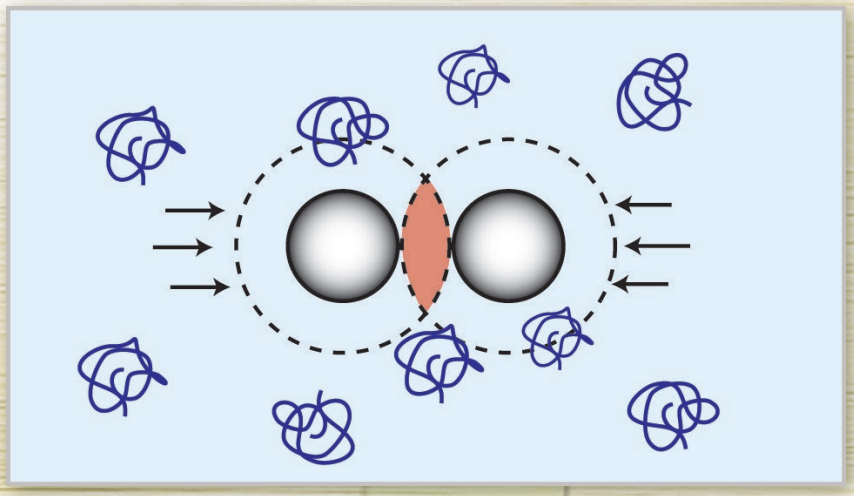
TOHOKU UNIVERSITY

Research

平成28年度

東北大学金属材料研究所
研究部共同研究報告



2017.6

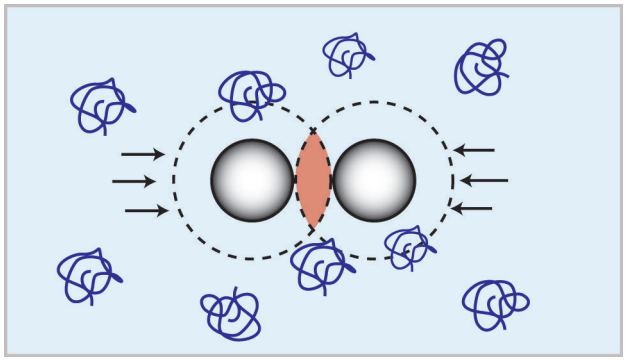
1916-2016
Institute for Materials Research
Tohoku University

IMR

創立百周年 東北大学金属材料研究所

An illustration of depletion attraction acting between the two colloidal particles in the coexistence of linear polymers, owing to a difference in osmotic pressures in bulk and depletion zone.

Junpei Yamanaka, Akiko Toyotama, and Tohru Okuzono
Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University



は　じ　め　に

研究部共同利用委員会　委員長　宇田　聡

平成 28 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 28 年度の研究部の共同研究では、国立大学 80 件（34 大学)、公立大学 8 件（4 大学)、私立大学 13 件（12 大学)、国立共同利用機関 3 件（2 機関)、国立研究開発法人 13 件（4 機関)、高等専門学校 3 件（3 校)、その他の研究機関等 2 件（2 機関）の合計で 122 件が採択されました。本報告は平成 28 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（89 件)、新素材共同研究開発センター（79 件)、強磁場超伝導材料研究センター（101 件）および計算材料学センター（29 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 29 年 6 月

平成28年度　研究部共同研究 採択一覧（機関別件数）

国立大学	
北海道大学	3
室蘭工業大学	1
弘前大学	3
岩手大学	2
秋田大学	1
山形大学	1
東北大学	12
宮城教育大学	1
筑波大学	1
宇都宮大学	1
埼玉大学	2
東京大学	7
東京工業大学	1
電気通信大学	1
静岡大学	2
金沢大学	1
山梨大学	2
信州大学	1
名古屋大学	3
名古屋工業大学	3
京都大学	2
大阪大学	5
神戸大学	1
広島大学	3
和歌山大学	1
島根大学	2
山口大学	2
香川大学	2
愛媛大学	1
九州大学	4
九州工業大学	1
熊本大学	4
鹿児島大学	2
琉球大学	1
小　計	80 件

公立大学	
大阪府立大学	3
富山県立大学	1
兵庫県立大学	3
名古屋市立大学	1
小　計	8 件
私立大学	
東北学院大学	1
上智大学	2
東京理科大学	1
東京都市大学	1
工学院大学	1
中央大学	1
東邦大学	1
新潟工科大学	1
金沢工業大学	1
大阪薬科大学	1
近畿大学	1
九州産業大学	1
小　計	13 件
国立共同利用機関	
高エネルギー加速器研究機構	1
核融合科学研究所	2
小　計	3 件
国立研究開発法人	
物質・材料研究機構	4
産業技術総合研究所	1
日本原子力研究開発機構	5
量子科学技術研究開発機構	3
小　計	13 件
高等専門学校	
一関工業高等専門学校	1
仙台高等専門学校	1
鶴岡工業高等専門学校	1
小　計	3 件
その他	
秋田県産業技術センター	1
（財）電力中央研究所	1
小　計	2 件
合　計	**122 件**

研究部共同研究件数調べ

・平成24年度～28年度

	重点研究		一般研究		若手萌芽研究		ワークショップ		計	
	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数
平成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
平成28年度	3	3	104	104	10	10	5	5	122	122

目　　　次

第１部　研究部　重点研究

磁性、磁性材料

1. 比較的強い強磁性的カップリングを持つ有機ラジカル希土類錯体を用いた分子磁性材料の開発
石田 尚行…… 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）

3. 超重力下や衝撃圧縮下で作製した機能性材料結晶の精密構造解析
吉朝 朗…… 10

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・・・ 14

超伝導材料

2. 高温超伝導が拓く先進強磁場科学
淡路 智・・・ 18

磁性、磁性材料

3. 機能性分子材料と分子磁性に関する若手研究者のためのワークショップ
宮坂 等・・・ 23

生体材料

4. バイオマテリアル若手交流会
成島 尚之・・ 31

結晶構造（X 線、電子線回折）

5. 低エミッタンス高輝度放射光の産学連携利用
杉山 和正・・ 36

第３部　研究部　一般研究

金属・合金

1. 航空機用チタン合金の鍛造特性の評価と組織およびプロセスマップの予測技術の構築
松本 洋明 …… 43
2. 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 …… 45
3. 鉄中のホウ素の固溶状態
沼倉 宏 …… 48
4. 肉厚なアモルファス系磁歪薄帯を用いた磁界発電素子の高出力化
久保田 健 …… 50
5. 原子燃料被覆管 Zr 新合金の開発と強度評価試験
阿部 弘亨 …… 54
6. 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 …… 58
7. 量子ビーム技術を利用した鉄水素化物の高水素組成固溶体の構造研究
町田 晃彦 …… 60
8. 新規鉄族合金水素化物の高温高圧合成
齋藤 寛之 …… 63
9. 準安定βチタン合金の相安定性と超弾性特性
村山 洋之介 …… 65
10. 転位網を利用した粒内ベイナイト組織形成と微細組織解析
阪本 辰顕 …… 67
11. 鉄合金のマルテンサイト変態における結晶学的解析
佐藤 尚 …… 71
12. 生体用チタン合金間の接触部に生じる摩耗損傷の抑制
仲井 正昭 …… 75

半導体

13. ヘテロ pn 接合を有する化合物太陽電池における界面構造制御
野瀬 嘉太郎 …… 78

14. 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…… 81
15. 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…… 83
16. 高 InN モル分率 InGaN 薄膜の MOVPE 成長における均質性向上に関する研究
岡田 成仁…… 85
17. 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…… 87

セラミックス

18. 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…… 91
19. 新しい多孔質リン酸塩の合成
大嶋 江利子…… 93
20. (111)単結晶白金上への（110）ペロブスカイトのエピタキシャル成膜
内山 潔…… 96
21. 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…… 101
22. ナノポーラスアルミナ膜を利用した高規則ナノ構造を持ったバルクセラミックスの開発
干川 康人…… 105

超伝導材料

23. π-d 系有機導体に於ける反強磁性絶縁相と超伝導
西尾 豊…… 108
24. バルクナノメタル超伝導体の渦糸状態
西嵜 照和…… 111
25. 様々な構造を持つ超伝導体中における量子磁束マニュピレーション
岡安 悟…… 114
26. 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…… 118

磁性、磁性材料

27. 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…… 120
28. トリプルデッカー型構造を持つルテノセンの混合原子価状態の解明および磁性への展開
斎藤 雅一…… 122
29. 双安定性ソフトマテリアルの磁気測定
張 浩徹…… 125
30. ウラン系磁性超伝導体の単結晶育成と試料評価
佐藤 憲昭…… 129
31. 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…… 133
32. 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…… 135
33. 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…… 137
34. 磁場誘起合成促進効果の解明
小山 佳一…… 139
35. 磁性金属ヘテロ構造における新奇スピン軌道効果の開拓
三谷 誠司…… 141
36. ハーフメタル型ホイスラー合金／超伝導体接合の作製と評価
重田 出…… 143
37. メスバウァー分光法を用いた先端的機能材料の超微細磁気構造の解析
土井 正晶…… 147
38. グラフェンハイブリッドの磁気抵抗
速水 真也…… 149
39. 量子ビームと強磁場による低次元磁性体の新奇な量子現象の研究
坂井 徹…… 151
40. 高効率なスピン流生成をめざした磁性体の理論研究
森 道康…… 153
41. 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…… 156
42. 正方歪を有するFeCo薄膜の一軸磁気異方性と高機能化
長谷川 崇…… 158

43. 擬一次元量子スピン磁性体 Cu2(CO3)(ClO4)2(H2O)(NH3)5 における磁気・誘電異常の研究
後藤 貴行…… 162
44. レアメタルフリー磁性材料の創成研究
小嗣 真人…… 164
45. 遍歴電子磁性を示すウラン化合物の臨界現象
木村 憲彰…… 167

複合材料

46. 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 2
中川 鉄水…… 170
47. 【熊本緊急追加課題】グラフェンハイブリッドの磁気抵抗
速水 真也…… 174

生体材料

48. Ti-xNb, xMo 合金の機械的性質と摩擦摩耗挙動
三浦 永理…… 176
49. CVD 法により合成した TiO2 膜の生体適合性の評価
桃沢 愛…… 179

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

50. 非晶質合金中のナノドメイン構造とバルク特性の相関に関する研究
堀 史説…… 182
51. 「静電浮遊法」を用いたボロンの液体急冷による半導体準結晶の探索
木村 薫…… 184
52. Zr 系、Pd 系金属ガラスの構造と電子状態
細川 伸也…… 186
53. 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…… 188

薄膜、超微粒子

54. 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…… 192
55. 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…… 196
56. 金属水素化物エピタキシャル薄膜における新奇物性の探索と制御に関する研究
一杉 太郎…… 199
57. 強誘電体/常誘電体人工超格子膜における分極回転機構の解明
山田 智明…… 202
58. ナノシートテンプレート上におけるペロブスカイト型酸化物薄膜の結晶成長機構の解明
内田 寛…… 204

精製、溶解、凝固、接合、相図

59. 局所溶解・過冷却現象によるアルミニウム合金－3d 遷移金属異材接合
山本 篤史郎…… 206
60. トリウム 229 原液の調製
菊永 英寿…… 208

結晶成長、欠陥

61. 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…… 210
62. 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…… 214
63. 発光短波長化した InAs 量子ドットの作製とその構造評価
尾崎 信彦…… 216
64. 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…… 219
65. 高温用ランガサイト系圧電単結晶ＣＮＧＡＳの育成と評価
唐木 智明…… 223
66. 赤外線加熱浮遊帯溶融法による高融点単結晶材料の育成におけるクラックの低減
綿打 敏司…… 226

67. 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…… 229
68. 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…… 233
69. 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…… 237
70. 酸化物・半導体結晶中の拡張欠陥の評価
関口 隆史…… 240
71. 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…… 243
72. 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…… 246
73. 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…… 249

結晶構造（X 線、電子線回折）

74. 異種基板上ワイドギャップ半導体の相純度評価
中澤 日出樹…… 250
75. 断層で形成される非晶質ケイ酸塩物質の構造解析
亀田 純…… 254
76. 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…… 257
77. 天然岩塩結晶の精密構造解析
加藤 喜峰…… 259
78. 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…… 261
79. 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…… 263
80. 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…… 266
81. 乱れた構造を有する天然鉱物結晶の精密構造解析 2
栗林 貴弘…… 268

電気的、光学的性質

82. 酸化還元活性な配位高分子のゲスト応答性
大場 正昭····· 270
83. 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····· 273
84. デバイス特性の向上に向けた窒化物半導体と基板材料の特性評価
岡本 浩····· 275
85. 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····· 278
86. 電気二重層エレクトレットを使った物性研究
小野 新平····· 280

電気化学的性質、腐食、触媒

87. 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····· 282

低温

88. μSQUID およびトンネル分光によるウラン化合物における強磁性超伝導状態の観測
本山 岳····· 284

強磁場、高圧

89. パルス高性能強磁場装置の開発と基礎物理への応用
難波 俊雄····· 287
90. 量子ビーム用パルス高性能磁場装置開発と物質科学への応用
渡辺 真朗····· 290

超高温、プラズマ

91. プラズマ対向材料の熱・粒子負荷による表面損傷と粒子リテンション
徳永 和俊····· 294

照射、原子力（材料）

92. 高純度の核融合炉用低放射化バナジウム合金におけるチタン濃度の最適化
長坂 琢也…… 296

照射、原子力（アクチノイド）

93. アクチノイド金属間化合物の異方的伝導特性
芳賀 芳範…… 298
94. ウラン錯体における遅い磁気緩和現象の観測
福田 貴光…… 300
95. 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
笠松 良崇…… 302
96. 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…… 304

中性子、電子、イオン、X線散乱

97. 遷移金属水素化物における低温磁性・伝導性の研究
本田 孝志…… 308
98. 電子ドープ系銅酸化物高温超伝導体の電荷励起スペクトラム
山瀬 博之…… 310
99. 銅酸化物高温超伝導体の階層的磁気励起と電荷ースピン相関の研究
脇本 秀一…… 312
100. ホールドープ型銅酸化物超伝導体における電荷秩序に関連した電荷励起
石井 賢司…… 315
101. ペロブスカイト系金属部分水素化物におけるハーバー・ボッシュ機構の研究
関場 大一郎…… 318
102. フローティングゾーン法による反転対称性の破れた重い電子系化合物の
大型単結晶育成
吉澤 英樹…… 320
103. 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…… 321

計算材料科学

104. マルチスケール・シミュレーションによる摩擦のエネルギー散逸と
熱電材料物性の研究
仙田 康浩····· 324

第４部　研究部　若手萌芽研究

金属・合金

1. LHD 長時間放電に曝露されたタングステン中のヘリウム捕捉量分布評価
時谷 政行····· 327
2. 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····· 328

磁性、磁性材料

3. 層状ペロブスカイト型酸化物の頂点酸素におけるスピン偏極に関する研究
宮崎 正範····· 331
4. フォノンの角運動量輸送によるスピン流の制御
山本 慧····· 335

複合材料

5. 抗菌性付与を目的とした Ag 添加リン酸カルシウムコーティング膜の創製とその評価
上田 恭介····· 338

結晶成長、欠陥

6. 新規太陽電池材料 BaSi2 蒸着膜の結晶欠陥評価
原 康祐····· 341
7. ナノ周期構造を形成した SiC 基板上への GaN 成長における界面評価
宮川 鈴衣奈····· 343

結晶構造（X 線、電子線回折）

8. 波動関数二乗測定のための基礎技術開発
坂倉 輝俊 …… 346

電気的、光学的性質

9. 低温成長 GaAs 系混晶半導体の欠陥評価
富永 依里子 …… 349

分光、分析、NMR、メスバウアー

10. ソフトプラズマイオン化質量分析法の構築に向けた分光学的研究
布目 陽子 …… 352

第５部　研究発表リスト

1. 平成２８年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧 …… 355
2. 発表論文 …… 356
3. 国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表 …… 362

第　1　部

研究部　重点研究

比較的強い強磁性的カップリングを持つ有機ラジカル希土類錯体を用いた分子磁性材料の開発

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　金友拓哉、小泉直樹、　電通大情報理工　関根弘泰、
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 molecular magnets involving relatively strong ferromagnetic exchange coupling in radical-lanthanoid coordination compounds

Takayuki Ishida, Takuya Kanetomo, Naoki Koizumi, Hiroyasu Sekine, Atsushi Okazawa[1],
Takumi Kihara[2], Hiroyuki Nojiri[2]
The University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo 182-8585
[1]Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo 153-8902
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira, Sendai 980-8577

Keywords: molecular magnet, coordination compound, exchange interaction, radical, lanthanoid

Abstract: Two results are reported. (1) The Gd-radical complex [$Gd^{III}(hfac)_3(6bpyNO)$] (6bpyNO = 2,2'-bipyridin-6-yl *tert*-butyl nitroxide; Hhfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dione) showed a magnetization jump at 52 T observed in a pulsed-field facility, corresponding to an exchange coupling constant of −17.4 K. From the high-frequency EPR study, the exchange coupling between Gd and radical spins accompanies an anisotropic character, which is responsible both for the broad jump and the slow magnetization reversal observed as hysteresis around 2 T. (2) From the high-frequency EPR spectra on [$Ln(hfac)_3(TMIO)_2$] (Ln = Tb, Dy; TMIO = 1,1,3,3-tetramethylisoindolin-2-oxyl) the level-crossing fields of the radical signal of the Tb and Dy complexes were determined to be 21.9(3) and 20(2) T, respectively. The coupling constants were evaluated, giving $J_{Tb\text{-}rad}/k_B$ = –4.47(4) K and $J_{Dy\text{-}rad}/k_B$ = –3.2(4) K. Since $J_{Gd\text{-}rad}/k_B$ in [$Gd(hfac)_3(TMIO)_2$] has already been determined to be –12.5(4) K from the magnetic susceptibility measurements, the lanthanide-dependence was concluded as $|J_{Gd\text{-}rad}| > |J_{Tb\text{-}rad}| > |J_{Dy\text{-}rad}|$ in this series.

1. 緒言

我々は、4f-3d や 4f-2p ヘテロスピン系単分子磁石を開発することはさることながら、ヘテロスピン系錯体の磁気相互作用を定量的に評価する手法を構築してきた。4f-3d 系においては、希土類誘導体の比較により交換相互作用定数の元素依存性を明らかにしている。すなわち、磁気化学上の希土類周期律の解明に相当する成果を得ている。近年は、4f-2p 系単分子磁石に関する研究を集中的に行い、高周波 EPR や中性子散乱実験により 4f-2p 系における磁気的相互作用の定量を進めつつある。

4f-2p 化合物は物質自体も新規性が高く、それらの交換相互作用を系統的に調べる研究は皆無に近い。有機ラジカルのスピン中心の原子を配位結合に直接加担させるため、4f-2p 系の磁気的カップリングの強さは、4f-3d 系のそれと比べるとかなり強い。我々は実際に 4f-2p 系の構造と磁性の関連を検討し、±20K 級の強磁性的カップリング定数を持つ系の構築に成功した [1-6]。当該分野で強い磁気的カップリングの導入に成功している例としては、Long らによる Ln-N_2^{3-}-Ln 系がある。それと決定的に異なる点は、我々のラジカル配位子は室温空気下で単離できる安定性を有することである。また、有機合成手法により、置換基の電子効果や立体効果の依存性の研究を行うこともできる。4f-3d 配位化合物においては、構造と磁気カップリングについて Gd-Cu などスピンオンリー性をもつイオンを用いて調べられてきた。4f-2p 化合物においては、我々がこの種の研究の端緒を拓いたが、やはり当初用いたイオンは Gd^{3+}である。Gd^{3+}の系は構造-磁性相関の研究対象に最適である（以下、研究【1】[1-4]）。次に、同形の結晶構造を有する重希土類イオン（Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+} 等）の誘導体へ研究を展開し、交換相互作用の希土類イオン依存性を調査した（研究【2】[5,6]）。重希土類誘導体については単分子磁石としての性能評価も行った。

2. 実験

【1】: 6bpyNO と略記される安定有機ラジカルは我々によって開発されたものである。これと Gd^{3+}からなる 1/1 錯体を合成し、種々のスペクトル、元素分析、X 線結晶構造解析により錯体を同定した。この錯体は $[Gd^{III}(hfac)_3(6bpyNO)]$ の組成を有する（以下 Gd-6bpyNO と略；Fig. 1 左）。SQUID 磁化率測定から反強磁性的カップリングを有することを確認したあと [1]、東京大学物性研の 65 T 級パルス磁場の装置を用いて磁化のジャンプを調査した。また、高周波 EPR の測定では野尻研究室内のパルス磁場の装置（周波数 95-450 GHz）に加えて東北大金研強磁場施設の定常磁場 20 T（20T-SM）も併用した（周波数 190 GHz）。測定は ^{4}He クライオスタットを使用し、温度可変の測定も行った。得られたスペクトルに対してソフトウェアパッケージ EasySpin を用いてシミュレーションし、磁気的パラメータを求めた。

【2】: TMIO と略記される既知の安定ラジカルが希土類イオンへ配位することは、我々のグループにより初めて明らかにされている [5]。この Ln/radical = 1/2 錯体を合成し、種々のスペクトル、元素分析、X 線結晶構造解析により錯体を同定した。この錯体は $[Ln^{III}(hfac)_3(TMIO)_2]$ の組成を有する（Ln = Gd, Tb, Dy、以下 Ln-$TMIO_2$ と略；Fig. 4）。高周波 EPR の測定については、野尻研究室内のパルス磁場の装置により約 20 T まで、周波数は 95-450 GHz を使用した。

2. 結果および考察

【1】: 実験と文献調査から構造-磁性相関を抽出しその法則を導き出すこと、それに続いて、経験的なものとはいえ、法則の一般性・実用性を証明することが研究の骨子である。4f-2p ヘテロスピン系で構造-磁気カップリング定数相関の実験式を得たのは我々の仕事が初めてである（Fig. 1）。比較的強い反強磁性的あるいは強磁性的カップリングを示す化合物の開発には、相関図を外挿して特徴的かつ極端な構造を有す有機ラジカルを合成手法によって創出することが重要である [1]。この図から具体的には、Ln イオンと有機ラジカル間の共平面性が反強磁性的カップリングを増強するように見える。そこで、Ln−ニトロキシド間で共平面性が最も高いものの一つと予想される Gd-6bpyNO 錯体（Fig. 1 左）を合成し、実際にこれまでで最大の反強磁性的カップリングを得た。一方で、立体反発を巧みに利用して Ln−ラジカル間で平面から大きく逸脱した構造を有する Gd-phNO 錯体（$[Gd^{III}(hfac)_3(H_2O)(phNO)]$, Fig. 1 右）を合成し、ここでも従前に知られていたいずれのものよりも強い強磁性的カップリングを得ることに成功した。ここで平面性の指標として Gd-O-N-Cα 捻れ角が便利であることを提唱しており、Gd-6bpyNO では 16.5(5)°、Gd-phNO では 69.8(9)° となる。置換期効果は歴然である。

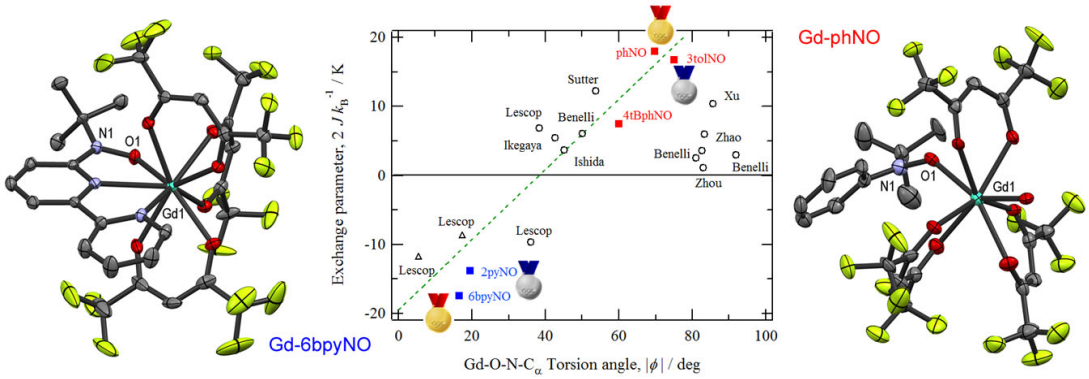


Fig. 1. Plot of the normalized exchange coupling parameter against the Gd-O-N-Cα torsion angle. Data are taken from the literature. X-Ray crystal structures of Gd-6bpyNO and Gd-phNO are also shown.

パルス磁場を用いた Gd-6bpyNO の磁化測定では 52 T でジャンプが見られ（Fig. 2）、これは反強磁性的スピン状態（$S = 3$）から強磁性的スピン状態（$S = 4$）への準位交差に帰属された。幅広いジャンプの形状は、本系の磁気異方性が大きいことを示している。パルス磁場および定常磁場を用いた高周波 EPR を測定したところ（Fig. 3）、ゼロ磁場分裂が生じていることを指摘できるスペクトルを得た。EPR スペクトルのステップの形状と磁化の幅広いジャンプを総合的に説明できる磁気パラメータとして、以下のものを求めることができた：$g_{Gd} = 1.98$, $g_{rad} = 2.01$, $J_x/k_B = -16.2$ K, $J_y/k_B = -17.5$ K, $J_z/k_B = -18.5$ K。なおここで、磁気カップリングが

異方性を有するというモデルを使用した。EPR シグナル相対強度は、微結晶が磁場配向するというモデルで説明できた。2 T 付近に見られる磁気ヒステリシスも、この磁気異方性で説明される。

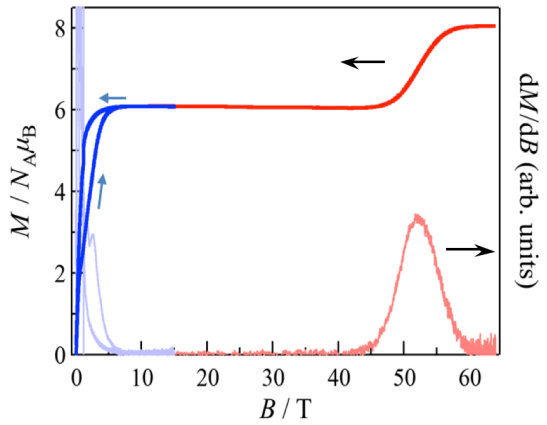


Fig. 2. Pulsed-field magnetization and the corresponding dM/dB vs. B plots for Gd-6bpyNO, measured at 1.4 K.

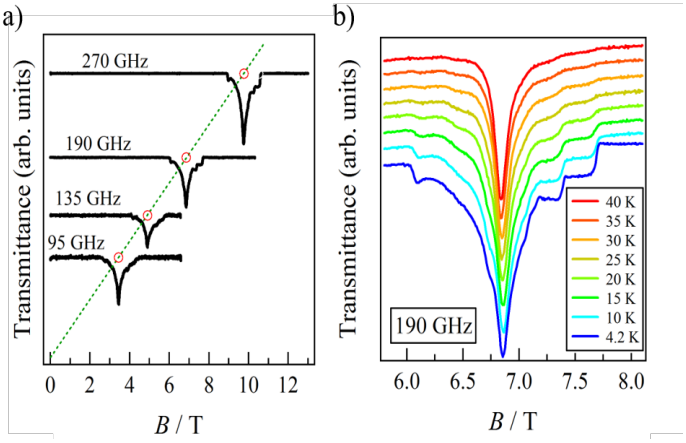


Fig. 3. (a) HF-EPR spectra of Gd-6bpyNO measured at 4.2 K. (b) Temperature dependence of 190 GHz spectra.

次に、これらの重希土類の誘導体が単分子磁石として挙動するかどうかに興味が持たれる。Tb-6bpyNO と Tb-phNO は交流磁化率およびパルス磁化測定からどちらも単分子磁石として振る舞うことがわかった [3,4]。

【2】: Gd-TMIO$_2$ については、Gd^{3+}イオンがスピンオンリーで取り扱えるため、すでに磁化率の温度変化の測定から交換相互作用定数 $J_{Gd\text{-}Rad}/k_B = -12.5(4)$ K と求められている [5]。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、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。そこで高周波 EPR の利用が必須となる。Tb-TMIO$_2$ と Dy-TMIO$_2$ は Gd-TMIO$_2$ と同形結晶を与えることは確認した（前者について Fig. 4）。空間群は $C2/c$ であり、分子は 2 回軸対称性を有する。

Tb-TMIO$_2$ のと Dy-TMIO$_2$ の HF-EPR の結果の一部を Fig. 5 に示す。この図は磁場周波数ダイヤグラムとして傾きが g 地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 個入っているにもかかわらずシグナルが 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、準位交差磁場すなわち交換バイアス磁場は +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、$J_{Tb\text{-}rad}/k_B = -4.47(4)$ K と求められた。同様な実験を Dy-TMIO$_2$ についても行い、交換バイアス磁場が 20(2) T と定められた。これから定量的に $J_{Dy\text{-}rad}/k_B = -3.2(4)$ K と導かれた [6]。

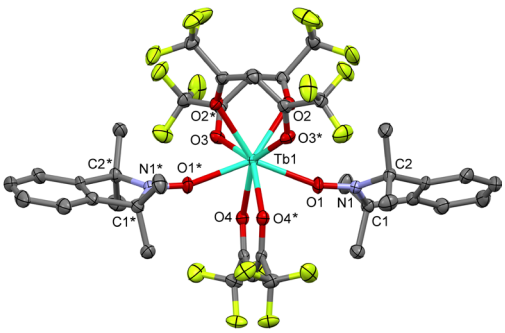


Fig. 4. X-Ray crystal structure of Tb-TMIO$_2$.

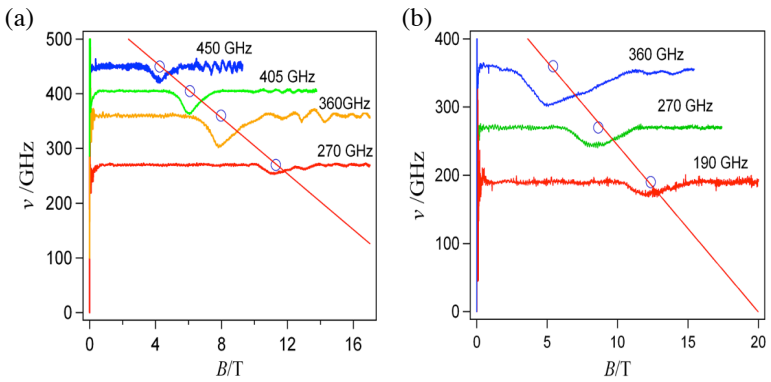


Fig. 5. HF-EPR spectra measured at 4.2 K for (a) Tb-TMIO$_2$ and (b) Dy-TMIO$_2$.

結晶同型の本シリーズについては、交換相互作用定数の原子番号依存性として、$|J_{Gd\text{-}rad}| > |J_{Tb\text{-}rad}| > |J_{Dy\text{-}rad}|$ で

あることがわかった（Fig. 6）。この関係は 4f-3d で求められた関係と類似する。このような傾向は、4f 不対電子の数（順に 7, 6, 5 個）に応じて交換相互作用の寄与が増減するという従来の説明と矛盾しない。

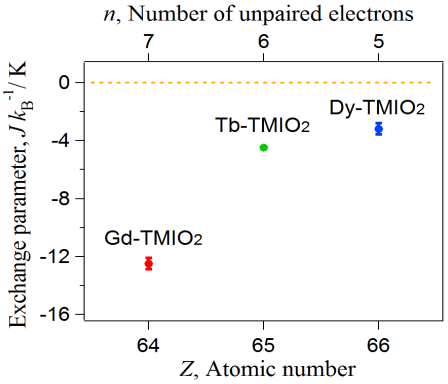


Fig. 6. Plot of the 4f–2p exchange parameter in the series of Ln-TMIO$_2$ as a function of the atomic number.

4. まとめ

【1】：本研究から、Gd-6bpyNO の反強磁性的カップリングの定数を $J/k_B = -17.4$ K と求めることができ、磁化率測定から求められていた値を修正した。なお、本成果を報じた論文 [2] が 2017 年 3 月期の ACS Editors' Choice に選ばれたことからわかるように、本研究成果に対する外部評価は高い。

【2】：4f-3d 系における交換相互作用の 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 系においては研究例がほとんどない。今回、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交換相互作用定数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と予想される。一方で、構造パラメータを軸として構造-物性相関を描くことができる。すなわち、希土類分子磁石においては、希土類イオン種と構造パラメータを用いて交換相互作用定数を統一的に多次元プロットすることも可能となる。組成や構造から磁性を予測すること、あるいは望む磁性に対して分子を設計・合成することは現実に可能なことになりつつある。

参考文献

1. "Strongest Ferromagnetic Coupling in Designed Gadolinium(III)-Nitroxide Coordination Compounds," T. Kanetomo, T. Yoshitake, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8140-8146.
2. "Giant Exchange Coupling Evidenced with a Magnetization Jump at 52 T for a Gadolinium-Nitroxide Chelate," T. Kanetomo, T. Kihara, A. Miyake, A. Matsuo, M. Tokunaga, K. Kindo, H. Nojiri, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3310-3314 (ACS Editors' Choice; Open Access).
3. "Single-Molecule Magnet Involving Strong Exchange Coupling in Terbium(III) Complex with 2, 2'-Bipyridin-6-yl *tert*-Butyl Nitroxide," T. Kanetomo, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 860-866.
4. "Exchange-Coupled Terbium-Radical Complex Tb-phNO Showing Slow Reversal of Magnetization," T. Kanetomo, T. Ishida, *Polyhedron* **2017** in press. doi: 10.1016/j.poly.2017.02.031
5. "Strong Exchange Couplings in Lanthanide Complexes with an Aliphatic Nitroxide Radical 1,1,3,3-Tetramethylisoindolin-2-oxyl," T. Nakamura, T. Ishida, *Polyhedron* **2015**, *87*, 302-306.
6. "Chemical Trend on the Lanthanide-Radical Exchange Coupling," T. Ishida, T. Nakamura, T. Kihara, H. Nojiri, *Polyhedron* **2017** in press. doi: 10.1016/j.poly.2017.03.008

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，宇部工業高専・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[1)], Y. Higuchi[1)] , K. Fujita[3)], K. Amiya[4)] and H. Kato[4)]
[1)] Department of Materials Science & Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan
[2)] Graduate School of Life Science, University of Hyogo, Japan
[3)] Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Ube College, 2-14-1 Tokiwa-dai, Ube 755-8555, Japan
[4)] 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. On the other hand, Higuchi has found and incubated [NiFe]-hydrogenase with high catalytic activity for H_2-consumption[1)]. In this study, development of new catalytic electrodes with nanoporous surface structures of nanocrystalline Ni-W alloys by electrodeposition and also Zr-based bulk metallic glasses that may be suitable to fix the hydrogenases in very large quantities. In addition, development of our proposed new liquid-type electrode for producing hydrogen gas that contains large amounts of hydrogenases.

１．緒言

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

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

一方、自然界の葉緑体中に見られる水素発生酵素触媒であるヒドロゲナーゼの水素発生反応効率は、上述の金属系触媒の数千倍から数万倍も大きく、僅かな電流で超高効率の水素生成が可能である [2)]。しかしながら、このような酵素を導電性の電極基板に坦持することが困難であり、酵素坦持に最適の 20～30nm の多孔質構造を有する金属電極の開発が望まれる。また、生体酵素を坦持させる金属基板は、生体毒の発生しない合金系を選択する必要がある。本研究では、昨年度に引き続き、筆者らの有する超微細成形加工技術と超微細加工に適したナノ結晶合金および金属ガラスを用いて、生体酵素であるヒドロゲナーゼを担持するのに最適の細孔構造を有する合金電極基板を作製し、超高効率の金属-酵素ハイブリッド水素発生触媒電極を開発することを目的とした。合金系としては、生体毒の効果を抑制するため、Ni 基合金表面に酸化性不動体皮膜を形成させることや、Ｚｒ基等の合金系を検討した。さらに、金属基板上に酵素を担持させる方法においては、担持できる酵素量が制限される。このため、大量の生体酵素を安定して大量に水素発生させることを目的として、生体酵素を金属基板に担持させることなく、大量の酵素を含んだ帯電溶液を用いて直接水素発生を試みた。

２．研究経過

Fig. 1 に樋口ら [2)]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。

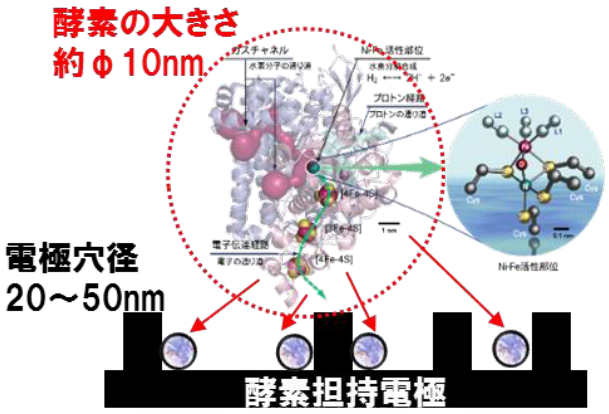


Fig. 1　水素発生酵素ヒドロゲナーゼ [2]のＸ線結晶構造解析結果と、生体酵素担持電極のイメージ

２．研究成果

2-1. 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、生体酵素担持用基板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すること、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 [6-12]。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-Pd 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. 2 に傾角鋳造法により作製した $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ (Zr65), $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}Pd_3$ (Zr65Pd3), $Zr_{65}Cu_{15}Ni_5Al_{10}Pd_5$(Zr65Pd5)および $Zr_{65}Cu_{10}Ni_5Al_{10}Pd_{10}$ (Zr65Pd10)金属ガラスの DSC 測定結果およびX線回折測定結果を示す。DSC 結果から明らかなように、Zr65 材では一本の結晶化による発熱ピークが観察され、主に *bct*-Zr_2Cu 相の析出が観察された。本合金の T_g は 638 K、T_x は 770 K で、その結果ΔT_x = 132 K となり大きな過冷却液体温度領域が観察された、一方、Zr65Pd3, Zr65Pd5 および Zr65Pd10 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、最初に現れる第 1 発熱ピーク温度は、それぞれ 726 K, 711 K および 721 K となり過冷却液体温度領域は大きく縮小した。これら合金の第一発熱ピークにおいては、いずれも準結晶相（I 相）の析出が観察された。Fig. 2 に Zr65Pd3, Zr65Pd5 および Zr65Pd10 金属ガラス合金の as-cast 状態と (Tg+20) K-30min の熱処理を施した後のＸ線回折パターンを示す。熱処理材においては、アモルファス相のブロードな回折パターン上に鋭い準結晶の回折ピークが重なり、アモルファス＋準結晶の複合相を形成させていることがわかる。

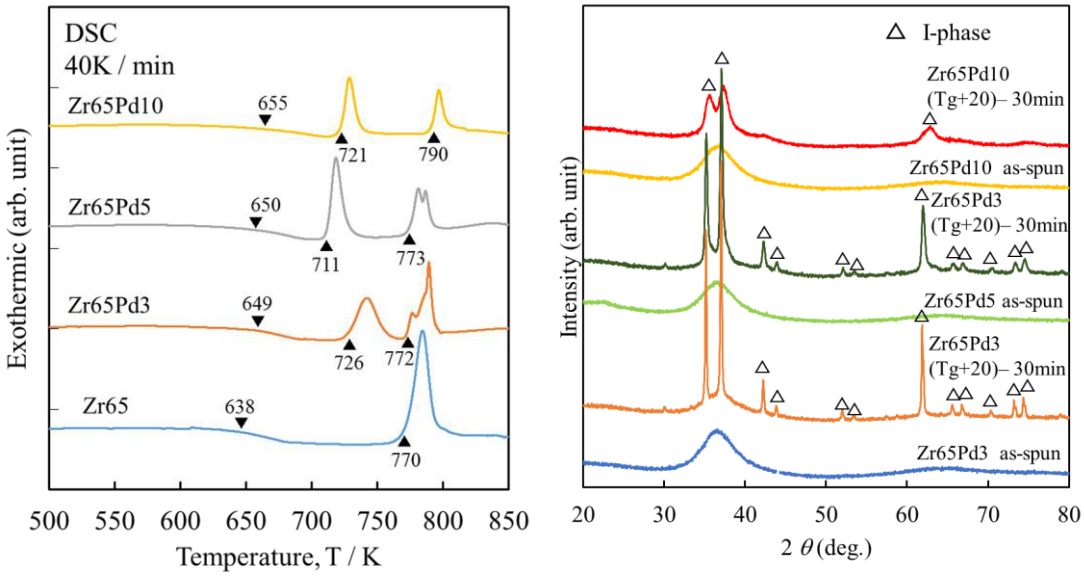


Fig. 2　$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ (Zr65), $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}Pd_3$ (Zr65Pd3), $Zr_{65}Cu_{15}Ni_5Al_{10}Pd_5$ (Zr65Pd5)および $Zr_{65}Cu_{10}Ni_5Al_{10}Pd_{10}$ (Zr65Pd10)金属ガラスのＤＳＣ測定およびＸ線回折測定結果。

Fig. 3 に、(Tg+20) K-30 min の熱処理によりナノ準結晶相を析出させた金属ガラス合金 (Zr65Pd3, Zr65Pd5, Zr65Pd10)を、0.1 M HCl + 2 M NaF エッチング液を用いて 1.8V-20s の条件で基板表面のナノポーラス化処理を行った試料の表面形状を 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、Pd 含有量が 10 at. %に増加すると、ナノポーラス構造体の間壁部（リガメント）の厚さが増大しており、平均孔径も大きくなる傾向が観察される。**Fig. 4** に、Zr65Pd3 および Zr65Pd10 材のナノポーラス処理材の表面を SEM-EDS により元素分析した結果を示す。リガメント部分の Pd 含有量に注目すると、Zr65Pd3 材ではリガメントの厚さは薄く、この部分の Pd 含有量は平均の添加濃度に比較して大きく減少している。一方、Zr65Pd10 材のリガメントの厚さは太くなり、この部分の Pd 含有量は増加していることがわかる。

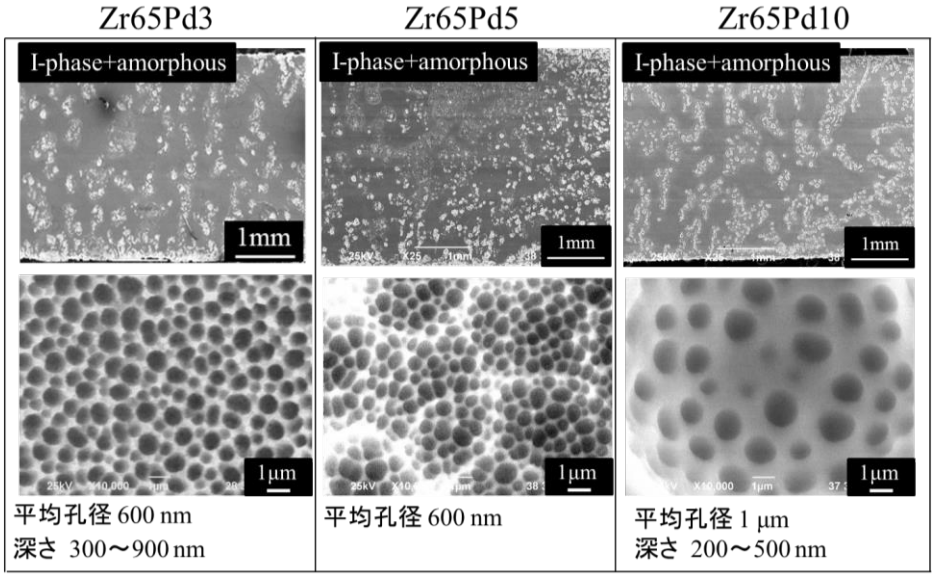


Fig. 3　ナノ準結晶相を析出させた金属ガラス合金 (Zr65Pd3, Zr65Pd5, Zr65Pd10)を、0.1 M HCl + 2 M NaF 溶液用いて 1.8V-20s の条件でエッチング処理し、基板表面のナノポーラス化を行った試料の表面 SEM 観察結果

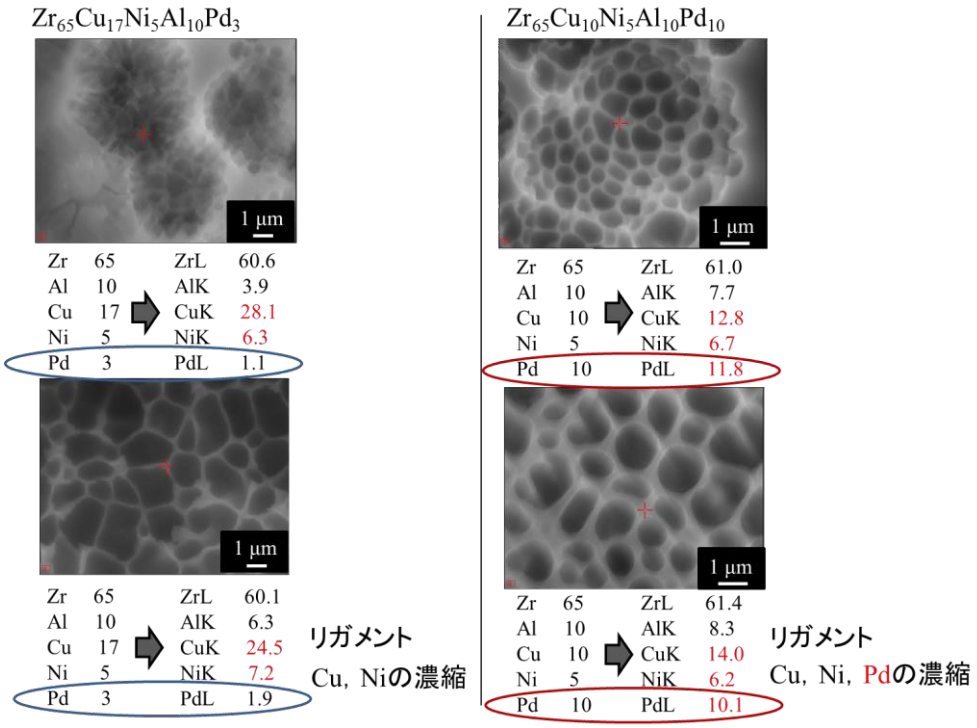


Fig. 4　ナノ準結晶相を析出させた金属ガラス合金 (Zr65Pd3, Zr65Pd10)を、
ナノポーラス化処理を行った後の試料のリガメント部分の SEM-EDS 組成分析結果。

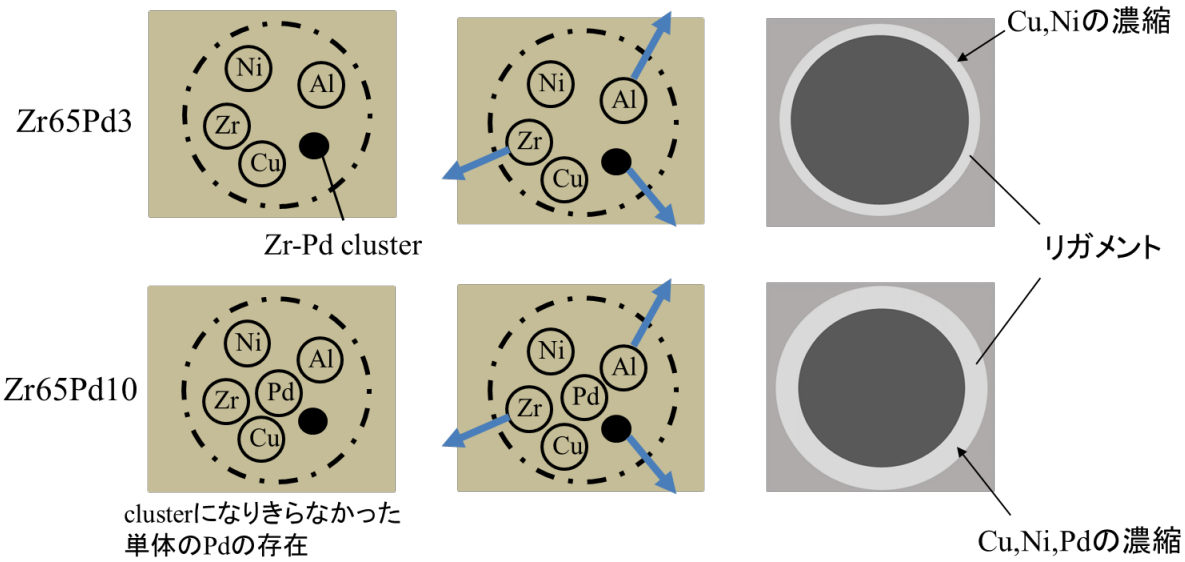


Fig. 5　ナノ準結晶相を析出させた金属ガラス合金 (Zr65Pd3, Zr65Pd10)のナノポーラス化過程。

Fig. 5 にナノ準結晶相を析出させた金属ガラス合金 (Zr65Pd3, Zr65Pd10)のナノポーラス化過程を模式的に示す。Zr65Pd3 材では、添加した Pd の殆どが、合金中の Zr-Pd クラスターの形成に消費され、このクラスターが I 相となって析出後、エッチング処理により溶け落ちることから、残ったリガメント部分の Pd は、平均添加量に比べて大きく減少したものと考えられる。一方、Zr65Pd10 材では、添加した Pd 量が多く、合金中の Zr-Pd クラスターの形成後も、過剰な Pd が合金母相中に固溶体として残留することから、エッチング処理後のリガメントにも、多量の Pd が濃縮・残留したものと推定できる。

上述のように、金属基板表面をナノポーラス化し、これら表面処理した金属電極にヒドロゲナーゼを担持して、希硫酸溶中で電位-電流曲線を測定したところ、約-0.6 V 付近から水素発生による急激な電流増加が認められ、最大 5 mA/cm^2 の水素発生反応が認められた。

しかしながら、さらなる水素発生電流の増加のためには、①電極表面のさらなる高比表面積化と、②ヒドロゲナーゼ担持量のさらなる増加が求められた。しかしながら、上述のナノポーラス金属電極にヒドロゲナーゼを担持する方法のみでは水素発生電流のさらなる増加は困難と判断される。

2-2. Pt フリーの大容量水素発生溶液型電極の開発

以上のことから、次世代型の水素発生選挙区として、ヒドロゲナーゼを電極基板上に担持することなく、ヒドロゲナーゼ含有の帯電溶液のままで、水素発生を行う Pt フリーの溶液型水素発生電極の開発を試みた。

Fig. 6 に、電子伝達体であるメチルビオロゲン(MV)のみを添加した溶液(a)と、MV+ヒドロゲナーゼの両方を添加した溶液(b)を、負に帯電させたときの溶液の色の経時変化を示す。この時の電気化学セル中の MV の反応は下記の分子反応式のように考えられ、溶液が負に帯電して MV が電子を受取ると青色に呈色する。MV とヒドロゲナーゼを同時添加すると、青色に呈色した MV からヒドロゲナーゼが電子を受け取るため、MV は無色透明に戻ることになり、結果としては、溶液は発色しなくなる。

図から明らかなように、MV のみ添加した溶液(a)は、定電圧下で時間とともに還元され青色に呈色（10 分～）する。この結果から、溶液を負に帯電（還元）させることに成功している。一方、ヒドロゲナーゼを含む MV 溶液(b)は青色に変化しないことから、ヒドロゲナーゼが還元された MV（MV^+）から電子を奪って、再び酸化状態（MV^{2+}）になっているため変色せず、奪われた電子はプロトンに渡されて水素を発生させているといえる。

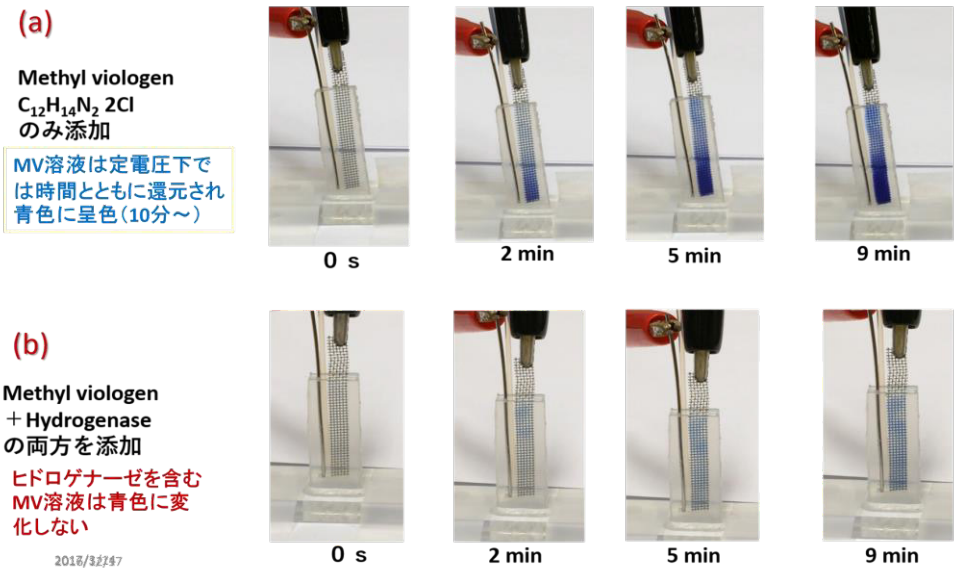


Fig. 6　ヒドロゲナーゼ含有液体を用いた水素発生溶液型電
・電子伝達体（メディエータ）：メチルビオロゲン（MV）
・3 mM MV を pH 7.0 の 0.1 M リン酸カリウム緩衝液に溶解して使用
・100 μM ヒドロゲナーゼを 2 μL 添加（終濃度: 2 μM）
・室温（約 25 °C = 298.15 K），定電圧電解（−700 mV）で測定

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、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。１）生体適合性のよい高強度・高延性の Zr 貴金属ガラス基板の表面形状を、ヒドロゲナーゼの担持に適した形状に加工することを試みた。ナノ準結晶相の析出に適した貴金属を添加することにより、ナノ準結晶＋アモルファスの複合相を形成させたところ、高延性の金属ガラス合金が開発できた。
２）Zr 貴金属ガラスにエッチング処理を施すことにより、基板表面をナノポーラスかすることを試みた。Zr 貴金属ガラスに貴金属を添加して、ナノ準結晶を分散析出させると、表面ナノポーラス化が進行した。表面ポーラス化した Zr 基金属ガラスにヒドロゲナーゼを担持することにより水素発生電流が観察された。
３）ヒドロゲナーゼの効率的な利用を目的として、新しい帯電溶液型水素発生電極の開発を試みた。水溶液中の帯電を確認するため、メチルビオロゲンを用いた。その結果、水溶液中に添加したヒドロゲナーゼが機能することが確認できた。

本研究は、平成 28 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, Y. Yokoyama et. al., Microsyst. Tech., 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, T. Yamasaki, K. Tsuchiya and Y. Yokoyama et. al., Mat. Sci. and Eng. **63** (2014) 012167.
９）Y. Yokoyama, K. Fujita, and T. Yamasaki et. al., : Mater. Sci. Eng. A **606, pp.** 74-80 (2014).
１０）徳永、小山、藤田、横山、山崎、井上ら，日本金属学会誌、Vol. **75**, No. 10, pp. 569-574 (2011).
１１）Y. Yokoyama, T. Yamasaki, K. Fujita, A. Inoue et. al., :Intermetallics, Vol. **19**, pp. 1683-1687 (2011).
１２）Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, T. Kawamata, T. Yamasaki, K. Fujita, K. Sugiyama, P. K. Liaw and A. Inoue, Metallurgical and Materials Transactions **42A**, pp. 1468-1475 (2011).
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

超重力下や衝撃圧縮下で作製した機能性材料結晶の精密構造解析

研究代表者：熊本大院先端科学　吉朝 朗
研究分担者：熊本大院自然科学　鳥羽瀬翼 本宮秀朋　徳田誠
熊本大パルス研　真下　茂　山口大院工学　中塚晃彦
東北大金研　有馬　寛　杉山和正

Precise structure analyses of advanced materials annealed under super strong gravity and shock compression.

Akira Yoshiasa[1], Tsubasa Tobase[2], Hidetomo Hongu[2], Makoto Tokuda[2], Tsutomu Mashimo[3],
Akihiko Nakatsuka[4], Hiroshi Arima Kazumasa Sugiyama[5]
[1]Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555
[2] Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555
[3]Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555
[4]Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611
[5]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: precise structure, advanced materials, strong gravity, shock compression, minerals

Various functional materials with new properties can be made by applying super strong gravity of one million G to an oriented single crystal. We introduce a transcendental single crystal TiO2 rutile prepared by ultracentrifugation at high temperature [1] as an example. Single crystal TiO2 rutile with a c-axis crystal direction was subjected to gravitational fields of one million G at 400 °C, and the unique structure single crystal rutile contradicting Pauling's laws was quenched to ambient condition. The anisotropy (a/c ratio) of the tetragonal phase increased by 2%. The ratios of (Ti–Oa)/(Ti–Ob) and Os/Ou increased by 1.6 and 3 %, respectively, and approach 1, where Ti-Oa and Ti-Ob are two Ti-O interatomic distances, and Os and Ou are the shared edge Oa–Oa and the unshared edge Oa–Ob, respectively, which leads that the TiO6 octahedral group became isotropic. Os expanded from the ordinary value by strong gravity against the laws. Such structural change has not been realized under high pressure or high temperature conditions, and may be related to the presence of the unique structural stabilization induced by a one-dimensional electric non-equilibrium crystalline state under ultracentrifugation. Precise structure analyses are indispensable for the characterization of new materials,

1. 緒言

単結晶に 100 万 G という超重力を比較的低温で加えることで、新しい性質をもつ各種機能性物質が作製できる[1]。重力を印可する結晶方位により物性が変わる（図 1)。1 軸方向への重力印可により対称性が落ち、特異な格子定数や軸比 c/a、格子体積等は、2000℃を超える超高温や 50GPa を超える条件下の試料より大きな変化をもたらし、様子の異なった原子レベルでの大きな変化をもたらすことができる。静水圧による加圧と異なった物理的作用を重力は固体に及ぼせる。1 次元方向に超重力を加えると、イオンのサイズ・密度・硬さ等により、浮力と沈降の作用が強く働く。そのことで、まったく異なった結晶構造を化合物はとることになる。単結晶に超重力を加えることで、単結晶の上・下部で構造が大きく異なっていることが特徴で、詳細を原子レベルの構造情報を得ることで明らかにすることは重要で科学的に興味深い。また、衝撃圧縮を加えることで特異な不規則性を物質に加えることができる。自然界には隕石衝突による衝撃で形成された独特の構造を有する石英やジルコンのような鉱物がある。特に我々は、衝撃により一部溶融したジルコンに多くの物理情報が見いだせることを発見した。地球最古の岩石は 38 億年前のものであるが、それより古いジルコンがあり、衝撃構造を有している。超重力や衝撃圧縮による独特の構造をラボにて再現しており、原

子レベル構造の精密情報の獲得を目ざす。これらの構造の決定には高度な結晶学的知識と経験を有する[1-7]。ここでは、ランダム構造決定についての本年度の成果[1-7]、特に超重力印可ルチル構造 [1]について報告する。

2. 実験方法）

超重力印可 TiO2 ルチルや超重力下で作製した超伝導体や強誘電体、超高圧鉱物・地球深部物質等の精密な結晶学的データを獲得し、結晶構造解析や局所構造解析を金研のイメージングプレートを搭載した各種 X 線回折装置等により測定した。精密解析を行うことで空間群決定と軽元素の水素等も含めた原子配列、化学結合の詳細を明らかにした。含水鉱物については水素結合のドナー・アクセプター関係や１－３次的に繋がるプロトン伝導経路と導電機構を明らかできた。これらの構造群は、インコメンシュレート相等も報告があり、ランダム性と相変化においても、不明瞭なことが多い。ひずみやゆらぎの詳細、原子の振動情報、有効ポテンシャル解析、重力印可操作による有用な機能性を発揮する原因解明、惑星地球科学的な超重力の役割解明、一軸的な沈降・浮上原子の不思議な挙動解明へのアプローチを行っている。ランダム構造の詳細データ収集もおこなった。ある種の高密度構造に衝撃圧縮を印加することで不規則性が導入でき、原子の動的変位として特異な熱振動の異方性と共有稜・共有面における Pauling 則を破る不思議な原子間距離や特異的な歪を有しているという描像を捕らえることができた。解析には最新の解析ソフトを用いた。良好な単結晶選別により高精度の解析成果が得られた。

3. 結果および考察

精密構造とランダム性・不規則性の定量化、局所構造決定が行えた。機能性材料の物性変化を結晶化学的要因が解明でき、さらには原子レベルの構造と陽イオン分布、スピン状態の違いによる選択性が明らかとなり、原子レベルでのメカニズムを明らかにできた。新しい材料の設計・評価につながる重要な結果が得られた[1-7]。超重力を印加による、機能性材料の構造的研究へと展開を図ることができた（図 2,3）。今回、特に精密回折実験と分光実験により、超重力印加により性能を上げた TiO2 や LiNbO3 や PbTiO3 等の強誘電特性の精密構造・電子密度分布が決定でき、分極の本質と占有席のオフセンター位置の変化に伴う構造変化の系統的な調査が行なえた。陽イオンのみの変位で議論されてきた機構が、陰イオンの配置にも配慮する必要があることを明らかにした。強誘電体や圧電体のオフセンター位置の圧力効果や電子状態、スピン状態の詳細をさらに明瞭にできることが期待される。構造精密化に先端技術を要するため、超重力・衝撃圧縮印加試料準備や物性データの蓄積を行っている。超イオン導電体である含水プロトン導電性鉱物の水素位置の特定（図 4）や導電メカニズムを精密構造解析により明らかにできた[5,6]。杉山研究室にて開発されてきた手法により高信頼度の実験が行える。焦電性や圧電性、誘電特性、超イオン伝導特性は、原子の変位と電荷分布の短-中-長距離、それぞれの秩序性の理解が必要である。

4. まとめ

超重力印可による構造変化を多くの物質で確認できた。TiO2 ルチルやスピネル型構造に関連した磁性材料や合金などでは、それぞれ大きな変化が観測される（図 2,3）。回折法により得られる構造情報を基に、ひずみやゆらぎの詳細、原子の振動情報、有効ポテンシャルに関する議論を進め、重力印可操作による有用な機能性を発揮する原因の根本解明、惑星地球科学的な意義解明、反応機構解明などの研究を推進している。単結晶高温構造解析プロジェクトでは、熱振動の異方性と共有稜・共有面における Pauling 則による電荷バランスの緩和や歪と元素分布のランダム性などの構造科学的な詳細描像を捕らえてきた[1]。得られた成果に基づき、超重力ひずみや誘導される欠損等も操作することで、新規有用デバイス創作に向けた研究へと展開したい。結晶のランダム性・不均一性、ダイナミクスの理解に大きく貢献できると考え、さらなる研究を進めて行く。さらなる研究を展開しており、続く成果が国際誌に 3 編投稿中である。

謝辞

東北大金研ランダム構造物質学部門杉山研究室に設置されている回折実験装置やX線分光装置により、超重力印可試料や衝撃圧縮印加試料、構造未知鉱物等の空間群決定と平均構造・局所構造の変化の詳細を明らかにできた。精密構造とランダム性・不規則性の定量化、局所構造決定が行え、機能性材料の物性変化を結晶化学的要因が解明できた。スピン状態の違いによる選択性が明らかとなり、新しい材料の設計・評価につながる重要な結果が得られた。最適ドメインや単結晶をみつけることが成果を左右することから、長年の知見で最良の試料を見出す杉山グループの経験と技術に頼るところが大きかった。独自に高度化された装置及び杉山グループで開発された高度解析ソフトを使用することで、次世代の技術力・解析力・研究能力の向上にも繋がった。結晶材料に現れる複雑構造の解明を杉山グループの協力により推進でき、共同利用実験が極めて有効であった。この場を借りてお礼申し上げる。

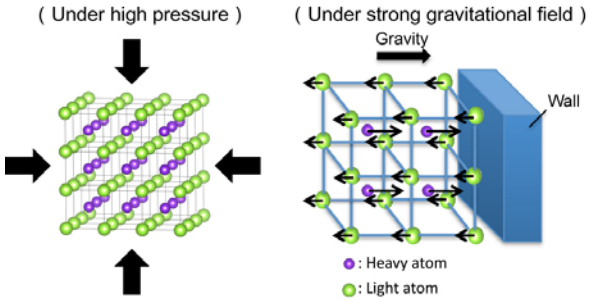


図 1.　圧力印可と超重力印可は異なる。重力場では体積と質量で浮力と沈降力が働く[1]。

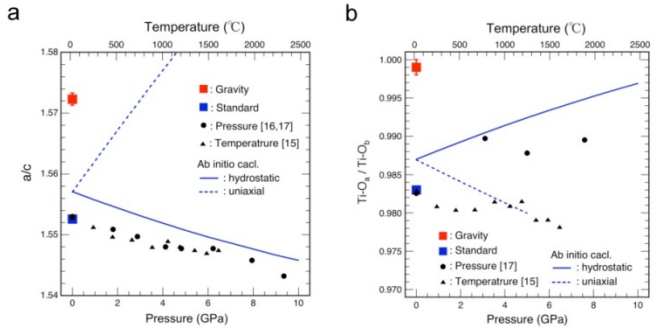


図２.　c/a (a)と　Ti–Oa / Ti–Ob (b) 比を示す [1] 。超重力印可試料（赤丸）と温度や圧力をかけた試料を比較している。全く異なった構造変化が表れている。

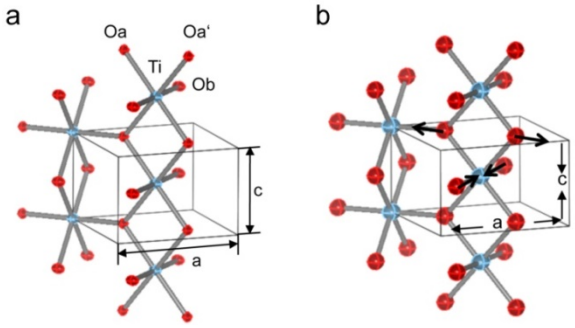


図 3.　熱振動楕円体で表した結晶構造（90%の確立を示している）a は出発試料の通常の状態 b は超重力を c 軸方向に印可した試料 [1].

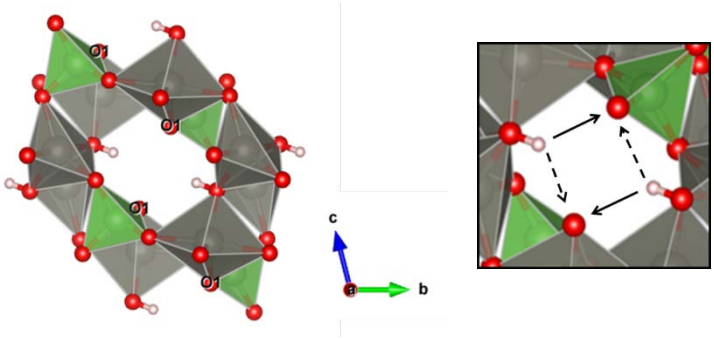


図 4. プロトン導電性鉱物、legrandite や paradamite にはプロトン導電経路となるトンネル構造が結晶構造中にあり、伝導性に大きな一次元異方性がある[6]。二股や三股様など多様な水素結合様式が見られる

引用文献（Reference）

1) Structure of single-crystal rutile (TiO2) prepared by high-temperature ultracetrifugation. Tsutomu Mashimo, Rabaya Bagum, Yidai Ogata, Makoto Tokuda, Maki Okube, Kazumasa Sugiyama, Yoshiaki Kinemuchi, Hiroshiu Isobe, Akira Yoshiasa. Cryatal Growth and Design, **17** (2017) 1460-1464. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01818

2) Temperature dependence of Zr and Ti K-edge XANES spectra for para- and ferro-electric perovskite-type PbZrO3, PbTiO3 and BaTiO3. A Yoshiasa, T Nakatani, T Hiratoko, T Tobase, A Nakatsuka, M Okube, H Arima and K Sugiyama, J Journal of Physics: Conference Series, **712** (2016) 012121 5pp, doi:10.1088/1742-6596/712/1/012121

3) Local structures of Ca, Ti and Fe in meteorite fusion crusts T. Tobase, A. Yoshiasa, T. Hiratoko, H. Hongu, H. Isobe, A. Nakatsuka, H. Aima and K. Sugiyama, Journal of Physics: Conference Series, **712** (2016) 012095 5pp, doi:10.1088/1742-6596/712/1/012095

4) A new high-pressure strontium germinate, SrGe2O5.,Akihiko Nakatsuka, Kazumasa Sugiyama, Makio Ohkawa, Osamu Ohtaka, Keiko Fujiwara and Akira Yoshiasa, Acta Crystallographica Section C. **72** (2016)716-719. https://doi.org/10.1107/S205322961601353X

5) The structure refinement of köttigite-parasymplesite solid-solution: unique cation site occupancy and chemical bonding related to water molecules., Akira Yoshiasa, Yumiko Miyano, Hiroshi Isobe, Kazumasa Sugiyama, Hiroshi Arima, Akihiko Nakatsuka, Koichi Momma and Ritsuro Miyawaki, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, **111** (2016) 363-369

6) Crystal structure refinements of legrandite, adamite and paradamite: The complex structure and characteristic hydrogen bonding network of legrandite, Satoshi Jinnouchi, Akira Yoshiasa, Kazumasa Sugiyama, Reiko Shimura, Hiroshi Arima, Koichi Momma and Ritsurou Miyawaki, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, **111** (2016) 35-43.

7) High temperature single-crystal X-ray diffraction study of tetragonal and cubic perovskite-type PbTiO3 phases., Akira Yoshiasa, Tomotaka Nakatani, Akihiko Nakastuka, Maki Okube, Kazumasa Sugiyama and Tsutomu Mashimo, Acta Crystallographica Section B. **B72** (2016) 381-388. http://dx.doi.org/10.1107/S2052520616005114

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：東北大金研 後藤 孝
研究分担者：東北大金研 且井 宏和、横浜国立大 大学院環境情報研究院 伊藤 暁彦

Advanced materials development and their applications by using spark plasma sintering

Takashi Goto[1], Hirokazu Katsui[1], Akihiko Ito[2]
[1] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-9877
[2]Graduate School of environment and Information Sciences, Yokohama National University, Yokohama 240-8501

Keywords: spark plasma sintering, pulsed electrical current sintering, material processing, industrial–academic cooperation, implementation

Pulsed electrical current sintering, known as spark plasma sintering (SPS), enables to high speed consolidation of powders with excellent controllability of microstructure by the combination of pulsed direct electrical current and uniaxial force. SPS is a powerful technology to develop high performance functional materials and high strength structural materials. This workshop aims to provide researchers from industrial and academic fields a valuable opportunity to share state-of-the-art technologies on the materials development by using pulsed electrical current sintering techniques, establishing an interdisciplinary community to accelerate basic and applied material science towards industrial implementation. The two-days technical program included 25 papers and 83 participants attended in this workshop.

1. 緒言（Introduction,）

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、難焼結性粉末の焼結、微細組織の制御、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。本手法により作製した金属、セラミックス、およびこれらの複合材料は、従来の焼結法で作製した材料にはみられない機械的・電気的特性を示すことから、新材料開発のプロセスとしても注目されている。一方、超硬合金材料や熱電合金材料の分野においては、実用化に向けた研究が進んでおり、産業界における研究開発活動も活発になりつつある。しかし、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、通電焼結技術に携わる産学官の研究者が集い、新材料開発と実用化に関するさわしい討論の場を提供することを目的とする。

2. ワークショップの詳細（Details of the Workshop）

平成 23～25 年度にかけて、外部場励起焼結プロセスを用いた材料開発の基礎と応用に関するワークショップを開催してきたが、講演者および聴講者の研究動向を踏まえ、平成 26 年度以降は、通電焼結技術を用いた新材料開発と実用化に特化したワークショップを企画してきた。一昨年度、昨年度は通電焼結技術に関する研究開発が活発なロシアや中国の研究者との交流を通して、国際的な情報発信および学術・産業界の交流を通して、新材料開発と実用化を推進した。今年度は、日本の学術界において通電焼結技術を用いた材料研究を先導してきた物質・材料研究機構の目義雄先生に特別講演を依頼し、先端セラミックスを中心とした最新の研究動向を伺った。また、産業界からは世界に通電焼結装置を発信してきた株式会社エヌジェーエスの鴇田正雄博士にご発表いただき、海外における通電焼結技術に関する研究開発状況について情報を共有した。また、物質・材料研究機構の吉田英弘氏によるフラッシュ焼結を用いた酸化物の急速焼結に

関する発表では、通電焼結技術の新しいプロセスについて最新の研究成果をご講演頂いた。このように、本テーマと三年目の今回のワークショップは、これまで構築してきた産官学の研究コミュニティにおいて基礎・応用の両面で活発な議論が展開された。

当部門の直近の研究成果としては、下記の通り、難焼結性セラミックスの高密度化とナノ組織制御および表面修飾技術と通電焼結を組み合わせた超硬質材料開発、および透明セラミックス材料開発に関して話題提供してきた[1–12]。

- 通電焼結技術と相分離による自己組織化を利用し、高密度化した TiCN–ZrCN 固溶系においてナノ組織を発現する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。
- ダイヤモンド粉体は緻密化が困難であり、従来の焼結法では GPa を超える超高圧装置が必要であった。独自に開発した CVD 技術によりダイヤモンド粉体表面上にセラミックス膜をコーティングし、通電焼結法を用いて焼結することで、緻密で極めて硬いダイヤモンド基コンポジット体の合成に成功した。また、本手法は SiC や TiN, TiB_2 などの難焼結性粉体への適用も可能であることを報告した。

本ワークショップは、2016 年 12 月 3 日～4 日の日程において金属材料研究所 2 号館講堂で開催した。発表件数は 25 件である。参加者は 83 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)。

ECAS(SPS)による先端セラミックスの作製
○ 目　義雄 (物質・材料研究機構)

最近の海外 SPS 事情(米国を中心に)”
○ 鴇田　正雄 (株式会社エヌジェーエス)

SPS 焼結技術金型用新素材 TiB2 および TiN の開発
○Khaled JABRI (株式会社シンターランド)

ハイブリッド放電プラズマ焼結装置
○伊藤　和馬 (富士電波工機株式会社)

通電焼結装置の一つの弱点とその解決方法の検討
○菊池　光太郎 (エス・エス・アロイ株式会社)

ハイブリッド型焼結装置のご紹介
○安達　智宏 (株式会社第一機電)

放電焼結電源の開発経緯と実用例の紹介
○石山　正明 (株式会社エレニックス)

図 2 発表および討議の様子。

放電プラズマ焼結（SPS）法により製造した材料の実用化と共同研究
○安藤 秀夫 (株式会社エヌジェーエス)

パルス通電加熱法による半導体結晶体の成形
○八戸 啓(株式会社プラウド)

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

一方向性ポーラス体を用いた次世代型車載用インバータの冷却
○結城 和久 (山口東京理科大学)

パルス通電焼結法によって作製したアルミナ焼結体の不均質性
○南口 誠 (長岡技術科学大学)

抵抗器への応用を目指したガラス-金属複合材料の作製
○北川 裕之 (島根大学)

簡易 SPS 装置の作製
○掛川 一幸 (千葉大学名誉教授)

図 3 発表および討議の様子。

界面に h-BN 層を持つ SiC 繊維の放電プラズマ焼結
○白井 健士郎 (龍谷大学)

新規なナノ構造熱電材料: 希土類フリーで耐酸化性の高性能スクッテルダイト、および、新規な磁性半導体硫化物熱電材料
○森 孝雄 (物質・材料研究機構)

通電焼結および摩擦焼結により作製された Al/SiC 複合材料の熱伝導率
○木元 慶久 (大阪市立工業研究所)

β-FeSi2 熱電材料合成における直接通電焼結の効果
○井藤 幹夫 (大阪大学)

放電プラズマ焼結プロセスの焼結容器内部の電流分布の温度依存性
○三沢 達也 (佐賀大学)

フラッシュ焼結による酸化物セラミックスの緻密化と微細組織形成
○吉田 英弘 (物質・材料研究機構)

生体での吸収性を有するマグネシウム系金属ガラス合金の開発
○金高 弘恭 (東北大学歯学研究科/東北大学医工学研究科)

放電プラズマ焼結を駆使した AlN セラミックスの超低温・短時間焼結
○林 亮太(東京都市大学工学部)

亜共晶 Cu-Zr 合金 SPS 材の実用開発の現状
○村松 尚国 (日本ガイシ株式会社)

パルス通電加圧法による新カーボンナノファイバーCNF を用いた B4C/CNF コンポジットの合成同時焼結
○廣田 健 (同志社大学)

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

3. 特筆すべき成果（Remarks）

- 本年度は、1996 年に金研で初めての WS を開催してから 21 年目の新たな節目として、通電焼結技術の国内外で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、粉体の表面改質と通電焼結による緻密なダイヤモンド焼結体の低圧プロセスについて話題提供した。
- 当 WS は金研を中心とし、産学官の研究者・技術者が一同に会して産官学の垣根を超えた連帯感を高め、深く情報共有することができる。基礎研究から産業・実用化の一連の研究開発プロセスの知見を蓄積し、引き続き日本が世界を先導するために、産学官が一体となる貴重な機会である。来年度も学際・国際的な視点の下、通電焼結技術による新しい学術・応用

分野の開拓を視野に入れた WS 開催を望む声が強かった (図 4)。

4. まとめ（Conclusion）

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 21 年であった。産官学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。通電焼結技術を用いた研究開発は産業応用が進み始め、学術界での基礎研究と企業を中心とした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。

謝辞（Acknowledgement）

本ワークショップは金属材料研究所共同利用金研ワークショップ（課題番号 16K0401）の補助の下行われた。また、文部科学省「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」からも運営面において一部補助を受けた。

引用文献（Reference）

1) Z. He, H. Katsui, T. Goto, Mechanical properties of nano-grain SiO_2 glass prepared by spark plasma sintering, Journal of the European Ceramic Society 37 (2017) 721–725.

2) 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 36 (2016) 3795–3800.

3) Z. He, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, High-hardness diamond composite consolidated by spark plasma sintering, Journal of the American Ceramic Society 99 (2016) 1862–1865.

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

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

6) 且井宏和, 後藤 孝, ダイヤモンド基コンポジット工具材料の開発, 金属 85 (2015) 543–548.

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

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

高温超伝導が拓く先進強磁場科学

研究代表者：東北大金研強磁場センター　淡路　智
研究分担者：鹿児島大　小山佳一，名古屋大　吉田　隆，九工大　松本　要

Advanced High Magnetic Field Science innovated by High Temperature Superconductors

Satoshi Awaji[1], Keiichi Koyama[2], Yutaka Yoshida[3] and Kaname Matsumoto[4]

[1] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

[2] Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065

[3] Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

[4] Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

Keywords: High magnetic field, Superconductor, Magnet-science, Phase diagram

High field superconducting magnets using high temperature superconducting materials are developed recently. Those give a long time and stable high magnetic field for various researches. It is found that the high magnetic fields beyond 20 T influence the materials process such as a phase-diagram, a nucleation and a crystal growth. The workshop “Advanced High Magnetic Field Science innovated by High Temperature Superconductors” gave an opportunity to discuss the high magnetic field generation and its effect on materials processing. We could share a present status of superconducting magnet technology and high field material science. Finally we submitted the workshop results as a new project to the Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas in KAKENHI.

1. はじめに

高温超伝導材料が市販され，各国で強磁場マグネットをはじめとした超伝導機器開発が行われている。金研強磁場センターでも，高温超伝導コイルを内挿した強磁場無冷媒超伝導マグネットが開発され，無冷媒では世界最高となる 24.6 T を 52 mm の室温ボアに発生させることに成功している。現在これらのマグネットは，共同利用に供され多くの実験に用いられている。無冷媒超伝導マグネットは，液体寒剤を用いないため，長時間の安定した磁場保持が可能であり，高精度な物性測定の他，強磁場を用いた材料プロセスにも威力を発揮する。しかし，高温超伝導材料は，従来の金属系超伝導材料とは異なる物性および材料特性を示すため，さらなる高磁場マグネット開発のためには，これまで蓄積してきた磁場発生工学の見直しを余儀なくされている。このため，新しい磁場発生工学を超伝導材料から強磁場発生及びその利用に至るまで，幅広い研究者が連携をとって研究することが必要である。また，20T を超える強磁場を用いた材料プロセス研究においても，高温超伝導特有の現象が付随する強磁場環境の利用方法や，先駆的な研究が求められる。本研究会は，超伝導材料・超伝導マグネットおよび磁気科学分野の研究者が一同に集まって，20T 以上の強磁場マグネット開発における課題及び強磁場を用いた磁気科学研究について議論し，磁気科学と強磁場超伝導工学の融合を目的として開催した。

2. 研究会開催経緯

強磁場発生に関連する超伝導材料・応用分野では，2014 年から科学研究費補助金新学術領域研究採択を目指して，定期的に会合を開いてきた。2015 年よりこれに磁気科学分野も加わり今の形に至っている。2017 年の標記プロジェクトの応募を目指して，関連研究者が集まって本研究会を開催するに至った。高温超伝導材料を中心とした優れた超伝導材料や強磁場マグネット開発においては，高温超伝導の特異な性質に起因した新たな課題が明らかとなっている。しかし，その課題に対して材料から応用までを見据えた総合的な研究開発が行われていない。一方で，これまで多くが 10T 以下の磁場中で行われてきた磁場を用いた材料プロセス（磁気プロセス）では興味深い効果が発見され，さらなる強磁場の重要性が高まっている。しかし，20T 以上の長時間の安定な強磁場環境は，大電力を必要とするハイブリッドマグネットのみであり，磁気プロセス研究は困難であった。最近，25T 無冷媒超伝導マグネットが金研に設置され，その利用が始まる状況にあって磁気プロセス研究の発展が期待されている。加えて，高温超伝導を用いることで，さらに高磁場の超伝導マグネット開発も計画されている。このような状況にあって，2016 年度は金研でワークショップを開催するに至った。

図 1　ワークショップ予稿集

3. 研究会内容

研究会は，2016 年 7 月 26 日（火）に 2 号館講堂にて開催された。午前に強磁場発生を，午後に強磁場プロセスをテーマとした 2 部構成とした。一方で，超伝導研究者と強磁場ユーザーである強磁場プロセス研究者が，お互いの研究発表を聞いて情報交換ができる様に配慮した。図 1 は開催にあたって発行した予稿集である。ワークショップで議論されたトピックスを以下に示す。

強磁場発生

- 新規クエンチ保護の開発（KEK）
- ケーブル化（NIFS, AIST)
- バルク超伝導体による汎用強磁場の提案（東大）
- REBCO テープ成長プロセス制御による実用テープの安定製造法の確立（名大）
- ナノ組織制御による Jc 特性向上（九工大）
- BSCCO テープの J_c 特性，機械特性向上（NIMS）
- 高温超伝導線材の均一性評価による信頼性向上（九大）
- 細線化による発生磁場の高精度化と新規導体開発（AIST）

強磁場プロセス

- 磁場によって大きく変化する MnBi 関連物質の平衡状態図（鹿児島大）
- 磁場中状態図を利用した新規合成プロセスの提案（鹿児島大）
- ナノ結晶の磁場による組織制御（核生成，成長）（茨城高専）
- 強磁場中 Fe-C 状態図のメカニズム解明（金研）
- Nd 磁石の磁場中熱処理による高保磁力化（山形大）
- Fe-Co-Cr 合金の磁場中スピノーダル分解（金研）
- NMR による磁場中プロセスのその場観察法の開発（上智大）

午前中の強磁場発生セッションでは，高温超伝導材料からマグネットに至る研究開発状況についての発表が行われた。高温超伝導材料を用いた新しい磁場環境の提案から，現状の高温超伝導線材の状況とその開発状況，その強磁場への適用における課題などについて議論された。20 T を超える強磁場マグネット開発はもちろんのこと，高温超伝導を用いた液体窒素冷却によるコンパクトなマグネットや，バルクを用いた擬似永久磁石など新しいマグネットも紹介され，磁気プロセス研究の裾野を拡げるためには，手軽に 10T クラスの磁場が使える環境も重要とのコメントがなされた。また，核融合や加速器も含めた強磁場応用には，電流容量の大きい導体開発も重要との認識も共有できた。午後の強磁場プロセスセッションにおいては，20T 以上の強磁場では，状態図も大きく改変される例が紹介され，ゼーマンエネルギーの寄与が熱力学的に十分大きな役割を果たすことが示された。これらの磁場中状態図に関しては，MnBi や Fe-C 系で確認されており，磁石材料や構造材料への適用が期待できる。また，状態図だけでなく結晶成長において核生成や成長モードに対する強磁場の効果も少なからず現れる例も紹介された。結果として，ナノ結晶の粒径や分散を制御することにより，ナノ結晶を用いた軟磁性材料の高性能化の可能性がある。一方で，Nd 系磁石材料においては，磁場中熱処理による保持力の向上について報告された。磁気力を利用して Dy の拡散を促進することで少ない Dy 量で保持力が向上することが可能となるとのことである。また，スピノーダル分解を磁場によって制御することで，組織制御が可能となり磁気異方性の高い材料が合成できる。さらに，磁場中プロセスをその場評価するために，NMR をプローブとして利用することが提案された。このように，応用への展開が期待できる

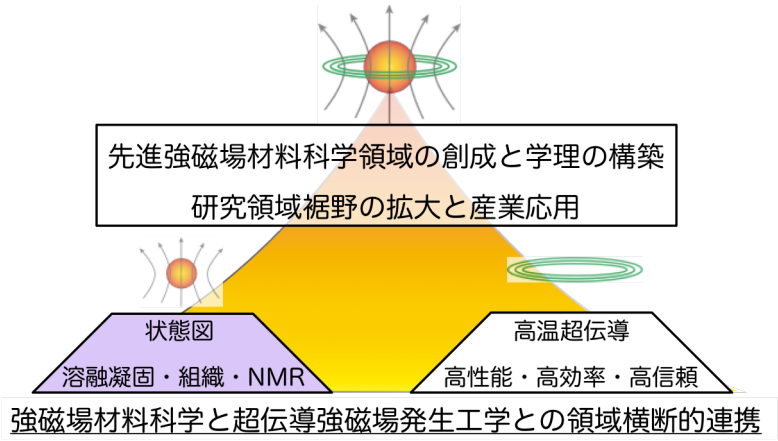


図２　ワークショップ及びプロジェクトイメージ

多くの磁場中プロセスが提案された。20T 以上の安定した強磁場環境の提供と提案された新しい磁気プロセスを組み合わせることで，磁場をツールとした新磁気科学分野の構築が可能となることが考えられる。ワークショップでは，総合討論の時間と戦略会議の時間をとり，総合討論では分野にかかわらず現状の問題点や課題についての議論を行った。さらに戦略会議は，クローズで実施し，新しいアイデアの提案を行って研究の実現性や協力体制について議論した。最終的にこのワークショップの結果を踏まえて，科研費　新学術領域研究「高温超伝導が拓く先進強磁場科学」を提案した。

4. まとめ

ワークショップでは，普段あまり交流のない磁気科学分野と超伝導工学分野の研究者で意見交換を行い，超伝導マグネット関連研究と，強磁場を用いた磁気プロセス研究の状況について情報交換及び議論を行った。その結果として，磁気プロセス研究に必要な強磁場環境，強磁場マグネットの開発状況などの情報を共有することができた。これらの結果を踏まえて，科研費　新学術領域研究「高温超伝導が拓く先進強磁場科学」に提案に至った。

5. 関連論文

[1] S. Awaji et al., Supercond. Sci. Technol. in press.

[2] S. Awaji et al., Scientific Reports 5 (2015) 11156.

[3] S. Awaji et al., Appl. Phys. Express 8 (2015) 023101.

[4] S. Awaji et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. 24 (2014) 4302005.

[5] S. Awaji et al., Supercond. Sci. Techn. 26 (2013) 065013.

[6] S. Awaji et al., J. Appl. Phys., 111 (2012) 013914.

[7] Y. Mitsui et al., J. Magn. Magn. Mater. 400, (2016) 304.

[8] D. Ogawa et al., Appl. Phys. Lett., 107, (2015) 102406.

[9] S. Miura et al., APL Mater., 4, (2016) 016102.

【研究会プログラム】

金研ワークショップ「高温超伝導が拓く先進強磁場科学」プログラム

日時：2016 年 7 月 26 日（火），場所：東北大金属材料研究所　２号館講堂

第 1 部　強磁場発生

9:00	0:10	淡路　智	金研	はじめに
9:10	0:20	荻津　透	高エネ研	加速器応用における高磁場マグネット（スカイプ参加）
9:30	0:20	下山淳一	青学大	強磁場の既成概念を拡げることは可能か、何が生まれるか？
9:50	0:20	北口　仁	物材機構	Bi-2223 線材の低温高磁場応用へ向けて
10:10	0:20	吉田　隆	名古屋大	先進強磁場導体工学における薄膜成長
10:30	0:20			休憩
10:50	0:20	松本要	九工大	改良型 REBCO 線材に関して
11:10	0:20	和泉輝郎	産総研	超高磁場マグネット対応線材を目指して
11:30	0:20	木須隆暢	九大	長尺高温超伝導線材の電流輸送特性マルチスケール解析とモデリング
11:50	0:20	雨宮尚之	京大	超伝導線材・導体・コイルの電磁現象
12:10	0:10	柳 長門	核融合研	核融合原型炉への適用を視野に入れた大型高温超伝導導体開発の現状と展望
12:20	0:10	総合討論		
12:30	1:30			昼食

第２部　強磁場プロセス

14:00	0:20	淡路　智	金研	超伝導マグネット開発と磁気プロセス
14:20	0:20	小山佳一	鹿児島大	強磁場利用物質材料開発
14:40	0:20	三井　好古	鹿児島大	強磁場中相変化による磁性材料合成
15:00	0:20	小野寺礼尚	茨城高専	強磁場による磁性材料の組織形成における素過程の制御
15:20	0:20			休憩
15:40	0:20	高橋弘紀	金研	磁場中状態図の状況（仮）
16:00	0:20	加藤宏朗	山形大	強勾配磁場による永久磁石材料の組織制御
16:20	0:20	小泉雄一郎	金研	強磁場を用いた相分離の高度な制御とその応用の可能性
16:40	0:20	後藤貴行	上智大	ＮＭＲで見えるもの－銅酸化物超伝導体・有機超伝導体
17:00	0:10			休憩
17:10	1:00	戦略会議（磁気科学関連）		
18:10		終了		

機能性分子材料と分子磁性に関する若手研究者のためのワークショップ

実行委員長：東北大金研　宮坂 等

実行副委員長：東北大金研　野尻 浩之

実行委員：東北大金研　谷口 耕治　高坂 亘　関根 良博　木原 工 木村 尚次郎

東北大多元研　星野 哲久　東北大院理　影澤 幸一

Workshop for Young Investigators on Functional Molecular Materials and Molecular Related Magnetism

Hitoshi Miyasaka, Hiroyuki Nojiri, Kouji Taniguchi, Wataru Kosaka, Yoshihiro Sekine, Takumi Kihara, Shojiro Kimura, Tetsuhisa Hoshino[1], Kouichi Kagesawa[2]

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

[1]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577

[2]Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578

Keywords: functional molecular materials, molecular magnetic materials, young investigators

The titled workshop, 13th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2016): Workshop for Young Investigators on Functional Molecular Materials and Molecular Related Magnetism – Rising Star Pre-ICMM@IMR –, was held at the lecture hall in IMR in the term of September 3–4, 2016. In the workshop, three famous researchers in the field of molecular magnetism and seventeen young investigators were invited as tutorial lectures and oral presenters, respectively, as well as poster presenters over 50 members. In this meeting, we had a lively discussion not only on molecular magnetism, but also on much wider subjects of materials science including electronic conductors, ionic conductors, gas adsorption properties in MOFs, dielectric properties, supramolecular chemistry for materials, their synergistic materials, and so on.

1. 緒言

分子性機能材料のうちで重要な位置を占める分子磁性の学問は、従来からの常磁性分子の磁気相関を扱う基礎学問としてだけでなく、ナノサイズ磁石や多重機能分子などの新しい分子材料の設計・開発、物質貯蔵、生物学や医療への応用といった異分野との関連も含め、世界的に益々広がりつつある研究主題である。また、分子磁性研究の発展は、日本の研究者の貢献によるところが大きく、金研でも複数部門で研究ターゲットとして注目している分野である。そんな折、昨年（2016年）9月4–8日の日程で、仙台国際会議場において第15回分子磁性国際会議（15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016)が開催され、国内外から500名を越える研究者が参加し、仙台の地で関連研究の議論を行った。本所からも、野尻がCo-organizer、宮坂が事務局として中心的に関わり、磁気物理学研究部門と錯体物性化学研究部門のメンバーが総出で学会を運営した。そこで、この機会を利用し、分子基機能材料、特に、分子磁性に係る学問の啓蒙と最近の動向の把握、議論を目的として、若手研究者、学生向けのワークショップ（講師

による講義+若手発表者による勉強会形式）をICMM2016にタイアップしたPre-conferenceとして9月3–4日の日程で開催した。このような大きな国際会議とタイアップする利点は、海外からの研究者がメイン会議参加の機会を利用して、サテライト会議にも参加してくれる点であろう。また、今回の会議はKINKEN-WAKATEとして“若手・学生”に発表する機会を設けたが、その理由は、（１）この分野に興味をもつ若手・学生に、会議に参加する世界的な一流研究者から直接基礎的な事項を教わり、また、本会議では難しい、これらの研究者との質問や議論を行うこと、（２）若手や学生に絞って発表機会を与えることで、研究現場からの闊達な議論を引き出し、新たな学問シーズと研究者を育成する、（３）金研で若手のワークショップを開催することで、国内外の学生などに、金研を知ってもらい、今後の共同研究の場として活用してもらうための周知の場とする、の３つを目的にした為である。（３）に関しては、ワークショップの最終プログラムに「金研ツアー」を盛り込み、磁性研究に関連の深い強磁場センターなどの見学を行い、本研究所が幅広く磁性体研究の最先端研究所であることを知ってもらう機会をもった。

2. 会議スケジュールと内容

今回の若手学校では、以下の３名の講演者に分子磁性分野や学問に絡むチュートリアル講義をお願いした。

Prof. Joel S. Miller (University of Utah, USA)

Dr. Rodolphe Clérac (Centre de Recherche Paule Pascal (CRPP), France)

Prof. Michel Verdaguer (Université Pierre et Marie Curie, France)

それぞれ、質疑応答・議論も含めて 50 分の講義をして頂いた。Miller 教授は、分子磁性分野の開拓者の一

Tutorial Lecture

分子磁性の歴史と未来について語る
Prof. Millerの講演

演示実験を披露するProf. Michel

様々な質問が飛び交う
Dr. Cléracの講演

若手研究者・学生へ熱いメッセージ

人であり、有機アクセプターである TCNQ や TCNE を用いた分子磁性体研究で著名な研究者である。彼は、長年の研究の経緯と共に、最新の成果である TCNE を用いた高温分子磁性体について発表した。Clérac 博士は、特に電荷移動とスピン・クロスオーバーに焦点を当てた講義を行い、最新の物質とデータを含めて、関連分野の包括的な講義を開講してくれた。Verdaguer 教授は、プロシアンブルー系の高温分子磁石の開発者の一人であり、関連する物質の先駆者である。また、近年では、“磁性”そのものをより身近に捉えて物質開発に繋げることの重要性を提言しており、各地の学会などで、公開実験なども行っている。今回も、金研講堂で実演公開実験を行ってくれた。

3 件のチュートリアル講義の他に、17 件の若手研究者の講演をお願いした。この 17 名は、全員助教、ポストドクター、PhD 学生で構成され、研究の最前線からの詳細な研究発表がなされ、非常に興味深い講演ばかりであった。また、1 日目の夕方にはポスター発表を行い、51 名が発表した。

以下にプログラムを掲載する。

September 3　Oral Presentation

12:00-12:15　　Opening Remarks　　Hitoshi Miyasaka (Tohoku Univ.)

12:15-13:05　Tutorial Lecture　　Chair: Hitoshi Miyasaka

0-, 1-, 2-, and 3-D Structured Organic-based Magnets Upon [TCNE]$^{\bullet-}$ (TCNE = Tetracyanoethylene)

Joel S. Miller (Department of Chemistry, University of Utah, USA)

13:15-14:30　Session 1　　Chair: Takumi Kihara (Tohoku Univ.)

IL-1　　13:15-13:40

A New Layered Perovskite-like Multiferroics with Synchronous Occurrence of Dielectric and Magnetic Bistabilities

Wei-Xiong Zhang (Ministry of Education (MOE), Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry, School of Chemistry & Chemical Engineering, China)

IL-2　　13:40-14:05

Luminesent Yb^{III}-based Single Molecule Magnets

Fabrice Pointillart (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, France)

IL-3　　14:05-14:30

Cyanido-bridged Molecular Complexes Exhibiting Bistable Magnetic Properties

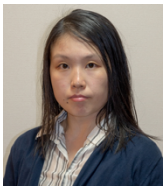
Abhishake Mondal (Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), Université de Bordeaux, France)

14:45-16:00 Session 2 **Chair: Koichi Kagesawa (Tohoku Univ.)**

IL-4 14:45-15:10

Competition between Spin-Orbit Splitting and Kondo Effect in Fe-phthalocyanine Molecule on Au(111)

Emi Minamitani (Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, Japan)



IL-5 15:10-15:35

Diverse Magnetic States in Single-Component Molecular Conductors [M(tmdt)$_2$] Investigated by NMR

Rina Takagi (CEMS, RIKEN, The University of Tokyo, Japan)

IL-6 15:35-16:00

Heteroleptic Iron(III) Spin Crossover Complexes; Halogen Substitution Effects

Wasinee Phonsri (School of Chemistry, Monash University, Australia)

16:15-17:30 Session 3 **Chair: Wataru Kosaka (Tohoku Univ.)**

IL-7 16:15-16:40

Trojan Horse Strategy for Magnetic Coordination Polymers with Mixed Bridging

Dawid Pinkowicz (Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Poland)

IL-8 16:40-17:05

Electronic Conductivity, Magnetic Ordering, and Reductive Insertion in Semiquinoid Metal-Organic Framework

Lucy E. Darago (Department of Chemistry, University of California, USA)

IL-9 17:05-17:30

Thiatriazinyl Radicals: A New Spin on a Classic Framework

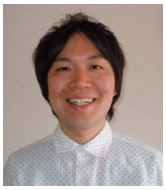
Jaclyn L. Brusso (University of Ottawa, Canada)

17:40-18:30 Session 4 **Chair: Norihisa Hoshino (Tohoku Univ.)**

IL-10 17:40-18:05

The Development of Resonant Inelastic X-ray Scattering as a Probe of Fe-Oxygen Functionalization

Michael L. Baker (Department of Chemistry, Stanford University, USA)



IL-11 18:05-18:30

Hydrogen Bond-Triggered Physical Property Switching in Purely Organic Conductor

Akira Ueda (The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan)

18:30-20:00 Poster Session Lounge, IMR bldg. 2

September 4 Oral Presentation

9:00-9:50 Tutorial Lecture Chair: Hitoshi Miyasaka

Optical and Magnetic Molecular Switches Based on Metal-to-Metal Electron Transfer Mechanism: from Solid State to Solution

Rodolphe Clérac (Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), Bordeaux University, France)

10:00-11:15 Session 5 Chair: Yoshihiro Sekine (Tohoku Univ.)

IL-12 10:00-10:25

Self-Assembly of a Giant Tetrahedral 3d-4f Single-Molecule Magnet within a Polyoxometalate System

Masooma Ibrahim (KIT Institute of Nanotechnology (INT), Germany)

IL-13 10:25-10:50

Highly Photostable Luminescent Organic Radicals and the Metal Complexes

Tetsuro Kusamoto (Department of Chemistry, Graduate School of Science, The university of Tokyo, Japan)

IL-14 10:50-11:15

Redox-Switchable Electron Exchange Interaction in Molecular Double Qubits: Towards the Physical Implementation of Quantum Information Processing

Jesús Ferrando-Soria (School of Chemistry and Photon Science Institute, The University of Manchester, UK)

11:25-12:15 Tutorial Lecture Chair: Hitoshi Miyasaka

Electrons and Spins in Molecules

40 years of Molecular Magnetism, a personal critical appraisal

Michel Verdaguer (Institute Parisien de Chimie Moléculaire, CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne-Universités, France)

12:25-13:35　Session 6　　Chair: Kouji Taniguchi (Tohoku Univ.)

