 24. 高次励起準位を用いたGaNにおける励起子の励起・脱励起ダイナミクス解析、竹内和 真、馬蓓、森田健、石谷善博、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19 日、東京
- 25. P型Ga0.5In0.5Pにおける複数種LO準位と電子遷移系の量子干渉効果、馬蓓、森田 健、石谷善博、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京
- 26. Interference of 2LO phonon and continuum inter-valence band transition in p-GaInP film、H. Sakamoto,Y.Ishitani, K. Morita, B. Ma、40th International Conference on Infrared and Millimeter and Terahertz Waves、2015年8月23日、香港
- 27. Infrared absorption at the LO phonon energy of metal/semiconductor/metal composite materials、Y. Ishitani, E. Takeuchi, B. Ma, and K. Morita、40th International Conference on Infrared and Millimeter and Terahertz Waves、2015年8月23日、香港
- 28. Mid-infrared absorption at the LO phonon tenegy ofg metal/GaN-composite structure、Y. Ishitani, K. Hatta, E. Takeuchi, B. Ma, and K. Morita、11th International Symposium on Nitride Semiconductors、2015年8月4日、北京
- 29. Numerical analysis of ion impurity effect on energy relaxation processes of carriers and excitons in GaN、B. Ma, K. Morita, and Y. Ishitani、11th International Symposium on Nitride Semiconductors、2015年8月4日、北京
- 30. Effect of impurity on the exciton dynamics of GaN in non-thermal equilibrium state、 Bei Ma, Kazuma Takeuchi, and Yoshihiro Ishitani、The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6)、2015年11月8日、浜松
- 31. Theoretical investigation of non-thermal equilibrium exciton dynamics based on hydrogen plasma model in GaN、Tomohiro Iwahori, Bei Ma, Ken Morita, and Yoshihiro Ishitani、The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6)、2015 年11月8日、浜松

- 32. Depth profile characterization technique of electron density in GaN films by infrared reflection spectra、Takaaki Kamijoh, Bei Ma, Ken Morita, and Yoshihiro Ishitani、The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6)、2015年11月8日、浜
- 33. Ce:GAGG結晶中Ce3+イオンの占有サイトと4f-4f遷移吸収スペクトル、稲葉,北浦,鎌田,黒澤,大西,原、第28回DV-Xa研究会、2015年8月5日、山形
- 34. Ce:GAGG結晶における紫外光誘起欠陥の吸収分光、北浦, 稲葉, 大西, 鎌田, 黒澤, 原、第359回蛍光体同学会講演会、2015年8月21日、東京
- 35. Ce:GAGG結晶における光誘起欠陥の吸収分光、稲葉,北浦,鎌田,黒澤,大西,原、 UVSORシンポジウム、2015年11月6日、岡崎
- 36. Gd3Al5(1-x)Ga5xO12結晶中三価セリウムイオン周囲に生ずる静的格子歪の光検出、 小山, 北浦, 鎌田, 黒澤, 大西, 原、東北放射光ワークショップ、2015年12月14日、仙台
- 37. 紫外光照射下の吸収分光によるCe:GAGGシンチレータ結晶の特性改善に関する研究、稲葉,北浦,鎌田,黒澤,大西,原、東北放射光ワークショップ、2015年12月14日、 仙台
- 38. Origin of UV-Induced Infrared Absorption Band in Ce:GAGG Crystals、R. Inaba, M. Kitaura, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, K. Hara、SCINT 2015、2015年6月7日、 バークレー、アメリカ合衆国
- 39. UV−Induced Near Infrared Absorption Band due to Electron Traps in Ce:GAGG Crystals、M. Kitaura、Phosphor Safari 2015、2015年7月24日、新潟