IL-15　12:25-12:50

Pressure-Induced Conductivity in a Neutral Non-Planar Spin-Localized Radical

Manuel Souto Salom (Institute de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)/CIBER-BBN, Spain)

IL-16　12:50-13:15

Spin Correlations, Dynamics, and Excitations of the Molecular Spin-Liquid System

Yugo Oshima (Condensed Molecualr Materials Lab, RIKEN, Japan)

IL-17　13:15-13:40

Iridates from the Molecular Side

Kasper S. Pedersen (Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), Bordeaux University, France)

13:40-13:50　Concluding Remarks　Hitoshi Miyasaka

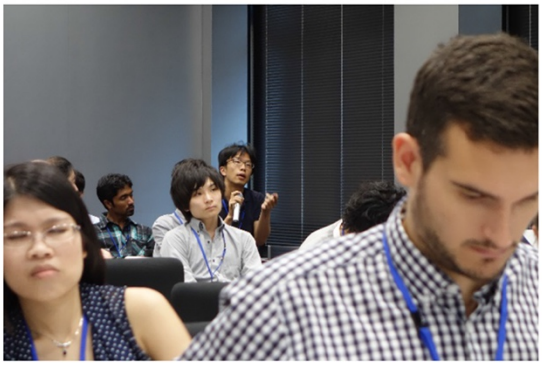
3. まとめ

今回の Pre-ICMM@IMR (KINKEN-WAKATE2016)シンポジウムには、2 日間で 112 名の参加者があり、うち国外からの参加者が 65 名、国内からの参加者が 47 名となっており、非常に多くの海外からの参加者があった。また、参加国は、アメリカ、フランス、オーストラリア、スペイン、ポーランド、カナダ、ドイツ、英国、中国、ロシア、スイス、スロバキア、ウクライナ、日本の 14 カ国にのぼり、まさに国際的な若手会議となったことを喜ばしく思っている。このような多国からの参加は、やはり大規模な国際会議とのタイアップによる連結開催の意味は大きく、このような開催方法が今後、国際若手学校などの開催には一つの手段として有効であるかもしれない。2 日間という短い期間であったが、金研講堂を埋め尽くすような参加者と活気ある議論や模擬実験により、非常に盛大且つ意義のある会議となった。

謝辞

本シンポジウムを開催するにあたり、本所研究部共同利用・共同研究、ICC-IMR（KINKEN-WAKATE 開催助成)、および第 15 回分子磁性国際会議（ICMM2016）運営委員会、仙台観光国際協会、一般財団法人みやぎ産業交流センター（国際学術会議等開催助成）から多大なご支援を頂いたことを心より感謝いたします。また、金研の事務の方々、磁気物理学研究部門と錯体物性化学研究部門のメンバーに方々には、円滑な運営にご協力頂いたことを心より感謝申し上げます。

ワークショップ風景



ポスター発表

バイオマテリアル若手交流会

研究代表者：東北大工　成島　尚之

Exchanging meeting on biomaterials for young researchers

Takayuki Narushima
Department of Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: biomaterials, metals, ceramics, polymer, cell and protein

The workshop “Exchanging Meeting on Biomaterials for Young Researchers” was held on 26th September, 2016 at Lecture Hall in IMR, Tohoku University. It consisted of two keynote lectures, 12 oral presentations, and panel discussion. The keynote lectures were given by Prof. Hanawa of Tokyo Medical and Dental University and Prof. Nakano of Osaka University. They mentioned not only their research field, but also the future trend of biomaterials research. The oral presentations were given by young researchers and covered metals, ceramics, polymer, and cell/protein fields of biomaterials. In the panel discussion, all the presenters expressed their opinion on the following themes, “Future and road map of biomaterial research” and “What is a biomaterials science?”

1. 緒言

超高齢社会を向かえた我が国では、高齢者の健康寿命の延伸、生活の質(QOL)の向上が求められている。これらの課題の解決には医療技術の発展が不可欠である。医療技術の発展を支えているのは、細胞まで含めた生体材料の進展であり、現在各分野において優れた成果が報告されている[1]。

一般に生体材料は、金属、セラミックス、高分子および細胞に大別される。医療技術の今後の更なる発展を考えると、これらの4つの分野の融合が必須となるものの、各分野の融合は十分に進んでいないのが現状である。これは、各分野の基礎学問が異なることによる理解の困難さのみならず、横断的な相互理解の場がなかったことに起因すると考えられる。

そこで本ワークショップでは、金属、セラミックス、高分子、細胞分野の若手研究者が集い、各自の分野の成果を発表すると共に、著名な講師の先生方による基調講演から、相互理解を深めることを目的とした。加えて、講演会のみならず若手研究者をパネラーとしたパネルディスカッションを行い、これからのバイオマテリアル研究の進むべき道を、若手から提案してもらう機会を設けた。

2. ワークショップ開催概要

2016年9月26日に東北大学金属材料研究所二号館1階講堂において、東北大学金属材料研究所共同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共同研究ワークショップ　日本バイオマテリアル学会東北地域講演会
「バイオマテリアル研究 若手交流会」

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
・学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製
共同研究プロジェクト

本ワークショップにおいては、図 1 に示すポスターによる会告および概要集(総 240 ページ)を配付した。参加者数は以下のとおりであった。

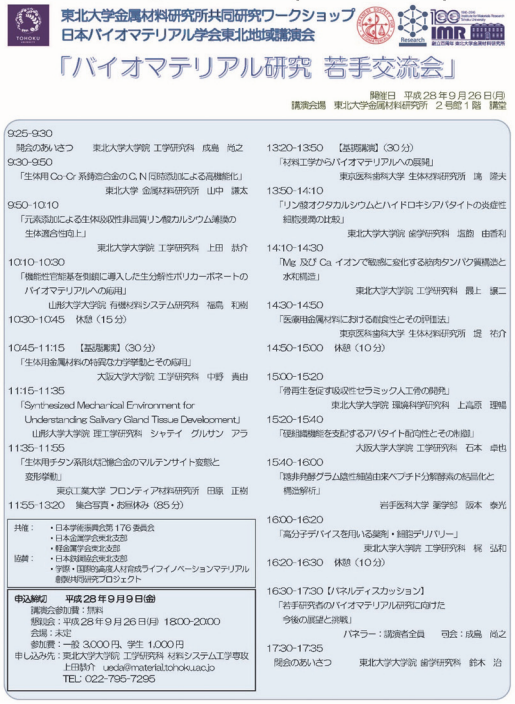
参加者（図 2 に参加者の集合写真を示す）

61 名　（学生: 27 名, 大学教員: 28 名, 企業: 6 名）

なお、ライフイノベーション経費を活用し、東北地区の学生に対して旅費の半額を支給することで、東北地区からの参加者の増強を図った。

（山形大学生: 4 名, 岩手医科大学生: 2 名, 岩手大学生: 1 名）

開催ポスター(プログラム)



概要集表紙

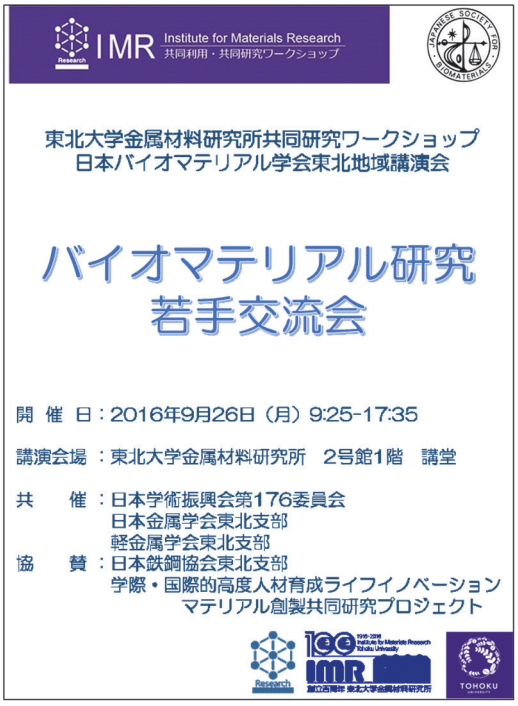


図 1 開催ポスターおよび配付した概要集の表紙

図 2 参加者の集合写真（金研二号館入り口にて）

開催プログラムを以下に示す。

9:25–9:30

開会のあいさつ　　東北大学大学院 工学研究科　成島　尚之

9:30-9:50

「生体用 Co-Cr 系鋳造合金の C, N 同時添加による高機能化」

東北大学 金属材料研究所　山中　謙太

9:50-10:10

「元素添加による生体吸収性非晶質リン酸カルシウム薄膜の生体適合性向上」

東北大学大学院 工学研究科　上田　恭介

10:10-10:30

「機能性官能基を側鎖に導入した生分解性ポリカーボネートのバイオマテリアルへの応用」

山形大学大学院 有機材料システム研究科　福島　和樹

10:30-10:45　　休憩（15 分）

10:45-11:15　　【基調講演】（30 分）

「生体用金属材料の特異な力学挙動とその応用」

大阪大学大学院 工学研究科　中野　貴由

11:15-11:35

「Synthesized Mechanical Environment for Understanding Salivary Gland Tissue Development」

山形大学大学院 理工学研究科　シャテイ　グルサン　アラ

11:35-11:55

「生体用チタン系形状記憶合金のマルテンサイト変態と変形挙動」

東京工業大学 フロンティア材料研究所　田原　正樹

11:55-13:20　　集合写真・お昼休み（85 分）

13:20-13:50　　【基調講演】（30 分）

「材料工学からバイオマテリアルへの展開」

東京医科歯科大学 生体材料研究所　塙　隆夫

13:50-14:10

「リン酸オクタカルシウムとハイドロキシアパタイトの炎症性細胞浸潤の比較」

東北大学大学院 歯学研究科　塩飽　由香利

14:10-14:30

「Mg 及び Ca イオンで敏感に変化する筋肉タンパク質構造と水和構造」

東北大学大学院 工学研究科　最上　譲二

14:30-14:50

「医療用金属材料における耐食性とその評価法」

東京医科歯科大学 生体材料研究所　堤　祐介

14:50-15:00　　休憩（10 分）

15:00-15:20

「骨再生を促す吸収性セラミック人工骨の開発」

東北大学大学院 環境科学研究科　上高原　理暢

15:20-15:40

「硬組織機能を支配するアパタイト配向性とその制御」

大阪大学大学院 工学研究科　石本　卓也

15:40-16:00

「糖非発酵グラム陰性細菌由来ペプチド分解酵素の結晶化と構造解析」

岩手医科大学 薬学部　阪本　泰光

16:00-16:20

「高分子デバイスを用いる薬剤・細胞デリバリー」

東北大学大学院 工学研究科　梶　弘和

16:20-16:30　　休憩（10 分）

16:30-17:30【パネルディスカッション】

「若手研究者のバイオマテリアル研究に向けた今後の展望と挑戦」

パネラー：講演者全員　　司会：成島　尚之

17:30-17:35

閉会のあいさつ　　東北大学大学院 歯学研究科　鈴木　治

18:00-20:00　懇親会　＠レストラン萩

3. ワークショップの特徴および得られた成果・反省点

講演者はいずれも若手教員とし、金属(3 名)、セラミックス(3 名)、高分子(3 名)、細胞・タンパク質(3 名)分野から発表していただいた。なお、講師の選定は代表者(成島・工学研究科)および鈴木(歯学研究科)教授、上田(工学研究科)准教授が行った。基調講演では、バイオマテリアル学会会長である塙教授、大阪大学中野教授を招待し、研究のみならず、若手バイオマテリアル研究者への提言をしていただいた(図 3)。

図 3 基調講演 (上段：大阪大学 中野教授、下段：東京医科歯科大学 塙教授)

パネルディスカッションでは、若手講演者全員がパネラーとなり、「バイオマテリアル研究がこれから進むべき方向・道筋は」および「バイオマテリアル研究にサイエンスはあるのか」という題目で会場のシニア研究者（教授ら）との意見交換を行った。バイオマテリアル研究は出口が明確である一方、これまでの学問の応用のみが指向されることにもなりかねない。そのような分野で、いかに学問（サイエンス）体系を構築するのか、に関して白熱した議論が行われた(図 4)。

図 4 パネルディスカッション

なお、今回は 9 月下旬の開催としたが、この時期は一部の大学(例えば東工大)で後期授業が始まっており、そういった大学からの参加者が少なかった。次年度以降、開催時期決定にあたっては、他大学等の状況を把握する必要がある。

4. 今後の予定

東北地区を中心に若手研究者を講師として選定したが、バイオマテリアル分野においても東北地区には潜在的に多くの研究者がいることが分かった。そこで、平成 29 年度もワークショップを開催予定である。基調講演 2 件（東工大　細田教授、東北大　山本教授）、一般講演 6 件(東北地区の金属、セラミックス、高分子、細胞分野の若手研究者)に加え、ポスター＋ショートプレゼンテーション 20 件を予定している。これは、東北地区の学生の発表機会を提供し、優秀発表賞の表彰により、学生のモチベーション向上につなげる。特に、異分野からの質問は、新しい研究のシーズ発掘に繋がると考えられる。

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所、千葉晶彦教授の支援の下行われた。感謝の意を表する。

参考文献

1) バイオマテリアル研究の最前線, 成島尚之, 中野貴由, 日本金属学会, (2014).

低エミッタンス高輝度放射光の産学連携利用

研究代表者：東北大学金属材料研究所 杉山 和正
研究分担者：東北大　濱 広幸 鈴木 茂 岡田 純平 志村 玲子 有馬 寛
山形大　臼杵 毅 松嶋　雄太 松葉 豪 真壁 幸樹

Innovation developed by the industrial application of new light source

Kazumasa Sugiyama[1], Hiroyuki Hama[2], Shigeru Suzuki[3], Junpei Okada[1], Rayko Simura[1], Hiroshi Arima[1], Tsuyoshi Usuki[4], Yuta Matsushima[5], Go Matsuba[5] Koki Makabe[5]
1 Institute for Materials Research, Tohoku University 980-8577
2. Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, 982-0826
3 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 980-857
4 Graduate School of Science and Engineering (Science), Yamagata University, 992-8510
5 Graduate School of Science and Engineering (Engineering), Yamagata University, 990-8560

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

Effectiveness of a 3 GeV class synchrotron light-source with the superior properties of low emittance and high brilliance has widely been recognized for an innovation of functional materials. It also brings new and fantastic insights for the conventional organic and inorganic materials. There is a global trend on the construction of such a light-source in the world and this symposium focusses the emerging importance of the new 3 GeV class light source in Japan and its industrial application. New light source facility obviously lets Japan keep the leading position in the field of the highly developed science and technology. At the same time, the construction of the 3 GeV class light source is expected to build new innovation parks through the collaboration of Japanese potential industries.

1. 緒言（Introduction,）

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り持続的な発展を遂げるためには、産業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。そして今般、新素材として発展しつつあるソフトマターやナノ構造材料の機能を担保する構造を明らかにするためには、３ GeV クラスの低エミッタンス中型放射光施設の整備とその利用が不可欠であることは、学術界のみならず産業界においても広く認知されている。 現在日本では放射光施設が大小合わせて９施設稼働しているが、３ GeVクラスの低エミッタンス放射光の稼働はなく、新規の建設も着手されていない状況にある。世界的な潮流は、これまでに蓄積された加速器関連技術を十分に生かしたコンパクトな３ GeVクラスの高輝度・低エミッタンスリングの建設とその産業利用にあるので、日本がそのクラスの放射光の持ち合わせがなくかつ建設計画もないということは、大きく世界から遅れをとっていると判断せざるを得ない（図１）。また、日本の産業を支える各種企業が東北地方にも数多く展開しているにもかかわらず、東北・北海道地方には産業のエンジンとなる放射光施設が存在しないという事実は、地域の発展や東日本大震災の復興という枠を超え、日本が今後世界と戦っていくための日本国としてのプランがないという状況と同じである。

そのような背景を受け、現在東北放射光支援協議会では、３ GeV低エミッタンス中型高輝度放射光光源(東北放射光：SLiT-J)の建設の必要性を提案している（図２）。このプロジェクトは、KEK-PFやSPring-8が不得手とする軟Ｘ線領域のエネルギー・性能をカバーする低エミッタンス高輝度放射光の設置を目指すものであり、広範なイノベーション推進研究の拠点となる放射光施設の設置を目指している。本プロジェクトは、国際競争力上の課題を一気に解決し、一方で、これまで我が国の西半分にしかない放射光施設を東北の地に整備することで、東北の産業活力を高め、復興や新生に向けた力

強い成長の中核にしようという構想である。

我が国が科学技術立国としての優位性を保ち続ける上で、世界最高クラスの３ GeVクラスの低エミッタンス中型放射光施設の必要性は、もはや放射光ユーザーコミュニティーを越えて広く一般にも認知され、その結果として東北放射光計画の推進については日本全国の研究者の大きな期待と支援を受けている。そこで本ワークショップでは、放射光を用いた先端基礎研究成果と企業ユーザーによる利活用の実例の討論を通じて、３ GeV中型高輝度放射光光源の産学連携利活用について議論する計画を立案した。

図１　世界の放射光計画の概要。日本の計画は？

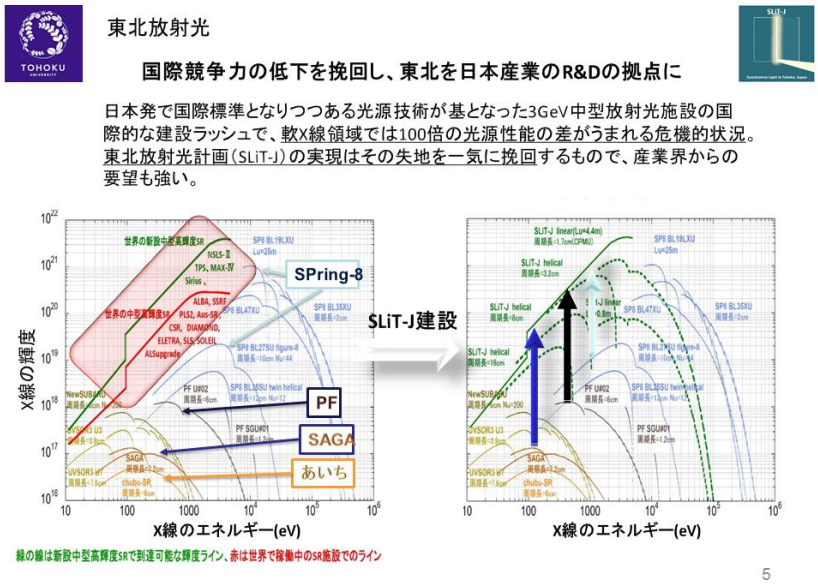


図２　SLiT-J がカバーする日本の放射光戦略

材料科学を専門とする放射光ユーザーおよびビームライン建設など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によって起案されている本ワークショップは、「低エミッタンス中型高輝度放射光光源」をキーワードに、東北のみならず日本中から関係する研究者が一堂に会する貴重な機会であり、人的交流を通じてイノベーションの起点になることが期待できる。そして、ユーザーサイドからの放射光の利用、産業利用の実績、ビームライン設計サイドからみた新光源の性能・魅力について議論し、今後の放射光利用産業利用のあり方に関する幅広い議論の成果を発信することは、全国から期待されている低エミッタンス中型放射光施設の建設の大きな推進力となることは確実である。また、本ワークショップは、放射光を利用する産学連携活動に焦点を当てていることにも特徴がある。大学の産学連携活動は、研究活動そして教育活動にならぶ大きな柱として理解されている現在、ワークショップ開催を通じて放射光の利活用にとどまらず、大学の研究や教育に産業界から何が求められているかに関する議論も進展すると信じている。

2. 実施方法（Workshop Program）

ワークショップは、平成 28 年 12 月 13 日および 14 日に、東北大学さくらホールおよび金属材料研究所にて開催した（図３）。また、本プログラムに若手研究者の参加も募り、あわせてポスターセションも開催した。以下、ワークショッププログラムと、参加ポスタータイトルに関して記載する。

３GeV 高輝度放射光 SLiT-J と産学協創

【日時】平成 28 年 12 月 13 日(月), 14 日(火)（参加費無料）

【場所】東北大学 片平さくらホール (13 日)

東北大学 金属材料研究所講堂（14 日）

【アクセス】 片平さくらホール：http://www.bureau.tohoku.ac.jp/sakura/newpage1.htm

金属材料研究所 ：http://www.imr.tohoku.ac.jp/jpn/map/index.html

【参加申込】 http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/info/event/

12 月 13 日（火）

第一部 SLiT-J と産学協創

司会 今野 豊彦（東北大学金属材料研究所副所長）

「開会の辞」 伊藤 貞嘉 先生 (東北大学 理事・研究担当)

「東北大の産学連携と東北放射光利用」矢島 敬雅 先生 (東北大学 理事・産学連携担当)

「SLiT-J と日本の未来」 石川 哲也 先生 (理化学研究所 放射光科学総合研究センター)

「SLiT-J が分子生命科学にどういう変革をもたらすか？」 稲葉 謙次 先生

（東北大学多元物質科学研究所・大学院生命科学研究科）

「放射光を用いたテーラーメイド高機能材料開発」 高橋 隆 先生

(東北大学 WPI・大学院理学研究科)

「新規蛍光体の開発：放射光への期待」 吉川 彰 先生

(東北大学金属材料研究所・大学院工学研究科)

「SLiT-J ユーザーコミュニティ（SLiT-JUC）」 高桑 雄二先生

(東北大学多元物質科学研究所・JUC 準備委員会)

12 月 14 日（水）

第二部 SLiT-J が先導する磁性材料の未来

座長 梅津 理恵 (東北大）、宮永 崇史（弘前大）

「SLiT-J が拓く先端的磁性材料研究と産学共創の将来展望」 水口 将輝 先生（東北大学）

「SLiT-J：磁性材料の開発拠点その未来デザイン」 中村 哲也 先生（JASRI）

「放射光・スピン分解 ARPES で捉える磁性材料の"走るスピン"」 木村 昭夫 先生（広島大学）

「時間分解軟X線回折・分光による磁性体の研究」 和達 大樹 先生（東京大学）
「SLiT-J：スピン ARPES とスピントロニクス材料開発」 佐藤 宇史 先生（東北大学）
「垂直交換磁気異方性の方位反転と放射光を用いた原理解明」 白土 優 先生(大阪大学)
「放射光と共鳴磁気散乱：結晶学のアプローチと未来」 佐々木 聡 先生 （東京工業大学）

第三部　SliT-J が解決する環境,資源,エネルギー問題

座長 臼杵 毅（山形大）、大嶋 江利子 (一ノ関高専)

「日本の資源そして SLiT-J への期待」 岡部 徹 先生 （東京大学）
「放射性元素の移動そして固定：有機物の機能とメカニズム」 高橋 嘉夫 先生（東京大学）
「食の安全性・機能性開発と東北農業の発展に向けた放射光利用」 原田 昌彦 先生（東北大学）
「地球が教えてくれる元素濃縮のメカニズム：放射光が読み解く世界」
宮脇 律郎 先生（国立科学博物館）
「希少元素資源の確保：放射光が拓く都市鉱山資源の有効活用」 篠田 弘造 先生（東北大学）

第四部　SliT-J が拓く社会基盤材料

座長 松嶋 雄太（山形大）、吉本 則之（岩手大）

「SLiT-J が描く省エネ基盤材料製造プロセスの設計図」 高橋 正光 先生（量子科学技術開発機構）
「放射光産学連携研究：抗菌セラミックスに対する X 線分析」 沼子 千弥 先生（千葉大学）
「高エネルギーX 線を用いた鉄鋼材料の研究」 米村 光治 先生（新日鉄住金）
「ハイテク分析サービスと放射光」 今井 英人 先生（日産アーク）

ポスターセッション

P-1　X 線回折法を用いた Cu 合金の応力緩和に伴うミクロ現象の追跡
○伊藤美優[1], 佐藤成男[1], 伊藤優樹[2], 森広行[2], 松永裕隆[2], 牧一誠[2,3], 鈴木茂[4]
[1]茨城大, [2]三菱マテリアル中央研究所, [3]現）三菱伸銅, [4]東北大多元研

P-2　中性子回折法を用いた二相ステンレス鋼の転位増殖その場観察
○加藤倫彬[1], 佐藤成男[1], 友田陽[2], Stefanus Harjo[3], 齋藤洋一[4], 轟秀和[4], 佐藤こずえ[5], 鈴木茂[5]
[1]茨城大, [2]NIMS, [3]JAEA, [4]日本冶金工業, [5]東北大

P-3　放射光を利用した有機半導体薄膜成膜中の構造解析
○吉本則之[1], 葛原大軌[1], 菊池護[1], 小金澤智之[2], 廣沢一郎[2]
[1]岩手大理工, [2]高輝度光科学研究セ

P-4　放射光を利用した正方晶 FeCo の軌道モーメントの測定
○石尾俊二[1], 井波暢人[2], 上野哲朗[2]、小野寛太[2]
[1]秋田大学理工学研究科, [2]高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

P-5　AgI 添加カルコゲナイドガラスの構造と高イオン伝導性
○一條泰也[1], 臼杵毅[2]
[1]山形大学大学院理工学研究科, [2]山形大学理学部

P-6　Reverse Monte Carlo 法による $GeSe_2$ ガラスの 3 次元構造解析
○佐藤夕貴[1], 古川尚史[1], 臼杵毅[2], Philip Salmon[3]
[1]山形大院理工, [2]山形大学, [3]University of Bath

P-7　放射光を利用した高圧力下での X 線イメージング
○鈴木昭夫
東北大学大学院理学研究科

P-8　蛋白質トランススプライシングを用いた小型二重特異性抗体の構築
○芳賀奈月[1], 澁谷優希[1], 浅野竜太郎[2], 梅津光央[3], 真壁幸樹[1]
[1]山形大学・院理工・バイオ化学, [2]東京農工大・院工, [3]東北大・院工・バイオ工学

P-9　クロスβスパイン構造の安定性と芳香族残基パッキングの役割
○髙田咲樹, 真壁幸樹
山形大学・院理工・バイオ化学

P-10　鉄またはマンガンを発光中心に用いた赤色蛍光体の配位子置換による可視光励起
○小林里帆[1], 高橋秀明[2], 小南裕子[3], 原和彦[4], 松嶋雄太[2]
[1]山形大学・工, [2]山形大学・院理工, [3]静岡大学・院工, [4]静岡大学・電子工研

P-11　酸化銀-ヨウ化銀系固体電解質の新規異常高イオン伝導相
○加藤一登, 松嶋雄太
山形大学大学院　理工学研究科

P-12　地球深部鉱物に発見された秩序無秩序構への放射光単結晶X線法によるアプローチ
○栗林貴弘[1], 中村友梨江[1], 長瀬敏郎[2], 井上徹[3]
[1]東北大学　大学院理学研究科, [2]東北大学　総合学術博物館, [3]愛媛大学GRC

P-13　希薄磁性半導体(Ga,Mn)Asの強磁性発現機構:高分解能ARPES
○相馬清吾[1,2], L. Chen[1], R. Oszwałdowski[3], 佐藤宇史[2,4], 松倉文礼[1,2,5,6], T. Ditel[1,2,7,8], 大野英男[1,2,5,6], 高橋　隆[1,2,4]
[1]東北大WPI-AIMR, [2]東北大CSRN, [3]サウスダコタスクールM&T, [4]東北大院理, [5]東北大CSIS, [6]東北大通研, [7]ポーランド科学アカデミー, [8]ワルシャワ大

P-14　放射光を利用したP-DNゲルの階層的な内部構造の解析可能性
○酒井和幸, 阿部五月、川上勝、古川英光
山形大学大学院理工学研究科機械システム工学専攻ソフト&ウェットマター工学研究室

P-15　高輝度放射光 X 線を用いた軌道波動関数計測技術の開発
○坂倉輝俊[1], 木村宏之[1], 岸本俊二[2]
[1]東北大学　多元物質科学研究所, [2]高エネルギー加速器研究機構　物質構造科学研究所

P-16　XAFS を用いた金硫化物錯体のキャラクタリゼーションの試み
○貝沼修弥, 猪俣貴紀, 大柿健二, 大橋弘範
福島大学　理工学群　共生システム理工学類

P-17　様々な条件での金(III)-ニッケル(II)共沈物の作成とそのキャラクタリゼーション
猪俣貴紀, 貝沼修弥, 大柿健二, ○大橋弘範
福島大学　理工学群　共生システム理工学類

P-18　X線異常散乱を用いたNi-Nb系非晶質合金の構造解析
○黒田燎、有馬寛, 杉山和正
東北大学金属材料研究所

P-19　異常散乱法を用いたviridineの結晶構造解析
○谷祐樹[1], 有馬寛[1], 杉山和正[1], 吉朝朗[2]
[1]東北大学金属材料研究所, [2]熊本大学

P-20　Si(100)表面室温酸化中の「分子状吸着酸素」の発見 -放射光が30年来の謎を解く-
吉越章隆[1], 多賀稜[2], ○小川修一[2], 高桑雄二[2]
[1]原子力機構　物質科学研究センター,[2]東北大多元研

図３　さくらホールにて開催された本シンポジウム

トップ　東北ニュース　記事

宮城のニュース

宮城　社会

ツイート　シェア

次世代放射光施設の意義　ワークショップで確認

東北の産学官が構想する次世代型放射光施設のワークショップが１３日、仙台市青葉区の東北大片平キャンパスで開かれた。約１００人が参加し、日本の科学や経済に資する施設の意義について理解を深めた。

理化学研究所放射光科学総合研究センター（兵庫県佐用町）の石川哲也センター長が講演し、「東日本大震災からの復興にとどまらず、ものづくりや省エネ分野などで日本が世界をリードするための施設になる」と強調した。

東北大で放射光施設の活用を検討している研究者らは「新薬の開発に役立つ」などと報告した。ワークショップは１４日も行われる。

東北の国立７大学は１周約３５０メートルのリング型施設を計画。世界最大の放射光施設スプリング８（同）より１００倍明るい性能を想定し、原子レベルで物質を解析する。文部科学省は１１月上旬に小委員会を設置し、新施設建設の検討を進めている。

関連ページ：宮城　社会

2016年12月14日水曜日

ツイート　シェア

図４　さくらホールにて開催された本シンポジウムに関する新聞記事
（河北新報、１２月１４日の ONLINE NEWS）

3. 結果および考察 (Results and discussion)

本シンポジウムは、招待講演２３件そしてポスター発表２１件の発表で構成された、参加者数は大学及び研究機関１１０名、民間２７名の参加者があった。１３日および１４日の参加者数は、１３日８９名、１４日が８０名とワークショップ全日程を盛会のもとに開催できた。民間の参加者の中には、東北地方に展開している企業および東北地方行政の参加も多く、本シンポジウムに向けた地域の期待も大きく感ずることができた。また、研究会の開催は、図４および図５に添付するように、新聞にても報道されたことを付記しておく。本研究プログラムに関連する動向として、平成２８年１２月２６日東北放射光施設計画の施設建設・運営主体となる「一般財団法人 光科学イノベーション センター」が設置され、さらに同センターは、３月２６日建設候補地５カ所のうち宮城県内４カ所の現地視察と関係者ヒアリングを実施するなど、SLiT-J の実現に向けて大きな進展があった。本研究会は、本年で３年目を数えるが SLiT-J の実現に向けて大きな役割を果たしてきたと判断できる。

（3） 16版 総合

次世代放射光施設 建設の意義を確認

仙台でワークショップ

東北の産学官が構想する次世代型放射光施設のワークショップが13日、仙台市青葉区の東北大片平キャンパスで開かれた。約100人が参加し、日本の科学や経済に資する施設の意義について理解を深めた。

理化学研究所放射光科学総合研究センター（兵庫県佐用町）の石川哲也センター長が講演し、「東日本大震災からの復興にとどまらず、ものづくりや省エネ分野などで日本が世界をリードするための施設になる」と強調した。

東北大で放射光施設の活用を検討している研究者らは「新薬の開発に役立つ」などと報告した。ワークショップは14日も行われる。

東北の国立7大学は1周約350㍍のリング型施設を計画。世界最大の放射光施設スプリング8（同）より100倍明るい性能を想定し、原子レベルで物質を解析する。文部科学省は11月上旬に小委員会を設置し、新施設建設の検討を進めている。

放射光施設の活用策について理解を深めたワークショップ

図５　河北新報　平成２８年１２月１３日夕刊に紹介された本ワークショップ。

第　３　部

研究部　一般研究

航空機用チタン合金の鍛造特性の評価と組織および プロセスマップの予測技術の構築

香川大工　松本洋明　柳瀬翼　三好健斗
東北大金研　山中謙太，小泉雄一郎，千葉晶彦

Evaluation of microstructure and forging property and an establishment of prediction method of processing map characteristic of Ti alloys for aerospace application

Hiroaki Matsumoto, Tsubasa Ynase[1], Kento Miyoshi[1],
Kenta Yamanaka[2], Yuichiro Koizumi[2], Akihiko Chiba[2]
Faculty of Engineering, Kagawa University, Takamatsu 761-0396
[1]Graduate Student, Faculty of Engineering, Kagawa University, Takamatsu 761-0396
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Key words: forging, processing-map, 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 processing map characteristic under forging of Ti-6Al-4V alloy by means of experimental approach and prediction approach by finite-element-method combined with modeling of forging properties. The strain rate sensitivity *m* is approximated by spline fitting followed by an establishment of constitutive equation and implementation into FEM code for calculating the efficiency of power dissipation and instability criteria. Weighting factor of f(ε){=} is taken into account for accurate estimation of efficiency of power dissipation. In this simulation, we can successfully predict the processing map characteristic by combination with FEM simulation.

1.緒言(Introduction)

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．また Ti-17(Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo)合金は中温域での優れた耐クリープ特性のために航空機エンジンのタービンディスク材として応用化されている．これらは鍛造加工を介し，組織制御・加工され，適切な条件で熱間加工が行われ，市場に供せられる．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．

これまでの成果にて（α+β）等軸組織を出発組織とした Ti-6Al-4V 合金およびラメラ組織を出発組織とした Ti-17 合金の熱間鍛造特性と組織形態を評価し，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してきた．本研究ではこの基礎的な組織予測構成モデルに加えて Processing map 特性も併せて構成モデルの構築・最適化と有限要素解析と併せたシミュレーションを実施している．

2.実験方法(Experimental Procedure)

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^{-3}～10 s^{-1} 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．得られた塑性流動特性については摩擦・温度補正を行い，Processing map の評価を行った。ここで Processing map とは，下記の 2 つのパラメーターを導出して加工特性を評価するものである。これらの主要な変数はひずみ速度感受性指数 m 値であり，本研究では実験結果から 3 次の多項近似より近似式を導

出して，有限要素解析に展開している．

$$\eta = \frac{J}{J_{\max}} = \frac{2m}{1+m} \quad (\text{パワー分散効率}), \quad \xi(\dot{\varepsilon}) = \frac{\partial \ln[m/(1+m)]}{\partial \ln \dot{\varepsilon}} + m < 0 \quad (\text{塑性不安定パラメーター})$$

3.結果および考察(Result and discussion)

Fig.1 は実験で得られた Processing map(ε=0.6)を示している．これより低速域にて η が高く，塑性変形が安定に進行する事が理解できる．以下の式は実験で得られた m 値の 3 次の多項近似式を示している．

$$m = -0.0044(\log_{10}(Z))^3 + 0.2235(\log_{10}(Z))^2 - 3.824\log_{10}(Z) + 22.169$$

この近似式と上式で示した Processing map 特性式を有限要素解析(DEFORM-3D)に subroutine として導入して，予測シミュレーションを行った．Fig.2 は 900℃-1s^{-1} で据込鍛造した際の Processing map の分布図((a)パワー分散効率，(b)塑性不安定因子)である。これより中心部付近は準安定状態な塑性流動特性を示す事が分かり，シアバンド形成やクラックの発生の危険性が予測される．一方，(a)パワー分散効率ではいわゆる dead-zone と呼ばれる上下端部の未変形域で高い効率を示す事が観察される． これはこの dead-zone 域が著しく低速で変形が進行するために，見かけ上，高い値を示したものである。組織変化はひずみ量の大きさにも対応するために，ここでは補正項(重み付け因子)として f(ε)=1-exp(-ε)を η に乗じた η'を修正パワー分散効率として定義して，シミュレーションを行った．Fig.2(c)がその修正した結果であり，動的再結晶がより活性化される中心部にて高い分散効率を示し，未変形な dead-zone では小さい値を示す事が分かる．これより，補正項を組み込む事でより信頼ある Processing map の予測も可能となる事が分かる。

4.まとめ(Conclusion)

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．

本研究では塑性流動特性を有限要素解析(DEFORM-3D)に組込み, Processing map の予測を試みた．ひずみ速度感受性指数 m は 3 次の多項近似式を利用し，ひずみの補正項(重み付け因子)を η に乗じる事で，より信頼ある processing map の構築が行う事が出来た．

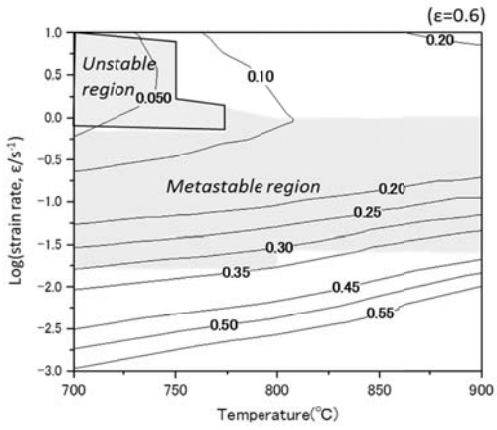


Fig.1 Ti-6Al-4V 合金の Processing map (実験)

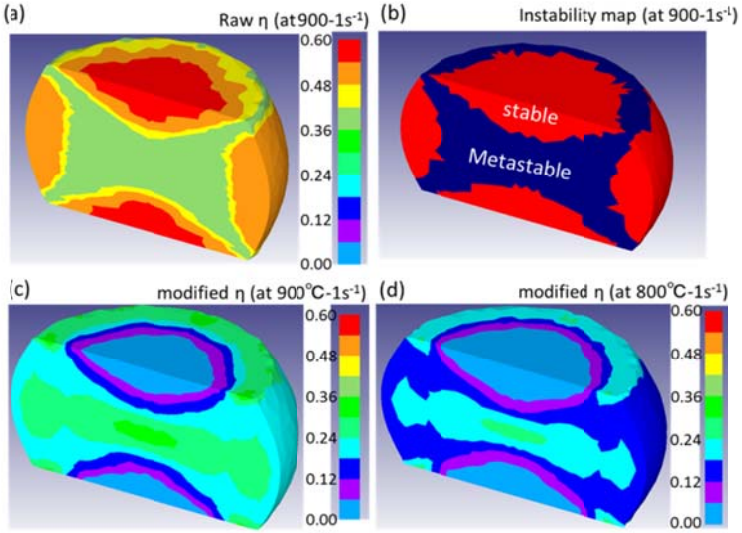


Fig.2 (a)パワー分散効率，(b) 塑性不安定因子，(c) 修正パワー分散効率(900℃-1s^{-1}), (d) 修正パワー分散効率(800℃-1s^{-1}),

謝辞(Acknowledgement) 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。

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[1], Anh Hoang Pham, Tadashi Furuhara[2], Goro Miyamoto[2]
Department of Physics and Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504
[1]Interdisciplinary Center for Science Research, Shimane University, Matsue 690-8504
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: steel, lath martensite, retained austenite, ductile fracture, 3D observation

Low carbon lath martensite, which is one of the microstructures in high strength steels, has good strength and toughness. One of the reasons for their mechanical properties is that fine retained austenite films between laths which transform to hard martensite films and the hard films control the movement of the dislocations. On the other hand, their toughness also depends on their complex microstructures. To clarify the effect of retained austenite films on the mechanical properties, it is necessary to understand the complex microstructures of lath martensite. In the present study, we aimed to understand the microstructure in a packet using three dimensional observations. The three dimensional objects in Fe-0.2C-2Mn and Fe-0.0049C-3Mn alloys were reconstructed with serial sectioning method using local crystallographic analysis method. From these observations, it was found that there were many small packets with low angle misorientation with surround the large packet in both alloys. Furthermore, in Fe-0.2C-2Mn alloy, some plate-like packets with single block were found within the large packet.

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靭性もあり、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。また、近年では高張力鋼板の組織として低炭素ラスマルテンサイトも用いられるようになってきた。そのためラスマルテンサイトの延性破壊挙動を知ること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が、その研究は多くない。

昨年度までの研究により、未変態のフィルム状の母相（残留オーステナイトフィルム）を含む低炭素鋼ラスマルテンサイトは焼もどし処理により残留オーステナイトフィルムを消失させた焼もどしラスマルテンサイトよりも延性に優れることを示した。これは残留オーステナイトフィルムが変形により硬質な高炭素鋼マルテンサイトフィルムに変態し、さらに微細な加工組織を構築するためと考えられる。

一方、このパケットはほぼ同じ晶癖面を持つラスの集団であると定義されるが、過去の研究では粗大なパケット内に微細なパケットが存在するなど三次元的に複雑な構造を持つという報告もある。低炭素鋼ラスマルテンサイトの独特な変形組織の発達挙動が残留オーステナイトフィルム等によるすべり系の制限と考えた場合、低炭素鋼ラスマルテンサイトの延性破壊挙動を考える上でもパケット内部の構造を把握しておく必要がある。

本研究では低炭素ラスマルテンサイトの破壊単位の可能性があるパケットの構造について三次元的に解析を行い、パケット内部の構造を評価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、1000℃，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 100μm であった。また、比較のため Fe-0.0049 mass%C-3.14 mass%Mn 極炭素合金を使用した。この試料には 1000℃，3.6ks のオーステナイト化処理と水焼入れ処理を施し全面ラスマルテンサイトとした。旧オーステナイト粒径は低炭素合金試料と同じく 100μm であった。

三次元観察にはシリアルセクション法による断面観察と抽出した像の三次元像再構築を使用した。シリアルセクション及びセクション像観察には東北大学産学連携先端材料研究開発センターの Helios NanoLab 600i (FEI 社)を利用した。ガリウムイオンビームにより試料を 0.2μm 間隔で切削し、その後 0.2μm 間隔で後方散乱電子回折解析を行った。対象組織の抽出では、SEM/EBSD 測定で得られた結晶方位情報から変態前のオーステナイトの結晶方位情報を計算し、次にオーステナイトと同じ結晶方位関係を持つ領域ごとに番号をつけた[1)]。その番号ごとに三次元像を構築し、対象とする組織が含有する結晶方位領域の抽出を行った[2)]。三次元像構築と解析には AVIZO9（FEI 社）を使用した。

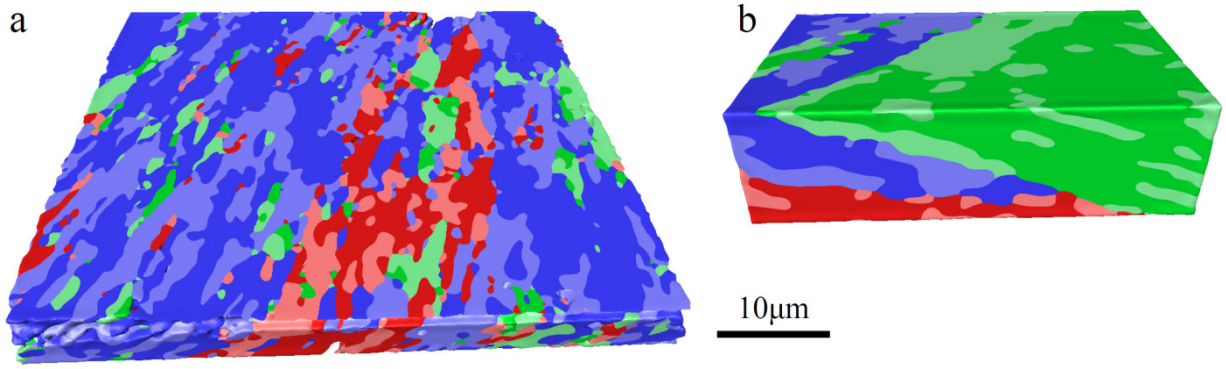


Fig. 1 Three dimensional objects of single packet in (a) Fe-0.2C-2Mn and (b) Fe-0.0049C-3Mn alloys.

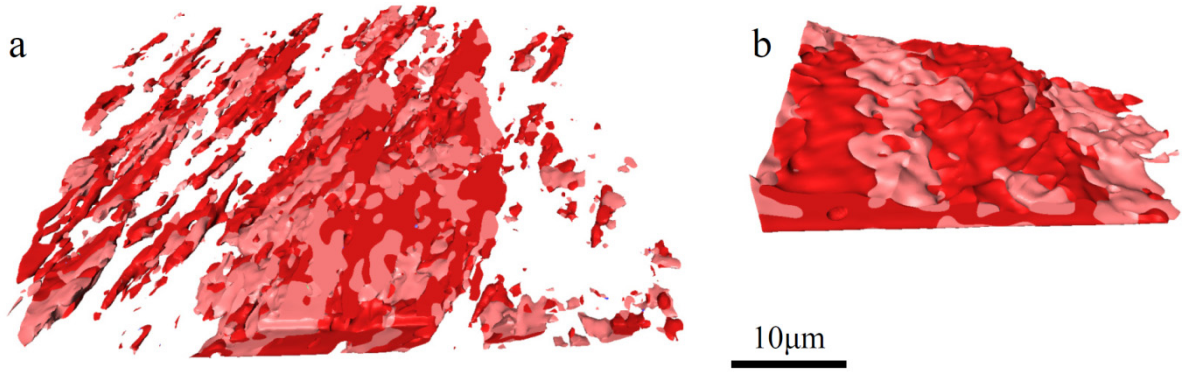


Fig. 2 Three dimensional objects with single block regions in (a) Fe-0.2C-2Mn and (b) Fe-0.0049C-3Mn alloys.

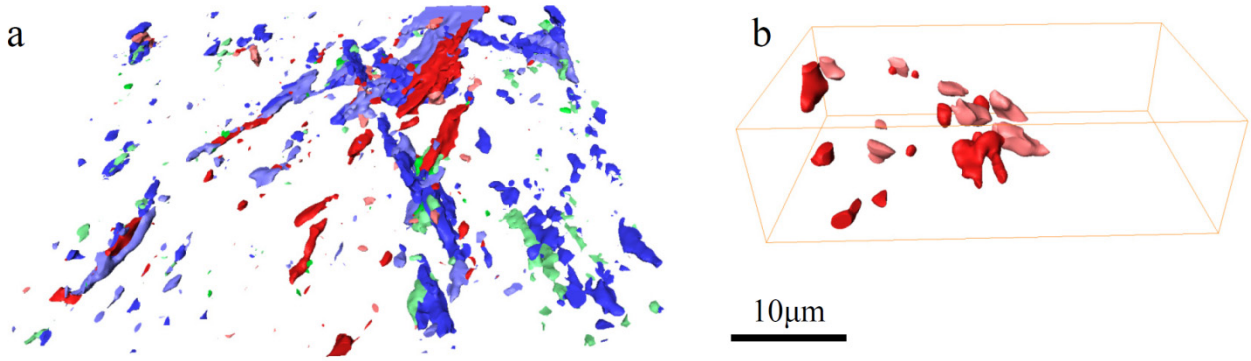


Fig. 3 Three dimensional objects of small packet regions in (a) Fe-0.2C-2Mn and (b) Fe-0.0049C-3Mn alloys.

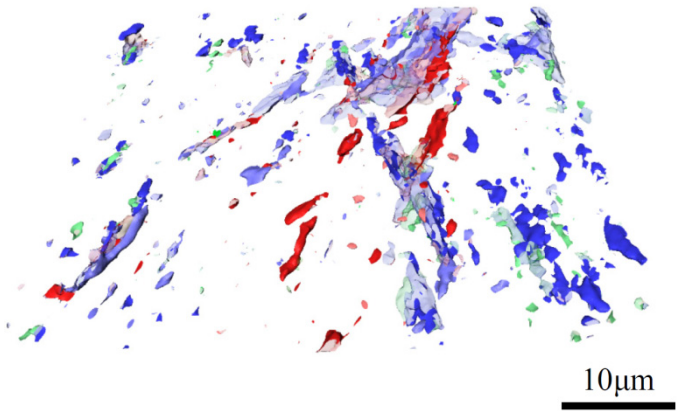


Fig. 4 Small-angle grain boundaries on small packets in Fe-0.2C-2Mn lath martensite.

3. 結果および考察

Fig. 1(a)と(b)に三次元構築を行った低炭素鋼ラスマルテンサイトと極低炭素鋼ラスマルテンサイトを示す。測定領域はそれぞれ 60×55×5μm と 39×11×22μm で、一つのパケットを選択するように領域を選択した。図は赤－桃色，青－水色および緑－薄緑で色分けされ、独立した各組み合わせ領域がブロックに対応する。この赤－桃色といった色の組み合わせはサブブロックの関係に対応する。この図を見ると極低炭素鋼ラスマルテンサイトには粗大なブロックの集団が含まれているが、低炭素鋼ラスマルテンサイトでは青－水色で構成された粗大なブロックに他のブロックが内包されているといった構造を見ることができる。

内部構造を見るために Fig. 1(a)と(b)から赤－桃色の領域だけを抽出した。Fig. 2(a)と(b)にその図を示す。(a)の低炭素鋼ラスマルテンサイトに含まれるブロックを見ると中央に粗大なブロックがあり、その周囲に数 μm 厚の微細な板状ブロックが多数存在していることが分かる。それに対し、(b)の極低炭素鋼ラスマルテンサイトには粗大なブロックが 1 つ存在しているだけで、それ以外にはブロックは観察されていない。

次に Fig. 1(a)と(b)に内包される周囲と異なる晶癖面も持つパケットについて観察を行った。まず Fig. 3(a)に低炭素鋼ラスマルテンサイトの結果を示す。図の色に関しては Fig. 1, 2 と同じであり、同じ色で表示される領域間の結晶方位差は異なるパケットにおいても低くなるように定義している。この図を見ると、厚さ数 μm 程度の単一ブロックで構成されている板状パケットと直径 1μm 程度の微細なパケットの 2 種類が存在していることが分かる。また、板状パケットのいくつかは粗大パケット内部に埋もれていることが分かる。極低炭素鋼ラスマルテンサイトの場合を Fig. 3(b)に示す。Fig. 3(b)は Fig. 2(b)に含まれる別パケット領域を示すが、低炭素鋼ラスマルテンサイトの場合と異なり板状のパケットは見られずすべて微細パケットであった。

微細パケットについて解析を行ったところ、極低炭素鋼ラスマルテンサイトに含まれる微細パケットはすべて周囲を囲む結晶と小角の方位差を持ち、最密方向平行関係を持つ事が分かった。低炭素鋼ラスマルテンサイトに対して同様の解析を行った結果を Fig. 4 に示す。図自体は Fig. 3(a)と同じ領域であるが、周囲と最密方向平行関係を持ち小角の方位差を持つ境界のみ表示し、他のパケット境界は半透明表示している。これを見ると、微細パケットに関しては極低炭素鋼ラスマルテンサイトの微細パケットと同じタイプの境界を持つ傾向があるが、板状パケットとの間には小角粒界の優位が認められなかった。

数 μm 程度の微細パケットは高炭素鋼ラスマルテンサイトで確認されており [3]、極低炭素鋼ラスマルテンサイトでは初めて見いだされた。また、低炭素鋼ラスマルテンサイトで観察されたいくつかの板状パケットは粗大なパケット内に内包されるように存在していた。加工組織を考える際、ラス境界と平行に変形する事が知られており、粗大パケット内の板状や微細パケットはその障害になると考えられる。ただ、微細パケットは周囲のブロックと小角の方位差を持つことから変形の阻害因子としては小さいと考えられる。これは同様に小角の方位差を持つサブブロックの変形からの類推である [4]。板状パケットに関しては大角粒界も多く存在するため変形の抵抗になると考えられるが、そこで変形組織が変化したり破壊起点となったりした結果は無い。一つには板状パケットは厚さが数 μm と微細であり、変形による応力が抜けやすく、応力の集中による組織変化や亀裂の発生が起こりにくいと考えられる。いずれにしても、この組織が延性破壊挙動に関してどのような影響を与えるかについて調べる必要がある。

4. 結言

低炭素鋼および極低炭素鋼ラスマルテンサイトのパケット内の構造について三次元的に解析を行ったところ、以下のことが明らかになった。

1. 低炭素鋼ラスマルテンサイトのブロックは粗大なブロックと数 μm 幅程度の微細板状ブロックが存在している。
2. 極低炭素鋼、低炭素鋼ラスマルテンサイトともに粗大なパケット内に数 μm 程度の微細パケットが存在している。
3. 極低炭素鋼ラスマルテンサイトの粗大なパケット内に厚さ数 μm 程度の単一ブロックで構成された板状パケットが存在している。

引用文献

1. A.H. Pham, T. Ohba, S. Morito, T. Hayashi: *Mater. Trans.*, **54** (2013), 1396-1402.
2. S. Morito, A.H. Pham, T. Ohba, T. Hayashi, T. Furuhara, G. Miyamoto: *Materia*, **55** (2016), 594.
3. S. Morito, Y. Edamatsu, K. Ichinotani, T. Ohba, T. Hayashi, Y. Adachi, T. Furuhara, G. Miyamoto, N. Takayama, *J. Alloy Comp.*, **577S** (2013), S587-S592.
4. A. Shibata, T. Nagoshi, M. Sone, S. Morito, Y. Higo: *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2010), 7538-7544.

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，東北大金研 永田晋二

Atomic configuration of boron dissolved in iron

Numakura Hiroshi[1], Nakamura Ryusuke[1], Ikeda Kentarou[2], Nagata Shinji[3]
[1] Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531
[2] Graduate Student, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531
[3] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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 ^{11}B (p, α) ^{8}Be. Following the first preparatory step, in which we verified that B dissolved in bcc iron in concentrations of the order of 10 mol ppm could be be detected by this technique and also obtained 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, we have tried to prepare such dilute alloy samples in which very small amount of B atoms are homogeneously distributed in crystal grains as supersaturated solid solution. However, we have not been able to established a method to attain supersaturated solution, and because of the lack of appropriate samples we could not attempt the expected channelling experiment.

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. 経過

前年度（2015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^{11}B (p, α) ^{8}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_2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．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．

2. 方法と結果

室温でのBの固溶度は1 ppmにも満たないので，チャネリング実験によって固溶Bの存在状態を調べるには高温で溶体化してから急冷し，過飽和固溶状態にしなければならない．B濃度が26と88 mol ppmの試料を縦型電気炉で溶体化・急冷して，急冷直後の存在状態（固溶/析出）と，その後室温でおこりうる状態変化を電気抵抗測定によって調べる予定であったが，その前段階で施した水素焼鈍によって除去できるはずのCとNが何故か十分除去できておらず，100 ppm程度含まれていた．その原因はいまだ不明である．CとNの電気抵抗への寄与はBと同程度で，しかもC, NもBほど甚だしくはないが室温でも拡散するので，Bよりも高濃度のC, Nが含まれていては，元素を選択的に分析することはできない電気抵抗測定によってBが過飽和固溶状態にあるか否か，時効による偏析あるいは析出がおこるかを明らかにすることはできない．このほか，BとNが共存すると化合物BNが析出する可能性もあり，不純物C, Nの濃度をBよりも低くすることが必須であるが，それが実現できていない．このため，チャネリング実験に供するFe-B過飽和固溶体試料を用意することができず，実験に至らなかった．

4. 結言

引き続き，他の不純物をなるべく含まないFe-B希薄合金を作製する方法，および水素焼鈍によってC, Nを

効果的に除去する方法を検討する．それらが解決したら，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方法を検討する．

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, 219-223 (1972).

肉厚なアモルファス系磁歪薄帯を用いた磁界発電素子の高出力化

弘前大新エネ　久保田 健
弘前大理工（院）　イジュラル ハシフ

Output improvement of magnetic field energy harvester with amorphous-like-structured thick magnetostrictive layer

Takeshi Kubota[1], Ijlal Hasif[2]
[1]North Japan Research Institute for Sustainable Energy, Hirosaki University, Aomori 030-0813
[2]Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561

Electric generation characteristics of the multi-ferroic lamination devices composed of both partially crystallized magnetostrictive amorphous alloy ribbon and the ferroelectric PZT thin plate were studied. The $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ alloy ribbons with thickness of 21~121 μm were adopted for the magnetostrictive layer. In the case of thin layers (t: 21~64 μm), the composite driven by the AC magnetic field of 0.5 Oe exhibited high magneto-electric (ME) voltage under the low DC bias magnetic field, and thickness was positively correlated with ME voltage. On the other hand excessive thickening with thickness of over 80 μm triggered degradation of ME voltage. As the results, in this study, the tri-layered device with 64 μm ribbon as a magnetostrictive layer exhibited maximal electric power generation. Additionally penta-layered devices added two magnetostrictive layers to the tri-layered device indicated a similar tendency, and exhibited about two times higher value than that of tri-layered ones.

Keywords: magnetostrictive amorphous alloy, partially crystallization, multi-ferroic, magneto-electric device

１．緒言

我々グループの研究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とのできる典型的なマルチ・フェロイック素子である。この素子の機能を研究動機の観点から説明すれば，生活圏に存在する様々な変動磁界を磁歪材が感受し，これ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接合面を介して感受して歪み，結果として圧電材の表面に接続した端子に電圧（電力）を生じる点にある。

試作素子は圧電板材の両面に磁歪材を貼り付けた 3 層サンドイッチ構造の素子で，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。本研究では主に磁歪層に着目しており，電歪層から大きな出力を得るには積層後にも大きな磁歪を発生できることが求められる。これまでの実験から，飽和磁歪定数（λ_s）は~30×10^{-6} と大きくないものの優れた磁界応答性を有する鉄系アモルファス合金を磁歪層として用いれば，高い出力電力が得られることを確認しており[1]，磁歪感受率と出力の相関性を突き止めている。しかしながらアモルファス相の形成には超急冷が必要であるため磁歪層には厚みの制約（20μm 程度）が生じ，電歪層を充分に機能させる（歪ませる）には変形力が乏しいことも見出しており，この課題に対してはアモルファス形成能が高く，肉厚なアモルファス単相磁歪層を作製できる合金系への切り替え，すなわち $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 合金（metglas2605SA，λ_s: 27×10^{-6}）から $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ 合金（λ_s: 27×10^{-6}）への切り替えによって厚み最大 130μm 程度のアモルファス単相の磁歪層が得られ，磁歪層の肉厚化に伴い出力が増加することを突き止めた[2]。また，21μm 厚のアモルファス磁歪層に熱処理を施し，部分的に結晶化させることで素子伸縮方向の磁歪を増大化，出力が向上することも見出した。

よって本研究では，Fe-Si-B-P 合金磁歪層を用いて磁歪層の肉厚化と部分結晶化効果の両立可能性について調査を行った。

２．実験方法

$Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$（at%）母合金は Fe（99.9wt%），Si（99.99wt%），B（99.5wt%）および Fe_3P（99wt%）を原料に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厚みの異なる薄帯材（t: 21~121 μm）を得た。薄帯材の初期構造について，相の同定は X 線回折法による確認と，示差走査熱量計（DSC）での結晶化時ピーク波形の形状および発熱量からアモルファス単相と決定した。熱処理は真空中，結晶化温度（550°C）近傍を含めた 400~560°C にて 2 時間保持後，炉冷した。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した。なお後述される飽和磁歪は，歪ゲージに対して平行な磁界を印可した場合のデータを示している。

複合素子は，誘電体 PZT（Fuji Ceramics 製，C-3，t: 260 μm）板材の両面に $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ 磁歪薄帯をエポキシ系接着剤で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，オシロスコープおよびソレノイドコイルで構築した自作システムを用い，素子は直流重畳磁界下にて，任意の周波数と強度をもった正弦波交流磁界で励磁した際に得られた出力信号から開放電圧を算出，次いで素子に負荷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。

３．結果と考察

Figure 1 には，種々の厚みの $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ 合金アモルファス薄帯における飽和磁歪（λ_s）の熱処理温度依存性として，典型的な 3 つ（t: 21, 64, 121μm）を示す。急冷直後の飽和磁歪は 26×10^{-6} 程度とすべての試料がほぼ同じ値であるが，結晶化の開始とともに増加，以後結晶化が進行するにつれて低下する傾向がみられる。極大値を示す熱処理温度は 520°C と変化はなく，これらの結果から，試料の厚みが異なっても初期の構造ならびに熱処理による構造の変化（結晶化）に差異はないと考えられる。その一方，飽和磁歪の極大値には明らかな厚み依存性が現れ，厚みが増加するに伴い飽和磁歪量は低下した。

飽和磁歪が極大値を示すことはこれまでの調査[2]から，磁歪薄帯の表面層近傍のみに収縮を伴って析出する結晶相の影響と考えられる。他方，厚みの増加で飽和磁歪量が低下することについては，熱分析の結果や低温側熱処理時の磁歪挙動から考えるに，試料表面層は結晶化するものの内部はアモルファス相が維持され，析出結晶による応力場効果の体積寄与率が低いためと予想される。極大以降の飽和磁歪量の低下には若干の厚み依存性がみられるが，磁歪量の減少そのものは結晶相の体積分率の増加が原因であって，単純な体積分率効果と残存アモルファス相の発現可能な飽和磁歪量の 2 つのバランスによるものと考えられる。

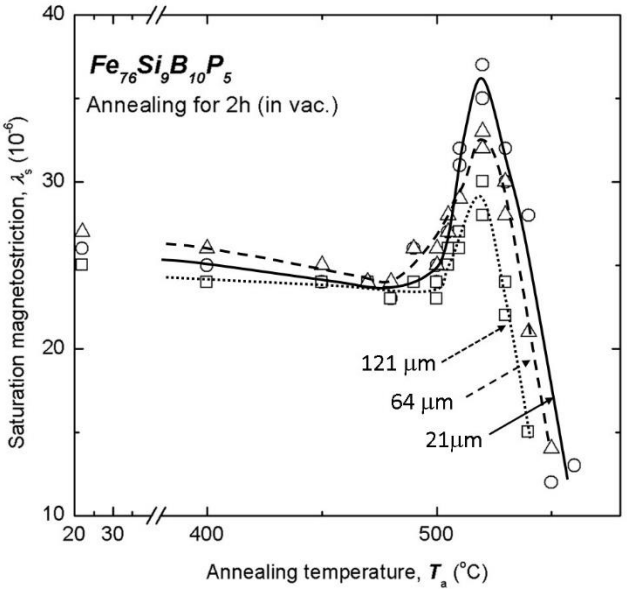


Fig. 1 Change in saturation magnetostriction (λs) as a function of annealing temperature (T_a) for the $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ alloy ribbons with various thickness.

Figure2 は種々の厚みの $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ 合金薄帯を磁歪層とした 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

±0.5Oe（1kHz），磁歪層はいずれも最大飽和磁歪を発現する熱処理を施した薄帯を用いている。図から，まず，磁歪層の厚みによって出力電圧（V_{ME}）が顕著に変化すること，厚みの増加に応じて出力電圧の極大値が直流重畳磁界（H_{bias}）は高く遷移することがわかる。出力電圧は 21μm 厚の磁歪層を用いた素子で 107mV/Oe を示し，肉厚化に伴って増加し，64μm で 190mV/Oe と約 2 倍にまで達した。その後，さらなる肉厚化では出力電圧は次第に減少する傾向を示し，121μm では約 100mV/Oe まで低下した。

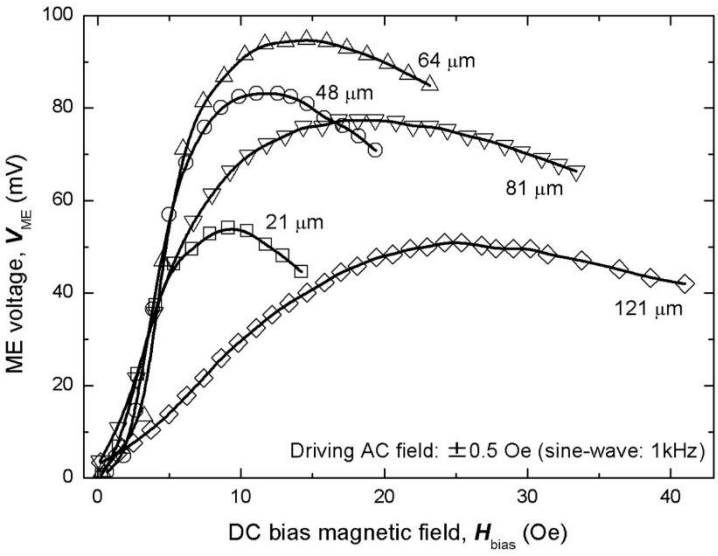


Fig. 2 DC bias magnetic field (H_{bias}) dependency of ME voltage (V_{ME}) at a driving AC field of 0.5Oe (1kHz).

80μm 厚までのアモルファス単相薄帯を磁歪層とした実験[2]では，肉厚化と出力電圧に単調な正相関がみられたのに対し，部分結晶化した磁歪層を用いた今回の実験では，64μm 厚を極大とする傾向がみられており，これらの相違から出力電圧の大小を決定する要素に違いがあると予想される。磁歪層が発現する飽和磁歪（Fig.1）は肉厚化するに伴い減少していることを踏まえて考えれば，磁歪層の部分結晶化による飽和磁歪量の増大効果（伸縮代の増加），ならびに肉厚化効果（変形力の増加）のいずれもが出力電圧の増加に寄与するが，磁歪層に内部構造に依存した最適な厚みが存在するといえ，今回の場合ではそれが 64μm 厚であったといえる。なお，極大値が肉厚化によって高重畳磁界側へ遷移する現象については，磁歪層の反磁界効果と考える。

以上の結果を踏まえ，今回の実験条件の中から最も出力電圧を高くとれる試料として，520°C で結晶化処理した $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ 合金薄帯を磁歪層として用いた複合素子について出力電圧と発生電力を評価した結果が Fig.3 である。なお，素子出力の高利得な共振周波数での測定結果であって、かつ，これまで用いてきた 3 層素子，すなわち，磁歪層（Fe-Si-B-P）/電歪層（PZT）/電歪層（Fe-Si-B-P）に加え，さらに磁歪層を両面に追加した 5 層素子，すなわち，磁歪層（Fe-Si-B-P）x2 枚/電歪層（PZT）/電歪層（Fe-Si-B-P）x2 枚の測定結果も合わせて示してある。また，直流重畳磁界は 1kHz で出力電圧が極大を示した磁界とし，出力電力（P_{ME}）は素子の解放端に負荷抵抗（R）を接続した際に計測される電圧から $P=V^2/R$ の関係式によって求めた。

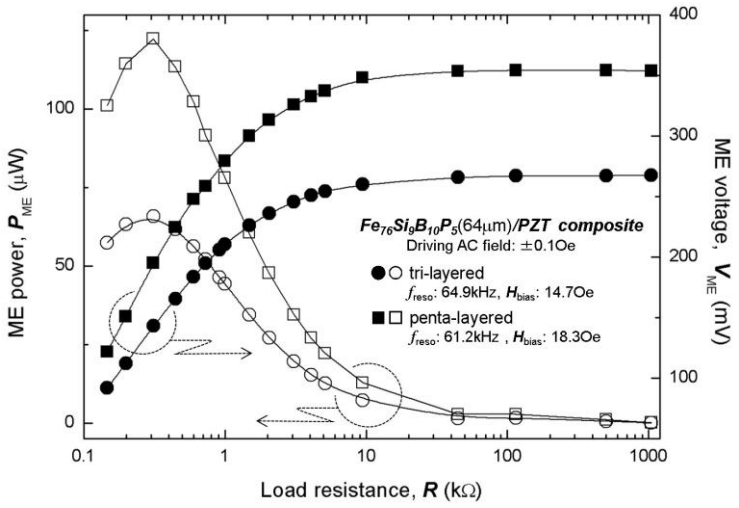


Fig. 3 ME power (P_{ME}) and ME voltage (V_{ME}) as a function of load resistance (R) for tri- and penta-composites with $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ layers (t: 64 μm).

共振周波数における 3 層素子の出力電圧は最大で 2,680mV/Oe であって，1kHz 駆動時の約 14 倍に達し，得られた最大出力電力は 670μW/Oe であった。PZT の両面に貼り付ける磁歪層を片面 1 層から 2 層へと変更した素子（5 層素子）では，3,550mV/Oe（3 層素子比：約 1.3 倍）となり，その出力電力は 1,200μW/Oe（同：約 1.8 倍）を超えるに至った。なお，振幅磁界強度を増加させた場合，

約±4Oe までは比例して単調増加する傾向がみられることまでを確認しており[3]，磁歪感受率の高い作動磁界領域は各試料（素子）でおよそ 10Oe と考えられる。

以上の結果から，磁歪感受率の高い肉厚な磁歪層を素子の構成要素に用いれば，発電素子として高い出力電圧が得られることを確認した。磁歪感受率に変化のほとんど見られない 0.1~1Oe 程度の交流弱磁界で低磁界片面 1 層から片面 2 層へ仕様変更した際，単純に出力電圧がおよそ 2 倍にならないことについては，これまでの知見[4]から接着層の存在による機械的変形力の伝達損失によるものと考えているが，継続して調査中である。合わせて，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に対しての慎重な解釈など，定量的な解析も進めたい。

謝辞

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ならびに和田武准教授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，この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

[1] T. Kubota, K. Mikami, S. Fukuoka, T. Okazaki and Y. Furuya, Proceedings of the 3rd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA3), Article-No. EB-05, 2013.

[2] 久保田 健, 木村 奈津子, 古屋 泰文, 日本 AEM 学会第 24 回 MAGDA コンファレンス論文集, 101-104 頁, 2015.

[3] 久保田 健, “材料開発から環境発電デバイス・システム開発へ〜磁性材料と電磁デバイスの開発〜”, NPO 法人 CAE 懇話会 東北ブロック第 26 回東北 CAE 懇話会（2016 年 10 月 26 日, 弘前）

[4] T. Okazaki, K. Mikami, Y. Furuya, Y. Kishi, Z. Yajima and T. Kubota, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 577S, pp. 300-304, 2013.

原子燃料被覆管 Zr 新合金の開発と強度評価試験

東大：阿部弘亨、村上健太、叶野翔、楊会龍、申晶潔、趙子寿
東北大：佐藤裕樹、松川義孝

Development of new Zr-based nuclear fuel cladding materials and its mechanical properties

The University of Tokyo : Hiroaki Abe, Kenta Murakami, Sho Kano, Huilong Yang, Jingjie Shen, Zishou Zhao
Tohoku University : Yuhki Satho, Yoshitaka Matsukawa

Keywords : Fuel cladding material, Zr based alloy, Hydride-induced embrittlement, Corrosion

Abstract

The mechanical behavior of as-received and hydrogenated Zircaloy-4 fuel cladding material in light water reactor was investigated by the the conventional uniaxial tension (UT) test at room temperature in order to understand the hydride-induced embrittlement. The results showed that the mechanical strength slightly increased with hydrogen content, whereas the maximum strain decreased greatly with hydrogen increasing. The plate or need shape inter- and intra-granular hydrides were observed by the cross-section optical microscopy observation, this volume fraction was increased with increasing hydrogen content. Thus, the combination of precipitation strengthening, strain strengthening, and grain boundary strengthening caused by hydride formation might be accounted for the strength augment in the hydrogenated Zircaloy-4 samples. Besides, the hydrides form net-like configuration, which provide more cracking sites on the hydride–matrix interfaces, promoting cracks propagation and further claddings failure at relative low strains.

1　諸言

原子炉燃料では、燃料ペレットと被覆管の２つの物理障壁による放射性物質閉じ込めがプラント健全性確保の要であり、被覆管については通常運転時及び異常過渡時において放射性物質の閉じ込め機能が維持されることが求められており。さらに、炉内環境において材料の劣化は腐食、水素化、照射損傷、また高速炉では照射損傷と核反応 He の蓄積等の環境劣化事象によって材料劣化が生じ、また、これら事象の進行に対し、FP ガス蓄積による内圧上昇や燃料-被覆管機械的相互作用に伴う機械力や変位が重畳した環境下で使用される。従って、このような劣化と負荷に対応した環境劣化試験、さらに、実機環境下における応力付加条件を模擬した機械試験およびミクロ分析試験から、適切な材料性能評価が達成されなければならない。これらより、本申請では以下に示す、マクロ試験、ミクロ組織観察、材料開発を通し、材料健全性維持に必要な使用限界に関する情報を抽出することを目的とした研究取組である。

2　実験方法

2.1 マクロ試験

環境劣化事象として、無垢材に対し腐食や水素化を付与した試料を作製し、これらの室温や高温下における引張試験やナノ硬度試験により、一般的な材料特性を把握した。さらに、通常運転以上の温度域における高温クリープ試験等を組合わせることで、通常条件における劣化挙動、異常/事故条件における破損挙動を評価した。この時、当該材料では、材料製造条件に影響された集合組織を有しているため、これに由

来した強度応答を示す。さらに、実機環境下では、ここに材料劣化事象が影響するため、この強度異方性と材料劣化事象との相関を考慮に入れて整理から、事故時挙動をより明確にした。

2.2 ミクロ組織観察

環境劣化を付加した材料、および機械試験を施した材料に対し、SEM/EBSD 用いて観察し、腐食被膜、水素化物を起因した割れの起点などについて、被覆管集合組織等との組織学的関係および結晶学的関係を明らかにした。さらに光学顕微鏡、電子顕微鏡観察を通し、腐食被膜や水素化物などを観察し、被覆管集合組織等との組織学的関係および結晶学的関係を明らかにした。

2.3 材料開発

これまでの先行研究結果より、現行材であるジルカロイ合金に比べ、次世代材料の Zr-Nb 系合金が優れた機械特性ならびに腐食特性を有することが明らかになっている。しかし、当該合金の優れた材料特性に付いては、未だ機構論的な理解が得られていないことから、この解明を目的とし、Nb 添加量の異なる種々の Zr-xNb 合金を作製し、この微細組織観察ならびに機械特性評価を実施した。さらに、ここで作製した一部の試料は東京大学において腐食試験を実施し、腐食特性の Nb 添加影響を評価した。

3. 結果および考察

3.1 マクロ試験

単軸引張試験によって評価した無垢材ならびに水素化材の室温下における単軸引張試験結果を図 1 に示す[1]。水素注入に伴い均一伸びならびに破断伸びが減少する傾向にあり、無垢材における破断伸びは 20%程度にあったのに対し、800 appmH 材においては 10%程度まで低下することが分かった。一方で、0.2%耐力や引張強さは水素注入量に顕著な影響は確認されず、本試験条件の範囲内では 50MPa 程度の強度上昇であった。一般に水素化物は母相に比べ脆く、加重付加によって水素化物ならびに水素化物/母相界面においてクラックが生じ、これらが連結することによって材料が破断に至る。また、詳細は後述するが（ミクロ組織観察結果の中で示す)、本研究で実施した H 注入量の範囲では、H 注入量の増加に伴って水素物の体積分率が増加することを確認している。一方で、強度特性については水素化物の形成に大きく依存しないことが分かった。水素化物は母相の結晶構造（hcp）の四面体位置に水素原子が位置した構造を有し、母相に比べ低いの単位方密度を有している [2]。また、水素化物のヤング率やせん断係数は母相よりも高いことから [3]、水素化物は転位運動の障害因子として機能し、この結果、増加量としては僅かではあったが強度増加に起因したと考えられる。なお、H.M. Tung らの結果においても [4]、本研究結果と同様の強度増加の水素影響を報告していた。これらより、当該材料の単軸引張条件下における機械特性は水素化物形成によって程度よく説明できた。

3.2 ミクロ組織観察

当該材料は試料作製時に再結晶化処理焼鈍が施されており、この時、α-Zr (0001)が管の半径方向(*r*-方向)に配向した集合組織を呈している。また、既往研究結果より、α-Zr 中において水素化物は母相の(0001)上に板ないし針状に形成することが分かっており、上述のように、この水素化物近傍を起点とした破壊が生じる。これらより、本研究では水素化物の形成挙動を光学顕微鏡観察によって評価した。その結果を図 2 に示す。この図は管状試料の各面（*r-θ, r-Z, θ-Z* 面）における微細組織の水素注入量の影響を示しており、写真の低いコントラストが水素化物である。これより、水素注入量の増加に伴い、水素化物の析出量が増加しており、その増加挙動はれまでの既往研究結果と概ね同様傾向であった [4]。

3.3 材料開発

貴所兼青木研所有のアーク溶解炉を用い、Nb 添加量の異なる種々の Zr-xNb 合金を作製した。これら試料の化学分析結果を表 1 にまとめて示す。上述のように、当該材料の腐食特性は現行材料に比べて著しく優れていることが確認されているものの、その具体的な機構については未だ不明確である。そこで、本研究グループでは材料中に固溶している Nb 濃度に着目し、腐食特性への Nb 影響について系統的な評価を進めている。なお、Zr-Nb 系状態図より、原子炉運転中の Nb の固溶源は 0.5 wt.%であることから [5]、Nb 濃度が 0 – 0.5 wt.%域の試料を作製し、この腐食試験を進めている。なお、腐食試験は現在実施中にあるため、この成果については追って報告したい。

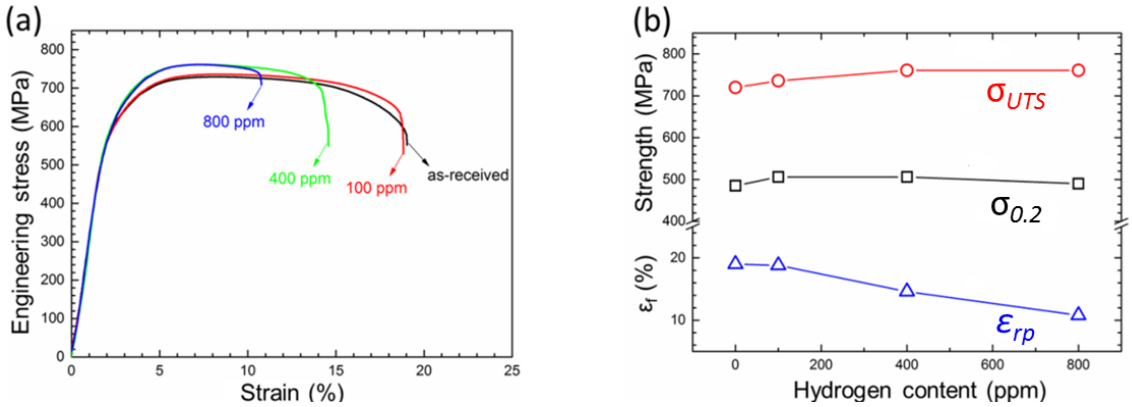


図 1 無垢材ならびに水素化材の単軸引張試験結果.
(a) 応力ひずみ曲線. (b) 0.2%耐力（$\sigma_{0.2}$）、引張強さ（σ_{UTS}）、破断伸び（ε_{rp}）の水素注入量依存性

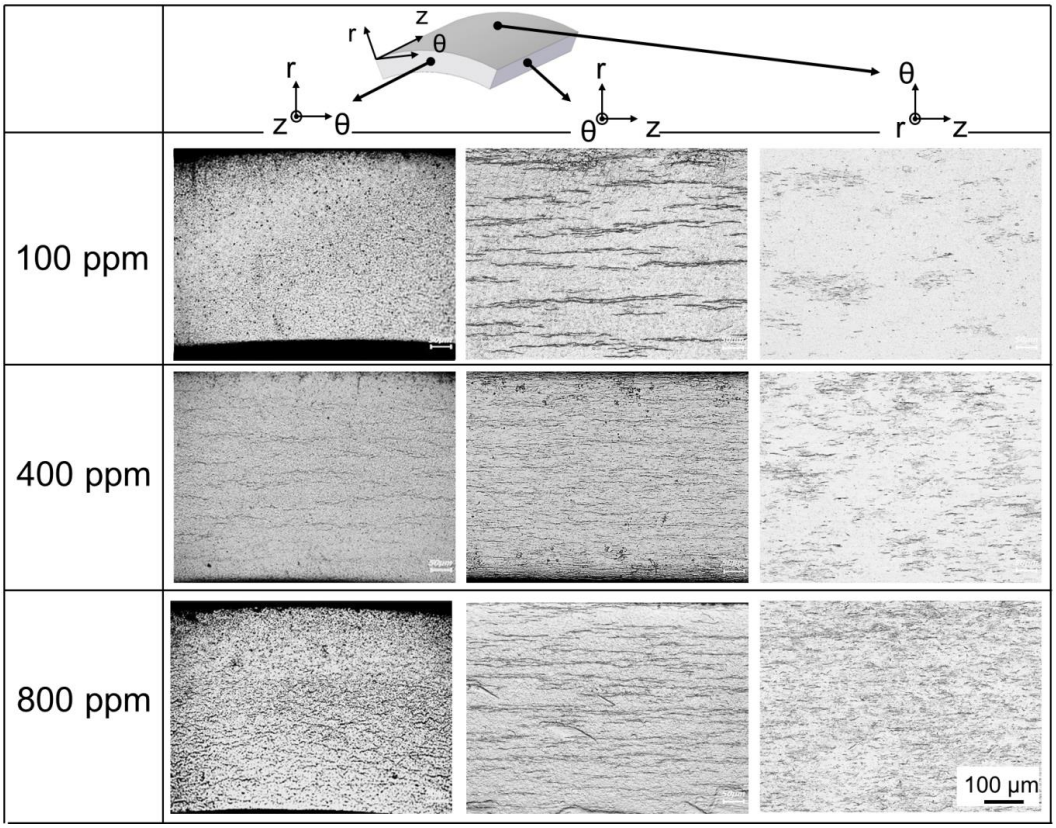


図 2 水素化材における水素化物の分布状況

表 1 Zr-xNb 合金の化学組成 (wt.%)

name	Si	Sn	Ti	O	C	N	H	Al	Cr	Co	Cu	Hf	Fe	Mg	Mn	Ni	Nb
Pure Zr	<0.01	<0.002	<0.001	0.0705	0.0083	0.009	0.003	0.006	0.004	<0.001	0.002	0.006	0.054	<0.001	0.006	0.002	<0.01
	<0.01	<0.002	<0.001	0.0734	0.0081	0.01	0.003	0.006	0.003	<0.001	0.002	0.006	0.046	<0.001	0.005	0.001	<0.01
Zr-0.1Nb	<0.01	<0.002	-	0.112	-	-	0.003	-	0.003	-	-	0.005	0.061	-	-	<0.001	0.06
	<0.01	<0.002	-	0.0908	-	-	0.0035	-	0.003	-	-	0.005	0.058	-	-	<0.001	0.08
Zr-0.2Nb	<0.01	<0.002	-	0.0887	-	-	0.0023	-	0.003	-	-	0.005	0.065	-	-	<0.001	0.2
	<0.01	<0.002	-	0.0959	-	-	0.0024	-	0.003	-	-	0.005	0.059	-	-	<0.001	0.18
Zr-0.4Nb	0.01	<0.002	<0.001	0.0758	0.0134	0.0023	0.003	0.013	0.003	<0.001	0.002	0.004	0.066	<0.001	0.004	<0.001	0.39
	<0.01	<0.002	<0.001	0.0696	0.0148	0.0023	0.0029	0.005	0.003	<0.001	0.002	0.004	0.065	<0.001	0.004	<0.001	0.37
Zr-0.5Nb	<0.01	<0.002	-	0.101	-	-	0.0027	0.005	0.003	-	-	0.005	0.054	-	-	<0.001	0.42
	<0.01	<0.002	-	0.0644	-	-	0.0026	0.005	0.003	-	-	0.005	0.054	-	-	<0.001	0.45
Zr-1.5Nb	<0.01	<0.002	0.002	0.0781	0.0075	0.0047	0.0027	0.012	0.002	<0.001	0.003	0.004	0.031	<0.001	0.004	<0.001	1.41
	<0.01	<0.002	<0.001	0.0864	0.0069	0.0044	0.0027	0.013	0.002	<0.001	0.004	0.004	0.029	<0.001	0.005	<0.001	1.37

4. 結言

これらより、軽水炉燃料被覆管材料の健全性維持に必要な使用限界に関する情報を抽出するため、マクロ試験、ミクロ組織観察、材料開発を実施し、現行材のジルカロイ合金の水素注入影響を明らかにした。また、次世代燃料被覆管材料として検討されている Zr-xNb 合金を作製し、この腐食実験から腐食特性への固溶 Nb 影響を評価した。

引用文献

[1] Z. Zhao, D. Kunii, T. Abe, et.al., A comparative study of hydride-induced embrittlement of Zircaloy-4 fuel cladding tubes in the longitudinal and hoop directions, JNST. 54 (2017) 490-489.

[2] Y. dagawa, M. Yamaguchi, H. Abe, et al. Ab initio study on plane defects in zirconium–hydrogen solid solution and zirconiumhydride, Acta Mater., 58 (2010) 3927–3938.

[3] S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, et al. Thermal and mechanical properties of zirconium hydride. J Alloy Compd, 293-295 (1999) 23–29.

[4] H-M. Tung, T-C. Chen, C-C. Tseng, Effects of hydrogencontents on themechanicalproperties of Zircaloy-4 sheets, Mater Sci Eng A, 659 (2016) 172–178.

[5] K. Yan, D.G. Carr, S. Kabra, et. al., Dippenaar R, Liss K.-D. IN-SITU CHARACTERIZATION OF LATTICE STRUCTURE EVOLUTION DURING PHASE TRANSFORMATION OF ZR-2.5NB. Advanced Engineering Materials, 13 (2011) 882-886.

利用機器名

XRD、SEM/EBSD、TEM、アーク溶解炉、高温真空炉

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 test, α" martensite, stress-induced transformation

Effects of strain rates on the formation of metastable phases like ω and α" martensite and mechanical tensile and compressive behaviors of β-type titanium alloy were investigated using X-ray measurements, SEM, TEM analyses. Cylindrical Ti-19 mol% Nb specimens were compressed at 600 – 800 °C with various strain rates like low-speed (10^{-3} / s), medium-speed (10^{-3} /s) and high-speed (10^{1} /s). At higher strain rate, the maximum compressive stress was increased. Tensile test samples were rolled at 600 °C. 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) and high-speed (10^{3} /s). On the rolled and heat-treated at 600 °C samples, tensile strength at a high-speed strain rate revealed lower than low-speed one, and the formation of α" martensite was remarkable in the high strain rate specimens. On the other hand, a 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 α" martensite was formed during quenching. After the tensile tests, the fractions of α" martensite increased for all of the tensile strain rates. Various behaviors were observed in the relation of α" martensite formation and mechanical properties.

１．緒言（Introduction）

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

２．実験方法（Experimental procedure）

浮揚溶解炉を用いて Ti-19 mol%Nb 合金を作製した。小型高真空炉を用いて 1150 °C で 24 h の均質化処理を行い炉冷した。圧縮試験は以下の手順で行った。均質化処理後、直径 8 mm、高さ 12 mm の円柱形状試験片を放電加工で作製した。熱間加工シミュレータ Thermec Master を用いて、600～1000 °C の所定の温度まで加熱後、10^{-3}～10^{1} /s のひずみ速度で 50 %までの圧縮試験を行った。引張試験は以下の手順で行った。600 °Cで圧下率 85 %の温間圧延後、Ar 雰囲気下 600 °C～800 °C 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^{-3}(低速), 10^{3}(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 °C 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。

３．結果および考察（Results and discussion）

高温圧縮試験では 600 ℃ から 1000 ℃ へ温度が高くなるにつれ塑性変形の変形応力は低下した。またひずみ速度の増加と共に変形応力は増加した。最大応力とひずみ速度の関係を Table 1 に示す。詳細に見るとひずみ速度が遅い 10^{-3} /s ではすべての温度で塑性変形中に応力の値が細かく振動するセレーションが生じた。しかし 10^{-1} /s 以上のひずみ速度では明確なセレーションは観察されなくなった。800、1000 ℃ の条件ではひずみ速度の増加に応じて、最大応力は増加しているが、600 ℃ では高速圧縮試験での最大応力はあまり増加していない。また圧縮応力ひずみ線図では塑性変形時にほぼ定常応力だったが、600 ℃ 高速圧縮試験のみ塑性変形中に加工硬化を示す特異な振る舞いが見られた。これらの振る舞いには相変態や回復・再結晶などの微細組織変化が影響しているので、圧縮試験後の微細組織観察を行っていく予定である。

Table 1 Maximum compressive stresses.

Strain rate (/s)	600 ℃	800 ℃	1000 ℃
10^{-3}	69 MPa	27 MPa	12 MPa
10^{-1}	107 MPa	54 MPa	30 MPa
10^{1}	112 MPa	84 MPa	53 MPa

一方、引張試験用の 600 ℃ 温間圧延材は、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ることが STEM-EDX 分析より確認できた。回折図形よりω相の存在も確認された。その後 600 ℃ - 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 観察では回復が進行した結晶粒も観察された。800 ℃ - 10 min の熱処理後、再結晶し急冷時にマルテンサイトが生じた。これらの試験片に対して低速及び高速の引張試験を行った。600 ℃ 温間圧延材および 600 ℃ - 10 min 熱処理材では、ひずみ速度 10^{-3} /s の場合と比較して、10^{3} /s の高速引張条件で強度が低下した。引張試験片に対してX線回折の 110_{β}付近の回折線強度を比較すると、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 ℃ - 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 ℃ - 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。

４．まとめ（Conclusion）

Ti-19 mol%Nb 合金を作製し、600～1000 ℃ での熱間圧縮試験および、圧延材と 600, 800 ℃ - 10 min 熱処理材に対して引張試験を様々なひずみ速度で実施した。熱間圧縮試験ではひずみ速度の増加に伴い変形強度が増加する通常のひずみ速度依存性が観察された。一方、温間圧延材及び熱処理材の室温引張試験では加工組織が残る 600 ℃ 温間圧延材および 600 ℃ 熱処理材で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高ひずみ速度ではα"マルテンサイトの分率が高まっていた。800 ℃ 熱処理材は急冷でα"マルテンサイトが生成し、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α"マルテンサイト分率は増大していた。

謝辞（Acknowledgement）

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。

量子ビーム技術を利用した鉄水素化物の高水素組成固溶体の構造研究

研究代表者：量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学研究部門 町田晃彦
研究分担者：量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学研究部門 齋藤寛之
東京大学大学院理学系研究科 青木勝敏
東北大学金属材料研究所　佐藤豊人

Structural study of hydrogen-rich solid solutions of iron-hydrogen system by quantum beam techniques

Akihiko Machida[1], Hiroyuki Saitoh[1], Katsutoshi Aoki[2], Toyoto Sato[3]
[1]Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, 1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148
[2]Graduate School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980–8577

Keywords: iron hydride, high temperature and high pressure, neutron diffraction, synchrotron X-ray diffraction

A mixed powder sample of iron and magnesium oxide was pressurized in a hydrogenation cell containing inner hydrogen source of AlH_3 to 5.5 GPa at room temperature and then heated successively to 1050°C in order to synthesize hydride fcc-FeH_x and superabandant vacancy state, SAV, in it. Neutron diffraction measurements, however, revealed that fcc-FeH_x remained unchanged with several hours holding at high temperatures far above an expected SAV formation temperature of 850°C: SAV formation was not observed. Vacancy formation at the interface between iron and magnesium oxide appeared to be inhibited. In the next fiscal year, we will confirm the cause of SAV formation nhibition by synchrotron X-ray diffraction and examine another dispersed material instead of magnesium oxide. We will then try to observe SAV formation process in fcc-FeH_x by neutron diffraction.

1. 緒言（Introduction,）

本研究の目的は、鉄水素化物の高温高圧状態の構造を放射光 X 線回折測定および中性子回折測定を駆使してその場観測することである。高温高圧状態で出現する金属格子内サイト間の水素原子の熱励起による再配置、超多量空孔状態、水素-空孔クラスター形成などの特異な構造を解析する上で水素原子の占有サイトとその占有率の測定が必要不可欠であり、中性子回折測定はその最も有効な実験手法である。申請者等は独自に開発した水素化セルを用いて、1200 K-10 GPa までの高温高圧領域における金属水素化物の放射光 X 線回折測定に長年に渡っては携わってきた。この水素化セルをベースに中性子回折用水素化セルを新たに開発することが以降の鉄水素化物の高水素組成固溶体の構造研究を進める上で鍵となる。放射光 X 線回折で鉄粉末の分散材として使用されている窒化ホウ素（BN）は中性子吸収係数が極めて大きいことから中性子回折実験用のセル材としては使用できず、それに代わる分散材の開発を試みた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

中性子回折用水素化セルの分散材は、高い水素透過率を持つ、金属試料と反応しない、金属水素化物の回折プロファイル測定を阻害しない、などの条件を満たすことが要求される。数種類の金属酸化物の中から酸化マグネシウムを選んで、鉄の重水素化過程の高温高圧中性子回折実験を J-PARC 物質・生命科学実験施設

の BL11 に整備された超高圧中性子回折装置（PLANET）を使用して実施した。セルの構造の詳細に関しては文献[1]を参照されたい。

鉄と酸化マグネシウムの混合粉体試料と水素源 AlH_3 を内蔵するセルを、室温下で 5.5 GPa まで加圧した後、順次 1050°C まで加熱して水素化物 fcc-FeH_x の合成と超多量空孔状態（Superabandant vacancy state, SAV）の形成過程を中性子回折測定で観測した。中性子源の出力は 150 kW であった。

3. 結果および考察（Results and discussion）

SAV 形成は空孔生成に伴う鉄格子収縮によって確認でき、数時間から十数時間の高温高圧保持によって完了すると予測していたが、予想 SAV 形成温度の 850°C をはるかに上回る 1050°C においても格子収縮は観測されなかった。SAV が形成されない原因としては、水素流体が高温高圧下で反応セル内に保持出来ず、リークすることが考えられる。しかしながら 1050°C からの降温過程において水素組成が 0.5 からほぼ 1.0 の倍増を伴う fcc-FeH_x→dhcp-FeH 転移が観測されたことから反応セル内には余剰の水素流体が十分保持されていたことが確認できた。

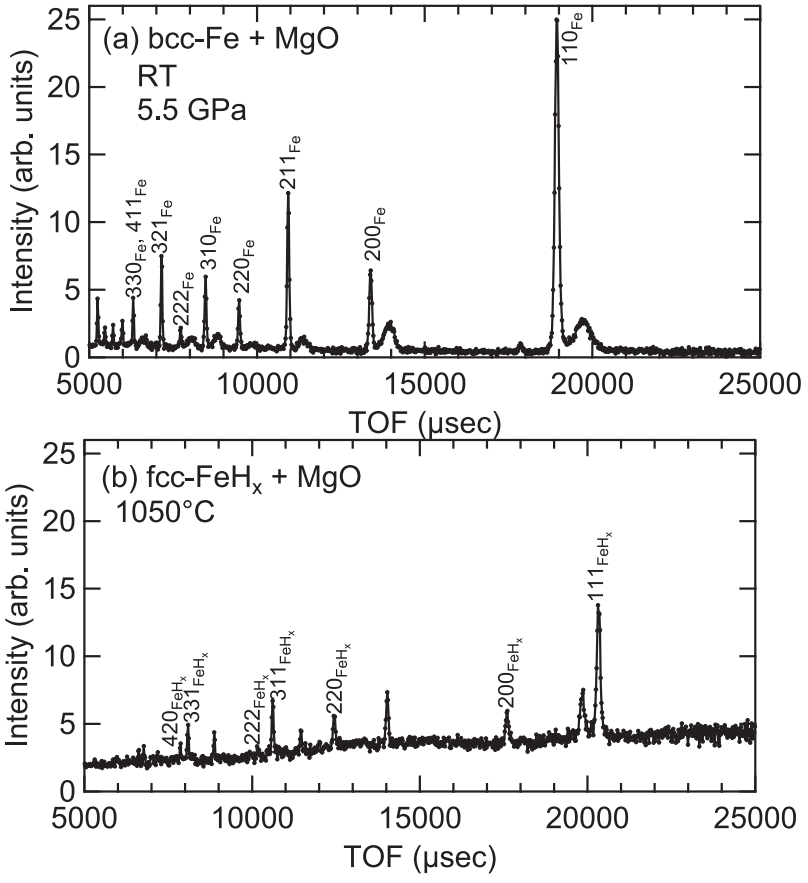


Fig.1　(a) 5.5 GPa、室温下における bcc-Fe＋MgO の中性子回折プロファイルと
(b) 1050°C における fcc-FeH_x＋MgO の中性子回折プロファイル。

分散材 MgO と Fe 粉末の界面状態が空孔形成を阻害している可能性が次に考えられる。空孔は金属格子点からの金属原子の脱去によって形成され、さらに空孔が金属格子内部に拡散することによって SAV 状態が発現すると考えられる。BN を分散材として使用した放射光 X 線回折実験では fcc-FeH_x 中に SAV 状態が形成されることが確認されており、金属粉末と分散材の界面での空孔形成は両者の化学的性質に依存することが今回の MgO 分散材を使用した実験から示唆された。

4. まとめ（Conclusion）

鉄と酸化マグネシウムの混合粉体試料と水素源 AlH_3 を内蔵するセルを使用して、高温高圧下の SAV 形成過程の中性子回折測定を試みたが予想温度をはるかに上回る高温においても SAV 形成は観測されなかった。鉄と酸化マグネシウムの界面での空孔形成が阻害されていると推定される。次年度は、放射光 X 線回折実験により、SAV 形成阻害原因を確認するとともに酸化マグネシウムに替わる分散材の選定を目指す。その上で中性子回折による鉄水素化物中の SAV 形成過程の観測を試みる予定である。

謝辞（Acknowledgement）

中性子回折実験は J-PARC 物質・生命科学実験施設の実施課題（No.2014B0017）として実施された。

引用文献（Reference）

[1] “高温高圧下における鉄の重水素化反応のその場観察”, 齋藤 寛之, 町田 晃彦, 青木 勝敏, 高圧力の科学と技術, 26 巻 (2016)108-118.

新規鉄族合金水素化物の高温高圧合成

研究代表者：量研機構 齋藤寛之
研究分担者：量研機構 森本勝太、谷上真惟

High-pressure and high-temperature syntheses of novel iron group alloy hydrides

Hiroyuki Saitoh, Masahiro Morimoto, Mai Tanikami
National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Sayo 679-5148

Keywords: hydride, iron-based alloy, high pressure and high temperature, synchrotron radiation x-ray diffraction

Co_3Ti alloy with Cu_3Au-type structure was hydrogenated at 9 GPa and 900℃. Structural changes under high pressure were monitored by using in-situ synchrotron radiation x-ray diffraction at BL14B1, SPring-8. The in-situ measurement revealed that novel hydride $Co_3TiH_{\sim4}$ was formed at 9 GPa and 900℃. The formed hydride decomposed to form $Co_3TiH_{\sim1}$ around 1 GPa when the sample was depressurized at room temperature. $Co_3TiH_{\sim1}$ was recovered at ambient conditions, and gradually decomposed into Co_3Ti alloy. Two step dehydrogenation reaction was observed for $Co_3TiH_{\sim1}$ when the sample was heated at ambient pressure. Novel hydride $Co_3TiH_{\sim4}$ was thermodynamically stable only at high pressure above 1 GPa. Titanium, which has a high hydrogen affinity, cannot stabilize Co-rich alloy hydride nor increase hydrogen content.