#### 電気化学的性質、腐食、触媒

1. 異種金属多層めっき膜の作製とその物性評価、坂入正敏,三浦誠司,永田晋二、電気化学会第83回大会、2016年4月1日、大阪

#### 低温

- 重い電子系超伝導体UBe13における極低温高磁場中比熱、清水悠晴、橘高俊一郎、 河野洋平、榊原俊郎、芳賀芳範、山本悦嗣、網塚浩、町田一成、日本物理学会、 2016年3月19日、東北学院大学
- 2. 比熱測定から見た重い電子系反強磁性超伝導体UPd2Al3の超伝導準粒子励起構造、清水悠晴、橘高俊一郎、榊原俊郎、堤康雅、町田一成、本間佳哉、青木大、日本物理学会、2015年9月16日、関西大学
- 3. Heat capacity measurements on UBe13 in rotated magnetic fields: Anisotropic response in the normal state and absence of nodal quasiparticles、Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, and K. Machida、20th International Conference on Magnetism、2015年7月6日、Barcelona, Spain

#### 強磁場、高圧

- 1. J-PARC MLFにおけるパルス強磁場システムの開発、渡辺真朗,野尻浩之、第7回 MLFシンポジウム(2015年度量子ビームサイエンスフェスタ)、2016年3月16日、つくば
- 2. J-PARC MLFにおけるパルス強磁場システムの開発、渡辺真朗,野尻浩之、日本中 性子科学会第15回年会、2015年12月11日、和光
- 3. マルチフェロイック物質LiNiPO4のリエントラント強磁場整合相における中性子回折と 電気分極機構、木原工, 野尻浩之, 鳴海康雄, 松田雄輔, Rasmus Toft-Petersen, Ellen Fogh, Niels Bech Christensen, 三宅厚志, 徳永将史、日本物理学会第71回年次 大会、2016年3月22日、仙台

- 4. XFELによる強磁場X線吸収分光装置の開発とEu(Rh0.7Ir0.3)2Si2の磁場誘起価数転 移への応用、安村光正,野尻浩之,松澤智, Jun-Sik Lee, Diling Zhu,光田暁弘,和田 裕文、日本物理学会第71回年次大会、2016年3月19日、仙台
- 5. パルス磁石を用いた真空複屈折の探索II、上岡修星、日本物理学会第71回年次大会、2016年3月22日、仙台
- 6. パルス磁石を用いた真空複屈折の探索I、樊星、日本物理学会第71回年次大会、 2016年3月22日、仙台
- 7. Spring-8/SACLAI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、稲田聡明、日本物理学会第71回年次大会、2016年3月19日、仙台
- 8. 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、山崎高 幸、日本物理学会第71回年次大会、2016年3月19日、仙台
- 9. パルス磁石を用いた真空複屈折の探索、樊星、日本物理学会2015年秋季大会、 2015年9月26日、大阪市
- 10. 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、稲田聡明、日本物理学会2015秋季大会、2015年9月26日、大阪市
- 11. Search for Vacuum Magnetic Birefringence with Pulsed Magnet、Xing Fan、 Fundamental Physics Using Atoms (FPUA2015)、2015年12月1日、東京

## 超高温、プラズマ

- ヘリウム照射タングステンの強度特性、徳永和俊、荒木邦明、川口晃、長谷川真、 中村一男、尾崎浩詔、栗下裕明、松尾悟、永田晋二、土屋文、時谷政行、平成27年 度核融合研共同研究・研究会「核融合炉ダイバータ用タングステン材料データベース 構築」、2015年12月21日、土岐
- 2. Effect of low energy helium irradiation on mechanical properties of tungsten、K. Tokunaga, H. Osaki, H. Kurishita, S. Matsuo, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Tokitani, K. Araki, A. Kawaguchi, T. Fujiwara, M. Hasegawa, K. Nakamura、17 th International Conference on Fusion reactor materials、2015年10月15日、Aahen, Germany
- 低エネルギーヘリウム照射されたタングステンの表面損傷に及ぼす応力負荷の効果、徳永和俊、尾崎浩詔、栗下裕明、松尾 悟、永田晋二、土屋 文、時谷政行、荒木邦明、川口 晃、長谷川 真、中村一男、日本原子力学会2015年秋の年会、2015年9月9日、静岡

#### 照射、原子力(材料)

- 1. Study on stability of Cu-rich cluster under ion irradiation using in-situ TEM、K. Murakami, D.Y. Chen, H. Abe, N. Sekimura、IGRDM-19、2016年4月12日、アシュビル、 米国
- 2. THE EFFECT OF SELF-ION IRRADIATION ON MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT AND NANO-INDENTATION HARDNESS OF TUNGSTEN、T. Hwang, H. Usami, M. Fukuda, K. Yabuuchi, K. Ozawa, H. Tanigawa, S. Nogami, A. Hasegawa、 17th International Conference on Fusion Reactor Materials、2015年10月11日、アー ヘン、ドイツ

#### 照射、原子力(アクチノイド)

1. 高積層フタロシアニンの電子構造と赤外分光特性、福田貴光,山本和明,石川直人、 第26回基礎有機化学討論会、2015年9月26日、愛媛大学

- 2. 積層型フタロシアニン錯体多電子還元種の分光学的性質とその電子構造の解明、伊藤和貴,伊藤琢也,冬広明,福田貴光,石川直人、第65回錯体化学討論会、2015年9月22日、奈良女子大学
- 3. 配位子場分裂したf電子系の磁気緩和、福田貴光、2015年大洗研究会<アクチノイド 分野>、2015年10月21日、東京

# 分光、分析、NMR、メスバウアー

- 1. The rapid estimation of the amount of aluminum inclusions in ferrinc stainless steels with the aid of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy、S. Kashiwakura, S. Nakagawa, G. Kasahara, and K. Wagatsuma、Pacifichem 2015、2016年4月11日、ハワ イ、アメリカ
- 2. Transient response of emission signals from base metals、S. Kashiwakura、The Asian Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy 2015 (ASLIBS2015)、2015年 6月24日、Wuhan, China
- 3. Applications of laser-induced breakdown spectrometry for analysis of steel materials (invited lecture)、G. Kasahara, C. Abe, S. Kashiwakura, and K. Wagatsuma、Asia Steel International Conference 2015 (AsiaSteel2015)、2015年10月5日、横浜
- Distribution analysis of alumina inclusion particles by using laser-induced breakdown plasma-optical emission spectrometry (linvited lecture)、G. Kasahara, S. Kashiwakura, and K. Wagatsuma、2015 Conference on Analytical Chemistry (CAS2015)、2015年6月 12日、Suzhou, China

# 中性子、電子、イオン、X線散乱

- X線回折法によるCu-Mg系合金の応力緩和現象に伴う回復の追跡、伊藤美優、佐藤 成男、伊藤優樹、森広行、牧一誠、鈴木茂、日本銅学会第55回講演大会、2015年11 月3日、大阪
- 2. 量子ビーム回折におけるラインプロファイル解析の現状と課題、佐藤成男、東北大学 金属材料研究所ワークショップ「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」、2015年12月7日、仙台
- Characterization of dislocations of cold-drawn pearlitic steels using synchrotron Xray diffraction、S. Sato, K. Wagatsuma, K. Satoh, H. Ogawa, M. Kumagai, M. Imafuku, H. Tashiro, T. Shobu, S. Suzuki、Asia Steel International Conference 2015、2015年10 月8日、横浜
- Size distribution of precipitates in age-hardenable electromagnetic stainless steels determined using small angle X-ray scattering、K. Satoh, S. Sato, M. Ohnuma, T. Naruse, Y. Kim, T. Ebata, S. Suzuki, K. Wagatsuma、Asia Steel International Conference 2015、2015年10月8日、横浜
- 5. スピン密度波相近傍でのスピンネマチックの一般的性質、Hiroyuki Yamase, Roland Zeyher、多自由度と相関効果が生み出す超伝導の新潮流、2015年6月9日、京都
- 6. 硬X線偏光検出器 PoGOLite 気球実験:2016年の再フライトに向けての準備状況、高橋弘充、日本天文学会、2016年3月15日、八王子市
- 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、2016年1月6日、相模原市
- 8. PoGOLite 気球実験 2016 年フライト、高橋弘充、大気球シンポジウム、2015年11月6 日、相模原市
- 9. Development of Scintillator Readout System with MPPC for Potable Compact Gamma-ray Spectrometer, Hiromitsu Takahashi, 10th International "Hiroshima" Symposium on the Development and Application of Semiconductor Tracking Detectors, 2015年9月29日、西安、中国