1. 緒言

高温高圧発生技術と、SPring-8 BL14B1 の高温高圧その場観察装置を利用し、理論計算のサポートのもと新規水素化物の合成研究を進めている [1]。ここで、放射光その場観察技術は合成条件の決定や、探索方針を決定するために効果的に利用されている。従来は合成不可能と考えられていたアルミ合金の侵入型水素化物 [2]や、3d 遷移金属と Li の組み合わせとしては初めてとなる軽量錯体水素化物 Li_4FeH_6 の合成に成功した [3]。高温高圧法は常圧で不安定な物質を安定化させるだけでは無く、反応カイネティクスを改善する効果もあり、放射光と理論計算のサポートの効果と相まって、新規水素化物の効率的な探索が可能となっている 。

高圧下では水素の化学ポテンシャルが急増するため、金属を高圧水素流体中に保持すると、新規水素化物を形成したり、常圧近傍とは異なる水素化反応過程を示したりすることが期待できる。筆者らは CsCl 型構造を有する CoTi 合金を常圧近傍で水素化したときには正方晶の $CoTiH_{1.4}$ を生成するのに対し、5 GPa, 500℃の条件で水素化すると金属格子が不規則化し、bcc 構造の水素化物が生成することを見いだした [4]。さらにこの条件で CoTi 合金水素化物を長時間水素流体中に保持すると、単純立方構造を有する新規相が生成することを見出した。AlNi 合金の高温高圧下水素化反応との類推 [5]から、Cu_3Au 型構造を有する Co_3Ti の水素化物が生成している可能性があると考えた。Co_3Ti 合金では耐水素脆化の観点から水素化研究の結果が報告されており、電気化学的方法で $Co_3TiH_{\sim1}$ の水素化物が生成することが報告されている [6]。本研究では高温高圧下での Co_3Ti 合金水素化を行い、高水素濃度の新規水素化物の生成の有無を調べた。水素親和性が低い Co に水素親和性が高い Ti を加えることで、水素化物安定性や水素吸蔵量の向上を達成することができるかどうかを明らかにすることも本研究の目的の一つである。

2. 実験方法

常圧下で作製した Co_3Ti 合金の小片を出発物質として用いた。高温高圧の発生にはキュービック型マルチアンビルプレスを用いた。試料は 0.2 mm 以下の小片に砕いた後に、内径 0.8 mm、深さ 0.4 mm の窒化ホウ素製容器に詰めて高圧セルにセットした。試料の高温高圧水素化には深井らによって開発された方法を利用した [7]。この方法では試料と共に高温高圧下で水素を放出する内部水素源を高圧セル内にセットする。内部水素源として東北大学で合成された AlH_3 を使用した。試料を室温で 9 GPa まで加圧した後に、900℃まで 100℃/min で加熱し水素流体中に保持した。高温高圧下での試料の水素化反応の様子は SPring-8 BL14B1 において粉末 X 線回折法によりその場観察した。水素化反応後の試料は 9 GPa で室温まで冷却した後、脱圧し、常温常圧下に回収した。

3. 結果と考察

Co_3Ti 合金を 9 GPa まで加圧した後に水素流体中で加熱した際に、その場放射光粉末 X 線回折測定を行った結果を図 1 に示す。試料を 加熱すると 800℃から 900℃の加熱の間に、熱膨張とは明確に異なる不連続な格子膨張が観察された。この不連続な格子膨張は Co_3Ti 合金の水素化により生じたものであった。格子体積の膨張量は金属原子 1 個あたり 2.1 $Å^3$ であった。格子膨張量から水素量をおおまかに見積もると $Co_3TiH_{\sim4}$ と算出された。この不連続な格子膨張は 1 分以下の速度で進行した。

$Co_3TiH_{\sim4}$ の生成が確認された後に試料を室温まで冷却し、その後室温で脱圧した。約 1 GPa までは $Co_3TiH_{\sim4}$ の水素量を保っていたが、1 GPa 以下で水素を放出し、$Co_3TiH_{\sim1}$ となることが観察された。この水素化物は水素量と結

晶構造から、電気化学的手法により報告されている水素化物と同じものであると推察した。常圧下に回収直後の試料は $Co_3TiH_{\sim 1}$ の単相であったが、常温常圧下で水素放出が徐々に進行し、Co_3Ti が生成することを確認した。

常圧化に回収された $Co_3TiH_{\sim 1}$ の水素放出プロファイルを熱天秤一質量分析器で測定した。60℃と 115℃にピークを有する二段階の水素放出が観察された。水素放出後の試料の粉末 X 線回折プロファイルを測定したところ、Cu_3Au 型構造の Co_3Ti に戻っていることが確認された。

Co 単体は水素親和性が低く、水素化には GPa の高圧力が必要であるのに対し、Ti は非常に水素親和性が高い元素である。Co と Ti を合金化することで、水素化物の安定性の向上、または、水素吸蔵量の増加が達成できるのでは無いかと考えたが、実際にはその両方とも実現するには至らなかった。これに対して、$AlNi_3$ 合金では水素親和性の低い Ni に同じく水素親和性の低い Al を加えることで、水素化物の安定化に成功している [5]。3d 遷移金属に添加する元素の水素化物安定性や水素量増加に与える影響は未解明であることが多く、今後、同様の研究を進めることで明らかにしていきたいと考えている。

4. まとめ

9 GPa, 900℃の高温高圧下で Co_3Ti を水素化することで新規水素化物 $Co_3TiH_{\sim 4}$ が生成することを放射光その場観察により明らかにした。得られた水素化物は脱圧過程で水素を放出し、既知の水素化物 $Co_3TiH_{\sim 1}$ となることが分かった。$Co_3TiH_{\sim 1}$ を常圧で加熱すると 60℃と 115℃にピークを有する二段階の水素放出を経て Co_3Ti になった。水素親和性の高い Ti を Co と合金化することで、水素化物の安定化、または、水素吸蔵量の増加を試みたが、この目的は達成することができなかった。

謝辞

高温高圧水素化実験用の AlH_3 内部水素源合成、出発物質の調整、得られた新規水素化物の構造評価にあたり、東北大学金属材料研究所折茂慎一教授、高木成幸准教授、および、佐藤豊人助教の多大なるご協力に厚くお礼申し上げます。

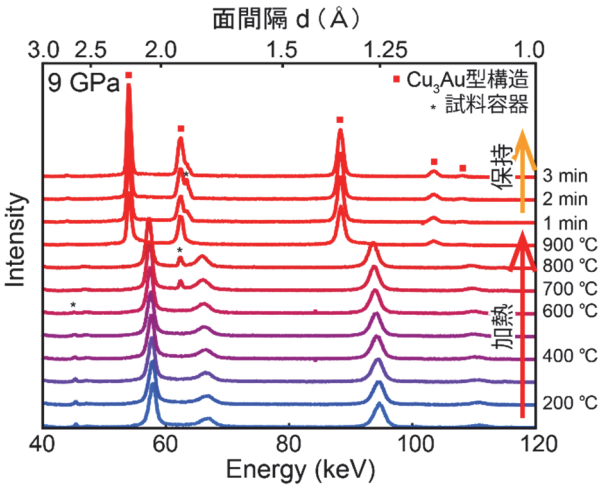


図 1. 9 GPa で $TiCo_3$ 試料を水素流体中で加熱したときの粉末 X 線回折プロファイル。800℃から 900℃の間で水素化による格子膨張が観察された。

引用文献

1) H. Saitoh, A. Machida, and K. Aoki, Chinese Sci. Bull. 59, 5290 (2014).
2) H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo, and Y. Katayama, APL Mater. 1, 32113 (2013).
3) H. Saitoh, S. Takagi, M. Matsuo, Y. Iijima, N. Endo, K. Aoki, and S. Orimo, APL Mater. 2, 76103 (2014).
4) 遠藤 成輝, 石川 和宏, 齋藤 寛之, 町田 晃彦, 片山 芳則, 日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)講演大会.
5) N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, and Y. Katayama, J. Alloys Compd. 645, S61 (2015).
6) H. Saitoh, M. Endoh, T. Aoyama, T. Sugimoto, and T. Misawa, J. Mater. SCI. Lett. 15, 23 (1996).
7) Y. Fukai and N. Okuma, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1256 (1993).

準安定βチタン合金の相安定性と超弾性特性

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

Phase stability and Super-elasticity of meta-stable beta Ti alloys

Yonosuke Murayama[1], Akihiko Chiba[2]
[1]Niigata Institute of Technology, Kashiwazaki 945-1195
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Meta-stable β Ti Alloys, Super-elasticity, Young's modulus, martensitic transformation

Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloys consist only from non-cytotoxic elements and show extremely low Young's modulus in the specific compositions. Therefore, the alloys are expected to use as medical materials. We investigated the compositional and temperature dependency of Young's modulus and super-elasticity of the alloys. The quenched microstructure of these Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloys displayed a transition from martensitic structure to β phase structure depending on the amount of Cr, Sn and Zr. The Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloy with meta-stable β phase structure shows minimum values of both Young's modulus, although the Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloy with martensitic structure and stable β phase structure shows higher Young's modulus and strength. The Ti-Cr-Sn-Zr quaternary alloy with the meta-stable β phase shows a stress induced martensitic transformation. If the stress induced martensitic transformation transforms reversely to β phase, the alloys show the super-elasticity. Though Ti-2Cr-6Sn-45Zr, Ti-5Cr-9Sn-5Zr and Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr alloys show the super-elasticity at room temperature, these three alloys show different temperature dependence.

１．緒言

準安定βチタン合金は、β相の相安定性により、低弾性、超弾性、形状記憶といった様々な機能を発現する。これらの機能は、β相とマルテンサイト相の競合関係に関係しており、β安定化元素などの合金添加元素の添加量に大きな影響を受ける。また、これら合金添加元素とマルテンサイト変態温度は密接に関連していることから、準安定βチタン合金のβ相の相安定性は温度の影響も強く受けることとなる。

低弾性、超弾性あるいは形状記憶特性は、応用される環境において、最も良好に発現することが求められ、これらの温度依存性を評価することは、相安定性との関連だけでなく、実用的にも重要であると考える。

申請者は、Ti-Cr-Sn-Zr 合金の相安定性と機械的性質の関係について調査し、Ti, Cr, Sn, Zr 各構成元素の組成比の異なる、いくつかの準安定βチタン合金で、β相の相不安定に由来する、低ヤング率特性と超弾性特性を示す合金を見いだしてきた。超弾性特性は温度に非常に敏感であることから、本年度は、準安定β Ti-Cr-Sn-Zr 合金の超弾性特性の温度依存性を調査することを目的とする。

２．実験方法

低ヤング率合金である Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金、Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金、Ti-5Cr-9Sn-5Zr 合金を取り上げ、アーク溶解材を 800℃での熱間圧延後、950℃2 時間の溶体化熱処理と氷水中への焼き入れを行った後負荷除荷繰り返し引っ張り試験を-50℃から 100℃の温度範囲で行い、超弾性特性の組成及び温度依存性を評価した。

３．結果および考察

Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金、Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金および Ti-5Cr-9Sn-5Zr 合金はいずれも室温において極めてヤング率の低い合金であり、-50℃から 100℃の温度範囲においても 60GPa 以下の低ヤング率を示す。しかし、超弾性特性は狭い温度範囲で、組成により明瞭な温度依存性を示した。

Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金は、-50℃から 100℃の温度範囲で明瞭な超弾性特性を示した。しかし、図 1 に示したように、Ti-5Cr-9Sn-5Zr 合金は、室温および-50℃では超弾性特性を示すものの回復ひずみは小さかったが、50℃では大きな回復ひずみを示し、明瞭な超弾性特性を示した。さらに、Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金では、-50℃および室温に置いて明瞭な超弾性特性を示すのに対して、50℃では、全く超弾性特性を示すことはなかった。これらの組成と温度依存性は、β安定化元素の添加量とマルテンサイト変態開始温度と密接に関係しており、各合金元素のβ安定化効果の度合いを考慮した Cr 当量で概ねまとめることができる。

４．まとめ

超弾性特性はヤング率に比べ、相安定性に極めて敏感である。Ti-Cr-Sn-Zr 合金の相安定性はβ安定化元素である Cr、Sn および Zr のβ安定化効果の度合いを考慮した Cr 当量で概ねまとめられる。Cr 当量が少ないと高温側で、多いと低温側で超弾性特性が良好となる。

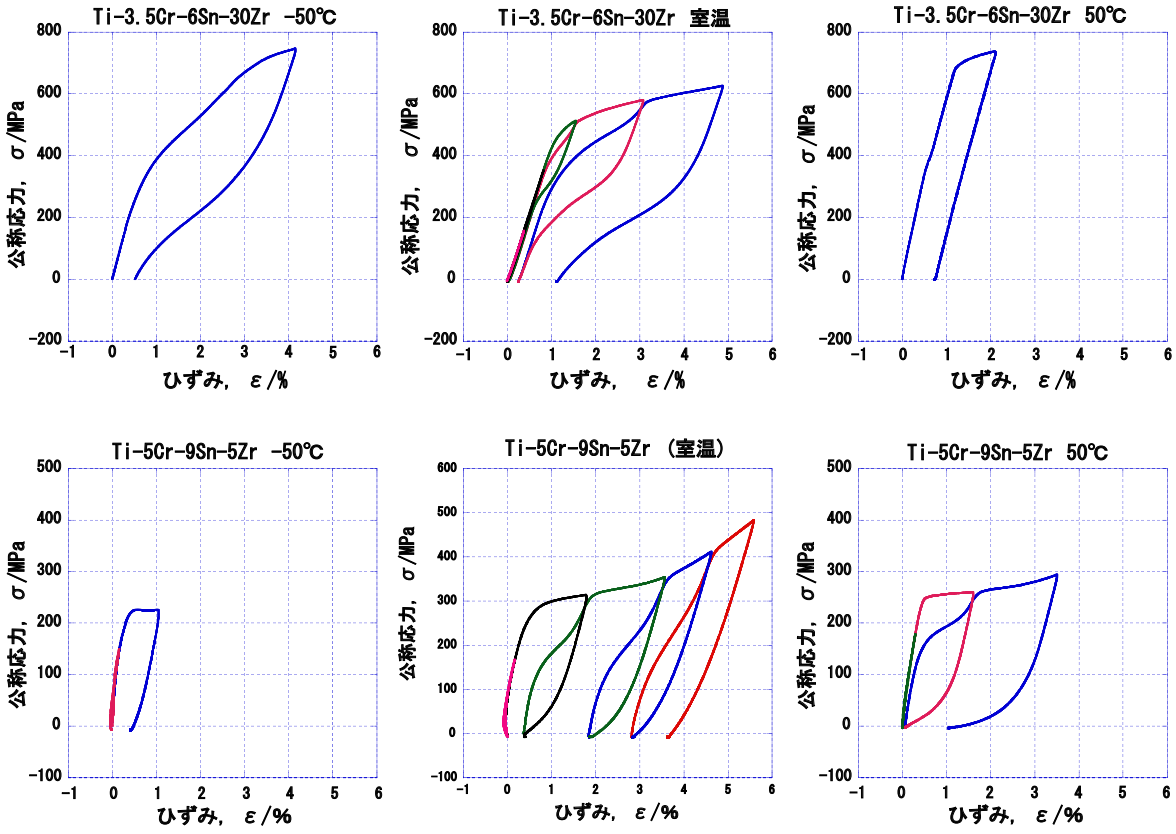


図 1　超弾性特性の異なった温度依存性を示した Ti-5Cr-9Sn-5Zr 合金および Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金の-50℃、室温、50℃における繰り返し負荷除荷試験による応力-ひずみ曲線。

転位網を利用した粒内ベイナイト組織形成と微細組織解析

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，東北大金研　佐藤 裕樹　松川 義孝

Formation of intragranular bainitic microstructure in steels utilizing dislocation network and its microstructural analyses

Tatsuaki Sakamoto[1], Kiyomichi Nakai[1], Hiroaki Abe[2], Yuhki Satoh[3], Yoshitaka Matsukawa[3]
[1]Department of Materials Science and Biotechnology, Ehime University, Matsuyama 790-8577
[2]Department of Nuclear Engineering and Management, The University of Tokyo, Bunkyo-ku 113-8654
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

The process of formation of dimples on a fracture surface has been investigated by evaluating parallelism of slip systems between neighboring intragranular bainite laths using crystallographic data obtained from EBSD. The crystallographic feature of intragranular bainite laths near a fracture surface is different from that being far from the fracture surface due to severe deformation near the fracture surface. The size of aggregate of bainite laths with nearly parallel slip systems between neighboring bainite laths (ALPS) in a region near the fracture surface is smaller than that in a region far from the fracture surface. The longitudinal direction of the lath near the fracture surface becomes perpendicular to fracture surface (parallel to the tensile direction) and coincides with nearly [111] slip direction. The boundary between neighboring dimples almost coincides with the ALPS boundary. It is suggested that the accumulation of dislocations near the ALPS boundary is promoted during deformation because of the poor parallelism of slip systems between neighboring ALPSs. It leads that the fracture finishes most likely at the ALPS boundary through dominant glides of dislocations almost along the ALPS boundary, where deformation strain is scarcely relaxed by neighboring ALPS.

１．緒言

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靭性に優れており、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靭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[1)]。

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[2)]。ALPS のサイズは伸びに及ぼす一つの要因と考えられるが、昨年度の共同利用により ALPS のサイズは引張試験後のディンプルのサイズとよく一致することを示す結果を得ている。しかし、ディンプルの形成過程については不明な点が多い。

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、ディンプル形成過程を考察した。

２．実験方法

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、450℃で 40s 間の等温保持を施し、B-Ⅲタイプの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 $5\times10^{-4}s^{-1}$ で行った。破断した試料の破面近傍の結晶方位を EBSD で解析するために 500℃で 1 時間の焼鈍により転位密度を減少させる回復処理を施した。得られた EBSD の結果を用いて、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$\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$と$\{211\}\langle\bar{1}11\rangle$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。前年度の結果に従い、両方の角度（θ）が同時に 15 度以下（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 とした。

表 1　試料の化学組成(mass%)

化学組成 (mass%)								
C	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 に破面近傍、および破面近傍から 1300 および 2500μm の箇所における EBSD により得られた逆極点図（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微細になっており、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。また、この IPF マップからすべり系の平行性を解析した結果を図 2 に示す。破面から 2500μm 離れた箇所においては、すべり系の平行性が悪いことを示す黒線が少ないが、破面に近づくにつれて多くなることが分かった。これは昨年度行った B-Ⅱタイプのベイナイトにおける結果と同じ傾向である。すなわち、破面近傍においては、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頻繁に発生したためであると考えられる。

破面近傍のベイナイト・ラスの結晶方位変化について調べた結果を図 3 に示す。これは破面近傍の EBSD データから得られた IPF マップとベイナイト・ラスの 111 極点図である。IPF マップからは、ベイナイト・ラ

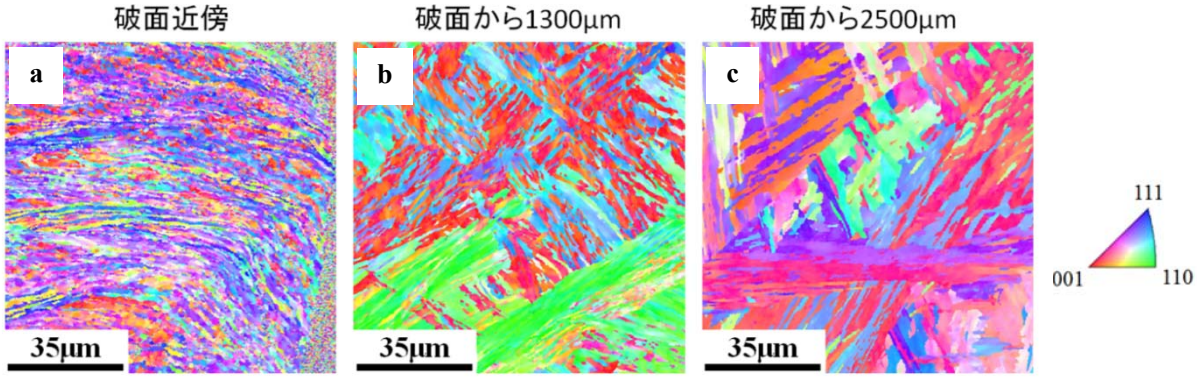


図 1　(a)破面近傍、(b)破面から 1300μm、(c)2500μm の箇所における EBSD 解析.

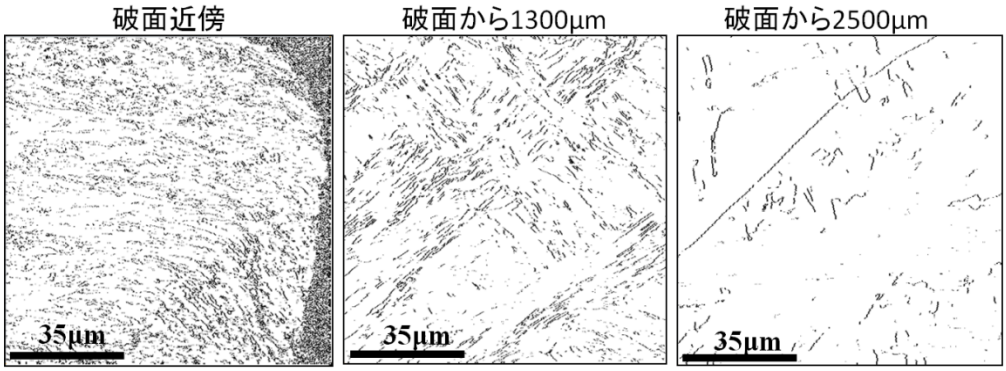


図 2　EBSD のデータから得られたすべり系の平行性の解析結果．黒線はすべり系の平行性の悪い境界を表す.

スが破面に対して垂直方向（すなわち引張方向に平行な方向）に伸長していることが分かる、また、111 極点図からは、ベイナイト・ラスの伸長方向が[111]方向であることが分かる。すなわち、破面近傍ではベイナイトのすべり方向である[111]方向が引張方向に一致するように結晶回転が起きていることが分かる。

図 4 は破面近傍においてディンプルとすべり系の平行性の関係を調べるために得られた IPF マップとそのすべり系の平行性の解析結果である。この IPF マップは CI 値が 0.1 以下の箇所が黒色で表示されており、ディンプルが明瞭に観察できる。この図よりディンプルとディンプルの境界にはディンプル内部と比較して、すべり系の平行性の悪い境界が頻繁に存在していることが分かる。すなわちディンプル境界の位置が ALPS 境界の位置とよく一致していることが分かる。ALPS 境界ではすべり系の平行性が悪いために、変形により転位の蓄積が進み、かつ転位のすべり方向である[111]方向が引張方向に一致するように結晶回転を起こしながら変形が進行する結果、ボイド発生後の変形が ALPS 境界に集中し破断するため、ALPS 境界とディンプル

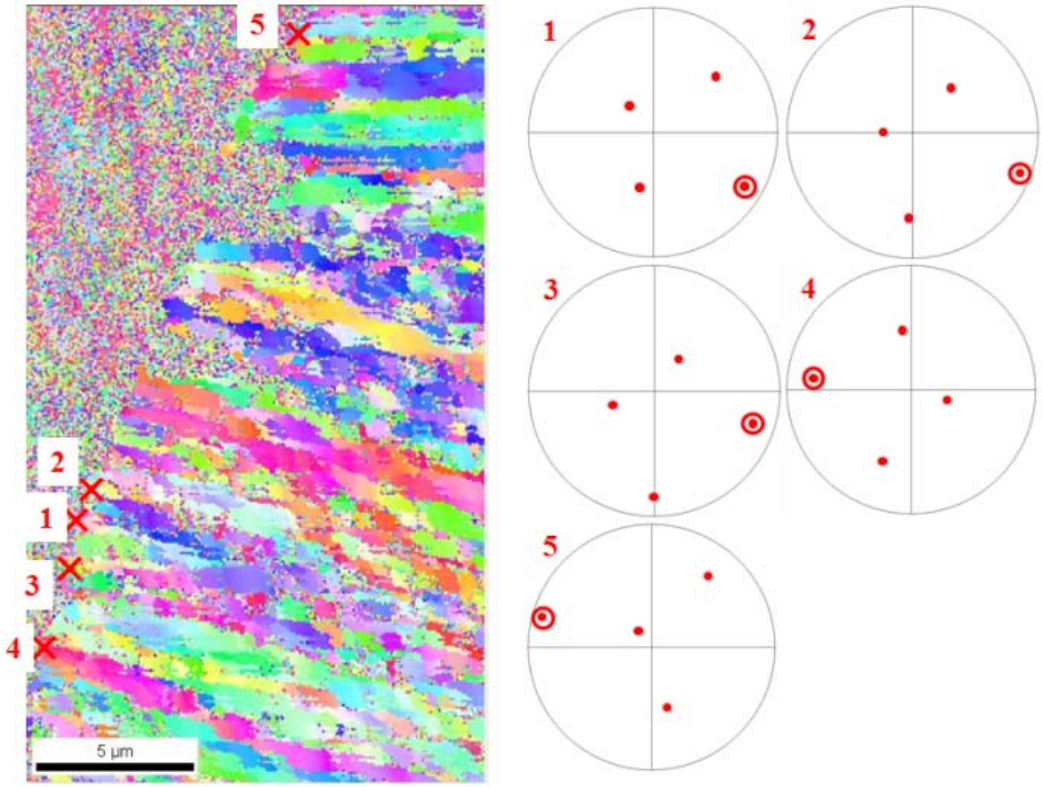


図 3　破面近傍の EBSD のデータから得られた IPF マップと 111 極点図．極点図中の丸印はラスの伸長方位を示す。

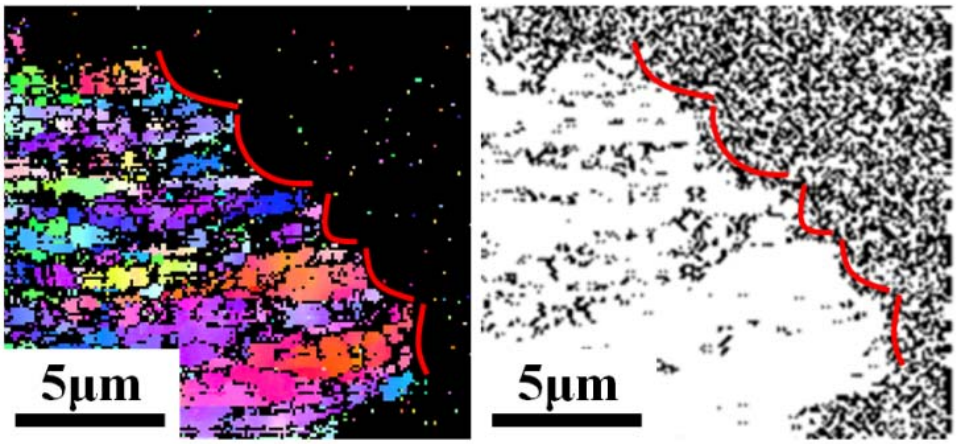


図 4　破面近傍の EBSD のデータから得られた IPF マップとすべり系の平行性の解析結果．赤い補助線はディンプルを示す.

境界が一致すると考えられる。ディンプル内部に存在する黒線は、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ことを示すと考えられる。

4.　結論

B-Ⅲタイプの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、すべり系の平行性からディンプル形成過程の考察を行った。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。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。これは昨年度の B-Ⅱタイプのベイナイトと同じ傾向であった。また、破面近傍のベイナイト・ラスの方位を調べた結果、ベイナイト・ラスは破面に垂直すなわち引張方向に伸長するとともに、すべり方向である[111]方向が引張方向と一致するように結晶回転が生じていることが分かった。破面に生成したディンプルとディンプルとの境界は ALPS 境界と良く一致していた。これは、ALPS 境界がすべり系の平行性の悪い箇所であるため、変形中に転位が蓄積し、ボイド生成後の変形が集中して破断することによると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、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技術職員であられる成田一生 先生にご協力いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

文献

1) 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.
2) 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.

鉄合金のマルテンサイト変態における結晶学的解析

研究代表者：名古屋工大　佐藤　尚
研究分担者：名古屋工大　知場　三周　渡辺　義見

Crystallographic Analysis for Martensitic Transformation in Fe Alloys

Hisashi Sato[1], Tadachika Chiba[1], Yoshimi Watanabe[1]
[1]Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 4666-8555

Keywords: Martensite, Ferrous alloys, Crystallography, Electron back-scattering diffraction (EBSD), In-situ observation

Microstructural evolution of butterfly martensite (α') and ε martensite formed in two kinds of ferrous alloy are investigated basing on crystallography by using EBSD. From variant analysis, it is revealed that butterfly martensite formed in Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C (mass%) alloy consists of two plate-type martensites, and its combination of variants is V1-V16 according to the variant number proposed by Morito *et al.* [1]. This tendency is observed intragranular region of every austenite grain. However, for the martensite which forms around parent austenite grain boundary, V1-V16 combination is not always observed, and martensite which contacts on twin boundary satisfies near Kurdjumov-Sachs orientation relationship with respect to neighbor twin-related austenite grain. On the other hand, from the investigation for microstructural change of ε martensite in Fe-20Mn (mass%) alloy under tensile deformation, deformation twins and shear bands are formed in ε martensite, and the fraction of residual austenite increases and width of ε martensite becomes thinner after heat treatment. Moreover, deformation-induced martensite does not occur during tensile deformation. It is noted that this microstructural changes depend on orientation of austenite grain.

1. 緒言

鉄合金に生成するマルテンサイト相の結晶学的特徴は，組成，結晶構造や形状ひずみの緩和機構などに依存して大きく変化する[2]. このようなマルテンサイト相の結晶学的特徴は, 鉄合金の強度や延性のみならず, 形状記憶性能や制振特性など機能特性にも大きく影響を及ぼす．そのため，鉄合金のマルテンサイト変態における結晶学的解析は，鉄合金の特性を理解するうえで重要な知見である．

これまで，我々は，鉄合金に生成するマルテンサイト相に関する研究として，Fe-Ni 合金に生成するバタフライ状マルテンサイト相の結晶学的解析や Fe-Mn 合金に生成するεマルテンサイト相を利用した制振特性改善に関する研究を行ってきた．その中でも，バタフライ状マルテンサイト相の組織解析に関する研究では，オーステナイト相とマルテンサイト相との界面における結晶学的特徴を電子線後方散乱回折法(EBSD)およびシリアルセクショニングによる 3 次元組織観察法にて調査し，バタフライ状マルテンサイト相の結晶学的特徴がラス状マルテンサイト相とレンズ状マルテンサイト相の中間的な特徴であることを明らかにしている[3]．しかし，バタフライ状マルテンサイト相の生成における優先バリアントが不明であり，バタフライ状マルテンサイト相の生成機構に関する議論には至っていない．一方，Fe-Mn 合金における制振特性改善に関する研究では，熱加工トレーニングを施すことで，振動減衰に優位となるバリアントを持ったεマルテンサイト相を多く生成させ，強度と制振特性の両方を改善することに成功した[4]．しかしながら，加工に伴うεマルテンサイト相生成および成長挙動が不明であり，制振特性向上メカニズムの解明に至っていない.

本研究では, ①Fe-Ni 系合金に生成したバタフライ状マルテンサイト相の優先バリアントおよび②Fe-Mn 合金への加工に伴うεマルテンサイト相の組織変化について調査した.

2. 実験方法

2.1 Fe-Ni 系合金に生成したバタフライ状マルテンサイト相の優先バリアント解析

本研究では，供試材として Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C(mass%)を用いた．このインゴットを 1373 K で 345.6 ks の均質化処理に供した後，炉冷した．その後，均質化したインゴットより，15 mm×4 mm×1 mm の寸法を有する試料を切り出した．さらに，本研究では，バタフライ状マルテンサイト相を得るために，切り出した試料に対してマルテンサイト変態開始温度(*M*s 点)まで徐冷することでサブゼロ処理を行った．なお，電気抵抗より測定した本試料の *M*s 点は 265 K である．

その後，熱処理を施した試料に対し，機械研磨，OP-S による腐食研磨および電解研磨を施すことで組織観察試料を作製した．作製した組織観察試料に対し，EBSD にて結晶方位解析を行った．EBSD による観察条件は，加速電圧 15 kV およびステップサイズ 0.8 μm とした．

2.2 Fe-Mn 合金への加工に伴うεマルテンサイト相の組織変化

本研究では，供試材として Fe-20Mn (mass%)を用いた．このインゴットを 1373K で 172.8 ks の均質化処理に供した後, 炉冷した. その後，均質化したインゴットより Fig. 1 に図示する引張試験用試験片を切り出し，機械研磨，OP-S による腐食研磨および電解研磨を施すことで組織観察試料を作製した．作製した組織観察試料に対し，引張試験その場 EBSD 解析に供した．本試料の降伏応力はおよそ 325 MPa である．従って，本実験で用いた引張試験片では，およそ 400 N において降伏を迎える．EBSD による観察条件は，加速電圧 15 kV およびステップサイズ 0.5 μm であり，解析に用いた荷重は 200 N～500 N である．

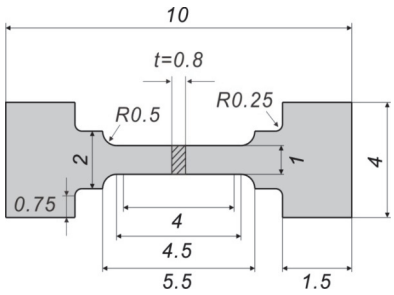


Fig. 1 Size of tensile specimen for *in-situ* EBSD.

3. 結果および考察

3.1 Fe-Ni 系合金に生成したバタフライ状マルテンサイト相の優先バリアント解析

Fig. 2 は，作製した試料の光学顕微鏡写真である．作製した試料中に典型的なバタフライ状マルテンサイト相が粒内において観察された．また，母相粒界と接して生成するマルテンサイト相も観察されるが，これらのマルテンサイト相は一般的なバタフライ状マルテンサイトの形態を有していない．このような組織を持つ試料に対して EBSD にて結晶方位解析を行い，バタフライ状マルテンサイト相が有する 2 つのバリアントの組み合わせについて調査した．なお，バリアント解析には, Morito らによって報告された Kurdjumov-Sachs(K-S)関係に基づいたバリアント番号を用いている[1].

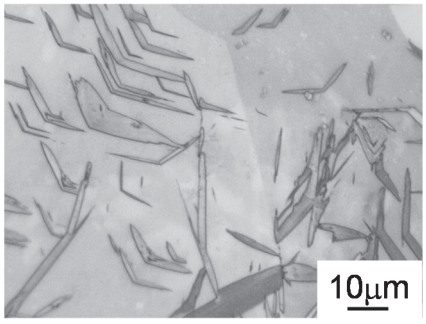


Fig. 2 An optical micrograph showing microstructure of Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C alloy.

Fig. 3 (a)および(b)は，バリアント番号を付記した逆極点図マップ(IPF)である．Fig. 3(a)では，オーステナイト相粒内に存在するバタフライ状マルテンサイト相が観察された．一方，Fig. 3 (b)に示す観察領域では，オーステナイト相粒内の他に，双晶粒界に接触して生成したマルテンサイト相も存在していることがわかる．Fig. 3 (a)から，オーステナイト相粒内に存在するバタフライ状マルテンサイト相のバリアントの組み合わせは V1 と V16 であった．また，Fig. 3 (a)および(b)において，オーステナイト相粒内に V7 と V15 の組み合わ

せおよびV12とV14の組み合わせも観察されたが，これらはV1とV16の組み合わせと結晶学的に等価な組み合わせである．よって，オーステナイト相粒内に生成するバタフライ状マルテンサイト相におけるバリアントの組み合わせはV1とV16の組み合わせが多いことが明らかとなった．

一方，オーステナイト相の双晶粒界に接して生成したマルテンサイト相は，双晶粒界を挟んで同じ方位のマルテンサイト相であることがわかる．このバリアントの組み合わせは，オーステナイト粒内で生成したバタフライ状マルテンサイト相における組み合わせと異なる．そこで，双晶粒界に接して生成したマルテンサイト相と隣接する双晶のオーステナイト相との結晶方位関係を調べた結果，マルテンサイト相は隣接するオーステナイト相に対してもK-S関係を満たすことがわかった．この結果は，双晶粒界上においてマルテンサイト相が核生成することを意味しており，また双晶粒界では強いバリアント選択が働くことを示唆している．

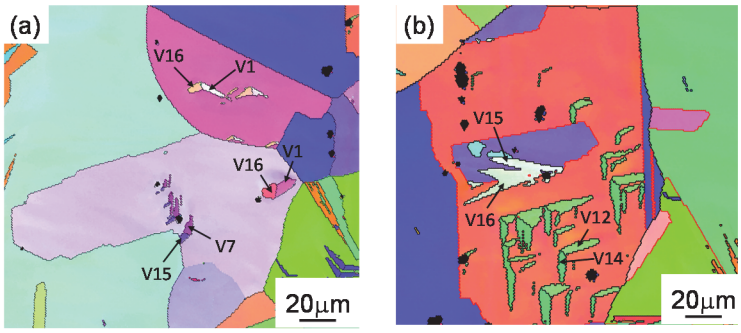


Fig. 3 IPF maps of (a) butterfly martensites in austenite grains and (b) butterfly martensites formed in austenite grains and on twin boundary. Black and red lines indicate high angle boundary and twin boundary, respectively.

3.2 Fe-Mn合金への加工に伴うεマルテンサイト相の組織変化

Fig. 4に引張変形前の初期組織と600 N負荷下の組織のIPF+IQマップを示す．Fig. 4 (a)の初期材では，ε相内においても多数の双晶界面が形成されている．一方，600 Nの引張荷重を付与すると，新たにε-双晶が形成されることを確認した．ε-双晶が観察されたε相は同じ方位のバリアントであるが，2種類の異なるε-双晶が形成されており，引張軸に対して45°程度傾いて伸長している．また，ε相中にはせん断帯によるものとみられる濃淡を確認することができる．一方でγ相からの加工誘起変態は確認することはなかった．

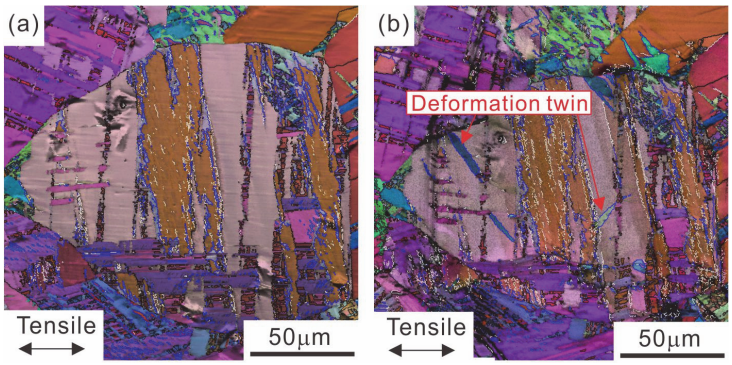


Fig. 4 IPF+IQ maps of (a) the initial microstructure and (b) the microstructure under 600 N tensile stress in Fe-20Mn alloy. Black, white and blue lines correspond to high angle boundary, low angle boundary and twin boundary <-12-10>$_{\varepsilon}$, respectively.

続いて，600 Nの引張荷重を除荷後，逆変態温度より高い973 Kにおいて600 sの逆変態処理を試料に施した．Fig. 5に除荷後の試料および逆変態処理後のIPFマップを示す．逆変態処理後，そのままEBSD解析したところ，試料表面の全域にわたってα'マルテンサイトが生成していた．そこで，ダイヤモンドペーストおよびコロイダルシリカにてバフ研磨および電解研磨を施した試料について再度EBSD解析を行った．Fig. 5 (d~f)は研磨後のIPFマップである．Fig. 5 (a)および(d)を比較すると，ε相の組織が微細化していることが確認また，図中のTwin 2の領域では，引張試験および逆変態処理後も粗大なε相が形成されていることから，引張試験および逆変態処理による組織変化には母相であるγ相の方位が重要であることが明らかとなった．また，残留するγ相は引張試験および逆変態処理により増加している．Fig. 5 (c)および(f)に示す残留γ相の極点図より，引張試験および逆変態処理後も同じγ相の組織が再現されていることから，オーステナイトメモリー効果が発現していることがわかる．

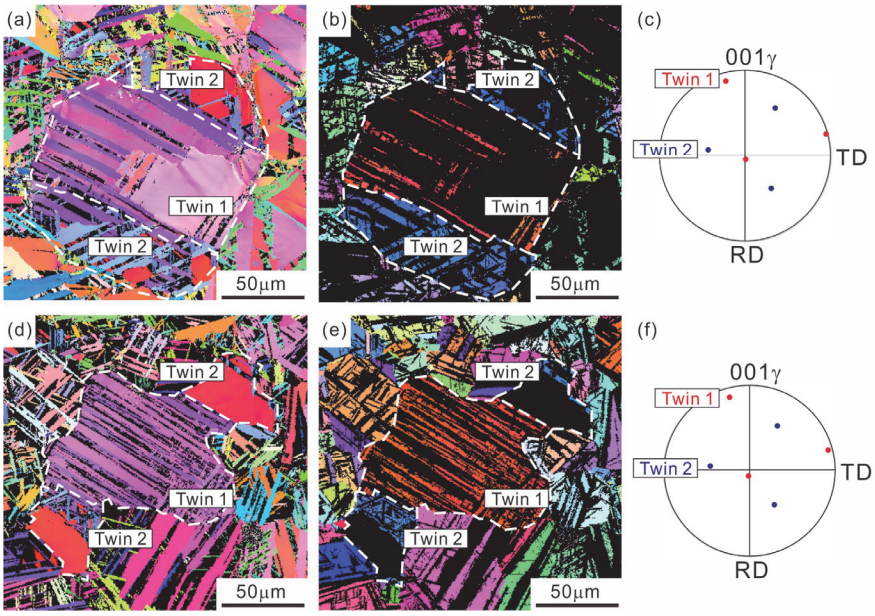


Fig. 5 IPF maps of 600 N tensile deformed Fe-20Mn alloy (a)-(c) before and (d)-(f) after heat treatment at 973 K for 600 s. (a) and (d) ε-IPF maps, (b) and (e) γ-IPF maps, (c) and (f) 001γ pole figures corresponding to (b) and (e), respectively.

4. まとめ

(1) Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C 合金のγ粒内に生成するバタフライ状マルテンサイト相におけるバリアントの組み合わせは，主に V1 と V16 の組み合わせであった．しかし，双晶界面上に生成したバタフライ状マルテンサイト相は，オーステナイト粒内のマルテンサイト相と異なるバリアントの組み合わせを有しており，かつ 2 つのオーステナイト相と K-S 関係を満たすように生成していた．

(2) Fe-20Mn 合金に対して SEM 内にてその場引張試験を行った結果，引張変形によって大きな組織変化は見られず，かつオーステナイト相からの加工誘起変態も生じていなかった．また，引張試験後に逆変態処理を行った結果，残留するオーステナイト相の割合が増加し，ε-マルテンサイトの微細化を確認した．またオーステナイトメモリー効果が発現していることがわかった．これらの結果から，引張試験および逆変態処理による組織変化には母相であるオーステナイト相の方位が重要であることが明らかとなった．

謝辞

本研究は，東北大学金属材料研究所古原忠教授および宮本吾郎准教授のご協力を頂いて遂行したものであることを記し，御礼を申し上げます．

参考文献

[1] S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhara and T. Maki: Acta Mater., **51** (2003), 1789.

[2] T. Maki: Mater. Sci. Forum, **56-58** (1990), 57.

[3] H. Sato and S. Zaefferer: Acta Mater., **57** (2009), 1931.

[4] Y. Watanabe, Y. Suga, H. Sato, H. Tsukamoto and Y. Nishino: Mater. Trans., **54** (2013), 1288.

生体用チタン合金間の接触部に生じる摩耗損傷の抑制

研究代表者：近畿大理工　仲井正昭
研究分担者：東北大金研・大阪大工・名城大理工・名大未来材料システム研　新家光雄
東北大金研　千葉晶彦、小泉雄一郎

Suppression of wear damage at contact part between biomedical titanium alloys

Masaaki Nakai[1], Mitsuo Niinomi[2,3,4,5], Akihiko Chiba[2], Yuichiro Koizumi[2]
[1]Faculty of Science and Engineering, Kindai University, Higashiosaka 577-8502
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 565-0871
[4]Graduate School of Science and Technology, Meijyo University, Nagoya 468-8502
[5]Institue of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya 464-8603

Keywords: titanium alloys, biomaterials, wear

The wear behaviors of combinations comprised of an (α+β)-type titanium alloy, Ti-6Al-4V ELI (Ti64) and a β-type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) in Ringer's solution and air were investigated using a ball-on-disc type configuration for biomedical applications. The volume loss of discs and balls made of TNTZ tends to be larger than that of Ti64, regardless of the mating alloys. Further, the volume loss of TNTZ disc/TNTZ ball combination exhibits the maximum value among all of the combinations both in Ringer's solution and air. In addition, although volume loss of the metallic materials sometimes increases in air compared to Ringer's solution, the volume loss in Ringer's solution increases for TNTZ disc/TNTZ ball combination compared to that in air. According to the observation and analysis of worn surfaces of discs and ball and those of debris generated during the frictional wear tests, delamination wear is predominant in TNTZ disc/TNTZ ball combination. On the other hand, the predominately abrasive wear occurs in Ti64 disc/Ti64 ball combination. It is considered that the different trends of volume losses between these combinations in Ringer's solution and air is related to the difference in wear modes depending on the type of alloys.

1. 緒言

金属製インプラントは、生体内において大荷重のかかる硬組織を代替あるいは再建することを目的に使用されるため、高い力学的信頼性が要求される。力学的信頼性として最も重要な特性の一つに疲労特性が挙げられるが、金属製インプラントの中には金属同士の連結部を含む場合も多く、そのような場合には、フレッティング疲労（接触する二物体間に微小な往復滑りが繰返し作用したときに生じる表面損傷が疲労特性を劣化させる現象）が生じることがある。チタン合金は一般的に耐摩耗性が低いとされていることから、フレッティング疲労が生じる可能性がある用途に適用する場合には、その対策が不可欠であると考えられる。そこで、本研究では、生体用チタン合金として開発され骨類似の低弾性率を有することを特徴とする Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr 合金（TNTZ）と従来から金属製インプラントに使用されている Ti–6Al–4V ELI 合金（Ti64）を用いて、耐摩耗性改善のための指針を得るため、表面損傷の一つである摩耗特性について調査し、両合金における摩耗挙動の違いを把握することを目的とした。

2. 実験方法

摩耗特性はボールオンディスク型摩耗試験により評価した。機械加工により TNTZ 製および Ti64 製のボールおよびディスクを作製し摩耗試験に供した。摩耗試験前後のボールおよびディスクの質量を測定し、質量差に各合金の比重を掛けて求めた体積を摩耗量とした。さらに、摩耗試験後にボールおよびディスクの摩耗痕と摩耗試験中に生成した摩耗粉を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。

3. 結果および考察

図 1 に大気中およびリンゲル液中での摩耗試験による TNTZ ディスク/TNTZ ボール間および Ti64 ディスク/Ti64 ボール間の摩耗量を示す。TNTZ ディスク/TNTZ ボール間の摩耗量は、大気中およびリンゲル液中ともに、Ti64 ディスク/Ti64 ボール間のそれに比べて大きくなった。さらに、Ti64 ディスク/Ti64 ボール間の摩耗量は大気中の方がリンゲル液中に比べて若干大きくなったが、TNTZ ディスク/TNTZ ボール間の摩耗量はリンゲル液中の方が大気中に比べて著しく大きくなった。TNTZ ディスクおよび TNTZ ボールの摩耗痕には、大気中およびリンゲル液中ともに、Ti64 ディスクおよび Ti64 ボールの摩耗痕に比べて、摩耗粉の凝着と考えられる大きな凹凸が多く認められた。図 2 に大気中およびリンゲル液中での摩耗試験により各合金間に形成された摩耗粉の SEM 観察結果を示す。TNTZ ディスク/TNTZ ボール間ではフレーク状の大きな摩耗粉が形成されたのに対し、Ti64 ディスク/Ti64 ボール間ではカッティングチップ状の細長い摩耗粉と細かい酸化物の摩耗粉の形成が特徴的に認められる。ただし、これらの摩耗痕および摩耗粉の特徴は、大気中とリンゲル液中とで大きな違いは認められない。摩耗痕および摩耗粉の観察結果から、各合金間で生じる摩耗モードは、合金種に依存して異なり、大気中およびリンゲル液中ともに、TNTZ ディスク/TNTZ ボール間ではデラミネーション摩耗、Ti64 ディスク/Ti64 ボール間ではアブレシブ摩耗がそれぞれ支配的であったことが示唆される。さらに、各合金間における大気中とリンゲル液中とでの摩耗量の大小関係の違いは、ディスク/ボール間に滞在する摩耗粉の量が大気中とリンゲル液中とで異なることに起因すると考えられる。すなわち、リンゲル液中では摩耗粉がディスク/ボール間から排出され少なくなると考えられることから、デラミネーション摩耗では摩耗粉が少ない方が摩耗量が大きくなり、アブレシブ摩耗では摩耗粉が多い方が摩耗量が小さくなることが示唆される。

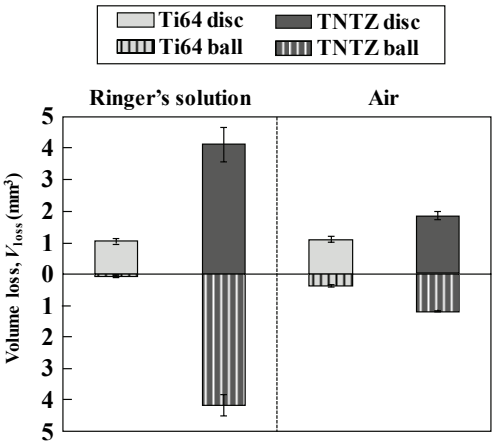


図 1　大気中およびリンゲル液中での摩耗試験による TNTZ ディスク/TNTZ ボールおよび Ti64 ディスク/Ti64 ボールの摩耗量.

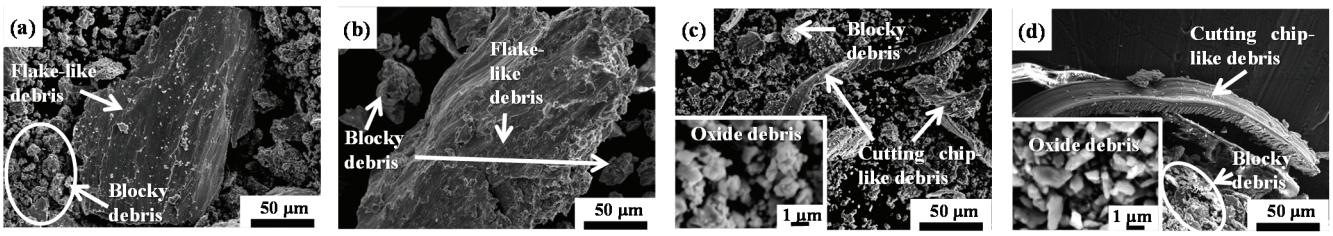


図 2　大気中およびリンゲル液中での摩耗試験により形成した摩耗粉の SEM 観察像; (a) 大気中 TNTZ ディスク/TNTZ ボール, (b) リンゲル液中 TNTZ ディスク/TNTZ ボール, (c) 大気中 Ti64 ディスク/Ti64 ボール, (d) リンゲル液中 Ti64 ディスク/Ti64 ボール.

4. まとめ

生体用チタン合金である Ti–6Al–4V ELI 合金（Ti64）および Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr 合金（TNTZ）の、大気中およびリンゲル液中での摩耗特性を評価した結果、以下のような知見が得られた。

(1)　大気中およびリンゲル液中のいずれにおいても、TNTZ は Ti64 に比べて摩耗量が大きくなる傾向がある。

(2)　大気中とリンゲル液中とでは、チタン合金間の接触部分における摩耗粉の生成量に違いがあり、Ti64 では大気中のほうがリンゲル液中に比べて摩耗量が大きくなるが、TNTZ どうしでは逆にリンゲル液中のほうが大気中に比べて摩耗量が大きくなる。

(3)　Ti64 と TNTZ とでは摩耗モードが異なり、Ti64 ではアブレシブ摩耗が支配的であるのに対し、TNTZ ではデラミネーション摩耗が生じる。

(4)　Ti64 と TNTZ の摩耗量および摩耗雰囲気依存性の違いは、合金の種類に依存した摩耗モードの違いに起因すると考えられる。

ヘテロ pn 接合を有する化合物太陽電池における界面構造制御

研究代表者：京大工　野瀬 嘉太郎
研究分担者：東北大金研　今宿 晋　京大工　中塚 滋　古村 尭大

Interface control in compound solar cells with hetero pn junction

Yoshitaro Nose[1], Susumu Imashuku[2], Shigeru Nakatsuka[1], Takahiro Komura[1]
[1]Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: solar cell, hetero interface, band alignment, phosphide semiconductor

We report on band offsets at heterointerfaces in $ZnSnP_2$ solar cells. Heterojunctions between $ZnSnP_2$ and buffer materials, CdS, ZnS, and In_2S_3 were formed using chemical bath deposition. The band offset was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy based on Kraut method. The conduction band offset, ΔE_C, between $ZnSnP_2$ and CdS was estimated to be -1.2 eV, which significantly limits the open circuit voltage in solar cells. Conversely, ΔE_C at the heterojunction between $ZnSnP_2$ and ZnS was 0.3 eV, which is within the optimal offset range. In the case of In_2S_3, ΔE_C, was a relatively small value, -0.2 eV, and In_2S_3 is potentially useful as a buffer layer in $ZnSnP_2$ solar cells. The band offset between ZrO_2 and $ZnSnP_2$ was also evaluated to be 0.3 eV, which was rather smaller compared to conventional ZnO.

１．緒言 (Introduction)

化合物太陽電池はいくつかの層から構成されているために，その構造の中には様々なヘテロ界面が存在する。高効率太陽電池の実現には界面のバンドアライメント，およびスムーズなキャリア輸送が実現できる界面微細構造の制御が重要な要素である。我々のグループでは，カルコパイライト型構造を有する $ZnSnP_2$ を新規太陽電池材料として提案している。$ZnSnP_2$ は安全･安価で地球に豊富に存在する元素から構成されており，また，報告されている物性値から太陽電池の光吸収層材料として期待される。しかし，現状，実用材料に匹敵するような変換効率は得られていない。通常，$ZnSnP_2$ は内因性欠陥により p 型半導体となるため，光電変換のためには n 型半導体とのヘテロ接合を形成する必要がある。太陽電池の高効率化にはこのヘテロ接合界面でのバンド接続を適切に制御することが必要となる [1)]。加えて，近年のデバイスシミュレーションにより，pn 接合界面のバンドアライメントだけではなく，透明電極と光吸収層とのバンドアライメントも重要であることが示唆されている [2)]。そこで本研究では，種々の n 型半導体および透明電極と $ZnSnP_2$ との伝導帯オフセットを調査し，各種材料の比較検討を行い，界面構造の設計指針を得ることを目的とする。本年度は，種々の硫化物および透明電極として ZrO_2 に着目し，バンドオフセットを調査した。

２．実験方法 (Experimental procedure)

実験には，$ZnSnP_2$ バルク結晶を用いた。バルク結晶は，Sn を溶媒とするフラックス法により作製した [3)]。板状に加工したバルク結晶の表面を鏡面研磨したのち，臭素水でエッチングを行った。その後，化学溶液堆積法(CBD)により CdS, ZnS, In_2S_3 を $ZnSnP_2$ 上に成膜した [4)]。また，$ZnSnP_2$ バルク結晶およびガラス基板上に RF スパッタにより ZrO_2 を成膜した。ZrO_2 のターゲットは中和共沈法を利用することで得た微細な ZrO_2 粉末を加圧成形し熱処理することにより作製した。伝導帯オフセットの評価には，Kraut らが提唱した X 線光電

子分光 (XPS) を利用した評価手法[5]を採用した。XPS スペクトル解析における内殻準位には S 2p, O 1s および P 2p3/2 を用いた。

3．実験結果 (Experimental procedure)

図 1 に $ZnSnP_2$ と硫化物とのバンドダイアグラムを示す。通常，CIGS 太陽電池に用いられている CdS と $ZnSnP_2$ とでは，1 eV 以上の大きな伝導帯オフセットが存在することがわかった。一方，ZnS, In_2S_3 を用いた場合はオフセットが小さくなることがわかる。これは，$ZnSnP_2$ の伝導帯下端の準位が真空準位基準で浅い（電子親和力が小さい）ことを示唆している。これらの硫化物を用いた場合の電流電圧特性も，伝導帯オフセットを反映した結果が得られている[4]。

次に，スパッタリングにより得られた ZrO_2 薄膜は，斜入射 XRD 測定の結果，正方晶 $ZrO_{1.95}$ と同定された。この薄膜のフェルミ近傍の XPS 測定結果からフェルミ準位と価電子帯上端との間は 3.8 eV であり，フェルミ準位はバンドギャップの中心よりも伝導帯寄りであることがわかった。単斜晶 ZrO_2 試薬に対して同測定を行った場合は 2.7 eV であったことから，この差異は結晶構造または酸素欠損の影響と考えられる。XPS 測定の結果をもとに作成したバンドダイアグラムを図 2 に示す。先行研究から得た ZnO と $ZnSnP_2$ の伝導帯オフセットは 1.5 eV である一方，ZrO_2 と $ZnSnP_2$ の伝導帯オフセットは 0.1 eV と見積もられ，$ZnSnP_2$ との伝導帯オフセットが大幅に小さいことが示唆された。また，先行研究ではフラットバンドポテンシャルの評価をもとに ZrO_2 の伝導帯準位が ZnO に比べて 1 eV 程度浅いと報告している[6]。本研究の結果においても同様の傾向が得られており，高変換効率を実現できる太陽電池構造に対して有用な知見が得られた。

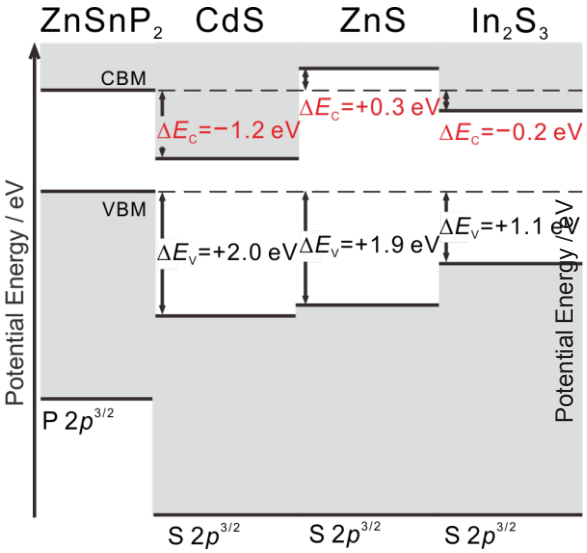


図 1．$ZnSnP_2$ と硫化物とのバンドアライメント．

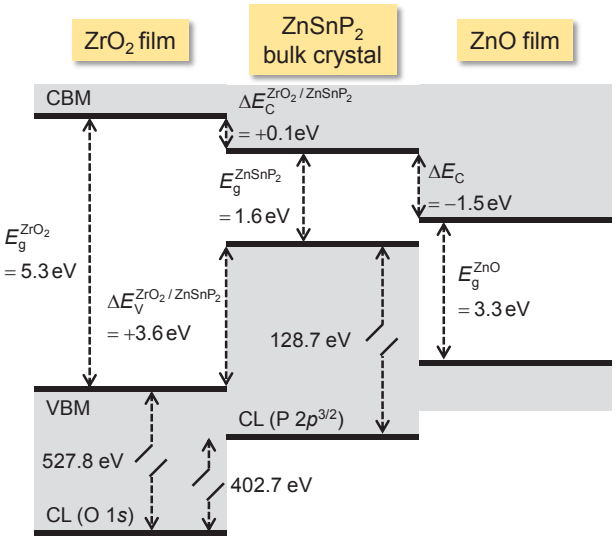


図 2．$ZnSnP_2$ と ZrO_2, ZnO とのバンドアライメント．

4．まとめ (Conclusion)

本研究では，$ZnSnP_2$ と種々の材料との伝導帯オフセットを調査した。その結果，従来バッファ層として用いられてきた CdS はバンドアライメントの観点からは不適切であり，より電子親和力の小さい ZnS, In_2S_3 が適していることがわかった。また，透明電極としては従来の ZnO ではなく，ZrO_2 の方が $ZnSnP_2$ とのバンドオフセットが小さいことが明らかとなった。

謝辞 (Conclusion)

硫化物の成膜は，立命館大学峯元高志教授，甲南大学池田茂教授にご協力いただいた。また，本研究の一部は科学研究費補助金 (26289279) の支援を受けた。

参考文献 (References)

1) T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* **89**, 8327 (2001).
2) M. Murata, J. Chantana, N. Ashida, D. Hironiwa, T. Minemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 32301 (2015).
3) S. Nakatsuka, N. Yuzawa, J. Chantana, T. Minemoto, Y. Nose, *Phys. Status Solidi (a)* **214(2)**, 1600650 (2017).
4) S. Nakatsuka, Y. Nose, Y. Shirai, *J. Appl. Phys.* **119**, 193107 (2016).
5) E.A. Kraut, R.W. Grant, J.R. Waldrop, and S.P. Kowalczyk, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1620 (1980).
6) P. Clechet, J.-R. Martin, R. Olier, and C. Vallouy, *CR. Acad. Sci. C* **282**, 887 (1976).

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　太田 実雄　藤岡 洋

研究分担者：工学院大 尾沼 猛儀　山口 智広　星川 侑也　上原 和樹　小林 拓也　中島 裕亮

Growth and characterization of group-III nitride semiconductors on metal substrates

Tohru Honda[1,2], Atsushi Kobayashi[3], Jitsuo Ohta[3], Hiroshi Fujioka[3], Takeyoshi Onuma[1,2], Tomohiro Yamaguchi[1,2], Yuya Hoshikawa[2], Kazuki Uehara[2], Takuya Uehara[2], Yusuke Nakajima[4]

[1] Department of Applied Physics, Kogakuin University, Hochioji, Tokyo 192-0015

[2] School of Advanced Engineering, Graduate School of Engineering, Kogakuin University, Hochioji, Tokyo 192-0015

[3] Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo 153-8505

[4] 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 Al layer with a very flat surface was obtained when it was grown at room temperature. The surface flatness and crystallinity of GaN were also improved when it was grown on the pseudo Al substrate grown at room temperature.

1. 緒言（Introduction）

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 成長を行ってきた。疑似金属基板上 GaN 成長の問題点として、GaN の平坦性と結晶性および GaN 成長中の疑似金属基板の窒化現象が挙げられる。成長した GaN のモフォロジーは疑似金属基板の表面モフォロジーを引き継いでいることを確認しており、今回は疑似金属基板の平坦性の改善を試みた。また、その平坦性の改善が、GaN の平坦性の改善だけでなく、結晶性の改善、さらに疑似金属基板の窒化抑制につながることを期待した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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室温もしくは 250°C 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°C にて 30 秒間で行った。最後に、GaN 薄膜を 600°C で 1 時間成長した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に 250°C および室温で成長した疑似 Al 基板の SEM により得られた表面モフォロジー、および、同基板上に成長した GaN の表面モフォロジーを示す。また、各 SEM 像の下には AFM により得られた表面粗さ（Ra）を記載している。Al 層を室温にて成長することにより Al の平坦性が劇的に向上した。また、同基板上に成長した GaN についても大幅な表面平坦性の向上が確認された。加えて、250°C に比べ室温成長した疑似 Al

基板上 GaN の (0002)ロッキングカーブの半値幅は半減しており、結晶品質の向上も確認された。

図２に室温成長した疑似 Al 基板および同基板上に GaN 成長したサンプルの XRD 2θ-θ測定結果を示す。GaN の表面平坦化に伴い、GaN 成長中の Al の窒化が抑制されることが期待されたが、GaN 成長を行ったサンプルからは Al のピークは確認されず AlN のピークが確認された。GaN 成長中の Al の窒化過程については更なる調査が必要である。

4. まとめ（Conclusion）

Al 層の成長温度を室温まで下げることにより平坦性の高い疑似 Al 基板の製作に成功した。また、同基板上 GaN を成長することにより平坦性および結晶性の高い GaN を得ることに成功した。

謝辞（Acknowledgement）

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（16K0043）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、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。

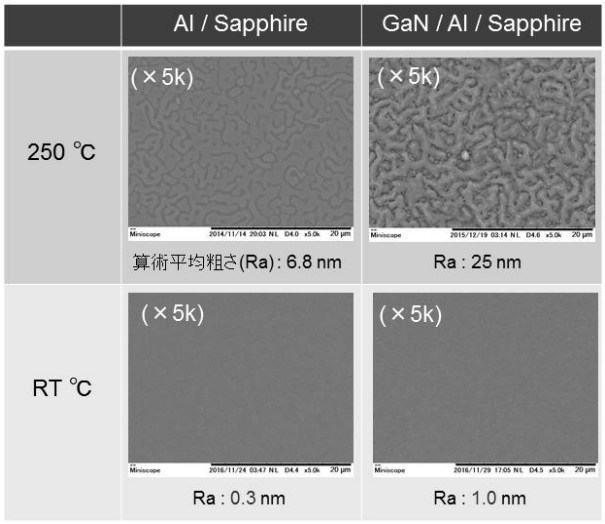


図１ 250℃および室温で成長した疑似 Al 基板と各基板上に成長した GaN の表面 SEM 像
および各サンプルの AFM 測定で得られた表面粗さ(Ra)

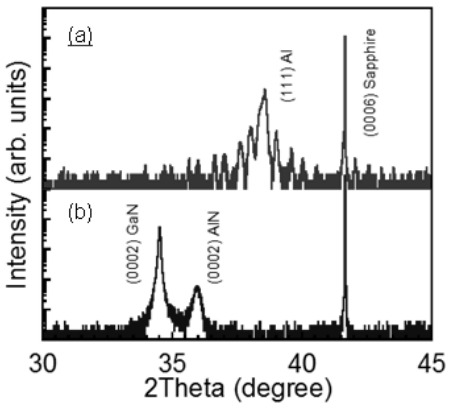


図２ (a)疑似 Al 基板および(b)疑似 Al 基板上 GaN の XRD 2θ-θ測定結果

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 寒川義裕
研究分担者：東京農工大学 熊谷義直、富樫理恵、東京工芸大学 曽根順治
東北大学 松岡隆志、谷川智之

Growth mechanisms of InN by pressurized–reactor MOVPE

Y. Kangawa[1], Y. Kumagai[2], R. Togashi[2], J. Sone[3], T. Matsuoka[4], T. Tanikawa[4]
[1] RIAM, Kyushu University, Fukuoka 816-8580
[2] Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo 184-8588
[3] Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University, Kanagawa 243-0297
[4] IMR, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: III-Nitride semiconductor, ab initio calculation, surface phase diagram

It is known that the growth process of semiconductors depends on the growth conditions such as temperature, partial pressures of gaseous sources, and growth orientation. For example, the growth orientation influences on the indium incorporation efficiency in InGaN. The maximum growth temperature also varies with the growth orientation. Change in the growth temperature and the partial pressures causes a specific facet formation, which is often seen in selective area growth and epitaxial lateral overgrowth processes. In this research, we propose a newly improved thermodynamic analysis that incorporates surface energies obtained by ab initio calculations. The theoretical approach was applied to study the growth processes of InN(0001), and (000-1) by MOVPE.

１．緒言

InN と GaN の混晶である $In_xGa_{1-x}N$ は、その混晶組成 x を制御することにより、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、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。この課題を克服するために、In 取込み効率の高い面方位基板への薄膜成長が検討されている。本研究では、結晶の面方位および表面再構成を考慮した熱力学解析手法を提案し、InN MOVPE における成長の駆動力と温度の相関を解析した。

２．解析方法

従来の熱力学解析 [1, 2)]では気相とバルク結晶間の自由エネルギー差を用いて気相－固相関係を解析していた。しかし、実際の薄膜成長では気相原料が表面状態を経由して結晶に取り込まれるため、気相と表面の間の自由エネルギー差が重要となる。本研究では、第一原理計算によりバルク結晶と結晶表面の間のエネルギー差すなわち表面エネルギーを導出し、その値を熱力学解析に用いることで面方位・表面再構成が成長プロセスに与える影響を議論できるようにした [3)]。ここでは新たな理論解析手法を InN(0001)および(000-1)の MOVPE 成長に適用し、成長の駆動力と温度の相関を解析した。

３．結果および考察

図１に In 分圧と温度の相関を示す。図中の点線（p_{In}^0）は供給ガス分圧を示している。黒の実線は従来のバルク結晶を想定した場合の In 平衡分圧（p_{In}）である。青線と赤線は今回の表面再構成を考慮した場合の p_{In} 曲

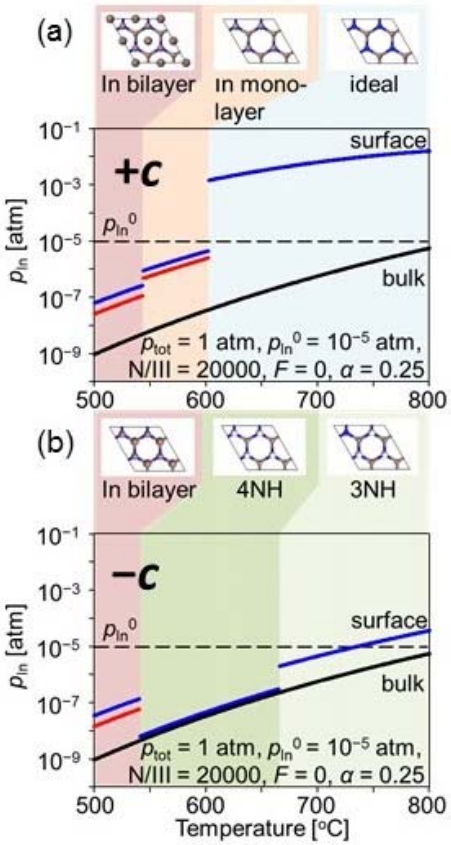


図１　InN MOVPE における In 平衡分圧の成長温度依存性。(a)、(b)はそれぞれ InN(0001)および(000-1)に対する結果。

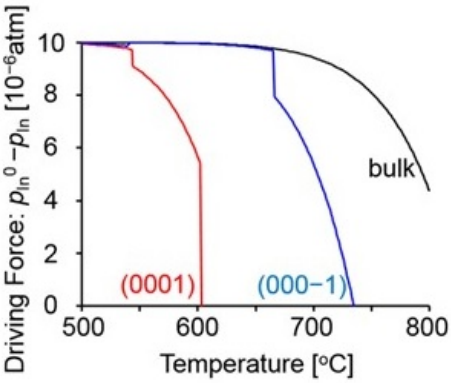


図２　InN MOVPE における成長の駆動力の温度依存性。

線（それぞれ最大値と最小値）である。図から、表面再構成を考慮した場合、バルク結晶の場合と比較して p_{In} が高くなっていることがわかる。これは表面エネルギーがバルク結晶の生成エネルギーよりも不安定であることに起因する。また、表面再構成の遷移温度において p_{In} の不連続な変化が見られる。これは表面相転移に伴う表面エネルギーの変化に起因している。図２に InN MOVPE における成長の駆動力（P_{In}^0–P_{In}）と温度の関係を示す。図から、InN(000-1)の方が(0001)よりも成長温度を高く設定することができると考えられる。この傾向は実験結果と定性的に一致している。すなわち(000-1)基板を用いることで高 In 組成 InGaN の高温成長が可能となることが示唆された。

４．結言

面方位および表面再構成の寄与を考慮した熱力学解析を提案し、InN MOVPE における気相－固相関係の面方位依存性を解析した。得られた知見は実験結果を良く再現しており新たな理論解析手法の妥当性が検証された。本手法を応用することで In(Ga)N 材料開発の加速が期待できる。

参考文献

1) A. Koukitu, N. Takahashi, and H. Seki: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L1136.
2) A. Koukitu, and H. Seki: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L750.
3) A. Kusaba, Y. Kangawa, P. Kempisty, K. Shiraishi, K. Kakimoto, A. Koukitu: Appl. Phys. Express **9** (2016) 125601.

高InNモル分率InGaN薄膜のMOVPE成長における均質性向上に関する研究

研究代表者：山口大院創生科学 岡田 成仁
研究分担者：名大・未来材料・システム研究所 本田 善央、田中 敦之
名大院工 久志本 真希、宇佐美 茂佳
山口大院創生科学：杉本 浩平、松原 徹

Improvement of homogeneity in the MOVPE growth of InGaN with high InN molar fraction

Narihito Okada[1], Yoshio Honda[2], Atsushi Tanaka[2], Maki Kushimoto[3], Shigeyoshi Usami[3],
, Kouhei Sugimoto[1], and Tohru Matsubara[1]
1 Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,
Yamaguchi 755-8611
2 Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University,
Nagoya 464-8603
3 Graduate School of Engineering, Nagoya University,
Nagoya 464-8603

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, we aimed to obtain high-quality GaN substrate and to reveal a mechanism of emission of an InGaN active. As for the GaN substrate, high-quality GaN was fabricated and we investigated the dislocation reduction mechanism and surface construction mechanism by two photon excited photoluminescence. To grow high InN molar fraction and high-quality InGaN, we fabricated high-quality GaN substrate and evaluated the mechanism of surface construction of the GaN substrate. We also investigated the emission mechanism of InGaN active layer on nitrogen-polar GaN layer by X-ray diffraction and cathodolulminescence.

１．緒言

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。平成28年度の研究課題では、高品質InGaNを作成するためのGaN基板の作製とそのGaNの成長メカニズムの解明、およびInGaN発光層の光学特性の解明に関する研究を行った。

２．実験方法

ハイドライド気相成長法を用いてGaN基板の作製、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。山口大学：HVEP法で高品質GaN基板を作製し、高品質化のメカニズムを2光子PLを用いて解明した。名古屋大学：GaN基板の表面構成に起因する因

子の特定を2光子PLにより解明した。東北大学 : 窒素極性面GaN上にInGaN/GaN多重量子井戸構造を成長し、X線回折、カソードルミネッセンスを用いて評価した。

３．結果および考察

山口大学 : InGaN/GaN多重量子井戸の均一性向上のためには下層に用いるGaNの結晶品質化が重要である。そのため、GaNをハイドライド気相成長(HVPE)装置によりファセット・埋め込み制御技術を適用し、高品質GaN結晶を作製した。このGaNの転位挙動を二光子PL装置により観察を行った。その結果、転位低減機構に及ぼすファセット・埋め込み成長の影響が明確になり、ファセット部における転位低減が重要であることが可視的に明らかとなり、更なる高品質化の指針を得ることができた。今後は本解析で得られた知見を成長技術にフィードバックし、GaNの高品質化に勤め、最終的にInGaN薄膜の成長を行いInの均質性向上に繋げる予定である。

名古屋大学 : 2光子PLを用いてHVPE成長GaNの表面構成の原理を解明した。HVPE成長によりGaNは提示面のファセット構造を有することがよく知られている事実ではあるが、そのメカニズムは明らかとなっていない。本手法を用いることで転位の挙動と表面構成が関係していることが明らかとなった。また、MOVPE法による転位挙動が、主に3つの挙動分布に分類されることを明らかとした。この挙動と転位の種類の相関を図ることで、詳細な検討を今後行っていく予定である。本研究により、高効率InGaN発光層を作製する上でのGaN基板の作製における重要な成長機構の解明につながった。

東北大 : サファイア基板上にInGaN/GaN多重量子井戸を発光層とする窒素極性InGaN発光ダイオードを作製し、電流注入による発光を観察したところ、LEDの発光波長はX線回折測定などの構造特性評価から予測される波長より長波長であった。この原因を解明するためにカソードルミネッセンス測定や透過電子顕微鏡観察などを用いて微視的構造特性および微視的光学特性を評価した。その結果、窒素極性薄膜中には幅50 nm程度の極性反転ドメインが存在し、その領域にInNモル分率の高いInGaN量子ドットが自己形成されることが分かった。量子ドットを形成する起点となる反転ドメインの密度を制御するために、結晶成長直前に行うサファイア表面の窒化処理プロセスに注目し、窒化時間を変化させて試料を作製した。作製した試料表面のドット密度を比較したところ、窒化時間が長くなるほどドット密度が減少した。つまり、窒素極性InGaNの発光特性を改善させるためには、成長直前の窒化プロセスから見直しを行う必要があることが分かった。今後は窒化プロセス条件をさらに検討し、発光層の均質化を目指す。

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のIn組成を均一にするためにGaN基板の高品質化を図り、その高品質化のメカニズムおよび、表面構成に関する転位挙動とのつながりを2光子PLを用いることによって明らかにした。またInGaN結晶の均質化に関する成長条件を見出した。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につながると期待される。

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。

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：埼玉大院理工　八木修平
研究分担者：埼玉大院理工　矢口裕之, 高宮健吾, 東北大学金研　窪谷茂幸,
東北大原子分子材料科学高等研　肥後昭男, 阪大院工　片山竜二

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

Shuhei Yagi, Hiroyuki Yaguchi, Kengo Takamiya, Shigeyuki Kuboya[1], Akio Higo[2], Ryuji Katayama[3]
Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama 338-8570
[1]Institute for Materials research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[2]Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

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 surfaces using 4H-SiC(0001) vicinal substrates by molecular beam epitaxy. This year, we explored the growth conditions of the step structure formed on GaN surfaces which is important to control the structural parameters of InN quantum dot arrays. In addition, as a top-down approach, we fabricated 3-dimensional quantum-disk arrays based on 3-stacked InGaN/GaN multi-quantum wells using a combined technique of bio-nano-template for nanometer scale patterning and damage-less neutral beam etching.

１．緒言

III-N 窒化物半導体材料である AlN, InN, GaN はその混合比を変えることで幅広くバンドギャップを制御できるため、紫外から可視領域までの窒化物半導体発光デバイスを作製することができる。既に AlGaN/GaN 量子井戸では紫外発光ダイオード、InGaN/GaN 量子井戸では青色レーザが実現されているが、材料自身がもつ強い歪から生じるピエゾ電界により、量子井戸内では伝導帯と価電子帯の波動関数の重なり（振動子強度）が小さくなり、内部量子効率の減少がもたらされる。振動子強度の増大には 3 次元的にキャリアを閉じ込める量子ドットや量子ディスクのようなナノ構造を利用することが有効になる。さらにこのような窒化物量子ドットは、ヘテロ界面に大きなバンドオフセットが形成されることから、発光デバイスの他にも室温動作可能な量子情報処理デバイスや量子効果を利用した超高効率太陽電池など、新しいデバイスへの応用も期待される。本研究では、このような窒化物 3 次元量子閉じ込め構造を利用した新規デバイスの実現に向けて、サイズ・形状制御した In(Ga)N/GaN 量子ナノ構造を 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を開発するとともに、光学的手法を中心としたエネルギー構造の評価により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。

昨年度は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、分子線エピタキシー(MBE)法を用いた自己組織化成長によるボトムアップ的手法、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。その結果、GaN 表面のマルチステップを利用することで MBE 成長した InN ドットがステップ端付近に選択的に形成されることを示し、下地表面ステップ形状の制御が窒化物量子ドット規則配列の構造パラメータを制御する上で重要であることを明らかにした。またトップダウン的手法については、InGaN/GaN 量子井戸構造を中性粒子ビームエッチングでピラー状に加工することで、量子ディスクが作製可能であることを実証した。

今年度はこれらの技術について引き続きさらなる高度化を推し進めるため、MBE 法による微傾斜基板を用いた GaN 表面ステップ構造の制御条件の検討、および多重量子井戸を基にした中性ビームエッチングによる量子ディスク 3 次元配列構造の作製を行った。

2. 実験方法

2.1 MBE 法による 4H-SiC0001)微傾斜基板上の GaN マルチステップ構造の制御

試料の作製は RF プラズマ MBE 法により[11-20]方向に 4°傾斜した 4H-SiC(0001)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、さらに基板温度 710-830 °C で GaN を 150-600 nm 成長させた。成長中の RF 窒素プラズマパワーと Ga フラックスはそれぞれ 300 W と 8.0×10^{-5} Pa で一定とした。試料構造の模式図を Fig. 1 に示す。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。

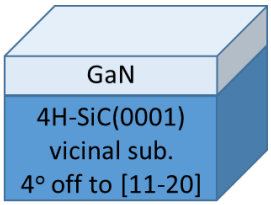


Fig. 1. Schematic structure of the MBE grown samples

2.2 中性粒子ビームエッチングによる 3 次元積層量子ディスクの形成

2nm $In_{0.3}Ga_{0.7}N$/ 8nm-GaN 3 層量子井戸構造を有機金属気相成長法を用いて成長した。PEG(polyethylene glycol)を修飾した直径 12nm の酸化鉄内包フェリチンタンパク質をサンプル上にスピンコートし、エッチング用のマスクとして用いた。その後、フェリチンタンパク質を酸素アニールで除去し、酸化鉄コアだけにした。最後に中性粒子ビームエッチングを用いて InGaN/GaN 層をエッチングし InGaN 量子ナノディスクを形成した。作製プロセスの模式図を Fig. 2 に示す。

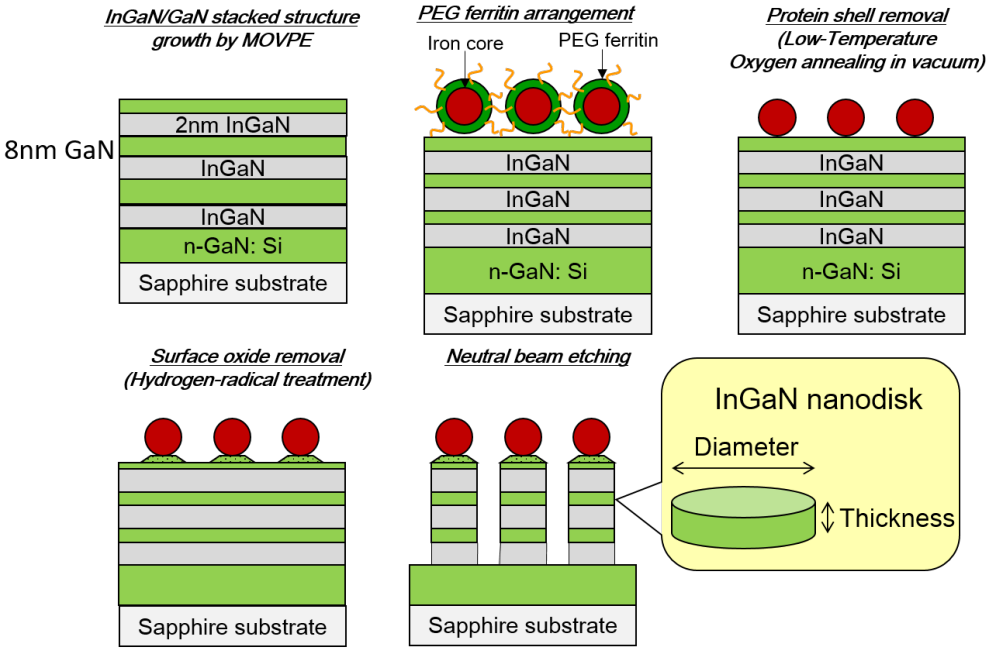


Fig. 2. Fabrication process of 3-stacked InGaN quantum nanodisk structures

3. 結果および考察

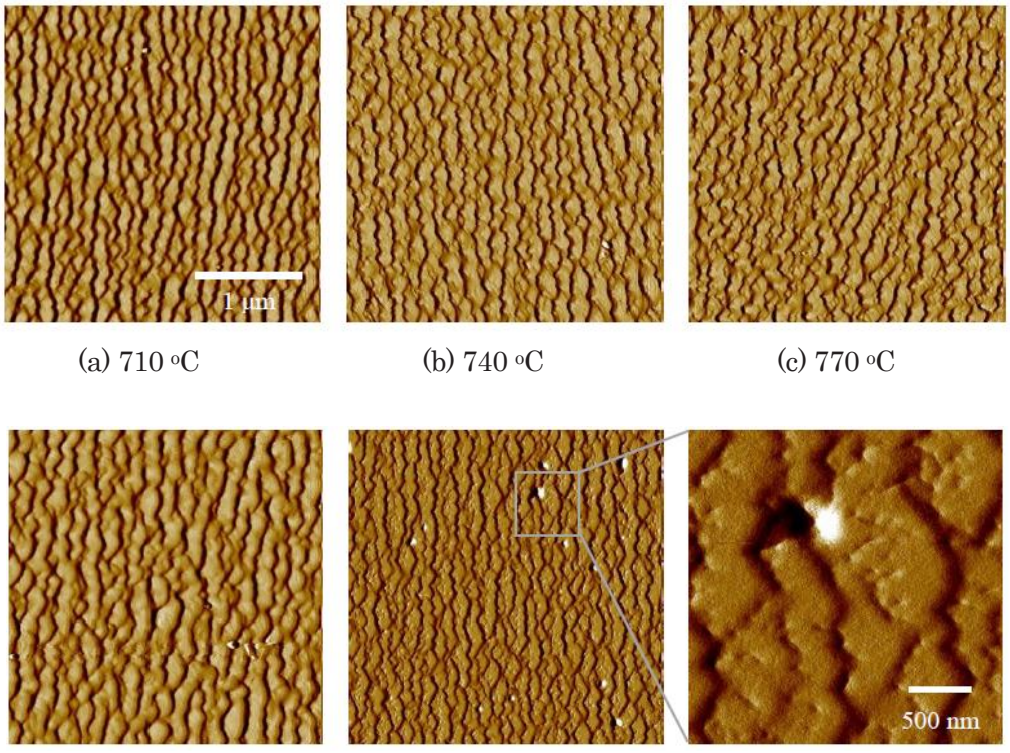
3.1 MBE 法による 4H-SiC0001)微傾斜基板上の GaN マルチステップ構造の制御

4H-SiC(0001)微傾斜基板上に 800 °C で 150–600 nm 成長した GaN 表面を AFM で観察したところ、Fig. 3 の AFM 微分像で示すように、膜厚の増加に伴い表面に規則的なステップ列が出現した。膜厚 600 nm の GaN 表面に形成されたステップは平均高さ約 10 nm で特徴的なノコギリ状の形状をしており、[10-10]および[1-100]

方向に沿った線で構成されている。成長が進行するとともにステップを構成する安定なファセット面が出現し、規則正しいステップパターンが形成されたと考えられる。次に、Fig. 3 に 710-830 °C で 300 nm 成長した GaN 表面の AFM 微分像を示す。成長温度によってステップ形状に大きな違いは見られないが、710-800 °C の範囲では成長温度の増加に伴い平均的なテラス幅が 77 nm から 89 nm まで増加した。この結果は、ステップ端で優先的に成長が進行するとともに、温度上昇に伴い膜形成種の表面マイグレーション長が増加したことを示唆している。一方、成長温度 830 °C では平均テラス幅が約 66 nm へ減少した。この温度領域では成長と同時に GaN の熱分解が生じ、Fig. 4 (f)に示すようにテラス領域の平坦性が低下することで、膜形成種のマイグレーション長が減少したためと考えられる。以上のように、成長温度や膜厚を変化させることで、GaN 表面のステップ構造を変化できることが明らかになった。InN ドットは下地 GaN 表面のステップ端付近に選択的に形成できることから、このような GaN ステップ構造の制御条件に関する知見が、InN ドット配列の直線性や形成密度を制御する上で重要となる。

(a) 150 nm　　(b) 300 nm　　(c) 600 nm

Fig. 3. AFM images of GaN surfaces grown on 4H-SiC(0001) vicinal substrates with deposition thicknesses of (a) 150 nm, (b) 300 nm, and (c) 600 nm.



(a) 710 °C　　(b) 740 °C　　(c) 770 °C

(d) 800 °C　　(e) 830 °C　　(f) 830 °C

Fig. 4. AFM images of GaN surfaces grown at various temperatures. (f) is a magnified image of (e).

3.2 中性粒子ビームエッチングによる 3 次元積層量子ディスクの形成

3 層 InGaN/GaN 量子井戸構造を中性粒子ビームを用いてエッチングを行い、走査型電子顕微鏡で観察したところ、直径が 5nm～10nm、深さ 30nm 程度のナノピラーが作製できたことを確認した。さらに透過電子顕微鏡による観察から、柱状構造のエッチング界面に明確な欠陥や転位は見られず、ダメージが入っていないことを確認している。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 量子ディスクの 3 次元配列構造が高密度に得られたと考えられる。今後、バンド構造シミュレーションやフォトルミネッセンス測定により、作製した量子ディスク配列のエネルギー構造の評価を行っていく。

4. まとめ

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について検討を行い、進展が得られた。今後の共同利用研究では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中心としたエネルギー構造評価を行い、窒化物量子ドット配列構造の機能性材料としての特性を明らかにする。

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　安里祐輝、石澤 衛、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[1], Yuki Yasuzato[1], Mamoru Ishizawa[1], Hiroyuki Fujishiro[1],
Hirokazu Katsui[2], Takashi Goto[2]
[1]Faculy of Science and Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Thermoelectric oxides, Se deficient BiCuSeO, Dimensionless figure of merit

We have studied an effect of Se deficiency on the thermoelectric properties of BiCuSeO prepared by a spark plasma sintering method. Both the electrical resistivity, ρ and the Seebeck coefficient, S were decreased qualitatively by the introduction of Se deficiency. On the other hand, the thermal conductivity, κ, was almost independent of the Se deficiency. As a result, the Se deficiency degraded the dimensionless figure of merit, ZT ($=S^2/\kappa\rho$), contrary to the introduction of Bi and Cu deficiencies.

1. 緒言（Introduction）

熱電変換材料は熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換できることからエネルギー問題の解決に対して期待が大きい材料である。熱電変換効率は無次元性能指数 ZT ($=S^2T/\kappa\rho$: S はゼーベック係数、κは熱伝導率、ρは電気抵抗率)で評価され、実用化レベルは変換効率~15%に相当の $ZT \geqq 2$ と言われている。つまり、すでに実用化されている太陽電池レベルの変換効率が必須となる。現在実用化レベルにある材料は Bi_2Te_3 に代表される重金属系であるが、これらの材料は高温環境下で化学的に不安定であり熱源の一つである自動車廃熱には適さない。そこで、酸化物系が有望な候補となるが ZT 値が低いのが現状である。数年前に BiCuSeO が $[Bi_2O_2]^{2+}$層と$[Cu_2Se_2]^{2-}$層の積層構造に起因した非常に低い熱伝導率を示すことが見出され、更に Bi サイトを二価元素の Ba で置換(ホールドープ)して電気抵抗率を減少させることで、多結晶体の $Bi_{0.875}Ba_{0.125}CuSeO$ において無次元性能指数 ZT が 1.1 (923 K)となることが報告された[1]。我々はこれまでの共同利用実験において、BiCuSeO の Bi サイトへの Sr 置換やボールミル粉砕による結晶粒微細化および Bi 欠損導入によるキャリアドープによって ZT が 0.46(773K)まで向上することを示してきた[2]。また、Cu 欠損の導入による熱電特性の向上も報告されている[3]。そこで、今年度は BiCuSeO の熱電特性に対する Se 欠損の効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$BiCuSe_{1-x}O$(x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1)は、Bi, Bi_2O_3, Cu, Se 粉末を用いて化学量論比に基づいて Ar 雰囲気中で秤量し混合した。その後、混合粉を石英管に真空封入し仮焼き(973 K, 12 h)をした。仮焼粉を粉砕・混合

した後、SPS (Spark Plasma Sintering)法で(973 K, 10 min, 40 MPa, 真空中)で焼結した。構造評価は X 線回折(XRD)法、電子線マイクロアナライザ(EPMA), X 線光電子分光法(XPS)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、熱伝導率κはレーザーフラッシュ法でそれぞれ測定した。これらの値から無次元性能指数 ZT を算出した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

Fig. 1 および Fig. 2 に $BiCuSe_{1-x}O$ 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。Se 欠損導入により電気抵抗率、ゼーベック係数ともに低下した。低下量と欠損量の関係は必ずしも系統的ではないが、両物性値のキャリア濃度 n 依存性、$\rho=1/en\mu$(e: 電荷素量、 μ: 移動度)と $S = k_B/e\{\log(N/n)+A\}$ (k_B: ボルツマン定数、N: 状態密度、A: 定数)を考慮すると、得られた結果は理解できる。Fig. 3 に $BiCuSe_{1-x}O$ の熱伝導率の温度依存性を示す。測定誤差の範囲内で熱伝導率は Se 欠損量にほとんど依存しないと言える。これらから無次元性能指数 ZT を見積もったところ、Fig.4 に示すように Se 欠損導入によって ZT は誤差の範囲内でほとんど変化しなかった。これは電気抵抗率低下という正の効果とゼーベック係数低下という負の効果が同程度だったためと考えられる。

4. まとめ（Conclusion）

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 Se 欠損導入効果を調べた。Bi や Cu 欠損とは異なり Se 欠損の導入は BiCuSeO の熱電特性の向上に寄与しないことが明らかとなった。

引用文献（Reference）

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

[2] S. Mizuno *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **55** (2016) 115801.

[3] L. Yang *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **133** (2011) 20112.

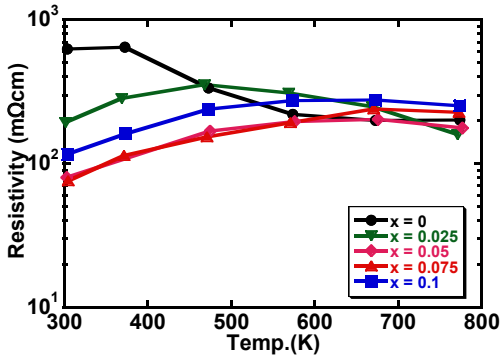


Fig. 1：Temperature dependence of the electrical resistivity, $\rho(T)$, of $BiCuSe_{1-x}O$ samples.

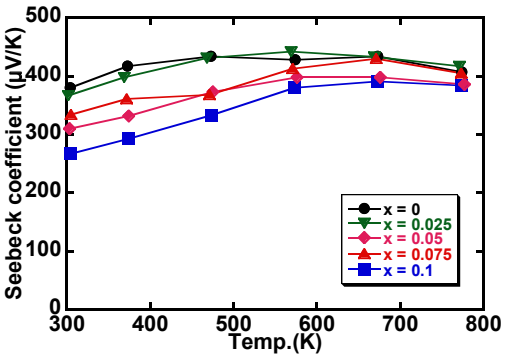


Fig. 2：Temperature dependence of the Seebeck coefficient, $S(T)$, of $BiCuSe_{1-x}O$ samples.

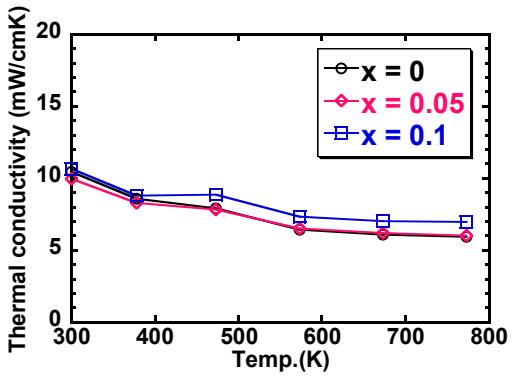


Fig. 3：Temperature dependence of the thermal conductivity, $\kappa(T)$, of $BiCuSe_{1-x}O$ samples.

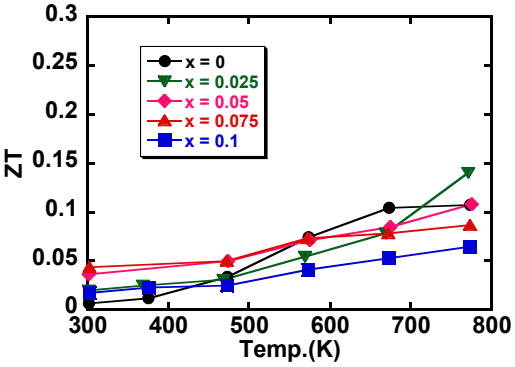


Fig. 4：Temperature dependence of the dimensionless figure of merit, $ZT(T)$, of $BiCuSe_{1-x}O$ samples.

新しい多孔質リン酸塩の合成

研究代表者：一関高専　大嶋 江利子
研究分担者：一関高専　那須野飛鳥　三浦宏伸　東北大金研　杉山和正

Synthesis of microporous metal phosphates

Eriko Ohshima, Asuka Nasuno, Hironobu Miura, Kazumasa Sugiyama[1]
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.

1. 緒言（Introduction）

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 $Mn_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$ 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 で置換し、組成の変化による結晶構造の変化を調べた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、$CoSO_4 \cdot 7H_2O$、$NiSO_4 \cdot 7H_2O$、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。また、組成と結晶構造の関係を調べるために粉末 X 線回折による格子定数の精密化を試みた。

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

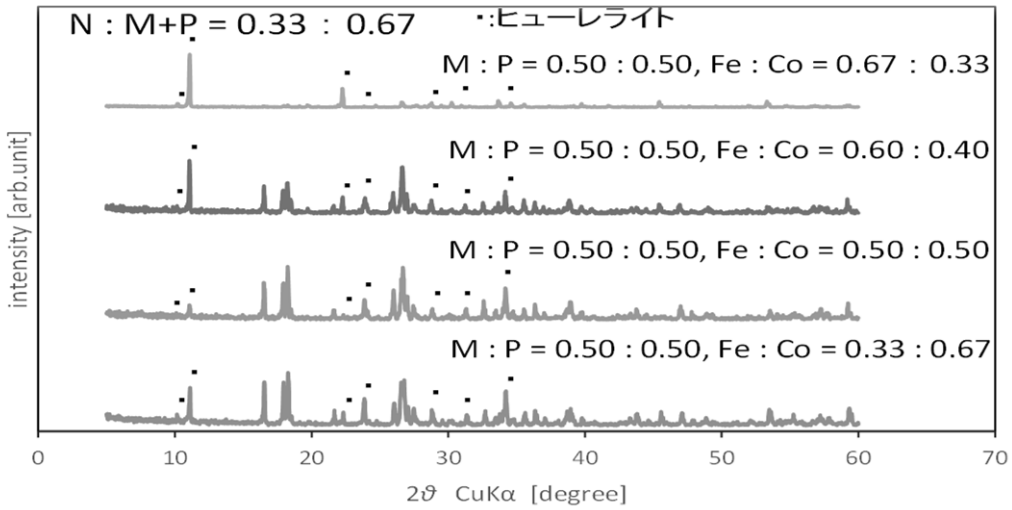


Fig.1　$(Fe,Co)_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$ の XRD パターン

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。Fe サイトへの Co および Ni 置換量と単結晶 XRD で求めた格子定数 *a* の関係を Fig.2 に示した。Co^{2+}および Ni^{2+}のイオン半径が Fe^{2+}よりも小さいため、格子定数

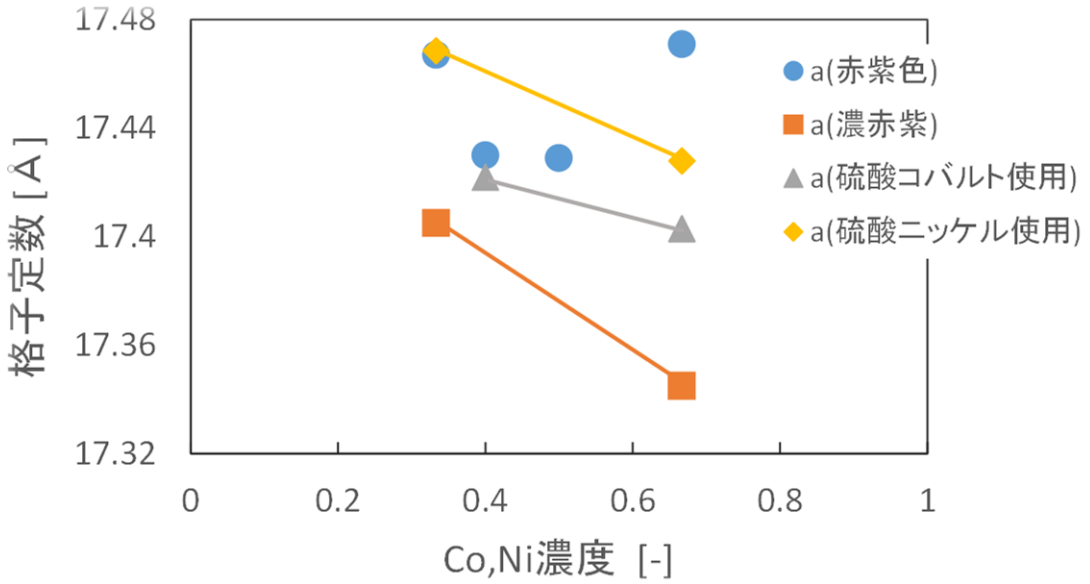


Fig.2　Co および Ni 置換量と単結晶 XRD で求めた格子定数 *a* の関係

は Co または Ni の置換量の増加に伴い減少する傾向にあることがわかる。

単結晶での解析では、その解析に用いた結晶が合成時の Co および Ni の置換量を正確に反映していない可能性があるため、多数の結晶を含む試料を粉砕し、粉末 XRD による格子定数の精密化を試みた。その結果、置換量に対する格子定数の系統的な変化を観察することができなかっ

た。Fig.1 を見ると、Co の置換量の増加に伴い、ヒューレライトではない副生成物が出現していることがわかる。粉末 XRD では、この副生成物の影響により格子定数の精密化が正しく行われなかった可能性があると考えられる。Co および Ni の置換量に対する正確な格子定数の変化を調べるためには、試料中から複数の単結晶を選んで EPMA による組成分析を行い、そこで決定した Co および Ni の置換量に対する単結晶 XRD で求めた格子定数の関係を調べる必要があると思われる。

4. まとめ（Conclusion）

ヒューレライト $Mn_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$ の遷移金属 Mn を Fe、Co、Ni で置換した結晶を合成した。遷移金属サイトにおける Fe-Co、Fe-Ni の組成に対する格子定数の変化を粉末 XRD により調べたが、副生成物が存在しているため困難であった。このため、単結晶の組成分析と単結晶 XRD による格子定数の精密化を行っていく予定である。

(111)単結晶白金上への（110）ペロブスカイトのエピタキシャル成膜

研究代表者：鶴岡高専　創造工学科　内山　潔
研究分担者：鶴岡高専　専攻科　井上　貴明　熊谷　佳郎　髙橋　崇典　山口　雅仁
東北大金研　木口 賢紀　今野 豊彦

Title of the cooperative research in English

Kiyoshi Uchiyama, Takaaki Inoue[1], Yoshiro Kumagai[1], Takanori Takahashi[1], Masahito Yamaguchi[1], Takanori Kiguchi[2], Toyohiko J. Konno[2]
Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College, Tsuruoka 997-8511
[1]Advanced Engineering Course Student, Department of Mechanical and Electrical Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College, Tsuruoka 997-8511
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: epitaxial growth, perovskite thin film, highly one-axis-oriented

Highly (110)-oriented $SrZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (SZYO) and $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCYO) thin films of perovskite-type oxides were deposited on (111)Pt/(111)$SrTiO_3$ (STO) single crystal substrates by the RF-magnetron sputtering method. X-ray diffraction patterns and transmission electron microscopy analysis showed that the SZYO and BCYO thin films were epitaxially grown without using any buffer layers. Both pole figure scans showed (110)-diffraction peaks with six-fold symmetry at the azimuth angle, psi angle, of 60° together with the center one. The transmission electron microscopy analysis showed these films were composed of columnar grains with 10–20 nm size but is slightly rotated in-plane. The SZYO and BCYO films can be used as a buffer layer for growing (110)-oriented perovskite oxide films, e.g. $SrRuO_3$ and $BaTiO_3$.

1. 緒言（Introduction,）

ペロブスカイト構造を持つ酸化物薄膜、例えばチタン・ジルコン酸鉛（PZT）やチタン酸バリウム・ストロンチウム（BST）など、は、大きな結晶方位依存性を持ち、その配向によってその物性が大きく変化することが知られている[1)]。一般に結晶方位の制御には、単結晶基板を用いてその上に目的とする薄膜をエピタキシャル成長する手法がとられるが、実際のデバイスに応用するには安価で現在多用されている(111)Pt/TiO_x/SiO_2/Si 基板（以下、(111)Pt/Si 基板と記す）上での配向性制御技術の開発が求められる。特に{110}配向した PZT は最も良好な圧電特性を示すとの報告があり[2)]、(111)Pt/Si 基板上にペロブスカイト型酸化物を容易に{110}配向成長させることが可能なバッファ層の開発は、今後の強誘電体材料の発展のためにも重要である。

(111)Pt/Si 基板上へのペロブスカイト薄膜の配向性制御に関しては、Pt の(111)配向を用いて{111}配向を、$LaNiO_3$ が(111)Pt/Si 基板上に{100}自己配向することを利用して{100}配向[3)]を、実現してきた。これに対し、(111)Pt/Si 基板上へのペロブスカイト薄膜の{110}優先配向制御は他の面方位に比べ遅れていたが、最近になって Oshima らにより(101)Pd/(111)Pd のバッファ層を用いた例が報告された[4)]。その後研究代表者は、Y ドープした $SrZrO_3$ や $BaCeO_3$（以下、それぞれ SZYO、BCYO と記す）が(111)Pt/Si 基板上にバッファ層なしで{110}配向にエピタキシャル成長することを見出し[5)]、それが(110)ペロブスカイト薄膜形成用のバッファ層として利用可能であることを示した。しかし、Pt の(111)面と SZYO や BCYO の(110)面は大きく格子定数も異なり、また、結晶方位も大きく異なる。そのため両者の結晶的な関係を明らかにすることは単に学術的に興味深いだけではなく、結晶成長の観点からも有意義と考えられる。

本研究では、SZYO や BCYO が(111)Pt 上にどのような結晶学的関係でエピタキシャル成膜をしているか調べることを目的とした。具体的には、基板として(111)$SrTiO_3$（STO）単結晶上にエピタキシ

ャル形成した(111)Pt を用い、その上に SZYO や BCYO をエピタキシャル成膜し、X 線回折や電子顕微鏡観察することでその結晶工学的関係の解析を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

単結晶(111)Pt/STO 基板に RF マグネトロンスパッタリング法により $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$（BCYO）および $SrZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$（SZYO）薄膜を約 300 nm 成膜した。なお、成膜条件は結晶性が最も向上する成膜温度 500 °C、圧力 0.1 Pa、成膜雰囲気 Ar とした。その後、X 線回折（X-ray Diffraction: XRD）および電子顕微鏡観察により結晶構造解析を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に（111）STO 基板上に形成した P t の(a) θ -2 θ スキャン、(b)Pt(111)方向のロッキング曲線、(c)Pt220 方位にとった極点図、および(d)XRD 解析結果から予測される結晶模式図を示す。図 1 (b)よりロッキング曲線の半価幅（FWHM）は 0.1° であり、Pt は(111)STO 基板上に(111)方位に良好にエピタキシャル成膜していることがわかる。また極点図の結果（図 1(c)）から 6 回対称が確認される。本来 Pt は 3 回対称であることから、図 1(d)の模式図に示すように双晶構造が混在していることがわかる。これにより、この上に形成される BCYO や SZYO もこれら 2 つの双晶に対しエピタキシャル成長するものと推定される。

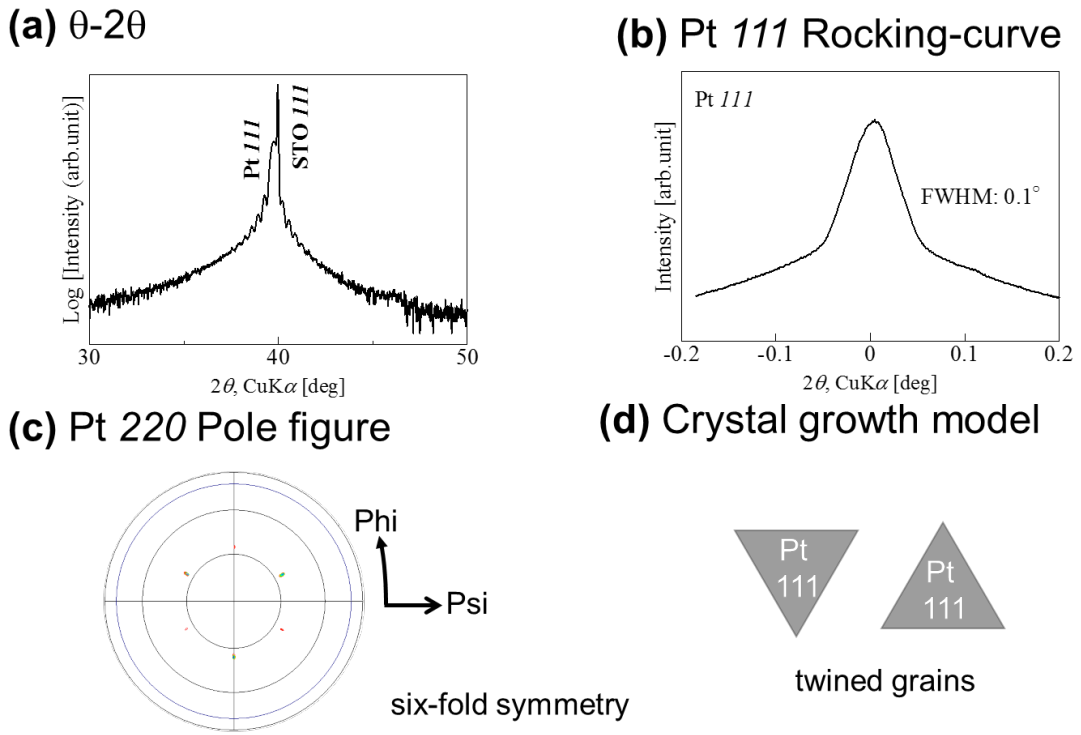


図 1 に（111）STO 基板上に形成した P t の(a) θ -2 θ スキャン、(b)Pt(111)方向のロッキング曲線、(c)Pt220 方位の極点図、および(d)予測される結晶模式図

次に (111)Pt//STO 基板上に BCYO と SZYO をそれぞれ作製した XRD 測定（θ -2 θ 、極点図、および Phi スキャン）結果を図 2 に示す。極点図は SZYO、BCYO の 110 方位、phi スキャンは Psi=60° に固定して測定した。図 2 の結果より、SZYO および BCYO が 110 面方位にエピタキシャル成膜していること、得られた膜は 6 回対称を有していることがわかる。また、BCYO では、Phi スキャンにおいて約 10.5° の回折スプリットがみられることから、図 3 の模式図に示すように BCYO では 110 面内でも若干の面方位の揺らぎが発生しているものと推定される。これに対し、SZYO においてはこのような揺らぎはわずかであることから、この揺らぎの原因は Pt（格子定数 a=3.92 Å）と SZYO（a=4.10

Å）および BCYO（a=4.40Å)の格子定数差に起因しているものと考えられる。

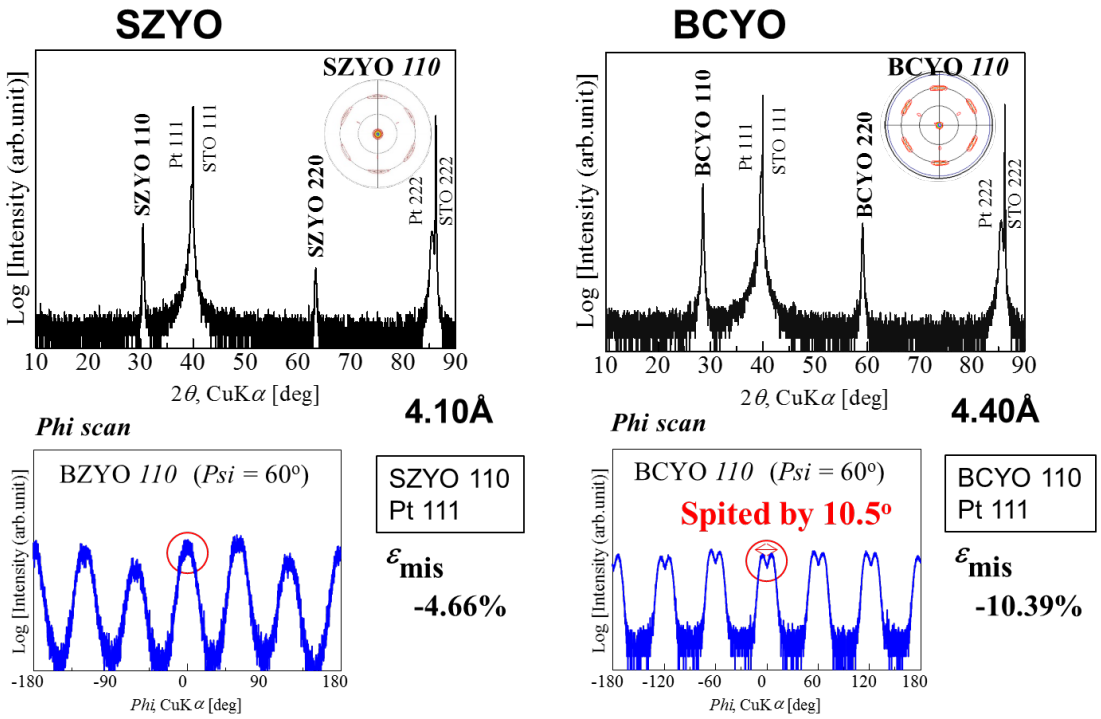


図２　単結晶(111)Pt 上にエピタキシャル成膜した SZYO と BCYO の X 線回折結果

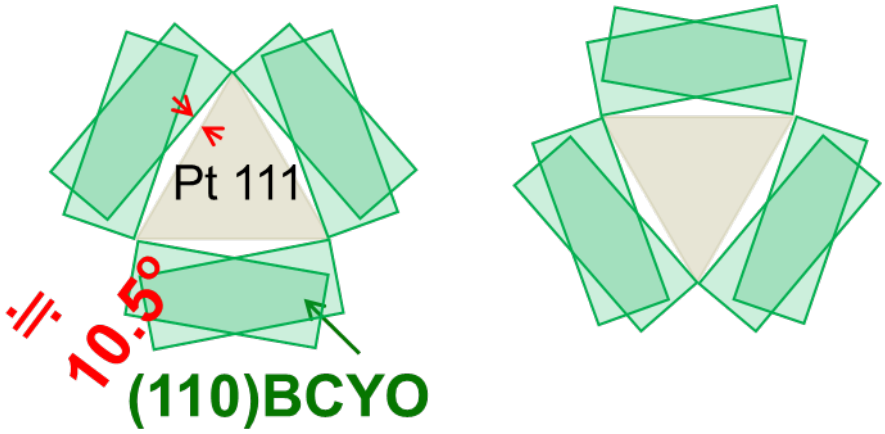


図３　想定される BCYO の結晶揺らぎの模式図

このことを確認するために BCYO 薄膜について、図４に ABF-STEM（環状明視野-走査透過型電子顕微鏡）による断面観察（図 4(a)）、および制限視野電子線回折（図４(b)）を測定した結果を示す。

図４(a)より、得られた BCYO 薄膜は柱状構造を有し、10－20nm サイズのグレインの集合体であることが示唆された。一方、図 4(b)より BCYO 薄膜は STO 基板上にエピタキシャル成膜していることがわかった。

このことから得られた BCYO 薄膜は、多くのグレインの集合体であり、各グレインは 110 方位に配向しているものの面内では 6 回対称のグレインに分かれ、それらがさらに若干（約 10.5°）の面内揺らぎを有しているものと考えられる。一方、SZYO に関しても同様な柱状構造が確認されており、小さなグレインの集合体であることがわかった。

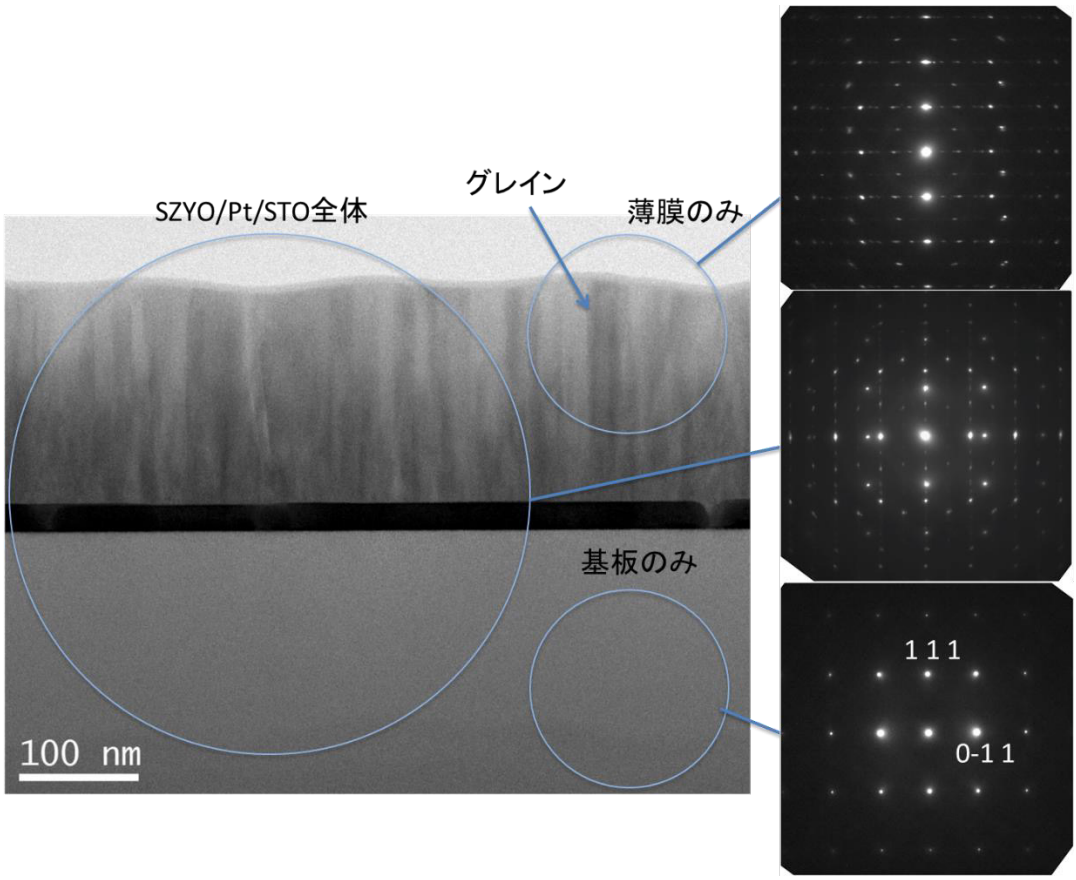


図４　(a)ABF-STEM（環状明視野-走査透過型電子顕微鏡）観察および(b)制限視野電子線回折結果

4. まとめ（Conclusion）

(111)Pt//STO 基板上に SZYO および BCYO のエピタキシャル成膜に成功した。成膜された SZYO や BCYO は高度に(110)配向し、10－20nm サイズのグレインからなる柱状構造を有すること、各グレインは面内で揺らぎを持つことがわかった。特にこの揺らぎは格子不整合がより大きい BCYO で顕著であり、この揺らぎが格子不整合に起因しているものと推定される。今後さらなる結晶構造解析を行い、(111) Pt 上へのペロブスカイト(110)方位についてのエピタキシャル成長における、成長メカニズムをさらに明らかにしていく予定である。

なお、本内容の一部は 2016 年 8 月に名古屋で開催された 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)において発表を行った（講演番号 Mo1-G04-7)。

謝辞（Acknowledgement）

本研究の一部は JSPS 科研費 26420284、キヤノン財団、および日本鉄鋼協会の助成のもとに行われた。

引用文献（Reference）

1) S. Yokoyama, Y. Honda, H. Morioka, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, H. Matsuda, K. Saito, T. Yamamoto, H. Okino, O. Sakata, and S. Kimura, J. Appl. Phys., **98** (2005) 094106.
2) J. Ouyang, J. Slusker, I. Levin, D.-M. Kim, C.-B. Eom, R. Ramesh, and L. Roytburd, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 2094.
3) S. Okamoto, S. Yokoyama, Y. Honda, G. Asano and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2004) 6567.
4) N. Oshima, K. Uchiyama, Y. Ehara, T. Oikawa, H. Tanaka, T. Sato, H. Uchida, T. Yamada, and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys., **54** (2015) 10NA15.

5) T. Sato, T. Inoue, D. Ichinose, H. Funakubo, K. Uchiyama, Fabrication of highly (110)-oriented BaCeO3-based proton-conductive oxide thin films by RF magnetron sputtering method, Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 02BC19.

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：坂元尚紀

研究分担者：脇谷尚樹、甲田翔太、熊坂航、Nipa Debnath、川口昂彦、木口賢紀、篠崎和夫、鈴木久男

Structure analysis of spontaneously grown $SrTiO_3$ superlattice thin films

Naonori Sakamoto[1,3], Naoki Wakiya[1,2,3], Shota Koda[3], Wataru Kumasaka[3], Nipa Debnath[2], Takahiko Kawaguchi[3], Takanori Kiguchi[4], Kazuo Shinozaki[5], and Hisao Suzuki[1,2,3]

[1]Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu

[2]Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu

[3]Department of Electronics and Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu

[4] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai

[5] School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo

Keywords: superlattice, perovskites, spontaneous, TEM, ferroelectrics

Abstract: Periodically structured nanomaterials such as superlattices have a wide range of applications. Many electronic devices have been fabricated from these materials. The formation of spontaneous layer structures using epitaxial growth has also been reported for many compound semiconductors but for very few ceramics. We demonstrate that strontium titanate (Sr-Ti-O) thin films having an A-site excess composition in the perovskite structure deposited by pulsed laser deposition under a magnetic field show a spontaneously formed superlattice structure. The spontaneous superlattice formation mechanism has been proven to exhibit spinodal decomposition. Preparation of a part of the phase diagram for Sr-Ti-O thin films is reported for the first time. Although $SrTiO_3$ bulk is quantum paraelectric, previous reports have described that strained $SrTiO_3$ thin films show room-temperature ferroelectricity, especially along the in-plane direction. However, induced ferroelectricity along the out-of-plane direction has been reported in films with a limited thickness of less than 10 ml. The results show that the Sr-Ti-O thin films with spontaneously formed superlattice structures exhibit room-temperature ferroelectricity even when 300 nm thick. The induced ferroelectricity is brought about by the strain along the out-of-plane direction and is explained based on thermodynamic considerations.

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）$SrTiO_3$単結晶基板上に成長させた$SrTiO_3$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EDS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した。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[1)]により報告さ

れた通り、誘電体$SrTiO_3$ / 半導体Nb-$SrTiO_3$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と考えている。

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$SrTiO_3$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示唆されているが、超格子構造とイオン分布の相関は必ずしも明瞭に理解されていない。透過型電子顕微鏡を用いた観察により、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。

2. 実験方法（**Experimental procedure**）

$SrTiO_3$自発的超格子薄膜の作製は、従来と同じダイナミックオーロラPLD法により行った。すなわち、所定の薄膜組成になるように$SrTiO_3$焼結体を作製し、それらをターゲットに用いて、ダイナミックオーロラPLD法により(001) $SrTiO_3$単結晶基板上に膜厚200 - 300 nm程度のエピタキシャル成長した$SrTiO_3$薄膜を作製した。作製した薄膜はXRDによる結晶構造解析、逆格子空間マッピング(RSM)による基板-薄膜間の面内格子整合性評価、蛍光X線分析(XRF)による組成・膜厚測定、TEMによる構造解析、四探針法による電気伝導率測定等を行い評価する。この後、東北大学金属材料研究所において薄膜断面構造観察のための薄片化処理を行い、電子顕微鏡により観察を行った。電子顕微鏡では球面収差補正STEM観察により$SrTiO_3$結晶の[100]入射でのHAADFおよびABF観察、ならびに電子回折を行う。これは自発的超格子構造が薄膜面外方向（[100]に対して垂直な方向）へ伸長した構造を有しているためにその構造を観察しやすいことと、ペロブスカイト型構造に対して[100]入射はAサイト・Bサイトの分離が最も明瞭に行えるためである。さらにEDS元素マッピング等により元素の識別を行い、超格子構造を詳細に調査する。

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

XRDおよびTEM観察によって得られた結果をFig.1に示す[2)]。Fig.1(a,b,c) に示すように、得られたSTO薄膜はNb-STO基板上にエピタキシャル成長しており、また陽イオン組成が Sr/(Sr+Ti)=58.3 at.%であり、なおかつ製膜時に2kGの磁場印加を行った場合にのみ超格子構造が生成した。Fig.(d)に示されるように、超格子はTEMによって明瞭に観察され、その周期とSrおよびTi組成との間には強い相関が見られた。また、薄膜断面の電子回折からも超格子反射が観察され、XRDパターンに現れたサテライトピークが超格子によるものであることが確認された。製膜速度の超格子周期に対する依存性などの結果から、周期自発的な超格子構造形成の要因としては、磁場印加によって活性化されたプルーム中の陽イオンのエネルギーによって薄膜成長時におけるこれら陽イオンの基板面外方向へのup-hill拡散を促進することによって起こるスピノーダル分解によるものであると考えられる。

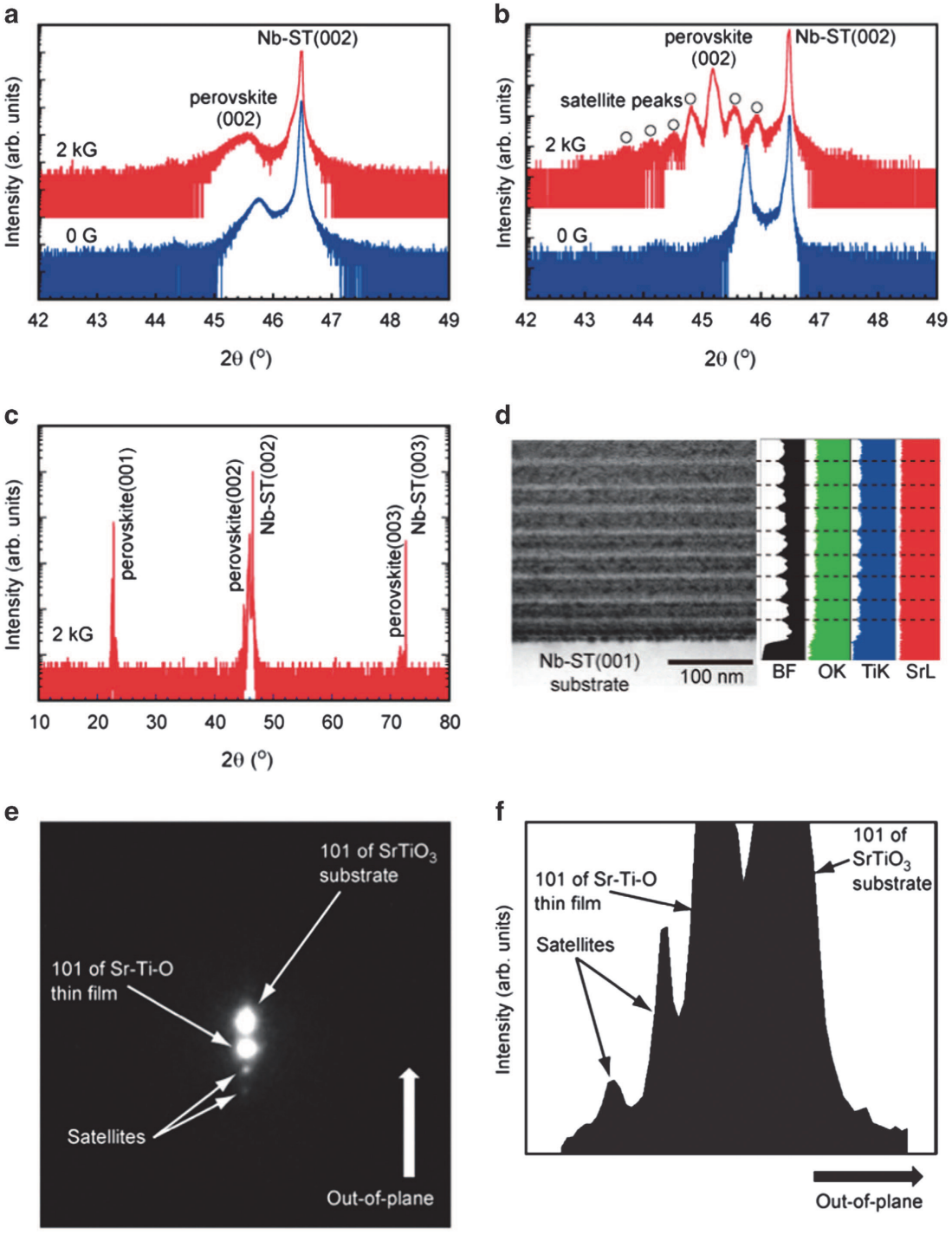


Figure 1. Crystal structures of Sr-Ti-O thin films deposited on a Nb-doped $SrTiO_3$(001) single crystal. (a) XRD patterns for films deposited under 2 kG and 0 G magnetic fields for Sr/(Sr+Ti)=50.0 at.% composition. (b) XRD patterns for films deposited under 2 kG and 0 G magnetic fields for Sr/(Sr+Ti)=58.3 at. % composition. The closed circle denotes the main peak. Open circles denote satellite peaks. (c) Wide range XRD pattern for the film with a spontaneously formed superlattice. (d) Cross-sectional STEM image of a film with intensities of bright field (BF) and EDS integrated line scans for O K, Ti K and Sr L for the film deposited under a 2 kG magnetic field (shown in (b)). (e) Selected area electron diffraction patterns of cross sections of the Sr-Ti-O thin film deposited under a 2 kG magnetic field (zone axis: (010)) (shown in (d)). (f) Histogram of the intensity of the electron diffraction along the out-of-plane direction (shown in (e)). Satellite spots prove the superlattice formation.

4. まとめ（**Conclusion**）

超格子薄膜のTEM観察により、超格子構造はSr/Tiの陽イオン比と密接な相関関係があることが明らかとなった。製膜条件を精査し、その生成条件を詳細に検討した結果、製膜時の磁場印加によってプルーム中の陽イオンが活性化され、up-hill拡散を促進することによって面外方向にスピノーダル分解が起こり、超格子構造が形成されるものと推察された。本研究は自発的に生成する超格子構造に関する研究大変興味深い成果であるといえる。

引用文献（**Reference**）

1) Hiromichi Ohta, SungWng Kim, Yoriko Mune, Teruyasu Mizoguchi, Kenji Nomura, Shingo Ohta, Takashi Nomura, Yuki Nakanishi, Yuichi Ikuhara, Masahiro Hirano, Hideo Hosono & Kunihito Koumoto, “Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in $SrTiO_3$” Nature Materials 6, 129 - 134 (2007)

2) Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Shota Koda, Wataru Kumasaka, Nipa Debnath, Takahiko Kawaguchi, Takanori Kiguchi, Kazuo Shinozaki and Hisao Suzuki, “Magnetic-field-induced spontaneous superlattice formation via spinodal decomposition in epitaxial strontium titanate thin films”, NPG Asia Materials (2016) 8, e279

ナノポーラスアルミナ膜を利用した
高規則ナノ構造を持ったバルクセラミックスの開発

研究代表者:東北大多元研 干川 康人
研究分担者:東北大金研 且井 宏和

Development of a bulk ceramic with highly ordered nanostructure by using nanoporous alumina films

Yasuto Hoshikawa[1], Hirokazu Katsui[2]
[1]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: anodic aluminum oxide film, spark plasma sintering, chemical vapor deposition, carbon nanotubes, nanoporous monolith

Anodic aluminum oxide film (AAO film) has vertically aligned nanochannels and it is a very attractive matter for development of new functional nanomaterials. In this study, we prepared alumina and carbon-alumina composite monoliths from stacking thin AAO and carbon-coated AAO (C-AAO) films (diameter of 13 mm, thickness of 60 μm, 25 sheets) by using spark plasma sintering (SPS). The AAO or C-AAO films were integrated as a monolith by the SPS condition at 1200 ºC and 120 MPa, with keeping their vertically aligned nanochannels (100 nm). Carbon nanotubes formed in the inner nanochannels of the AAO film by acetylene CVD were also integrated in the interface between the C-AAO films and thereby the carbon-alumina composite monolith has conductivity.

1. 緒言(Introduction)

アルミニウム陽極酸化(AAO)膜は均一なナノ細孔を持った垂直配向ナノチャネル構造を持つ。このようなナノポーラス膜は分画性の高い分離膜や優れた触媒担体などに用いることができる。しかしながら、陽極酸化による製法上の限界から、厚さは 0.1 mm 程度が限界であり、膜の垂直面のナノ規則構造を利用した応用に限定され、側面方向のナノ規則構造を用いた研究展開は困難である。

AAO 膜を積層し、そのナノチャネル構造を維持したままモノリス化することができれば、ナノ規則構造をもったバルク材料としての利用が可能になる。そこで本研究では、積層した AAO 膜を放電プラズマ焼結(SPS)することでモノリス化を試みた。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

直径 13 mm, 孔径 100 nm, 厚さ 60 μm の AAO 膜(Whatman 製)を用いた。AAO 膜への炭素被覆はアセチレン CVD4 時間で行った。この試料は CAAO 膜とする。Φ13.1 mm のグラファイトダイに 25 枚の AAO 膜あるいは CAAO 膜を積層し、グラファイトパンチで両側を押さえ、SPS 装置にて昇温速度 50 ℃/min で 1200 ℃まで加熱し、5 min 保持した後室温まで放冷した。このときの圧力は 60 MPa と 120 MPa

の二通りを行い、AAO 膜から得られた試料をそれぞれ AP-60 及び AP-120 とし、CAAO 膜から得られた試料を CAP-120 とする。

3. 結果および考察（Results and discussion）

SPS 後の試料を取り出すと、どの試料もモノリス体としての形を維持しており、冶具から取り出したあとも崩れることなく十分な強度を保っていた。Fig.1 に SPS 焼結後に得られた試料の表面及び側面の光学顕微鏡写真を示す。どの試料も表面にはクラックが観察されるが（Fig.1(a),(c),(e)）、積層した AAO 膜は隙間なく結合して一体化していることが分かる（Fig.1(b),(d),(f)）。また膜厚はどの試料も膜厚はおよそ 1.3 mm であり、厚さ 60 μm の AAO 膜を 25 枚重ねた厚さ（1.5 mm）より若干圧縮されていることが分かる。

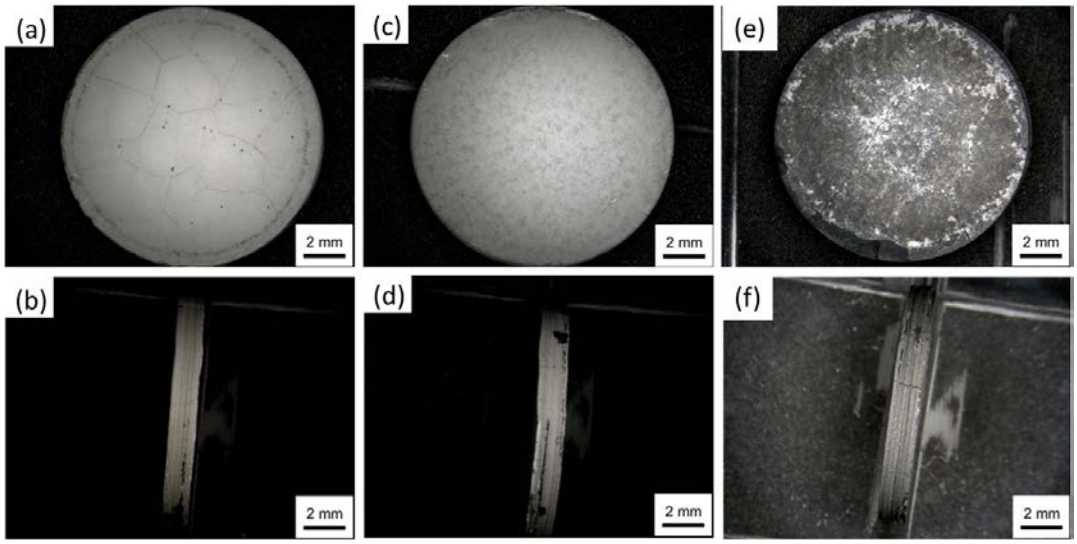


Fig.1 SPS 後に得られた各モノリス体の光学顕微鏡写真（(a),(c),(e)：表面, (b),(d),(f)：側面）；AP-60(a),(b), AP-120(c),(d), CAP-120(e),(f)

Fig.2(a)～(c)に各モノリス表面の SEM 像を示す。AP-60 表面は SPS 後でも表面のナノ細孔がそのまま残っている様子が確認できる（Fig.2(a)）。一方、AP-120 の表面細孔構造が部分的に破壊されていることが分かる（Fig.2(b)）。このことから加圧条件が 60 MPa から 120 MPa に上昇したことでポーラスアルミナの構造の一部が崩れることが分かる。一方、CAP-120 のモノリス表面の細孔構造は、AP-120 と同一のホットプレス条件であるにも関わらず維持されていた（Fig.2(c)）。これらのことから、炭素被覆することで AAO 膜の強度は上昇し、1200 ℃, 120 MPa の高温加圧条件でも細孔構造を維持したままモノリス化できることが示された。

Fig.2(d)～(f)に各モノリス体の断面 SEM 像を示す。AP-60 の断面には AAO 膜のナノチャネル構造が確認できる（Fig.2(d)）。また、AP-120 の表面構造は潰れているものの、内部のナノチャネル構造は維持されていた（Fig.2(e)）。このことから、圧縮冶具（黒鉛ダイ）との接触面の細孔は潰れているものの、ポーラスアルミナの内部構造自体は維持されていることが分かる。CAP-120 の内部断面の SEM 観察像からは、AP-120 よりも明確なナノチャネル構造が確認できる（Fig.2(f)）。このナノチャネルの内側には厚さ 5

～10 nm の炭素層が均一に被覆されており、この炭素膜が内部で導電パスになるため、CAP-120 は導電性を有するモノリス体となる。

Fig.3 に AAO 膜、AP-60、AP-120 モノリスの XRD 測定プロファイルを示す。AAO 膜は結晶性の低いブロードなピークであるが、SPS によって得られたモノリス体は、AP-60 では δ-アルミナや θ-アルミナの結晶相のピークが現れ、AP-120 では α-アルミナ相の形成が強く現れている。このことから、SPS における圧力が高くなることで得られるアルミナモノリスの結晶性が向上していることが分かる。

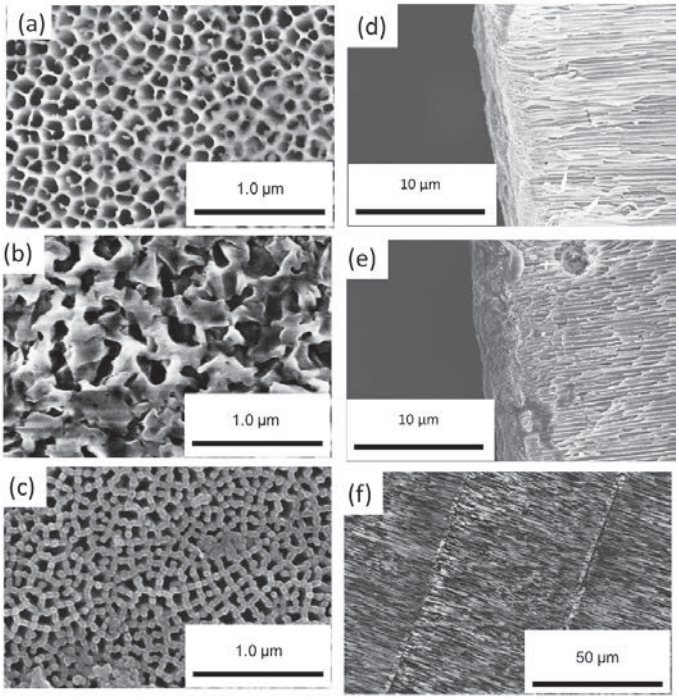


Fig.2　モノリスの表面（(a)~(c)）及び断面（(d)~(f)）の SEM 像；AP-60(a),(d), AP-120(b),(e), CAP-120(c),(f)

4. まとめ（Conclusion）

均一な垂直配向ナノチャネルを持つ陽極酸化アルミニウム（AAO）膜を積層し、放電プラズマ焼結（SPS）することでアルミナモノリスを作製した。1200 ℃, 120 MPa のホットプレス条件でも、AAO 膜のナノチャネル構造がある程度維持されたままモノリス化することが分かった。また、炭素被覆した AAO 膜を用いることでモノリスのナノチャネル構造の規則性は更に向上することが明らかになった。

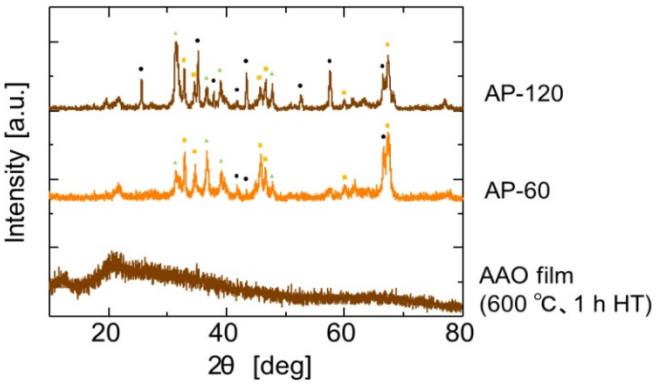


Fig.3　AAO 膜、AP-60、AP-120 モノリスの XRD プロファイル（黒[●]：α アルミナ　黄[■]：δ アルミナ　緑[▲]：θ アルミナ）

以上の検討により、垂直配向したナノチャネルを持つポーラスアルミナのバルク体を作製することに成功した。また、AAO 膜のナノチャネル内にゲスト物質（例えば、今回の例ではナノチューブ状カーボン）を内包したまま、SPS によりモノリス化することができる。つまり、本手法により、マクロレベルでナノオーダーの構造を持つゲスト物質を得ることができ、これまでにない機能性材料への展開が期待できる。

π - *d* 系有機導体に於ける反強磁性絶縁相と超伝導

研究代表者：東邦大理　西尾　豊

研究分担者：東邦大理　佐藤俊

Yutaka Nishio, Syun Sato[1]

Department of Science, Toho University, Funabashi 274-8510

[1]Graduate Student, Department of Science, Toho University, Funabashi 274-8510

Keywords: π-*d* interaction, Antiferromagnetic order, 2D Ising, Metal-Insulator transition

The quasi-two-dimensional organic conductors κ, λ-$BETS_2FeX_4$ [BETS = bis(ethylenedithio)tetra selenafulvalene, X = Cl, Br] locate in the vicinity of the Mott insulating phase with a strong interaction between strongly correlated π electron and localized Fe 3*d* spin. λ-$BETS_2FeCl_4$ transforms from a paramagnetic-metal (PM) to an antiferromagnetic-insulator (AFI) at a transition temperature T_{MI} of 8.3 K. Just in this antiferromagnetic ordering phase, most entropy of Fe 3*d* spin remains. To investigate the mechanism of this PM–AFI phase transition, we studied critical behavior of the specific heat at this transition varying cooling and heating rate of the sample temperatures. We confirmed that this peculiar transitions are seriously suppressed in the rapid heating process.

1. 緒言（Introduction,）

λ、κ型 $BETS_2FeX_4$ 系は強相関電子系に磁気秩序相と超伝導相が隣接しており、その中でもλ型 $BETS_2FeCl_4$ では 10.5 T までの磁場領域では反強磁性秩序化と金属-絶縁体転移を同時に示し、17 T もの強磁場で磁場誘起超伝導を発現する。またκ型試料では超伝導と磁気秩序が共存する特異な系である。本研究は 3*d* スピンにより磁気揺らぎを半充填のπ電子が作る強相関電子系に導入し、その大きさを系統的に制御しながら、赤外反射スペクトル実験により電子状態を系統的に調べる新しい試みである。特に BETS 分子上のπ伝導電子と絶縁層内の局在 Fe 3*d* スピン系の相互作用により引き起こされる反強磁性絶縁体相の出現機構は未だ不明である。以前 Fe の 3*d* スピンが反強磁性の起源だと思われたλ系の反強磁性絶縁体相内で 3*d* スピンの自由度の大部分が残留していることがわかってきたため[1-2]、基底状態の基本的なデータの再検討が現在不可欠な状況である。しかし未だ、この系の赤外反射スペクトルの系統的なデータはない。本研究においてこれらのデータの収集を行い、磁気秩序形成と金属絶縁体転移の関係と電子状態の変化を実験的に明らかにする。

今年度は、嶋田らにより報告された反強磁性絶縁体転移時に転移温度、比熱のピークが、測定条件により大きく変わる[3]ことに注目して、赤外反射スペクトル実験と並行して、この転移の形成条件を確認するため、試料にかかる微妙な圧力依存性と、転移近傍の温度掃引依存性を比熱測定から確かめた。また条件により転移温度が大きく変わることから、転移の性格がどのように変わるかモニターするため転移における臨界現象を合わせて確認した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

強相関電子系を有する BETS 分子上のπ電子と局在スピンを持つ FeX_4 の 3*d* スピン間のπ - *d* 相互作用の大きさの異なるλ、κ系の赤外反射スペクトルを精密に測定し、両者を比較する。また局在スピンの及ぼす影響を確かめるため Fe を非磁性の Ga で置換した系の測定も行う。特にモット絶縁体を特徴づける中赤外領域の励起がどのように異なるのか注目する。つぎに磁気秩序を特徴づける低エネルギーの励起を 4 K までの低温で行い、未だ転移機構の不明な反強磁性絶縁体相の基底状態の解明を目指す。本研究では赤外反射スペクトルを用いてκ、λ系の低磁場側にみられる反強磁性絶縁体相と磁気秩序＋超伝導相の全く異なる基底状態を生む電子系の違いについての情

報を収集する。並行して試料の冷却速度により転移がどのような影響が及ぶのか比熱測定から明らかにする。

3. 結果および考察（Results and discussion）

今年度は赤外の測定において、金属-絶縁体転移に伴う反射スペクトルの変化が見られなかった。この理由を考察するうえで、λ-$(BETS)_2FeCl_4$ではサンプルおよび測定条件により転移の違いによってばらつきが出ることが観測された[3]。このためばらつきが測定条件によって現れると考え、ばらつきが転移の機構の解明へとつながると本実験を行った。

図１に転移温度付近において、掃引速度を変えながら温度上昇時に測定した比熱の結果を示した。緩和法など比熱測定を行っている時の温度掃引速度である 0.047 K/s で測定したものはほぼ緩和法での比熱測定に近い比熱となっている。掃引速度を上げていくに従い比熱のピーク温度は低下している。これは一次相転移みられるヒステリシスによるピーク温度移動とは逆の現象であり、転移温度が掃引速度上昇するに従い転移温度そのものが低下することを示している。非常に掃引速度に転移温度が敏感であることは明らかである。

しかるに転移の性格を決定する臨界現象を見るため、図１の挿図に比熱から見積もったエントロピーを用いて 3*d* スピンが感じる内部磁場の成長過程を見積もると、傾きを表す内部磁場の臨界指数の β は 0.14~0.16 の範囲となり２次元スピン系が示す 1/8 の値に近く 3 次元系が示す 0.3 以上の傾きとは大きく異なる。掃引速度を上昇させると転移温度およびピークの幅は大きく変わるものの、転移の性質を示す臨界指数に変化はないことが予想される。

次に、温度計に試料の固定法を変えただけで同一試料でも転移温度、転移のピークの幅がどのように変化するのか検討した。測定結果を図２に示した。試料と温度計との接着面をほぼ一点に限定して試料の収縮が自由に可能にした場合 (a)と試料を温度計に接着面全面にのりで接着する場合(b)とで、転移温度近傍の比熱のピークは大きく異なる。全面に接着すると転移温度、ピークの高さも低下した。このように、試料の固定法及び掃引速度の変化により、転移の振る舞いが大きく変わることが分かる。

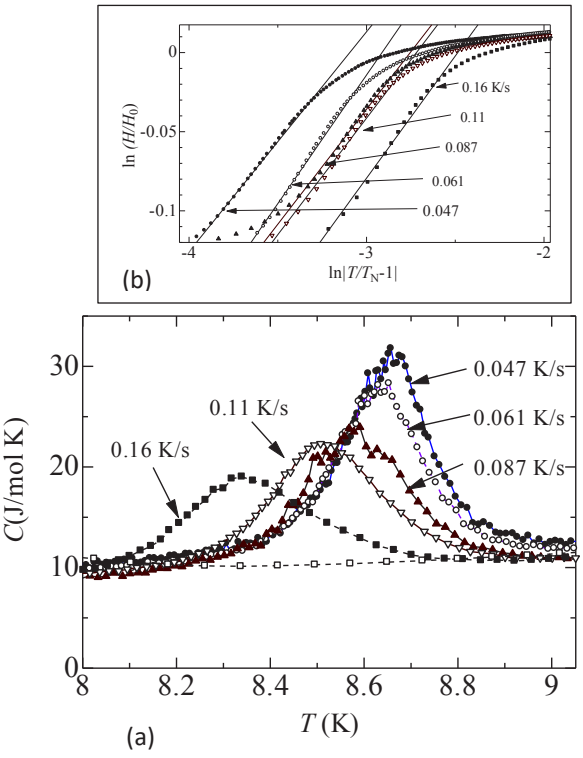


図１. (a) 温度掃引速度を 0.047 K/s から 0.16 K/s まで変化させたとき転移温度近傍での転移に伴う比熱のピーク。(b) 比熱から見積もられた内部磁場の成長の臨界指数 β。掃引速度を速めた時、ピーク温度は低下し、ピークの高さも低下する。臨界指数を表す傾き β はほぼ一定である。

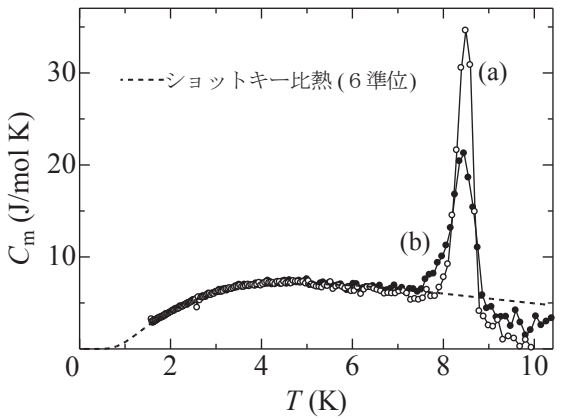


図２．試料の固定法を変えた時の磁気比熱。試料を温度計に一端を接着し、試料の大部分をフリーにして温度収縮を可能にした場合(a)と、試料の底面の全面を固定した場合(b)の磁気比熱を示す。

4. まとめ（**Conclusion**）

本研究では試料の固定法及び温度掃引速度を変えると、反強磁性絶縁体転移温度、転移に伴う比熱のピークの幅が大きく変わることが変化した。このように、外場の微妙な変化に応じて大きく転移の様子を変えることから、この系はたとえば量子臨界点などにごく近いところに位置し、電気伝導、磁性などの自由度が劇的に変化する興味深い系であることが分かった。

謝辞（**Acknowledgement**）

本研究を遂行するにあたり、東邦大学の大学院生の峰沢文弥、矢作聡汰、および田嶋尚也准教授の協力と東北大学金属材料研究所の佐々木孝彦教授の全面的な支援をいただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

引用文献（**Reference**）

1) H. Akiba, S. Nakano, Y. Nishio, K. Kajita, B. Zhou, A. Kobayashi, and H. Kobayashi: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 033601
2) H. Akiba, K. Nobori, K. Shimada, Y. Nishio, K. Kajita, B. Zhou, A. Kobayashi, and H. Kobayashi: J. Phys. Jpn. **80** (2011) 063601.
3) K. Shimada, H. Akiba, N. Tajima, K. Kajita, Y. Nishio, R. Kato, A. Kobayashi and H. Kobayashi : J. Phys. Soc. Jpn. Conf. Proc. **1** (2014) 012110.

バルクナノメタル超伝導体の渦糸状態

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
九産大工　阿久根忠博 坂本進洋
東北大金研　野島 勉　井口 敏 佐々木孝彦,

Vortex state in bulk nanostructured superconductors

T. Nishizaki, K. Edalati[1,2,3], Z. Horita[1,2,3], S. Lee[4], T. Akune, N. Sakamoto, T . Nojima[5], S. Iguchi[5], and T. Sasaki[5]

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

Keywords: Bulk nanostructured metals, superconductivity, vortex state

We present magnetic properties in bulk nanostructured superconductor of V processed by high-pressure torsion (HPT) under a pressure of 6 GPa for different number of revolutions N. The upper critical field H_{c2} and the critical current density J_c obtained from the magnetization increase with increasing N. The enhancement of the superconducting properties is discussed in terms of the degree of the disorder that can be characterized by the resistivity at low temperatures.

１．はじめに

バルクナノメタルは，結晶粒のサイズが 1μm 以下であるバルク状の多結晶金属であり，転位などの格子欠陥による粒界がナノ構造を形成し，従来金属とは異なる物性を示す [1-4]．バルクナノメタルは，強ひずみ加工の 1 つである高圧ねじり (High Pressure Tosion：HPT) 法 [1-4] で作製することができる．この方法は，試料を高圧下でねじり(回転数を N とする)，剪断ひずみを導入する方法であり，理工学の様々な分野で重要な実験手法として高い注目を集めている[5].

バルクナノメタルの創成や力学特性の研究 [1-4] は国内外で活発になされているが，近年，ナノ構造の導入による超伝導特性の変化が発見され[6,7]，超伝導材料の新たな制御法として注目されている．先行研究として，バルクナノ二オブ (Nb) の臨界温度 T_c が測定され，HPT 加工によって T_c が上昇することが報告された[6]．これに対し，バルクナノバナジウム (V)では回転数 $N > 1$ で T_c が減少することが報告された[6,7].

本研究では，HPT 加工を行ったバルクナノ V について磁化 M の温度 T，磁場 H 依存性の測定を行い，結晶粒の微細化や欠陥の導入が磁場中における超伝導特性に与える効果を調べた．

２．実験方法

バルクナノ V 試料は，円板状の多結晶 V (直径: 10 mm) を室温，圧力 (6GPa) 下で HPT 加工 (回転数 : N = 0，1/8，1/4，1/2，1，2，5，10，20，回転速度 : 1 rpm) [8,9] を行うことにより作製した．HPT 加工用の原料として，高純度 V 多結晶 (純度 : 99.9%) を用いた． HPT 加工された円板状試料 (厚さ t ~ 0.5 mm) の中心から 2.5 mm の位置から測定用試料を放電加工機で切り出した．磁化測定用試料として 0.5 × 2 × 2 mm^3 のサイズの試料を準備した．HPT 加工により，V における結晶粒のサイズは，~40 μm (N = 0) から ~330 nm (N = 5) 程度まで微細化されることが分かっている [9].

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_c，上部臨界磁場 H_{c2} の評価を行った．

３．結果および考察

図 1 に SQUID 磁束計を用いて測定した HPT-V の磁化 M の温度依存性を示す．図 1(a)～図 1(d)は，HPT 加工の回転数 N = 0，1/8，1，20 による $M(T)$曲線の変化を示している．磁場中における超伝導体は反磁性を示すことから，温度の低下とともに負の磁化 M が生じる温度は磁場中の臨界温度 T_c (H)に対応する．同じ磁場で比較すると，HPT 加工とともに T_c が増加していることが分かる．また，T_c より十分低温における磁化 M は N とともに負に増加していることから，HPT 加工により反磁性が増加することを示している．超伝導体に磁束量子が進入する磁束状態における $T_c(H)$の上昇は上部臨界磁場 $H_{c2}(T)$の上昇を意味し，また，反磁性の増加は磁束ピン止め力の増加を意味している．

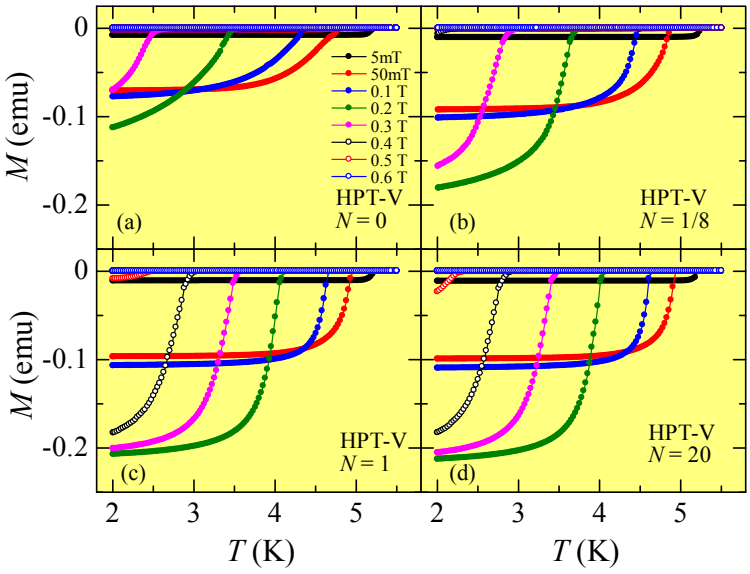


図 1　HPT-V の磁化 M の温度依存性. (a) N = 0, (b) N = 1/8, (c) N = 1, (d) N = 20.

図 1 に示した $M(T)$曲線から定義した HPT-V の上部臨界磁場 $H_{c2}(T)$ を図 2 に示す．破線は，単結晶 V における $H_{c2}(T)$ [10] を示す．図より，HPT-V では単結晶 V よりも $H_{c2}(T)$が大きく，HPT 加工の回転数 N の増加とともに $H_{c2}(T)$が増加していることが分かる．このことは，HPT 加工が $H_{c2}(T)$を上昇させるのに有効であることを示しており，HPT 加工によって導入された転位や粒界などの格子欠陥 [1-4] が $H_{c2}(T)$ の増加に寄与していると考えられる．

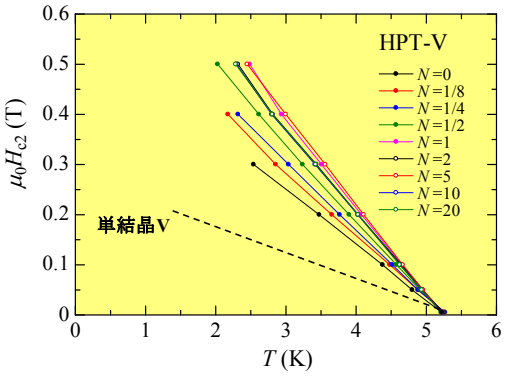


図 2　HPT-V における上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性．破線は単結晶 V における H_{c2}.

$H_{c2}(T)$の上昇の起源を議論するために，$H_{c2}(0)$の値を超伝導体の微視的乱れの度合いを反映する残留抵抗率

ρ_0の関数として整理した (図 3). この図より, $H_{c2}(0)$はρ_0とともに直線的に増加しており, $H_{c2}(0)$は HTP によって導入された欠陥によって増加していることが分かる. また, $N > 5$ における $H_{c2}(0)$の減少はρ_0の減少と相関している.

“dirty”超伝導体では, 上部臨界磁場は$H_{c2} \propto \rho_0 \gamma T_c$と表され, ρ_0に比例することが分かっている. この式は, $H_{c2}(0)$が超伝導体の本質的な特性である物質定数 (電子比熱係数γ, T_c) だけでなく, 超伝導体内の乱れに関係したρ_0にも依存することを示している. このことから, $H_{c2}(0)$は超伝導体固有の特性 (特に, “pure”超伝導体の場合) であるとともに, HPT 加工による欠陥の導入によって大きく向上させることができる量であることが分かる. 以上の結果から, 実験的に明らかになった $H_{c2}(0)$とρ_0の比例関係 (図 3) は, 乱れが強い“dirty”超伝導体の理論によって記述できることが分かった. また, 以下の考察からも, ρ_0とともに増加する $H_{c2}(0)$の振る舞いを説明できる. つまり, HPT 加工により残留抵抗率ρ_0が増加することは結晶欠陥による伝導電子の散乱が増加することを意味し, この時, 平均自由行程 l は減少する. l の減少によって GL コヒーレンス長ξは短くなるため, $H_{c2}(T)$が増加することが説明できる.

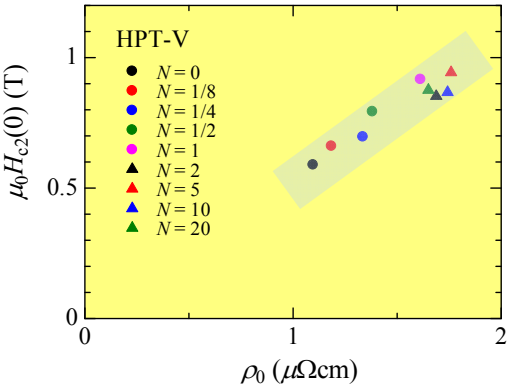


図 3　上部臨界磁場 $H_{c2}(0)$の ρ_0 依存性.

４．まとめ

本研究では, HPT 加工により微細構造を導入したバルクナノ V の超伝導渦糸状態を明らかにすることを目的とした. そのために SQUID 磁束計を用いて磁化測定を行い, 電気抵抗測定の結果と併せて解析を行った. その結果, HPT 加工によって上部臨界磁場 $H_{c2}(0)$がともに増加することが分かった. 電気抵抗率の測定から求めた残留抵抗率ρ_0と $H_{c2}(0)$の相関を実験的に明らかにし, $H_{c2}(0)$の増加が HPT 加工によって導入されたひずみや結晶粒界などの欠陥による効果であることを示した.

引用文献

[1] M. J. Zehetbauer and Y. T. Zhu, “Bulk Nanostructured Materials”, (Wiley-VCH, Weinheim, Darmstadt, 2009).

[2] B. S. Altan, “Severe Plastic Deformation” (Nova Science Publishers, New York, 2006).

[3] R. Z. Valiev, Alexander P. Zhilyaev, and T. G. Langdon, “Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications”, (John Wiley & Sons, New Jersey, 2014).

[4] I. Sabirov, N. A. Enikeev, M. Yu. Murashkin, and R. Z. Valiev,” Bulk nanostructured materials with multifunctional properties”, (Springer, New York, 2015).

[5] K. Edalati, Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2013), (2013) 1.

[6] T. Nishizaki, S. Lee, Z. Horita, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Physica C 493 (2013) 132.

[7] T. Nishizaki, Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2016), (2016) 47.

[8] S. Lee and Z. Horita, Mater. Trans. 53 (2012) 38.

[9] S. Lee, K. Edalati, and Z. Horita, Mater. Trans. 51 (2010) 1072.

[10] S. T. Sekula and R. H. Kernohan, Phys. Rev. B 5 (1972) 904.

様々な構造をもつ超伝導体中における量子磁束マニュピレーション

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、東北大金研　野島勉　佐々木孝彦

Manipulation of quantized vortices in meso/nanostructured superconductors

Satoru Okayasu, Nobuhito Kokubo[1], Tsutomu Nojima[2], Takahiko Sasaki[2]

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195

[1] Department of Engineering Science, University of Electro-Communications, Tokyo 182-8585

[2] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Scanning SQUID Microscope, Quantized Magnetic Flux, Mesoscopic superconductors

In mesoscopic superconductors, arrangements of quantized magnetic flux (vortices) are determined by the interplay between the confinement geometry and mutual repulsive interaction. While many mesoscopic flux states have been proposed theoretically and observed experimentally, some unique flux states, including the multiply quantized flux (giant vortex) and anti-flux (antivortex), remain an experimental challenge. In this study, we report magnetic visualizations of fluxoid states in mesoscopic squares of amorphous superconducting thin films with five antidots by the scanning SQUID microscope. The observed magnetic images clearly reveal how the magnetic flux are distributed and trapped in the antidots at different magnetic fields. For low flux filling in the antidots, fluxoid arrangements with different symmetries appear with the same flux number and frequency of the arrangements varies with the spacing between the antidots. For high flux filling, we observed multiply quantized fluxoid arrangements and/or interstitial vortices between antidots. The results reveal that proper arrangement of antodots is necessary for observing multiply quantized magnetic fluxoid states.

1. 緒言（Introduction）

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、主に特定の形状もしくは構造（四角、三角、傾斜組成）をもつ微小超伝導体に侵入した磁束量子の配列を走査 SQUID 磁気顕微鏡で詳細に観察

し、バルクな超伝導体に現れない微小系特有な磁束状態を可視化してきた[1-4]。誘起された磁束数に応じて形成される磁束配列や独特な殻構造、それらを特徴づける充填規則を見出し、閉じ込めた二次元電子クラスタ（Wigner Clusters）との共通点を示してきた[4]。

さらに微小超伝導体の磁束系では、複数の磁束量子が融合した多重磁束量子（巨大渦）や向きが反対の反磁束量子（反渦糸）を伴う独特な配列状態が可能となる。微小超伝導体では、閉じ込め形状と磁束配列との整合条件（Commensurability）により、対称性誘起の多重磁束/反磁束状態の出現が理論的に提案され、その可視化実験が挑戦されて続けている。本研究では、磁束配列が容易に形状と整合する仕掛けとして微細孔（または窪み）を導入し、磁束量子の多重化や反磁束量子、さらに対称性誘起の新たな磁束状態の創出と制御方法の確立を目指した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

試料は Si 基板上に堆積させたアモルファス Mo_xGe_{1-x} 薄膜（x ～ 0.78）である。微細孔（ホール）を伴う微小な正方形に加工した。孔の位置は正方形の中央と対角線上に設け、孔間隔が異なる複数の試料を用意した。

超伝導磁束の観測にはセイコーインスツルメンツ(株)製の走査 SQUID 顕微鏡(SQM-2000)を用いた。磁束状態は、磁場と温度の履歴に依存する。本研究では、この影響が最も少ない磁場中冷却法で得られた磁束状態に着目し、測定を進めた.

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 は、走査 SQUID 磁気顕微鏡で得られた磁束状態の磁気イメージである。印加した磁場の侵入は、微細孔付近に集束し、多重化した磁束を含む様々な磁束配列が出現した様子がわかる。微細孔の数 N(ここでは N=5) と磁束数 n が等しくなる場合をマッチングと呼び、磁束はすべての孔を満たすように侵入した。微細孔数と磁束数で決まる充填率 f(= n/N)が 1 以下の場合、磁束はすべての孔に侵入できない。このため、図 2 に示すようにどのように磁束が孔を占めるのかは一意に決まらず、複数の磁束配列が同じ磁束数で現れるが、微細孔の間隔を狭め、磁束間にはたらく相互作用を強めると、対称性のよい磁束配列の頻度が高まることがわかった。一方、マッチングを超える高充填(f> 1)では、多重化した磁束が四隅の微細孔に現れたが、f > 9/5 で微細孔周辺の超伝導膜への渦糸侵入が起こった。微細孔の間隔を広げたり、あるいは狭めたりすると、磁束の多重化が渦糸侵入により妨げられることから、適切な微細孔の配置が磁束の多重化に必要となることが分かった。

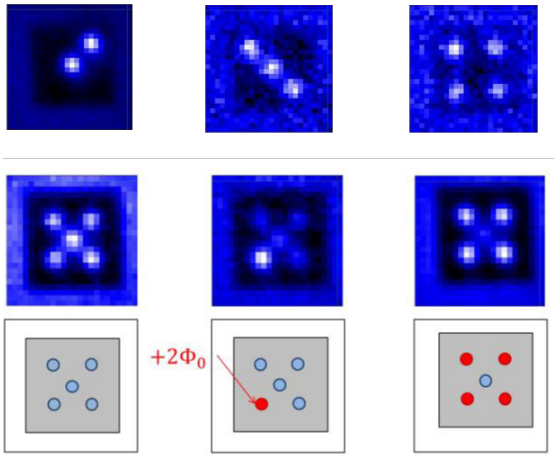


図 1. 走査 SQUID 磁気顕微鏡で得られた磁束配列の磁気イメージ

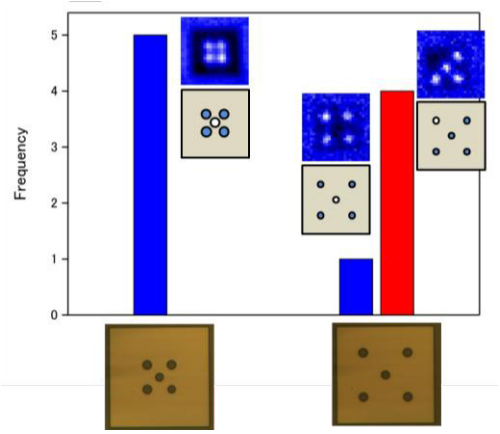


図 2. $f = 4/5$ における磁束配列と頻度

4. まとめ（Conclusion）

平成 28 年度は、微細孔を導入した微小な正方形超伝導体において、微細孔の配置を調整することにより多重化した磁束状態の可視化に成功し、本研究で目指す磁束配列の制御方法の一つとして有効であることを実証した。今後は、その発展型である多連結の磁束量子セルの改良に活かし、セルオートマトンの原理に基づくデバイス応用の発展を目指していく予定である。

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。

引用文献（Reference）

[1]N. Kokubo, H. Miyahara, S. Okayasu, T. Nojima,
"Vortex shells in mesoscopic triangles of amorphous superconducting thin films", 査読有, Physica C 530, 42 (2016).
[2]Kokubo, H. Miyahara, S. Okayasu, and T. Nojima.
“Commensurate and incommensurate Vortex States Confined in Mesoscopic Triangles of Weak Pinning Superconducting Thin Films”, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有,Vol. 84 No. 4, p.043704 (2015).
[3]N. Kokubo, S. Okayasu, T. Nojima, H. Tamochi, and B. Shinozaki,
"Direct Imaging of Vortex Polygons and Vortex Shells in Mesoscopic Squares of a Weak Pinning Superconducting Thin Film", Journal of the Physical Society of Japan, 査読有,

83, 083704 (2014).
[4]N. Kokubo, S. Okayasu, T. Nojima, T. Sasaki,
“Observation of Multi-Vortex States Confined in Mesoscopic Superconductors of Different Geometric Shapes”,
International Symposium on Superconductivity (ISS2015), Tokyo (Funabori), Oral presentation, 18 November 2015.

銅酸化物高温超伝導体における 3*d* 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，浅野俊，
藤田全基　KEK-物構研　岸本俊二　J-PARC　鬼柳亮嗣

Imaging of 3*d*-electron orbital in High-T_c cuprates

H. Kimura[1], M. Mitarashi[1], T. Sakakura[1], K. Tsutsumi[2], S. Asano[2], M. Fujita[2], S. Kishimoto[3], and R. Kiyanagi[4]
[1]IMRAM, Tohoku University, [2]IMR, Tohoku University, [3]KEK-CMRC, [4]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 Nd_2CuO_4 (NCO) has been performed using synchrotron x-ray diffraction. In the as-grown NCO, a single Nd site in the unit cell was confirmed, which is in sharp contrast to the case of Pr_2CuO_4 (PCO), where two different Pr sites exists in the unit cell. Furthermore, about 2 % defect at Cu site was observed. Crystal structure of NCO with different Ar-annealing temperatures was investigated. By Ar-annealing at T = 750 degree, lattice parameter of the *a*-axis extends but that of the *c*-axis shrinks. However, atomic arrangement in the unit cell does not change so much and the defect of Cu site still persists. By Ar-annealing at T = 850 degree, the pseudo cubic Nd_2O_3 phase was precipitated, which is same as seen in Ar-annealed PCO. The defect of Cu was recovered by high-temperature Ar annealing.

１．はじめに

$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (NCCO) は，(Nd,Ce)O ブロック層と CuO_2 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．ブロック層の 3 価の Nd イオンを 4 価の Ce イオンで置換する事により CuO_2 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_2 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 $(Nd,Ce)_2O_3$ 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アニールに対する結晶構造変化を詳細に調べてきた．今回は Ce をドープしない母物質 Nd_2CuO_4 (NCO) について，as-grown，及びいくつかの温度で還元アニールされた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，750℃，850℃，900℃還元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．750℃の還元アニールでは，格子定数が*a*軸方向では0.036%伸び，*c*軸方向では0.047%縮んだが，異種の構造相Nd_2O_3の析出は確認できず，またAs-grown試料で見られたCuサイトの欠損は補償されていなかった．更に高温の850℃アニールにより，*a*軸長が0.02%伸び，*c*軸長が0.04%縮んだ．このアニールによりNd_2O_3が析出することが分かった（図1参照）．また，Cuサイトの占有率がほぼ100%になった．このことは，異種

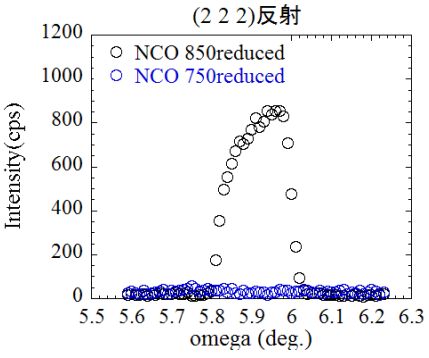


図 1. Nd_2O_3 の(2 2 2)反射

構造相が析出することにより, Cuサイトの欠損が保証され, CuO_2面が最適化されていることを示している. 一方900℃アニールでは，*a*軸長が0.03%縮むという，これまでと逆の傾向を示すとともに，Cuの欠損が再び生じた. これは, アニール温度が高すぎたため, 結晶が分解し始めていることを示している. As-grown PCOで観測されていたPrの2サイト構造は，As-grown NCOでは観測されなかった．頂点酸素を持たない T′–構造では，希土類サイトの種類や，還元アニールの温度により，様々な構造変化が生じることが今回の研究により明らかになった．今後は超伝導組成のCeドープ試料についても，系統的に実験をしていく予定である.

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^{-1}. In order to elucidate the interaction between localized spin on metal ion and π electron, a magnetic interaction between *f* electron and π radical on Ln-NO complex is also examined. There is an overlap between *f* electron and π radical, which results a weak antiferromagnetic interaction in the complex.

１．緒言

近年、熱や光などの外場により、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）。加えて類似構造を有する Co-Fe４核錯体（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し詳細な電子状態を明らかにした[1-3]。このように、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。そこで、より議論を深めるために、平成２７年度に引き続き、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（Ln-NO）錯体[Ln(hfac)$_3$(2pyNO)]（*Dalton. Trans.*, **2013**, *42*, 13968）（図２）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。

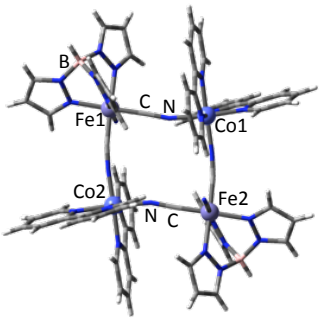


図１　Fe-Co 錯体のモデル構造

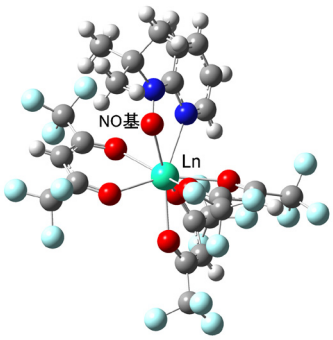


図２　Ln-NO 錯体のモデル構造

２．研究方法

本研究では、前年度に引き続き（A）Ln-NO 錯体の量子化学計算による電子状態の詳細な解明、（B）金属種や構造の違いに伴う *f*-π 磁気的相互作用の違いの解明、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。まず、X 線構造解析による座標から、実在構造に基づいたモデル錯体を作成し（図２）、Gauss 基底を用いた DFT 計算を実行することにより、スピン・電子状態を明らかにした。これらは局在スピンを有する開殻分子であるため、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）法にて補正した。その上で、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、Ln-NO 間の磁気的相互作用を定量的に算出した。その後、配位子の構造を変化させることにより、磁気的相互作用のパスを明らかにすることを試みた。

３．結果及び考察

計算されたエネルギーなどから、ランタノイド上の局在した *f* 電子（スピン）と NO のπラジカルとの間に有意な反強磁性的相互作用を有することが示された。この大きさは、金属種はもちろん、構造の違いによっても変化することがわかった。反強磁性的相互作用の起源を明らかにするために、*f* 電子（スピン）とπラジカルとの軌道重なりを求めた。図３には Ising ハミルトニアンでのカップリングパラメータ（J_{Ising}）と、軌道重なりをプロットしたものである。この結果から、軌道重なりが磁気的相互作用の原因であることが示された。次に、構造との相関を求めるために、Dy-NO 錯体において、NO 基との２面角を変えながら J_{Ising} 値を計算しプロットしたところ、良い相関が見られた（図４）。このことから、*f* 電子（スピン）とπラジカルの軌道重なりを、分子構造により変化させ、制御できる可能性を示すことに成功した。これらの結果は論文投稿に向けて準備中である。

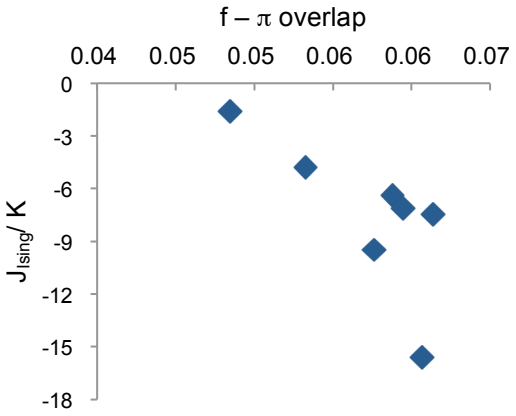


図３　計算された J_{Ising} 値と軌道重なりの相関

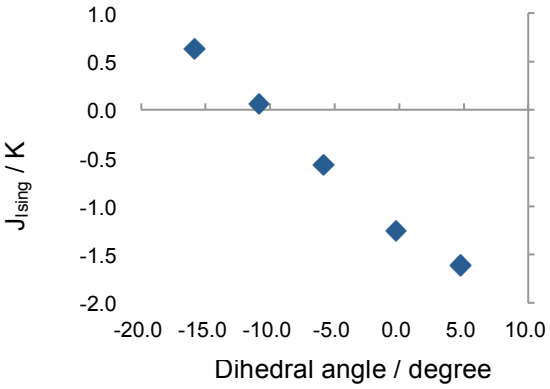


図４　Dy-NO 錯体における J_{Ising} 値と NO 基の２面角の相関

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[1-3]。また Ln-NO 錯体ではランタノイド上には局在した *f* 電子が、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にもかかわらず、π ラジカルと有意な磁気的相互作用を有することを示すことに成功した。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が示された。

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所・共同利用研究課題（課題番号：16K0017）として助成を受け、磁気物理学研究部門・野尻浩之教授との共同研究により遂行された。

引用文献

1) 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.

2) 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.

3) Y. Kitagawa, M. Asaoka, K. Miyagi, R. Teramoto and M. Nakano, “DFT Study on Electronic Structure and Magnetic Interaction of Multibistable Cyanide-Bridged Iron-Cobalt Square Complex”, **Invited talk**, Osaka City University International Conference in 2016 (OCUIC-2016) on Molecular Spins and Quantum Technology, Osaka City University, Sep.1, 2016

トリプルデッカー型構造を持つルテノセンの混合原子価状態の解明および磁性への展開

研究代表者：埼玉大院理工　斎藤　雅一
研究分担者：埼玉大院理工　古川　俊輔　濵田　純平

Investigation on Mixed-Valent State of a Ruthenium Triple-decker Complex and Development of the Magnetism

Masaichi Saito, Shunsuke Furukawa, Jumpei Hamada
Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama, 338-8570

Keywords: stannole, triple decker, ruthenocene, mixed valence, oxidation

To create a molecule-based magnet with a high ferromagnetic transition, the combination of a two-dimensional layer magnet and a one-dimensional columnar magnet system was recently utilized. Inspired by the report on the utilization of ferrocene as a one-dimensional columnar magnet system, we became interested in the use of our triple-decker ruthenocene bearing a stannole ligand because this complex exhibits a reversible one-electron redox behavior in the cyclic voltammetry, suggesting that its one-electron oxidation product, which is considered to have a mix-valent state, should be stable and utilized as a source, as does ferrocene in the previous report. We therefore examined the one-electron oxidation reaction of the complex using TCNQ, based on the previous report. However, we obtained un expected TCNQ adduct, where the original triple-decker framework collapsed, even though the reaction mixture revealed complicate EPR signals accompanied by those of TCNQ anion radical, suggesting that the targeted mix-valent compound should intermediary be formed. We next utilized Ag carborane as an oxidant bearing a non-nucleophilic anionic moiety. However, a lone pair on the tin atom of the triple-decker ruthenocene functioned as a Lewis base to coordinate an Ag cation, and one-electron oxidation did not take place.

1. 緒言

分子で磁石をつくることは、多様な性質をもつナノサイズでの物性の制御に繋がるため、幅広く研究されている。常温での強磁性の達成のためには三次元格子をもった分子設計が必要であると考えられており、近年、本研究の受け入れ担当教授である宮坂らは二次元層状磁性体と一次元磁性鎖を組み合わせ、三次元の磁気秩序の制御に成功している (**図 1**) [(1)]。今後さらにいっそう高温で相転移する分子磁性体を合成するためには、用いる分子系や金属を系統的に変化させる研究が必要であると考えられる。そこで一次元磁性鎖に用いる分子として、これまで用いられてきたフェロセンと類似構造をもつ、ジリチオメタロールを配位子としたトリプルデッカー構造のルテノセンに着目した[(2)]。サイクリックボルタンメトリーによると、この化合物は可逆な一電子酸化・還元過程を示すことがわかっている。即ち、この化合物を一電子酸化すると二つのルテニウム原子間で混合原子価状態が形成され、それが新しい磁性源となると予測される (**図 2**)。このような混合原子価状態を用いると、より高温で相転移する分子磁性体の合成が可能になるのではないかと考えた。その第一歩として、本研究では、ジリチオメタロールを配位子としたトリプルデッカー構造のルテノセンの一電子酸化反応により、その混合原子価状態の性質を調べることを検討したところ、予想外の結果を得た。

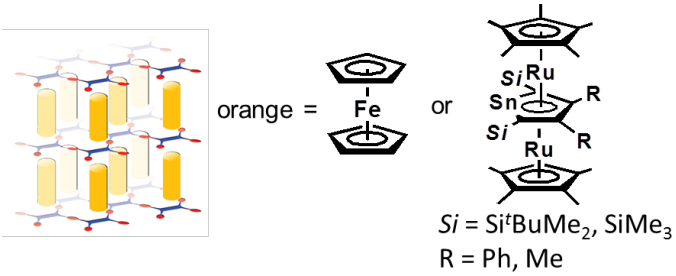


図1. ピラードレイヤー構造の一次元鎖の分子設計

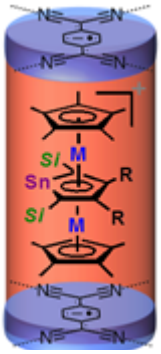


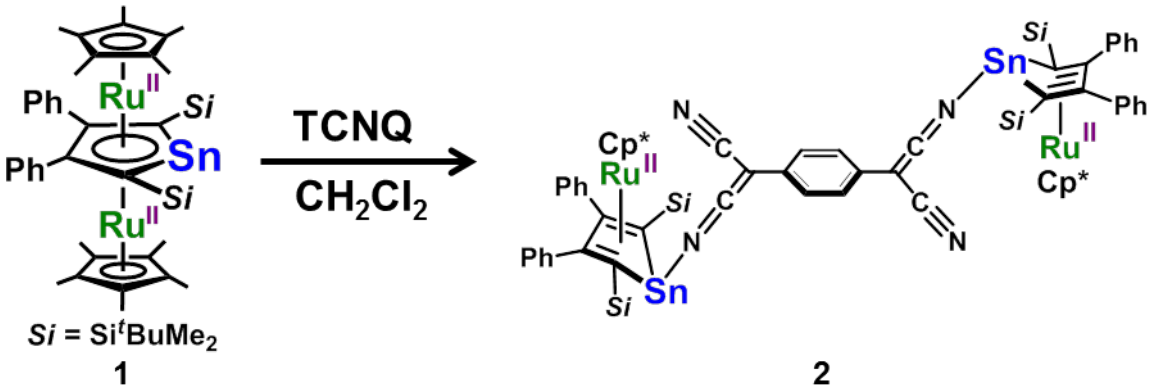
図2. 混合原子価錯体のピラード構造

2. 実験方法

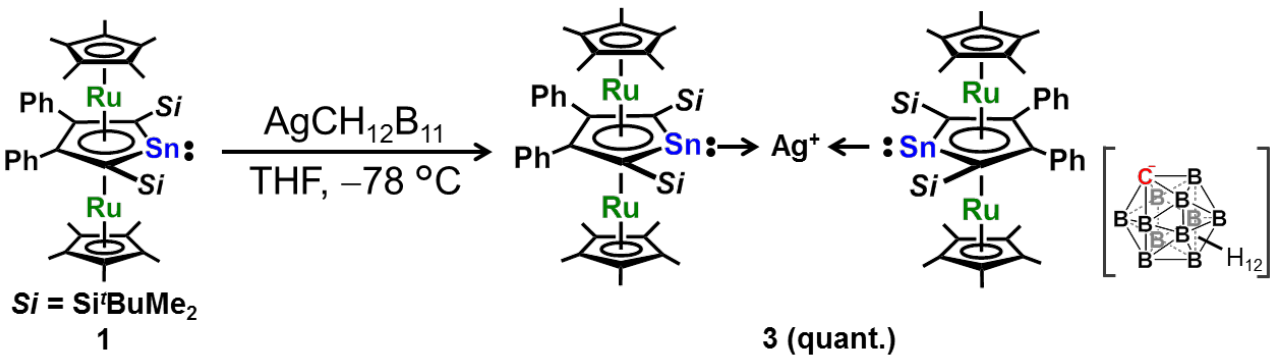
当研究室が見いだした方法によりトリプルデッカー型ルテノセンを合成し、これに対して、TCNQ に代表される様々な一電子酸化剤を作用させ、二つのルテニウム原子の混合原子価状態の合成を目指す。

3. 結果および考察

まず、スタンノール配位子を有するトリプルデッカー型ルテノセン **1** に対し、一電子酸化剤としてテトラシアノキノジメタン (TCNQ) を用いた検討を行った。塩化メチレン中で作用させたところ、溶液の色は **1** の赤色から濃緑色に変化した。反応生成物の ESR 測定を行ったところ、TCNQ ラジカルアニオン由来のシグナルに加え、**1** の酸化体の生成を示唆する複雑な超微細分裂構造が観測された。そこでその反応混合物を再結晶し、得られた黒色結晶のX線構造解析を行ったところ、生成物は予想外にもトリプルデッカー型構造を保持しておらず、スズ上に TCNQ が付加し、スズ－窒素結合を有する錯体 **2** であることがわかった。この理由を明らかにするべく、理論計算を行ったところ、予備的な知見ながら、中間に発生していると考えられる一電子酸化体では、スズ上のカチオン性が極めて高く、その結果生じた TCNQ アニオンラジカルと反応することが示唆された。



次に、求核性の低いアニオン部位をもつ一電子酸化体として、カルボラン酸銀 (I) を用いたところ、一電子酸化の進行を示唆する銀の沈殿を確認したものの、再結晶により得られた生成物は、予想外にも **1** のスズ上のローンペアが銀 (I) イオンに配位した新しい銀錯体 **3** であることがわかった。このことは、錯体 **1** のスズ上のローンペアには配位能があり、スズ上を酸化・還元に不活性な Lewis 塩基で保護することが可能であることを示唆している。



4. まとめ

新しい磁性源の探索としてトリプルデッカー型ルテノセン **1** の一電子酸化体を設計し、その発生を試みたところ、予想外の生成物 **2** 及び **3** を得た。一電子酸化体のスズ上の反応性が高いこと、及びスズ上のローンペアが遷移金属に対して配位能を有することがわかったので、今後、錯体 **1** のスズ上を金属カルボニルで保護し、その錯体の一電子酸化反応を検討する予定である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、共同研究対応教員である東北大学金属材料研究所 錯体物性化学研究部門の宮坂等教授には、実験の手法並びに化合物の解析のご指導を受け、大変お世話になりました。ここで深く感謝の意を表します。また、カルボラン酸銀 (I) を提供してくださった、チェコ・Pardubice 大学の Ruzicka 教授と Dostal 博士に御礼申し上げます。

引用文献

(1) Fukunaga, H.; Miyasaka, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 569.

(2) Kuwabara, T.; Guo, J. D.; Nagase, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Saito, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13059.

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、山田　将大

Magnetic Measurements for Bistable Soft Materials

Ho-Chol Chang,[1] Takeshi Matsumoto,[1] Mayumi Chida[1], and Shota Yamada[1]

1-13-27, Kasuga, Bunkyoku, Tokyo, 112-8551, Japan

Keywords: Valence tautomerism, amphiphilic chains, bistability, Co complex, dioxolene ligand

Herein, the combination of a valence tautomeric (VT) Co-dioxolene core with pyridine-3,5-dicarboxylic acid bis-3,6-dioxaheptyl (2EGEspy), bis-3,6,9,12-tetraoxatridecyl (4EGEspy), or bis-3,6,9,12,15,18-hexaoxanonadecyl ester (6EGEspy) ligands led to the formation of three new VT complexes of the type **Co*n*EGEspy** (*n* = 2, 4, and 6). These complexes were obtained as violet crystalline materials containing the *low-spin* form (*ls*)-[Co^{III}(*n*EGEspy)(3,6-DTBSQ)(3,6-DTBCat)] (*ls*-[Co^{III}], 3,6-DTBSQ = 3,6-di-*tert*-butyl semiquinonato, 3,6-DTBCat = 3,6-di-*tert*-butyl catecholato). Although these complexes are functionalized with oligo(ethylene glycol) (OEG) chains, they exhibited well-defined gradual VT shifts in toluene, whereas an unexpected chain-length dependency was observed for their VT behavior in the condensed phases. The VT behavior of **Co*n*EGEspy** was attributed to the significant modulation of the crystalline phase stability through the length of the OEG chains. In contrast to the previously reported moderate dependency of the melting temperature on the chain length in alkyl-substituted complexes, the self-packing structure and flexibility of the OEG chains result in lower melting temperatures with increasing OEG chain length. Importantly, this work demonstrates the tunability of the synchronicity of molecular VT and solid-liquid transitions of **Co*n*EGEspy** by optimizing the tethered chains, thus establishing a general design strategy for bistable molecules.

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^{III}]（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^{II}]（Fig. 1 右）を含む緑色液体へと変化することで、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。[1-6] 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 12 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

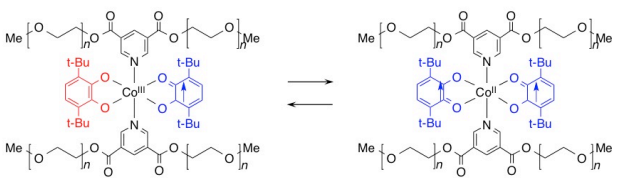


Fig. 1　オリゴエチレングリコキシ鎖を導入したVT錯体

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２，４，６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、257 K においてトルエン/ヘキサンから再結晶することで $n = 2, 4$ 錯体の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。これらの錯体については金属材料研究所所有の SQUID 磁束計を用い 1 T 下、200-400 K 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 $n = 2, 4$ 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^{III}]型と類似していることから 93 K において *ls*-[Co^{III}]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 コアを囲むように自己会合することで、分子間相互作用が大きく変化した。

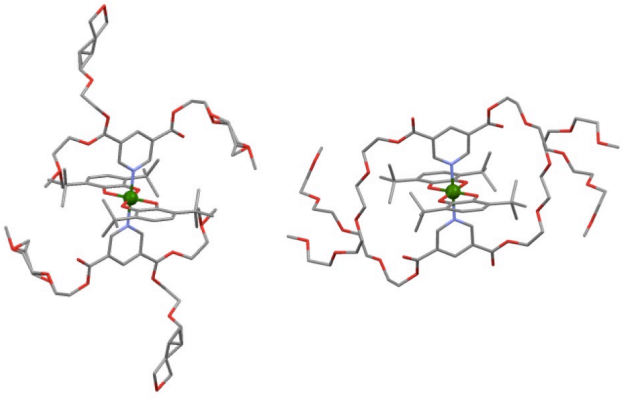


Fig. 2　$n = 2$（左）及び 4錯体（右）の分子構造

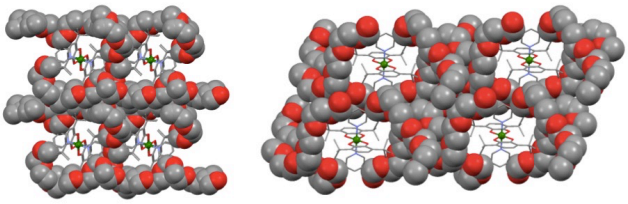


Fig. 3　$n = 2$（左）及び 4錯体（右）の集積構造

$n = 2$ 錯体について磁化率の温度依存性を測定したところ(Fig. 4a)、紫色結晶が緑色液体へと融解する 364 K ににおいて僅かな磁化の急激な上昇を示し、VT と固液転移が同期発現 ($f_{hs\text{-}[CoII]} = 93\%$ (T_m))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し非晶質固体を形成（Fig. 4b)する一方、再加熱により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

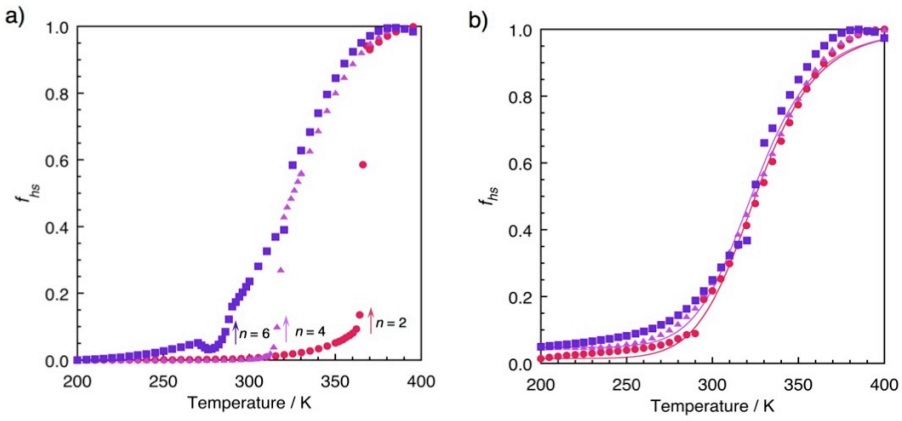


Fig. 4　**Con**EGEspy ($n = 2$(●)), 4(▲), 6(■))のa)加熱及び、b)冷却過程における*hs*-[Co^{II}]分率の温度変化

速度論的に抑制された結果であると示唆される。n = 4 錯体は、319 K で液体へと融解するが、生成した液体は緑色と紫色の混合色を呈しており、その後の温度上昇に従い徐々に緑色へと変化した。融解に際し、磁化率は部分的に上昇し 43%の *hs*-[Co^{II}]を与え(Fig. 4a)、冷却過程には n = 2 錯体と同様の挙動を示した(Fig. 4b)。最後に、n = 6 錯体は 270 K で紫色結晶が同色液体へと融解し、その後の昇温により緩やかに緑色液体へと変化した(Fig. 4a)。以上の鎖長の異なる錯体の磁化率、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鎖長により広範囲に変調できる事が明らかとなった。

冷却過程における磁化率の温度依存性の解析から Table 1 の結果を得た。これらの熱力学的パラメーターから、孤立系における VT 挙動($T_{1/2}$, ΔH_{VT}, ΔS_{VT})は側鎖の影響を受けず緩やかであるのに対し、固体の融点は OEG 鎖長により大きく変調する。注目すべき事に、**Co*n*EGEspy** においては、鎖長の伸長に伴う ΔS_m 項の増加が **CoC*n*Opy** 系に比べ大きい。これは、アルキル鎖に比べ回転障壁の小さい OEG 鎖の柔軟性に基づく。実際、Fig. 2 に示す構造中にはゴーシュ配座が複数観測され、OEG 鎖がエントロピー溜として作用していることがわかる。この ΔS 項が ΔH 項に比べ大きいため、OEG を含む VT 錯体は鎖長の伸長に伴い、融点が大幅に低下し、幅広い同期性の変調を示すことが明らかとなった。

Table 1. Co*n*EGEspy (n = 2, 4, 6)及び、**CoC*n*Opy** (n = 9, 12, 17)の熱力学パラメーター

	Co2EGEspy	Co4EGEspy	CoC9Opy	CoC12Opy	CoC17Opy
T_m	364	319	377	367	365
ΔH_m (kJ mol^{-1})	82.8	108	80.9	103	130
ΔS_m (J K^{-1} mol^{-1})	228	339	215	281	356
$T_{1/2}$	325	324	322	316	311
ΔH_{VT} (kJ mol^{-1})	49.7	49.6	59.2	43.3	47.3
ΔS_{VT} (J K^{-1} mol^{-1})	153	153	184	137	152

４．まとめ

本研究ではボルツマン型分子平衡を急峻な一次相転移型へとすべく、OEG 鎖を導入した新規 VT 錯体を合成した。本系に導入した OEG 鎖はアルキル鎖よりも大きなエントロピー効果を発現した結果、*ls*-[Co^{III}]結晶の融点並びに VT と固液転移の同期性を大きく制御できることを体系的に実証した。この様な分子性格子の合理的設計による双安定性の制御法は VT 錯体に限らず幅広い分子に適応しうると期待できる。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) H.-C. Chang, M. Chida, M. Wakizaka, T. Matsumoto, W. Kosaka, H. Miyasaka: manuscript in preparation.

ウラン系磁性超伝導体の単結晶育成と試料評価

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]　東北大金研　山村 朝雄[2]

Single crystal growth of U-based magnetic superconductors

Noriaki K. Sato[1], Kazuhiko Deguchi[1], Keiichiro Imura[1], Shota Kunikata[1], Tomoo Yamamura[2]
[1]Department of Physics, Graduate School of Science, Nagoya University, Nagoya 464-8602
[2]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 U-based magnetic superconductors, it is needed to prepare single crystals of good quality: Otherwise, neither superconductivity nor magnetism will be observed. Here we report the characterization of single crystalline UNi_2Al_3 samples prepared at IMR: we show that the constituent element composition plays a crucial role in the high-quality single crystal growth.

１．緒言

磁気秩序と超伝導の共存・競合は古くて新しい問題である。1980 年代には 4f 電子からなる希土類元素を含んだ化合物中で磁性と超伝導の共存・競合が見出され、大きな話題となった。多様な実験が為された結果、4f 電子は空間的に局在し、結晶中を動き回る電子がクーパー対を形成しようとする傾向を壊す働きはしても、創り出そうとすることのないことが明らかとなった。一方、1990 年代に発見されたウラン系化合物では、希土類磁性超伝導体とは質的に異なる様相が見出され、大きな興味を集めた。例えば UPd_2Al_3 においては、反強磁性秩序状態（T_N = 14.5 K）中において、重い電子が超伝導状態に転移する（T_{SC} = 2 K）。本研究課題代表者らは、金研アルファ放射体実験室等で単結晶育成を行い、新型の超伝導発現機構（磁気励起子媒介超伝導）を提案した。即ち、ウラン原子に由来する 5f 電子は局在性と遍歴性の双方を担い、前者の運動（集団励起）が後者に引力相互作用をもたらし、その結果、超伝導が発現する[1]。これは、遍歴・局在 2 重性と呼ばれ、その後の研究に大きな影響を与えた。

2000 年以降には、強磁性との共存を示すウラン系超伝導体 UCoGe 等が発見され[2]、これまで以上に大きな興味を集めることとなった。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、その結果、UCoGe の良質単結晶をアルファ放射体実験室において育成することに成功し、下部臨界磁場が存在しないこと（即ち自己誘導渦糸状態の存在）を見出すとともに[3]、京大・石田グループとの共同研究により、強磁性と超伝導がミクロに共存すること[4]、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[5]。

ウラン系磁性超伝導体は多様性に富み、新しい超伝導発現機構を生み出すなど、超伝導研究の主要な舞台として発展を遂げている。日本発の上記の成果は、アルファ放射体実験室の存在なくしては得られなかったであろう。

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_2Al_3 や UCoGe の他に UNi_2Al_3, UGe_2 などがあるが、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。例えば、スピン 3 重項超伝導とスピン密度波との共存系と考えられている UNi_2Al_3 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[6]。以上より分かるように、「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純良試料作成が研究の成否を分けることとなる。

拠点化されたアルファ放射体実験室およびそこに設置された装置を活用し、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）が解明されるであろう。

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。今年度は特に UNi_2Al_3 を中心に研究を進めた。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、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。

３．結果

育成された UNi_2Al_3 単結晶の電気抵抗および比熱の温度依存性を図 1 に示す。左パネルに示された様に、いずれの試料も T_{SC} = 1 K 以下でゼロ抵抗を示す。しかし、右パネルに示された比熱の温度依存性を見ると（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）、その様相は試料によって大きく異なる。上半分に「S type」と示された試料は、T_N = 4 K 付近の反強磁性秩序への相転移に伴う比熱異常も、T_{SC} 付近に見られる超伝導転移に伴う比熱異常も比較的明瞭に観測される。但し、試料によっては、ピークがブロードになっているのが分かる。同一のインゴットから得られた試料に

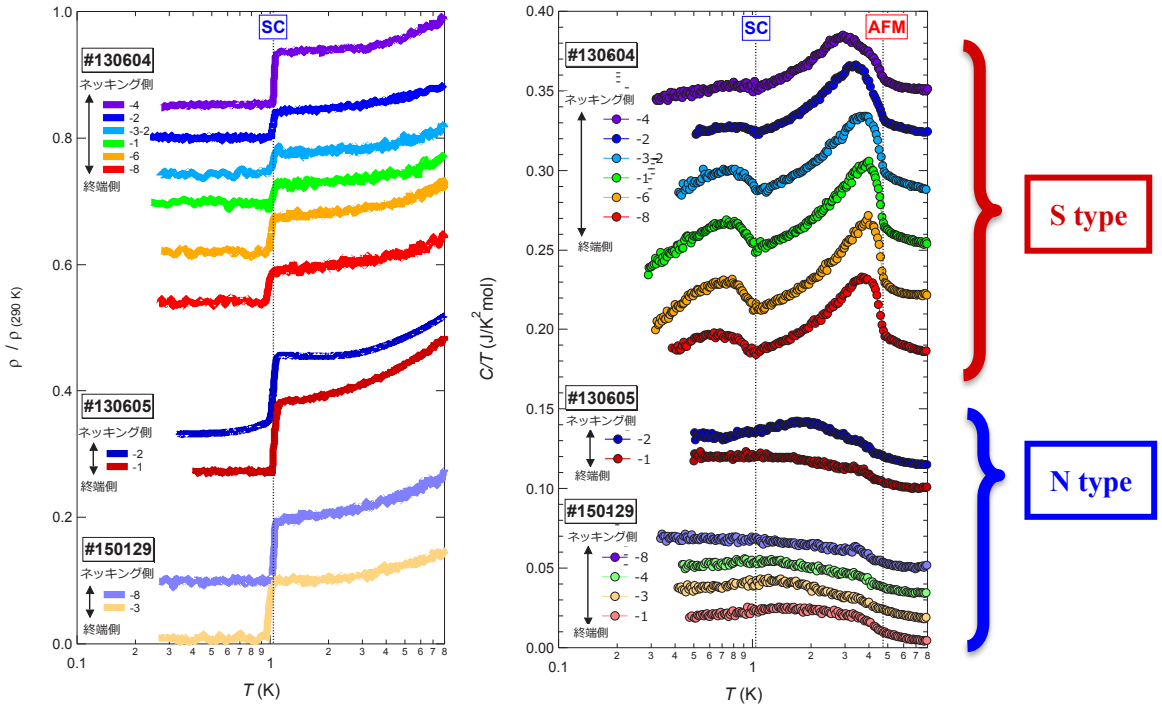


図 1. UNi_2Al_3 単結晶の電気抵抗（左図）および比熱（右図）の温度依存性。3 本のインゴットから切り出された試料について示されている。見易くするため縦軸方向にオフセットがかけられている。

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。これに対し、下半分に「N type」と記された試料は、これらの相転移に伴う異常は明確には観測されない。これらの転移温度を残留抵抗比 RRR の逆数としてプロットすると、図 2 に示すように、転移温度と 1/RRR には相関があるように見える。特に、比熱で T_{SC} を定義すると、S type の試料と N type の試料とが、あるところ（1/RRR = 0.1 付近）を境に明確に区別されるのが分かる。

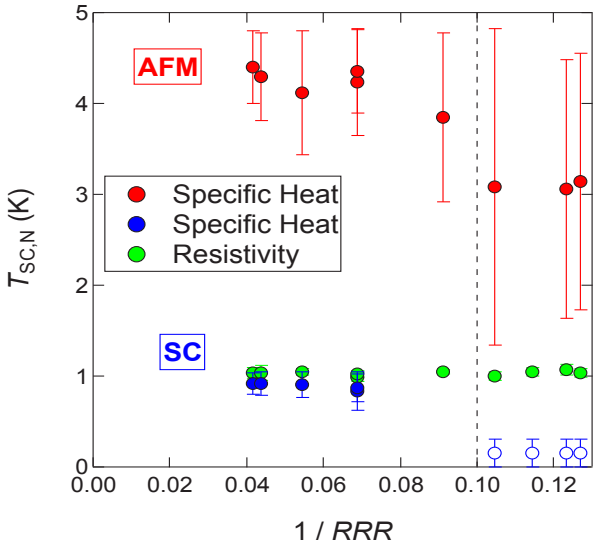


図 2. UNi_2Al_3 の反強磁性転移温度 T_N および超伝導転移温度 T_{SC} の残留抵抗比 RRR の逆数との関係。

これらの試料の X 線粉末回折パターンを見ると（図 3 参照）、S type の試料と N type の試料に、特に目立った相違はない。（試料は実験精度内で単相であり、格子定数も同程度である。ピーク幅にも明瞭な差は見られない。）一方、ICP を用い構成元素（ウラン、ニッケル、アルミニウム）の空間“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（図 4 参照）。組成比を決定する際、3 種類の元素のうち、1 つの元素を一定の値に固定し、残る 2 つの組成比を比較する。図 4 の場合は、Al の組成比を 3 に固定してある。このとき、Ni の組成比を見ると、S type では 2 より小さいのに対し、N type

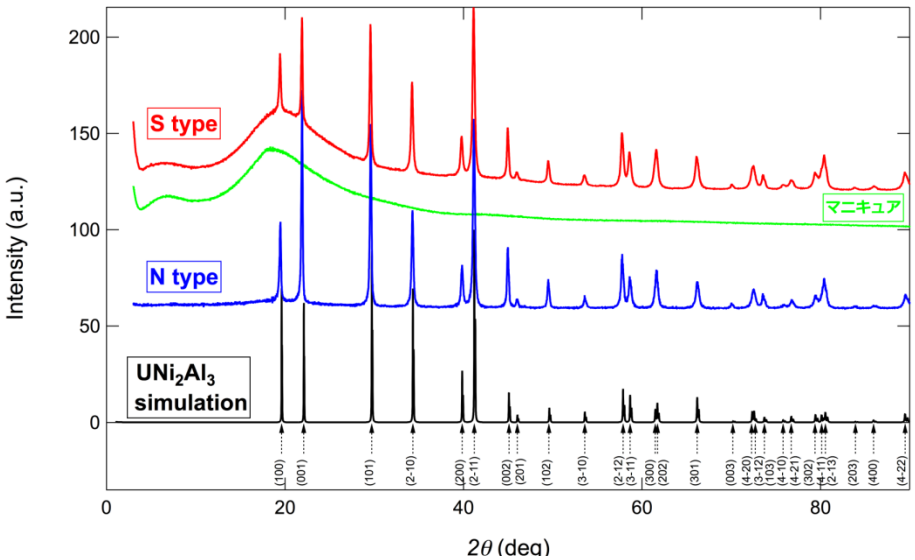


図 3. UNi_2Al_3 のＸ線粉末回折パターン。S type および N type の試料、シミュレーションの結果が示されている。

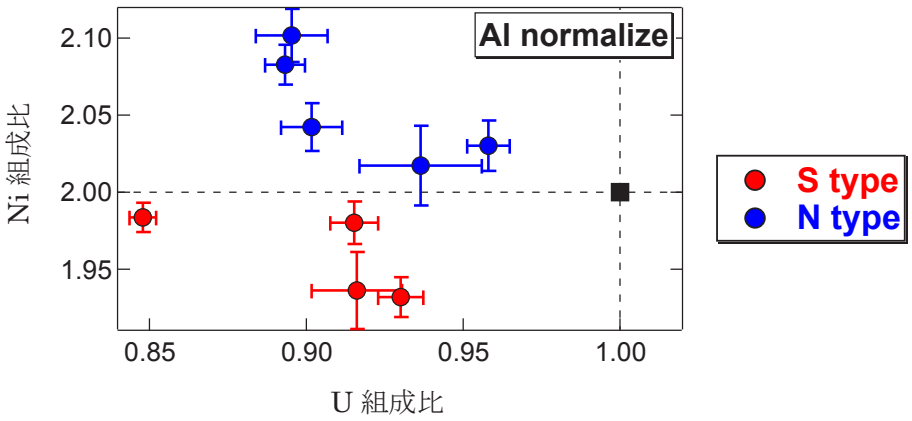


図 4. 組成分析の結果。Al の組成比を 2 と仮定した時の、Ni の組成比が縦軸に、U の組成比が横軸にプロットされている。

では 2 より大きい。このことから、Ni の僅かな組成の違いが 2 つのタイプの相違をもたらしていると考えられる。

これらの 2 つのタイプの物質の構造を詳しく解析すれば、原子配列の乱れなどが分かるだろうと期待される。しかし、ウラン系試料の分析を行える施設は多くはなく、未解明のまま残されている。これが今後に残された大きな問題である。

<u>引用文献</u>

1) N. K. Sato *et al.*, Nature **410** (2001) 340.