- 10. Magnetic excitation of hole-overdoped cuprate studied by RIXS and neutron、S. Wakimoto、SUPERSTRIPES 2015、2015年6月14日、Ischia, Italy
- 11. Recent Progress on Polarized Neutron Spectrometer POLANO、T. Yokoo, S. Itoh, N. Kaneko, S. Sugai, Y. Nambu, M. Fujita, M. Ohkawara, T. Ino, M. Sakaguchi, and K. Ohoyama、The 15th Korea-Japan Meeting on Neutron Science、2016年1月6日、釜山
- 偏極中性子散乱装置POLANOにおけるSEOP型3He核偏極中性子フィルターの開発、 大河原 学, 猪野 隆, 南部 雄亮, 横尾 哲也, 藤田 全基, 伊藤 晋一, 大山 研司, 吉良 弘, 林田 洋寿, 奥 隆之, 酒井 健二, 加倉井 和久、2015年度量子ビームサイエンス フェスタ、2016年3月15日、つくば市
- 13. 偏極中性子散乱装置POLANOにおける偏極、南部 雄亮, 横尾 哲也, 藤田 全基, 伊藤 晋一, 猪野 隆, 大河原 学, 大山 研司、2015年度量子ビームサイエンスフェスタ、 2016年3月15日、つくば市
- 14. 偏極中性子散乱装置POLANOの建設状況 その3、横尾 哲也, 南部 雄亮, 伊藤 晋一, 藤田 全基, 金子 直勝, 菅井 征二, 大河原 学、2015年度量子ビームサイエンスフェス タ、2016年3月15日、つくば市
- 15. 偏極中性子散乱装置 POLANO における3He 中性子スピンフィルターの開発、大河原 学, 南部 雄亮, 藤田 全基, 猪野 隆, 横尾 哲也, 伊藤 晋一, 吉良 弘, 林田 洋寿, 酒 井 健二, 廣井 孝介, 奥隆之, 加倉井和久, 大山研司、日本中性子科学会第15回年 会、2015年12月10日、和光市
- 16. 偏極中性子散乱装置 POLANO の建設状況 Ⅲ、横尾 哲也, 伊藤 晋一, 金子 直勝, 菅井 征二, 猪野 隆, 竹谷 薫, 坂口 将尊, 南部 雄亮, 藤田 全基, 大河原 学, 大山 研司、日本中性子科学会第15回年会、2015年12月10日、和光市

#### 計算材料科学

- 静電相互作用によるAFMのエネルギー減衰、仙田康浩, 嶋村修二, Janne Blomqvsit, Risto M Nieminen、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月22 日、東京
- 2. 一次元Frenkel-Kontorova モデルにおける超潤滑・摩擦の発生機構、佐藤代吾, 仙田 康浩, 嶋村修二、日本表面科学会第35回表面科学学術講演会、2015年12月1日、つく ば市
- 3. 分子動力学シミュレーションによる溶融高分子の圧力誘起構造変化、仙田康浩, 安部 弘起, 嶋村修二、日本物理学会秋季大会、2015年9月17日、吹田
- 4. Atomic force microscopy simulation covering wide range time-scale、Yasuhiro Senda, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, Risto M Nieminen、8th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-8)、2015年6月18日、 Taipei. Taiwan
- 5. Interesting correlation between band structure and carrier mobility on n-type thermoelectric Sn clathrates、K. Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, S. Yamamoto、The 10th General Meeting of ACCMS-VO、2015年11月1日、仙台
- 6. タイプII構造クラスレート半導体K-Ba-Ga-Sn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12回熱電学会学術講演会、2015年9月8日、福 岡
- 7. Study of electronic structure and thermoelectric properties on conjugated ethylenetetrathiolate metal polymers、T. Seike, K. Akai, S. Yamamoto, H. Anno, N. Toshima、8th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-8)、2015年6月17日、Taipei, Taiwan

発 行 日	2016年6月
編集・発行	東北大学 金属材料研究所
	〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
	Phone: 022-215-2183
	Institute for Materials Research
	Tohoku University
	Aoba-ku Katahira 2-1-1, Sendai 980-8577, Japan