2) N. T. Huy *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 067006.

3) K. Deguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, (2010) 083708.

4) Y. Ihara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 206403.

5) T. Hattori *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 066403.

6) N. Sato *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1555.

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 showed anisotropic manetoresisntance (AMR), indicating that magnetic moment was induced in Pt layer due to magnetic proximity effects. The insertion of proper layer between Fe and Pt layers are required to suppress the proximity effect to observe the spin pumping induced by the thermal fluctuation of small magnets.

1．緒言

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 バッファー層を成長させた後に、極薄 Fe 層、Pt 層を成長させた構造となっている。MgO 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 上の Fe 初期成長層は表面エネルギーの関係で粒状に成長す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。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。図 2 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。

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、特性評価を PPMS により実施した。

3. 結果および考察

本構造において、スピンポンピングが誘起されると Pt 層内で逆スピンホール効果によりスピン流は電流に変換されるため、開放端の素子構造においては素子端部に電圧が発生する。しかしながら、今回作製した試料においては再現性のある信号は得られなかった。図 3 にはこの原因を調べる為に評価した磁気抵抗効果の測定結果を示す。基板面内において磁場印加方向を変えながら評価した結果、明瞭な角度依存性が確認されており、異方性磁気抵抗効果（AMR）が発現していることが示唆される。昨年度の検討結果から、本検討で作製した試料において Fe は粒状に成長して微粒子同士は孤立していることが確認されており超常磁性である。一方で、Pt 層の膜厚は 5nm と Fe 層の設定膜厚（0.5nm）と比較して充分に厚いことから伝導電子は主に Pt 層内を伝導することを考慮すると、Fe 微粒子上の Pt 層には近接効果によって磁気モーメントが誘起され、そのために AMR が観測されたと考えられる。

Pt 層に誘起されている磁化は超常磁性が出現しない程度には磁化の熱安定性を有していることになり、本研究の狙いである微小磁性体の熱揺らぎが抑制されていることになる。この要因は Fe 微粒子間隔が 1nm 程度以下と短いことから Pt 層に誘起される近接効果の領域が連続的に繋がっているためと推定される。この問題を回避する方法として、Fe と Pt 層の間に薄い異なる層を挿入して近接効果が生じないようにする構造が挙げられる。今後、適切な物質を用いた挿入層作製し、検討を継続する。

4. まとめ

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。MgO 下地層上に成長した Fe 微粒子/Pt 積層構造を用いて検討したが、Pt 層内に近接効果によって磁気モーメントが誘起され、その結果熱揺らぎが大幅に抑制されることが分かった。

謝辞

超高真空分子線エピタキシー装置、及び PPMS 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。

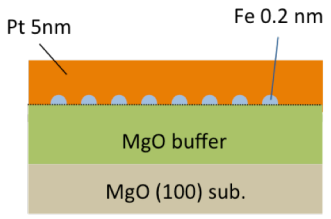


図 1 試料構造の模式図

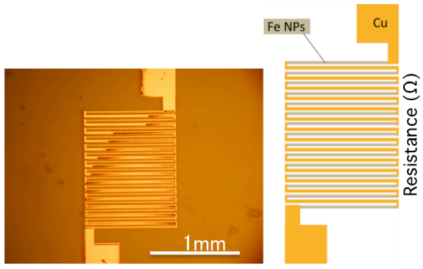


図 2 特性評価素子の光顕写真及び模式図

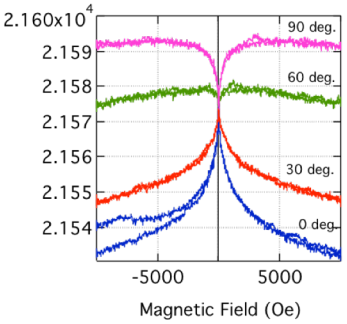


図 3 試料素子の磁気抵抗曲線の角度依存性

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　奥田恭平　三宅陽太　東北大学金研　野尻浩之

Magnetic properties of multidimensional molecular magnets in high magnetic fields

Yuko Hosokoshi[1], Kyohei Okuda[1], Yota Miyake[1], Hiroyuki Nojiri[2]
Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531
[1]Graduate Student, Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531
[2]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 π-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 = 1/2 antiferromagnetic 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 π-conjugated planes. We have succeeded in synthesis of 2-(nitronyl nitroxide-2-yl)-4-halogenobiphenyl (**1**$_X$, X = F, Cl), each of which has the large dihedral angle between nitronyl nitroxide unit and adjacent benzene ring of about 80 degrees. We have obtained three kinds of crystals of **1**$_F$, **1**$_{Cl}$, and **1**$_{Cl}$· H_2O with the isomorphous crystal structure. Each molecule carries an S = 1/2 spin and two kinds of intermolecular antiferromagnetic interactions form an S = 1/2 two-leg spin ladder. We have performed the magnetization measurements of these compounds at 0.5 K in pulsed high magnetic field. The magnetic interactions of rung and leg have been determined to reproduce the spin gap and saturation field. In **1**$_F$, the linear field dependence of magnetization was observed near saturation, which suggests the existence of the frustrated magnetic interaction between ladders. The magnetization was also measured for the crystals of an organic biradical. The magnetization plateau at the value of 2/3 and 5/6 of the full saturation was observed and the magnetic interaction of the six-fold periodicity was studied.

1. 緒言（Introduction）

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。特に一次元反強磁性体における量子磁気状態の研究が進んでいるが、本研究では、磁気相互作用がより複雑に多方向に働く多次元磁性体における量子磁気状態に注目する。一方、有機ラジカル分子磁性体は、軽元素から構成されるため磁気異方性が極めて小さく、理想的なハイゼンベルクスピン系を形成する。申請者は、有機ラジカルの分子内および分子間磁気相互作用を高度に制御する分子設計により、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。

本研究では、π共役系有機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共役平面との大きな二面角が、多方向への磁気相互作用の発現に有利であることに着目し、一連の物質開発を行った。磁気相互作用が制御された S = 1/2 二本足反強磁性梯子格子磁性体を三種類合成し、その強磁場磁化測定を行い、磁場中磁気状態を考察した。さらに、分子内強磁性相互作用をもつビラジカルが４種類の反強磁性相互作用で連結された六倍周期磁性体について強磁場磁化測定を行い、磁気相互作用の同定および磁場中量子磁気状態を考察した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

野尻研究室所有のパルス強磁場磁石と ^{3}He 冷凍機を組み合わせたシステムで、0.5 K において 30 T までの強磁場磁化測定を行った。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。S = 1/2 梯子格子磁性体として、有機モノラジカル 2-(nitronyl nitroxide-2-yl)-4-halogenobiphenyl (**1**$_X$, X = F, Cl)を用いた。いずれも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約 80°、ビフェニル平面が約 60°捻じれた分子構造を持ち、三種類の同形晶 **1**$_F$、**1**$_{Cl}$、**1**$_{Cl}$ · H_2O を得た。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た。磁化率測定の結果、**1**$_{Cl}$ の磁気相互作用は 1 K 以下と小さいため、**1**$_F$ および **1**$_{Cl}$· H_2O について、強磁場磁化測定を行った。また、分子内に 2 つの S = 1/2 を含むビラジカルについて、結晶構造解析の結果、分子内磁気相互作用と、4 種類の分子間磁気相互作用によって、S=1/2 の 6 倍周期構造の形成が示唆された。分子内磁気相互作用はその骨格から 30 K 程度の強磁性相互作用と予想される。磁化率の温度依存性は単調に増加し、分子間磁気相互作用の同定が困難であるため、分子軌道計算を行ったところ、3〜140 K の分子間反強磁性相互作用が予想された。磁気相互作用を同定するため、強磁場磁化測定を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

梯子格子磁性体 **1**$_F$ について磁化測定を行ったところ、基底状態が非磁性であり、4 T 以上で磁化を生じること、11 T で飽和することが明らかになった。磁化率の温度依存性を再現するモデル（桁の相互作用 7.5 K、足の相互作用 2.6 K）の量子モンテカルロ計算と実験値を比較したところ、スピンギャップや飽和磁場は再現されたが、7 T 以上で観測された、磁化の線形的な増加傾向が説明できなかった。この飽和近傍で観測された特異な磁化挙動の起源は明らかではないが、梯子間に働く弱い反強磁性相互作用が磁気的な競合を生じさせている可能性がある [1]。**1**$_{Cl}$· H_2O の磁化曲線は、2 T のスピンギャップと 9 T の飽和磁場を示した。**1**$_F$ と比べて桁の相互作用と足の相互作用の差が小さくなっていることが分かる。桁と足の相互作用がともに 4 K であるとすると、スピンギャップや飽和磁場を再現することができた。しかしながら、磁化の値は 3–4 T にかけて理論値よりも増大しており、再現性も含め、詳細を検討中である。ビラジカルについては、磁化測定の結果、ギャップレスな基底状態を取ること、9−14 T で飽和磁化の 2/3 の値で磁化が一定値を取ること（2/3 磁化プラトー）、19 T 以上で 5/6 磁化プラトーを取ることが明らかになった。測定最大磁場 27 T まで磁化の値は飽和磁化の 5/6 であり、分子軌道計算から予想される 140 K の強い反強磁性相互作用の存在を裏付ける結果となった。また、2/3 磁化プラトーの存在から、30 K 程度の反強磁性相互作用の存在が明らかとなった。残り 2 種類の分子間反強磁性相互作用は、10 K 以下と考えられ、現在、磁化率と磁化曲線を再現する磁気モデルを検討中である。

4. まとめ（Conclusion）

有機ラジカル分子が形成する梯子磁性体について磁化測定を行い、桁と足の相互作用を決定した。**1**$_F$ において、飽和近傍に特異な磁気状態を観測し、磁気的な競合を示唆する結果を得た。有機ビラジカルが形成する 6 倍周期磁性体について磁化測定を行い、飽和磁化の 2/3 と 5/6 に対応する値で磁化が一定値を取る磁化プラトーを観測した。分子間の 4 種類の反強磁性相互作用について、考察した。今後、磁場中比熱測定などを進め、磁場中量子磁気状態の考察を行ってゆく予定である。

謝辞（Acknowledgement）

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) K. Okuda, K. Kikuchi, N. Amaya, H. Yamaguchi, T. Ono, H. Nojiri, Y. Hosokoshi, “Construction of spin ladders by nonplanar nitronyl nitroxide radicals”, 15th International conference on molecule-based magnet, September 4-8, 2016, Sendai, Japan.

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

A stack structure made of ferromagnetic (FM)-metal and oxide layers is often used in spintronic devices. However, the effect of the electronic polarity of the oxide on the magnetism in the adjacent FM-metal layer has not been investigated. We have examined the magnetic and structural properties of Co ultra-thin films deposited directly on the Zn- and O-polar surfaces of ZnO substrates. The magnetic anisotropy and the Curie temperature show polarity-dependent differences for films on these surfaces. Structural analyses reveal that the heterointerface of the Co/Zn-polar surface is atomically flat, whereas that of Co/O-polar surface is rather diffusive. These results suggest that the polarity of the oxide surface plays a key role in determining the properties of the ferromagnetic metal film.

1. 緒言（Introduction）

極性酸化物上にスパッタ製膜した強磁性金属薄膜の構造や磁気特性に注目し、研究を進めた。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存在しているはずである。つまり、下地の極性により強磁性金属薄膜の磁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。代表者はこれまで、強磁性薄膜のキュリー温度や磁気異方性が外部から印加したゲート電界により制御できることを示してきた[1–4]。中でも磁気異方性は、磁気記録応用にとって非常に重要な物性である。代表的な磁気記録素子は、強磁性金属と酸化物の積層構造を利用しており、本研究で得られた新たな知見はこのような構造での新たなデザイン指針を与えるかもしれない。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検証する上でも、理想的な舞台となりうるだろう。

本研究では、ZnO 極性基板上にスパッタ製膜した 3d 遷移金属強磁性体である Co を用いて行った。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、本研究を遂行した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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。O 極性面と Zn 極性面は基板の表裏に存在するため、1.5 cm 角の ZnO 基板を二等分し、それぞれの表と裏に Co/Pt を製膜しただけである。X 線回折により、Co 層は fcc(111)もしくは hcp(0001)配向していることを確認した。原子間力顕微鏡により、試料表面は基板の原子ステップ&テラスがそのまま残っているほど平坦であることを確認した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

本研究の興味深い結論は、同じ物質上に同じ物質を製膜しただけにもかかわらず、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ことである。Zn 極性面上の試料は明瞭な面内磁気異方性、O 極性上の試料は垂直磁気異方性を示し、キュリー温度は Zn 極性面上の試料が約 60 K 高いことが分かった。

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 軸の格子定数と全く同じ(~0.32 nm)であった。これは、Co のバルクの原子間隔より 30%程度大きな値である。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、バルクの格子定数に近づいた。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。

成果は Scientific Reports に掲載された[7]。詳しくはそちらを参照していただければと思う。

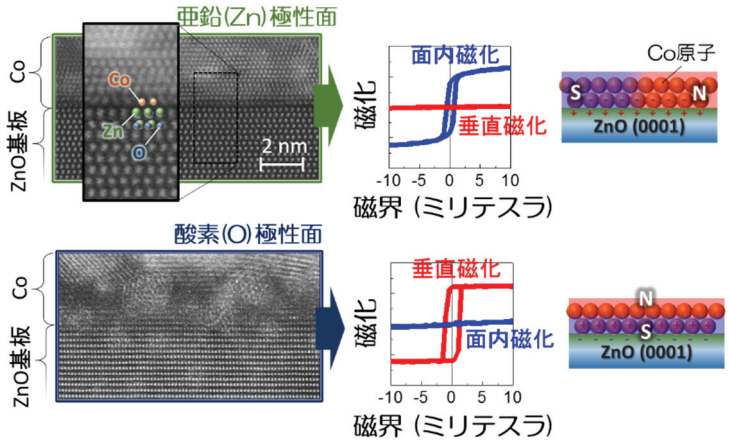


図 1: Zn、O 極性面上の Co の透過型電子顕微鏡像と磁気特性のまとめ。

4. まとめ（Conclusion）

磁気特性の違いは、Co の結晶性もしくは結晶構造に由来したものである可能性が高い。当初目論んだビルトイン内部電界が磁性に影響を及ぼ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る。今後、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。

謝辞（Acknowledgement）

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。

引用文献（Reference）

[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).

[7] D. Chiba, N. Shibata, and A. Tsukazaki, *Scientific Rep.* **6**, 38005 (2016).

磁場誘起合成促進効果の解明

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　山下 美咲　小林領太　三井 好古　東北大金研：高橋 弘紀　宇田 聡

Development of a Quenching Furnace used in High Magnetic Fields for Studying Field-Induced Synthesis Effect

Keiichi Koyama, Misaki Yamashita, Yoshifuru Mitsui, Kohki Takahashi[1] Satoshi Uda[1]

Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: in-field quenching furnace, high magnetic field, magnetic materials

A compact quenching furnace used in high magnetic fields was developed for studying field-induced synthesis effect. The range of the annealing temperature and magnetic field of this apparatus were $T \leq 643$ K and $\mu_0 H \leq 15$ T. The cooling rate was about 30 K/s in magnetic field of $\mu_0 H = 15$ T. As a performance test of the furnace, an in-field heat treatment at 643 K and in-field quenching were carried out for a Mn-Bi ferromagnet. The magnetic field effect on the phase equilibrium between MnBi and $Mn_{1.08}Bi$ was examined.

1. 緒言　(Introduction)

近年、磁石材料やデバイス材料の高機能化を目的に、磁場中熱処理による材料開発が行われているが、「磁場中平衡状態図」が無い状況で、非効率な材料研究が行われてきた。また、これまで磁場中熱処理によって試料を得る際、徐冷を伴うものがほとんどであり、強磁場中における金属組織の状態は、十分に明らかになっていない。最近、Mitsui らは、非磁性粉体同士が、強磁場で磁気エネルギーの利得が大きくなるように、強磁性物質の固相-固相反応が促進されること（強磁場合成促進効果）を見出した [1]。しかし、その反応が進む過程は十分明らかになっていない。金属組織や材料合成に対する磁場効果の理解のために、磁場中急冷した試料を得ることが必要であるが、磁場中急冷による材料合成の報告例は少ない。そこで、本研究の目的は、磁場中合成による磁場効果を明らかにするため、世界最高磁場で使用可能な小型急冷炉を開発することである。装置の性能は、15 T 以上で、500℃以下から 100℃まで 30℃/s 以上の急冷速度を目標とした。

2. 装置概要　(Details of the quenching furnace)

装置の概略図を Fig. 1 に示す。この装置は主に、試料ホルダー、ヒーターと冷却ジャケットからなる試料用電気炉、急冷用水筒の 3 つのパーツから成り立つ。3 つはどれも独立し、全て取り外し可能なデザインとなっている。熱処理・急冷中の試料は、試料ホルダーは上部フランジで固定した

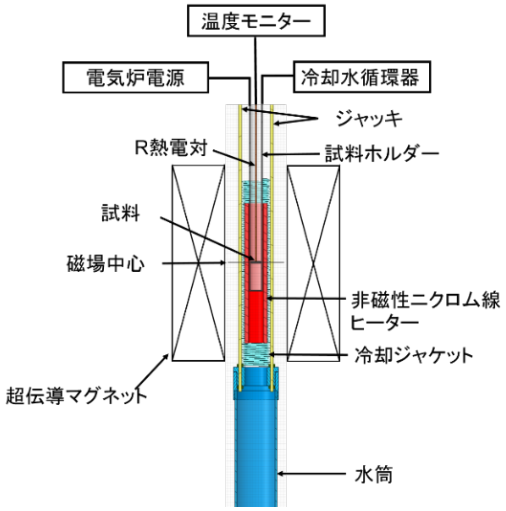


Fig. 1　強磁場中急冷炉概略図。

まま、周りの電気炉と水筒が移動するシステムとなっている。電気炉と水筒は、外付のジャッキによって一体化され、ジャッキを引き上げる。試料は磁場中心に固定したまま、水筒に試料ホルダーが浸されることで急冷される。試料を入れ替える際には、装置本体はマグネットに設置したまま、試料ホルダーのみの取り外しができるデザインとなっている。また、開発した急冷炉は直径 48 mm であり、50 mm ボアを有するマグネットであれば挿入可能である。

3. 性能評価　(Performance test of the furnace)

装置の性能評価を急冷速度の測定と、試料を用いた急冷試験によって行った。Fig. 2 に 0 T、5 T、10 T、15 T 中における 643 K　(370℃) からの冷却曲線を示す。その結果、印加した磁場の大きさに関わらず、約 30 K/s の冷却速度を得られた。また、試料を用いた急冷試験には、低温相(LTP)から高温相(HTP)への総変態温度が 2 K/T の速度で増加することが報告されている MnBi 試料を用いた [2]。急冷した試料の X 線回折測定結果を Fig. 3 に示す。0 T 中で急冷した試料は、HTP のピークを確認できるが、15 T の磁場を印加した試料では LTP のピークが観測された。これらは、Mitsui 等によって報告された MnBi の磁場中平衡状態図と一致した [3]。これにより、磁場による転移温度の上昇を磁場中急冷によって確かめられた。

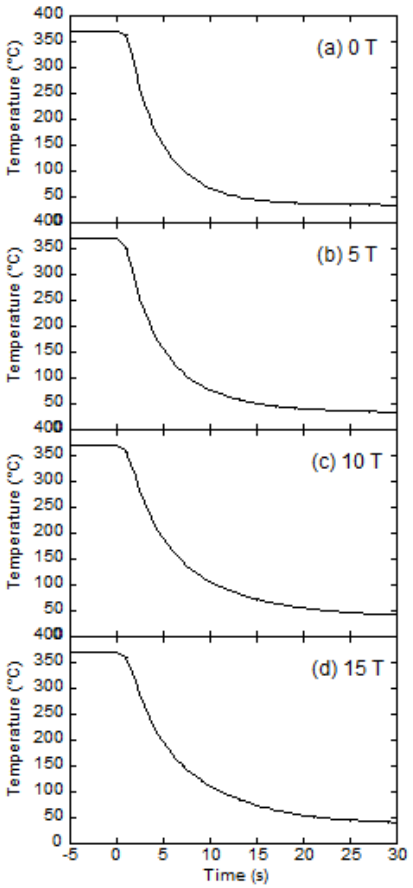


Fig. 2.　0 T、5 T、10 T、15 T 中における 643 K からの冷却曲線。

4. まとめ　(Conclusion)

得られた性能試験結果は、材料合成に対する磁場効果と強磁場中相平衡を評価するための有用な方法の 1 つであることを示した。 強磁場中急冷は、材料の磁場効果の理解および新しい磁性材料の開発に有用であることが期待される。今後、磁場誘起合成促進効果解明のために本装置を用いて研究を進める予定である。

引用文献　(Reference)

[1] Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, K. Koyama, K. Watanabe: J. Alloys. Comp. 615, 131 (2014) 131.

[2] K. Koyama, T. Onogi, Y. Mitsui, Y. Nakamori, S. Orimo, K. Watanabe,: Mater. Trans. 48, (2007) 2414.

[2] Y. Mitsui, K. Koyama, K. Watanabe, Mater. Trans., 54, (2013) 242.

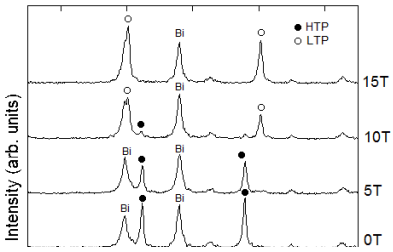


Fig. 3.　0 T、5 T、10 T、15 T 中 643 K から急冷、徐冷（0 T のみ）した試料の粉末 X 線回折パターン。

磁性金属ヘテロ構造における新奇スピン軌道効果の開拓

研究代表者：物材機構 三谷誠司

Study on novel spin-orbit effects in magnetic metal/oxide heterostructures

S. Mitani

National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

Keywords: spin-orbit coupling, perpendicular magnetic anisotropy, voltage control of magnetic anisotropy, magneto-optical Kerr effect, magnetic ultrathin layered structures

Magnetic properties such as perpendicular magnetic anisotropy and its voltage effect were studied in magnetic metal/oxide heterostructures. Large perpendicular magnetic anisotropy was observed for Fe/MgO and Ru/Co_2FeAl/MgO heterostructures. In particular, a wedge-shaped Fe/MgO sample enabled us to systematically examine the layer thickness dependence of magnetic properties.

1. 緒言

次世代磁気メモリ等への応用と関連して、磁性金属/酸化物界面の垂直磁気異方性 [1-3]やその電界効果 [4-5]が注目されている。本研究では、多結晶 Fe/MgO 積層膜の界面垂直磁気異方性や Ru/Co_2FeAl/MgO 積層膜の磁気異方性の電界制御について研究を進めた。なお、後者については文献 5)に成果をまとめてあるので、ここでは前者について主に報告する。

2. 実験方法

背圧 10^{-7}Pa 台の高周波スパッタ装置を用い、熱酸化シリコン基板上に適当なバッファー層を設け多結晶の Fe/MgO 積層膜を作製した。通常の磁化測定用の試料に加え、Fe 層厚依存性を系統的に評価することができるウェッジ構造膜も作製した。振動試料型磁力計の測定に加え、金属材料研究所での磁気光学効果測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、膜面垂直方向に外部磁場を印加した極配置での、Fe/MgO ウェッジ構造膜の磁気光学円二色性（MCD）の測定結果である。Fe 層厚は 0.7nm から 2nm まで変化させており、一方、MgO 層などの他の層の厚さは一定としている。約 0.7nm のとき、MCD 信号が消失し、強磁性が失われていることが分かる。界面スピン軌道効果としては、Fe 層厚が 1.0nm から 1.3nm の間で界面垂直磁気異方性が発現していることが明瞭に示されている。

4. まとめ

MCD などの磁気光学効果の測定が磁性金属/酸化物ヘテロ構造の界面スピン軌道効果の評価に有効であることが分かった。また、多結晶系の Fe/MgO 界面垂直磁気異方性の報告はこれまでになく、本研究での積層構造や成膜条件が効果的であることも明らかになった。

謝辞

磁気光学効果（MCD）測定等、本研究の一部は金属材料研究所・磁性材料研究部門にて行われました。高梨教授、水口准教授、関准教授、窪田助教に研究討論も合わせてお礼申し上げます。

引用文献

1) S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H.D. Gan. M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura and H. Ohno, Nature Mater. **9**, 722 (2010).

2) Z. C. Wen, H. Sukegawa, S. Mitani and K. Inomata, Appl. Phys. Lett. **98**, 242507 (2011).

3) J. W. Koo, S. Mitani, T. T. Sasaki, H. Sukegawa, Z. C. Wen, T. Ohkubo, T. Niizeki, K. Inomata and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **103**, 192401 (2013).

4) Y. Shiota, T. Nozaki, F. Bonell, S. Murakami, T. Shinjo and Y. Suzuki, Nature Mater. **11**, 39 (2012).

5) Z.C. Wen, H. Sukegawa, T. Seki, T. Kubota, K. Takanashi and S. Mitani, Sci. Rep. **7**, 45026 (2017).

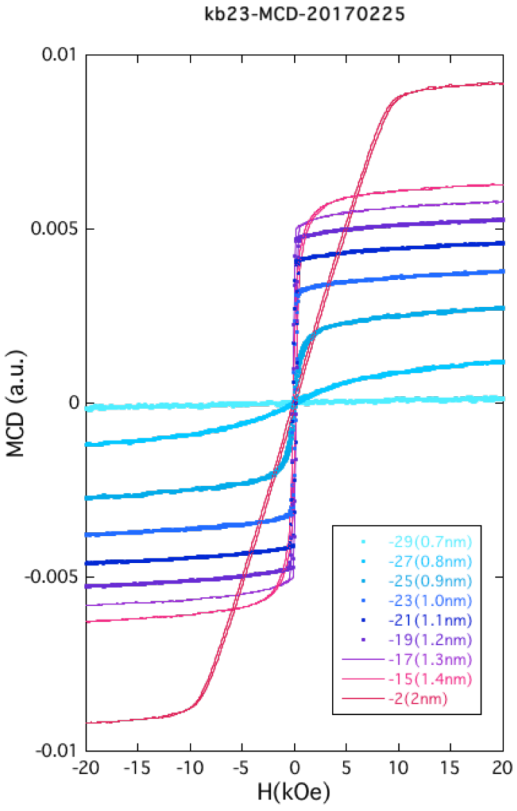


Fig.1. MCD curves wedge-shaped Fe/MgO heterostructures.

ハーフメタル型ホイスラー合金／超伝導体接の作製と評価

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[1], Masahiko Hiroi[1], Takahide Kubota[2], Koki Takanashi[2]
[1]Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890-0065
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Keywords: Heusler alloy, half-metal, superconductor, Andreev reflection, spin polarization

We report magnetization and transport properties of fully-epitaxial multilayer films and those junctions of Co-based Heusler alloy Co_2FeSi (CFS) and superconductor NbN. The saturation magnetization M_s was obtained to be 1200 emu/cm^3, which is same as the bulk CFS value. The superconducting critical temperature T_c was determined to be 16.0 K from resistivity measurements and the upper critical filed H_{c2} was deduced to be 25.7 T in the case of magnetic fields applied to parallel to a MgO-substrate. The differential conductance $G(V_a)$ was measured and analyzed by the modified Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK) theory. The spin polarization P of CFS was determined to be 52.0% from the Andreev reflection technique of fully-epitaxial devices. The P value of 52.0% for CFS is similar to that of the point-contact Andreev reflection (PCAR) technique. In our experiments, the CFS layer was annealed at 450°C to promote the $L2_1$ order phase. Therefore, the spin polarization of CFS could be larger at higher annealing temperatures up to 650°C because the crystal order of the CFS layer is further promoted to the $L2_1$ structure. On the other hand, the anisotropic magnetoresistance (AMR) effect of half-metallic Heusler alloys exhibits a negative magnetoresistance, due to the band gap in the minority spin band at the Fermi level. In the case of CFS it is expected that the Fermi level locates on the gap edge in 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.

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[1)]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[2)]が主流であった。そこで，ハーフメタル型ホイスラー合金 $Co_2Fe_xMn_{1-x}Si$（CFMS）と超伝導体 NbN を用いたフルエピタキシャル多層膜に注目して，スピン分極率を決定するためのアンドレーエフ反射法用素子や，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，接合界面の乱れに起因したスピンフリップ散乱などによる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_2 と Ar の混合ガス中における反応性スパッタリングにより成膜し，超伝導転移温度 $T_c = 16.0$ K のエピタキシャル薄膜を成膜することに成功した。そこで，MgO 単結晶基板上に室温にて超伝導体 NbN 薄膜をエピタキシャル成長させた後，ハーフメタル型ホイスラー合金 CFMS 薄膜を成膜した。CFMS 層の規則度を $L2_1$ 構造に高めるために，450°C から 500°C の温度でポストアニール処理を行った。最後に，CFMS 層の劣化を防ぐ目的で，cap 層として Au を成膜した三層膜を作製した。次いで，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，交流変調法を用いたアンドレーエフ反射用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[3]や巨大磁気抵抗(GMR)素子[4]の報告において，ホイスラー合金CFMSはハーフメタル特性が確認されている材料である。そこで，このホイスラー合金 CFMS と超伝導体 NbN 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_2FeSi(CFS)と超伝導体 NbN の実験結果に焦点を当てて報告する。

超高真空マルチスパッタ装置を用いてエピタキシャル成長させた NbN(100nm)/CFS(5nm)/Au(3nm)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。この NbN(100nm)/CFS(5nm)/Au(3nm)の $2\theta/\theta$ 測定(out-of-plane)を図 1 に示す。CFS 薄膜の膜厚は 5 nm と薄いため，$2\theta/\theta$ 測定では CFS の Bragg 反射を検出できなかった。次いで，CFS 薄膜表面の[110]方向の RHEED 像を図 2 に示す。図 2 中の矢印のストリークは，ホイスラー合金 CFS の $L2_1$ 規則度の超格子構造に起因しており，NbN 薄膜上に積層した CFS 薄膜が $L2_1$ 構造を保って成長していることを示している。図 1 と図 2 からわかるように，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。

フルエピタキシャル成長させた NbN(100nm)/CFS(5nm)/Au(3nm)構造の三層膜の室温における磁化測定の結果を図 3 に示す。室温では常伝導状態である NbN 薄膜は常磁性状態であるため，図 3 の磁化曲線はホイスラー合金 CFS 薄膜の強磁性に起因した特性であり，M-H 曲線から CFS 薄膜の自発磁化 M_s はバルクの値とほぼ同じ 1200 emu/cm^3 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。次いで，この NbN(100nm)/CFS(5nm)/Au(3nm)構造の三層膜に関して，強磁場中輸送特性の測定も行った。磁場を MgO 基板に平行と垂直の 2 方向に印加したが，磁場を MgO 基板に平行に印加した場合の電気抵抗率 $\rho(T)$の測定結果を図 4 に示す。図 4 からわかるように，ゼロ磁場での超伝導転移温度 T_c は 16.0 K であった。磁場の増加と共に T_c は減少したが，超伝導転移幅 ΔT_c はほとんど変化しなかった。電気抵抗率 $\rho(T)$の測定結果から見積もった上部臨界磁場 H_{c2} 温度依存性を図 5 に示す。ここで，H_{c2} は超伝導転移における電気抵抗率の 50%の値として定義した。絶対零度での上部臨界磁場の値として，$\mu_0 H_{c2\parallel}(0) = 25.7$ T と $\mu_0 H_{c2\perp}(0) = 18.0$ T と見積もられた。

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 μm 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 $G(V)$を測定した。その規格化コンダクタンス $G(V)/G_N$ の温度依存性と拡張 Bolonder-Tinkham-Klapwijk (BTK)モデル[5]を用いて解析を行った結果を図 4 に示す。交流変調法により得られた $G(V)$に関しては，2.75 mV にピーク構造があり，NbN の超伝導ギャップ Δ に対応する。さらに，バイアス電圧が 6.76 mV の位置(~2Δ)にディップ構造も観測された。このディップ構造は超伝導体 NbN の強相関電子系の効果，もしくは超伝導臨界電流の効果に起因するものであると考えられる。図 4 からわかるように，この dip 構造を除くと，測定された $G(V)$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 $\Delta = 2.55$ meV，ブロードニング因子 $\omega = 0.17$ meV，界面ポテンシャル $Z = 0.52$，スピン分極率 $P =$

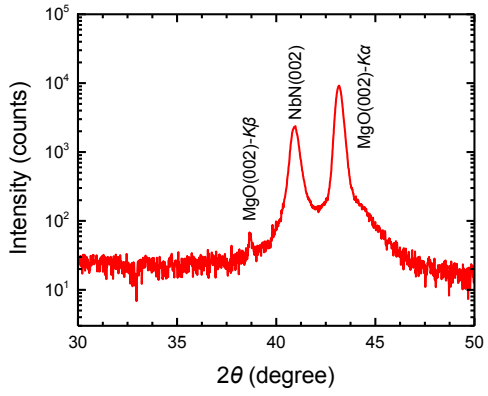


図 1　Co_2FeSi/NbN/Au 三層膜の $2\theta/\theta$ プロファイル

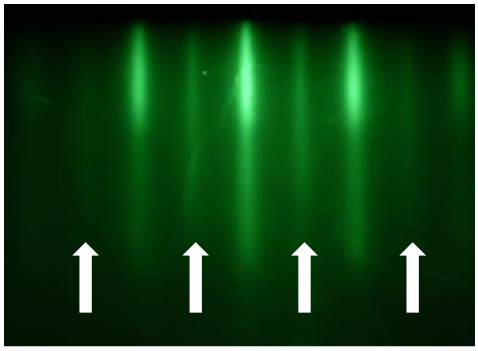


図 2　Co_2FeSi 薄膜表面の[110]方向の RHEED 像

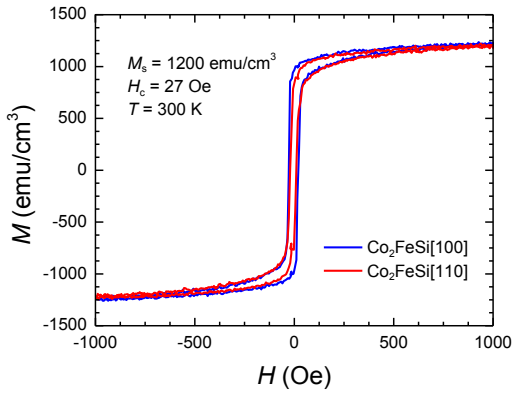


図 3　Co_2FeSi/NbN/Au 三層膜の M-H 曲線

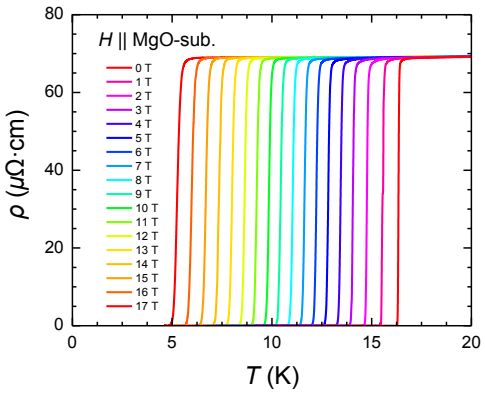


図 4　強磁場中での電気抵抗率の温度依存性

52.0%という値が得られた [6]。

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 52.0%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% [7] と類似の値であった。一方で，第一原理バンド計算から見積もられた CFS のスピン分極率は計算手法にも依存するが約 75%であり，アンドレーエフ反射法によって決定されたスピン分極率との間に違いが見られた。これまでの研究において，ホイスラー合金 CFS のスピン分極率は $L2_1$ 構造の規則度と Co と Fe の組成比に依存することが報告されている。さらに，CFS 薄膜は熱処理温度を 650℃まで上昇させないと，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 [8]。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，$L2_1$ 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 $L2_1$ 規則度をさらに高めれば，CFS 薄膜のスピン分極率はさらに上昇することが期待される。また，第一原理バンドや各種実験の結果から CFS のフェルミレベルは，少数スピンバンドのギャップ端に位置していると考えられる [8]。そこで，電子数の異なる元素と置換することによって，フェルミレベルをバンドギャップの中央付近にチューニングすることによってもスピン分極率の増加が期待できる。

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 52.0%と決定した初めての研究成果である。

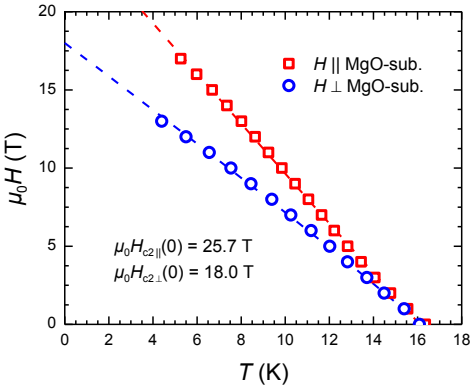


図 5　上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性

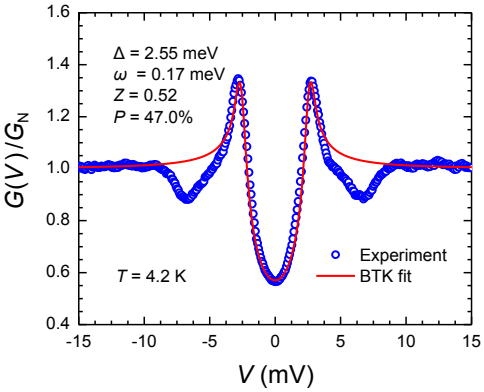


図 6　微分コンダクタンス $G(V)/G_N$ の解析結果

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。CFS/NbN/Au 三層膜の自発磁化 M_s は CFS のバルクの値と同じ 1200 emu/cm^3，超伝導転移温度 T_c は 16.0 K という値を得たことから，良質な超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 CFS の三層膜を作製する

ことに成功した。さらに，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52.0%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。

引用文献（Reference）

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.
3) Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H. Kubota, Applied Physics Letters **88** (2006) 192508.
4) 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.
6) I. Shigeta, T. Kubota, Y. Sakuraba, C. G. Molenaar, J. N. Beukers, S. Kimura, A. A. Golubov, A. Brinkman, S. Awaji, K. Takanashi, M. Hiroi (in preparation).
7) 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.
8) Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Hirayama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, S. Li, Y. K. Takahashi, K. Hono, Applied Physics Letters **104** (2014) 172407.

ﾒｽﾊﾞｳｧｰ分光法を用いた先端的機能材料の超微細磁気構造の解析

研究代表者：東北学院大工　土井正晶
研究分担者：東北大金研　梅津 理恵、東北大金研　山村 朝雄

Analysis of hyperfine structures for advanced functional materials by Mössbauer spectroscopy

Masaaki Doi[1], Rie Y. Umetsu[2], Asao Yamamura[2]
[1]Graduate School of Engineering, Tohoku Gakuin University, Tagajyo 985-8537
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: hyperfine structure, Mössbauer spectroscopy, MnGa alloy, preferential substitution

Recently, demand of these products are intensively increasing, since it's activities have a strong effects for energy saving. In addition, the development of new permanent magnets having superior properties regardless of resources problem is strongly desired. $D0_{22}$-type Mn based alloys are well known to show a high magnetocrystalline anisotropy (1.0-1.5 $\times 10^7$ erg/cm^3) . That also purposes possibility as the new permanent magnets. However, there are few reports of detail of hyperfine magnetic structure of Mn_xGa based alloys. In this work, in order to obtain the design guideline for new permanent magnets of Mn based alloys with high saturation magnetization, hyperfine magnetic structure of Fe in Mn_xGa alloys has been investigated by Mössbauer spectroscopy. From the Mössbauer analysis of the samples for $D0_{22}$-single phase, the preferential substitution of Fe in Mn Ⅱ site was clearly observed and the hyperfine field at Mn Ⅱ site showed considerably low from the Mössbauer analyses of the samples for $D0_{22}$-single phase.

1. 諸言

正方晶を有する $L1_0$-MnGa、$D0_{22}$-Mn_3Ga 合金などの Mn 系磁性材料は、希土類元素を用いることなく、高い結晶磁気異方性(K_u = 10 ~ 23.5 Merg/cm^3)[1)]を示すことから、新規永久磁石材料の可能性が検討されている。しかしながら、Mn 系合金の飽和磁化は既存の永久磁石と比較し極めて低いことから、その磁気特性向上が課題となっている。また、Mn 系合金の超微細磁気構造に関する報告は未だに少ない。そのため本研究では Mn_xGa (x = 1.0 ~ 2.7)合金の作製を行い、Mn の一部を Fe で置換した合金中の Fe の超微細磁気構造をメスバウァー分光法によって明らかにし、高飽和磁化を有する新規永久磁石材料の設計指針を得ることを目的とした。

2. 実験方法

バルク試料の作製はアーク溶解法を用いて作製した。アーク炉の到達真空度は 4.0×10^{-2} Pa 以下でアルゴンガス雰囲気中により溶解し た。溶解時、試料の均一化を図るため合金の表裏それぞれ 5 回ずつ溶解した。その後作製した合金メノウ乳鉢及びダイアモンドやすりで粉末化し、石英管に真空封入した。その後、$L1_0$相、$D0_{22}$相及び$D0_{19}$相の結晶構造を得るため熱処理 (T_a = 350 ~ 650 ℃)[2)] を行った。試料の評価には、結晶構造を粉末X線回折、組成分析をEnergy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)、磁気特性をPhysical Property Measurement System (PPMS)の試料振動型磁力計 (VSM)を用い、超微細磁気構造をメスバウァー分光法により解析した。

3. 結果および考察

我々はこれまでに$Mn_{2.7-x}Fe_xGa$合金の作製を行い、350℃ ~ 650℃で48時間の熱処理を施すことにより、低温熱処理では$D0_{22}$相、高温熱処理で$D0_{19}$相を得られることを確認している。Fig. 1に 350 ℃で2日間熱処理を行った$Mn_{2.7-x}Fe_xGa$合金の粉末X線回折パターンを示す。回折パターンより、x = 0.5の試料より$D0_{22}$相の典型的な回折パターンが得られ、Mn に対して 18 ~ 37% (x = 0.5 ~

1.0) Fe を添加した試料から $D0_{22}$ 相の回折パターンが確認された。また、 37% (x = 1.1 ~2.5)以上の Fe 置換により、bcc や fcc の立方晶が安定していくことが確認された。 Fe の組成増加に伴い飽和磁化の増 加傾向と保磁力の減少傾向が確認された。これは、Fe の置換量 を増やしたことにより、強磁性である Fe の磁化成分によるものと考えられる。また、正方晶から立方晶へ構造が変化したことから、異方性が減少し保磁力の減少が確認されたものと考えられる。続いてこれら試料の熱処理温度を 650°Cまで増加させ ると、$D0_{19}$ 相が安定することが確認された。また、これら試料の磁化曲線より、Mn に対し Fe を 55%以下では室温で常磁性を 示し、55%以上置換をすることで、室温で強磁性を示すことが確認された。そのため、キュリー温度の Fe 組成依存性が確認 された。以上の結果より、$D0_{22}$ 相及び、$D0_{19}$ 相が得られた試料 について、メスバウァー分光法による合金中の Fe の超微細磁 気構造解析を行った。Fig.2に $Mn_{2.2}Fe_{0.5}Ga$ のメスバウァースペクトルと解析結果を 示す。なお本研究の解析は全て室温で、解析データを最小二乗法でフィッティングを行った。スペクトルの体積比から合金中 の Fe は Mn IIサイトを優先的に置換していることが明らかとなり、その内部磁場は Mn Iサイトと比較し、50kOe と低い値を 示すことが明らかとなった。また、スペクトルの狭い線幅から、 内部磁場の分布が存在することが予測された。続いて $D0_{19}$ 相の解析結果より、Fe 組成 55%以下では、内部磁場 0 kOeの常磁性 を示し、55%以上の試料では128 kOeと大きな内部磁場が確認され、超微細磁気構造の観点からも、キュリー温度のFe 組成の依存性を明らかにした。

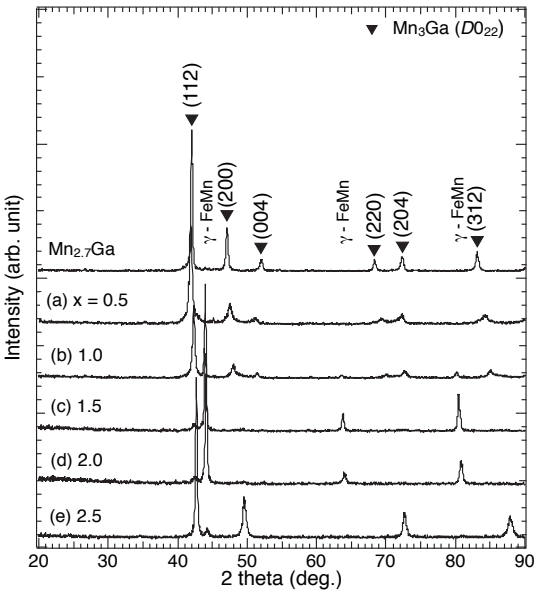
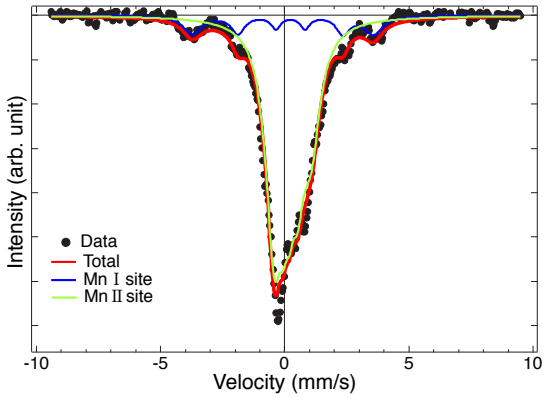


Fig. 1. Powder XRD patterns of $Mn_{2.7-x}Fe_xGa$ (x = 0.5 ~ 2.5) annealed at 350°C for 2days.



$Mn_{2.2}Fe_{0.5}Ga$	Mn I site	Mn II site
isomer sift (mm/s)	0.14	0.17
eqQ (mm/s)	-0.20	0.10
Hhf (kOe)	228.9	49.2
V ratio	0.14	0.86

Fig. 2 Mössbauer spectrum and fitting results for $Mn_{2.2}Fe_{0.5}Ga$ annealed at 350 °C for 48 hours.

参考文献

1) S. Mizukami, T. Kubota, F. Wu, X. Zhang, and T. Miyazaki, IEEE Trans. Magn. **85**, 014416 (2012).
2) K. Minakuchi, R. Y. Umetsu, K. Ishida and R. Kainuma, J. Alloys Compd. **537**, 332-337 (2012).

グラフェンハイブリッドの磁気抵抗

研究代表者：熊本大理　速水真也
研究分担者：熊大院自然　仲谷学小林文也、熊大理　小松丸裕輝

Magnetoresistance of Graphene Hybrid

Shinya Hayami, Manabu Nakaya[1], Fumiya Kobayashi[1], Yuki Komatsumaru[2]
[1]Department of chemistry,graduateschool of science and technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto, 860-8555
[2]Department of chemistry,Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto, 860-8555

Keywords: Graphene oxide(GO), reduced graphene (rGO), metal complex, Graphene Hybrid

Abstract

Terpyridinecobalt(II) complexes, $[Co(C16\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ (**1**), $[Co(C2C2C4\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ (**2**) and $[Co(COOH\text{-}terpy)_2]$ (**3**) were prepared for hybridization with graphene oxide (GO) or reduced GO (rGO). Complex **1**was known for showing “reverse spin transition”behavior. The crystal structure for complex **2** was elucidated for the first time, and **2** showed spin crossover (SCO) behavior being based on terpyridine cobalt(II) core. Complex **3** formed 1-D channel by hydrogen bondings between -COOH groups and contained water molecules in the pore. This is expected to lead good proton conductivity. These complexes will be hybridized with GO and expected to show multi-functional properties as GO-metal complex hybrid.

1. 緒言

興味深いユニークな物性が発現する酸化グラフェン（GO）とその還元体である還元グラフェン（rGO）を金属錯体とハイブリッド化させることにより、GO-金属錯体ハイブリッドならびにrGO-金属錯体ハイブリッドの創製を行う。rGOの前駆体であるGOは高いプロトン伝導性を示し、またGOを種々の還元法により得られたrGOは、p型半導体あるいはn型半導体の性質さらには強磁性的特性を示すことを明らかにしてきた（引用1）。さらに半導体であるグラフェンを光照射することにより水を分解する光触媒としての性質も見出した（引用2）。これら単体の化学的性質を最大限に活用しつつ、このハイブリッド系では、燃料電池や太陽電池の材料を指向したプロトン伝導性、半導体特性、磁気特性あるいは光触媒能といった機能性の向上やハイブリッド化による協奏的多機能化が期待される（引用3）。本研究では、GOおよびrGOと複合化させる機能性錯体の合成、構造解析および基礎物性の評価を行う。

2. 実験方法

逆スピン転移と呼ばれる特異的な磁気挙動を示すアルキル長鎖を付加したターピリジンコバルト(II)錯体、$[Co(C16\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ (**1**)の合成を行う（引用4）。その他、金属錯体$[Co(C2C2C4\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ (**2**)および$[Co(COOH\text{-}terpy)_2]$(**3**)の合成を行う。錯体のX線構造回折および磁化率測定を行う。また、圧力印加での磁化率測定を行う。その後、GOおよびrGOとの複合化を行う。

3. 結果および考察

合成した錯体**1**は圧力セルに十分なサンプル量を詰めることが出来ず磁化率測定を行うことが出来なかった。圧力印加での磁化率測定法に関して再検討が必要である。新規に錯体**2**を合成し構造解析、磁化率測定を行った。ターピリジンコバルト錯体由来のスピンクロスオーバー挙動を示した。また、錯体**3**ではカルボキシル基の水素結合ネットワークにより1次元に細孔が形成され、その中に水分子が並んでいた。錯体**3**は従来の配位高分子とは異なり、単核錯体分子間の水素結合で1次元細孔を形成していた。錯体**3**では細孔内に配列した水分子由来のプロトン伝導が期待される。

4. まとめ

本研究では、スピンクロスオーバーを示す新規錯体**2**および1次元細孔を持つ錯体**3**の合成、構造解析に成功した。錯体**2**ではスピンクロスオーバー特性を示すGOハイブリッド、錯体**3**では錯体とGOの協奏的な働きにより高いプロトン伝導性が期待される。今後、GOとそれぞれの錯体との複合化を進めていく予定である。

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所・宮坂等教授のサポートのもとで行われた。

引用文献

1)M. R. Karim, H. Shinoda, M. Nakai, K. Hatakeyama, H. Kamihata , T. Matsui, T. Taniguchi, M. Koinuma, K. Kuroiwa, M. Kurmoo, Y. Matsumoto, S. Hayami, ***Adv. Funct. Mater***., 23, 323-332 (2013).

2) Y. Murashima, M. R. Karim, N. Saigo, H. Takehira, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, L. F. Lindoy, K. Kuroiwa, S. Hayami,***Inorg. Chem. Front.,***2, 886-892(2015).

3) Y. Ikeda, M. R. Karim, H. Takehira, K. Hatakeyama, T. Matsui, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, S. Hayami,***Chem. Lett***., 43, 486-488 (2014).

4) S. Hayami, Y. Shigeyoshi, M. Akita, K. Inoue, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, R. Kawajiri, T. Mitani, Y. Maeda ***Angew. Chem. Int. Ed***., 44, 4899-4903 (2005).

量子ビームと強磁場による低次元磁性体の新奇な量子現象の研究

研究代表者：兵庫県立大物質理、量研機構 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[1,2] and Hiroyuki Nojiri[3]
[1]Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Kamigori, Hyogo 678-1297
[2]QST, SPring-8, Sayo, Hyogo 679-5148
[3]Institute for Material Rsearch, Tohoku University, Sendai 980-8577

The Shastry-Sutherland system $SrCu_2(BO_3)_2$ is theoretically investigated with the Heisenberg model with the Dzyaloshinskii-Moriya interaction. It indicated differences in the selection rule of the direct ESR transition of the spin gap between the exact dimer phase and the plaquette singlet phase. Based on the present result, we proposed an ESR experiment to observe the new plaquette singlet phase possibly induced by high pressure.

1.緒言（Introduction）

磁気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直行ダイマー系 $SrCu_2(BO_3)_2$ の圧力下における磁気共鳴スペクトルから、新しい量子相転移の可能性を検証するため、理論模型の構築とその数値解析を行った。

2.実験方法（Experimental Procedure）

直行ダイマー系 $SrCu_2(BO_3)_2$ は厳密なダイマー状態が基底状態であることが知られているが、

最近の理論研究により、2 種類の交換相互作用の比を少し変化させるとプラケットシングレット相と呼ばれる新しい量子相が実現することが予測されている。この系に高圧をかけることによりプラケットシングレット相への量子相転移が実現するかどうかを、磁気共鳴によって検証することを想定して、この系に相応しい理論模型を提唱し、数値解析を行った。この系は結晶の対称性からジャロシンスキー・守谷相互作用が働くことがわかっており、従来はスピンの保存則から禁制遷移であるスピンギャップ、すなわち基底シングレット状態から励起トリプレッと状態への ESR 遷移が観測可能となる。そこで、厳密なダイマー状態と新しいプラケットシングレット相におけるスピンギャップ直接遷移の選択則を理論計算により求め、この２相の間の違いを実験により検証する理論構築を目指す。

3.結果および考察（Results and discussion）

直行ダイマー系 $SrCu_2(BO_3)_2$ の持つジャロシンスキー・守谷相互作用を考慮したハイゼンベルグ模型におけるスピンギャップ直接遷移の選択則を有限クラスターの数値計算により解析したところ、厳密ダイマー相とプラケットシングレット相では、基底状態から第一励起状態へのスピンギャップに対応する ESR 直接遷移の選択則が異なることがわかった。これを利用して、圧力印加により２相間の量子相転移が起きるかどうかを磁気共鳴によって検証する実験を提案した。

4.まとめ（Conclusion）

本研究では、直行ダイマー系 $SrCu_2(BO_3)_2$ のに圧力を印加することにより厳密ダイマー相から新しいプラケットシングレット相への量子相転移が実現する可能性を磁気共鳴によって検証することを想定して、ジャロシンスキー守谷相互作用によって誘起されるスピンギャップ直接遷移の選択則が二つの相で違うことを理論的に解明し、新相実現を検証する電子スピン共鳴実験を提案した。

高効率なスピン流生成をめざした磁性体の理論研究

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 magnets toward high efficiency of spin current generation

Michiyasu Mori[1], Takami Tohyama[2], Takanori Sugimoto[2]
[1]Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195
[2]Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, Katsushika 125-8585

Keywords: spin current, spin Seebeck effect, frustrated spin ladder, density-matrix renormalization-group method

A spin current is a flow of magnetism and is now one of important issues in condensed matter physics. If a heat current can be converted into a spin current and vice versa, it will contribute to our society with respect to the energy efficiency. In fact, it is partly realized by the spin Seebeck effect (SSE), which is a new principle of thermoelectric generation made in a simple bilayer of metal and ferromagnet. Motivated by the application of SSE to practical use, we will study magnetic excitations in various ferromagnetic garnets and frustrated quantum spin systems. Their magnetic excitations can be observed by inelastic neutron scattering measurements, which are being ahead by Institute for Materials Research (IMR). Collaborating with the experimental groups in IMR, this project will contribute to find useful materials to generate a spin current more efficiently.

１．はじめに

エネルギーの効率的利用は、重要な社会的課題である。特に、使われずに廃棄される熱エネルギーの再利用が望まれる。この観点で重要な物理現象は、齊藤英治教授のグループにより発見されたスピンゼーベック効果である。この物理現象は、強磁性体と金属との単純な積層構造に温度勾配を与えると電位差が生じるもので、単純な積層構造で電力を取り出すことができる利点がある。一方、効率的に磁気の流れ(スピン流)を生み出すことのできる磁性材料なども必要とされる。本課題では、スピンゼーベック効果の研究で用いられる各種ガーネット系強磁性体の磁気励起を、中性子散乱実験のデータに基づき詳細に研究する。また、通常のスピン波とは異なった磁気励起を持つフラストレート磁性体が、より効率的なスピン流生成の材料となりうる可能性を調べる。これらの研究を通じて、金属材料研究所が推進している偏極非弾性中性子散乱による磁性体の実験研究を加速させ、高効率なスピン流生成に寄与し得る磁性体の磁気励起の詳細の理解と新たな材料の発見へと導くことをめざす。

２．研究経過

イットリウム鉄ガーネット(YIG)の磁気励起測定とその解析を開始した。YIG は、磁気異方性と磁気緩和定数が小さく、スピンゼーベック効果の測定で頻繁に用いられているフェリ磁性絶縁体である。YIG に白金などの金属薄膜を蒸着することで、温度勾配(ΔT)により生成されたスピン流が電流へと変換され、電圧(V)として観測される。温度勾配により生成されるスピン流は、(1)式２行目のように、YIG 中のマグノンの温度分

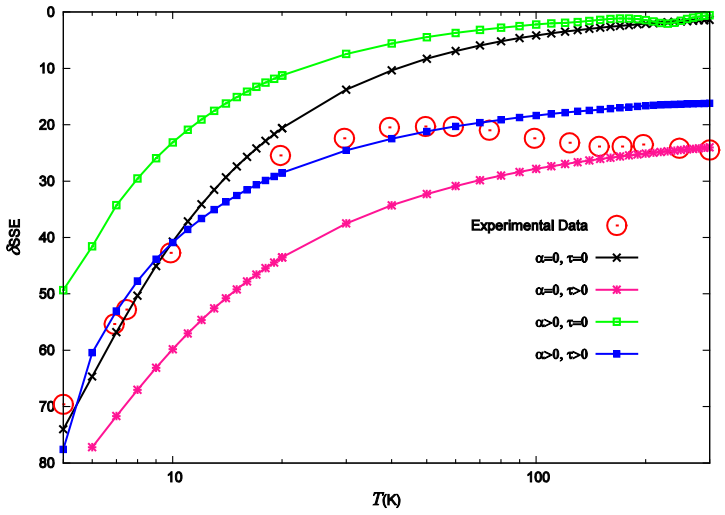
$$V \propto J^2 \sum_{q,k} \int_{\omega} \mathrm{Im}\,\chi_k^R(\omega)\,\mathrm{Im}\,X_q^R(\omega)\frac{\partial f(\varepsilon/T)}{\partial T}\Delta T \qquad (1)$$

$$\propto \int_{g\mu_B H}^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon)\,\varepsilon\frac{\partial f(\varepsilon/T)}{\partial T}\Delta T$$

布として理解される [1,2]。従って、温度(T)が上がれば生成されるスピン流は増加する。また、温度を一定に保って磁場(H)を増やすと、マグノンの分散関係がギャップ($g\mu_B H$)を持つために、低温域で生成されるスピン流は磁場と共に減少する。一方、この単純な描像では、測定結果と理論計算の結果がずれることも分かってきた[3]。その理由は、(1)式 2 行目が、マグノンの緩和を考慮していないことや、金属中の緩和を無視していることなど、現実には必ず存在する様々な緩和を無視している事に依るものだと考えられる。また、YIG が、単純な強磁性体ではなく、フェリ磁性体である点も注目される。単純な強磁性体であれば、そのスピン波励起は、2 次の分散関係を持つモードが一つである。それに対し、フェリ磁性体では、ギャップを持たない音響モードと、ギャップのある光学モードの二つのスピン波励起がある。しかも、それらは互いに反対向きのスピン流を運ぶことが指摘されている[4]。以上のことから、YIG における磁気励起の詳細を知ることは、スピンゼーベック効果の定量性を知るうえで重要である。

３．研究成果

非弾性中性子散乱を用いた磁気励起の測定は、藤田全基教授の研究グループ主導のもと、アメリカおよびオーストラリアの中性子施設において行われた。YIG は、ありふれた磁性材料で、様々な場面で用いられているにも関わらず、中性子を用いた磁気励起の測定は、およそ 40 年前に観測されたデータに限られていた[5]。まず、今回の測定で、マグノンの分散を、音響・光学両モードともに観測することが出来た。その結果は、数値シミュレーションの結果と大まかに一致するものであった[5,6]。それでは、なぜ(1)式 2 行目の評価とずれるのか。文献[1] で導かれた(1)式 1 行目の式に戻り、YIG 中の緩和定数(α)、金属中の緩和定数(τ)を考慮した結果を下図に示す。縦軸は、測定された電圧の最大値に対する比を示す。丸印は文献[3]Fig.5(b)を読み取った値で、×印がα, τ ともに微小量の極限の計算結果で、マグノンの温度分布で決まる。30K あたりから、両者がずれる様子が見てとれる。それに対し、α, τ をともに有限値として見積もる(四角印)と、実験の値に近づくことが分かった。参考までに、α もしくは τ のどちらか一方だけを考慮した結果も併せて示す。これらの結果は、強磁性体と金属の両方の磁気緩和を考慮する必要性を示すものと言える。また、文献[3]におけるマグノンのエネルギーに依存した平均自由行程による考察とも整合する結果である。



４．まとめ

スピンゼーベック効果の磁場や温度依存性を、定量的に評価する上で、強磁性体および金属中のスピン緩和を考慮することも必要であることが明らかとなった。今年度得られた非弾性中性子散乱実験のデータの、より詳細な解析を進めることで、マグノン緩和のエネルギー依存性、温度依存性、磁場依存性などのより詳細を明らかにして行きたい。また、今年度、偏極中性子を用いた非弾性散乱実験も行われた。各モード(音響,光学)の分極が見えてきており、今後の追加実験の結果が待たれる状況である。

謝辞

量子ビーム金属物理学研究部門 藤田全基教授、南部雄亮准教授を始め、部門メンバーの方々との多くの有益な議論に感謝致します。

参考文献

[1] H. Adachi et al. Phys. Rev. B **83**, 094410 (2011).

[2] J は、YIG 中のスピンと金属中の電子スピンとの界面における交換相互作用の大きさ。$\mathrm{Im}\,\chi_q^R(\omega)$, $\mathrm{Im}\,X_q^R(\omega)$ は、それぞれ金属中および YIG 中の動的磁気感受率の虚部である。q は波数、ω は周波数を示す。$f(x), D(x)$ は、それぞれボーズ分布関数、マグノンの状態密度を表す。

[3] T. Kikkawa et al., Phys. Rev. B **92**, 064413 (2015).

[4] Y. Ohnuma et al., Phys. Rev. B **87**, 014423 (2013).

[5] J.S. Plant, J. Phys. C: Solid State Phys., **10**, 4805 (1977).

[6] J. Barker and G.E.W.Bauer, Phys. Rev. Lett. **117**, 217201 (2016).

負のスピン分極を有する Fe_4N 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_4N thin films with negative spin polarization

Shinji Isogami

Fukushima National College of Technology, Iwaki 980-7025

Keywords: Fe_4N thin film, anomalous Nernst effect, negative spin polarization

100-nm-thick Fe_4N 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 (∇T) pointed in the magnetic hard-axis of the Fe_4N(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_4N 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_4N, which was consistent with the $L1_0$-FePt systems reported previously.

1. 緒言

Fe_4N はフェルミレベルにおける状態密度の分極率が P_{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_σ = −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 [1]．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 [2-4]．その中でも Fe_4N/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 [3]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_4N 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 [5]．そこで本研究では，Fe_4N 薄膜で得られる異常ネルンスト効果 [6]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（∇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．

2. 実験方法

試料の膜構成は，MgO(001)単結晶基板/ Fe_4N 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，Fe_4N 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 Fe_4N 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∇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∇T// Fe_4N[100]および∇T// Fe_4N[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，∇Tは 0.35 K/mm，V_{ANE} 端子間隔は 1.5 mm とした．Fe_4N との対比用として Fe-Al 疑単結晶薄膜（Al 組成で 0～30 at.%）を作製し同様の評価を行った．

3. 結果および考察

Fig. 1 は∇Tを Fe_4N 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_4N 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_{ANE} が確認された．また V_{ANE} 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 $L1_0$-FePt と同一であった [7,8].

Fig. 2(a)は Fe-Al の Al 組成に対する面内結晶磁気異方性定数 K_1 を示す．純 Fe でおよそ $K_1 = 4.5\times10^4$ J/m^3 であったものが単調に減少し，30 at.%の Al においておよそ $K_1 = 0.2\times10^4$ J/m^3 となった．Fig. 2(b)は同様に Al 組成に対する異常ネルンスト係数 Q_s の変化を示す．∇T// Fe-Al[100]に着目すると純 Fe でわずかな負の値を示すものの，Al 添加にしたがって符号が逆転し，20 at.%にかけて単調増加しピーク値となった後，再び減少することが見て取れる．∇T// Fe-Al[110]についても同様の傾向を示し，Fe_4N で明らかとなった温度勾配方向の違いによる Q_s の差は確認されなかった．また K_1 との相関関係を見出すには至っていない．

4. まとめ

MgO(001)単結晶基板上に作製された擬単結晶 Fe_4N 薄膜 100 nm の異常ネルンスト起電力を評価したところ，∇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 Fe_4N 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などが寄与しているものと推察している．

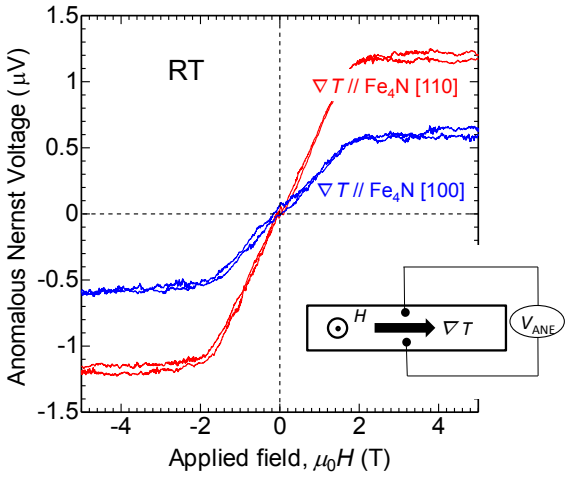


Fig. 1 Anomalous Nernst voltage measurements with varying the applied field, where the temperature gradient points to [100] and [110] of the Fe_4N crystal.

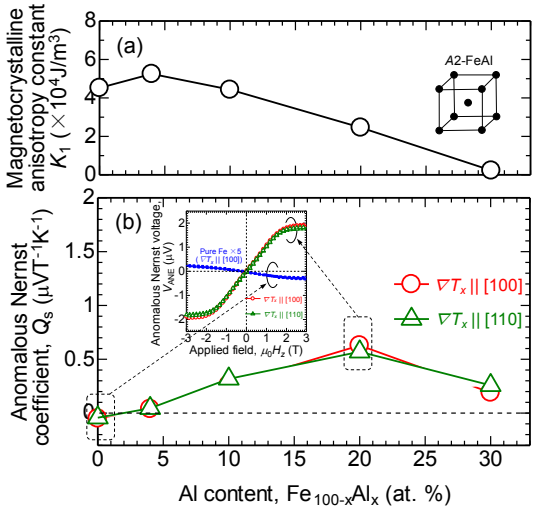


Fig. 2 (a) Variations in the in-plane magnetocrystalline anisotropy constant (K_1) for the 200-nm-thick $Fe_{100-x}Al_x$ (x = 0, 5, 10, 20, 30 at.%). (b) Variations in the anomalous Nernst coefficient (Q_s) .

謝辞

本研究は磁性材料学研究部門　高梨弘毅　教授，先端エネルギー材料理工学共創研究センター　水口将輝准教授との有益なディスカッションをもとにして行われた．

引用文献

1) S. Kokado, *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 172410 (2006).　2) S. Isogami, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **3**, 103002 (2010).

3) S. Isogami, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **6**, 063004 (2013).　4) S. Isogami, *et al.*, *IEEJ. Trans.* **9(s1)**, S73 (2014).

5) 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).

7) 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).

正方歪を有する FeCo 薄膜の一軸磁気異方性と高機能化

研究代表者：秋田大理工　長谷川 崇
研究分担者：秋田大理工　伊藤 光祐，中根 大斗，熊谷 洸平

Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy of Tetragonally Distorted FeCo Thin Films

Takashi Hasegawa, Kosuke Ito, Hiroto Nakane, Kohei Kumagai
Department of Materials Science, Akita University, Akita 010-8502

Keywords: FeCo, magnetic anisotropy, tetragonal distortion, dot pattern

Development of magnetic materials with a large uniaxial magnetic anisotropy (K_u) and high saturation magnetization (M_s) has attracted much attention in areas such as high-density magnetic storage, spintronic devices, and permanent magnets. FeCo with a body-centered cubic (bcc) structure is a known soft magnetic material with the highest M_s among all transition-metal alloys. Although FeCo alloys exhibit a high M_s, their low K_u makes them inappropriate for those applications. Recent first-principles calculations have predicted a high K_u in FeCo with a body-centered tetragonal (bct) structure. Herein, we experimentally investigate the hard magnetic properties and magnetic domain structures of FeCo continuous films and nanopatterned FeCo films. A large perpendicular uniaxial magnetic anisotropy, with $K_u = 2.1 \times 10^7$ erg/cm^3, is obtained, and the single domain diameter in a remanent state was around 50 nm at the FeCo thickness of 2.0 nm.

1. 緒言 (Introduction)

スレーターポーリング曲線を見ると、遷移金属合金の中で最大の飽和磁化（M_s）を有する物質は体心立方構造（bcc）を示す FeCo である。また第 1 原理計算によって、bcc FeCo に対して軸比（c/a）が 1.2 程度の正方晶歪（bct）が導入された場合には、M_s は bcc FeCo の 80%程度を維持しつつ、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]。このような bct FeCo の合成法が確立されれば、大きな M_s と大きな一軸結晶磁気異方性定数（K_u）を兼ね備えた物質が実現され、究極的な永久磁石材料あるいは次世代超高密度磁気記録媒体を実現することができると考える。本報告では、Rh バッファー上に FeCo 薄膜をエピタキシャル成長させて、膜厚（t nm）を変化させた場合の結晶構造と磁気特性の関係について示す。また、薄膜状態ではバルクとは異なり膜面垂直方向の反磁場が極めて大きいために、たとえ高 K_u が得られても、高保磁力（H_c）が得られにくい。そこで本報告では、bct FeCo 薄膜を、ドット直径が数十 nm の円形ドットパターン状に微細加工した結果も合わせて示す。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

超高真空マグネトロンスパッタ装置（到達真空度~10^{-7} Pa）を用いて、MgO (100)単結晶基板上に、Rh 下地層（膜厚 20.0 nm）と FeCo 磁性層（膜厚 $1.0 \leq t \leq 20.0$ nm）を、それぞれ基板加熱温度が 300℃、200℃で成膜した。微細加工には電子線描画装置（EB）を用い、ネガ型レジスト（TEBN-1）をマスクとして、Ar イオンミリングを行った。ドットの直径や形状の評価には走査電子顕微鏡（SEM）を用いた。磁気特性の評価には超伝導量子干渉素子（SQUID）磁束計、極カー効果測定装置（MOKE）、格子定数の測定には X 線回折装置

（XRD）、磁区構造観察には磁気力顕微鏡（MFM）を用いた。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

微細加工に先立ち、まず初めに FeCo 連続薄膜の磁気特性と結晶構造を調べた。図 1 (a)は、MgO sub./Rh (20 nm)/FeCo (t nm)連続薄膜の、MOKE 測定による膜面垂直方向（⊥）の磁化曲線である。FeCo 膜厚 t を減少させていくと、徐々に垂直磁気異方性が増大しており、$t \leq 2.0$ nm では磁化容易軸が膜面垂直方向に向き、かつ H_c は 0.25 kOe 程度が得られている。ここには示していないが、SQUID 及びトルク測定から算出した K_{u1} の値は、$t = 2.0$ nm では 2.1×10^7 erg/cm^3 であった。この K_u 値から見積もられる単磁区理論での H_c の最大値は、$M_s = 1550$ emu/cm^3 とすると約 27 kOe となるが、本試料の H_c はそれに対して 1 %未満であることから、本試料は薄膜形状に起因した大きな反磁場を受けていると考えられる。図 1 (b)は、FeCo の軸比 c/a の t 依存性である。ここで単位格子は bcc をベースとして取っており、$c/a = 1.0$ で bcc、$c/a = 1.4$ で面心立方格子（fcc）となる。高 K_u が得られた $1.0 \leq t \leq 2.0$ nm では、軸比が $1.1 \leq c/a \leq 1.35$ の、bcc と fcc の中間構造（bct）が得られていることがわかる。

次に bct FeCo 連続薄膜を微細加工し、H_c をはじめとする磁気特性の変化を調べた。図 2 (a)は、EB を用いたドットパターンの作製プロセスである。ネガ型レジストに対して円形ドット状に電子線を照射することで円形マスクを形成し、その上から Ar イオンを照射することで FeCo 並びに Rh 層をミリングした。図 2 (b)はドットパターンの設計図である。全ての試料におけるドット間スペーシング幅は 30 nm で一定とし、ドット直径（D）は 100 nm、50 nm、30 nm の 3 種類を作製した。図 3 (a)は、$t = 2.0$ nm の FeCo ドットパターンの SEM 像である。全ての試料でほぼ設計通りの加工ができていることがわかる。図 3 (b)は、膜面内方向に 18 kOe の磁場を印可して消磁した状態の MFM 像である。最も大きなドット直径である $D = 100$ nm の試料では、ほぼ全てのドットにおいて、ドット中心の円形領域に明るいコントラストが見られ、ドットの端部（周囲）では暗いコントラストが見られ、ドーナツ型の磁区構造が観察される。$D = 50$ nm の試料では、$D = 100$ nm の場合と同様のドーナツ型の磁区構造のドットと、ドット内部が単一コントラストを有するドットが混在している。$D = 30$ nm の試料では、全てのドットの内部は明または暗の単一コントラストを有しており、単磁区構造を形成していると判断される。ここには示していないが、連続薄膜の磁気特性値を有する理想的なドットを仮定した場合のマイクロマグネティクスシミュレーション（LLG）の結果では、$D < 70$ nm ではドット内部に磁壁が存在しなかった。実際の薄膜では場所ごとに磁気特性値の分布があることを考慮すると、本試料の臨界単磁区寸法は 50 nm 付近であると考えられる。

4. まとめ (Conclusion)

Rh バッファー上に FeCo 薄膜をエピタキシャル成長させて、FeCo 膜厚 t を変化させた場合の結晶構造と磁気特性の関係について調べた。その結果、連続薄膜では、$t \leq 2.0$ nm において磁化容易軸が膜面垂直方向に向き、H_c は約 0.25 kOe、K_u は約 2.1×10^7 erg/cm^3 が得られた。次いで、$t = 2.0$ nm の連続薄膜を円形ドット状に微細加工した場合には、臨界単磁区寸法は約 50 nm であることがわかった。

謝辞 (Acknowledgements)

本研究は、東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究・磁性材料学研究部門の研究課題（16K0099）として実施された。また本研究はJSPS 科学研究費若手 A（JP15H05518）の助成を受けた。

引用文献 (References)

1) T. Burkert, L. Nordsröm, O. Eriksson, O. Heinonen: Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 027203.

2) K. Hyodo, Y. Kota, A. Sakuma: J. Magn. Soc. Japn 39 (2015) 37.

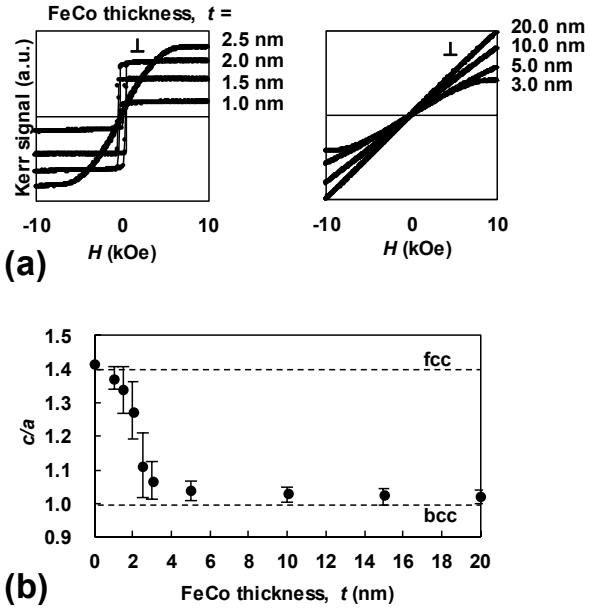


図 1　(a) MgO sub./Rh(20 nm)/FeCo(*t*)連続薄膜の垂直磁化曲線と(b) 軸比 *c*/*a* の *t* 依存性.

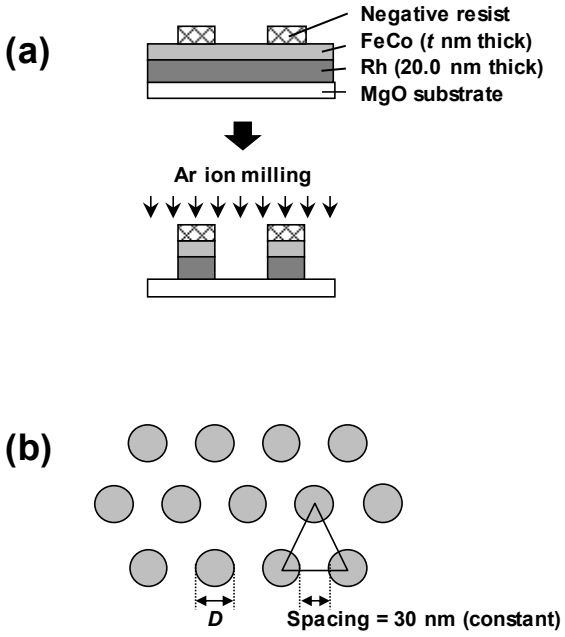


図 2　(a) ドットパターンの作製プロセスと(b) 設計図.

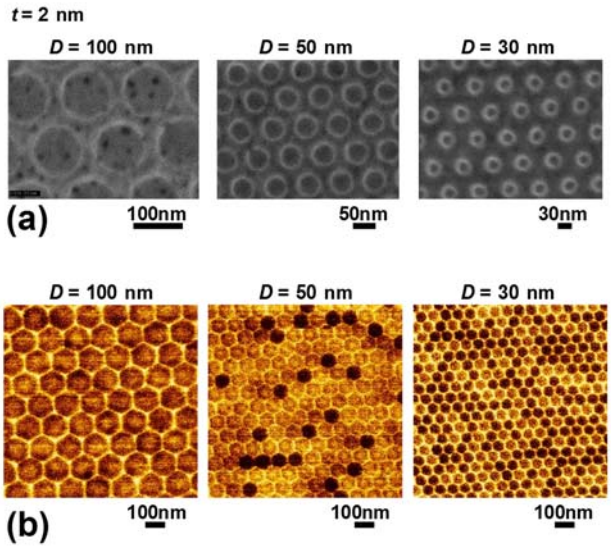


図 3　(a) ドットパターン（$t = 2.0$ nm）の SEM 像と(b) 消磁状態の MFM 像.

擬一次元量子スピン磁性体 Cu2(CO3)(ClO4)2(H2O)(NH3)5 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[2] 中野佑紀[2] 西原禎文[2] 井上克也[2]、
上智大理工 松井一樹，桑原英樹， 東北大金研 佐々木孝彦[3]

NMR study on the quasi one-dimensional quantum spin magnet with ladder structure

S. Kobori[1], T.Goto[1], H. Kuwahara[1], Z. Xiao[2], Y. Nakano[2], S. Nishihara[2], K. Inoue[2], T. Sasaki[2]
[1]Sophia University, [2]Hiroshima University, [3]Institute for Materials Research, Tohoku University

Keywords: low-dimensional quantum spin magnet, spin-ladder, NMR, TL-liquid

The two-legged spin ladder $Cu(CO_3)_{0.5}(ClO_4)$ $(H_2O)_{0.5}(NH_3)_{2.5}$ 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 ClO_4 molecules. The non-centrosymmetric shape of ClO_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 ^{1}H-NMR, which can probe the Cu spin state through the hyperfine coupling of 0.3 μ_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るが、鎖間相互作用によって反強磁性秩序を示す可能性もある。

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。

2. 実験方法

‘研究対象である Cu(II)-CO_3^{2-}系反強磁性体 $Cu(CO_3)_{0.5}(ClO_4)$ $(H_2O)_{0.5}(NH_3)_{2.5}$ は、二つの Cu(II)と一つの CO_3^{2-}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_4 分子によって、各ラダーは孤立（ラダーの中心間距離は 9Å）し、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 によって鎖間の弱い相互作用を通して 3K 程度の低温で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[3]。

3. 結果及び考察

本年度は常磁性状態での T1 の測定を低磁場（3T）で行い、TLL 相の存在を示唆するべき指数的な温度依存性を観測した。この結果から TL パラメタを求めると、スピンゆらぎの異方性の大小関係によって多少の差異はあるものの、ほぼ K＝½に近い値を得る。これはギャップレスな単純反強磁性鎖のゼロ磁場での値そのものである。一方、これまでラダー系の TL パラメタは、Klanjsek（2008）、Hikihara（2001）、Suga（1998、2000）などによる理論計算が報告されており、いずれも低磁場では、基

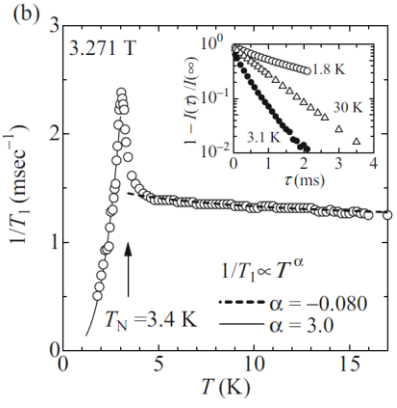


図1 低磁場（3T）下で測定した核スピン緩和率の温度依存性。破線と実線は常磁性状態及び秩序状態でのべき関数的振る舞いをフィットしたもの。

底状態が一重項であることを反映していずれも K=1 に近い値を示している。これはスピンギャップ系のスピン励起ギャップが磁場で閉じる臨界磁場での振る舞いが、ギャップレス鎖とは定性的に異なることに対応している。

よって今回の結果は、この系の基底状態が、常磁性状態においても既にギャップレス（鎖間相互作用で秩序化したこととは無関係に）であることを明瞭に示している。この原因はラダー内に配置した非対称な CO_3 分子が関係している可能性があるが現時点では不明である。今後、磁場依存性を調べるとともに、原因について明らかにしたいと考える。

4. まとめ

CO3 分子を内包する非対称な梯子型構造を持つ S=1/2 反強磁性擬一次元量子スピン磁性体 $Cu(CO_3)_{0.5}(ClO_4)(H_2O)_{0.5}(NH_3)_{2.5}$ の NMR 核スピン緩和率の温度依存性を低磁場で測定し、常磁性状態でのラッティンジャパラメタがK＝½に極めて近いことから、基底状態がギャップレスである可能性（実際は弱い鎖間相互作用によって3Kで長距離秩序を示す）を指摘した。

引用文献

[1] Xiao Zhang, Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Erina Yoshida, Chisato Kato, Xiao-Ming Ren, Kseniya Yu. Maryunina and Katsuya Inoue, Dalton Transactions, 43, 12974, 2014
[2] Xiao Zhang, Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Kseniya Yu. Maryunina, Katsuya Inoue , Chemistry Letters Vol. 43 (2014) No. 11 P 1713-1715
[3] Shohei Kobori, Kazuki Matsui, Hideki Kuwahara, Takayuki Goto, Xiao Zhang, Yuki Nakano, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Takahiko Sasaki, Hyperfine interactions (2016) 237: 116(7pages)

レアメタルフリー磁性材料の創成研究

研究代表者：東京理科大学　基礎工学部　小嗣真人
研究分担者：東京理科大学　基礎工学部
齊藤真博、鈴木雄太、森あゆみ、落合順也、富田正樹
東北大学金属材料研究所　水口将輝、高梨弘毅

Fabrication study of rare-metal-free supermagnet

Masato Kotsugi, Masahiro Saitoh, Yuta Suzuki, Ayumi Mori, Junya Ochiai, Masaki Tomita, Masaki Mizuguchi, Koki Takanashi
1) Faculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science, Tokyo, 125-8585
2) Institute for Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai, 980-8577

Keywords: $L1_0$-FeCo, magnetic multilayer, RHEED, SQUID

In this study, we investigated structure and magnetic properties of $L1_0$-type FeCo superstructure, for the realization of rare-metal-free supermagnet. We here artificially constructed $L1_0$-FeCo phase using pulsed laser deposition (PLD) by means of monoatomic alternately deposition technique. For the realization of $L1_0$ structure in FeCo phase, we periodically inserted Cu buffer layer to avoid structural catastrophe from $L1_0$ to B2 structure. Lattice structure was experimentally investigated by RHEED as a variation of buffer layer thickness. Magnetic anisotropy energy was evaluated by SQUID measurement. We found that 3ML-Cu buffer is required to conserve $L1_0$- structure in FeCo phase, and maximum thickness of FeCo layer was 8ML. We confirmed that magnetic anisotropy was improved by inserting Cu buffer layer.

1. 緒言(Introduction)

近年の環境問題やエネルギー問題を背景に、低環境負荷、省エネルギーに資する材料が求められている。永久磁石材料は電気自動車のダイナモ用途として、将来急速な利用拡大が予想されており、発電効率の向上とともに、希少資源に頼らない新しい磁性材料の登場が求められている。$L1_0$型 FeCo 規則合金は、2.2T の高い磁化を有し、1.0×10^8 erg/cc の高い磁気異方性を示すことが理論的に予測されている。これより理論上の最大エネルギー積は 101MGOe に相当することから、上述のダイナモ用との永久磁石として高い機能性が期待されている。また、本相のキュリー点は 940K と高く、高温動作が予想されるエンジン内での減磁が抑えられ、ダイナモ用として潜在的に高い機能性を有している。さらに本相の構成元素は環境資源として潤沢な、Fe と Co で構成されることから、レアメタルフリーの磁性材料としても注目すべき研究対象と考えられる [1-4]。

その一方で、FeCo 相は B2 構造が最安定であり、$L1_0$ 相の安定維持は困難とされてきた[1]。そこで我々は、パルスレーザー蒸着装置(PLD)を活用した単原子交互積層技術を行いると共に、Cu バッファ層を活用した構造制御を行う事で、$L1_0$ 相の安定維持を試みた。PLD はレーザーアブレーションによってターゲット元素を瞬間的に昇華およびプラズマ化させることで、基板上に薄膜蒸着する方法である。PLD を用いた膜生成は従来の MBE とは異なる成長モードが報告されており、ほぼ理想的な layer-by-layer 成長が行えるのが特徴である。本研究では、$L1_0$-FeCo を実現するために、従来の Fe と Co の単原子交互積層に加えて、Cu バッファー層を周期的に挿入することで、B2 構造への転移を防止し、$L1_0$ 構造の維持および実現を試みた。実験では単原子交互積層を行った際の面内格子定数を調査すると共に、SQUID による磁気ヒステリシス測定を行い、構造と磁気特性を関連付けて調査を行った。

2. 実験方法(Experimental procedure)

試料作成は PLD 蒸着装置を用いて行い、面内格子定数は RHEED で評価した。また磁気特性は SQUID で解析した。試料は Cu(001)基板に、Fe および Co を単原子毎に交互積層させ、途中で基板をリセットする目的で Cu バッファー層を挿入した。バッファーは 0 ML（無し）、2 ML、3 ML の三種類で試料を作成した。なお、Cu(001)単結晶基板は Ar イオンスパッタリングとアニール処理によって清浄化を行った。

磁化測定は SQUID（RSO モード）で実施し、面内および面直方向への磁化曲線を計測した。磁気ヒステリシス曲線の差分面積を算出した後、形状磁気異方性の寄与を差し引き、結晶磁気異方性を算出した。

3. 結果及び考察(Result and discuttion)

RHEED 像解析の結果を Fig.1 に示す。バッファー無し試料では 9ML を境に格子定数が 3.61 Å から 4.3 Å まで広がる振る舞いが確認された。このことから 9ML より B2 転移が始まっていることが示唆され、$L1_0$-FeCo 相を維持可能な最大膜厚は 8ML であることが導出される。次に Cu を 2ML 挿入した試料では、13ML から格子間隔が広がり始め、B2 転移していることが示唆された。また再度 Cu を積層しても $L1_0$ 構造に戻ることは無かった。このことから Cu バッファー層は 2ML 以下では不十分であることが導出される。次に Cu を 3ML 挿入した試料では、格子間隔に大きな変化は見られなかった。本試料では合計 30ML 積層しても $L1_0$ 構造を維持していることが確認された。このことから $L1_0$ 構造の維持には 3ML 以上の Cu バッファーが必要であることが示唆される。

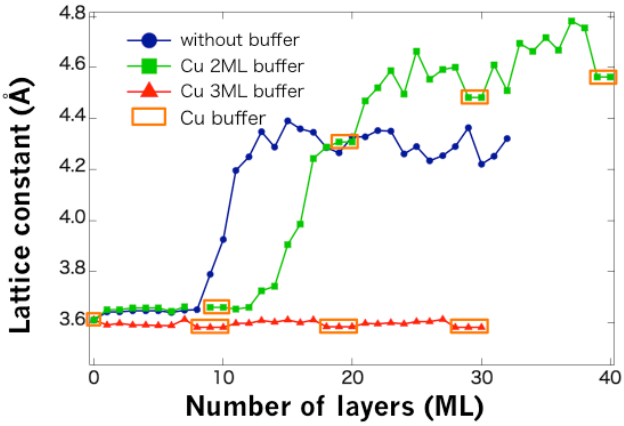


Fig.1 RHEED 解析による面間格子間隔の層数依存性。測定は Cu バッファ層数 0, 2, 3ML について行われた。

これらの 3 種類の試料について SQUID 測定を行った結果を Fig.2 に示す。バッファー層数を厚くするに従って、面直方向の磁気ヒステリシスが徐々に立ち上がる振る舞いが確認された。磁気モーメントを 1600 emu/cc として磁気異方性を算出した結果、3ML-Cu バッファ試料において、最終的に 6.29×10^6 erg/cc であ

ることが導かれた。RHEED 解析の結果と対応付けると、Cu のバッファー層は $L1_0$ 型構造の安定化と磁気異方性の向上の両方に寄与していることが示唆される。今後は磁気異方性の担い手である電子スピン状態の解析や、バッファ元素の最適化などを行う予定にしている。

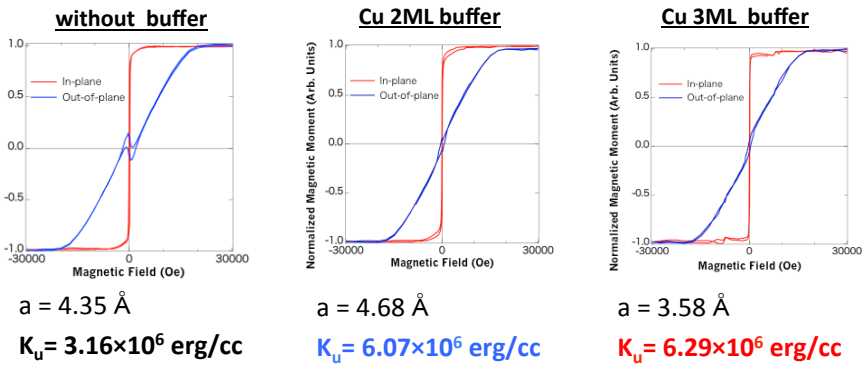


Fig.2 SQUID 解析による磁気ヒステリシス曲線。測定は Cu バッファ層数 0, 2, 3ML について行われ、Cu 層数に依存して磁気異方性が向上することが確認された。

4. まとめ(Conclusion)

本研究では、$L1_0$-FeCo 相の実現を目的に、PLD による単原子交互積層を行うと共に、RHEED に寄る構造評価と SQUID による磁気特性評価を行った。試料作成では、従来の FeCo 単原子交互積層に加えて、Cu バッファー層を挿入することで、$L1_0$ 相を安定維持可能な構造最適化を行った。実験の結果、Cu バッファー層は 3ML 挿入することで $L1_0$ 相が維持可能であることが示唆された。また磁気特性を解析したところ、Cu バッファー層の挿入により、磁気異方性が向上していることが確認された。

謝辞(Acknowledgement)

本研究の一部は、科研費（16H03873）の支援によって実施されました。この場をお借りして御礼申し上げます。

引用文献(Reference)

[1] M. Kotsugi, et al, APEX, 3, 013001(2010)

[2] M. Kotsugi, et al, JMMM, 326, 235 (2013)

[3] T. Burkert, et al, PRL, 93, 027203 (2004)

[4] A. Jakobsson, et al, APL, 103, 102404 (2013)

[5] GA. Farnan, et al, PRL, 91, 226106(2003)

遍歴電子磁性を示すウラン化合物の臨界現象

東北大院理　前田瑞穂
東北大学金属材料研究所　山村朝雄
東北大院理　木村憲彰（研究代表者）

Critical Phenomena of Itinerant-Electron Magnets in Uranium Compounds

M. Maeda, T. Yamamura[1] and N. Kimura
Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: quantum phase transition, non-fermi liquid, itinerant-eletron metamegnetism, criticality, uranium compound

We revealed the magnetic phase diagram of $U(Co_{1-x}Os_x)Al$ (x = 0, 0.002, 0.005, 0.010, 0.020) system. The ground state of $U(Co_{1-x}Os_x)Al$ changes from paramagnetic to ferromagnetic with increasing x. The border concentration at which the ferromagnetic transition temperature T_C drops to 0 K is located at a certain concentration between x = 0.002 and 0.005. The compound for x = 0.005 exhibits not only ferromagnetic but also metamagnetic transitions. This feature was revealed clearly for the first time by the AC susceptibility measurement. We also found an unusual behavior in the electrical resistivity of the compounds for x = 0 and 0.002. The temperature dependence of the resistivity $\rho \propto T^{3/2}$ above 1 K cannot be explained by the spin fluctuation theory, which deals with the physical properties in the vicinity of a quantum critical point.

1. 諸言（Introduction）

磁気秩序温度が絶対零度に落ち込む点の近傍では、通常の相転移と異なり量子ゆらぎに起因した新奇な現象が発現するとされ、盛んに研究が行われている。遍歴強磁性体に関しては、図 1 のように強磁性転移温度 T_C が圧力の印加とともに降下し、ある圧力 P_c 以上で常磁性の基底状態となる温度－磁場－圧力三次元相図が理論的に提案されている。この相図には、三重臨界点（TCP）で強磁性転移が連続転移から一次相転移に変化するという特徴がある。連続相転移点が絶対零度に落ち込む点（量子臨界点）近傍の物性はスピンゆらぎの理論[1]により比較的よく理解されているのに対し、一次相転移が絶対零度に落ち込む P_c 近傍の物性はまだ明らかとなっていない。本研究では、図 1 の相図をもつ UCoAl（六方晶 ZrNiAl 型、空間群$P\bar{6}2m$）の元素置換系を用いて、P_c 近傍の物性と相図を明らかにすることを目的とした。

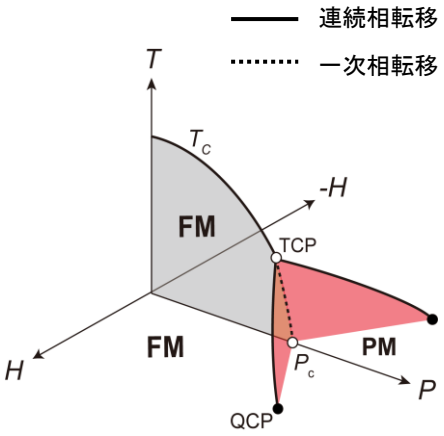


図 1 遍歴強磁性体の三次元相図

2. 実験方法　（Experimental procedure）

$U(Co_{1-x}Os_x)Al$ (x = 0, 0.002, 0.005, 0.010, 0.020) の単結晶試料は、すべてチョクラルスキー引き上げ法で作成された。この内、x = 0.002, 0.005, 0.010, 0.020 の試料は A.V. Andreev 博士（チェコ科学アカデミー）より提供していただいたものである。すべて金属材料研究所アルファ放射体実験室で作成・切り出し・整形を行っ

た。これまでに測定した物理量は磁化（MPMS, H // c, 300~1.8 K）、交流帯磁率（23~67 Hz, ~1 Oe, H // c, 50~1.6 K）、電気抵抗（H // c, I // a*, 300 K~20 mK）である。

3. 結果および考察 （Results and discussion）

磁化と交流帯磁率の測定結果から温度－磁場－濃度三次元相図を作成した（図 2）。$x = 0 \sim 0.002$ は常磁性（PM）、$x = 0.005 \sim 0.020$ は強磁性（FM）が基底状態であった。したがって、強磁性転移温度 T_C が絶対零度となる濃度 x_c は $0.005 < x_c < 0.020$ となる。$x = 0.005$ は交流帯磁率 χ' が磁場中でピークをもつため（図 3）、メタ磁性の臨界点も存在することが分かった。この濃度の磁化曲線は、自発磁化とメタ磁性転移磁場の低さから、メタ磁性の振る舞いが明確ではなかったが、交流帯磁率を用いることでメタ磁性の臨界点が明確に捉えられ、正確な相図作成が可能となった。交流帯磁率測定は、メタ磁性の臨界点やアロットプロットが使えない際の強磁性転移温度の決定に有用であると言える。強磁性とメタ磁性の両方を示すことから、$x = 0.005$ は三次元相図の TCP より低濃度側に位置し、一次の強磁性転移をおこすと考えられるが、これまでの実験で、明確な一次の強磁性転移の振る舞いは観測できていない。

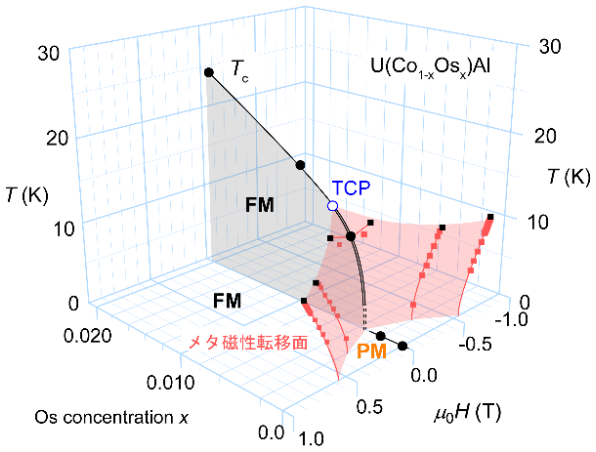


図 2 本研究で作成した三次元相図

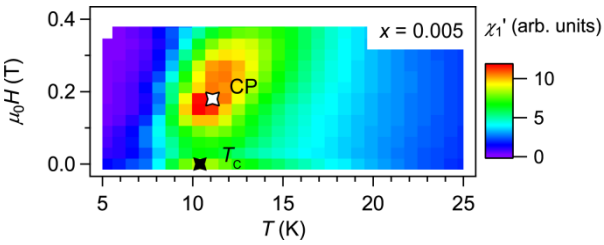


図 3 $x = 0.005$ の交流帯磁率のカラーマップ

x_c 近傍の物性として、極低温における電気抵抗 ρ の振る舞いを調べた。$x \geq 0.005$ は強磁性の基底状態を反映し、低温で $\rho \propto T^2$ のフェルミ液体的な振る舞いが見られた。一方で、$x = 0, 0.002$ はごく低温（約 0.7 K 以下）でしかフェルミ液体的な振る舞いは見られず、強磁性発現が近く磁気的なゆらぎが強いことが示唆された。スピンゆらぎの理論によれば、三次元強磁性ゆらぎが支配的な場合、量子臨界点近傍で $\rho \propto T^{5/3}$ の異常フェルミ液体状態が予想されている。そこで本研究でも 1 K 以上における電気抵抗の温度依存性を調べたところ、$x = 0, 0.002$ の両方で $\rho \propto T^{3/2}$ となることが分かった（図 4）。$\rho \propto T^{3/2}$ の振る舞いは、スピンゆらぎの理論では三次元反強磁性ゆらぎが支配的な場合に予想されているが、U(Co$_{1-x}$Os$_x$)Al 系には単純には適用できないと考えられる。また、$x = 0$ はより高温で $\rho \propto T^{5/3}$ の振る舞いがみられたが、より x_c に近く磁気ゆらぎも強いと考えられる $x = 0.002$ に同様の振る舞いはみられなかった。

以上から、U(Co$_{1-x}$Os$_x$)Al 系の x_c 近傍の電気抵抗の振る舞いは、スピンゆらぎの理論では説明できないものであると結論される。x_c 近傍の強磁性転移は一次転移である可能性が高いことから、x_c は純粋な量子臨界点とはいえず、観測された異常フェルミ液体状態の起源には別の説明が必要だと考えられる。

低温の電気抵抗が $T^{3/2}$ に比例する振る舞いは、他の遍歴磁

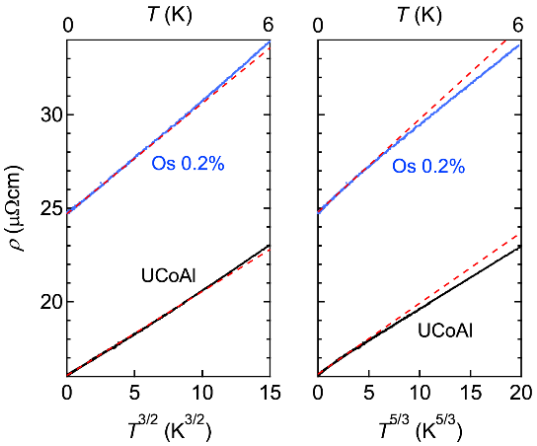


図 4 $x = 0, 0.002$ の低温の電気抵抗。点線は 1-2 K の直線フィッティングの結果である。

性体 MnSi, $ZrZn_2$ 等の P_c 近傍でも報告されている[2,3]。MnSi や $ZrZn_2$ では、P_c 近傍で生じる部分的な磁気秩序や特異な相図の形状、反強磁性的な相互作用が $\rho \propto T^{3/2}$ の振る舞いの原因であると考察されているが、同じ説明は UCoAl 系には適用できない。今後は UCoAl 系における異常フェルミ液体状態の起源を明らかにするとともに、他の$\rho \propto T^{3/2}$を示す物質との共通点を見出すことで、P_c 近傍の物理的な性質を明らかにしていきたいと考えている。

4. まとめ （Conclusion）

遍歴電子強磁性体の量子相転移現象を調べるため、$U(Co_{1-x}Os_x)Al$ 系において磁化・交流帯磁率・極低温電気抵抗の測定を行った。交流帯磁率ではメタ磁性臨界点の有無が明確に観測され、正確な温度－磁場－濃度三次元相図の作成を行うことができた。また、$x = 0, 0.002$ の低温の電気抵抗は極低温の狭い温度範囲でしかフェルミ液体の振る舞いは示さず、代わりに 1 K 以上 $\rho \propto T^{3/2}$ という特異な温度依存性をもつことが明らかとなった。この振る舞いの起源は現時点では不明だが、他の遍歴強磁性体の P_c 近傍でもみられる性質であるため、遍歴強磁性体の一次の強磁性転移温度が絶対零度に近づいたところで生じる、共通の振る舞いである可能性もある。今後その起源と P_c 近傍の物理的な性質についてさらに調査する予定である。

引用文献 （Reference）

[1] 守谷亨, 磁性物理学　朝倉書店.

[2] C. Pfleiderer, S.R. Julian and G.G. Lonzarich, *Nature* **414** 427 (2001).

[3] N. Kabeya, H. Maekawa, K. Deguchi, N. Kimura, H. Aoki and N.K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 073706 (2012).

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 2

研究代表者：琉球大理　中川 鉄水
研究分担者：琉球大院理工佐次田頌
東北大金属材料研究所 佐藤 豊人　折茂 慎一

Tessui Nakagawa[1], Sho Sashida[2], Toyoto Sato[3], Shin-Ichi Orimo[3]
[1] Faculty of Science, University of the Ryukyus, Nishihara-Cho 903-0129
2 Graduate Student, Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus, Nishihara-Cho 903-0129
3 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Ammonia borane, Raman scattering, hydrogen storage, ionic conductivity

We investigated that Raman scattering and ionic conductivity of $LiNH_2BH_3$ (LiAB)-ionic liquid (IL) mixture (molar ratio = 7：3) and LiH- NH_3BH_3 (AB)-IL mixture (7：7：3) in order to clarify their dehydrogenation mechanism and to evaluate the capability of electrolytes. A snapshot of Raman profile at early dehydrogenation stage of LiAB-BmimCl (1-butyl-3-imidazolium Chloride) was supposed to be $[Bmim^+][NH_2BH_3^-]$ or its precursor by the ion-exchanging between $[Li^+][NH_2BH_3^-]$ and $[Bmim^+][Cl^-]$. The Raman profile of C-H bonding in $[Bmim^+]$ did not change during dehydrogenation and neither AB nor LiAB remained in LiH-AB-BmimCl or LiAB-BmimCl, indicating $[Bmim^+][NH_2BH_3^-]$ accelerate dehydrogenation of remained AB or LiAB likewaise catalyst without structure change of $[Bmim^+]$. Although the main phase of dehydrogenated LiAB-BmimCl and LiH-AB-BmimCl were almost identical in terms of chemical bonding, trends of their ion conductivity showed opposite, where impedance of LiAB-BmimCl decreased with more dehydrogenated while that of LiH-AB-BmimCl increased. Their activation energies and ion conductivities were higher and lower than LiAB, respectively, indicates these materials were not suitable for electrolytes.

1. 緒言（Introduction,）

アンモニアボラン（NH_3BH_3、AB）は重量あたりの水素密度が 19.6 wt.%と非常に高いため水素貯蔵材料として期待されている。しかし、AB は遅い水素放出速度や、水素放出に伴うアンモニア（NH_3）やジボラン（B_2H_6）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 [1]。この改善策の一例として金属アミドボラン（MNH$_2$BH$_3$、MAB）[2] やイオン液体 [3]が報告されている。また、ここ数年で LiBH$_4$ の恒温相が超イオン伝導体として報告され [4]、水素貯蔵材料の全固体 Li イオン電池利用への可能性が開拓された。われわれは昨年度の課題において、水素貯蔵材料リチウムアミドボラン（LiAB：LiNH$_2$BH$_3$）の固体電解質応用への可能性検証と水素放出機構解明を試みた。その結果、LiAB は水素放出後にイオン伝導度が向上することを明らかにしたが、LiBH$_4$ の低温相と同程度の値であったため更なる改善が必要となった。また、LiAB の水素放出反応は B-H 結合の後に N-H が不安定化されることを明らかにし、B-H、N-H 結合双方の不安定化が LiAB の水素放出反応促進の鍵であると考えた。この考え方からわれわれは、LiAB を電解質として期待されているイオン液体（IL）の BmimCl（1-Butyl-3-ethylimidazolium Chloride）混合し、室温・1 週間で 0.8 当量の水素を放出することに成功し、さらに LiAB の原料である LiH-AB 混合物と IL を複合化し、倍以上の水素を取り出すことに成功した [5]。われわれはこのメカニズムとして、一度 LiAB が BmimCl とイオン交換を行い、[Bmim$^+$][NH$_2$BH$_3^-$] のような水素貯蔵能を有するイオン液体が生成・分解するモデルを提案した。そこで本研究では昨年の成果を元に化学結合・イオン伝導度の観点で LiAB-IL および LiH-AB-IL の水素放出反応機構解明を試みると同時に、同物質の固体電解質としての性能評価を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

LiH および AB をモル比 2:1 で THF 中において 1 時間撹拌し、ろ過した後にろ液を乾固することで LiAB を合成し、NMR により純度 90%以上であることを確認した。合成した LiAB とイミダゾリウム系イオン液体である BmimCl（1-Butyl-3ethylimidazolium Chloride）との混合物は室温・1 週間、90 ℃・24 時間、200 ℃（昇温速度 1℃/min・6 時間保持）で、LiH-AB-BmimCl 混合物においては、室温・1 週間、90℃・24 時間密閉容器で保持し、脱水素処理を行った。

各水素放出前後の試料について、ラマン散乱測定を波長 532 nm、出力 2～10 mW で室温において測定した。なお、蛍光が強いものはベースライン補正を行った。交流インピーダンス測定は室温～最大 90 ℃の範囲で測定し、イオン伝導度と活性化エネルギーを求めた。なお、試料はすべて水分に活性であるため、合成および測定は不活性ガス雰囲気において行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 中に参照試料として示した AB-BmimCl は混合後に液化し、室温ではほとんど水素を放出しないため、両物質間の相互作用を反映した AB、BmimCl それぞれのラマンプロファイルが観測されている。そのため AB 中の N-H 結合が BmimCl との相互作用により、3300 cm^{-1} の N-H 伸縮振動や BmimCl のピークはほとんど位置を変えずブロードになり、この相互作用が AB-IL の水素放出反応促進に寄与していると予想される。これと同様の現象が LiAB-BmimCl の混合後 30 分でも観測され、加えて 2300 cm^{-1} 前後の B-H 伸縮振動が LiAB に比して高波数側にシフトした。LiAB-BmimCl は撹拌直後から液化しながら発泡し水素を放出するが、これまでの結果では混合後 30 分前後の水素放出量は 0.1 当量未満と少量であることから [5]、得られたプロファイルは水素放出前か、ごく初期の水素放出状態であると考えられる。このことから混合直後の

LiAB-BmimCl ラマンプロファイルは、生成した[$Bmim^+$][$NH_2BH_3^-$]またはその前駆体であり、[$NH_2BH_3^-$]イオン中の N-H、B-H 結合双方が[$Bmim^+$]と相互作用していることが示唆された。

更に水素放出反応が進んだ室温・1 週間後（0.8 当量放出）では、2400 cm^{-1} 付近の B-H 伸縮振動ピークの肩の部分の強度が下がると同時に 2250cm^{-1} のピークが低波数側にわずかにシフトし、N-H 伸縮振動は高波数側にシフトした。90 ℃処理後（1.2 当量放出）では B-H 伸縮振動の肩の部分がほとんど消失し、N-H 伸縮振動はさらに高波数側にシフトした。最終的に 200 ℃処理後（1.7 当量放出）ではどちらの振動ピークもバックグラウンドに隠れるほど弱くなった。また、水素放出後は全試料において AB や LiAB のピークが観測されなかったため、[$Bmim^+$][$NH_2BH_3^-$]の触媒効果により残存した AB や LiAB は分解したものと予想される。加えて BmimCl に起因するピークは混合後にブロードになり、その後ほとんど変化しないため、BmimCl の陽イオン側の構造は水素放出により変化しない、すなわち反応しないと考えられる。上記の結果より、LiAB-BmimCl 混合物は、[$Bmim^+$]イオンの構造を保持したまま [$NH_2BH_3^-$]イオンのみの分解反応が進行していることが明らかになった。

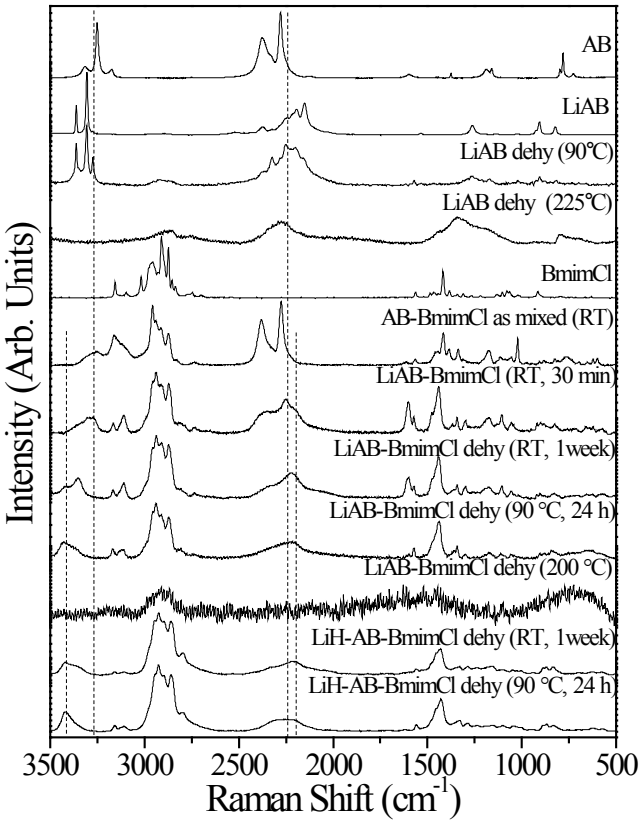


図 1.　LiAB-BmimCl および LiH-AB-BmimCl の各温度でのラマンプロファイル。

一方、LiH-AB-BmimCl では、室温処理（1.9 当量放出）および 90 ℃処理（2.3 当量放出）のプロファイルが LiAB-BmimCl の 90 ℃放出後のプロファイルに酷似していることから、LiH-AB-BmimCl 分解生成物の主相は LiAB-BmimCl と同一であると考えられる。ただし 90 ℃処理試料においては LiAB-BmimCl と比べた場合、2300 cm^{-1} 付近の B-H 伸縮振動ピークが減少し、3400 cm^{-1} 付近の N-H 伸縮振動ピークはさらに高波数側にシフトしていることから、更に水素放出反応が進行したものと考えられる。

図 2 に LiAB-BmimCl および LiH-AB-BmimCl におけるインピーダンス測定の結果を示す。結果としてどの試料も LiAB を上回るイオン伝導度は得られなかった。LiAB-BmimCl については、水素放出反応が進行するにつれてイオン伝導度が低下するという LiAB とは逆の結果が得られ（図 2(a)）、LiH-AB-BmimCl では水素放出反応が進行するにつれて上昇するという結果が得られた。ラマン散乱測定の結果から LiAB-BmimCl、LiH-AB-BmimCl ともに水素放出後は同一の主相が生成したと考えられるため、この傾向の違いは不純物や局所構造の違いを反映していると考え

られる。このことから、本反応系では主相が同一でも反応経路が異なると物性が変化することが示唆された。活性化エネルギーについては LiAB-BmimCl の場合、室温・1 週間処理後（0.8 当量放出）では 210 kJ/mol、90 ℃・24 h 処理後（1.2 当量放出）では 411 kJ/mol、200 ℃処理後（1.7 当量放出）では 226 kJ/mol となり、LiH-AB-BmimCl では室温処理後が 126 kJ/mol、90℃処理後が 243 kJ/mol となり、どちらも水素放出反応が進行するにつれて高くなるという結果となった。得られた値はすべて LiAB（水素放出前：142 kJ/mol、水素放出後：61 kJ/mol）と比較して高く、最終的にこれらの材料は固体電解質として不適格であることが結論づけられた。

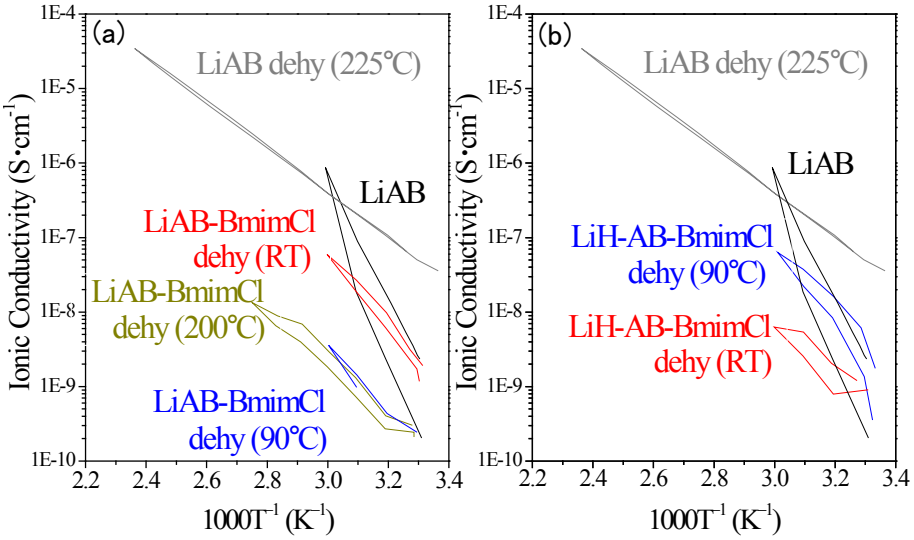


図 2. (a)LiAB-BmimCl および(b)LiH-AB-BmimCl の各温度処理後のイオン伝導度。(参照 : LiAB の水素放出前後)

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、LiAB-BmimCl およびその原料である LiH-AB-BmimCl の水素放出反応機構解明を化学結合・イオン伝導度の観点から試みると同時に、同物質の固体電解質としての可能性を探った。両試料とも固体電解質としては不適格ではあったが、ラマン散乱測定では BmimCl と LiAB がイオン交換を行うことで生成した[$Bmim^+$][$NH_2BH_3^-$]またはその前駆体の分子構造の一端を垣間見ることに成功した。更に[$Bmim^+$]イオンは水素放出反応前後で構造が変化せず、残存した AB や LiAB も水素放出することを明らかにした。上記により、本反応系では[$Bmim^+$]により AB や LiAB の B-H、N-H 結合が不安定化され、水素放出反応が促進されることが示唆された。

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（若手萌芽研究、16K0049）の助成で行われた。

参考文献 1) F. Baitalow et al., *Thermochim. Acta* **391** (2002) 159-168.
2) K. Shimoda et al., *J. Phys. Chme. C.* 114 (2010) 14662-14664.
3) T. Nakagawa et al., *RSC Adv.* **4** (2014) 21681-21687.
4) M. Matsuom Y. Nakamori, and S. Orimo, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 224103.
5) T. Nakagawa, 11th Int. Symposium Hydrogen & Energy, http://hesymposium.ch/media/pages/history/1488317322_proceedings_ihes_hawaii_2017.pdf.

グラフェンハイブリッドの磁気抵抗

研究代表者：熊本大理　速水真也
研究分担者：熊大院自然　仲谷学小林文也、熊大理　小松丸裕輝

Magnetoresistance of Graphene Hybrid

Shinya Hayami, Manabu Nakaya[1], Fumiya Kobayashi[1], Yuki Komatsumaru[2]
[1]Department of chemistry,graduateschool of science and technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto, 860-8555
[2]Department of chemistry,Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto, 860-8555

Keywords: Graphene oxide(GO), reduced graphene (rGO), metal complex, Graphene Hybrid

Abstract

Terpyridinecobalt(II) complexes, $[Co(C16\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ (**1**), $[Co(C2C2C4\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ (**2**) and $[Co(COOH\text{-}terpy)_2]$ (**3**) were prepared for hybridization with graphene oxide (GO) or reduced GO (rGO). Complex **1**was known for showing “reverse spin transition”behavior. The crystal structure for complex **2** was elucidated for the first time, and **2** showed spin crossover (SCO) behavior being based on terpyridine cobalt(II) core. Complex **3** formed 1-D channel by hydrogen bondings between -COOH groups and contained water molecules in the pore. This is expected to lead good proton conductivity. These complexes will be hybridized with GO and expected to show multi-functional properties as GO-metal complex hybrid.

1. 緒言

興味深いユニークな物性が発現する酸化グラフェン（GO）とその還元体である還元グラフェン（rGO）を金属錯体とハイブリッド化させることにより、GO-金属錯体ハイブリッドならびにrGO-金属錯体ハイブリッドの創製を行う。rGOの前駆体であるGOは高いプロトン伝導性を示し、またGOを種々の還元法により得られたrGOは、p型半導体あるいはn型半導体の性質さらには強磁性的特性を示すことを明らかにしてきた（引用1）。さらに半導体であるグラフェンを光照射することにより水を分解する光触媒としての性質も見出した（引用2）。これら単体の化学的性質を最大限に活用しつつ、このハイブリッド系では、燃料電池や太陽電池の材料を指向したプロトン伝導性、半導体特性、磁気特性あるいは光触媒能といった機能性の向上やハイブリッド化による協奏的多機能化が期待される（引用3）。本研究では、GOおよびrGOと複合化させる機能性錯体の合成、構造解析および基礎物性の評価を行う。

2. 実験方法

逆スピン転移と呼ばれる特異的な磁気挙動を示すアルキル長鎖を付加したターピリジンコバルト(II)錯体、$[Co(C16\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ (**1**)の合成を行う（引用4）。その他、金属錯体$[Co(C2C2C4\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ (**2**)および$[Co(COOH\text{-}terpy)_2]$(**3**)の合成を行う。錯体のX線構造回折および磁化率測定を行う。また、圧力印加での磁化率測定を行う。その後、GOおよびrGOとの複合化を行う。

3. 結果および考察

合成した錯体**1**は圧力セルに十分なサンプル量を詰めることが出来ず磁化率測定を行うことが出来なかった。圧力印加での磁化率測定法に関して再検討が必要である。新規に錯体**2**を合成し構造解析、磁化率測定を行った。ターピリジンコバルト錯体由来のスピンクロスオーバー挙動を示した。また、錯体**3**ではカルボキシル基の水素結合ネットワークにより1次元に細孔が形成され、その中に水分子が並んでいた。錯体**3**は従来の配位高分子とは異なり、単核錯体分子間の水素結合で1次元細孔を形成していた。錯体**3**では細孔内に配列した水分子由来のプロトン伝導が期待される。

4. まとめ

本研究では、スピンクロスオーバーを示す新規錯体**2**および1次元細孔を持つ錯体**3**の合成、構造解析に成功した。錯体**2**ではスピンクロスオーバー特性を示すGOハイブリッド、錯体**3**では錯体とGOの協奏的な働きにより高いプロトン伝導性が期待される。今後、GOとそれぞれの錯体との複合化を進めていく予定である。

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所・宮坂等教授のサポートのもとで行われた。

引用文献

1)M. R. Karim, H. Shinoda, M. Nakai, K. Hatakeyama, H. Kamihata , T. Matsui, T. Taniguchi, M. Koinuma, K. Kuroiwa, M. Kurmoo, Y. Matsumoto, S. Hayami, ***Adv. Funct. Mater***., 23, 323-332 (2013).

2) Y. Murashima, M. R. Karim, N. Saigo, H. Takehira, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, L. F. Lindoy, K. Kuroiwa, S. Hayami,***Inorg. Chem. Front.,***2, 886-892(2015).

3) Y. Ikeda, M. R. Karim, H. Takehira, K. Hatakeyama, T. Matsui, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, S. Hayami,***Chem. Lett***., 43, 486-488 (2014).

4) S. Hayami, Y. Shigeyoshi, M. Akita, K. Inoue, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, R. Kawajiri, T. Mitani, Y. Maeda ***Angew. Chem. Int. Ed***., 44, 4899-4903 (2005).

Ti-xNb, xMo合金の機械的性質と摩擦摩耗挙動

研究代表者:兵庫県立大学工　三浦永理

研究分担者: 兵庫県立大学工　渡辺彩花

Mechanical property and wear behavior of Ti-xNb and Ti-xMo alloys

Eri Miura-Fujiwara[1], Ayaka Watanabe[2]

[1]Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji Hyogo 671-2280

[2]Graduate Student, Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji Hyogo 671-2280

Keywords: *titanium-molybdenum alloy, titanium-niobium alloy, wear, friction, biomaterial*

Abstract: Sliding wear behavior of Ti-xMo (x = 5, 12, 20 mol%) alloys was investigated in vitro. The alloys were fabricated by an arc melting, and which were heat treated. XRD profile shows Ti-12Mo and Ti-20Mo consist of bcc phase and Ti-5Mo consists of hcp and bcc phases. Vickers hardness was the highest in Ti-5Mo, and tenssile elongation was the highest in Ti-20Mo. Specific wear rate of the alloys tested in ambient atmosphere exhibited Mo content dependence, which decreased with increasing Mo content. On the contrary, the dependence rarely appeared in Hanks balanced salt solution. In terms of corrosion resistance, results of a cyclic voltammetry suggested that corrosion potential during of the alloys was very similar. The results indicated that not only mechanical properties of the alloys also lubrication plays an important role against wear of Ti-Mo alloys.

1. 緒言(**Introduction**)

生体材料の耐摩耗性の情報は合金選択や部材設計上重要な因子である．また，β型チタン合金は低ヤング率，高比強度，高耐食性，高い生体適合性を持ち，また，β安定化元素であるMoは生体毒性が低く，インプラント材料としてTi-15Mo-5Zr-3Alなどが開発されている．しかし，生体材料用としてのTi合金は耐摩耗性が低いといった課題がある．ところで，申請者らのTi合金の耐磨耗性に関するこれまでの研究では，摩耗量と延性との関連性が示唆されており，また負荷荷重によっては，潤滑液等の雰囲気の影響も大きいことが示唆されている[1)]．そこで本申請課題では，引張り強度や延性，硬さと摩擦摩耗挙動の関係をより詳しく調査するため，Nbに比べ酸素との親和性が低いと推測されるMoを添加したTi-Mo合金を作製し，スライディング摩耗特性と引張り試験の結果から，合金の力学特性と耐磨耗性との関係を調査した．

2. 実験方法(**Experimental procedure**)

Ti-5, 12, 20mol%Mo合金をアーク溶解にて作製し，熱処理による組織制御と機械的性質の評価を行った．5Moは1023 Kで熱間圧延を行い，12Moおよび20Moは冷間圧延にて板厚1 mmとした．圧延後の熱処理は，真空熱処理炉で1173 K, 3.6 ksで行い，その後炉冷した．各合金の相同定はXRDによって行った．熱処理材は，TD方向を引張軸として，ワイヤー放電加工機にて引張試験片を切り出した．また，熱処理材を一辺150 mm四方に切

り出し，鏡面研磨を施した試料を大気中でスライディング摩耗試験を行った．摩耗特性はボールオンディスク摩耗試験装置(相手材ZrO_2ボール，荷重300 gf)を用い，比摩耗量と平均動摩擦係数μを評価した

2. 結果と考察(Results and discussion)

XRD 測定の結果，各合金の組織は 5Mo で等軸組織の$\alpha+\beta$相, 12Mo および 20Mo ではβ相であった．ただし，Ti-20Mo 合金では，僅かであるがα”のピークも確認された．ビッカース硬度は，5Mo で約 400Hv0.3，12Mo と 20Mo がおよそ 250Hv0.3 と，$\alpha+\beta$相で構成される Ti-5Mo が，β単相である TI-12Mo と Ti-20Mo より高い値を示した．Table 1 に引張り試験の結果を示す．β相単相の 12Mo と 20Mo で比較すると，降伏応力$\sigma_{0.2}$，UTS σ_{max}，ヤング率Eおよび塑性伸びεのいずれも 20Mo が大きく，β単相領域では，Mo 添加による固溶強化の効果は一定量あると考えられた．得られたパラメータを基に，摩耗試験時の Hertzian contact stress を求めたところ，Ti-5Mo は弾性域，他 2 組成は塑性域に入っていることが示唆された．

Table 1 Mechanical properties of Ti-xMo alloys in tension.

	5Mo	12Mo	20Mo
UTS (MPa)	1075	708	783
0.2%proof stress (MPa)	1083	704	770
Plastic elongation (%)	0.11	12.94	16.50
Young's modulus (GPa)	110	83.2	104

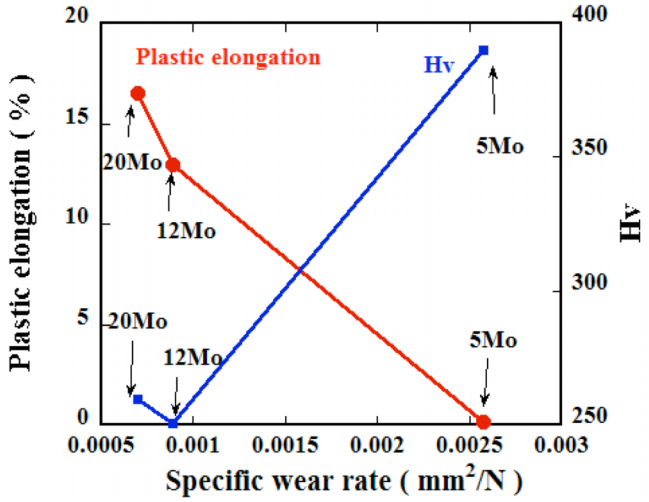


Fig. 1 Relationship between specific wear rate (K), Vickers hardness (Hv) and plastic elongation (ε) in air.

Fig.1 に，大気中での摩耗試験後の比摩耗量に対するビッカース硬さおよび塑性伸びの関係を示す．一般的に比摩耗量は高硬度の材料ほど小さいと考えられているが，本実験では高硬度を示した 5Mo が硬度の低い 12Mo, 20Mo より比摩耗量が多い．一方，塑性伸びと比摩耗量の関係に着目すると，塑性伸びの大きい合金ほど比摩耗量が少ない. Ti-5Mo の場合は二相組織で弾性域内での摩耗，その他は単相で塑性変形域内での摩耗という違いがあるが，本結果は Ti-Mo 合金の耐摩耗特性は材料の塑性変形能と関係していることを示唆する．

Fig. 2 に大気中または Hanks 液中での摩耗試験後の比摩耗量の Mo 濃度依存性を示す．Fig. 1 で示した様に，大気中ではその比摩耗量に Mo 濃度依存性がみられたが，Hanks 液中では比摩耗量自体が減少し，その結果濃度による差も殆ど見られなかった．これは恐らく, Mo 添加による耐食性の向上と Hanks 液の潤滑効果によると推察されるが，今後 cyclic voltammetry や表面分析を行い, その効果を明らかにする必要がある．

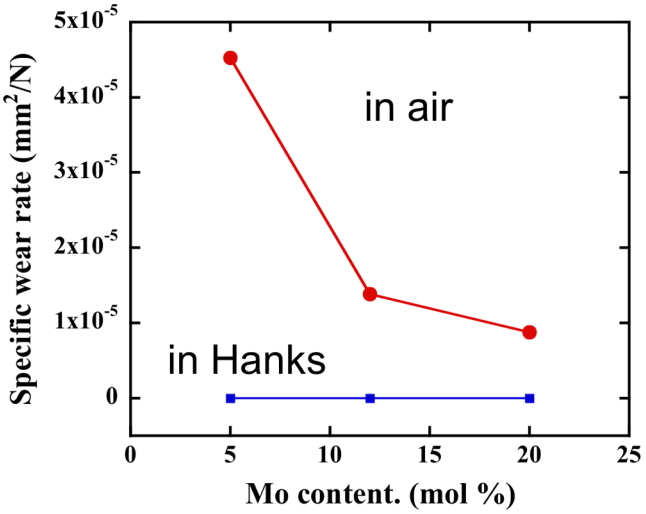


Fig. 2 Relationship between specific wear rate (K), Vickers hardness (Hv) and plastic elongation (ε).

4. まとめ(**Conclusion**)

Ti-5Moではα+β相，Ti-12MoとTi-20Moはβ相が得られた．強度はTi-5Moが最も高く，塑性伸びはTi-20Moが最も高い値が得られた．大気中の摩耗試験では，比摩耗量は塑性伸びに反比例する傾向が見られた．Hanks液中の試験では，Mo濃度による比摩耗量の差は殆ど見られなかった．

謝辞(**Acknowledgement**)

本共同利用の遂行においてご助力頂きました加工プロセス工学研究部門の千葉 晶彦教授と山中 謙太助教に感謝申し上げます．

参考文献(**Reference**)

(1). E. Miura-Fujiwara, T. Okumura, T. Yamasaki: Friction coefficient and wear behavior of Ti, Ti-6Al-7Nb alloy and SUS316L stainless steel in artificial saliva at 310 K, Mater. Trans., 56(10), M2015094 (2015).

CVD 法により合成した TiO_2膜の生体適合性の評価

研究代表者：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 斉藤学　石田弘嗣　三上敬太

Biocompatibility Evaluation of TiO_2 Films Prepared by Laser CVD

Ai Momozawa, Manabu Saito, Hirotsugu Ishida, Keita Mikami
Department of Medical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo City University, 158-8557

Keywords: Laser chemical vapor deposition (LCVD), TiO_2 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. To prevent peri-implantitis, implants should adapt to the biological environment after implantation. The degree of osseointegration in the early stages is critical for determining the mechanical stability of the implant. Surface modification is effective for osseointegration. Rutile- and anatase-type TiO_2 films were prepared by laser chemical vapor deposition using Nd:YAG laser. The cell attachment behaviors of TiO_2 films were evaluated by BCA method and microstructure observation of cell attachment on TiO_2 films by cell immobilization. Photocatalytic behaviors of TiO_2 films were also evaluated.

1. 緒言（Introduction,）

TiO_2 は，機械的性質に優れている他優れた耐食性を持ち，生体内に埋入した際にオッセオインテグレーションという他の金属材料にはない生体適合性を示すため，歯科インプラント材として最も使用頻度が高い材料である．そして，その表面性状によって生体適合性が影響されることが広く知られている．また，TiO_2 の光触媒効果によってタバコのヤニや各種飲食物などの歯を変色させる原因物質の多くを分解可能であるため，光触媒による歯のホワイトニングが注目されてきている．

本研究課題では，後藤研究室の開発したレーザーCVD 法を用いて様々な表面形態を持つ TiO_2 膜を作成して，その膜質と生体適合性および漂白性の関係を解明することを目的とする．

2. 実験方法（Experimental procedure）

原料には Ti(dpm)2(O-i-Pr)$_2$ を用い，470 K で気化させた．基板には ZrO_2 基板を用いた．キャリアガスとして Ar ガスを用いてレーザーCVD 法により基板の表面に TiO_2 薄膜のコーティングを行った．レーザーの出力は 0~200 W, 成膜圧は 200~2000 Pa の範囲で変化させた．成膜時間は 600 s に設定た．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，その生体適合性と漂白性についての検証を行った．生体適合背については，試料をプレートに入れ，細胞数が 1.0×10^5 cells/ml の NIH3T3 細胞の培養液を注入して，インキュベータ内(室温 310 K，CO_2 濃度 5 %)で保管した．各試料への細胞の付着性については，タンパク質定量及び微細構造観察により評価した．タンパク質定量には BCA 法(Bicinchoninic Acid)を用いた．微細構造観察のため，細胞の固定を行った．固定はアルデヒド系固定液による前固定とオスミウム酸固定液による後固定の二重固定により行った．

漂白方法については，はじめに，メチレンブルー粉末 0.04g（和光純薬工場株式会社）を 40 g の純水に溶かしてメチレンブルー水溶液（0.1wt%）を作製し，光が当たらないように暗所に 12～24 時間十分に浸漬させて着色した．その後，試料の漂白前後の色調を比較するため表面の写真を撮影し，Photoshop により試料の L 値を測定した．次に歯科技工用重合器（山八歯材工業株式会社）を用いて波長 390-410 nm の LED を 30 分間照射し，照射後の試料も同様に撮影後 Photoshop により試料の L 値を測定した．

3. 結果および考察（Results and discussion）

表 1 にレーザー出力，成膜圧，成膜質量の結果および漂白性の結果を示す.

表 1　実験条件および漂白結果

試料	レーザー出力 (W)	成膜圧 (Pa)	成膜質量 (g)	着色	漂白前 L 値	漂白後 L 値	漂白率 (%)
A	100	2000	0.0006	○	47.39	44.35	6.85
B	150	2000	0.0020	○	66.82	54.98	21.54
C	200	2000	0.0134	○	48.41	45.15	7.22
D	200	800	0.0035				
E	200	200	0.0035				

この結果により，レーザー出力が大きくなるにつれて，基板質量の成膜前後差も大きくなる傾向がある．また，同レーザー出力においては，200Pa と 800Pa ではほぼ同等であるが，2000Pa では大幅に成膜質量が増加していた.

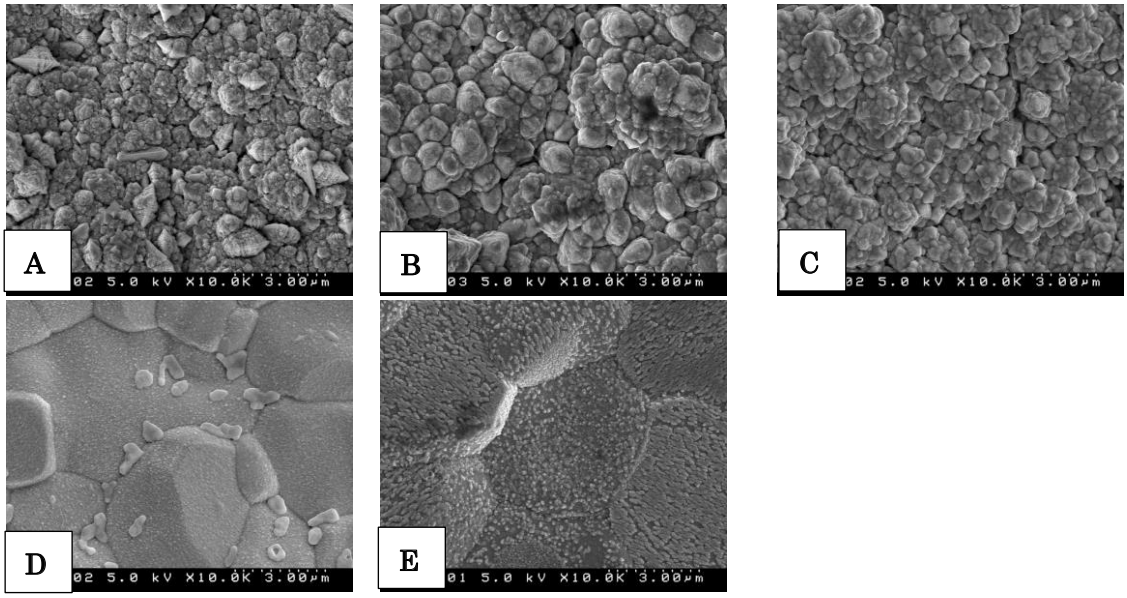


図 1　SEM 観察結果

図 1 に A~E の SEM 観察結果を示す．この結果と表 1 のメチレンブルー溶液による着色結果を比較すると，メチレンブルーは A~C のような複雑な表面形状の時によく着色する．着色されたものの中では特に B が着色されやすかった．このことにより，表面の粒子の粒径が大きいものほど着色されやすいことが分かる．また，漂白結果から，A や C のように粒径が小さい場合には，B の場合に比べて着色されにくくなるものの，その分漂白度合いも小さくなった．これは表面積の影響が示唆されるが，今後さらなる検証が必要である.

次に，表 2 に BCA 法による吸光度測定結果を示す.

表 2 BCA 法による吸光度測定結果

試料	レーザー出力 (W)	成膜圧 (Pa)	成膜質量 (g)	吸光度
B	150	2000	0.0020	0.71
C	200	2000	0.0134	0.20
E	200	200	0.0035	0.18

この結果より，B の場合において，細胞付着性が高い事が分かった．C と E に関しては，ほぼ同等の細胞付着性であった.

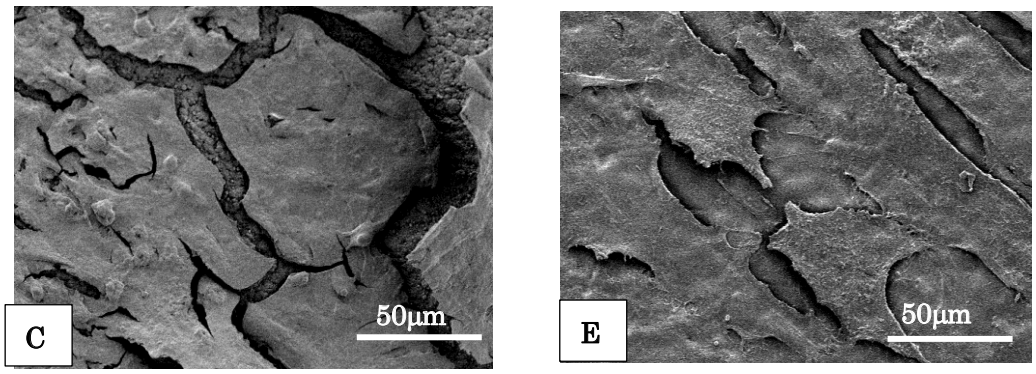


図 2 細胞固定表面の SEM 観察結果

図 2 に細胞を固定した TiO_2 薄膜コーティング試料の表面観察結果を示す. BCA 法観察結果から，どちらも TiO_2 薄膜上に同程度細胞が増殖していることが推測されるが，C と E の方が表面凹凸の違いから，細胞成長性が異なることが分かる.

4. まとめ（Conclusion）

ZrO_2 基板上にレーザーCVD により TiO_2 薄膜のコーティングを行い，その生体適合性および光触媒性について検証した．以下に得られた知見を示す.

(1) レーザー出力が大きくなるにつれて，成膜量も大きくなる傾向がある.

(2) 同レーザー出力においては，200Pa と 800Pa ではほぼ同等であるが，2000Pa では大幅に成膜質量が増加していた.

(3) レーザー出力 150W, 成膜圧 2000Pa の場合において，細胞付着性が高い事が分かった.

(4) ほぼ同等の細胞付着性を示す資料においては，表面凹凸の違いから，細胞成長性が異なる.

(5)

謝辞（Acknowledgement）

本研究は東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.

引用文献（Reference）

1) K. Ishihara, et al.:"Basics of biomaterials" Nihon Igaku- kan, 17(2010).

2) K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay: "Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti."Acta Biomaterialia. 3 (2007) 573-585.

3) T. Hanawa: "Surface treatent of titanium in medical applications" Journal of Japan Institute of Light Metals,55-11 (2005)553-556.

4) 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.

非晶質合金中のナノドメイン構造とバルク特性の相関に関する研究

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 角倉優雅 今江菜摘 岩瀬彰宏 東北大金研 今野豊彦

Relationship between nano structure and mechanical properties for amorphous alloys

Fuminobu Hori[1], Kazuki Kinbayashi[1], Yuuga Sumikura[1], Natusmi Imae[1], Akihiro Iwase[1], Toyohiko Konno[2]

[1]Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka 599-8531

[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

keyword： 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. In this study, structural relaxation behavior of various composition for Zr-Cu-Al ternary bulk amorphous alloys (hyper-eutectic: $Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$ and $Zr_{49}Cu_{41}Al_{10}$, eutectic: $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, hypo-eutectic: $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ and $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$) during isothermal annealing below glass transition temperature (T_g) has been investigated by positron annihilation techniques (positron lifetime and coincidence Doppler broadening (CDB)), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and bulk density measurements. Different composition dependence of positron change between hypo- and hyper-eutectic alloys was confirmed. Especially, open-volume in hyper-eutectic alloys is hard to change by the annealing. We found that the trend of positron lifetime change $\Delta\tau$ with Zr concentration is not necessarily correlated with the change in bulk density consistently.

1. 緒言（Introduction,）

近年、比較的ゆっくりとした冷却測度でも安定な過冷却液体領域を持ち非晶質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が数多く発見されており、これらの材料は高強度・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ている。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。そこで、共晶組成で広い過冷却液体を保持できる Zr-Cu-Al 合金について過共晶および亜共晶組成での緩和過程の違い等についての詳細な検討を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

合金組成 $Zr_XCu_{90-X}Al_{10}$(X=45～65)の合金を傾角鋳造法により非晶質化しバルク試料とした。試料の大きさは 3～6mmφ、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。作成した非晶質合金は DSC 測定によって、T_g(ガラス転移温度)や T_X(結晶化温度)の測定後、真空中(2×10^{-3}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。この構造緩和過程を密度測定、DSC 測定、密度測定、同時計数ドップラー拡がり測定、陽電子寿命測定を行った。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 線回折にて確認している。

3. 結果および考察（Results and discussion）

各合金試料について陽電子消滅ドップラー広がり測定によって得られるスペクトルから、最小二乗

フィッティングにより空隙周囲の元素比率を近似的に求めた結果を図１に示す。陽電子によって検出された自由体積を基本とする空隙周囲に存在する構成元素の比率は合金組成に依存していることに加え、共晶組成の Zr50 合金を境にして過共晶側と亜共晶側では依存性に違いがあることがわかった。このことから本質的なアモルファス状態の何らかの短範囲規則性などが亜共晶と過共晶で異なっていることが示唆される。一方、これらの合金を熱的緩和させた場合の変化について比較した。図２は緩和前後での陽電子寿命値の変化と密度の変化を示している。これらの結果にも過共晶側と亜共晶側の合金で大きな違いが見られた。特に亜共晶側では空隙サイズに対応する陽電子寿命値と自由体積の平均的な変化に対応する密度のいずれも Zr 濃度に一様な依存性を示しているのに対し、過共晶側では変化の度合いも小さく明確な組成依存性がみられない。このことから緩和においてもアモルファス状態の本質的な微細構造の違いが緩和による空隙の変化にも大きく影響していることがわかる。実際の陽電子寿命値の変化すなわち空隙の緩和過程を緩和モデルに適用すると、ほとんどの組成合金において KWW（Kohlraush-Williams-Watts）関数に近似できることがわかった。この場合の緩和関数を求めてみると、図３に示す様に緩和の活性化エネルギーの広がりを示すβ値が亜共晶側では１に近い値を示し、過共晶側ではそれに比べ極端に小さい値を示した。すなわち、亜共晶組成では比較的大きな単一モードの緩和が短時間で起こり、過共晶組成では複数の緩和変化が並行して進行していることがわかった。

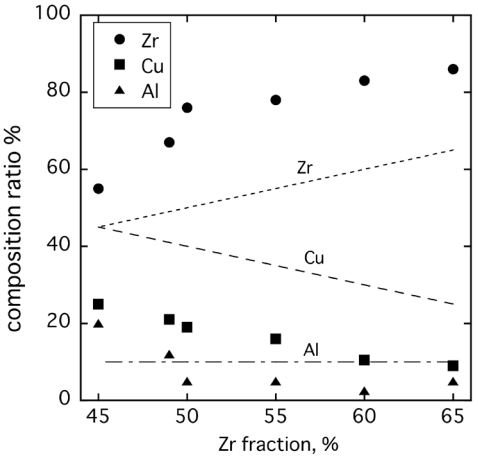


図１　空隙周囲の元素比率の組成依存性

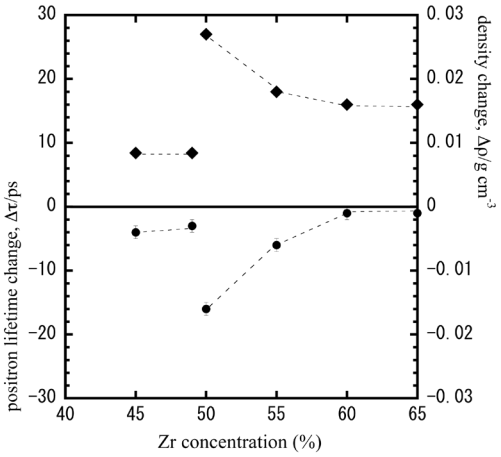


図２　緩和による陽電子寿命と密度変化

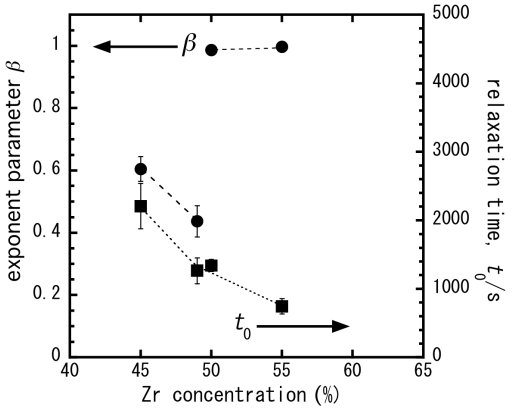


図３　陽電子寿命の変化から求めた緩和パラメータ

4. まとめ（Conclusion）

Zr-Cu-Al 三元系のバルクアモルファス合金の緩和について、緩和の組成依存性が亜共晶と過共晶の組成範囲で大きく大別できることがわかった。特に亜共晶組成では緩和モードが単純であるのに対して過共晶組成では複雑な緩和モードが同時に起こっている事が示された。また、これらの緩和の違いは、本質的なアモルファスの短範囲構造にも由来している可能性が考えられる。

「静電浮遊法」を用いたボロンの液体急冷による半導体準結晶の探索

研究代表者：東大新領域　木村　薫

研究分担者：東北大金研　岡田純平　東大新領域　滝沢健太

Search for Semiconducting Quasicrystal by Melt-quenching of Boron using "Electrostatic Levitation"

Kaoru Kimura[1], Junpei Okada[2]、Kenta Takizawa[1]

[1] Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, Kashiwa 277-8561

[2] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: quasicrystal, covalent bond, metastable phase,

The question of whether insulating or semiconducting quasicrystals exist has been a basic problem for solid state physics since the award of the Nobel Prize in 2011, which confirmed quasicrystal as being a solid-state structural phase on the same level as crystalline and amorphous phases. Boron is often classified as a non-metallic element, and it has various crystalline structures constructed from icosahedral or pentagonal clusters, some of which are classified as quasicrystalline approximants. Viscosity of liquid boron was measured over the temperature range from 2325 to 2556 K using an electrostatic levitation method combined with an oscillation drop technique. The results obtained revealed that the viscosity increases slowly with decreasing temperature above the melting temperature (Tm=2360 K), and substantially increases with further decrease in temperature below Tm. The increase in the viscosity suggests that clusters with extension may appear in supercooled liquid of boron. Using "Electrostatic Levitation" technique combined with rapid quenching from the supercooled state, we have searched semiconducting quasicrystal boron. We found some unknown peaks in X-ray diffraction of the quenched sample, but observed electron diffraction patterns of only b–rhombohedral boron.

1. 緒言（Introduction）

1984 年の Shechtman らによる準結晶の発見[1]以来、今日までに百種類以上の準結晶が発見され、準結晶は、結晶、アモルファスと並ぶ固体構造の概念として確立し、2011 年にノーベル化学賞に輝いた。しかし、表に示すように，それらはすべて金属または半金属の準結晶である。半導体または絶縁体の準結晶が存在するかどうかは固体物理学の基本的な問題となっている。

準結晶は正二十面体構造のクラスターによって構成されるが、B は正二十面体構造の B_{12} クラスターをもつ様々な結晶構造をとる。B 系化合物では、

B_{12}以外に、同じく周期性と共存できない対称性を持つB_5正五角形クラスターを構造単位とするものもある。そこで、B系において、新たな近似結晶[2]や、準結晶[3]を発見してきたが、半導体準結晶は見つかっていない。

一方、溶融した状態では金属的な結合となる Si, C, Ge などと異なり、B は液体状態でも共有結合性を失わないことを報告した[4]。また、液体 B は過冷却温度域において粘性が急激に上昇することも報告しており[5]、これは過冷却 B においてB_{12} クラスターの一部が生成しているためであると第一原理計算によって示唆されている[6]。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究では、静電浮遊溶融法を用いることで B を溶融させ、融点より 50K 以上過冷却したのち、液体急冷を行い、B の準安定相として半導体の準結晶を得ることを目指している。静電浮遊溶融法は、クーロン力によって浮遊させた試料に高出力のレーザーを照射することで、試料を非接触のまま溶融することができる、これにより、融点が 2000℃を超し多くの坩堝と反応してしまうBを融解させ、また、坩堝表面のような結晶成長の核が無いため大きな過冷却を実現することができる。

3. 結果および考察（Results and discussion）

準結晶 B の実現性を検討するため、構造モデルを作成するにあたり、まず、α 菱面体晶タイプの 2 つの基本格子の結晶モデルを作成し、これについてエネルギー計算を行った。その結果は、α 菱面体晶に比べて、準結晶は 0.19 eV/原子エネルギーが高くなり、準安定相としては実現できる可能性があるという過去の結果[2]と一致した。

実験では、β 菱面体晶 B を溶融し、64Kまでの過冷却状態を実現できた。そこから液体急冷を行った試料について X 線回折測定を行った結果、β 菱面体晶 B のものではないピークが存在することを確認した。しかしながら、このピークが準結晶 B のものであるとは同定できていない。また、この試料の電子回折像を撮ったが、現状で得られた像は全てβ菱面体晶 B のものであった。

謝辞（Acknowledgement）

結晶材料化学研究部門の宇田聡先生には、私どもの研究に、静電浮遊溶融装置を使わせていただき、大変感謝しております。

引用文献（Reference）

[1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett*., **53**, 1951 (1984).

[2] M. Takeda, K. Kimura, A. Hori, H. Yamashita, and H. Ino, *Phys. Rev.* B, **48**, 13159 (1993).

[3] Y. Miyazaki, J. T. Okada, E. Abe, Y. Yokoyama, and K. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn*., **79**, 073601 (2010).

[4] J.T. Okada, P.H.-L. Sit, Y. Watanabe, B. Barbiellini, T. Ishikawa, Y.J. Wang, M. Itou, Y. Sakurai, A. Bansil, R. Ishikawa, M. Hamaishi, P.-F. Paradis, K. Kimura, T. Ishikawa, and S. Nanao, *Phys. Rev. Lett*., **114**, 177401 (2015).

[5] J.T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, and K. Kimura, *Phys. Rev.* B **81**, 140201 (2010).

[6] N. Jakse and A. Pasturel, *J. Chem. Phys.*, **141**, 234504 (2014).

Zr 系、Pd 系金属ガラスの構造と電子状態

熊本大院先端 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[1], Hidemi Kato[2]
Department of Physics, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555
[1]Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Electronic structure, Chemical nature, Photoemission and inverse-photoemission spectroscopy

Photoemission and inverse-photoemission spectroscopy (PES and IPES) measurements were carried out on $Zr_{50}Cu_{50}$, $Zr_{45}Cu_{45}Ag_{10}$, and $Zr_{40}Cu_{40}Ag_{20}$ metallic glasses to investigate the valence- and conduction-band electronic structures. The densities of states (DOS) has a minimum near the Fermi energy, E_F, in contrast to those in pure Zr, Cu, ad Ag metals. From the incident-photon energy, $h\nu$, dependence of the PES spectra, partial DOSs of *d* electrons for the constituent elements were estimated, and it was found that the DOS near E_F is mainly composed of Cu 3*d* electrons and the Zr 4*d* electrons are highly localized in the valence band. Core-level PES measurements were also performed at the Zr 3*d,* Cu 3*p*, and Ag 3*d* levels. The Zr 3*d* core spectra indicate three chemical states suggesting a chemical heterogeneity in all of these glasses. Energy shifts are observed in Zr 3*d* core level, indicating the relation of the charge transfer from Zr atoms to the glass-forming ability of the Zr-Cu-Ag metallic glasses.

1. 緒言（Introduction）

Zr-Cu 合金は、Ag を添加することにより、著しくガラス形成能を向上させることができ、10 at.%の Ag を添加することにより、6 mm φ までのバルク金属ガラス（BMG）を作製することができる[1]。しかしながら、さらに Ag を添加すると、例えば 16 at.%Ag で 2 mm φ というようにガラス形成能は低下する。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 線異常散乱や中性子回折実験と、逆モンテカルロ計算によって詳しく検討を行ってきた[2]。しかしながら、得られた結果からは構造上の不均一性について信頼できる証拠は得られていない。われわれは、構造データを補完する目的で、電子状態の観点から、電子状態密度や内殻準位について、光電子・逆光電子分光（PES・IPES）測定により情報を得ている。本年度は、Zr-Cu-Ag BMG について実験・解析を行った[3]ので、それを詳しく報告したい。

2. 実験方法（Experimental procedure）

Zr-Cu-Ag BMG は、Zr、Cu および Ag を混合してアーク溶解したのち、ローラー・スピニング法により作成した。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 $h\nu$ を 20-450 eV の範囲および Zr 3*d*、Cu 3*d* および Ag 3*d* 内殻準位を測定した。また、IPES スペクトルは、広島大学放射光科学研究センターの RIPES 装置を用いて測定した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に、(a) $Zr_{50}Cu_{50}$、(b) $Zr_{45}Cu_{45}Ag_{10}$ および(c) $Zr_{40}Cu_{40}Ag_{20}$ BMG の価電子帯 PES スペクトルの $h\nu$ 変化および伝導帯 IPES スペクトルを示す。BMG によく見られるように、フェルミ準位 E_F 付近の DOS は非常に小さい。PES スペクトル形状が $h\nu$ 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 $h\nu$ 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 Zr 4*d*、Cu 3*d* および Ag 4*d* 電子の部分状態密度を算出することができる。

図 2 に、(a) Zr 3*d*、(b) Cu 3*p* および(c) Ag 3*d* 内殻準位 PES スペクトルを示す。矢印はそれぞれの純粋金属の内殻準位のエネルギー位置を示す。Cu 3*p* および Ag 3*d* 内殻準位についてはほぼ純粋金属と同じエネルギー位置に1対のピークが観測される。しかしながら、Zr 3*d* 内殻準位は、いずれの合金でも 3 対に分裂している。それは Zr の化学状態が 3 つに分かれる構造

不均質性を示唆している。そのエネルギー位置は純粋 Zr のそれと比較して深いエネルギーにシフトしている。したがって、合金化にともなって、Zr から外部に電荷移動が起こっていると考えられる。また、10 から 20 at.% Ag になると、Zr 3*d* 内殻準位の一部がより深い方向に移動しており、Zr の正への帯電がさらに進んでいると思われる。

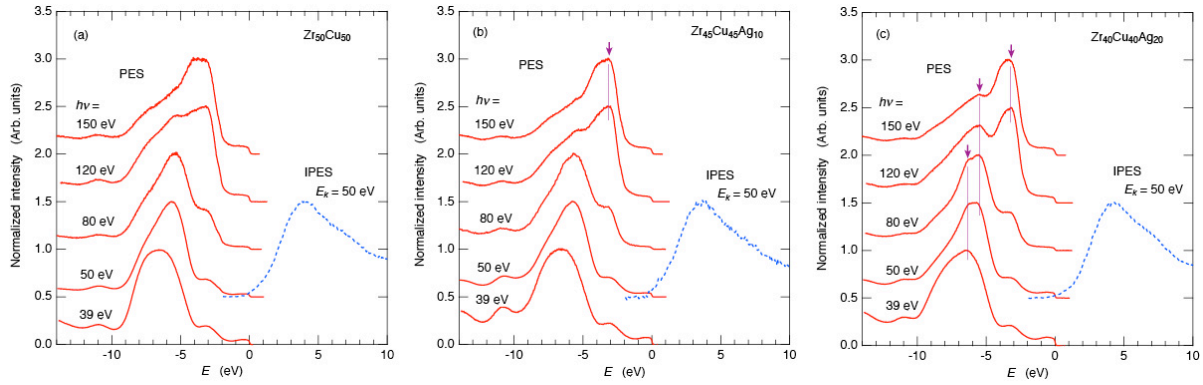


図 1　(a) $Zr_{50}Cu_{50}$、(b) $Zr_{45}Cu_{45}Ag_{10}$ および(c) $Zr_{40}Cu_{40}Ag_{20}$ BMG の価電子帯 PES スペクトルの *hν* 変化および伝導帯 IPES スペクトル

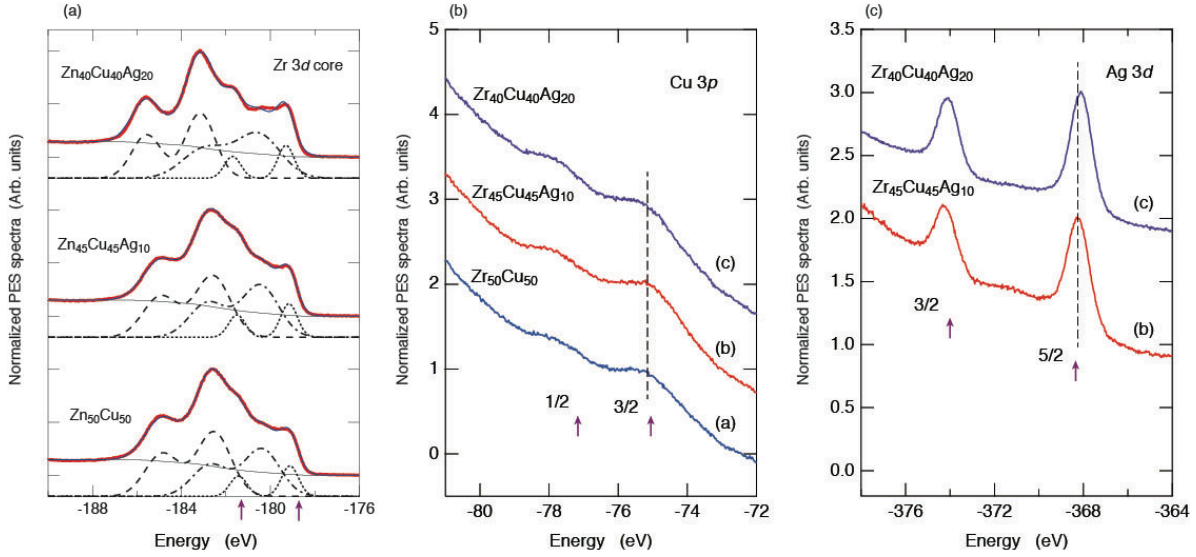


図 2　(a) Zr 3*d*、(b) Cu 3*p* および(c) Ag 3*d* 内殻準位 PES スペクトル。矢印はそれぞれの純粋金属の内殻準位のエネルギー位置を示す。

4. まとめ（Conclusion）

Zr-Cu-Ag BMG について、価電子帯および内殻準位 PES スペクトルおよび伝導帯 IPES スペクトルを測定した。フェルミ準位 E_F 付近の DOS は非常に小さい。また、PES スペクトル形状が *hν* によって大きく変化している。Zr 3*d* 内殻準位スペクトルからは Zr の化学状態が 3 つ存在し、非常に多岐にわたることを見出した。また、合金化により Zr から他への電子の移動が起こっていることが明らかとなった。

謝辞（Acknowledgement）

PES および IPES 実験は、広島大学の佐藤仁准教授および仲武昌史助教（現あいちシンクロトロン光センター）にご助力いただき、広島大学の HiSOR/BL7 および RIPES ビームラインでそれぞれ行った。

引用文献（Reference）

1) W. Zhang et al., Mater. Sci. Eng. A **459**, 330 (2007).
2) S. Hosokawa et al., JPS Conf. Proc. **8**, 031002 (2015).
3) S. Hosokawa et al., J. Alloys Compd., submitted.

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：　大阪薬科大学　戸塚裕一，　東北大金所　有馬　寛, 杉山　和正

Structural Study of dissolution improvement for poor-water soluble materials

Kazunori Kadota[1], Yuichi Tozuka[1], Hiroshi Arima[2], Kazumasa Sugiyama[2]

[1]Laboratory of Formulation Design and Pharmaceutical Technology, Osaka University of Pharmaceutical Sciences, Osaka 569-1094

[2]Institute of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords; small angle X-ray scattering，transglycosylated compouds, folic acid, dissolution profile

Abstract

We studied the mechanisms of mechanochemistry in grinding process. When the poorly water-soluble compouds were ground with a grinding aid, the particles transferred from crystals to amorphous state. The amorphous composite materials of compounds and grinding aid such as transglycosylated compounds were generated by co-grinding the compounds and these additives.

As an example, folic acid was wet bead milled with milling and dispersing adjuvants and transglycosylated compounds such as α-glucosyl hesperidin (Hesperidin-G) and rutin (Rutin-G), which solubilized folic acid. The milled slurries of folic acid particles with transglycosylated compounds consisted of nano-sized particles with a median diameter of below 100 nm. The lyophilized formulations of these slurries retained their nanometer size after resuspension in water with no aggregation. The apparent solubility of FA in these formulations was 100-fold higher than that of untreated FA. The solubilizing effect of Rutin-G may affect the particle size reduction and dispersibility of FA. In addition, we investigated the composite structure of folic acid with Rutin-G by small angle X-ray scattering and powder X-ray diffraction. The results showed that the composite particles transferred from crystals to amorphous state.

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，汎用されてい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，我々は機能性食品添加剤を粉砕助剤あるいは分散媒として添加することで，難溶性成分の微粒化あるいは非晶質化を促進させ，その結果，溶解性を大幅に改善することに成功してきた[1, 2]。しかしながら、メカノケミカル法によって難溶性成分に対して，機能性食品添加剤がどのように作用するかについては未だ明らかになっていない.

そこで、本検討では、メカノケミカルによる機能性食品添加剤を添加することによって，難溶性薬物であるイトラコナゾールあるいは健康サプリメントの成分である葉酸の微粒化あるいは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、対象とする有効成分量を(100mg, 200mg, 1000mg)と変化させ、粉砕助剤(Hesperidin-G、Naringin-G および水溶性高分子の PVP-K30)を 1000 mg 添加し、有効成分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 線回折測定による結晶性評価を行った。さらに、有効成分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 17 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. 1 に一例として、ビーズミルにより粉砕した葉酸の経時的な粒子径変化を示す。葉酸単体で粉砕した結果、粉砕時間 100 分まで粒子径が減少した後、粒子径の増大が認められた。これは粉砕による表面積増加により、粒子表面のエネルギーが増大したため葉酸粒子が凝集したためであると考えられる。また，PVP を使用した湿式粉砕においても 100 nm 付近まで粒子径が減少した後、粉砕時間の経過とともに再び葉酸の粒子径が増大した。一方 Hesperidin-G、Naringin-G を粉砕助剤として使用した結果、100 nm 以下の粒子が調製可能であり、粒子径は 300 分後において Hesperidin-G において 69.9 nm、Naringin-G において 49.7 nm であった。

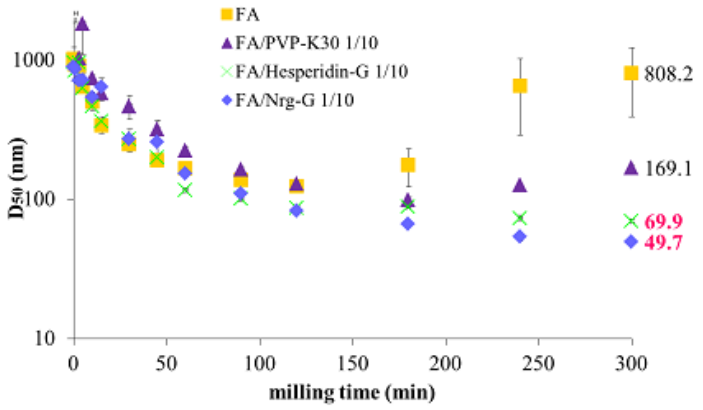


Fig.1 Changes in median particle size during bead milling.

そこで，300 分粉砕後の懸濁液を 1 日室温下で保存した溶液及び凍結乾燥製剤を再分散させた水溶液の粒子径を Table 1 に示す。糖転移化合物 Hesperidin-G 及び Naringin-G を添加した懸濁液については，室温下で 1 日保存した懸濁液においても葉酸粒子の凝集は認められず、ナノ粒子をある程度維持していた。さらに，湿式粉砕した懸濁液を凍結乾燥処理し，その後再分散させた懸濁液において，葉酸単体及び PVP を添加した葉酸粒子については、粒子の凝集が著しかったのに対し、糖転移化合物を添加した条件では凝集を認められず、ナノ粒子の再分散性においても優れていることが分かった。

Table 1 Mean particle diameter of milled slurry after 24 h storage and resuspended freeze-dried powders.

Samples	Untreated (nm)	Milled slurry		Re-suspended freeze-dried powders (nm)
		Initial (nm)	After 24 h storage (nm)	
Untreated FA	1290 ± 126.7	-	-	-
Beads milled FA	-	808.2 ± 416.5	782.9 ±307.7	2734.1 ± 1255.2
FA/PVP-K30 1/10	-	169.0 ± 6.0	233.8 ± 5.5	2920.5 ± 695.3
FA/Hsp-G 1/10	-	69.9 ± 1.6	71.7 ± 2.5	81.0 ± 3.8
FA/Nrg-G 1/10	-	49.7 ± 1.8	42.7 ± 1.3	58.9 ± 1.1

各製剤の粉末 X 線回折による回折パターンを **Fig. 3** に示す。物理的混合物において、葉酸由来の顕著な結晶性ピークが観察される．それに対して，湿式粉砕後凍結乾燥処理を行った葉酸と糖転移ルチンにおける製剤においても結晶性ピークの低下が認められた。これは粉砕エネルギーによる非晶質化促進、あるいはナノ粒子化により粉末 X 線回折によって結晶性が低下したためであると考えられる。特に，Naringin-G を葉酸に対して重量比として 1:10 添加した場合ついては葉酸由来による結晶性のピークは認められず，非晶質化が促進されていたものと考えられる．

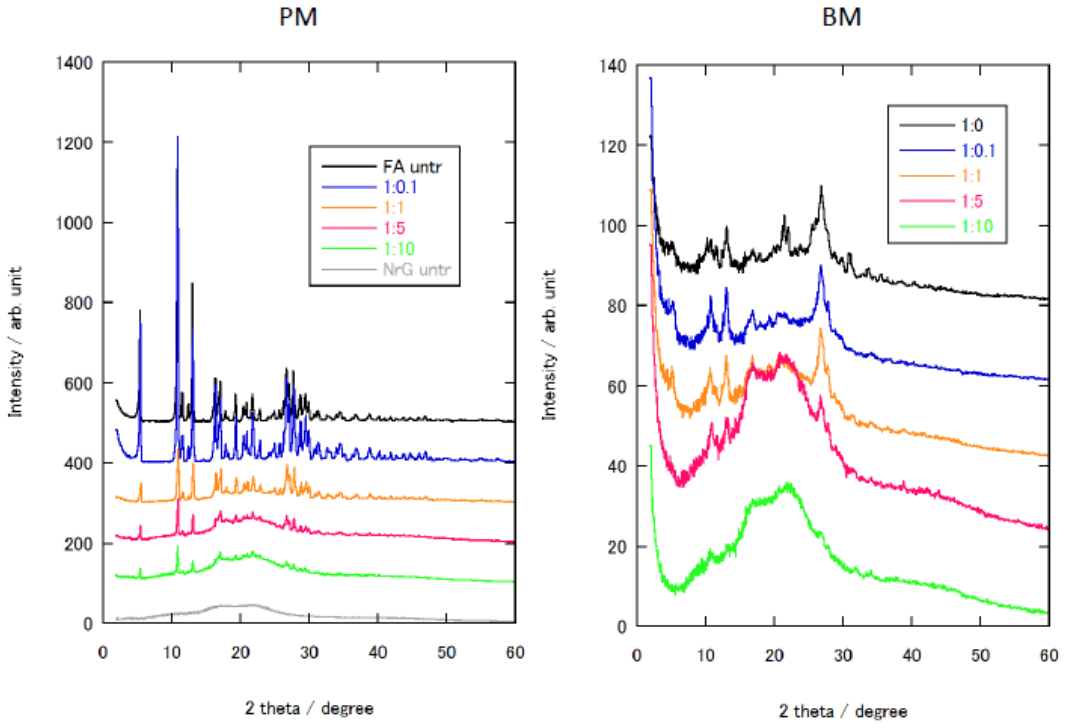


Fig. 3 Powder X-ray diffraction patterns of bead-milled samples and physical mixtures.

4. まとめ (Conclusion)

本年度の検討において、薬物である itraconazole および葉酸と機能性食品添加剤である糖転移化合物によって湿式粉砕を行った結果，機能性食品添加剤が有効成分に対して非晶質化促進作用として働いていることが示唆できた。今後、有効成分と糖転移化合物との間での構造体について小角 X 線散乱により解析を進めている。

5. 参考文献(Reference)

1) Y. Tozuka, M. Imono, H. Uchiyama, H. Takeuchi, A novel application of α-glucosyl hesperidin for nanoparticle formation of active pharmaceutical ingredients by dry grinding, Euro. J. Pharm. Biopharm., 2011, 79, 559-565.

2) K. Kadota, K. Semba, R. Shakudo, H. Sato, Y. Deki, Y. Shirakawa, Y. Tozuka: J. Agr. Food Chem., 64, 3062-3069 (2016)

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：岩手大理工　藤代博之

研究分担者：岩手大理工　野田裕介、阿久澤慶太、内藤智之、横浜国大　伊藤暁彦、

東北大金研　後藤　孝

Fabrication and characterization of Pr-Ca-Co-O thin films with simultaneous metal-insulator and spin-state transition

Hiroyuki Fujishiro[1], Yusuke Noda[1], Keita Akuzawa[1], Tomoyuki Naito[1], Akihiko Ito[2] and Takashi Goto[3]

[1]Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Morioka, 020-8551

[2]Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 240-8501

[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577

Keywords: metal-insulator transition, thin film, pulsed laser deposition, PrCaCoO, XANES

Abstract

We have fabricated $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (PYCCO) epitaxial films with various thicknesses by pulsed laser deposition (PLD) on the $SrLaAlO_4$ (SLAO) substrate that applied an in-plane compressive stress to the film, and investigated the temperature dependence of the electrical resistivity, $\rho(T)$, of the films. An anomalous $\rho(T)$ upturn with a broad hysteresis could be clearly observed only for the thinnest film (d=50 nm), and the $\rho(T)$ anomaly decreased by increasing film thickness, d. The temperature dependence of the X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra at Pr L_2-edge was measured for the films, and the valence states of praseodymium (Pr) ion were determined using the analysis of the XANES spectra. As a result, the average valence of the Pr ion in the d=50 nm film slightly increases with decreasing temperature from the common value of 3.0+ around room temperature to 3.15+ at 8 K. The valence shift of Pr is thus similar to what was observed on the PYCCO polycrystalline bulks with an abrupt metal-insulator (MI) transition, accompanied by a spin-state (SS) transition of Co ions. Furthermore, the low-temperature SQUID measurements evidenced a paramagnetic behavior down to the lowest temperature, which suggest that the dominant part of Co^{3+} ions in the film grown on the SLAO substrate tends to be in the low spin (LS) state characteristic for the insulating ground state. These results strongly suggests that the anomalous $\rho(T)$ upturn in the thin films on the $SrLaAlO_4$ (SLAO) substrate is closely related to the SS transition of Co ions. On the other hand, PYCCO films grown on the $LaAlO_3$ (LAO) substrate that applied an in-plane tensile stress showed no valence shift of Pr ions and developed a long range ferromagnetic order, which points to a complete suppression of the low-temperature transition. The behaviors of the epitaxial films are discussed in terms of the in-plane stress exerted by different substrates and accumulated elastic energy.

１．緒言

ペロブスカイト型 Co 酸化物は、Co イオンのスピン状態転移や巨大磁気抵抗などの興味ある物性が長年研究されている。その中で$(Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$系は、Co 系酸化物の中では唯一、温度の低下により Co^{3+}イオンのスピン状態(SS)が中間スピン(IS)状態から低スピン(LS)状態へ変化するときに、同時に金属・絶縁体(MI)転移を生じる系である。転移温度 T_{MI} は、RE イオン種や組成 x, y により、また静水圧や磁場印加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$(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (PYCCO)系単結晶薄膜を様々な条件で作製してきた。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 $SrLaAlO_4$ (SLAO)基板上の超薄膜でのみ観測したが[2]、本研究ではさらに、電気抵抗率の膜厚依存性、SPring-8 における X 線吸収(XANES)測定や極低温磁化測定を行い、薄膜の電気抵抗率の異常の起源について考察した。

２．実験方法

$(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (PYCCO)系薄膜は、(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圧縮応力を与える $SrLaAlO_4$ (SLAO: a=0.3756 nm, c=1.263 nm)単結晶基板と、比較のために引張応力を与える $LaAlO_3$ (LAO: a=0.3821 nm)単結晶基板上に作製した。基板温度は T_s=600 ℃、酸素分圧は P_{O2}=0.01~1 Torr、成膜時間は 0.5~4 時間で PLD 成膜を行った。作製した薄膜の組成は(x=0.3, y=0.125)であり、面間 XRD 測定、電気抵抗率測定等を行った。これまでのバルク試料の研究で、転移温度近傍で X 線吸収分光(XANES)測定から観測される Pr^{3+}から Pr^{4+}への価数シフトが、転移の起源と密接に関係していることを報告している[3]。本研究では、薄膜試料に対して蛍光 XANES 測定を行い、バルク試料と同様の Pr イオンの価数変化を測定し、さらに薄膜試料の極低温磁化測定を SQUID 磁束計により行い、低温の磁気状態を明らかにした。

３．結果及び考察 [4]

図 1 (a)に SLAO 単結晶基板上に作製した様々な膜厚の PYCCO 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。膜厚 d=50 nm 薄膜でのみで、170 K 以下に異常な電気抵抗率の増大とヒステリシスが観測され、この異常は膜厚の増加と共に消失する事が分かった。LAO 基板上の薄膜ではこのような異常は確認されず、圧縮応力が加わる基板上での超薄膜のみに見られる異常であることが分かった。図 1 (b)に(002)面の X 線回折パターンを示す。d=50 nm 薄膜では回折角がバルクの回折角より低角側にあり、膜が c 軸方向に伸張（ab 面内圧縮）しているが、膜厚の増加と共に回折ピークがバルクの回折ピークに近づく。

図 2(a), 2(b)に SLAO 上の d=50nm 薄膜及び、LAO 上の d=300 nm 薄膜の Pr L_2-edge 付近の XANES スペクトルの温度依存性を示す。E=6442 eV のピークは Pr^{3+}に起因する Pr L_2 から M_4 準位への遷移に対応する。図 2(a)において、290 K では主に 6442 eV ピークが観測されるが、温度の低下と共にスペクトルの形状が変化し、6442 eV ピークが低下し、Pr^{4+}に対応する 6445 eV ピークが僅かに増加する事が分かる。それに対し、図 2(b)の LAO 上の d=300 nm 薄膜の XANES スペクトルでは、Pr^{3+}に起因する 6442 eV ピークのみが観測され温度低下によるスペクトル変化は殆ど見られない。図 2(c)には Pr_6O_{11} ($Pr^{3.667+}$)と Pr_2O_3 ($Pr^{3.0+}$)の標準試料の XANES 測定結果を用いて検量線を作成し、薄膜中の Pr イオンの価数を定量した結果を示す。LAO 上の d=300 nm 薄膜では Pr 価数は温度低下で殆ど変化しないが、SLAO 上の d=50 nm 薄膜では最低温で $Pr^{3.15+}$まで増加することが分かった。このことは d=50 nm 薄膜の電気抵抗率の異常は、これまでバルク試料で考えている MI-SS 転移の起源と同じであることを示唆する。

図 3(a)に SLAO 上の d=160 nm 薄膜と LAO 上の d=160 nm 薄膜の磁化率の温度依存性を示す。比較のために図 3(b)には、MI-SS 転移を示す$(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (x=0.3, y=0.15) 多結晶バルクと、MI-SS 転移を示さず T_c=55 K で強磁性を示す(x=0.3, y=0)多結晶バルクの結果を示す。SLAO 上の d=160 nm 薄膜の磁化率は(x=0.3, y=0.15)多結晶バルクに振る舞いに似ているが、薄膜が基板に拘束されているため明確な磁気的転移は見られない。一方、LAO 上の d=160 nm 薄膜の磁化率は、強磁性的な(x=0.3, y=0)多結晶バルクの振る舞いに似ている。図 3(c)には 2 K における M-H 曲線を示す。電気抵抗率の異常を示す SLAO 上の d=160 nm 薄膜では、明確な転移を示す(x=0.3, y=0.15)多結晶バルクと同様に極低温で常磁性的な振る舞いを示し、強磁性的な LAO 上の d=160 nm 薄膜とは明らかに磁気特性が異なることが分かった。

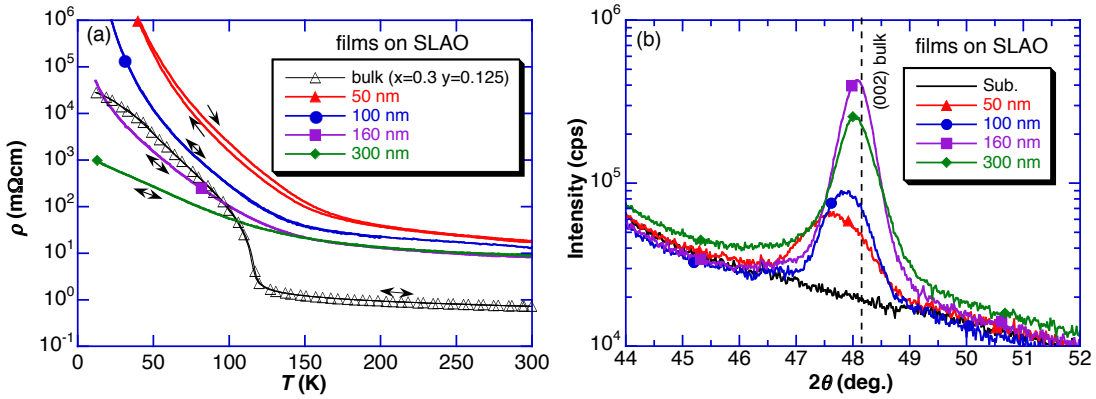


Fig. 1 (a) Thickness dependence of the electrical resistivity, $\rho(T)$, of the $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (x=0.3, y=0.125) epitaxial films grown on the SLAO substrate. $\rho(T)$ of the polycrystalline bulk with the same composition is also shown. (b) Out-of-plane XRD patterns of the (002) diffraction for the same PYCCO films grown on the SLAO substrate.

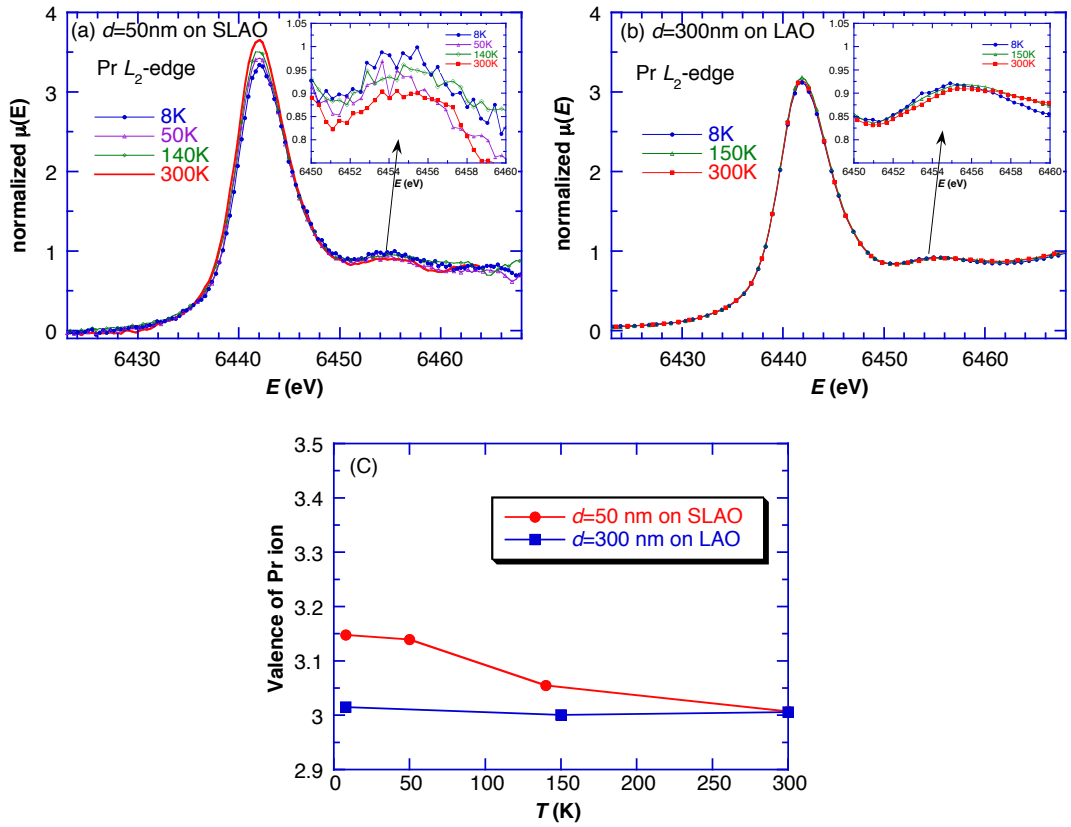


Fig. 2. Temperature dependence of the XANES spectra at the Pr L_2-edge for the (a) d=50 nm film grown on the SLAO substrate and (b) d=300 nm film grown on the LAO substrate. The inset of each figure shows the magnification of the spectra around 6455 eV. (c) Temperature dependence of the valence of Pr ions in the films (d=50 nm on SLAO and d=300 nm on LAO) estimated using the XANES spectra and curve fitting.

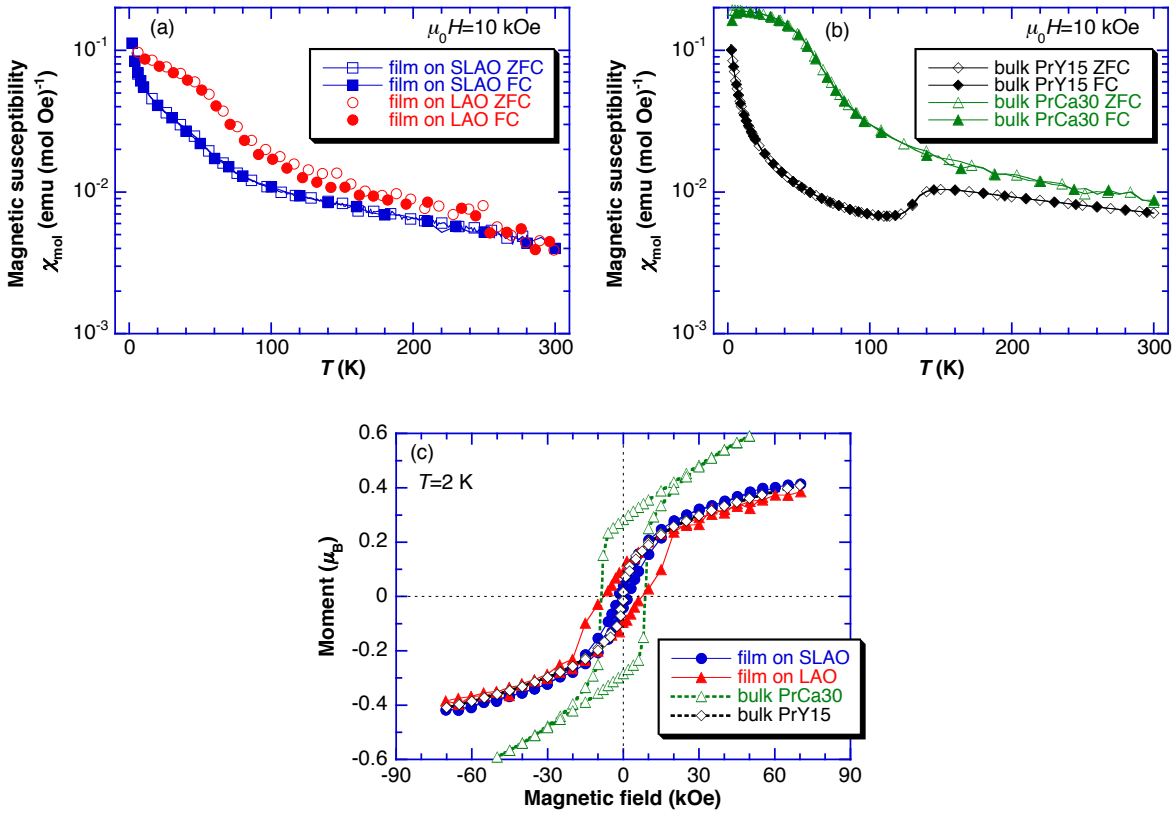


Fig. 3. (a) The ZFC/FC susceptibility curves of the $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (x=0.3, y=0.125) epitaxial films 160 nm in thickness, grown on the SLAO and LAO substrates under the magnetic field of 10 kOe. (b) The similar ZFC/FC susceptibility curves of the $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ bulks (x=0.3, y=0.15; "PrY15" and x=0.3, y=0; "PrCa30"), which are examples of the presence and absence of MI transition, respectively. (c) The hysteresis loops of the films at 2 K. Diamagnetic contribution of both substrates together with low temperature paramagnetism associated with magnetic impurities in case of SLAO substrate were subtracted.

４．まとめ

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$(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (PYCCO) のエピタキシャル薄膜を PLD 法で作製し、XANES 測定及び低温磁化測定を行った。薄膜に圧縮応力が加わる SLAO 基板上の超薄膜のみで電気抵抗率の異常が観測され、膜厚の増加と共に異常は消失したが、この異常はバルク試料で観測された MI-SS 転移と同じ起源を持つと考えられる。薄膜の転移がブロードな原因は、転移による格子の収縮が基板に拘束されているためと推定出来る。

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] H. Fujishiro, T. Naito, S. Ogawa, N. Yoshida, K. Nitta, J. Hejtmanek, K. Knizek and Z. Jirak, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 064709 (2004).

[4] H. Fujishiro, Y. Noda, K. Akuzawa, T. Naito, A. Ito, T. Goto, M. Marysko, Z. Jirak, J. Hejtmanek and K. Nitta, J. Appl. Phys. **121**, 115104 (2017).

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　近松 彰 小野塚 智也

Epitaxial growth and physical property of functional oxide thin films

Tetsuya Hasegawa[1,2], Akira Chikamatsu[1], and Tomoya Onozuka[1]

[1]Department of Chemistry, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

[2]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 $SrFeO_2$ and T'-La_2CuO_4 epitaxial thin films 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 $SrFeO_2$ film decreased from 9.1×10^{13} cm^{-2} to 2.8×10^{13} cm^{-2}, while the electron mobility increased from 8.2 cm^2/VS to 4400 cm^2/VS. Moreover, T'-La_2CuO_4 thin film showed insulator-to-metal transition under the applied gate voltage of up to 5 V. These results indicate that the electron transport properties of the oxide epitaxial thin films can be greatly altered by electrostatic and/or electrochemical effects of an electric double layer transistor with an ionic liquid.

1. 緒言（Introduction）

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[1-9]。しかしながら、陰イオンをドープした薄膜新材料の高品質化や評価法については発展途上にあり、改善の余地が多分ある。また、これらの薄膜新材料に近年発展が著しい新しい物性制御方法を取り入れれば、新物性の創出が期待できる。

2014 年 11 月に金属材料研究所にて塚﨑研究室とのワークショップを行い、我々が新規に合成した水素、窒素、フッ素ドープ酸化物薄膜試料の結晶性や物性に関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 $SrTaO_2N$、新しい透明導電体 TaON やフッ素ドープ In_2O_3 などを取り上げた。これらの中で、無限層構造を持つ水素ドープ $SrFeO_2$ や、T'構造を持つ La_2CuO_4 に関して、塚﨑研究室の手掛けている電気二重層トランジスタを適用すれば、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、塚﨑研究室にて水素ドープ $SrFeO_2$ や T'構造を持つ La_2CuO_4 の電気二重層トランジスタ素子の作製と電子輸送特性評価の研究を開始した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

2-1. 電気二重層トランジスタ素子の作製

$KTaO_3$ 基板上の水素ドープ $SrFeO_2$ 薄膜および $SrTiO_3$ 基板上の T'構造 La_2CuO_4 薄膜は、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作製した。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、ゲートに電圧をかけると、10^{14}〜10^{15} cm^{-2} もの高い二次元キャリア密度を界面に蓄積させる効果とともに、電気化学反応場としても作用させることが出来る。電極部分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 $SrFeO_2$ 薄膜の電気抵抗の温度依存性を示す。ゲート電圧を印加しないとき 115 K 以下で金属から絶縁体に転移したが、5 V 印加したときすべての温度領域で金属的挙動を示した。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 0 V 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 $SrFeO_2$ 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。2 K 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^{13} cm^{-2}、8.2 cm^2/VS であったが、5 V 印加したとき 2.8×10^{13} cm^{-2}、4400 cm^2/VS と移動度が高い値を示すことを見出した。

図 2.は T’構造 La_2CuO_4 薄膜の電気抵抗の温度依存性である。ゲート電圧を印加しない膜では温度が下がると抵抗が増大する絶縁体的挙動を示している一方で、5 V のゲート電圧をかけると電気抵抗が減少し、試料が金属化する傾向を見出した。今回ゲート電圧は 280 K で印加したため、この結果は薄膜の還元作用と関係していると考えられる。

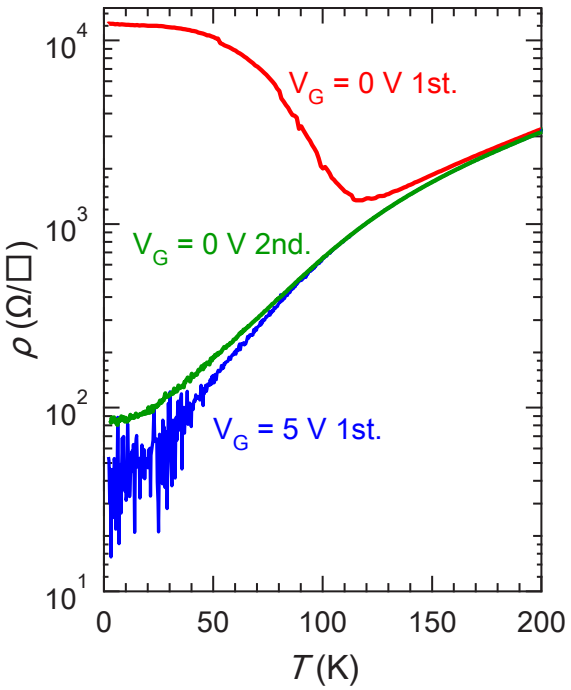


図 1. ゲート電圧 0 V と 5 V を印加して測定した水素ドープ $SrFeO_2$ 薄膜(15 nm)の電気抵抗の温度依存性

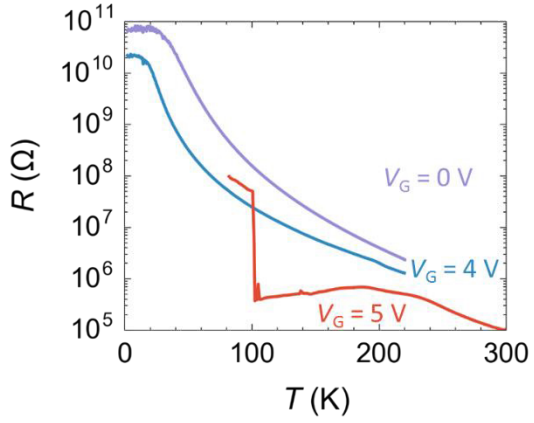


図 2. ゲート電圧 0, 4, 5 V を印加した La_2CuO_4 薄膜の電気抵抗率

4. まとめ（Conclusion）

$KTaO_3$ 基板上に堆積させた $SrFeO_2$ 薄膜および $SrTiO_3$ 基板上に堆積させた T’構造 La_2CuO_4 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、$SrFeO_2$ では 2 K で移動度 4400

cm^2/VS と高い値を示すことを、La_2CuO_4 ではゲート電圧印加による金属への転移を見出した。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。

謝辞（Acknowledgement）

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。同研究室の塚﨑敦教授、塩貝純一助教のご尽力に心より感謝致します。

引用文献（Reference）

1) Daichi Oka, Yasushi Hirose, Hideyuki Kamisaka, Tomoteru Fukumura, Kimikazu Sasa, Satoshi Ishii, Hiroyuki Matsuzaki, Yukio Sato, Yuichi Ikuhara, and Tetsuya Hasegawa, Sci. Rep. **4**, 4987 (2014).
2) Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, Yasushi Hirose, Hiroshi Kumigashira, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 135304 (2014).
3) T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, R. Takagi, H. Kamisaka, T. Fukumura and T. Hasegawa, J. Mater. Chem. C, **2**, 5350 (2014).
4) Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, Hideyuki Kamisaka, Yuichi Yokoyama, Yasuyuki Hirata, Hiroki Wadati, Tomoteru Fukumura and Tetsuya Hasegawa, AIP Advances **5**, 107147 (2015).
5) Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, Yasushi Hirose, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, J. Sol-Gel Sci. Technol. **73**, 527 (2015).
6) T. Onozuka, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Fukumura, and T. Hasegawa, Dalt. Trans. **45**, 12114 (2016).
7) T. Katayama, A. Chikamatsu, K. Yamada, K. Shigematsu, T. Onozuka, M. Minohara, H. Kumigashira, E. Ikenaga, and T. Hasegawa, J. Appl. Phys. **120**, 85305 (2016).
8) K. Kawahara, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Onozuka, D. Ogawa, K. Morikawa, E. Ikenaga, Y. Hirose, I. Harayama, D. Sekiba, T. Fukumura, and T. Hasegawa, CrystEngComm **19**, 313 (2017).
9) T. Onozuka, A. Chikamatsu, T. Katayama, Y. Hirose, I. Harayama, D. Sekiba, E. Ikenaga, M. Minohara, H. Kumigashira, and T. Hasegawa, ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 10882 (2017).

金属水素化物エピタキシャル薄膜における新奇物性の探索と制御に関する研究

研究代表者: 東京工業大学 物質理工学院 一杉 太郎
研究分担者: 東京工業大学 物質理工学院 清水 亮太，杉山 一生，柿木園拓矢，笹原悠輝

Investigations of physical properties control in metal-hydride epitaxial thin films

Taro Hitosugi, Ryota Shimizu, Issei Sugiyama, Takuya Kakinokizono, Yuki Sasahara
School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

Keywords: metal hydride, epitaxial growth, reactive magnetron sputtering, physical properties

We investigated epitaxial growth of *single-phase* titanium dihydride (TiH_2) and magnesium dihydride (MgH_2) thin films using reactive magnetron sputtering technique. The TiH_2 epitaxial films with an atomically abrupt interface were successfully grown on Al_2O_3(001) substrates at a substrate temperature (T_s) of 150°C and a partial hydrogen pressure (p_{H2}) of 0.05 Pa. The obtained TiH_2 thin films showed metallic behavior down to 4 K. Furthermore, *single-phase* MgH_2 thin films were also epitaxially grown at T_s of room temperature and p_{H2} = 0.50 Pa, followed by post-deposition annealing at 400°C in p_{H2} = 2 kPa. These results indicate that the reactive magnetron sputtering technique has great potential to fabricate high-quality hydride epitaxial thin films with atomically-controlled interfaces, paving the way for future hydride electronics.

1. 緒言

燃料電池や水素エネルギー材料への応用に向けた金属水素化物の研究が精力的になされている．近年では，高圧下における硫化水素の高温超伝導(>200 K)も報告され，軽元素である水素を含む化合物を利用した超伝導転移温度の飛躍的上昇が期待されている．しかしながら，金属水素化物は大気不安定なものが多く，バルク単結晶やエピタキシャル薄膜を用いた詳細な物性研究は少ない．これまで，金属 Li を蒸着後に水素化を行う気相-液相-固相(VLS)法を用いた LiH エピタキシャル成長[1]や，パルスレーザー堆積(PLD)法による LiH[2]，TiH_2[3]薄膜の直接合成が報告されている．しかしながら，PLD 法においては，それぞれ Li_2O や金属 Ti の不純物混入が確認されており，単相金属水素化物薄膜の直接合成例はない．そこで本研究では，より活性の高い水素雰囲気で成膜可能な反応性マグネトロンスパッタ法に着目し，TiH_2 と MgH_2 の単相エピタキシャル薄膜の作製を行い，その物性評価を行った．

2. 実験方法

金属 Ti，金属 Mg の 2 インチターゲットを用いた反応性マグネトロンスパッタ法により，TiH_2，MgH_2 の薄膜を作製した．基板，基板温度(T_s)，水素分圧(p_{H2})を変化させ，条件の最適化を行った．アルゴン分圧(p_{Ar})，投入電力，成膜時間は TiH_2，MgH_2 のそれぞれの成膜において固定した．成膜条件を表 1 にまとめる．作製した薄膜の結晶性を X 線回折(XRD)で評価し，輸送特性は超伝導マグネットを有する GM 冷凍機を用いて評価した．

表 1: 成膜条件のまとめ

パラメータ	TiH_2	MgH_2
基板	Al_2O_3(001) 6*H*-SiC(001)	TiO_2(110) MgO(100)
基板温度 (T_s)	RT - 400°C	RT - 150°C
水素分圧 (p_{H2})	0 - 0.15 Pa	0 - 1.0 Pa
アルゴン分圧 (p_{Ar})	1.0 Pa (固定)	1.0Pa (固定)
投入電力	DC: 50 W	RF: 10 W
成膜時間	30 min.	30 min.
成膜レート	180 nm/h	200 nm/h

3. 結果および考察

3.1 TiH_2 エピタキシャル薄膜

T_s = 150°C, p_{H2} = 0.05 Pa にて作製した Al_2O_3(001)基板上に TiH_2 薄膜の XRD パターンを図 1 に示す．金属 Ti 等の不純物のない(111)配向した TiH_2 薄膜を作製できることがわかった．この薄膜の極点図測定を行ったところ，$[11\text{-}2]_{TiH2}$ // $[110]_{Al2O3}$ の面内方位関係を有したエピタキシャル成長であることを確認した．

薄膜の構造を原子スケールで観察するため，走査型透過電子顕微鏡(STEM)測定を行った．その結果，薄膜内部は均一であり，蛍石構造を反映した Ti 原子の fcc-like な積層構造(*ABCABC*…)が明瞭に観察された(図 3)．また，界面近傍では Al_2O_3 基板と TiH_2 薄膜が原子レベルで急峻な界面を構成していることがわかった．

得られた TiH_2 薄膜の輸送特性のデータを図 4 に示す．抵抗率は温度に依存して単調に増加し，残留抵抗比が約 2.4 の金属的挙動を示した．Hall 効果測定により，4 K ではキャリア密度 6.6×10^{22} cm^{-3}，移動度 2.3 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ という値を得た．このキャリア密度は Ti の原子密度(4.5×10^{22} cm^{-3})と形式価数(+2)を考えればコンシステントな結果であると考えられる．

以上のように，水素化物においてもエピタキシャル成長・高品質界面の作製・物性測定が可能であり，今後のエレクトロニクス研究への展開が期待できる．

3.2 MgH_2 エピタキシャル成長

MgO(100)基板上に p_{H2} = 0.50 Pa, T_s = 室温/100°C の条件にて薄膜を作製した．T_s = 室温のものでは(110)配向した単相の MgH_2 エピタキシャル薄膜が得られたが，T_s = 100°C のものでは MgH_2 110 ピークは増大するものの，不純物として Mg を含んでおり，単相の薄膜を得るためには，成膜時の基板温度を室温に留める必要があることがわかった．

結晶性の向上を狙い，T_s = 室温で作製した MgH_2 エピタキシャル薄膜を，p_{H2} = 2 kPa の条件でポストデポジションアニールを行った．その結果，アニール温度の上昇に伴い，MgH_2 110 ピークが増大し(図 4)，ロッキングカーブ半値幅(~0.9°)も劇的に改善された．また，as-grown の状態で褐色を呈した薄膜がアニール後には無色透明へと変化し，抵抗率は装置の測定限界である 5×10^3 Ω·cm 以上であった．これらはバンド絶縁体である MgH_2 本来の性質とコンシステントである．今後は，結晶性の向上のために，MgH_2 焼結ターゲットを用いたより高い T_s での単相 MgH_2 薄膜作製，Li や Al 置換を通じたキャリアドープによる導電性制御を試みる予定である．

4. まとめ

本研究では，超伝導を初めとして昨今注目を集めている金属水素化物の新奇物性探索と制御に向けて，反応性マグネトロンスパッタ法による TiH_2 と MgH_2 の単相エピタキシャル成長を行った．これまでの PLD 法による直接合成では不純物の混入が避けられなかったが，反応性マグネトロンスパッタ法を採用することで，PLD 法よりも水素化を促進できることを見出し，TiH_2 と MgH_2 の単相エピタキシャル成長に成功した．今後は金属ターゲットだけではなく水素化物ターゲットを用いることで更なる水素化の促進(基板温度の上昇)による結晶性の向上を狙い，面方位やストレイン効果による物性制御へと展開していく予定である．

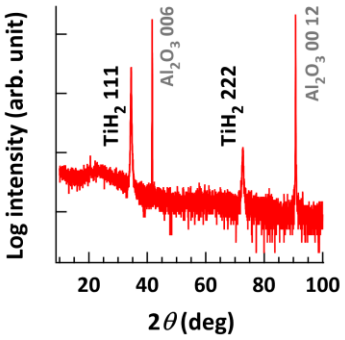


図 1: TiH_2 薄膜の XRD パターン．

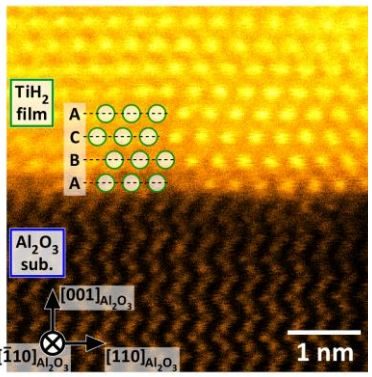


図 2: TiH_2/Al_2O_3(001)薄膜の界面近傍における ADF-STEM 像．

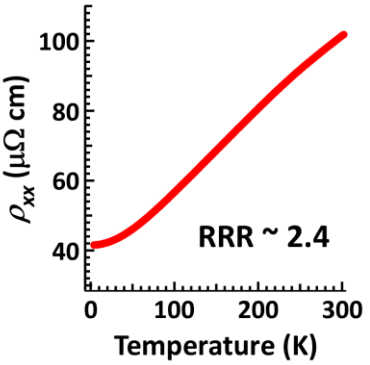


図 3: TiH_2/Al_2O_3(001)薄膜を用いて測定した電気抵抗率の温度依存性．

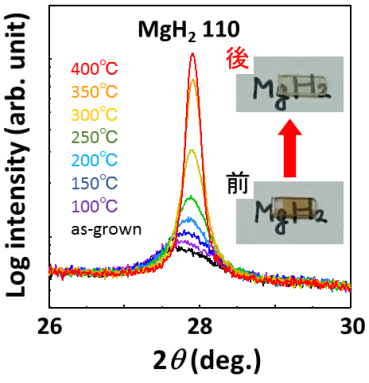


図 4: MgH_2/MgO(100)薄膜における XRD 強度のポストデポジションアニール温度依存性．挿図はアニール前後の色の変化を示す．

謝辞

本研究は東北大学金属材料研究所水素機能材料工学研究部門(担当教官: 折茂慎一教授)の支援のもとに行われた．輸送特性に用いた GM 冷凍機の設計にあたっては同研究所の野島勉准教授より，薄膜作製のノウハウについては同大学 AIMR の大口准教授よりご助言を頂いた． STEM 測定は物質材料研究機構の蓄電池基盤プラットフォームにて行われた．また，本研究は科研費(基盤 A，萌芽研究)，JST-CREST の支援を受けて行われた．心より感謝申し上げます.

引用文献

[1]: H. Oguchi, S. Orimo, T. Hitosugi *et al*., Appl. Phys. Lett. **105**, 211601 (2014).
[2]: H. Oguchi, S. Orimo, T. Hitosugi *et al*., APL materials **3**, 096106 (2015).
[3]: K. Yoshimatsu *et al*., Appl. Phys. Express **8**, 035801 (2015).

強誘電体/常誘電体人工超格子膜における分極回転機構の解明

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 polarization-rotation mechanism in ferroelectric/paraelectric artificial superlattice films

Tomoaki Yamada, Youhei Ebihara, Takanori Kiguchi[1]
Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

Keywords: piezoelectricity, artificial superlattice

We recently found that the piezoelectric constant d_{33} of ferroelectric tetragonal and rhombohedral $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [PZT] artificial superlattice thin films increased with decreasing each layer thickness when the films grew with (111)-orientation. In order to clarify the contribution of these two ferroelectric phases to the enhanced piezoelectricity, the investigation of PZT(ferroelectric)/$SrTiO_3$(paraelectric) superlattice thin films, consisting of one ferroelectric phase, was originally planned in this study. However, we finally chose more straightforward way, the direct observation of polarization state in the PZT superlattice thin films by using STEM. We found that the polarization direction in the superlattice thin films significantly differs from that in bulk PZT.

1. 緒言（Introduction）

強誘電体は優れた圧電性を示すことから、薄膜化することでマイクロデバイスへの応用が期待されている[1-2]。強誘電体の圧電応答は、外場によって1）分極量が変化する内因的応答と、2）分極軸の向きが大きく変化する（回転する）外因的応答に大別される[3]。これまでの多くの研究から、後者の影響は極めて大きいことが分かっているが、これを如何に可逆的に実現するかが大きな課題になっている。

昨年度の申請者の研究で、分極軸方位の異なる強誘電体正方晶 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [PZT]と強誘電体菱面体晶 PZT を交互に積層した(111)人工超格子膜は、一層の膜厚の減少に伴い、圧電応答が増加し、一層の厚みが 3 nm の試料では、両相のバルク圧電定数より有意に大きな値を示すことが明らかとなった[4]。その理由として、それぞれの層の分極電荷が互いに補償されるために、外場で回転した分極軸を復元する力が働き、分極軸の可逆的な回転が可能になるためと予想される。しかし、2つの強誘電体からなる人工超格子構造では、両者が圧電応答を示すため、各相の分極状態を定量的に評価することは難しい。

そのため本研究の当初計画では、正方晶 PZT もしくは菱面体晶 PZT のどちらか一方を含む PZT/$SrTiO_3$ 人工超格子膜を作製し、それらの応答を調べることとした。しかし、研究を進めていく中で、上記の正方晶 PZT/菱面体晶 PZT 人工超格子膜の各層の分極状態を、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法 HAADF-STEM 像で直接観察することが可能であることが分かった。

2. 実験方法（Experimental）

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。$SrTiO_3$(111)基板上に下部電極として $SrRuO_3$ を 40 nm 成膜し、正方晶 PZT(x=0.40)と菱面体晶 PZT(x=0.60)を交互に、基板温度 625 ºC, 酸素分圧 200 mTorr で成膜した。また、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構造を、X 線回折（XRD）および東北大学金属研究所の高分解能走査透過電子顕微鏡（STEM）で観察し、圧電特性を圧電応答顕微鏡で測定した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

昨年度に実施した XRD 測定および TEM 観察から、同条件で作製した人工超格子薄膜は急峻な界面からなる周期性の良い超格子構造を有することが明らかになっている。今年度新たに作製した試料についても、XRD 測定を行った結果、各層の厚みの減少に伴い明瞭な超格子ピークが現れ、周期性の良い構造であることが確認された。

これらの試料に対し、圧電応答顕微鏡を用いて印加電圧に対する歪みを測定した結果、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。特に一層の厚みが 3 nm の試料ではバルクの圧電定数を優位に超える値が得られた。これらの試料の断面を東北大学の HAADF-STEM で観察し、超格子界面近傍における A サイト（Pb）および B サイト（Zr, Ti）の原子座標を割り出し、これらの情報から分極方位とその大きさをマッピングした。その結果、超格子界面における分極方位の変化が、バルクの同組成の PZT から予測されるそれよりも小さいことがわかった。これは、界面における分極電荷補償が、両層の分極方位の変化で行われた可能性を示唆している。

4. まとめ（Conclusions）

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における圧電応答の増大メカニズムを明らかにするために、超格子界面の分極方位および大きさを HAADF-STEM 像を用いて調べた。その結果、両層間の界面における分極方位の変化が、バルクの同組成の PZT から予測されるそれよりも小さいことが明らかになった。今後詳細な解析を進め、人工超格子界面における分極電荷補償が可逆的な分極回転にどのような寄与を及ぼすかについて、具体的に明らかにしたい。

引用文献（References）

[1] P. Muralt, *J. Micromech. Microeng.* **10**, 136 (2000).

[2] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylar, T. Yamada, and S. Streiffer, *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).

[3] M. Nakajima, H. Nakaki, Y. Ehara, T. Yamada, K. Nishida, T. Yamamoto, M. Osada, and H. Funakubo, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 181907 (2010).

[4] T. Yamada, Y. Ebihara, T. Kiguchi, O. Sakata, H. Morioka, T. Shimizu, H. Funakubo, T. J. Konno, M. Yoshino, and T. Nagasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 10TA20 (2016).

ナノシートテンプレート上におけるペロブスカイト型酸化物薄膜の結晶成長機構の解明

研究代表者:上智大学 理工学部物質生命理工学科 内田 寛
研究分担者:東北大学 金属材料研究所 木口 賢紀

Comprehensive research on crystal-growth mechanism of perovskite-type metal oxide thin films on nanosheet templates

Hiroshi Uchida[1] and Takanori Kiguchi[2]
[1]Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Tokyo 102-8554
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: perovskite-type metal oxides, ferroelectrics, thin films, crystal orientation, nanosheets

Crystal-growth mechanism of perovskite-type metal oxide thin films on crystalline $Ca_2Nb_3O_{10}$ nanosheet templates were evaluated via crystallographic and microstructural observations. For example, the crystal lattice of lead zirconate titanate (PZT) with tetragonal symmetry is grown epitaxially on (001)$Ca_2Nb_3O_{10}$ nanosheet to generate preferential orientation of PZT(100)/(001) planes normal to the substrate surface. The crystal orientation is determined finally depending on the condition of thermal stress during the film-deposition process, which caused PZT(100) orientation under in-plane tensile stress whereas PZT(001) orientation under the compressive stress. These concepts can be compatible the crystal growth of other perovskite-type materials such as $BiFeO_3$ and $BaTiO_3$.

1. 緒言

チタン酸ジルコン酸鉛 $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)やチタン酸バリウム $BaTiO_3$ などの強誘電性ペロブスカイト型複合酸化物はその優れた特性を活かし、感圧センサーや駆動アクチュエータ、MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) など、多くの機能性デバイスの重要な構成材料として幅広い産業応用が検討されている。これらの酸化物材料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、デバイス製造工程においてその結晶配向方位を整列させることで材料が発現するそれらの物性の大幅な向上が実現できるものと期待される。従来の研究では主として、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(=エピタキシャル薄膜)を用いて結晶配向性ならびに材料物性の制御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る。そして近年、実用性の観点から汎用性の高い基板種(Si ウェハ、金属、ガラス等)上での結晶配向性材料の合成手法が検討・報告されており[1,2]、それらのなかでも単結晶ナノシートを結晶質テンプレートを用いた選択的結晶成長に関する技術はプロセスの簡便性や適用範囲の広さから各種のデバイス製造プロセスと親和性の高い有望な技術であると判断される。

本研究では、単結晶ナノシートを担持した各種基板上に作製したペロブスカイト型酸化物薄膜に対する結晶および微細構造の観察を実施することで、それらの結晶成長および配向制御に係る機構の解明を目指す。

2. 実験方法

本研究では、単結晶ナノシートをテンプレートとして表面に担持した汎用性基板(単結晶Si, SiO_2 glass, SUS板等)上にペロブスカイト型酸化物薄膜を堆積し、それらの結晶構造および微細構造を観察した。結晶質ナノシートの合成は

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、これをディップコーティングにより各種基板表面に担持することでテンプレート付基板を調製した。続いて、これらの基板上に化学溶液堆積法を用いて厚さ数百nm～数μmの結晶配向性ペロブスカイト型酸化物薄膜を作製することで評価用試料を準備した。得られた薄膜試料の評価はXRD, SEM, HAADF-STEMなどを用いて評価された。

3. 結果および考察

ペロブスカイト型単位格子の$(100)_c$面と類似したイオン配置および格子サイズを有する擬ペロブスカイト型酸化物ナノシート$(001)Ca_2Nb_3O_{10}$を担持した各種基板上に正方晶 PZT 薄膜[Zr/Ti = 0.40:0.60 (molar ratio)]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 PZT(100)/(001)面が選択配向した状態での結晶成長が進行した。更に PZT 薄膜の結晶配向性は基板種に強く依存し、単結晶 Si や SiO_2 glass などの基板上では PZT(100)面、SUS 基板上では PZT(001)面がそれぞれ基板面方位に対して選択的に配向した。これらの相違は薄膜材料堆積プロセスの過程で発生する熱応力に由来するものであると推察される。即ち、比較的に熱膨張係数の小さな基板上では材料結晶化後の冷却工程の段階で薄膜材料に対して引張応力が発生し、これが PZT 単位格子の長軸（＝c 軸）を基板面内方位に整列させたと予想される。一方、熱膨張係数の大きな基板上では逆に圧縮応力の発生により PZT 単位格子の c 軸が基板面方位に整列したと考えられる。これらの薄膜試料は面内配向性を有さない一軸配向性の結晶粒から構成されていることが XRD 極点図形および HAADF-STEM 像の評価結果から判明している。$(001)Ca_2Nb_3O_{10}$ナノシート上での PZT 結晶の選択配向成長は基板上に担持されたナノシート表面の直上から進行し、それらの結晶配向性は PZT 層の結晶化条件および堆積速度に応じて最大で 1 μm 以上まで維持されることが確認された。

上述した結晶成長様式は他のペロブスカイト型酸化物薄膜に対しても共通する現象であり、現在までに $BaTiO_3$ およびビスマスフェライト $BiFeO_3$ を用いた薄膜堆積においても類似の実験結果が確認されている。[2,3] また、これらの薄膜材料では結晶配向性に応じた分極特性の変化が確認され、とりわけ圧縮応力の印加により基板面方位に対して分極軸（正方晶 PZT 格子の c 軸など）が整列した薄膜試料においては従来のランダム配向性材料や他配向性の薄膜よりも有意に大きな自発分極の発現を計測することができた。[1,2]

4. まとめ

擬ペロブスカイト型酸化物ナノシート$Ca_2Nb_3O_{10}$からなるテンプレート層の担持した各種基板上にペロブスカイト型酸化物薄膜を堆積し、それらの結晶構造および微細構造を評価することによりナノシートテンプレート上での薄膜材料の結晶成長および配向制御に係る機構を検証した。その結果、ナノシート表面での格子整合により材料結晶が選択配向成長することに加えて、基板種に依存したプロセス由来の熱応力が薄膜材料に印加されることで、薄膜材料の最終的な結晶配向性が決定されることが判明した。これらの結果はエピタキシャル薄膜において観察される現象とも多くの部分で互換性を有する知見であり、エピタキシャル薄膜で確認された特性改善等の各種現象を実際に機能性デバイスの設計へと反映する際にナノシートテンプレート層の導入がそれらを助力することが強く期待される。

引用文献

1) Y. Minemura, D. Ichinose, K. Nagasaka, J.-W. Kim, H. Shima, K. Nishida, T. Kiguchi, T. J. Konno, N. Oshima, H. Funakubo and H. Uchida, *AIP Adv.*, **5**, 077139-1-8 (2015).
2) K. Nagasaka, N. Oshima, J.-W. Kim, H. Shima, A. Akama, T. Kiguchi, K. Nishida, T. J. Konno, H. Funakubo and H. Uchida, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**, 322-328 (2015).
3) H. Uchida, T. Oi, K. Noguchi, S. Moki, J.-W. Kim, H. Shima, K. Nishida, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno and H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 10TA15-1-7 (2016).

局所溶解・過冷却現象によるアルミニウム合金－3d 遷移金属異材接合

宇都宮大工 山本 篤史郎 宇都宮大(学生) 青木 拓也[1] 塩田 諒介[1] 宇都宮大(院) 小池 叡史[2] 吉田 剛之[2]

Dissimilar welding of Al alloys and 3d transition metals through local melting and supercooling

Tokujiro Yamamoto, Takuya Aoki[1], Ryosuke Shioda[1], Eishi Koike[2], Tsuyoshi Yoshida[2]
Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585
[1]Undergraduate Student, Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585
[2]Graduate Student, Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585

Keywords: local melting, supercooling, dissimilar welding

Pure Al plate and Fe plate were spot-welded by using insert materials. When only pure Al sheet was used as an insert material upon spot-welding, high density of various kinds of coarse intermetallic compounds were formed in the Al matrix in the nugget. When a clad of pure Al sheet / pure Cu foil / pure Al sheet was used as an insert material, no coarse intermetallic compounds were formed in the Al matrix in the nugget.

1. 緒言

輸送機器の燃費向上を目的として，近年，航空機に続き，自動車においてもマルチマテリアル化が試みられている．強度が必要な部品には鉄鋼を，不要な部品には軽量構造材料であるアルミニウム合金やチタン合金を用いる，などである．こうしたマルチマテリアル化には異材接合技術が不可欠となる．異材接合技術の中でも，特に，異種金属接合に関しては摩擦攪拌接合など様々な方法について研究開発が進んでいる．今後，マルチマテリアル化をより一層普及させるためには，広く用いられている接合方法で多種多様な異材接合が可能となるような手法が必要である．そこで本研究では，自動車製造ラインで自動化も行われている抵抗スポット溶接で高い継手強度を有する異種金属接合が可能となるような手法の開発を目的として，抵抗スポット溶接で生じる接合ナゲット部の多元合金化と過冷却能向上による残留応力の低下のための知見を得るための実験を行った．

2. 実験方法

純 Fe 板と純 Ti 板の間にインサート材を挟み，市販の小型抵抗スポット溶接器で接合を試みた．インサート材には(P) 純 Al 板と，(Q) 純 Al 板／純 Cu 箔／純 Al 板からなるクラッド材の 2 種類を用いた．接合ナゲット部の断面組織を観察するため，接合した試料を樹脂に埋め込み，光学顕微鏡でナゲット部を探しながら徐々にエメリー紙で機械研磨した．最後は 1 μm のダイヤモンド砥粒を用いてバフ研磨により観察面を仕上げた．組織観察は走査電子顕微鏡（SEM）により行い，組成分析を電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）により行った．また，ナゲット部に含まれる相の同定のため，微小部 X 線回折実験（XRD）を行った．

3. 結果および考察

図 1 はインサート材に(P) 純 Al 板のみを用いて抵抗スポット溶接を行った場合に生じたナゲット部の断面 SEM 組成像である．上下の純 Fe 板材と純 Ti 板材の間に広がる Al 主相中に，サイズが数 μm～数 10 μm の粗大な生成相が多数観察された（図 1(b)）．これらの相の組成分析を EPMA で行った．但し，これらの相のサイズが 10 μm 程度であったことから，組成分析値はあくまで参考値とした．その結果，母相である Al 相の次に暗いコントラストを示す粗大な相 A は Al-Ti 二元系の金属間化合物相で，組成分析値から Al_3Ti である可能性が高いことがわかった．また，明るいコントラストを示すデンドライト状の相 B は Al-Fe 二元系金属間化合物相で，組成分析値と Al-Fe 二元系平衡状態図から，$Al_{13}Fe_4$ もしくは $Al_{2.8}Fe$ 相であると推測された．

そこで，これらの相を同定するために，ナゲット部について微小部 XRD 実験を行った．図 2(a)は広い回折角範囲について短時間で測定した XRD 図形である．純 Fe 板と純 Ti 板の他に，ナゲット部の主相である Al 相が占める割合が高いことから，Fe, Ti, Al の各相から生じる回折ピークのうち，特に強いピークが各相につき 1 本ずつ観察された．次に，ナゲット部に含まれ

る微細な相を同定するため，Al_3Ti 相と $Al_{13}Fe_4$ 相，ならびに，$Al_{2.8}Fe$ 相に近い組成の Al-Fe 金属間化合物相からの強い回折ピークが含まれる 30～50 度について回折強度を長時間積算した．その結果，図 2(b)に示した通り，Fe，Ti，Al の回折ピークの他に，Al_3Ti 相と $Al_{13}Fe_4$ 相の回折ピークが観察された．よって，ナゲット部に含まれる Al 相の次に暗いコントラストを示す粗大な相が Al_3Ti 相，明るいコントラストを示すデンドライト状の相が $Al_{13}Fe_4$ 相であることが確かめられた．

次に，インサート材に(Q) Al 板／Cu 箔／Al 板のクラッド材を用いた場合のナゲット部の断面 SEM 組成像を図 3 に示す．インサート材が(A)の場合に観察された高密度の粗大な生成相は観察されなかった．その一方，Al の一部が Fe 板側に拡散する様子が観察された（図 3(b)）．

4. まとめ

純 Fe 板と純 Al 板の間にインサート材として(P) 純 Al 板のみを用いた場合，ナゲット部に粗大な金属間化合物が高密度で含まれた．このように粗大な金属間化合物相を多数含む接合部の継手強度は低いと予想される．一方，インサート材として(Q) Al 板／Cu 箔／Al 板のクラッド材を用いた場合，ナゲット部に粗大な金属間化合物相は生じなかった．従って，このような接合部の継手強度は高いと予想される．本実験ではまだ，ナゲット部の組成を変化させることにより接合後・凝固後の組織を制御しただけであるが，今後，インサート材に Zr 箔を追加して抵抗スポット溶接で生じるナゲット部の組成を Zr-Cu-Al を基本とする多元系にすることにより，過冷却能を高くした場合について実験を行う．

謝辞

本研究では，東北大学金属材料研究所・教授・加藤秀美先生ならびに同・准教授・和田武先生にご協力を頂いたので御礼申し上げる．

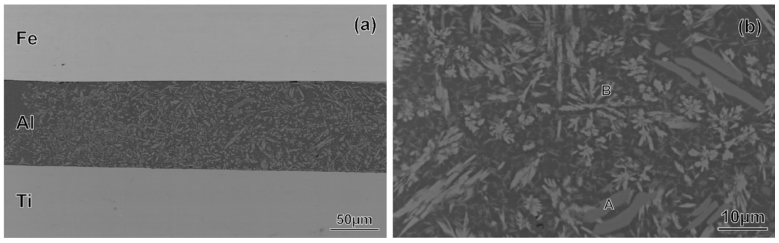


図 1　純 Fe 板と純 Ti 板の間にインサート材として(P) 純 Al 箔のみを用いてスポット溶接したときのナゲット部の断面 SEM 組成像．(a) 低倍率像，(b) 高倍率像．

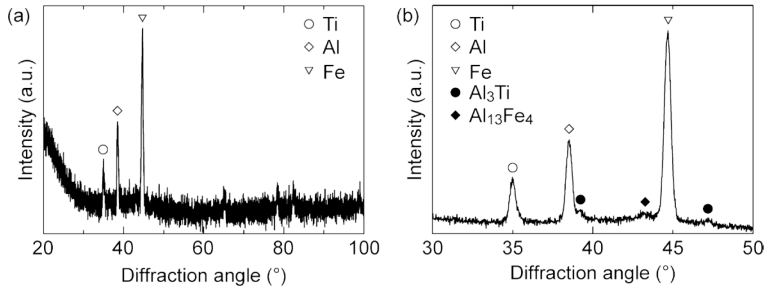


図 2　純 Fe 板と純 Ti 板の間にインサート材として(P) 純 Al 箔のみを用いてスポット溶接したときのナゲット部の微小部 XRD 図形．(a) 広い回折角範囲について短時間で測定した結果，(b) 一部の回折角範囲について長時間かけて測定した結果．

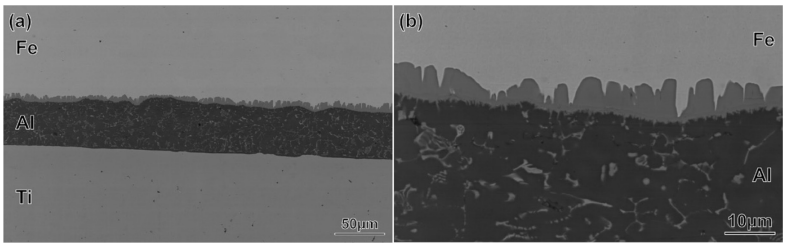


図 3　純 Fe 板と純 Ti 板の間にインサート材として(Q) 純 Al 板／純 Cu 箔／純 Al 板からなるクラッド材を用いてスポット溶接したときのナゲット部の断面 SEM 組成像．(a) 低倍率像，(b) 高倍率像．

トリウム 229 原液の調製

研究代表者：東北大電子光セ 菊永 英寿
研究分担者：理研 山口 敦史 羽場 宏光 大阪大院理 笠松 良崇 重河 優大 安田 勇輝 篠原 厚
日本原子力機構 塚田 和明 東北大金研 山村 朝雄

Preparation of a stock solution of thorium-229

Hidetoshi Kikunaga, Atsushi Yamaguchi[1], Hiromitsu Haba[1], Yoshitaka Kasamatsu[2], Yudai Shigekawa[2], Yuki Yasuda[2], Atsushi Shinohara[2], Kazuaki Tsukada[3], Tomoo Yamamura[4]
Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826
[1]RIKEN, Wako 351-0198
[2]Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043
[3]Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1192
[4]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Thorium-229, Uranium-233, isotopic ratio

Thorium-229 has a nuclear-excited state with an excitation energy of 7.8±0.5 eV, which is much lower than that of other nuclides, and is expected to be utilized for a very precise nuclear clock. In addition, Th-229 is used for a generator of Ac-225 and Bi-213 for alpha immunotherapy. We plan to prepare a stock solution of Th-229 from a 750 mg of U-233 sample which was in storage for over 20 years. As a preliminary investigation for the preparation, the atomic ratio U-232/U-233 has been measured by high-resolution α-particle spectrometry. From the results of the measurement, the U-232/U-233 atomic ratio of the U-233 sample is determined to be 0.226±0.002 ppm.

1. 緒言

本研究対象である質量数 229 のトリウム（Th-229，$T_{1/2}$ = 7932 y）は様々な分野で注目されている核種である。Th-229 の第一励起エネルギーが 7.8±0.5 eV [1]と報告されており，現在知られている限り最も低い励起状態（Th-229m)を持つ。このため，Th-229m は最外殻電子のみと相互作用すると考えられ、その壊変特性は外的環境によって大きく変化すると期待される。Th-229m の壊変特性は「化学形による半減期変化」「固体“原子核“時計への応用」などの可能性から，化学・物理学の両分野から興味を持たれている[2]。また，Th-229 の壊変系列には近年核医学分野で注目されるα治療用核種の候補である Ac-225（$T_{1/2}$ = 10 d），Bi-213（$T_{1/2}$ = 46 m）が含まれており，精製した Th-229 があればこれらの核種をミルキングで定期的に製造することができる[3]。Th-229 は今後も注目されうる核種であり，原子核時計や核医学に応用される段階になれば，その原料となる Th-229 の価値はますます高まる。

本研究グループでは，日本原子力研究開発機構が保有している 20 年以上取り扱いがない 750 mg の U-233 とそこに含まれる娘核種 Th-229 を研究に利用できる状態に精製することを計画している。通常 U-233 試料には不純物として U-232 が ppm レベルで含まれているため，試料中には U-233 及び U-232, Th-229, Th-228（$T_{1/2}$ = 1.9 y）が共存する。ウランからトリウムを化学分離し，短寿命の Th-228 を壊変させておくことで，より高い放射性核種純度の Th-229 を研究に利用することが可能となる。本研究ではその基本情報として重要な U-232/U-233 同位体比を測定するため，U-233 試料の一部を分取・精製してαスペクトロメトリーによ

りその比を求めたので報告する。

2. 実験方法

平成 28 年 10 月 30 日に日本原子力研究開発機構から東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室に輸送した 750 mg の U-233 原液を使用した。U-232/U-233 同位体比はαスペクトロメトリーで求めた。U-233 原液の約 1/10000 を分取し，9 M HCl 系に調製した。その U-233 溶液を陰イオン交換樹脂カラム（Muromac 1x8, 100-200 mesh, 1 mL）に通し，U-233 を着点して娘核種を 9 M HCl で洗い流した。U-233 は 0.5 M HCl でカラムから溶離し， Sm 10 µg，アンモニア水を加えて，水酸化サマリウム共沈法 [4]でα線源に調整した。

αスペクトロメトリーは，ORTEC SOLOIST スペクトロメーター，および 4096 ch の波高分析器を用いて行った。スペクトロメーターは 100 mm2 の Si 検出器を備えており，線源と検出器の距離は約 21 mm，検出効率は約 2.3%であった。測定は Live Time で 330000 秒行った。

3. 結果

得られたスペクトルを Fig. 1 に示す。U-233 と U-232 のピークは良く分かれており，半値幅は U-233 の 4824keV で約 20 keV であった。U-233 および U-232 由来のαイベント領域を，それぞれ 4585 keV-4874 keV，5081 keV-5370 keV とすると，ほぼ 100%のαイベントがこの領域に含まれていることになる。U-233 と U-232 のα計数効率が同じであり，それぞれの原子数が測定中に減少しないと仮定すると，計数と原子数の関係は以下のようになる。

$$\frac{C_{232}}{C_{233}} = \frac{T_{1/2,233}}{T_{1/2,232}} \cdot \frac{N_{232}}{N_{233}}$$

ここで，C_{232}，C_{233}はそれぞれ U-232, U-233 の計数，$T_{1/2,232}$，$T_{1/2,233}$は U-232, U-233 の半減期（$T_{1/2,232}$：68.9±0.4 y，$T_{1/2,233}$：(1.592±0.002)×10^5 y），N_{232}，N_{233}は U-232, U-233 の原子数である。今回得られたαイベントの計数比 C_{232}/C_{233} は(5.22±0.03)×10^{-4} であり，上式より計算すると原子数比 N_{232}/N_{233} は 0.226±0.002 ppm (暫定値)と求められた。今回輸送した U-233 試料は U-232 の含有量が比較的少なく，質の良い Th-229 試料が得られると期待される。来年度はじめに，この U-233 試料から Th-229 を分離することを計画しており，20 年以上化学操作されていないことを考えると，少なくとも 60 µg 以上で Th-228 の含有率 0.26 ppm 以下の Th-229 が得られる予定である。

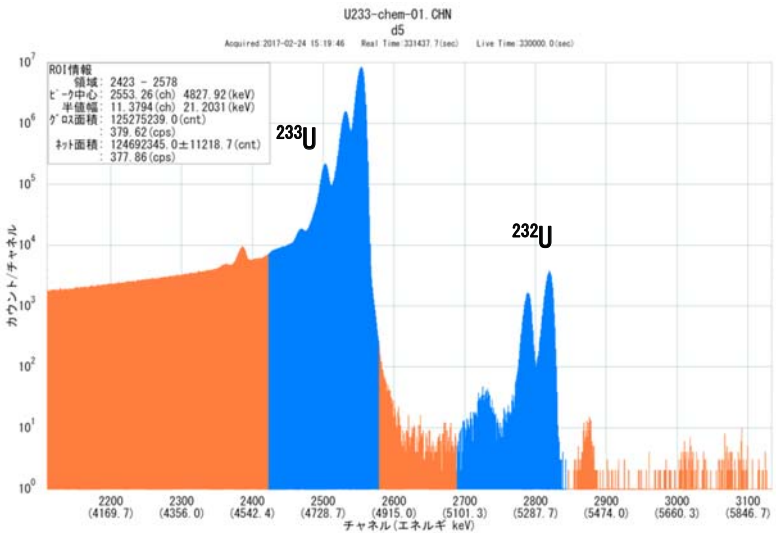


Fig.1. ^{232}U /^{233}U 同位体比測定線源のスペクトル

引用文献

[1] B.R. Beck et al., Phys. Rev. Lett. 98, 142501 (2007).; B.R. Beck et al., Proc. 12th Int. Conf. Nuclear Reaction Mechanisms LLNL-PROC-415170 (2009). [2] e.g. A.D. Ludlow et al., Rev. Modern. Phys. 87, 637 (2015).
[3] e.g. R.M. de Kruijff et al., Pharmaceuticals 8, 321 (2015). [4] H. Kikunaga et al., Appl. Radiat. Isot. 67, 539 (2009).

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　木島　和人　久保田　暁

Evaluation of properties of Zinc Aluminate UV emitting phosphor by thin-film preparation

Hiroko Kominami[1], Taro Ito[2], Kazuto Kijima[1], Satoru Kubota[1]
[1]Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8651
[2]Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8651

Keywords : $ZnAl_2O_4$, 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.

１．緒言

現在，殺菌用光源として，水銀ランプやキセノンランプが使用されている．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，AlN/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，$ZnAl_2O_4$ 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，$ZnAl_2O_4$ 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, $ZnAl_2O_4$ を薄膜化することにより，基礎的な特性と $ZnAl_2O_4$ 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，薄膜化の方法を模索した.

２．実験方法

本実験においては，二通りの作製方法により試料を作製した。一つは、Sapphire 基板に対する ZnO の熱拡散による作製法である。Sapphire 基板上に ZnO を堆積させ、アニール処理を施すことによって $ZnAl_2O_4$ 膜を作製する手法であり、ZnO の堆積にはスパッタリング法を用いた。作製条件は、Ar - O_2 混合ガス（35%O_2 + Ar、40 sccm)、高周波投入電力を 150 W、スパッタリングガス圧力を 3.25 Pa、基板温度を 180 ºC、スパッタリング時間を 15 分一定とした。もう一つは、Al_2O_3 および ZnO 多層膜の熱拡散による作製法である。石英基板上に Al_2O_3 と ZnO を複数回交互に堆積させ、アニール処理を施すことによって $ZnAl_2O_4$ 膜の作製をする方法であり、3 層膜、5 層膜、7 層膜の多層膜を作製した。これらの手法で作製した試料を X 線回折測定（XRD)、電子線励起発光測定（CL)、透過スペクトル測定、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）により評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に、一つ目の手法により作製し、0~200 時間アニールした試料の XRD パターンを示す。アニールを施すことにより、いずれの試料においても $ZnAl_2O_4$ の回折ピークが現れ、多結晶の $ZnAl_2O_4$ が形成されていることが確認された。また、結晶性はアニール時間の増大に伴い向上した。ZnO (002) のピークは、試料を 100 時間以上アニールすることで消滅した。

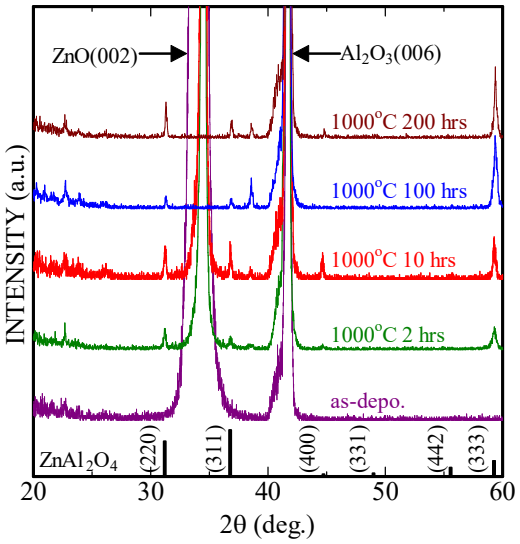


Fig.1 XRD patterns of $ZnAl_2O_4$ thin films before and after annealing for several hours.

Fig.2 に、Fig.1 で示した試料の CL スペクトルを示す。励起電圧は 2kV とした。$ZnAl_2O_4$ の深紫外発光は、240 nm 付近で確認された。また、アニール時間の増加により、発光強度が向上した。しかし、200 時間のアニールでは、発光強度は著しく低下した。これは、発光に起因していると欠陥準位が減少した為だと考えられる。

Fig.3 に、最も良好な $ZnAl_2O_4$ の紫外発光を示した 100 時間アニールした試料の断面 SEM 観察像を示す。アニールにより、ZnO 膜が全て反応（拡散・昇華）し、$ZnAl_2O_4$ 膜のみが形成されていることが確認できる。また、Sapphire 基板中に、像が暗い部分と、明るい部分の二つの領域が確認された。これは、Zn が基板中に拡散し、その部分の組成が変化したためだと考えられる。熱拡散によっ形成させる方法では、膜の組成が不均質、膜と基板

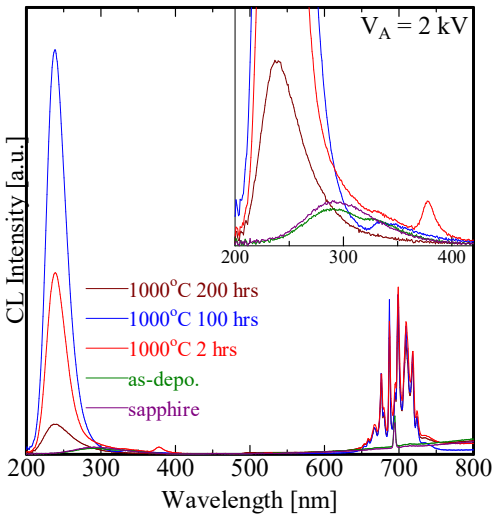


Fig.2 CL spectra of the films after annealing for several hours, and the emission intensity of $ZnAl_2O_4$ (239 nm) and ZnO (378 nm) phase (the insert).

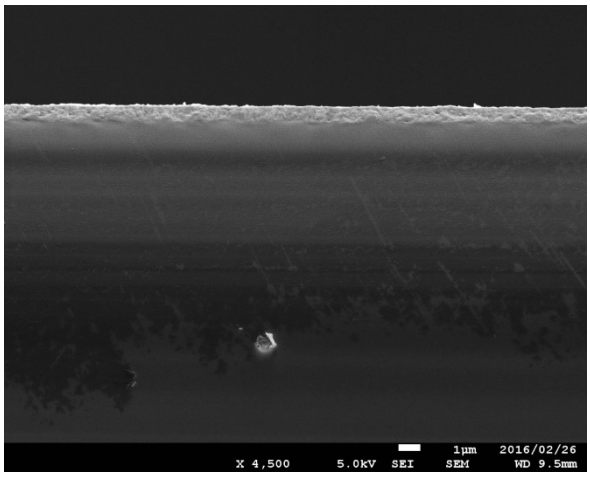


Fig.3 Cross-section SEM observation image of sample annealed for 100 hours.

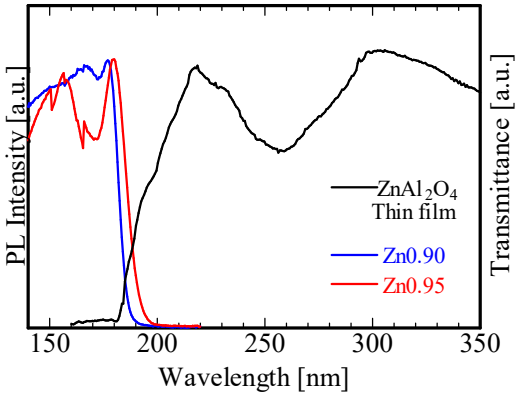


Fig. 4 Transmission spectrum of 100-annealed thin film and PLE spectra of $ZnAl_2O_4$ powders.

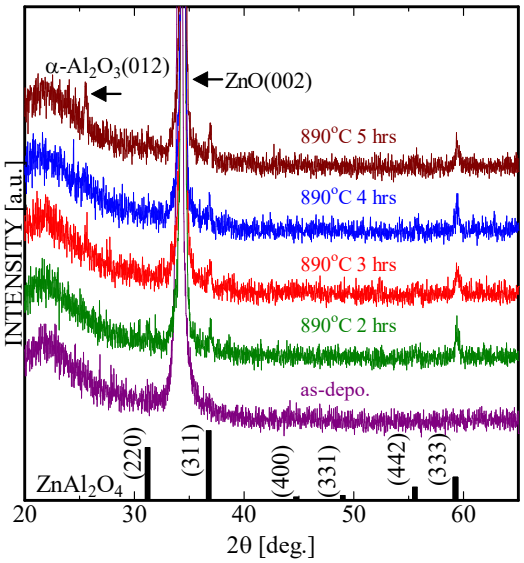


Fig.5 XRD patterns of $ZnAl_2O_4$ thin films before and after annealing for several hours.

との界面が不明瞭になりやすいと考えられる。て Sapphire 基板と ZnO 膜の界面に $ZnAl_2O_4$ 膜を Fig.4 に、Fig3 で示した薄膜の透過スペクトルと $ZnAl_2O_4$ 粉末試料の PLE スペクトルを示す。$ZnAl_2O_4$ の吸収端が 182 nm 辺りで確認できる。粉末試料の PLE スペクトルより、励起帯の立ち上がりが 180 - 190 nm 付近にあることから、この励起はバンドギャップでのエネルギー吸収によるものと考えられる。また、得られた透過スペクトルから、各波長での透過率、吸光度、吸収係数、消光係数を導出した。基板への熱拡散では、界面は不明瞭になるという問題が生じた。そこで二つ目の手法である、多層膜形成後の熱拡散による $ZnAl_2O_4$ 薄膜作製を試みた。Fig.5 に、0~5 時間アニールした Al_2O_3 / ZnO 多層膜（5 層膜）の XRD パターンを示す。アニールを施すことにより、いずれの試料においても $ZnAl_2O_4$ 相の生成が確認された。また、$ZnAl_2O_4$ の回折ピークの半値幅より、アニール時間に関わら

ず、概ね結晶性は同等であると考えられる。アニールした試料から Al_2O_3 (012) の回折ピークが確認された。これは、ZnO との熱拡散に関与しなかった Al_2O_3 が結晶化した為だと考えられる。そのため、作製時に、各膜厚を薄くし層数を増加させるなどの、より均一に熱拡散が行われるための工夫が必要であると考えられる。

4. まとめ

二つの手法を用いて $ZnAl_2O_4$ 薄膜の作製を行い、得られた薄膜の構造および発光特性の評価を行った。Sapphire 基板を用いた手法では、アニール時間の増加に伴い、結晶性と発光強度が共に向上する傾向が確認されたが、200 時間のアニールでは発光強度が減少した。透過スペクトルより、約 180 nm にバンドギャップによるエネルギー吸収が確認され、光学定数の解析を試みた。Sapphire 基板を用いる方法、および多層膜による方法の双方において、$ZnAl_2O_4$ の形成が確認され、$ZnAl_2O_4$ の深紫外発光が得られた。しかし、いずれも $ZnAl_2O_4$ 膜の不均一性が確認され、より詳細な物性評価のためには、膜厚や層数、アニール時間や温度などを最適化する必要があると考えられる。

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。

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　鈴木皓己　小川晃司　川上こゆき　　東北大金研　米永一郎

Evaluation of electric properties, mechanical strength and defects in semiconductor single crystals

Toshinori Taishi[1,2], Kouki Suzuki[2], Koji Ogawa[2], Koyuki Kawakami[2], Ichiro Yonenaga[3]

[1]Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University, Nagano 380-8553

[2]Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 380-8553

[3]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, distributions of germanium (Ge) and dopant boron (B), and constitutional supercooling in the growth of silicon germanium (SiGe) crystals. It was found that the constitutional supercooling easily occurs with increasing Ge concentration in the SiGe 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 B の濃度の評価結果、および多結晶化を引き起こす組成的過冷却現象について報告する。

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 0.05～1.0mm/min とし、Ge の充填量は Si に対して最大 10at%、添加した B 濃度は 10^{18}cm^{-3} 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、組成的過冷却現象に由来する典型的なセル成長の痕跡が見られた。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。Tiller の判別式 [1] に従って、引き上げ速度を下げて結晶を育成した結果、セル成長が観察される単結晶が得られた。結晶中の Ge 濃度と引き上げ速度に対する単結晶／多結晶の関係を図 1 に示す。Ge 濃度の増加に対して、引き上げ速度を上げることによって、組成的過冷却が発生することがわかった。

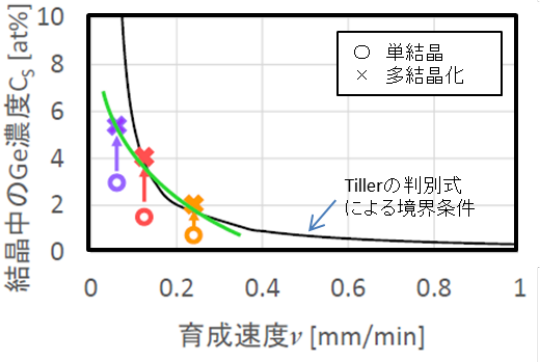


図 1　SiGe 結晶成長における結晶中の Ge 濃度とおよび引き上げ速度と単結晶／多結晶の関係

図 2 は Ge 濃度が異なる SiGe 結晶中の固化率に対する B 濃度の変化を示す。固化率増加に伴って B 濃度が増加している。正則凝固の式 [2]を適用しフィッティングしたところ、実効偏析係数は Ge 濃度によらず 0.8 に近い値となった。このことにより、今回実施した Ge 添加濃度 0～10%の範囲では B の偏析係数がほぼ一定となることがわかった。今後、さらに Ge 高濃度および Ge リッチ側の SiGe 結晶成長での検討を行い、文献 3）の結果と比較検討を行う予定である。

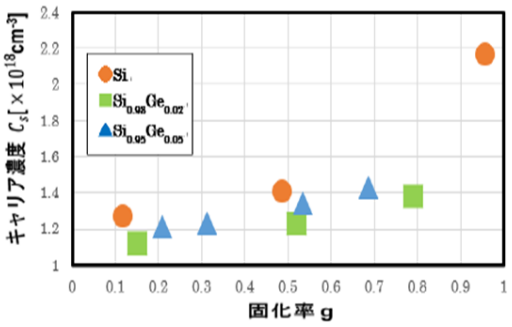


図 2　Si および SiGe 結晶中の B 濃度と固化率の関係

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 添加によらず B の偏析係数一定、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。

引用文献（Reference）

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.

発光短波長化した InAs 量子ドットの作製とその構造評価

研究代表者：和歌山大シス工　尾崎　信彦
研究分担者：和歌山大シス工　林　佑真

Growth and structural characterization of InAs quantum dots with blue-shifted emission wavelength

Nobuhiko Ozaki, Yuma Hayashi
Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Wakayama 640-8510

Keywords: self-assembled quantum dot, molecular beam epitaxy, TEM, NIR light source

We structurally and optically characterized InAs quantum dots (QDs) grown on GaAs by molecular beam epitaxy using As_2 molecules (As_2-QDs). Photoluminescence (PL) measurements revealed unique optical properties of the As2-QDs, which differ from those of InAs QDs grown with As_4 (As_4-QDs). As_2-QDs exhibited PL emission centered at 1.14–1.21 μm, which is shorter than that of As_4-QDs (1.21–1.22 μm). Although no apparent difference of structural property was observed between as-grown As_2-QDs and As_4-QDs, the peak emission wavelength was blue-shifted. In order to investigate the mechanism of the blue-shift, we observed the QDs by cross-sectional transmission electron microscopy. As a result, we found a size reduction of the QDs embedded in a GaAs capping layer compared with the as-grown QDs. This implies that the blue-shifted PL emission can be attributed to the deformation of QDs during the capping process, which is enhanced for As_2-QDs.

1. 緒言（Introduction）

光通信分野や生体・医療イメージング技術において、波長 1.0–1.3μm 帯の近赤外光の利用が進みつつあり、当該波長帯の広帯域光源の需要が高まっている。この波長帯における広帯域光源として、我々はこれまで、分子線エピタキシー(MBE)法により GaAs 基板上に自己組織的に成長した InAs 量子ドット(QD)ベースの近赤外広帯域光源を開発している[1–4]。自己組織化 InAs-QD は、GaAs 基板上に InAs をエピタキシャル成長させる際に、互いの格子不整合による格子歪によって発生する島状結晶の集合である。この集合は一定のサイズ分布を持つため、量子サイズ効果によって 1.2–1.3μm 帯に広がった発光スペクトルを示し、近赤外広帯域光源応用に適した発光材料となる。しかし、要求される 1.0–1.3μm 帯における広帯域なスペクトルを得るには、発光波長を短波長化させた InAs-QD を組み合わせる必要がある。そのためには、InAs-QD の発光強度を維持しながら発光中心波長を短波長化する必要があるが、これは困難な課題であった。

この課題を解決する可能性として、我々は、InAs-QD 成長時に用いる As 分子線種に As_2 を用いると、発光強度を維持しながら発光波長が短波長化すること、さらに成長中断時間によって短波長化の程度を制御できることを最近見出した[5]。しかし、この As 分子線種の違いによる発光波長変化のメカニズムについては未解明であった。そこで本研究では、As_2 および As_4 を用いた InAs-QD の構造評価と光学評価を行い、As 分子線種の違いによる光学特性変化のメカニズム解明を目指した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

サンプルは MBE 法により *n*-GaAs(001)基板上に成長した。同じ成長条件で作製した InAs QD を 2 層（PL 評価用の埋込み QD と AFM 評価用の表面 QD）含み、それぞれの QD を As_2 分子線と As_4 分子線により成長した 2 種類のサンプルを作製した。サンプル成長後、一部を FIB-SEM により薄片化し、断面 TEM 観察により As_2,As_4 の分子種を用いて成長した各 QD のサイズを計測、比較した。また、埋め込まれた QD に対する光

学評価を室温中での PL 測定により行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

As_2 および As_4 分子線を用いて成長した埋込み QD からの PL スペクトルを Fig.1 に示す。As_2 を用いた場合は As_4 を用いた場合に比べ発光波長が約 30nm(1215nm から 1186nm)短波長化している。Fig.2 に同じサンプルの断面 TEM 観察像、および、表面 QD（赤矢印）と埋込み QD（白矢印）の高さを計測し纏めたヒストグラムを示す。表面 QD の平均高さは、As_2 を用いた場合 8.6 nm、As_4 を用いた場合 8.1 nm と、As_2 を用いた方が僅かに大きく、この傾向は AFM 観察から得られた結果とも一致した。一方、埋込み QD の平均高さは、As_2, As_4 いずれを用いた場合も表面 QD より低く、また、As_2 を用いた場合 5.9 nm、As_4 を用いた場合 6.2 nm と、As_2 を用いた方がより低くなっていることが分かった。これらの結果は、GaAs キャップ層による QD 埋め込み時に、キャップ層より上に露出する QD 構造が崩れて高さ低減が生じ、その程度が QD 成長時に用いた分子線種により異なることを示唆している。As_2 分子線を用いて成長した QD はより大きな高さ低減が発生し、その結果、As_4 分子線を用いて成長した QD よりも発光波長が短波長化したと考えられる。

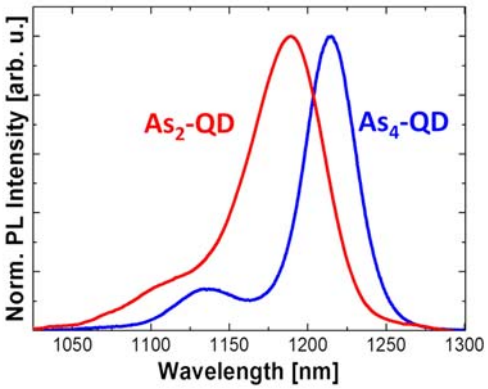


Fig. 1 As_2 分子線と As_4 分子線により成長した 2 種類の InAs-QD からの室温 PL スペクトル

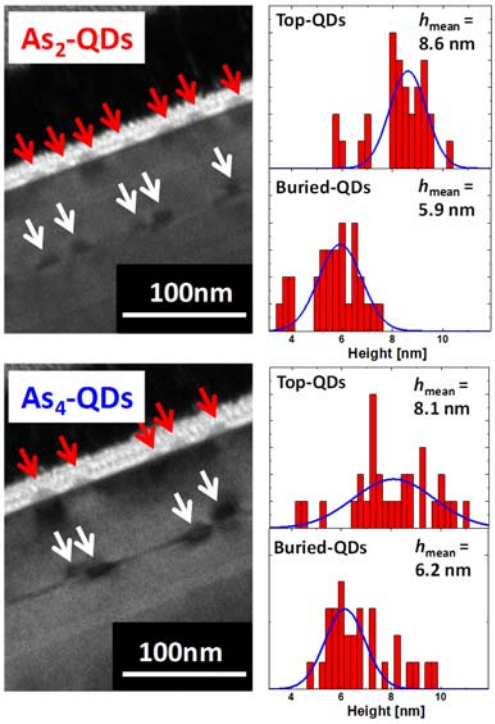


Fig. 2 As_2 分子線と As_4 分子線により成長した 2 種類の InAs-QD の断面 TEM 観察結果

4. まとめ（Summary）

GaAs 基板上に自己組織的に成長した InAs-QD の構造評価と光学評価により、As 分子線種の違いによる光学特性変化のメカニズム解明につながる知見を得た。As_2 分子線を用いて成長した QD は基底準位間(GS)の発光が約 1.19μm を示し、As_4 分子線を用いて成長した QD に比べ約 30nm 発光が短波長化した。この要因は、QD を GaAs キャップ層により埋め込む際に生じる構造変化（高さ低減）の程度が、As 分子線種によって異なり、As_2 によって成長した QD は As_4 を用いた場合よりも大きな高さ低減が発生したため、サイズ効果によって短波長化したことが示唆された。以上から、As_2 によって成長した QD は、波長 1.0–1.3μm 帯の近赤外光光源に利用できる可能性が示され、今後の応用が期待される。

謝辞（Acknowledgement）

本研究は科研費（16H03858, 25286052）、テルモ生命科学芸術財団の支援を受けて実施されました。TEM 観察は、筑波大学微細加工 PF 中島清美様、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ました。

引用文献（References）

1) N. Ozaki, D. T. D. Childs, J. Sarma, T. S. Roberts, T. Yasuda, H. Shibata, H. Ohsato, E. Watanabe, N. Ikeda, Y. Sugimoto, and R. A. Hogg, J. Appl. Phys. **119**, 083107 (2016).

2) T. Yasuda, N. Ozaki, H. Shibata, S. Ohkouchi, N. Ikeda, H. Ohsato, E. Watanabe, Y. Sugimoto, and R. A. Hogg, IEICE Trans. Electron. **E99-C** (3) 381–384 (2016).

3) N. Ozaki, T. Yasuda, S. Ohkouchi, E. Watanabe, N. Ikeda, Y. Sugimoto, and R. Hogg, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 04EG10 (2014).

4) N. Ozaki, K. Takeuchi, Y. Hino, Y. Nakatani, T. Yasuda, S. Ohkouchi, E. Watanabe, H. Ohsato, N. Ikeda, Y. Sugimoto, E. Clarke, and R. A. Hogg, Nanomat. Nanotechnol. **4**, 26 1–17 (2014).

5) Y. Hayashi, N. Ozaki, S. Ohkouchi, H. Ohsato, E. Watanabe, N. Ikeda, Y. Sugimoto, Proc. the 43rd Int. Symp. Compound Semiconductor (ISCS2016), MoP-ISCS-037.

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 窪谷茂幸, 東北大通研 末光哲也
福井大 山本晁勇 塩島謙次, 弘前大 小林康之

Research on evaluation of defects in compound semiconductors including nitride semiconductors and their influence on properties and reliability of optical and electron devices

Osamu Ueda[1], Takashi Matsuoka[2], Shigeyuki Kuboya[2], Tetsuya Suemitsu[3]
Akio Yamamoto[4], Kenji Shojima[4], Yasuyuki Kobayashi[5]
[1]Kanazawa Institute of Technology, Minato-ku, Tokyo 105-0002
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai 980-8577
[4]University of Fukui, Fukui 910-8507
[5]Hirosaki University, Hirosaki 036-8560

Keywords: compound semiconductors, nitride semiconductors, defects, optoelectronic devices, reliability

We have evaluated various defects in compound semiconductors including 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. Our current understandings on gradual degradation mechanisms in III-V and GaN-related optical devices are discussed and compared each other. We have also continued to carry out optical irradiation experiments on GaAsN, GaInNAs/GaAs structures, and degradation phenomena have been clarified.

2) We found that the neutral beam etching enables to reduce the isolation leakage current in AlGaN/GaN HEMT heterostructures in comparison with the conventional inductively-coupled plasma etching. In addition, the current collapse is also reduced in AlGaN/GaN HEMTs when the neutral beam etching is used in the gate recess process. Meanwhile, we have developed the process technology for N-polar GaN materials system and now we confirmed the device operation of N-polar GaN channel HEMTs.

3) The small lattice-mismatch of 1.8% between an $ScAlMgO_4$ substrate and a GaN epilayer can be expected to reduce the dislocation density in GaN and to improve the performance of nitride devices. The impurities from $ScAlMgO_4$ substrates, however, are incorporated into GaN during the MOVPE-growth. We have investigated the various structures for suppression of the impurity incorporation. We demonstrated the improvement of the LED performance, which was grown on an $ScAlMgO_4$ substrate, by introducing insertion layers and a backside coating of substrates.

4) Using the NH_3 decomposition catalyst-assisted MOVPE, the growth of $In_{0.3}Ga_{0.7}N$ has been studied. It

is found that, by employing this growth method, the carbon contamination level in grown InGaN can be reduced by more than one order of magnitude compared with the conventional MOVPE method.
5) To investigate the growth mechanism of GaN on hexagonal boron nitride (h-BN), BN thin films were grown on sapphire substrates by molecular beam epitaxy. The control of active nitrogen generated by a radio-frequency plasma source is critical to obtain flat BN thin films.
6) We investigated electrical characteristics of Schottky contacts formed on the cleaved *m*-plane n-GaN surfaces. We found that the contacts have excellent I-V characteristics and less diode-to-diode variation.

1. 緒言

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

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

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

2. 研究経過

2.1 研究の進め方と方法

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

前期：ナイトライド系薄膜の grown-in 欠陥および熱的不安定性（組成揺らぎ）についてマクロおよびナノレベルの評価（評価方法：光学的評価（PL など）、電気的評価（デバイス特性評価、DLTS など）、および構造評価（TEM など））を行う。また、それらの、材料の物性に与える影響についても調べる。
本研究では、以下のような材料系に焦点を絞る。
発光デバイス、電子デバイス用 InGaN/GaN, AlGaN/GaN 系材料および太陽電池用 AlGaN/InGaN 系材料
後期：前期で得られた結果に基づいて、欠陥のデバイスの信頼性に与える影響について調べる。また、研究の纏めを行うと共に、欠陥低減方法およびデバイスの性能向上、信頼性向上の方策についても議論する。研究体制と主な役割は、以下の通りとした。

研究代表者　上田　修（金沢工大）：TEM による格子欠陥評価およびデバイス劣化解析
研究分担者
窪谷茂幸（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族化合物半導体および窒化物半導体を用いた発光デバイスの遅い劣化モードに焦点を絞り、これまでの内外の研究成果を系統的に纏めた。また、GaN 系発光デバイスの遅い劣化メカニズム解明の一環として、GaAsN, GaInNAs/GaAs 系材料への光照射実験を進めた。

末光：窒化物半導体デバイス作製時のプラズマプロセスに伴う欠陥形成を抑制する観点から、中性粒子ビームプロセスの導入を検討した。流体科学研究所の寒川教授の協力を得て、中性粒子ビームエッチングを GaN 系 HEMT のプロセスに導入し、通常のプラズマエッチングを用いて作製した HEMT と電気特性を比較した。一方、窒素極性 InGaN チャネル HEMT の検討では、まず窒素極性 GaN チャネル HEMT の実現を目指した。

窪谷：GaN との格子不整合度が 1.8%と小さい $ScAlMgO_4$ 基板を用いると、低転位密度の窒化物 LED の作製を期待できる。しかし、結晶成長中に基板由来の不純物が GaN に混入するため、不純物抑制構造の導入が必要である。今年度は、継続して不純物混入抑制構造の検討と、同構造を導入した InGaN/GaN 量子井戸構造を持つ LED 構造の作製を行った。

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 NH_3 分解触媒を用いた MOVPE 法により作製した $In_{0.3}Ga_{0.7}N$ 膜について特徴の明確化について検討した。

小林：六方晶 BN 上の GaN 成長機構を解明するために、BN 薄膜をサファイア基板上に分子線エピタキシー法により成長した。RF プラズマ源から供給される活性窒素を制御することが、平坦な BN 層を成長するために重要である。

塩島：理想的な金属/半導体界面の電流輸送機構の解明、及び 2 次元評価を進めるため、劈開した GaN 表面に形成した電極を準備すると共に、界面顕微光応答法での評価を進めた。

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 欠陥として、1)MgN 析出物、2)逆位相ドメインが形成されることを解明
・多元 GaN 系薄膜の相分離は、数 10　nm 厚さまでは容易には起らないという重要な知見を獲得
・III-V 族および GaN 系発光デバイスの遅い劣化のメカニズムとして、何らかの点欠陥（ドーパント、水素、空孔など）の p クラッド層から活性層への拡散、および非発光再結合中心の増加を提案
・GaN 系発光デバイスにおける劣化メカニズム解明のための予備実験として、GaAsN, GaInNAs/GaAs 系への光照射実験を継続し、1)初期の発光効率の異常な向上現象、2)最終的な劣化現象を検証

末光：

・AlGaN/GaN HEMT において、中性粒子ビームエッチングを用いて素子間分離を行うことにより、従来の ICP エッチングと比較して素子間リーク電流の低減と素子間耐圧の向上を確認
・AlGaN/GaN HEMT において、中性粒子ビームエッチングをゲートリセス工程に導入することにより、従来の ICP エッチングを用いた場合と比較して電流コラプスの抑制を確認

・窒素極性 GaN/AlGaN ヘテロ構造をサファイア基板上に形成し、MIS ゲート HEMT を作製してそのトランジスタ動作を確認

窪谷：

・$ScAlMgO_4$ 基板保護膜の材質について、SiO_2 に加え、AlN や SiN 等の様々な材料を検討

・AlN 層等の不純物混入抑制層と、$ScAlMgO_4$ 基板裏面に保護膜とを導入した LED を作製し、発光特性の改善を確認

山本：

・NH_3 分解触媒援用 MOVPE 法による $In_{0.3}Ga_{0.7}N$ 成長では成長温度 500℃以下でも良質の単結晶膜が作製できることを確認

・同法により作製した $In_{0.3}Ga_{0.7}N$ 膜では、通常の MOVPE 成長に比べて、炭素（C）取り込み量が 1 桁以上低減されることを確認

小林：

・h-BN 成長用 MBE 装置によるサファイア基板上への BN 薄膜成長を開始

・MBE 成長における活性窒素の制御が、平坦な BN 成長を実現するために重要であることを解明

塩島：

・劈開した n-GaN 上に形成した電極は良好な特性を示し、電極間のばらつきが少ないことを実証

・GaN 表面に N イオン注入により導入した欠陥は結晶を高抵抗化し、横方向の広がりが少ないことを解明

4. ま と め

本研究課題について、7 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 欠陥および組成変調構造に関する重要な知見を得ると共に、III-V 族および GaN 系発光デバイスの遅い劣化機構に関する研究動向を総括した。また、GaN 系発光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継続し、劣化現等を検証した。また、末光は、AlGaN/GaN HEMT において、中性粒子ビームエッチングを用いた素子間分離により、従来の ICP エッチングと比較して素子間リーク電流の低減と素子間耐圧の向上を確認すると共に AlGaN/GaN HEMT の作製において、中性粒子ビームエッチングによるゲートリセス工程に導入することにより、従来の ICP エッチングを用いた場合と比較して電流コラプスの抑制を確認した。さらに、松岡、窪谷は、$ScAlMgO_4$ 基板の保護膜の材質について、SiO_2 に加え、AlN や SiN 等の様々な材料を検討し、その評価を行った。また、AlN 層等の不純物混入抑制層と、$ScAlMgO_4$ 基板裏面に保護膜とを導入した LED を作製し、発光特性の改善を確認した。一方、山本は、NH_3 分解触媒援用 MOVPE 法による $In_{0.3}Ga_{0.7}N$ 成長では、成長温度 500℃以下でも良質の単結晶膜が作製できることを確認した。また、同法により作製した $In_{0.3}Ga_{0.7}N$ 膜では、通常の MOVPE 成長に比べて、炭素（C）取り込み量が 1 桁以上低減されることを確認した。また、小林は、h-BN 成長用 MBE 装置によるサファイア基板上への BN 薄膜成長を開始した。また、MBE 成長における活性窒素の制御が、平坦な BN 成長を実現するために重要であることを明らかにした。さらに、塩島は、劈開した n-GaN 上に形成した電極は良好な特性を示し、電極間のばらつきが少ないことを実証した。また、GaN 表面に N イオン注入により導入した欠陥は結晶を高抵抗化し、横方向の広がりが少ないことを明らかにした。

高温用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 for high-temperature applications

Tomoaki Karaki, Masakazu Kobayashi[1], Yuji Ohashi[2], Akira Yoshikawa[2]
Department of Intelligent Systems Design Engineering, Toyama Prefectural University, Imizu, Toyama 939-0398
[1]Gratuade Student, Department of Intelligent Systems Design Engineering, Toyama Prefectural University, Imizu, Toyama 939-0398
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577

Keywords: Piezoelectric crystal, high-temperature application, crystal growth, electric resistivity

Langasite-family single crystals $Ca_3NbGa_{3-x}Al_xSi_2O_{14}$ (CNGAS) (x=1.7) were grown at 1360–1390 ºC 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 800 ºC. The specimen had an electrical resistivity of 10^{10} Ωcm at 545 ºC. From the dependence of the resistivity on temperature, an activation energy of about 1.2 eV was obtained, which almost did not change with the Al substitution from x=0.0 to 1.7. The high-temperature electrical resistivity was substantially improved comparing with the CNGAS (x=1.0) specimen. However, the dielectric loss tangent (10 kHz) increase at about 600 ºC 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.

１．緒言

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 $Ca_3NbGa_3Si_2O_{14}$ (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[1-3]。

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[4-12]。Ga を一部 Al で置換した $La_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$(LGAS), $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$ (LTGA)において、高温絶縁抵抗が向上したが[11]、実用に必要な抵抗率の最低限とされる10^{10}Ω・cm の温度がまだ 300℃以下であった。我々は CNGS 中一部の Ga を Al で置換した $Ca_3NbGa_{3-x}Al_xSi_2O_{14}$(CNGAS、$x$=0.2–1.0)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^{10}Ω・cm 以上になる温度は、x=0.2 の 310℃から x=1.0 の 450℃に改善された。本研究では、さらに Al の置換量を増やし、実験をした。

２．実験方法

CNGAS の原料として $CaCO_3$, Nb_2O_5, Ga_2O_3, SiO_2, Al_2O_3 を使用した。まず CNGS と $Ca_3NbAl_3Si_2O_{14}$(CNAS)を 1150℃で 5h の仮焼きで合成した。その後、CNGAS(x=1.5)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原料を融解させ、育成温度 1360–1390℃で x 方位の CNGAS 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。その後、厚み約 1.3mm の x-cut

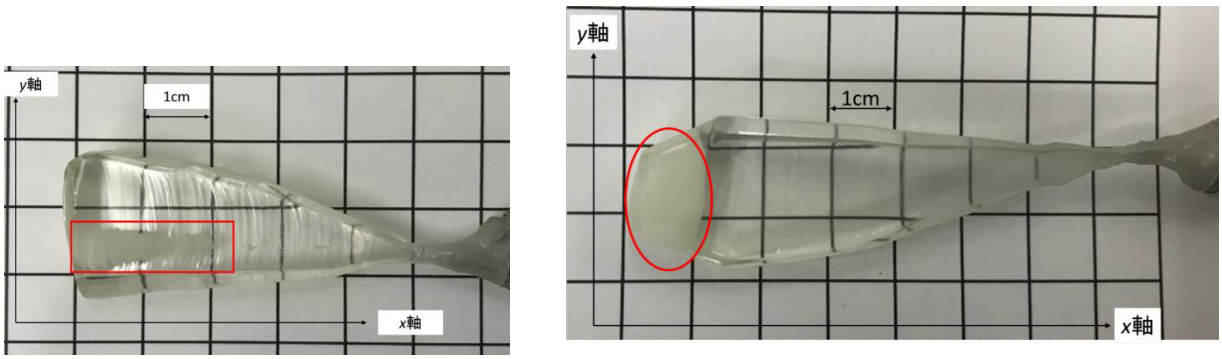


図 1　CNGAS（左）(*x*=1.5)、（右）(*x*=1.7)の写真

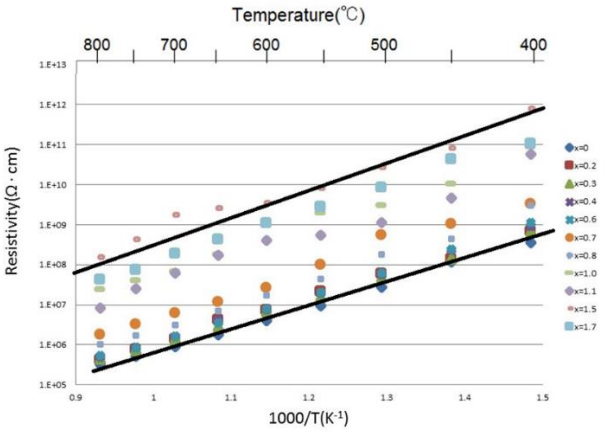


図 2　CNGAS(*x*=0–1.7)の抵抗率温度依存性

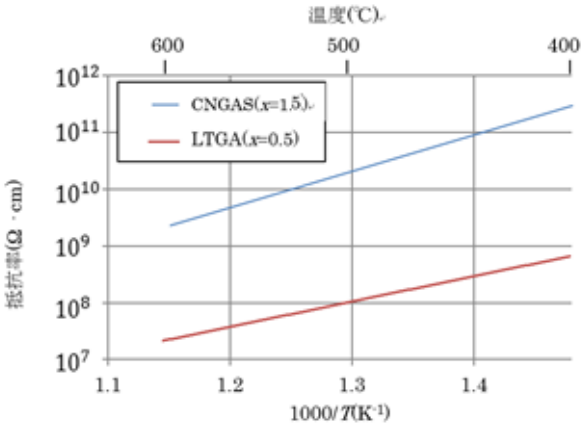


図 3　CNGAS(*x*=1.5)と LTGA の抵抗率温度依存性

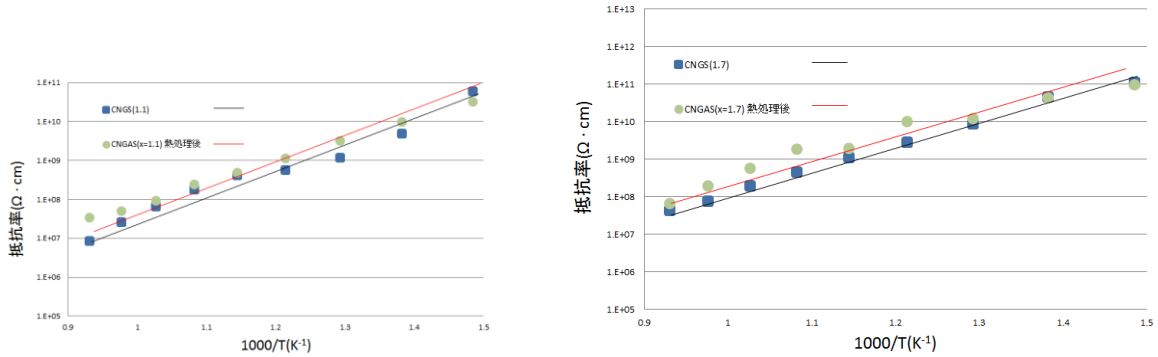


図 4　酸素中熱処理前後抵抗率の変化（左）CNGAS(*x*=1.1)、（右）CNGAS(*x*=1.7)

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*=1.0)に比べて、CNGAS(*x*=1.5)試料の抵抗率が 1 桁ほど上がった。*x*=1.5 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。ただし、CNGAS(*x*=1.7)試料の抵抗

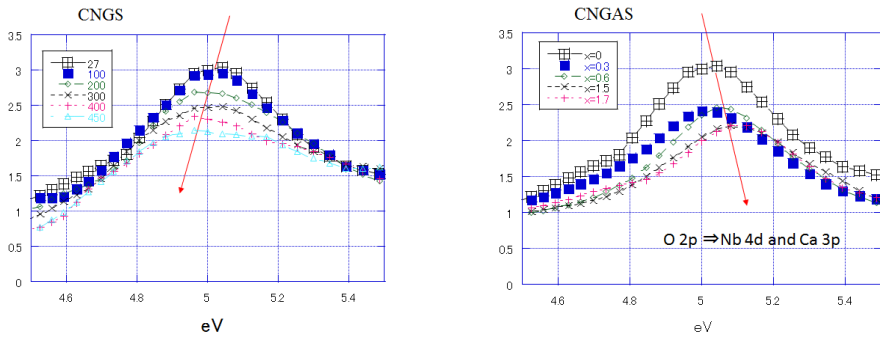


図 5　禁止帯幅（左）CNGS の温度による変化、（右）CNGAS の x による変化

率は x=1.5 試料に逆転されている。同現象は x=1.0 と x=1.1 の試料にも見られた。その原因は、x=1.5 と x=1.0 の単結晶は新しい原料から育成されたのに対して、x=1.7 と x=1.1 の結晶は数回育成後に原料を足してからの育成にあると考えられる。図 3 に LTGA[11]との比較を示す。LTGA に比べて CNGAS の高温抵抗率が高く、10^{10} Ωcm になる温度が 545 ºC になった。また、1050℃で 3 時間の酸素雰囲気熱処理により、抵抗率も上がった（図 4)。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 置換または酸素中の熱処理により$\rho_0$ が向上されたことは分かった。さらに Al 置換量を増やし、10^{10} Ωcm になる温度を 600 ºC 乃至 800 ºC まで上げることも可能である。

誘電損失温度依存性は昨年と同様で、周波数が高くなると高温での誘電損失が小さくなるが、Al 置換量の増加による高温誘電損失の改善に効果がなかった。

偏光楕円法で CNGAS 結晶の禁止帯幅を測った。僅かならが、温度が上昇すると禁止帯幅が小さくなり、Al 置換量を増加すると禁止帯幅が大きくなった。その結果を図 5 に示す。

４．まとめ

ランガサイト系単結晶 $Ca_3NbGa_{3-x}Al_xSi_2O_{14}$(CNGAS, x=1.7)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)結晶より大幅に向上され、10^{10} Ωcm になる温度が 545 ºC 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).

赤外線加熱浮遊帯溶融法による高融点単結晶材料の育成におけるクラックの低減

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, 松家 康平, 志村 遼平

Suppression of crack formation on growth of crystals with high melting point by infrared convergent heating floating zone method

Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, Masanori Nagao, Kohei Matsuya, Ryohei Shimura
Center for Crystal Science and Technology, University of Yamanashi, Kofu 400-8511

Keywords: crystal growth, floating zone, oxide scintillator
In the IR-FZ growth of Pr doped $Lu_3Al_5O_{12}$ crystals, the stability of the molten zone is disturbed by the formation of cracks in a feed and bubbles in the molten zone. The use of a non-sintered rod or a zone-passed rod was found to be useful to suppress their formation. We also found the thermal shock of a grown crystal during the cooling process after the growth causes the formation of cracks in a grown crystal. To suppress them, a heat reservoir was introduced at the convergent heating area. The position of the heat reservoir was systematically changed. The upper position is more effective to suppress the cracks in a grown crystal although the lamp power required for the growth is also increased.

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．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合物にほぼ限定される．更に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ず，これが結晶育成過程における収率低下の大きな要因でシンチレータ結晶の低価格化を阻害している．その結果，結晶価格が撮像装置価格の大部分を占める事態となっている．そのため，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．Pr を添加した $Lu_3Al_5O_{12}$（Pr:LuAG）結晶もこうした状況に該当する結晶の一つである [1]．この結晶は調和溶融化合物であることから医療用のシンチレータ結晶として CZ 法で量産されている．しかし，Pr の偏析係数が 0.06 と 1 に比べて著しく小さいために，上述の理由により高コストである．

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，一部を加熱溶融して溶融帯を形成し，それを移動させることで結晶化を行う手法である．目的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原理的に可能な手法である．しかし，この手法で育成可能な結晶径は 10 mm 程度と小さかったことから，育成結晶の利用は物性研究用が中心で工業的量産法として用いられることはほとんどなかった．しかし，研究代表者らが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 移動させたり，回転楕円鏡をわずか数度傾けたりすることで直径 45 mm 程度まで大口径化することに成功した [2,3]．研究代表者らは，この技術を Pr:LuAG 結晶に適用しようとしたが，これまでのところ安定した溶融帯を作製することすら困難であった．融点が 2060℃と高いためにこれまで他の結晶育成に用いていたハロゲンランプでは加熱溶融することが困難であり，高融点材料の溶融に適したキセノンランプによる加熱では，図 1 に示したように熱衝撃のために原料棒にクラックが生じたり，溶融体中に気泡が発生したりして，それらが全体に拡がるために 20 時間を超える長時間にわたって溶融帯を安定に形成することが困難であった．また，育成結晶にも多数のクラックを生じたりした．原料焼結の温度や時間を広範に変化させても原料に生じるクラックを抑制することは困難であった

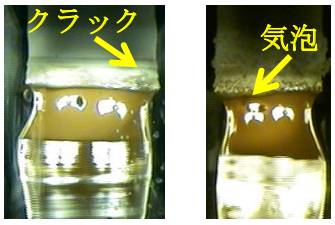


図 1. 溶融帯近傍の様子 (a) 原料に発生したクラック, (b) 溶融帯中に発生した気泡

本研究では，結晶育成に用いる原料として原料棒を赤外線集中加熱炉内で一度加熱溶融し，移動させて来急冷固化させたゾーンパス棒を用い，原料棒に生じるクラックや溶融帯に発生する気泡に対するその効果を調べた．また，その過程で，原料としてラバープレス法で加圧成形しただけの未焼結の原料棒を用いることだけでも溶融帯を安定に保持できる可能性があることが見出されたことから，未焼結原料棒の利用可能な条件を調べた． 育成結晶のクラック低減については，集中加熱領域近傍に育成結晶の急冷を抑制するために保温管としてアルミナ管を設置し，その設置位置を系統的に変化させることで育成結晶に対するクラック低減効果の有無を調べた．

2. 実験方法

出発原料には高純度(>4N)の Lu_2O_3, α - Al_2O_3, Pr_6O_{11} を用いた. 原料は, Lu サイトへの Pr 添加量が 1 mol%, 溶媒は, 10 mol%となるように秤量し, 湿式混合した. 乾燥後, それぞれを 1300℃で 12 時間, 空気中で仮焼した. 乾式混合の後, 1400℃で 10 時間, 空気中で焼成した. 焼成した原料を用いてラバープレス法により, 棒状に成形した. 成形時, 棒状の一端に 1.5 g の溶媒を詰めた.

この加圧成形しただけの原料を結晶育成に用いた. 結晶育成速度に対する原料供給速度の比が 1.0~2.0 となるような条件で原料供給速度を 15~1.5 mm/h, 結晶の育成速度を 15~1.0 mm/h の範囲で変化させた. 供給速度 15 mm/h, 育成速度 10 mm/h で育成した結晶については, 育成した結晶をゾーンパス棒として原料として結晶育成に用いた. ソーンパス棒を用いた育成では, 結晶育成速度に対する原料供給速度の比が 1.0 となるような条件で原料供給速度と結晶育成速度を 6.0~0.25 mm/h の範囲で変化させた.

アルミナ管を保温管として用いて育成結晶のクラック低減効果を検討する実験では, 図 2 に示したように保温管のない条件での溶融帯と育成結晶の固液界面位置に保温管の上端がくる位置を基点(0 mm)として上下に系統的に移動させた条件で結晶育成を行って保温管の効果を調べた. 保温管位置は基点より 5 mm 低い-5 mm の位置から基点より 7 mm 高い+7 mm の位置の範囲で変化させた. 原料供給速度を 2.3 mm/h, 結晶育成速度を 1.5 mm/h として, 保温管位置依存性を調べた.

育成結晶は as-grown 状態と育成方向に沿って育成結晶中心部分を 1 mm 厚にスライスし, 両面研磨した試料を目視により評価した.

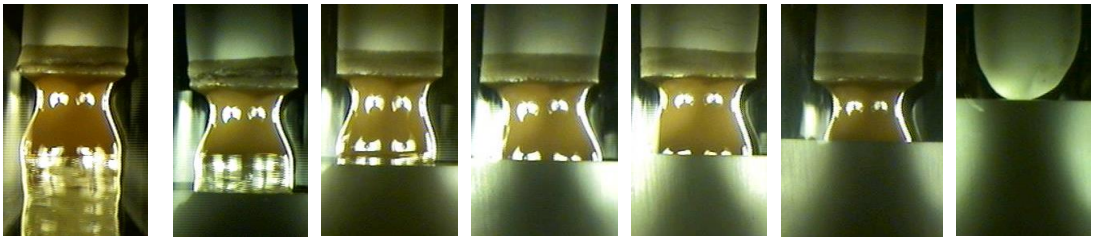


図 2. 保温管設置位置の効果を検証するための実験配置 (a) 保温管なし (b) -5 mm (c) -1 mm (d) 0 mm (保温管上端が育成結晶と溶融帯界面位置)(e) +1 mm (f) +3 mm (g) +7 mm

3. 結果および考察

3-1 未焼結原料を用いた Pr:LuAG 結晶の育成

図 3 に未焼結原料を用いて様々な原料供給速度および結晶育成速度の条件で育成した結晶の写真を示した. 未焼結原料を用いた育成では, 図 3(a)に示した原料供給速度, 結晶育成速度をそれぞれ 15 mm/h から徐々に減少させたところ, 図 3(d)の結晶の後半部分の原料供給速度を 2.0 mm/h, 結晶育成速度を 1.5 mm/h まで減少させても, 原料棒にクラックが生じたり, 溶融体中に気泡が形成されたりすることなく, 作製した原料の先端からほぼ終端までの全長に渡って安定した溶融帯を形成し, 保持することが可能であった. また, 育成結晶は, 結晶育成速度がより大きいほど白濁した結晶となり, より小さいほど透明性が高い結晶となった. しかし, いずれの育成結晶にも多数のクラックが確認された.

溶融帯の形成に関しては, 図 3(d)の終端部のように原料供給速度を 1.5 mm/h, 結晶育成速度を 1.0 mm/h まで低下させると未焼結原料にもクラックが生じ､原料全体に拡がって溶融帯の保持が困難になった. このことから, 原料供給速度 2.0 mm/h, 結晶育成速度 1.5 mm/h が溶融帯を安定に保持できる下限であるとわかった. この速度で別途, 結晶育成すると 30 時間以上に渡って溶融帯を安定に保持することが可能で溶融帯を作製した原料のほぼすべての 60 mm 以上の範囲を移動させることができた. この育成時の溶融帯近傍の様子を図 4 に示した. (a)が結晶育成開始後 24 時間経過したときのもので, (b)が 30 時間経過したものである. (a)の溶融帯直下の育成結晶は, クラックもなく良好な結晶とあると推察される. それの部分は 6 時間経過した(b)では, 9 mm 程度下方に移動しており, そこではクラックが生じ始めていることが確認できる. これは, 融液から結晶が成長し, その後の冷却が急激であるためにクラックが生じており, その抑制には育成結晶を徐冷することが望ましいことを示唆している.

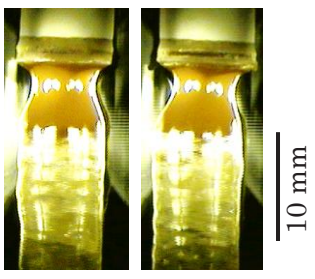


図 4. 溶融帯近傍の様子 育成後(a) 24h, (b) 30h

図 3. 未焼結原料を用いて様々な速度条件で作製した Pr:LuAG 結晶の写真 供給速度/育成速度(mm/h): (a) 15/15, (b) 10/10, (c) 9.0/4.5⇒5.0/2.5, (d) 5.0/2.5⇒1.5/1.0

3-2　ゾーンパス棒を用いた Pr:LuAG 結晶の育成

ゾーンパス棒を原料として用いた育成でも未焼結原料を用いた育成とほぼ同等の結果が得られた．育成速度が大きいと育成結晶は白濁したものとなるのに対し，育成速度を低下させると育成結晶の透明度が高くなった．未焼結原料を用いた育成と異なる点は，ゾーンパス棒の供給速度を 2.0 mm/h 以下の 1.5~1.0 mm/h としても溶融帯を安定に保持できた点である．それに伴って結晶育成速度も 1.0 mm/h まで低下させ，育成結晶をより徐冷することができた．しかし，育成結晶に生じるクラックに有意な変化は見られなかった．このことは，育成結晶をより徐冷するための工夫が必要であることがわかった．

3-3　保温管を用いた Pr:LuAG 結晶の育成

結晶育成開始時におけるランプ出力は，保温管なしの育成に比べて高く，保温管位置を鉛直上(正)方向に移動させるほど高かった．-5, -1 mm の保温管位置では 7.5, 8.0 kW と保温管位置の変化に伴うランプ出力の変化量は小さかったのに対し，0, +1, +3 mm の保温管位置では 10, 11, 12 kW と変化量は大きかった．+7 mm の保温管位置では，結晶育成に用いた赤外線集中加熱炉の最大ランプ出力(12 kW)でも溶融帯を形成できなかった．保温管位置を変化させた条件で育成した結晶とそのスライス研磨体の写真を図 5 に示した．保温管位置が 0 もしくは正の位置では，育成長が短い．これは，保温のために育成中に育成結晶と溶融帯の界面を直接観察することが困難となり、結晶育成により習熟を要するようになったことが一因である．また，Pr:LuAG 結晶の FZ 育成では一般にランプ出力は，育成開始時から育成長が 8~10 mm になるまでの増加させる必要がある．(g)+3 mm の保温管位置では育成開始時の時点でランプ出力が最大出力の 12 kW に達していたことから，長時間の育成が困難であった．しかし，育成結晶に生じるクラックは保温管位置が正であるほど低減されていることがわかった．これは図 2 からわかるように保温管位置が正であるほど，保温管が加熱されるため，育成結晶が間接的に加熱され，徐冷されていることを示している．

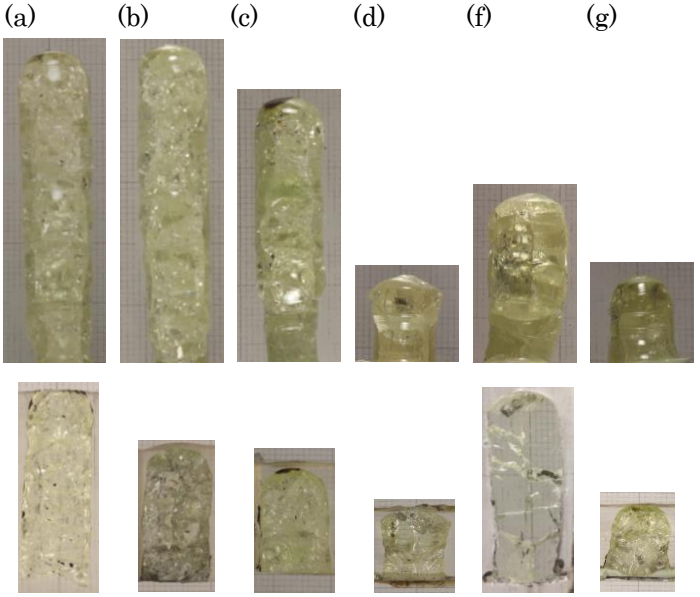


図 3. 異なる保温管位置で育成した Pr:LuAG 結晶(上)とスライス研磨体(下)の写真　(a) 保温管なし, (b) -5 mm, (c) -1 mm, (d) 0 mm (保温管上端が育成結晶と溶融帯界面位置), (e) +1 mm, (f) +3 mm

4. まとめ

Pr:LuAG 結晶の赤外線集中加熱浮遊帯溶融法による育成で見られた原料に生じるクラックや溶融帯中に生じる気泡が拡大することで生じる溶融帯の不安定化の抑制と育成結晶に生じるクラックの低減を目指して育成条件の検討を行った．未焼結の原料やソーパス棒を原料として使用することが溶融帯の安定化に有効であることを見出した．その結果，育成結晶に生じるクラックは，育成後に結晶が急冷されることに起因していることがわかった．育成結晶の急冷を抑制するために保温管を導入し，その位置を最適化することで育成結晶に生じるクラックを大幅に低減できることがわかった．

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

1) 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) M. M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka: CRYSTAL GROWTH & DESIGN 14 (2014) 5117.
3) M. M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka: JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH 433 (2016) 24.

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：宮城教育大学　教育学部　理科教育講座　福田善之

研究分担者：東北大学　未来科学センター　黒澤俊介

Development of scintillation filer for neutrinoless double beta decay experiment

Yoshiyuki Fukuda, Shunsuke Kurosawa[1], Akira Yoshikawa[2]

Department of Science, Miyagii University of Education, Sendai 980-0845

[1]New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: neutrinoless double beta decay, scintillating fiber, calcium fluoride, neodym-150

A nuclei ^{150}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 ^{150}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. This is a critical feature for the discovery of neutrinoless double beta decay.

For that purpose, we are developing new crystal of Nd:CaF_2, which is Nd^{3+} loaded in CaF_2 solid scintillator, as new material of a scintillating fiber. The concentration of Nd was 1%, 5% and 10%. For the measurement of the light yield and the energy resolution using real electron emitted by the back scattering gammas, we have set up the new solid scintillator Ce:La-GPS in order to detect such gammas.

１．緒言（Introduction,）

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（$0\nu\beta\beta$）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_{13}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^{-1} y^{-1}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 ^{150}Nd を用いた Nd:CaF_2 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。

２．実験方法（Experimental procedure）

CaF_2 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_2 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_2 に Nd^{3+}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]。但し、発光強度は、通常の CaF_2 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]。しかし、^{150}Nd の２重ベータ崩壊電子のエネルギーは平均 1.84MeV であるため、Nd の濃度が 10%でもエネルギー分解能は 3%程度が達成できると考えられる。そこで 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、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 R6231-100 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。測定のセットアップおよび写真を図１に示す。

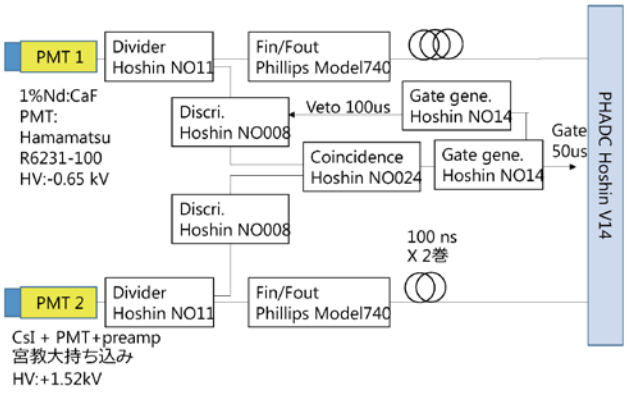


図 １　後方散乱ガンマ線による性能評価測定のセットアップ

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、1cm 平方で厚みが 5mm 程度の Nd:CaF_2 結晶を作成した（図２の写真は Nd が 1%の Nd:CaF_2 ファイバー結晶）。作成した結晶は、蛍光灯下では若干の紫色に発色していることがわかる。この結晶を XMASS 実験用に開発された真空紫外光に感度のある R6231-100 に接着し、ガンマ線源を照射して得られたスペクトルを図３に示す。

図 1　作成した Nd が１％の Nd:CaF_2 ファイバー結晶

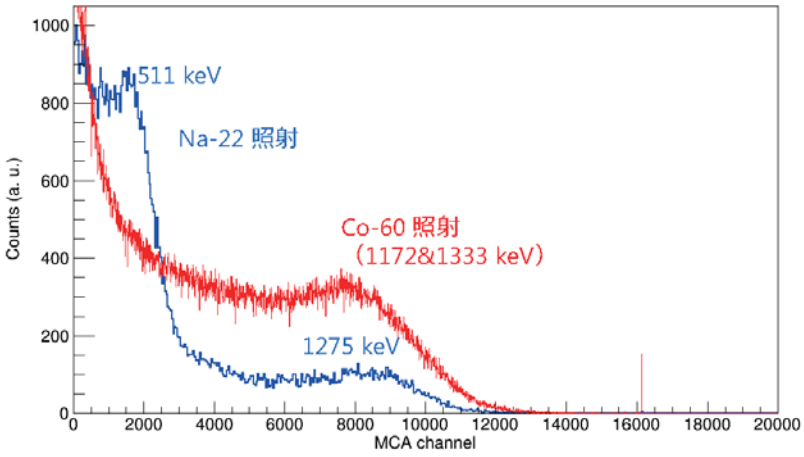


図 3　Nd:CaF_2 結晶のガンマ線照射によるスペクトル

図３からわかるように、ガンマ線は CaF_2 結晶と光電効果だけでなく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、^{60}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:CaF_2 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。

ところが、後方散乱したガンマ線を観測する CsI 結晶は蛍光寿命が長く、Nd:CaF2 の信号と同期を取ることが困難であった。そこで、CsI 結晶に変えて、吉川研究室で作製した Ce:La-GPS 結晶を採用した。Ce:La-GPS 結晶の蛍光寿命は 100ns 以下であり、Nd:CaF_2 結晶との信号同期は十分可能である。後方散乱するガンマ線のエネルギーは、150 度の散乱角に対して 225keV であることから、Ce:La-GPS シンチレーターには高いエネルギー分解能が要求される。そこで、Ce:La-GPS シンチレーターに対してガンマ線によるエネルギー較

正を行ったところ、図 4 のようなスペクトルを得た。これから、^{133}Ba の 356keV のガンマ線のピークがエネルギー分解能 10%で観測されていることから、後方散乱ガンマ線は十分観測が可能であることがわかった。

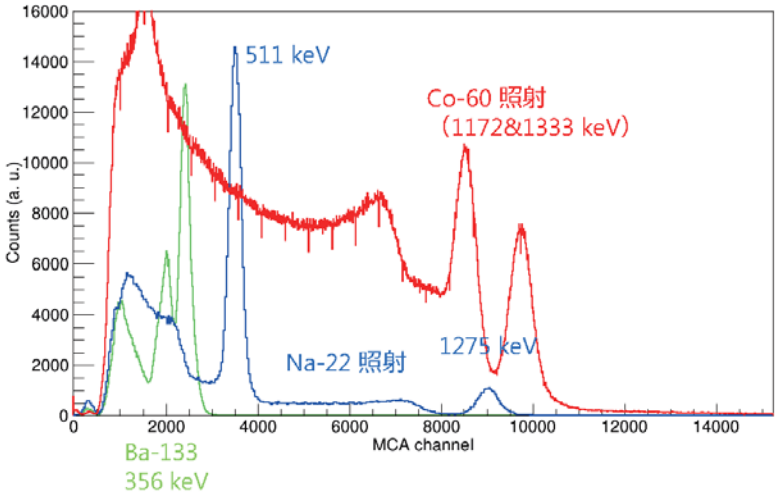


図 4　Ce:La-GPS 結晶のガンマ線照射によるスペクトル

現在、この Ce:La-GPS シンチレーターを用いて測定を継続しているが、Nd:CaF_2 結晶のエネルギー分解能の評価結果を得るには至っていない。平成 29 年度の早期の段階でエネルギー分解能の Nd 濃度依存性を求め、最も効率によい条件における Nd:CaF_2 シンチレーションファイバーの仕様を決定し、作製および計測する計画である。

４．謝辞

本研究の実施にあたり、東北大学金属材料研究所先端結晶工学研究部の吉川彰教授および大橋雄二助教にご対応頂きました。また、測定は東北大学学際科学フロンティア研究所の実験室で行われました。

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 **718** 062019 (2016)

[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 **50** 71-75 (2015)

[3] “Development of a liquid scintillator containing a zirconium beta-keto ester complex for the ZICOS experiment”, Y. Fukuda, S.Moriyama, I.Ogawa, and T.Gunji, Nuclear and Particle Physics Proceedings, **273-275** 2615-2617 (2016).

[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)

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　蔵本　流星　山田　拓海

三重大学　三宅　秀人　岡田　俊祐　河合 祥也　加藤 亮　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, Ryusei Kuramoto, Takumi Yamada,

Hideto Miyake[1], Toshihiro Okada[1], Shoya Kawai[1], Akira Kat[1]o, Tomoyuki Tanikawa[2]

Division of Electric, Electronic and Information Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871

[1]Department of Electrical and Electronic Engineering, Mie University, Tsu, Mie 514-8507

[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Gallium Nitride, micro-channel epitaxy, Na-flux method, Multi-photon laser microscope

In the present study, we first succeeded to visualize 3-dimensional mapping of dislocation propagation process in GaN crystals grown by the Na-flux method using the Multi-photon laser microscope. Multi-photon laser microscope images showed that dislocations in GaN crystals grown on c-GaN template by the Na-flux method propagates toward c-direction and then they bend by bunching steps, resulting in formation of low-dislocation density area. Furthermore, distribution of dislocations at coalescence boundaries in GaN crystals grown by the Na-flux coalescence growth technique were also 3-dimensionally clarified.

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。

本年度は、東北大保有の多光子顕微鏡を用いることで、Na フラックス法により GaN 基板上に成長させた低転位 GaN 結晶、及び Na フラックス法とマイクロチャネルエピタキシーを組み合わせた結合成長技術により作製した低転位 GaN 結晶中の 3 次元転位伝播挙動を可視化することに初めて成功したので報告する。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

3 次元転位伝播挙動評価用のサンプルとして、Na フラックス法で HVPE 製の GaN 基板上に成長させた GaN 結晶、及び Na フラックス結合成長法で作製した GaN 結晶を用いた。前者については、過去、c 面から

の研磨と転位部選択エッチングの繰り返し手法[1]や断面カソードルミネッセンスによる評価で、おおよその転位伝播挙動が明らかになっているが、3 次元の伝播挙動を可視化した例はない。また、後者においては、低転位結晶が得られることが明らかになっているものの、特に結合部での転位発生、伝播挙動は未だ未解明である。

転位伝播挙動の 3 次元解析には、東北大学の多光子レーザー顕微鏡 A1RMP を用いた．図 1 に多光子レーザー顕微鏡の外観写真を示す。本システムの特徴は、多光子吸収による発光を利用するため、深さ方向に焦点を調整することで、結晶表面から数百 mm 深さまで任意の深さでの発光スペクトルを検出可能である。これにより、3 次元でのダークスポット分布、つまり転位分布が評価可能になり、転位挙動の 3 次元可視化を実現するものである。

図 1　多光子レーザー顕微鏡の外観写真

3. 結果および考察 (Results and discussion)

(1)HPPE 製 GaN 基板上 GaN 結晶中の転位伝播挙動評価

図 2 にこれまで報告されている転位伝播挙動の概略図と、今回、多光子レーザー顕微鏡を用いて評価した各深さでのダークスポット分布図を示す。Na フラックス法ではバンチングしたステップが表面を進行する際に転位が曲げられて密度が減少することが報告されている[1]。実際に図 2 (d)~(f)で観察される高輝度の帯状コントラストはバンチングステップ端に対応しており、これらの結果より、成長に伴いバンチングステップが前進することで、ステップ端に存在する転位列がステップ前進方向に移動していることが分かる。

図 3 は、画像処理を施し 3 次元化した転位伝播挙動分布像である。この像では、転位線は白色で表されている。Fig.3 より、c 方向に伝播する転位が、成長途中に曲げられて低転位化することが、初めて 3 次元的に視覚化された。

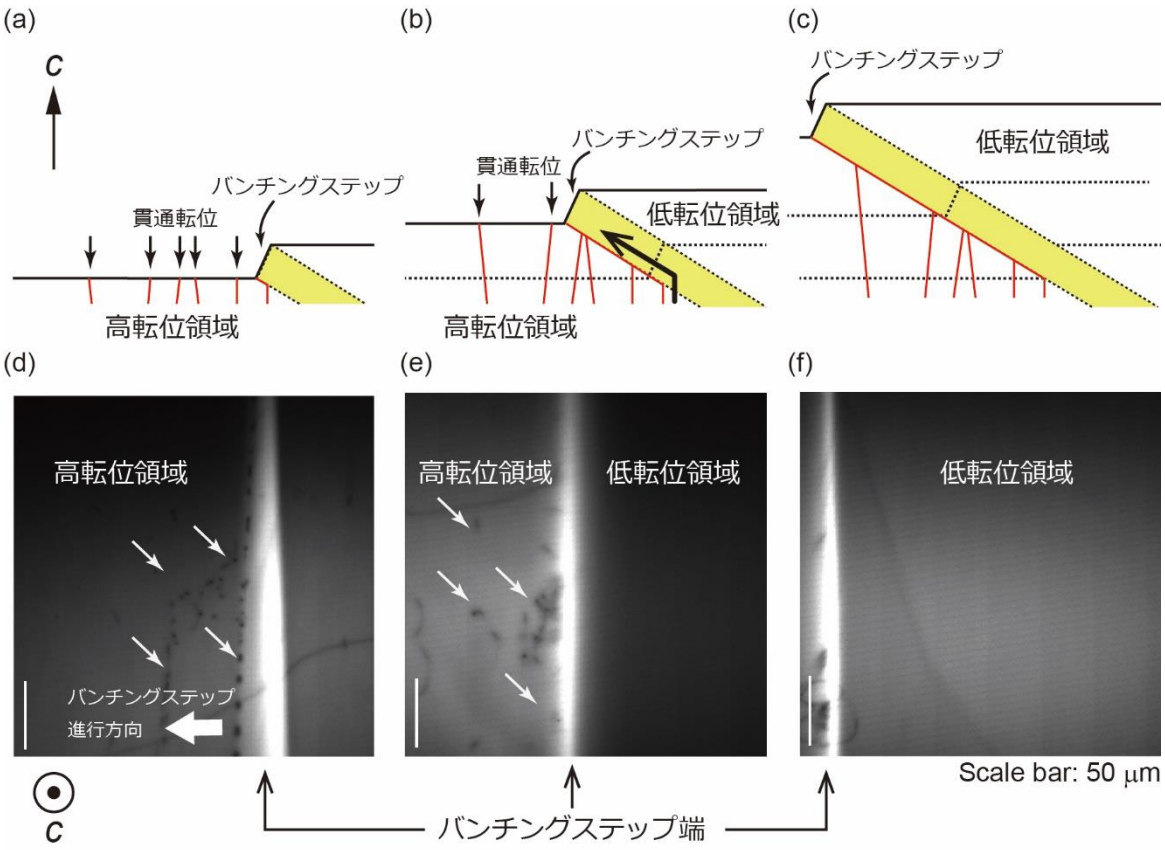


図２　Na フラックス法におけるバンチングステップによる転位低減モデル((a)~(c))と各段階における多光子レーザー顕微鏡像．バンチングステップの進行に伴い，転位が曲がり低転位領域が形成されることがわかる．

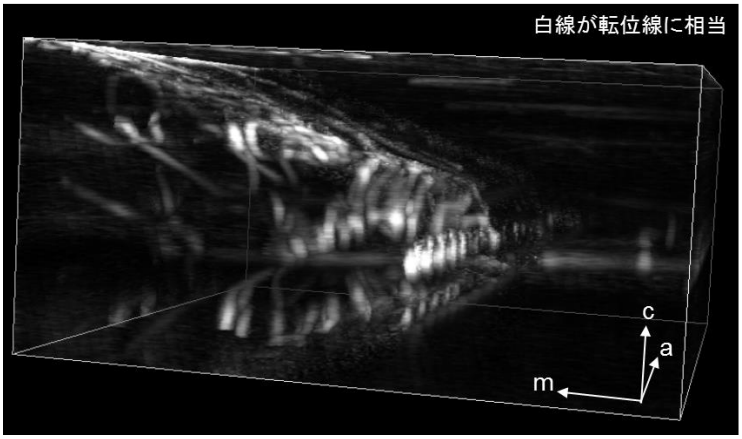


図３　図２の画像処理によりえられた転位伝播挙動の 3 次元像．多光子レーザー顕微鏡により，初めて Na フラックス法で作製された GaN 結晶中の転位伝播挙動が 3 次元的に可視化された．

(2)結合成長法で作製した GaN 結晶の結合部付近の転位伝播評価

結合成長法で作製した結晶のポイントシード上の転位伝播挙動については今西らにより報告されているが[2]、結合部付近の転位伝播挙動は明らかではない。そこで図４に示すように、ポイントシード間の結合部の転位分布の深さ依存性を多光子レーザー顕微鏡を用いて評価した。

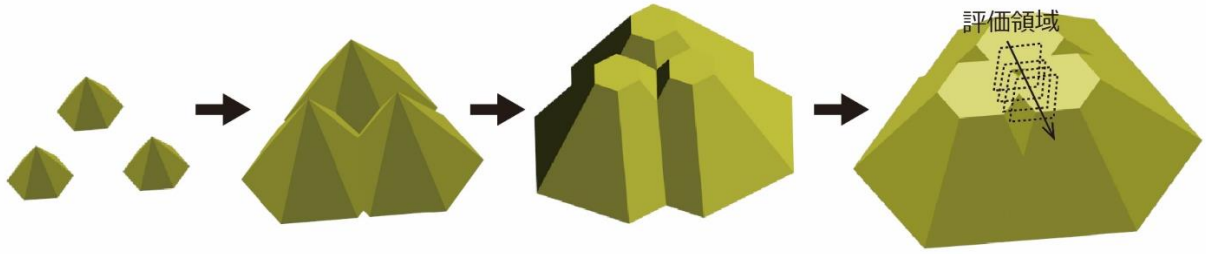


図４　Na フラックス結合成長法における成長の模式図．各ポイントシードから成長した結晶がやがて結合し，一体化する．

図５に、それぞれの膜厚における顕微鏡像を示す。成長初期の三次元成長層(図５(a))では(101)間の結合部に転位列が観測されるものの、それ以外の領域には転位が観測されなかった。成長が進み、3 次元成長から 2 次元成長に切り替わった段階で、c 面に平行に転位が発生していることが分かる(図５(b))。3 次元成長層と 2 次元成長層では酸素の取り込み濃度が異なっており、それに起因する格子不整合により c 面と垂直方向のバーガーズベクトルを有する転位が発生したと考えられる。図５(c)より、c 面に平行に発生した転位線の一方の端がダークスポットに変化していることから、格子不整合により発生した転位は成長の進行に伴い、c 方向に伝播方向を変えて伝わっていくと考えられる。結合部も含め低転位結晶を得るためには、3 次元成長層における酸素濃度の取り込みを低減することで、3 次元成長から 2 次元成長に切り替わる瞬間に発生する転位を抑制することが重要であることが示唆された。

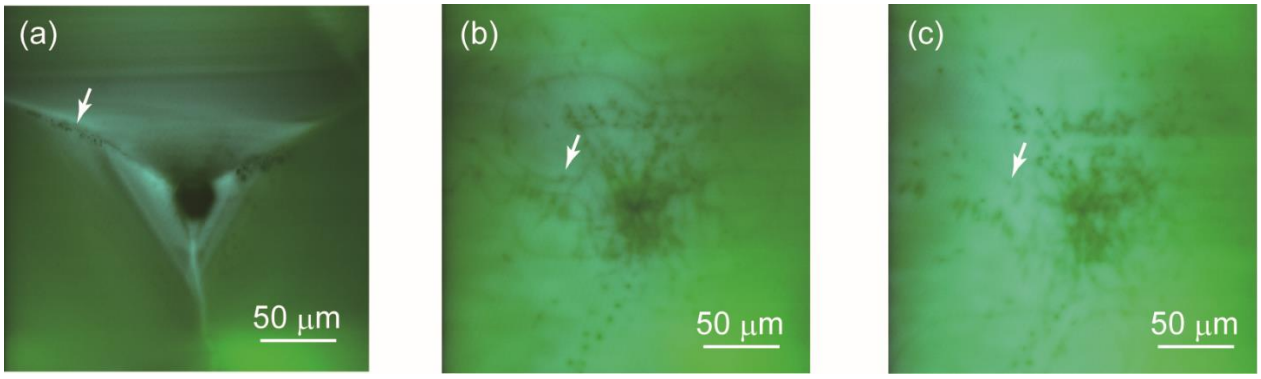


図５　結合結晶の(a)3 次元成長層，(b)3 次元成長層と 2 次元成長層の境界，および(c)2 次元成長層の多光子レーザー顕微鏡像．

4. まとめ (Conclusion)

多光子レーザー顕微鏡を用いることで、Na フラックス法における GaN 中の転位伝播挙動を 3 次元的に視覚化することに成功した。これにより、残存する転位の発生起源が予測でき、今後の低転位結晶の作製に向けて極めて有用な情報が得られた。

引用文献

1) F. Kawamura *et al.*, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3019.

2) M. Imanishi *et al.*, J. Cryst. Growth 427 (2015) 87.

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 稲葉 健斗 高橋 祐羽

東北大 NICHe 黒澤 俊介 東北大金研 大橋 雄二

Development of the charged particle detector using the GAGG scintillator

Takahiro Kawabata, Tatsuya Furuno, Ami Koshikawa, Kento Inaba, Yu, Takahashi, Shunsuke Kurosawa[1,] Yuji Ohashi[2]

Department of Physics, Kyoto University, Sakyo Kyoto 606-8502

[1]New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

[2]Institute for Material Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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. However, it was found that the light output from the GAGG is strongly suppressed for alpha particles due to the quenching effect. We concluded that the GAGG is useful for the charged-particle detection under high counting rates, but we should be careful to use the GAGG 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 (Tl) が広く用いられてきたが、CsI (Tl) は発光の減衰時間が 1 μs 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 ($Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$) は、ガンマ線に対して CsI (Tl) 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。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_2 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 GAGG に入射させた。また GAGG との比較を行うために CsI (Tl) にも同時に陽子と α 粒子を入射させた。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。

3. Results and discussion

GAGG と CsI (Tl) について、電荷積分型前置増幅器の出力信号を図 1 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 (Tl) 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 (Tl) に比べ 14 倍速い立ち上がりを示すことが確認された。

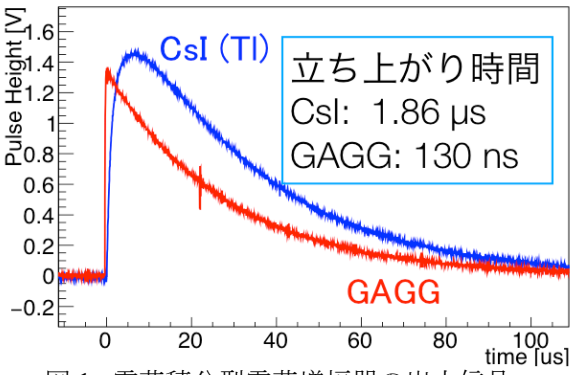


図 1: 電荷積分型電荷増幅器の出力信号

電荷積分型前置増幅器の出力信号は、長いテールを持つため、高計数率下においては信号が重畳して見かけの波高が変化してしまう。そこで、通常は微分-積分回路を備えた整形増幅器によって周波数成分のフィルタリングを行う。このとき、微分-積分回路の時定数を短く設定すれば信号の高周波成分のみが抽出されて速い信号となり、高計数率下での信号重畳を防ぐことができる。しかし、もともとの前置増幅器からの出力信号に速い信号成分が含まれていなければ、整形増幅器の出力波高が減少し、エネルギー分解能の低下をもたらす。立ち上がりの鋭い GAGG からの信号は、速い信号成分を含んでおり、整形増幅器の時定数を短く設定しても高い出力波高を保つと期待される。

10 MeV の陽子を GAGG と CsI (Tl) に入射させた場合の整形増幅器からの出力波高と整形増幅器の時定数との関係を、それぞれ赤丸と青丸で図 2 左に示す。2 us から 250 ns へと短くなるにつれて、CsI (Tl) からの出力波高が減少するのに対し、GAGG からの出力波高は期待通り波高はほとんど減少していない。時定数を 2 us に設定した場合の GAGG からの出力波高は、CsI (Tl) からの出力波高の半分程度しかないのに対し、時定数を 250 ns にした場合には、CsI (Tl) からの出力波高が減少し GAGG と同程度となる。図 2 右にエネルギー分解能と時定数の関係を示す。時定数を短くすることで CsI (Tl) からの出力波高は、青丸で示すように急激に減少し、分解能が低下するのに対し、GAGG は赤丸で示すように短い時定数でも出力波高が減少せず高い分解能を維持している。すなわち、GAGG は高計数率下の測定に適している。

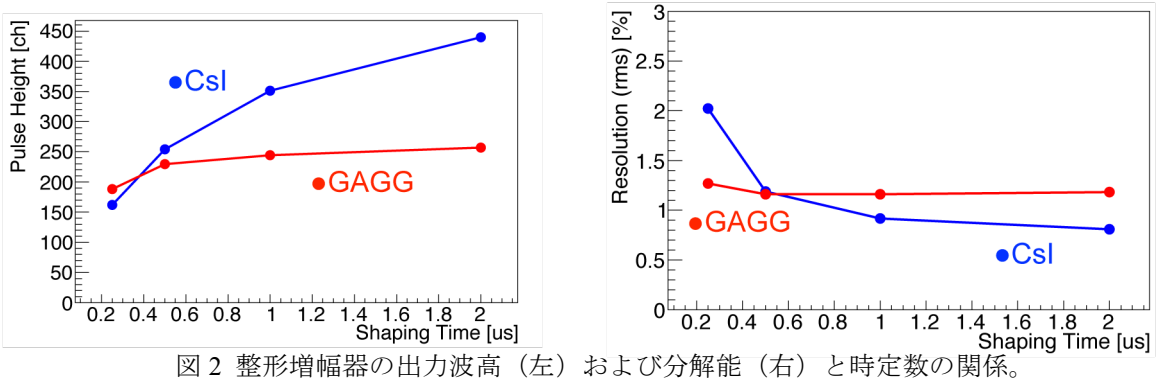


図 2 整形増幅器の出力波高（左）および分解能（右）と時定数の関係。

次に、得られた信号の波高を入射粒子のエネルギーの関数として図 3 に示す。GAGG から得られた信号の波高を赤色で、CsI (Tl) から得られた信号の波高を青色で示した。また、丸印と＋印はそれぞれ陽子と α 粒子に対する応答を示す。陽子が入射した場合と α 粒子が入射した場合のどちらの場合においても GAGG の発光量は CsI (Tl) の発光量にくらべて少ない。特に、α 粒子に対する発光量の減少が顕著であり、

GAGG は CsI (Tl)にくらべてクエンチングによる消光の効果が大きいことが判明した。

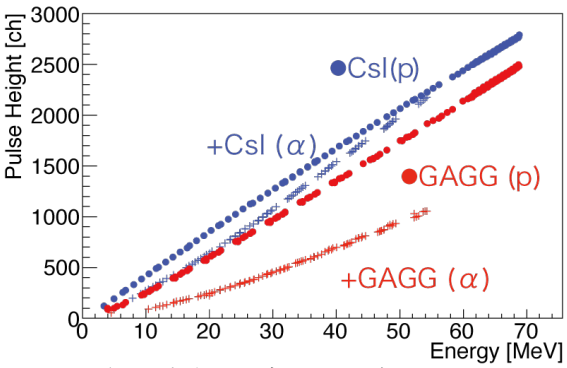


図 3: 信号波高と入射粒子エネルギーの関係

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 (Tl) 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、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 を高い線エネルギー付与を持つ荷電粒子線に対しては使用する場合には注意が必要である。

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[1], Hideyuki Matsuda[1]
National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0044
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: extended defects, $SrTiO_3$, mc-Si, dislocation, grain boundary

The role of extended defects on the memory effect of $SrTiO_3$ was elucidated using EBIC and TEM. In the low Nb doped STO, the memory effect may be originated in oxygen vacancies. In the high doped STO, other factors like deep levels of dislocations might be related. A new fountain detector with curved grids was fabricated to improve the performance of low energy secondary electron detection.

1. 緒言

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。

今年度は、物材機構にて開発したエネルギー分解型二次電子検出器(噴水検出器)を高度化し、これを用いて表面ポテンシャルの差による欠陥観察を試みた。

2. 実験方法

物材機構にて材料を準備し、試料の電気的・光学的特性を評価する。然る後、金研分析部門にて電子顕微鏡試料を作製して、欠陥の観察を行う。

チタン酸ストロンチウム（STO）単結晶基板に関しては、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。

窒化アルミニウム（AlN）粒子は、微量のシリコンをドープして熱処理を行い、カソードルミネッセンス法により、発光スペクトルとその分布を調べる。良好な発光特性を持つ粒子を、FIB などの方法で切り出し、不純物と拡張欠陥（特に積層欠陥）との関連を調べる。

噴水型二次電子検出器の開発では、グリッドを平面から曲面に替え、エネルギー分解能を向上させる。

3. 結果及び考察

STO　これまでの EBIC と TEM の実験結果を考察した結果、STO のメモリ作用は、低濃度ドーピングの試料では、酸素欠陥が関与していることが示唆された。高濃度 Nb ドーピングの試料は転位が多く導入されており、これが深い準位として作用していることがわかった。転位は点欠陥の吸い込みとして作用するので、高濃度ドーピングの試料では酸素欠陥濃度がそれほど高くならず、転位や、転位が作る二次欠陥などがメモリ作用を担っているのかもしれない。[1]

AlN　Si のドープ量を 0~4%まで変化させた AlN 粒子を、カソードルミネッセンス（CL）と EPMA, TEM により評価した。その結果、1.6%までは Si は殆ど固溶せず AlN 中の O が減少していた。1.6 から 2.4%では Si が固溶して発光特性も上がるが、それ以上では SiAlON などの異相が出現し、発光が減少することが確認された。比較的 Si 濃度の高い試料では、AlN 中に双晶のような層状の構造ができることがわかった。

噴水検出器　NIMS では、表面ポテンシャルの違いによって SEM の二次電子像で、結晶欠陥を可視化することを狙って、図 1 に示すような低エネルギー二次電子を検出できる噴水検出器を製作している。今年度は、グリッドを平面から曲面（放物面）にして、検出器のエネルギー分解能を高めることを課題とした。図 2 に金研技術部にて製作した、曲面グリッド（放物面を球面で近似）の噴水検出器の写真を示す。この検出器で二次電子がどのように捕集されるかを Simulate したのが右図である。計算では、平面に比べて信号強度が増加することと、エネルギー分解能の向上を検証できたが、依然として背景ノイズは高く、今後どのように背景ノイズを減らしていくかが課題となっている。

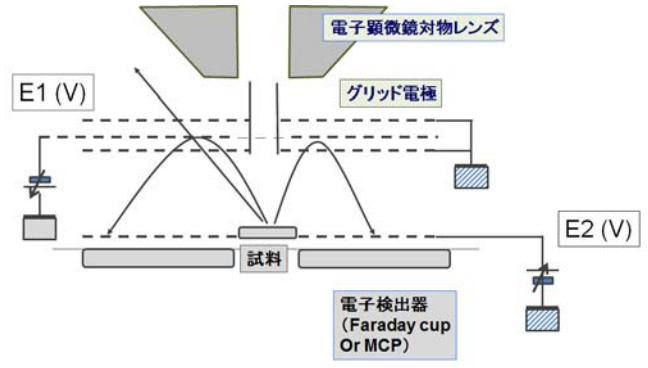


図 1. 噴水検出器の原理図

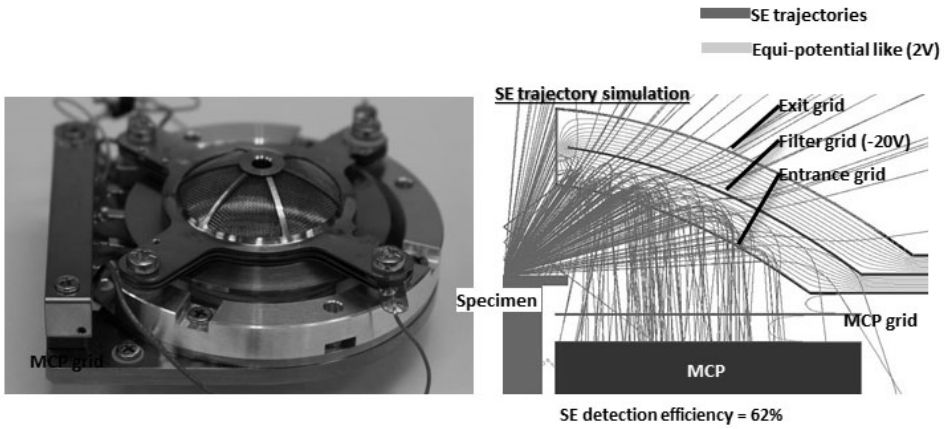


図 2. 曲面グリッドを装着した噴水検出器の写真と、二次電子の軌跡

4. まとめ

STO に関しては、メモリー効果の原因について一定の理解が得られた。

AlN に関しては、EPMA、TEM の実験で、Si が結晶構造や欠陥反応に及ぼす影響を明らかにすることができた。

噴水検出器は、開発した曲面グリッドの検出器による低エネルギー二次電子像の観察を進めて、欠陥の可視化を検討していく予定である。

謝辞

噴水検出器の部品を製作くださった、金研技術部の臼井和也、伊藤学、井本勇吉、佐藤寿和、本郷健一氏に感謝いたします。

文献

[1] Jun Chen, Takashi Sekiguchi, Jianyong Li, and Shun Ito, “Investigation of dislocations in Nb-doped (100) $SrTiO_3$ single crystals and their impacts on resistive switching”, Superlattices and Microstructures 99 (2016) 182-185. DOI: 10.1016/j.spmi.2016.03.013.

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：名古屋大学工　高橋　勲
研究分担者：名古屋大学工　岩田大将、羽山優介、村松哲郎

Demonstration of defect engineering in Si crystals for solar cells

Isao Takahashi[1] , Taisho Iwata[1], Yusuke Hayama[1], Tetsurou Muramatsu[1]
[1]Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 458-8603

Keywords: Crystal Growth, Defect, Photovoltaic, Defect Engineering

Dislocation distribution in a Si ingot can be controlled by designing orientation and arrangement of seed crystals. Artificial low Σ grain boundaries are placed in surrounded area of Si ingot, and generate many dislocations during crystal growth. The generated dislocations are successfully blocked by random grain boundaries and localized in small part of the ingot. A preliminary experiment on artificial grain boundary reveals that misorientation from low Σ grain boundaries between seed crystals strongly affects dislocation generation. This outcome enables such the precise control of dislocation distribution in Si ingot.

1. 背景 (Introduction)

太陽電池の発電コストを低下させるには、材料である結晶 Si を高品質かつ低コストに作製しなければならない。比較的低コストで生産できる手法として、大容量ルツボ中で Si 融液を一方向成長させるいわゆるキャスト法が現在主流を占めている。しかし、この手法では粒界や転位等の結晶欠陥が成長過程で必ず発生してしまう[1,2]。さらにルツボから不純物が拡散し、これらが太陽電池の特性低下の主要因となっている。

この課題に対し我々は、結晶の一部に高密度の欠陥層を作製し、そこで不純物トラップ・外部応力緩和といった機能を持たせ他の部分を高品質化させる Seed Manipulation for ARtificially controlled defects Technique (SMART)を提案している[3]。その概念図を図 1 に示す。この方法は、キャスト法でこれまで廃棄されていた結晶の周囲数%の部分に、高密度転位を発生させる粒界およびその転位をブロックする粒界からなる機能性欠陥層を配置することで、太陽電池として利用される中心部の高品質化を図るものである。図 1 に示すような、局所的に高密度な転位を発生させるための手法として、我々は方位・配置・サイズを制御した複合種結晶の利用を試みてきた。しかしながら複合種結晶により人工的に粒界を作製する場合、切断や設置時の角度誤差により 1° 程度理想的な粒界構造からズレを生じてしまう。したがって、図 1 のような成長の実現のためには複合種結晶を用いた粒界からの転位の発生メカニズムの解明が不可欠である。そこで本研究では、特定の粒界構造とそこからのズレ角に着目した転位発生メカニズムの解明を目的とした。さらに、この知見を用いインゴット中の転位分布の制御を行った。

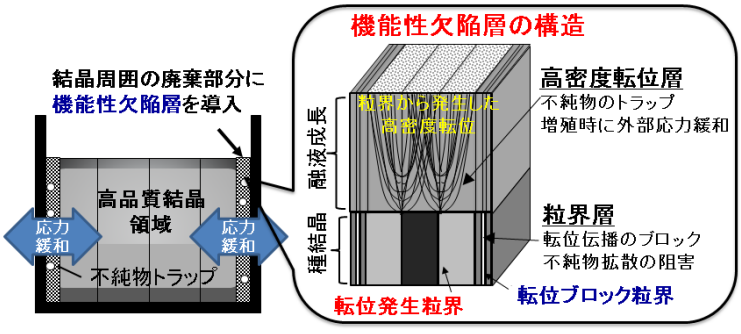


図 1: SMART 法の概念図

2. 実験方法 (Experimental Procedure)

複合種結晶を用いた人工的な粒界からの転位発生を調べるために、本研究ではΣ3 粒界を利用した。Σ3 粒界は通常のキャスト成長で作製した多結晶 Si の粒界の 6～8 割を占めており、自然発生した理想的な構造をもつΣ3 粒界を抽出しやすい。今回の実験では、キャスト多結晶中に発生したΣ3 粒界部分を 50x20x30mm で切り出した。また、人工的なΣ3 粒界は粒界面を共に(111)面とし、成長方向に(011)面と(01-1)面を持つ 2 つの種結晶を組合せることで作製した。

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、このルツボの底に上記の結晶を種結晶として数組敷き、その上に約 400g の原料を充填した。結晶成長では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 で引き下げ一方向凝固させた。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。転位分布の評価として、試料を Sopori 溶液によりエッチングしエッチピット画像をマイクロスコープにより観察した。また、結晶方位の成長過程での変化を見るために X 線回折のロッキングカーブ測定を結晶の複数の点で測定した。

3. 実験結果、考察 (Results and discussion)

図 2 に(a)複合種結晶を用いて人工的に作製したΣ3 粒界(人工粒界)、および、(b)キャスト法で自然発生したΣ3 粒界(自然発生粒界)から成長させたインゴットのエッチピット画像を示す。この図で点線より上が種結晶から成長した部分であり黒の細かな点で表されているのが転位のエッチピットである。人工的に作製した粒界からは成長にしたがって転位が発生し、それが粒内に増殖、伝播していることが分かる。一方自然発生した粒界からは転位の発生は見られなかった。

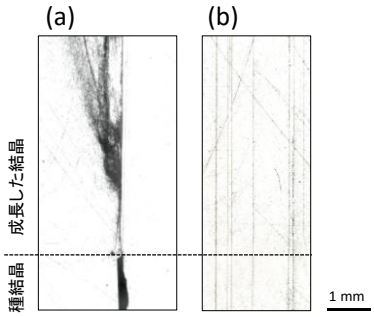


図 2: エッチピット画像(a)人工的に作製したΣ3 粒界(b)キャスト法で自然発生したΣ3 粒界

図 3 に(a)人工Σ3 粒界、(b)自然発生Σ3 粒界部に X 線を照射しロッキングカーブ測定をした結果を示す。この測定は種結晶部、成長後 8mm、16mm の 3 点についてそれぞれの試料で行った。人工粒界では、種結晶部で 2 つのピークが見られ、これは粒界を構成する 2 つの種結晶からの回折である。ピークの位置が約 3 度のズレており、このズレ角は理想的なΣ3 粒界構造からのズレと考える。そして成長するにしたがって左側の粒でのみ方位のバラつきや分裂が見られる。これは転位が発生し規則的に並んだことで小角粒界を形成したことを示している。一方自然粒界では種結晶の位置での方位のズレは見られない。さらに成長過程での方位のズレなども見られない。

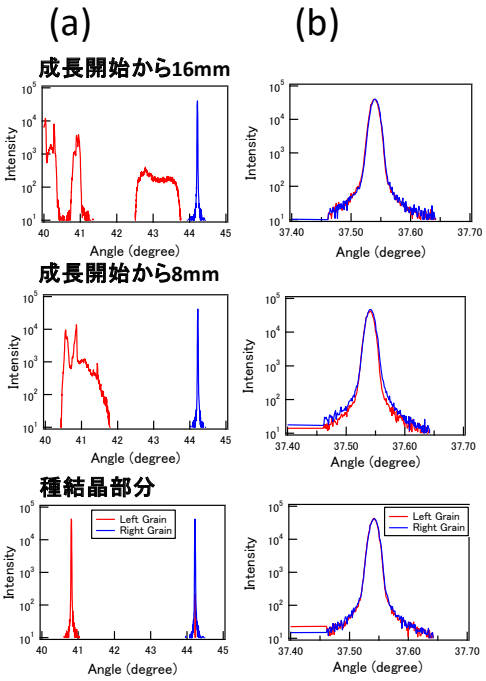


図 3: ロッキングカーブ測定(a)人工Σ3 粒界、(b)自然発生Σ3 粒界

図 2、3 の結果より人工粒界では、種結晶部分で理想的なΣ3 粒界の構造からズレ角が存在することが転位発生の起源となることが分かる。そして、そのズレ角が粒界転位の発生や小角粒界を発生させさらにその転位を元に成長過程で増殖していくと考える。自然粒界の場合はズレ角が存在しないために成長とともに方位を変える必要がなく転位の発生も見られなかっ

たと考える。

図 1 に示す結晶成長実現のためには、どの粒界で転位を発生し、どの粒界で発生しないか(ブロック)を明らかにする必要がある。上記の知見より規則構造のある対応粒界を人工的に作製することでズレ角が生じ転位を発生する粒界となると考える。一方ズレ角の概念を持たないランダム粒界の場合は転位発生を抑えることが出来ると考える。図 4 に端部に人工的なΣ1 粒界(小角粒界)を、その内側にランダム粒界を配置した種結晶を用い成長させたインゴットの断面のエッチピット画像を示す。このインゴットでは、太陽電池作製過程のテクスチャ構造形成を鑑み、(100)面を成長方向にした種結晶を利用した。図 4 では赤矢印の位置に転位を発生させるΣ1 粒界を配置し、その内側にランダム粒界を作製した。その結果、想定通り人工的なΣ1 粒界から転位が発生し成長方向に増殖していることが分かる。今回の実験では、人工的な転位分布の制御に関して検討を行ったが、今後はこの転位が不純物のトラップサイトや外部応力を緩和する効果に関して調査を行っていく予定である。

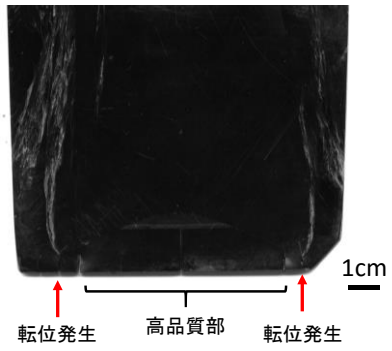


図 4: 複合種結晶より成長させたインゴットの断面のエッチピット画像

4. ま と め (Conclusion)

本研究は、方位を制御した複合種結晶より形成した人工粒界での転位発生メカニズムと、それを利用した転位分布制御に関し実験を行った。人工的に作製した粒界とキャスト法により自然発生した粒界からの転位発生や結晶方位の調査により規則的な粒界構造からズレ角が転位発生の起因となり成長とともに増殖することが分かった。さらにこの知見を元に端部にのみ転位発生粒界を配置することで、転位発生を局所的に高密度に発生することが出来た。今後はこの発生した高密度転位による不純物トラップや外部応力緩和等の機能に関し検討を行い、低コストで高品質なインゴットの実現を目指す。

謝辞(Acknowledgement)

本研究は、東北大学金属材料研究所沓掛助教の協力の下研究を実施した。心より感謝申し上げます。

引用文献 (Reference)

[1] T. Kaden, K. Petter, R. Bakowskie, Y. Ludwig, R. Lantzsch, D. Raschke, S. Rupp, and T. Spiess, Energy Procedia **27**, 103 (2012).

[2] 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).

[3] I. Takahashi, S. Joonwichien, T. Iwata, and N. Usami, Appl. Phys. Express, 8, 105501 (2015).

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・奥薗 透、豊玉 彰子、青山 柚里奈

Influence of interparticle interaction on the crystallization and impurity exclusion processes in colloidal systems

Junpei Yamanaka, Akiko Toyotama, Tohru Okuzono, Yurina Aoyama

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University,

3-1 Tanabe, Mizuho-ku, Nagoya 467-8603, Japan.

Key words: nucleation, crystal growth, crystallization, colloid, depletion attraction, phase separation.

The colloidal particles are arranged into crystal structures, where colloidal particles are regularly arranged in bcc, fcc or hcp lattices. 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. We have studied crystallization and phase separation of attractive colloids due to depletion interaction in the presence of linear polymers. We used charge stabilized polystyrene colloidal particles + sodium poly(acrylic acid) NaPAA colloids, which crystallized at sufficiently high particles and/or polymer concentrations. The crystallization processes could be observed by conventional optical microscopy. We studied influence of various experimental conditions (concentrations of particles and polymers) on crystal shapes and crystallization processes

１．緒言

コロイド粒子が水などの分散媒に分散した系では、適切な条件において、液体中でコロイド微粒子が規則正しく配列した「結晶」構造を形成する。コロイド粒子間に働く相互作用が剛体球反発のみの場合は、粒子体積分率 ϕ が 0.5 以上の条件で結晶化する（Alder 転移)。また荷電したコロイド粒子間には静電的な反発力が働くが、非常に希薄な条件（ϕ 〜 0.001）でも結晶化する事が知られている。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（斥力系）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、平成 27 年度に東北大学金属材料研究所 宇田聡教授との共同研究として、引力系コロイドを用いた結晶化過程の検討を開始した。本コロイド系は、微粒子分散系に線状高分子を添加したときに生じる枯渇(depletion)引力相互作用を利用している(Figure1)。光学顕微鏡法により秩序化過程を観察し、結晶成長学の知見を適用して解析することで、溶液や気相からの結晶成長のモデル系として検討を行っている。また２成分系・３成分系における相分離現象も見出しており、28 年度も継続して共同研究を実施した。

２．実験方法

昨年度に引き続き、ポリスチレン(PS)粒子分散液に高分子電解質であるポリアクリル酸ナトリウム(NaPAA, Mw = ~1,000,000、中和度 = 0.5, 0.1w%)を添加した系を用いて結晶構造の観察を行った。反射スペクトル測定により Bragg

ピークを検出し、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。

３．結果および考察

結晶成長古典論により荷電コロイドの成長過程の研究について議論した(論文発表)。さらに、コロイド系結晶の界面張力に関する検討の必要性について議論した。本系の粒子間に働く相互作用ポテンシャルは、粒子間 van der Waals 引力(U_{VDW})、粒子の表面電荷による静電反発(U_Y)、高分子添加で生じる depletion 引力(U_{AO})の和で制御可能である(Figure2)。具体的には、添加塩濃度や高分子濃度で制御できる。これにより、種々の条件下での結晶化挙動の検討が可能になった。

一方で、本実験系での結晶化挙動には、観察用セルの壁面の影響を大きく受けるという特徴があるため、壁面から離れたところで生じる結晶化についての検討を始めた。観察には、深さ方向の観察が可能な共焦点レーザー顕微鏡を用いた。これまでと同様に、微粒子分散液に高分子電解質を添加した系で、depletion 引力により生成したコロイド結晶の観察を行なった。壁面上では偽 2 次元の結晶を形成したが、壁面から離れたところでは、3 次元形状を示す結晶が観察された。使用したポリスチレン粒子は比重がほぼ 1.05 であることから、重水／軽水 1:1 混合系を利用した比重マッチング条件で、沈降の影響なく長時間結晶を成長させる事に成功した。これらを成長時間ごとにゲル固定することで、形状と成長条件の相関が観察可能になった。

さらに温度誘起結晶化について議論した。本実験は、平成 26 年度まで共同研究を行なってきた荷電コロイドを用いた系を用いて、行なったものである。界面活性剤を添加することで温度により結晶化とその融解を制御できる点が、結晶モデル系として有用である。ヒステリシスの問題について議論した。

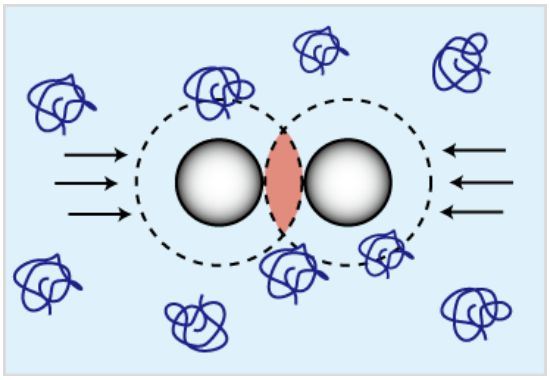


Figure1. depletion 引力の模式図

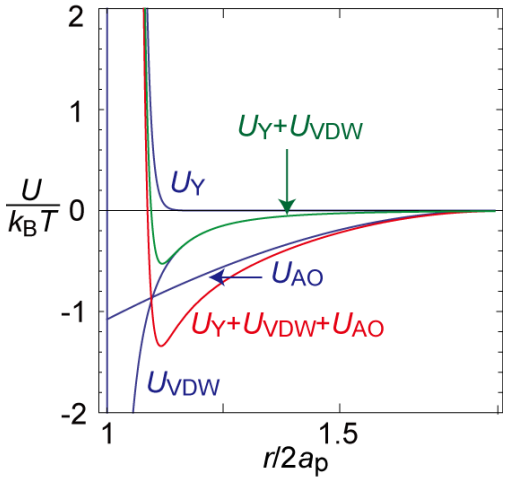


Figure2. コロイド粒子間ポテンシャル

なお、上記の共同研究に関連して、本年度は以下の発表等を行った。

[論文発表]

”In-situ observation of colloidal crystallization.”
J. Yamanaka, Y. Suzuki, J. Nozawa, and T. Sawada
Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 62 (2016), 413-416.

”Adsorption, Desorption, Surface Diffusion, Lattice Defect Formation, and Kink Incorporation Processes of Particles on Growth Interfaces of Colloidal Crystals with Attractive Interactions.”
Y. Suzuki, Y. Hattori, J. Nozawa, S. Uda, A. Toyotama, and J. Yamanaka
Crystals 6 (2016), 80.

“Two-Dimensional Nucleation on the Terrace of Colloidal Crystals with Added Polymers”
J. Nozawa, S.Uda, S.Guo, S.Hu, A.Toyotama, J.Yamanaka, J.Okada, and H.Koizumi, *Langmuir* 33 (2017) 3262-3269.

[国際特許出願（国内出願特許を PTC 出願）]

コロイド共晶、コロイド共晶固化体、及びそれらの製造方法
WO 2016093121 A1
出願番号　PCT/JP2015/083862
公開日　　2016 年 6 月 16 日

出願日　　2015 年 12 月 2 日
優先日　　2014 年 12 月 12 日
発明者　　山中　淳平, 豊玉彰子, 奥薗 透, 宇田　聡, 野澤 純
出願人　公立大学法人名古屋市立大学

４．まとめ

原子・分子の溶液からの結晶成長機構に関して、これまでに結晶成長学の分野で詳細な知見が集積されている。しかし個々の原子・分子のふるまいをその場・実時間観察することは容易ではない。本課題は、コロイド系を用いて、結晶成長の素過程を構成単位レベルで観察できるモデル系を作成するものであり、結晶成長機構の解明の基礎的研究に有用と期待する。特に本研究で対象とする引力系コロイドでは、界面張力など、原子・分子系の結晶化に重要な概念がコロイド系においても明確に定義でき、両者の対応がいっそう明確になるものと期待される。

また、昨年度の共同研究で、粒子間相互作用により結晶の形状が著しく異なることが明らかになった。粒子間引力が十分強いとき、明瞭なファセットが見られ、また弱いときには液滴状の外観になる。これらは原子系の挙動と類似しており、コロイド系を用いて議論できるものと期待している。

謝辞

本研究を共同研究として実施いただきました、東北大学金属材料研究所 結晶材料化学研究部門 宇田 聡教授、野澤 純 助教に深く感謝申し上げます。

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 吉村　政志　山形 眞 森　陽一郎　藤原　慎　仁井　滉允　藤本 吏輝

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[1], Shin Yamagata[1], Shigeru Sugiyama[2],

Haruhiko Koizumi[3], Satoshi Uda[3]

Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1, Suita, Osaka 565-0087

[1]Graduate Student, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1, Suita, Osaka 565-0087

[2]Graduate School of Science, Osaka University, Suita, Osaka 565-0087

[3]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

平成28年度は来所の都合がつかず、当初予定していた実験を行うことができなかった。そのため、分配された予算を返納するに至った。次の機会を得ることができたならば、平成27年度までの成果を引き継ぎつつ、予定されていた実験を遂行したい。

異種基板上ワイドギャップ半導体の相純度評価

研究代表者：弘前大 中澤 日出樹
研究分担者：弘前大　成田 舜基　遠田 義晴　山形大 成田 克
大阪大　片山 竜二　上向井正裕　井口 稜太　南部 誠明　三輪 純也

Phase purity of wide-gap semiconductors on heterogeneous substrates

Hideki Nakazawa, Yoshiharu Enta, Syunki Narita, Yuzuru Narita[1], Ryuji Katayama[2], Masahiro Uemukai[2], Ryota Iguchi[2], Taka-aki Nanbu[2], Junya Miwa[2]
Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki, Aomori 036-8561
[1]Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Yamagata 992-8510
[2]School/Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871

Keywords: aluminum nitride, silicon carbide, pulsed laser deposition, phase purity, graphene

We have grown aluminum nitride (AlN) films on 3º off-axis Si(110) substrates by pulsed laser deposition (PLD), and examined the effects of laser power on the crystallinity and surface roughness of the films. A fairly flat 2H-AlN(0001) film without rotation domains was grown at a laser power of 100 mJ/pulse on the Si(110) substrate in a well-lattice-matched relationship. We formed SiC buffer layers on the AlN film at various substrate temperatures by chemical vapor deposition using monomethylsilane (CH_3SiH_3) to grow SiC films on the SiC buffer layers by PLD. The root-mean-square-roughness value of the SiC film grown on the buffer layer formed at 500 ºC was 0.21 nm, which was much smaller than the previously reported values of SiC/AlN multilayers on Si substrates. No diffraction spots from twins were observed in the RHEED pattern for the SiC film. We grew graphene by annealing the SiC film at a high temperature in an ultra-high vacuum, and found that the high-quality graphene layer without rotation domains was epitaxially grown on the SiC film.

1. 諸言

グラフェンを用いた超高速電子デバイスなどの実現に大きな期待が寄せられている。ケイ素（Si）基板上に成長させた炭化ケイ素（SiC）薄膜の高温加熱により Si 基板上にグラフェンを成長させる技術が知られている[1-3]。この技術は大面積・安価な Si 基板上に通常の半導体プロセスを用いてグラフェンを形成できる。しかし、SiC 成長中やグラフェン形成のための高温加熱中に SiC/Si 界面において基板からの Si 原子の外方拡散により中空ボイドが形成され易いこと、SiC と Si との間に大きな格子不整合が存在し SiC 薄膜中に種々の欠陥が形成されること、バルク SiC と比較して表面平坦性が劣っていることが問題である。窒化アルミニウム（AlN）は SiC との格子不整合が小さく、Si 基板上 SiC 成長のための中間層として有力な候補の一つである。その上に AlN 層はグラフェン FET を動作させる際に優れた絶縁層として機能する。また、Si 基板上に AlN 中間層を形成することで、高温加熱においてもボイドが形成されないことが報告されている[4,5]。

本研究の目的は、Si 基板上に高品質・大面積グラフェンを作製するための基本技術を確立することである。AlN および SiC には結晶多形が存在し、他の結晶多形の混入はその上に形成するグラフェンのドメインサイズを制限する。ドメインサイズの巨大化のためには、結晶多形を制御すること、ドメイン境界や双晶境界等の構造欠陥の発生を抑制すること、表面平坦性の改善が必要である。本研究ではパルスレーザー堆積（Pulsed

Laser Deposition; PLD）法により 3°のオフ角を有する Si(110)基板上に AlN および SiC 薄膜を作製し、電子線後方散乱回折（Electron Back Scatter Diffraction; EBSD）法などを用いて相純度評価および構造評価を行った。また、SiC 薄膜を高温加熱することでグラフェンを作製した。

2. 実験方法

KrF エキシマレーザー（248 nm）を用いた PLD 法により AlN および SiC 薄膜の成膜を行った。基板には Si[100]方向に 3°のオフ角を有する p 型 Si(110)基板を用いた。AlN 薄膜は AlN ターゲット(≧99.9%)を用いた PLD 法により窒素圧力 1 Pa、成長温度 750ºC でレーザー強度を 100~250 mJ/pulse と変化させて作製した。AlN 成長後、モノメチルシラン(CH_3SiH_3; MMS)を用い基板温度を 450~650ºC と変化させて SiC バッファ層を形成し、その上に SiC ターゲット(≧99.999%)を用いた PLD 法により、レーザー強度 200 mJ/pulse、基板温度 900ºC で SiC 薄膜を作製した。SiC 作製後、超高真空中（$<10^{-7}$ Pa）で 1200ºC、100 分間の加熱によりグラフェンを形成した。薄膜評価には、電子線後方散乱回折（EBSD）法、反射高速電子線回折（RHEED）法、原子間力顕微鏡（AFM）、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）および X 線光電子分光(XPS)法を用いた。

3. 実験結果および考察

レーザー強度を 100～250 mJ/pulse と変化させて作製した AlN 薄膜の表面モフォロジーを AFM を用いて評価した。レーザー強度 100、 150、200、250 mJ/pulse のときの 200×200 nm^2 の測定範囲における自乗平均粗さ（RMS）はそれぞれ 0.50、0.40、0.38、0.33 nm であり、レーザー強度の増加に伴い RMS は減少することがわかった。これは、レーザー強度の増加に伴い堆積速度が増加し、小さなアイランドが形成されるからだと考えられる。また 200 および 250 mJ/pulse で作製した AlN 薄膜の表面上にはドロップレットと考えられる突起物が観察された。

レーザー強度を 100～250 mJ/pulse と変化させて作製した AlN 薄膜の RHEED 観察を行った。電子線は Si(110)基板の Si[$\bar{1}$10]方向および Si[$\bar{1}$10]方向から 30°回転させた方向と平行に入射させた。100 mJ/pulse のときの RHEED パターンから、2H-AlN(0001)が Si[001]//2H-AlN[10$\bar{1}$0] および Si[1$\bar{1}$0]//2H-AlN[2$\bar{1}\bar{1}$0]の面内方位関係で成長していることを示唆された。すなわち、2H-AlN(0001)は Si(110) とほぼ格子整合する面内方位関係で成長すると考えられる。しかしながら、レーザー強度の増加によって 30°回転ドメインに起因する回折スポットが微かに現れた。これは、レーザー強度の増加に伴い堆積速度が増加することで、Si(110)表面上において Si(110)と格子不整合度が大きな不安定な核形成が起こり易くなったからだと考えられる。

他の結晶多型と回転ドメインの有無を確認するために、100 mJ/pulse で作製した AlN 薄膜を EBSD により評価した。図 1 に示すように、レーザー強度 100 mJ/pulse で作製した AlN からは、後方散乱電子による菊池線回折図形が観察された。図 2 はレーザー強度 100 mJ/pulse で作製した 2H-AlN の EBSD 結晶方位マッピング像を示している。ここで、ND 方位が Si(110)基板の Si[110]方向、RD 方位が Si[001]方向、TD 方位が Si[1$\bar{1}$0]方向に対応している。方位マッピングの結果、Si(110)基板表面に対して 2H-AlN(0001)面が配向しており、面内方位関係は Si[001]//2H-AlN[10$\bar{1}$0]および Si[1$\bar{1}$0]//2H-AlN[2$\bar{1}\bar{1}$0]であることが確かめられた。結晶方位マッピング像にはパターンの乱れがほとんどみられず、2H-AlN 以外の結晶多形は含まれていないと考えられる。また、図 3 の (10$\bar{1}$2)および(2$\bar{1}\bar{1}$2)面の EBSD 極点図は 6 回対称であり互いに

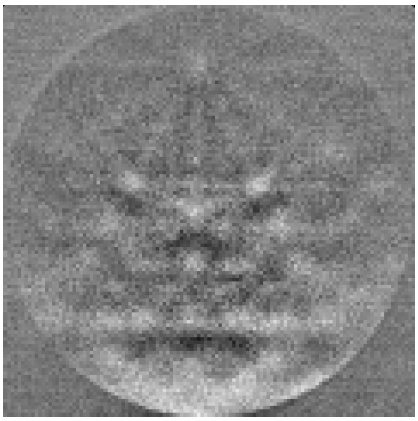


図 1. 100 mJ/pulse で作製した AlN 薄膜の EBSD 図形

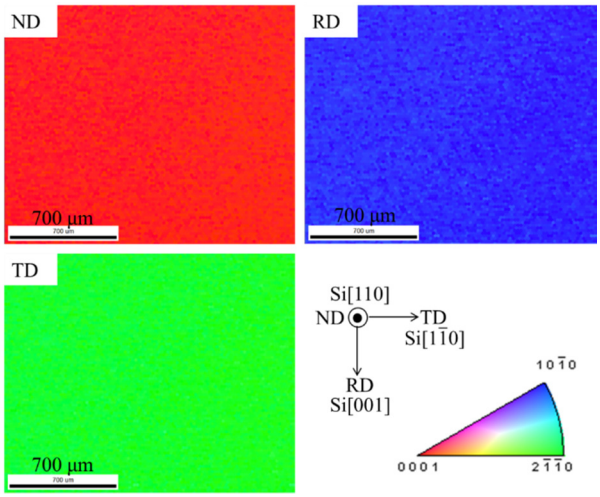


図 2. 100 mJ/pulse で作製した AlN 薄膜の EBSD 結晶方位マッピング像

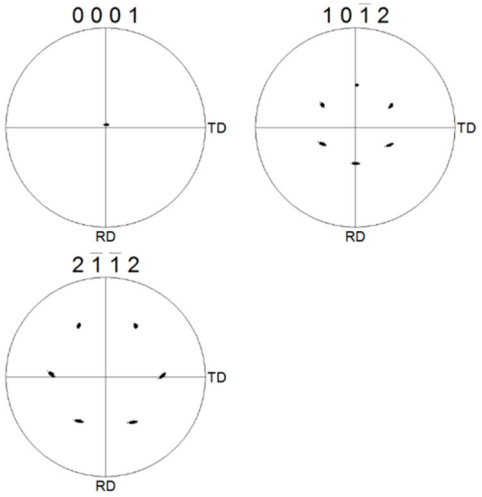


図 3. 100 mJ/pulse で作製した AlN 薄膜の EBSD 極点図

30°回転していることから、作製した 2H-AlN は回転ドメインを含まないことがわかった。これらの結果から、回転ドメインを含まず、かつドロップレットが発生しない 100 mJ/pulse で作製した AlN 薄膜上に SiC 薄膜の成長を行った。

SiC バッファ層を基板温度を変化させて形成し、その上に作製した SiC 薄膜表面の AFM 観察を行った。SiC バッファ層の形成温度は 450、500、550、600、650ºC と変化させた。 また比較のために、バッファ層の形成を行わずに AlN 薄膜上に直接 SiC 薄膜を作製した。基板温度 450、500、550、600、650ºC のときの 200×200 nm^2 の測定範囲における RMS は、それぞれ 0.23、0.21、0.37、0.33、0.66 nm であり、バッファ層形成温度の減少に伴い RMS が減少する傾向があった。基板温度の増加によってバッファ層形成中に部分的に SiC の結晶化が起こるため、表面粗さが大きくなったと考えられる。500ºC で形成したバッファ層上の SiC 薄膜の RMS が 0.21 nm と最小であり、最も平坦性が優れていた。これまで報告されている SiC/AlN/Si 多層構造の表面粗さに比べて、平坦性に優れていることがわかった[4,6,7]。一方で、バッファ層の形成を行わずに作製した SiC 薄膜は、500ºC でバッファ層を形成したときの SiC 薄膜と比べて RMS が大きくなることがわかった。

SiC バッファ層の形成温度を 450～650ºC と変化させたときの SiC 薄膜の RHEED 観察を行った。RHEED パターンから 3C-SiC(111)が成長していることが示唆された。バッファ層形成温度が 600ºC 以下のときの SiC 薄膜の RHEED 像はストリークパターンを示した。この結果は、バッファ層形成温度の減少に伴って SiC 表面粗さが減少する傾向がみられた AFM 観察結果と一致する。全ての SiC 薄膜の RHEED 像には、双晶に起因する回折点は観察されなかった。一方で、バッファ層の形成を行わずに作製した SiC 薄膜において双晶による回折点が観察された。バッファ層を形成してもオフ角の無い Si(100)基板を用いると双晶に起因する回折点が観察されることが報告されている[8]。従って、オフ角 Si(110)基板の採用およびバッファ層の形成が、双晶の抑制には効果的であることがわかった。グラフェンの形成には平坦性の最も優れた 500ºC で形成したバッファ層上の SiC 薄膜を用いた。

SiC 薄膜を超高真空中で 40 分および 100 分間アニールしたときの SiC 上グラフェンの RHEED 観察を行った。電子線は Si(110)の Si[$\bar{1}$10]方向および Si[$\bar{1}$10]方向から 30º 回転させた方向と平行に入射させた。SiC の回折パターンと共にグラフェンの回折ストリークが観察された。また、グラフェンの回転ドメインに起因する回折点は観察されなかったため、回転ドメインを含まないグラフェンが SiC 上にエピタキシャル成長していることが示唆された。

FE-SEM 観察の結果、100 分間アニール後もボイド・ピットは形成されていないことがわかった。また、ワ

イドスキャン XPS スペクトルからは、100 分間アニール後も Al 1s および N 1s ピークが現れないことがわかった。アニール時間の増加に伴い C 1s スペクトルの Si-C 結合のピーク強度は減少しグラフェンに起因する C=C 結合のピーク強度は増加した。これらの結果から、SiC 薄膜の Si 原子が選択的に脱離し、SiC 薄膜上に残留した C 原子同士が C=C 結合を形成していること、高温アニール中に Al と N 原子の外方拡散が起きていないことが確かめられた。C 1s スペクトルのピークフィッティングを行い、積分強度比 I_G/I_{SiC} を用いてグラフェンの層数を算出した結果、アニール 100 分後には約 1.4 層のグラフェンが形成されていることが示唆された。

4. まとめ

PLD 法により 3°オフ Si(110)基板上にレーザー強度を変化させて AlN 薄膜を作製した結果、レーザー強度 100 mJ/pulse で作製した場合、回転ドメインを含まない 2H-AlN(0001)が成長しており、かつ平坦性が優れていることがわかった。基板温度を変化させて SiC バッファ層を形成し、バッファ層上に SiC 薄膜を作製した。500 ºC で SiC バッファ層を形成したときの SiC 薄膜の表面粗さが 0.21 nm と最小であった。また、RHEED 像には双晶による回折点は観察されなかった。また、回転ドメインを含まないグラフェンが SiC 薄膜上にエピタキシャル成長していることがわかった。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、東北大学金属材料研究所結晶物理学研究部門の藤原航三教授と前田健作助教に試料の分析ならびにご助言を賜りました。深く感謝いたします。

引用文献

1) M. Suemitsu, Y. Miyamoto, H. Handa, A. Konno, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7 (2009) 311.
2) H. Handa, R. Takahashi, S. Abe, K. Imaizumi, E. Saito, M.-H. Jung, S. Ito, H. Fukidome, M. Suemitsu, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 04DH02.
3) Y. Miyamoto, H. Handa, E. Saito, A. Konno, Y. Narita, M. Suemitsu, H. Fukidome, T. Ito, K. Yasui, H. Nakazawa, T. Endoh, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7 (2009) 107.
4) S. Jiao, Y. Murakami, H. Nagasawa, H. Fukidome, I. Makabe, Y. Tateno, T. Nakabayashi, M. Suemitsu, Materials Science Forum 806 (2015) 89.
5) H. Nakazawa, D. Suzuki, T. Narita, K. Meguro, M. Tsuchiya, J. Cryst. Growth 418 (2015) 52.
6) B. Hsia, N. Ferralis, D.G. Senesky, A.P. Pisano, C. Carraro, R. Maboudian, Electrochem. Solid-State Lett. 14 (2011) K13.
7) J. Meinschien, F. Falk, H. Hbert, H. Stafast, Appl. Surf. Sci. 138-139 (1999) 543.
8) S. Narita, K. Meguro, T. Takami, Y. Enta, H. Nakazawa, J. Cryst. Growth 460 (2017) 27.

断層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　増本　広和　稲生　千咲

Local structure of amorphous aluminosilicates in fault zone

Jun Kameda[1], Hirokazu Masumoto[1], Chisaki Inaoi[1]

[1] [1]Department 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 active faults. To better understand the structure and formation processes of such amorphous materials, we carried out high-temperature X-ray diffraction analysis on the standard kaolinite and chlorite powders which are representative clay components in natural fault gouges. The results demonstrated a marked difference in decomposition behaviors between the two clays. The observed differences could be a thermal signal of >~400°C in a natural fault zone where the both clays are present.

Keywords:　amorphous aluminosilicates, fault lubricant, frictional heating

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Al, 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している。本年度は、昨年に検討したカオリン鉱物に加え、同じく断層の主成分として知られている緑泥石の非晶質化作用も研究対象とし、それらの非晶質化に伴う脱水酸基反応の温度依存性を検討した。

2. 実験方法

実験用の標準緑泥石試料として、CCa-2 (Fe-rich ripidolite:アメリカ粘土学会)を用いた。まず市販の粉末を水ひ処理し、粒径サイズを２μm以下に調製した。この粉末をkaoliniteと1:1で混合し、アルミナ製加熱ステージ上に塗布して配向試料を作成した。N_2雰囲気下 (200 ml min^{-1})で、各設定温度(25, 100, 200, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700℃)で10分ホールドしたのち、chlorite(002)および(004)のピークプロファイルを取得した。取得された各プロファイルはMacdiff (version 4.2.6)ソフトウェアを用いてフィッティングを行った。

3. 結果および考察

高温XRD測定の結果、カオリンと緑泥石の多重ピークが分離されることが分かった（図１）。これは、両鉱物のc*方向の熱膨張率の違いによると考えられる。カオリンのピークは、約400℃から低下し始め、約550℃で完全に消失した。一方、緑泥石のピークは500℃まではほぼ変化が見ら

れず、550℃まで加熱すると急激に強度低下することが分かった（図１）。

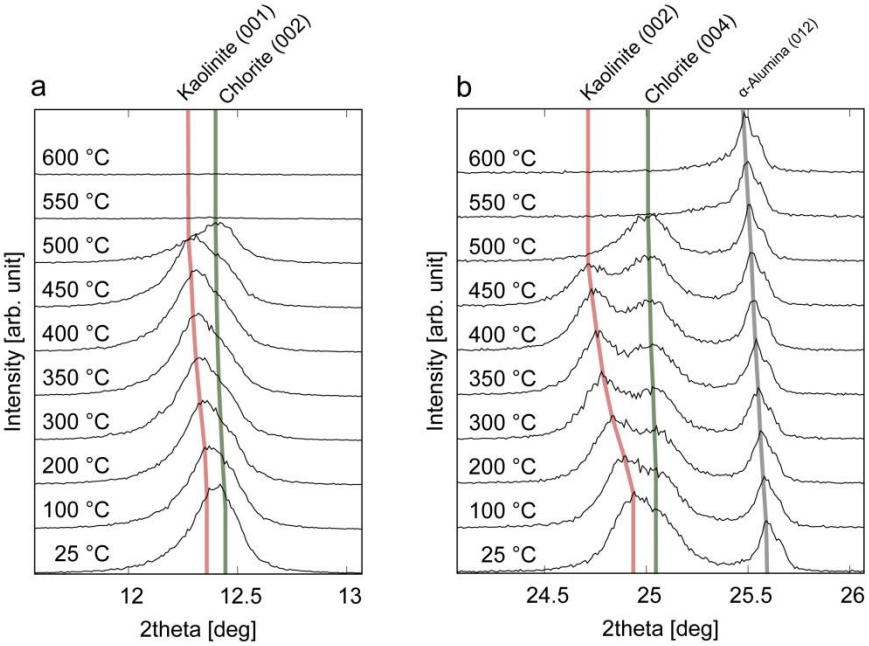


図１. カオリン・緑泥石の多重ピークプロファイルの温度変化

これらのピークをフィッティングして得られた各強度とその強度比の推移を図２に示す。強度比は、400℃以上で低下し始め、500℃でほぼ0になった（図２b）。

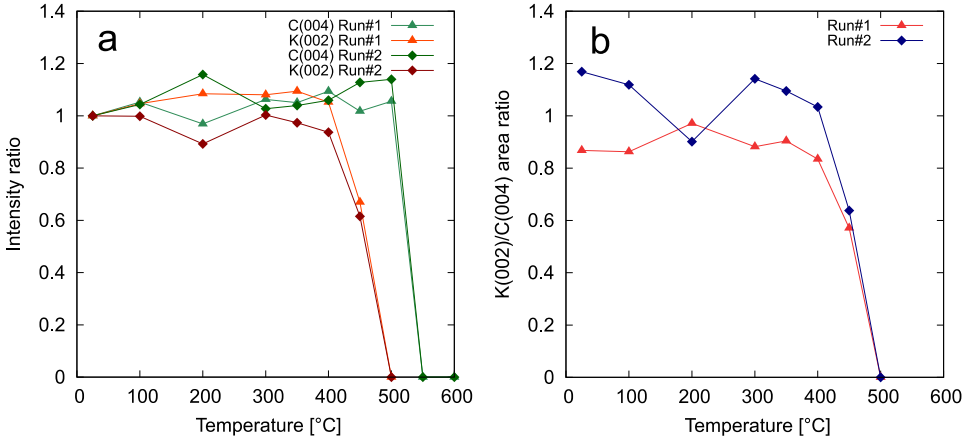


図２. カオリン・緑泥石の底面反射強度の温度変化

Kameda et al., (2013)は、房総半島南部に発達する白子断層中の粘度鉱物組成を分析し、カオリンと緑泥石の底面反射強度比が断層ガウジにおいて局所的に低下していることを報告している。本実験の結果から、白子断層の断層ガウジにおいて 400℃以上の局所発熱が起こった可能性が示唆される。

4. まとめ

沈み込み帯において普遍的に存在するカオリンと緑泥石の混合粉末を用いた高温 XRD 実験を行った結果、両鉱物の熱分解反応が異なる温度で進行することが分かった。この性質を利用することで、断層が被った温度条件を制約することができると考えられる。

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先生、志村先生、有馬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) Kameda J., Y. Yamamoto, Y. Hamada, K. Fujimoto, G. Kimura (2013) Progress of illitization along an imbricate frontal thrust at shallow depths in an accretionary prism, Tectonophysics, 600, 41-51.

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[1)], and Takahiko Sasaki[2)]
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-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$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。

3. 結果及び考察(Results and Discussion)

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NO_2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。

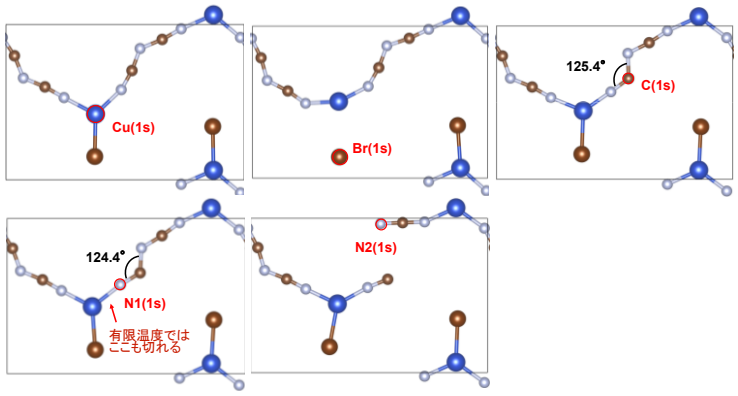


図 1　コアホール生成による化学結合の切断の過程。

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($Cu[N(CN)_2]Br$)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).

天然岩塩結晶の精密構造解析

研究代表者：九州大工 加藤　喜峰

Precise X-ray structural analysis of natural rock salt

Yoshimine Kato
Department of Materials Science and Engineering,
Kyushu University, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395

Keywords: Himalayan rock salt, X-ray diffraction,

Himalayan rock salt was investigated with powder X-ray diffraction. It was found that lattice constant was 5.6420(4) Å for the rock salt and 5.6404(4) Å for standard NaCl. The lattice constant was slightly larger may be due to some impurity incorporation such as Fe, S, Si and Br which was found by using fluorescent X-ray spectroscopy.

1. 緒言

これまで岩塩が健康や美容に良いなどという宣伝や証言が多くされてきているが、これらの原因は科学的には証明されていない。岩塩の中でも特にチベット産ヒマラヤ岩塩は強い酸化還元力を持っていることが知られており、これは水素による還元力ともネット情報で謳われているが、根拠が無く科学的には証明されていない。調査するヒマラヤ岩塩は古代の海水(テチス海)または析出した岩塩が地中深くに潜り込んだ際に高温高圧を受けてできた「還元性岩塩」(と呼ぶ事にする)であると推定されており[1),2)]、古代の海水が隆起し海水の水分が蒸発して結晶になった「堆積性の一般岩塩」とは素性が異なると考えられる。この「還元性岩塩」は古代のテチス海水またはその岩塩がヒマラヤ山脈形成時の地殻変動（推定約 1.5 – 3 千万年前）により大気と接触しない地中深くに閉じ込められ、高温高圧状態にさらされ(岩塩が溶融するまでの温度(NaClの融点は約 800 ℃)になったかは不明)、水の亜臨界温度(水の臨界点は 374 ℃、22.1 MPa)に近い状態が長期間続いたのち、水分が蒸発しヒマラヤの5000 m付近まで持ち上げられ冷えて固まった物と推定される。この過程で亜臨界状態になった海水または岩塩中の水分に存在する H^+(または H_3O^+)や OH^-のイオン濃度が高い状態になり、Naまたはその他不純物元素と結合し岩塩中の成分として担持した可能性がある。この還元性岩塩が再び水に触れると岩塩中の水素または水酸イオンが溶け出し、還元作用を起こすという仮説が考えられる。

「還元性岩塩」はもし地中で高温高圧を受けた場合、格子が歪んでいる可能性が有り、「NaCl 標準試薬」と比較して、格子定数が異なる事が予測される。また、「還元性岩塩」にもし水素イオンが入っている場合、どういう形で入っているのかによるが、Cl^- 等と置換される場合はやはり格子定数が小さくなる事が予測される。これらの事を確かめる事により、「一般岩塩」や海水食塩などと比べて、結晶構造にはどのように異なるのか、水素はどのような形で入っているのか、などの解明が研究の焦点になる。また、不純物等の状態分析を行う事によって、格子定数・組成変化とを追尾分析をし、「還元性岩塩」がどのような過程で生成したのか、「堆積性一般岩塩」とどのような異なる生成過程を経ているか解明し、ヒマラヤ山脈における還元性岩塩に関する地球生成プロセスの解明にも貢献出来る事を期待できる。

チベット産ヒマラヤ岩塩を販売しているある業者の分析結果によると中に入っている不純物量は岩塩 100g当たり、S=260mg, K=94.9 mg, Fe=40.8 mg, P=4.5 mg, Ca=2.4 mg, Mg=0.4 mg, Zn=0.31 mg, Mn=0.2 mg などとなっており、これらは KCl, $MgCl_2$ などの塩化物、Na_2SO_4, $CaSO_4$, K_2SO_4, $MgSO_4$ などの硫酸化物、酸化物の形で混入している可能性が高く[3),4)]、単体で格子間や格子点に入っている場合は、その量から格子定数の変化を推定出来るものと考える。

本研究では「還元性岩塩」と「体積性一般岩塩」や「海水食塩」などを比較するため、格子定数などの精密な測定や不純物の状態分析や結晶構造の決定等を杉山教授と共同で行う事を目的とした。

2. 実験方法

チベット産ヒマラヤ岩塩「還元性岩塩」と「NaCl標準試薬」の試料を乳鉢で粉砕し、杉山教授が所有されている精密単結晶 X線回折装置（ＸＲＤ）(CuKα)を用いて、通常測定を行い、格子定数等の精密構造解析を行った。また、蛍光 X線分析を行い、どのような不純物が混入しているかを確認した。

3. 結果および考察

チベット産ヒマラヤ岩塩「還元性岩塩」と「NaCl 標準試薬」のＸＲＤ分析の結果(図 1)、格子定数がそれぞれ、5.6420(4) Å と 5.6404(4) Å であり、「還元性岩塩」の方がわずかに、大きいことが分かった。上記の諸言で述べたように「還元性岩塩」には多種の不純物が存在し、蛍光 X 線分析の結果では Fe, S, Si, Br が含まれている結果が出た。現在のところ、まだ明確になぜ「還元性岩塩」の 格子定数が大きくなるのかは確認されていないが、単純に考えると Na や CL より大きいイオンなどが置換して、格子に入ったとも考えられる。

一方、「還元性岩塩」の飽和水溶液（20℃のイオン交換水に溶かした）の pH値は約 9 であり、アルカリ性を示した。また、「還元性岩塩」の水溶液はわずかに腐卵臭がし、微量ながら硫化水素の存在をも示唆する。硫化水素が溶解した水溶液は弱酸性を示すことから、上記の結果と矛盾が生じ、アルカリ性を示す要因が現段階では特定できていないが、岩塩中に OH基が存在すれば、還元作用を示すことが考えられる。

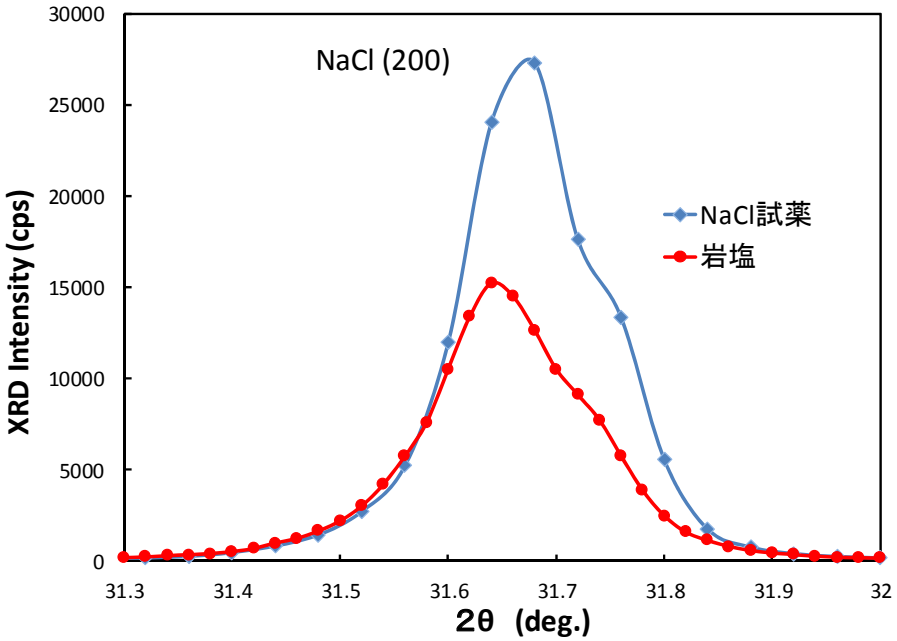


図 1. 「還元性岩塩」と「NaCl 標準試薬」のＸＲＤ分析結果

4. まとめ（Conclusion）

チベット産ヒマラヤ岩塩「還元性岩塩」のＸＲＤ分析の結果、格子定数が 5.6420(4) Å という事が判明し、「NaCl標準試薬」の格子定数 5.6404(4) Å より「還元性岩塩」の方がわずかに大きいことが分かった。「還元性岩塩」中の不純物などが Naまたは Cl のサイトに入り置換した可能性がある。

謝辞（Acknowledgement）

本研究はランダム構造物質学研究分野の杉山和正教授との共同研究によるものであり、杉山教授をはじめ、研究室の志村助教と有馬助教、そして X線回折装置、蛍光 X線装置等の使用に当たり各所でお世話になりました方々に深く感謝申し上げます。

引用文献（Reference）

1) 酒井治孝、本田了: 科学 **58** (1988) 494.
2) 酒井治孝: 科学 **85** (2015) 956.
3) S. J. Lefond 'Handbook of World Salt Resources', Plenum Press (New York) 1969.
4) 橋本 寿夫、村上 正祥: 「塩の科学」朝倉書店 (2003).

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[1], Kazumasa Sugiyama[2], Hideto Yoshida[1], Atsushi Takenouchi[1]
[1]Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: meteorite, olivine, shock metamorphism, XRD, micro-Raman

Abstract: We performed shock experiments (22.2, 28.7, 39.5 and 48.5 GPa) on olivine-bearing basalt to better understand shock metamorphism observed in olivine from Martian meteorites. All the recovered samples did not show darkening of olivine color and no high-pressure polymorphs were found. Instead, at higher shock (39.5 and 48.5 GPa), the run products show lamellar textures in olivine, which is similar to those found in NWA 1950 and Tissint Martian meteorites. Although we are not able to estimate accurate shock conditions of meteorites by the olivine lamellae and/or brown olivine so far, they have a potential to be a good indicator of shock events in particular high-pressure impact events. The shock duration of Tissint is thus estimated to be 1-2 μs by the similar size of lamellar texture in the 48.5 GPa experiment.

１．はじめに (Introduction)

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。カンラン石は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おり、特に高衝撃圧では、カンラン石の高圧相（ワズレイアイト、リングウッダイト）への相転移が起こる。このような特徴に加えて、火星隕石においては、カンラン石が衝撃により黒色化していることが知られている [1,2]。カンラン石の黒色化の原因は、衝撃によるカンラン石の自己酸化還元反応により金属鉄のナノ粒子が形成することによるとされているが、詳細な形成機構については議論が続いている [3,4]。本研究では、火星隕石と同程度の鉄に富むカンラン石組成（Fo_{70}）を斑晶に持つ玄武岩を用いた衝撃実験を行い、回収試料を微小領域 X 線回折、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、顕微ラマン分光分析などにより分析し、火星隕石試料に見られるカンラン石との比較を行なうことにより、カンラン石の黒色化を伴う衝撃変成過程についてのさらなる検証を試みた [5]。

２．試料と実験手法 (Sample and experimental methods)

まず、物質材料研究機構の超高圧実験ステーションにある一段式火薬銃を用いて、衝撃実験を行った。出発物質は、長崎県北松浦産のカンラン石斑晶質玄武岩で、直径 12 ミリ、厚さ 1 ミリのディスク状に整形してステンレスカプセルに封入した後に衝撃を与えた。実験の衝撃圧は、フライヤーの材質と速度を変えることにより調整し、22.2、28.7、39.5、48.5 GPa（誤差±2%）であった。得られた回収試料は、旋盤で内部を取り出した後に、薄片試料として、まず光学顕微鏡で観察を行なった。その後に、カンラン石に注目して、金属材料研究所の微小領域 X 線回折装置（リガク RINT-2000）、国立極地研究所の EBSD 検出器付の走査型電子顕微鏡（JEOL JSM-7100F）、ラマン分光計（JASCO NRS-1000）、東京大学の FEG-EPMA（JEOL JXA8530F）で詳細な組織観察、化学組成の分析、相の同定を行なった。

３．結果および考察 (Results and discussion)

光学顕微鏡の観察では、回収試料中のカンラン石はいずれの衝撃圧でも波状消光を示していたが、非晶質化や黒色化が起こっている様子は観察されなかった。走査型電子顕微鏡で観察すると、28.7 GPa 以上の衝撃圧では、カンラン石結晶には微小な断層が多数生じていた（図１）。XRD、EBSD、ラマン分光による分析を行ったが、カンラン石の高圧相はいずれの衝撃圧でも見られず、すべてカンラン石であった。ただし、39.5 GPa と 48.5 GPa の衝撃圧ではカンラン石中に微細なラメラ状の組織が形成されていた（図２）。ラメラの幅は、衝撃圧が高い方が広くなっており、39.5 GPa で 0.25 μm、48.5 GPa で 1 μm であった。同様のラメラ状組

織は Northwest Africa (NWA) 1950 火星隕石でも見られたが [4]、NWA 1950 には鉄ナノ粒子が見られたのに対し、衝撃実験ではナノ粒子は形成されておらず、またラメラの密度も小さかった。このため、火星隕石では、ナノ粒子は含まないがラメラ状組織は形成されている Tissint によく似ていると言える [6]。 このような違いは、衝撃時の温度上昇の度合いと衝撃圧の経過時間の違いによって生じると考えられる。ナノ粒子の形成には、元素拡散によりカンラン石中で Fe の移動を要するために、より高温で衝撃時間が長く続くことが必要である。この点、今回の衝撃実験では、バルク試料を用いたために 40 GPa 以上の衝撃圧においても温度上昇はそれほど大きくなく、ナノ粒子の形成には至らなかったと考えられる。この点は、カンラン石粉末試料を用いた衝撃実験ではナノ粒子が形成されることが確認されており、バルク試料とは異なった温度履歴を辿ったことが示唆される [7,8].

本研究の観察により、高衝撃圧では、カンラン石中にラメラ状の組織が形成されることが明らかになった。本実験で温度が何度になったかは明らかではないが、玄武岩の Hugoniot 曲線を用いると、40 GPa では、1000 K を越える温度になったことが推測される [9]。そのため、ラメラ状組織の形成には 40 GPa 以上の衝撃圧が必要で、鉄ナノ粒子の形成にはより高い温度上昇を引き起こすことが必要と言える。なお、ラメラ状組織は衝撃圧が高くなるとより大きく成長していたことから、ラメラの幅が衝撃時の衝撃圧、温度、継続時間の関数になっていることが予想される。Tissint 火星隕石中のラメラ状組織は、今回の衝撃実験の 48.5 GPa と同サイズであったことから、Tissint が経験した衝撃の継続時間は 1-2 μs と推測される。

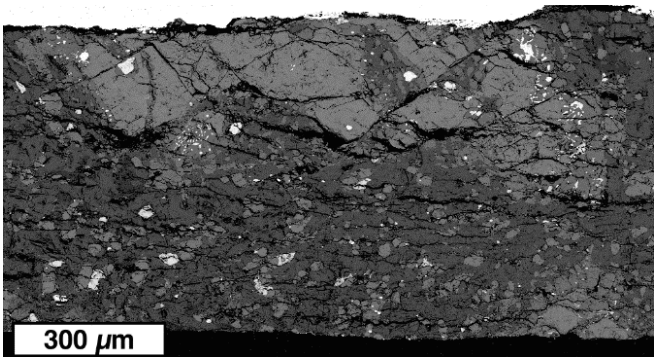


図1 48.5 GPa で衝撃実験を行った試料の後方散乱電子像。カンラン石（画面上部のやや明るい結晶）が微小な断層によりあちこちでずれていることが分かる。

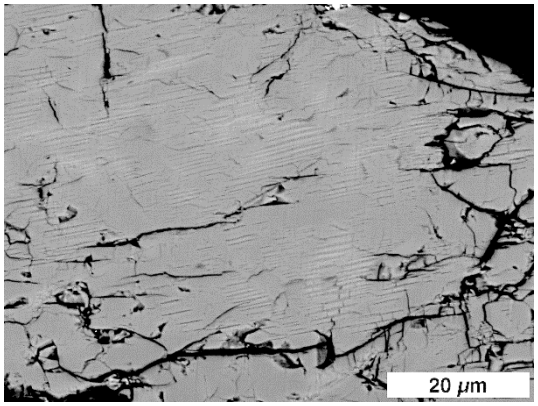


図2 48.5 GPa で衝撃実験を行った試料の後方散乱電子像。カンラン石中に微小なラメラ状組織が形成されている。

４．まとめ (Conclusion)

カンラン石を斑晶として含む玄武岩の衝撃実験を行い、39.5 GP と 48.5 GPa の衝撃圧ではカンラン石中にラメラ状組織が形成されることが明らかになった。カンラン石の相変化や黒色化は起こっていなかったが、このようなラメラ状組織と鉄ナノ粒子の形成の有無は、衝撃時の温度、圧力、継続時間についての良い指標になる可能性が示された。

引用文献（References）

[1] Treiman A. H. et al. (2007) Jour. Geophys. Res. 112, E04002. [2] Van de Moortèle B. et al. (2007) Earth Planet. Sci. Lett. 261, 469-475. [3] Bläß U. et al. (2010) Earth Planet. Sci. Lett. 300, 255-263. [4] Takenouchi A. et al. (2015) Lunar Planet. Sci. XLVI, #1650. [5] Takenouchi A. et al. (2017) Lunar Planet. Sci. XLVIII, #1897. [6] Takenouchi A. et al. (2015) NIPR 6th Symp. Polar Sci. [7] Kurihara T. et al. (2010) LPSC XLI, abst. #1655. [8] 三河内 岳ら (2011) 遊星人（日本惑星科学会誌）20, 161-168. [9] Gillet P. and El Goresy A. (2013) Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 41, 257-285.

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[1], Teruki Sugiura[2], Hiroshi Arima[3], Kazumasa Sugiyama[3]
[1]Department of Earth & Planetary Sciences, Faculty of Sciences, Hokkaido University, Sapporo 060-0810
[2]Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: single crystal X-ray diffraction, high temperature, structure refinement, diaspore

Crystal structure refinements of diaspore were performed by single crystal X-ray diffraction intensity measurements in the temperature range from 22 to 425 °C to understand detailed mechanism of thermal expansion. A single crystal with dimensions of 180×180×200 μm was prepared from a gem-quality natural diaspore occurred in Turkey. Temperature variations of the cell parameters indicate that thermal expansion of the *a*-axis is a little higher than that of the *b*-axis or the *c*-axis, but it is not as anisotropic as it was previously suggested. The results of the structure refinement suggest such lattice expansion behavior is due to thermal expansion of the empty cavities in the structure of diaspore. To our knowledge, this is the first-time thermal expansion of diaspore has been investigated by high temperature single crystal X-ray diffraction experiments. Unfortunately, a suitable single crystal goethite could not be obtained in this study.

1.　緒言

同形の含水鉱物であるダイアスポア（α-AlOOH）とゲータイト（α-FeOOH）は、直方晶系・空間群 *Pbnm* に属し、その結晶構造は酸素原子の六方最密充填構造が骨格をなし、八面体位置の半分を Al (or Fe)が占めていると捉えることができる。AlO_6 (or FeO_6)八面体の 4 つの稜は、隣接する AlO_6 (or FeO_6)八面体と稜共有することで *c* 軸方向に連なった二重鎖を形成しており、これらの二重鎖は *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。この水素原子が熱膨張に伴う結晶構造変化に影響をどう及ぼすかを理解することは、脱水のメカニズムとも関連し、結晶化学的に興味深い。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) [1] や Gleason et al. (2008) [2] などによって格子定数の変化という観点からの報告は存在するが、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知られていない。そこで本研究では、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。ゲータイトについては、構造解析に適する単結晶を得ることができなかった。

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、金研のリガク製4軸Ｘ線回折計（Rigaku AFC-7R）を使用して、高温単結晶Ｘ線回折測定を行った。Ｘ線源は、Moの回転対陰極で（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MoKα線（λ=0.71069 Å）に単色化した。高温発生

は、窒素吹付型高温炉を用い、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温度補正を行い、各温度条件下における温度の変動は、χ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-2θ走査で行い、8.0 deg/minのスキャン速度で5 °< 2θ< 60 °、-6≤ *h*≤ 3, -13≤ *k*≤ 6, -4≤ *l*≤ 2の範囲を測定した。Fo>3σ(Fo)となる200個強の反射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[3]）による吸収補正を行った後、初期構造にBusing and Levy (1958)[4]の結晶構造パラメーターを用いて、結晶構造の精密化を行った。精密化の段取りとして、最初に格子定数と水素原子以外の構造パラメーターを最適化し、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最終的な構造の精密化を行った。水素位置は、すべての温度の差フーリエ図上ではっきりと見つけることができた（図1）。構造の精密化はSHELXL（Sheldric, 2008[5]）を用いた最小二乗法により行い、原子間距離と角度はVESTA（Momma & Izumi , 2006[6]）を用いて計算した。

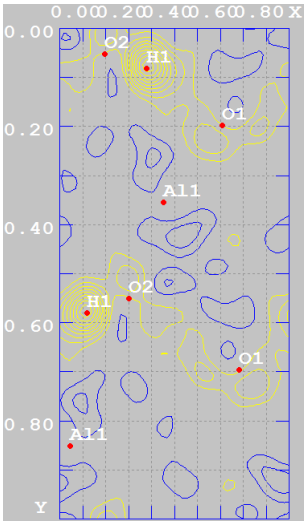


図 1　425 ℃の差フーリエ図 Z=0.25, 等高線間隔 0.1 eÅ^{-3},

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2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*軸方向に比べてわずかに大きいが、Pawley et al. (1996)で2倍ほどと示唆しているほど大きな異方性ではない。これは、Pawley et al. (1996)が本研究よりはるかに温度の低い260 ℃までの温度範囲で粉末X線回折測定により得られたデータを2次式でフィッティングしたことによる過大評価の結果と考えられる。

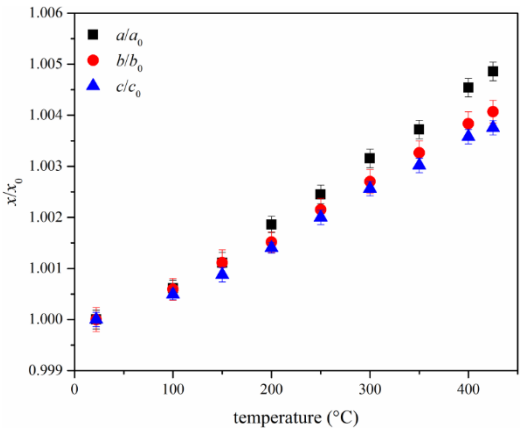


図 2　格子定数の膨張率の温度変化

図2に格子体積と格子体積をAlO_6八面体体積とトンネル体積に分割して考えたときの熱膨張の様子を示す。格子の熱膨張がトンネル部分の熱膨張に影響を受けていることが明らかである。

構造精密化によって求められた原子間の距離や結合角の温度変化からは、各AlO_6八面体においては向かい合ったAl原子同士の反発遮蔽のため共有稜の距離がほとんど変化しないこと、トンネル構造にある水素結合距離は熱膨張に伴い離れるが、水素と結合した酸素同士の距離は大きく変化しないことなどが明らかになった。これらの結果は、脱水反応の過程でトンネル構造内に水分子が形成しやすい可能性示唆しているかもしれない。

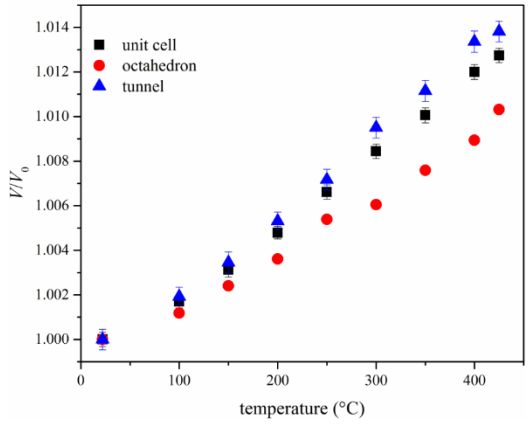


図 2　格子体積、AlO_6 八面体体積、トンネル体積の膨張挙動

4. まとめ

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、AlO_6 八面体の回転に伴うトンネル構造の熱膨張挙動が、a 軸方向にわずかに高い膨張率の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). Pawley A.R., Redfern S.A.T., Holland T.J.B. (1996) American Mineralogist, 81, 335-340
2). Gleason A.E., Jeanloz R. and Kunz M. (2008) American Mineralogist, 93, 1882-1885
3). North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. (1968) Acta Crystallographica, A24, 351-359
4). Busing W.R. and Levy H.A. (1958) Acta Crystallographica, 11, 798-803
5). Sheldric G.M. (2008) Acta Crystallographica, A64, 112-122
6). 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[1]
Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Fukuoka 804-8550
[1] 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

Ionic displacements associated with the superstructure in polycrystalline $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ has been directly observed by transmission electron microscopy (TEM). The ionic displacements of Bi ions perpendicular to a modulation wave vector $\vec{q}$ = (1/4 1/4 0) was detected clearly, indicating the presence of the quadruple superlattice along the [110] direction. On the other hand, ionic displacements related to the quadruple superstructure along the [001] direction is not so visible. These results are consistent with the distortions of Bi ions due to freezing of the Σ_3 -type normal vibration mode in this system.

1. 緒言（Introduction）

現在、鉛系強誘電体に代わる圧電材料として、非鉛系強誘電材料 $BiFeO_3$ の研究が進められている。本系の薄膜試料では、Bi サイトの一部を希土類元素で置換することにより、圧電特性の大幅な向上が報告されている[1]。この起源として、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出現するモルフォトロピック相境界の重要性が議論されている。一方セラミックス試料においては、同程度の希土類組成域近傍において、モルフォトロピック相境界の代わりに常誘電斜方晶相とは別の斜方相が見出されている[2]。これまで我々は、セラミックス試料において新たに出現する斜方晶相が、[110]および[001]方向への 4 倍長構造により特徴付けられることを明らかにしてきた。そこでその特徴について詳細を調べるため、主に走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いて、$Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ セラミックス試料におけるイオン変位の直接観察を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

観察には、固相反応法を用いて作製した $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ セラミックス試料を用いた。STEM 用試料は、セラミックス試料の小片を機械研磨した後、アルゴンイオンミリング法を用いて薄片化したものを使用した。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）

$Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ セラミックス試料から得られた[001]電子入射方向からの STEM 像中には、[110]方向に沿った横波イオン変位を伴う四倍超構造が観察された。この四倍超構造は、以前我々が報告した、Σ_3 イオン基準振動モードの凍結に関係するイオン変位として矛盾なく説明できることが明らかとなった。一方、[100]電子入射方向から得られた STEM 像および領域全体から得られた高速フーリエ変換像を、それぞれ図 1 および図 2 に示す。図 1 の STEM 像中には、Bi イオンおよび Fe イオンが、それぞれ明るい斑点状およびやや明るい斑点状コントラストとして観察される。しかしながら、これらの STEM 像中には、c 軸方向に沿った明瞭な 4 倍超構造を見出すことが出来なかった。実際、対応する高速フーリエ変換像中には、[001]方向に沿った四倍超構造に対応する斑点が観察されるものの、その強度は非常に弱いことが分かる。これらの結果から、[001]方向の四倍超構造に関係するイオン変位は、[110]方向の四倍超構造に関係したイオン変位に比べて、非常に小さいことが明らかとなった。

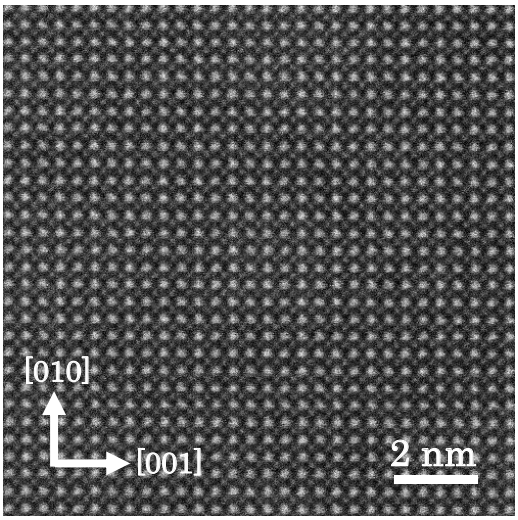


図 1　$Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ における STEM 像。
電子入射方向は[100]方向にほぼ平行。

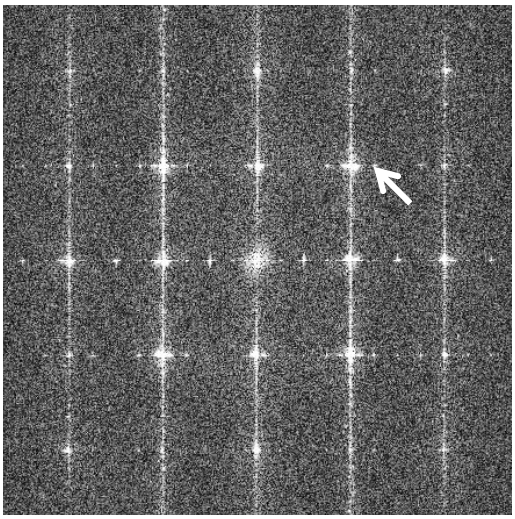


図 2　対応する高速フーリエ変換像

4. まとめ（Conclusion）

$Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ セラミックス試料における四倍超構造に関係するイオン変位について、走査透過型電子顕微鏡(STEM)法を用いて調べた。STEM 像における Bi イオン変位の検討から、[110]*方向に垂直な方向のイオン変位を見出した。一方、[001]方向への四倍超構造に関係するイオン変位は、非常に小さいことが明らかになった。これらの結果は、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_3 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 准教授に多大な御助力を賜りました。心より感謝致します。

引用文献（Reference）

[1] S. Fujino et. al., Appl. Phys. Lett. 92, 202904 (2008).

[2] I. Levin et. al., Chem. Mater. 23, 2166 (2011).

乱れた構造を有する天然鉱物結晶の精密構造解析２

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，折尾 寛太，東北大総学博 長瀬 敏郎，東北大金研 杉山 和正

Crystal structure refinements for natural minerals with disordered structure (II)

Takahiro Kuribayashi, Satoshi Aoki[1], Kanta Orio[1], Toshiro Nagase[2], Kazumasa Sugiyama[3]
Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578
[1]Graduate Students, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578
[2]The Tohoku University Museum, Tohoku University, Sendai 980-8578
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Structure refinement, Sodalite group minerals, Modulated Structure, High-temperature

In-situ high-temperature single-crystal X-ray diffraction experiments of haüyne, ideally $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_2$, were conducted to analyze its crystal structures under each conditions, and to consider the factors of modulation in the sodalite-type structures. Two types of the tetrahedral framework were confirmed in a modulated structure of haüyne from Germany at ambient conditions. On the other hand, the crystal structures of no modulated haüyne (from Italy and high-T sample of Germany) have only one type of framework in spite of having some cation sites in its cage. The periodicity change was observed by quenching experiments (above 1000ºC), and implies the rearrangement of the Al-Si distributions in the tetrahedral framework, which should strongly control the modulation of haüyne structure.

1. 緒 言 (Introduction)

Sodalite グループは 4 種のアルミノ珪酸塩鉱物(sodalite, $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$; nosean, $Na_8Al_6Si_6O_{24}SO_4H_2O$; haüyne, $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_2$; lazurite, $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}S_2$)で構成されており，構造の特徴の一つとして，$(Al, Si)O_4$ 四面体が作る三次元フレームワーク構造が沸石鉱物のような大きな籠状となることが挙げられる．Sodalite グループ鉱物の中には，X 線や電子線の回折像において，衛星反射が観測されるものがあり，複雑な変調構造(modulated structure)の存在が示唆されている[*eg.*1-2]．こうした変調構造の要因に関して，1)籠中の陽イオンや分子の分布様式や 2)フレームワークの変形の 2 つが主な要因とされ，議論されている[*eg.*1-6]．また，観察される変調構造は，温度変化に伴って消失することが報告されたが，その際，熱膨張率の不連続な変化温度と衛星反射の消失温度とは一致しなかった[6]．しかしながら，昨年度行った高温その場単結晶Ｘ線回折による再評価から，衛星反射の消失と熱膨張率の不連続な変化には相関があることを我々は明らかにした．次のステップとして，温度変化による変調構造の解放，すなわち衛星反射の消失前後で構造がどのように変わっているかを明確に示すことが変調構造の原因解明のために必要である．そこで本年度は，変調構造を示す試料と，示さない試料との構造的な違い，および温度変化によって変調構造が消失した状態との違いを明らかにすることで変調構造の原因について考察を行ったので，その結果について報告する．本報告の一部は，既に Journal of Mineralogical and Petrological Sciences に投稿済み[7]である．

2. 実　験 (Experimental procedure)

Sodalite グループの鉱物の一つである haüyne について，常温ならびに高温その場単結晶X線回折実験を行って，結晶構造を解析し比較検討を行った．高温実験は，IP 検出器型の X 線回折装置(Rigaku, R-Axis IV++)に，馬蹄形型の高温発生装置を組み込んで行った．温度は発生温度の 10%程度でコントロールした．試料には，昨年度の実験により明確となった変調構造を示すドイツ産の haüyne，変調構造を示さないイタリア産の haüyne を用いた．なお，高温実験はドイツ産に対してのみ行った．解析には SHELXL を用い，変調構造の解析は主反射のみを用いた解析である．

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

ドイツ産試料において，衛星反射の消失が確認された 700℃付近で，回折強度データを収集し，解析した結果，図 1 に示すような構造モデルで解析に成功した(R = 7.01 %, $wR2$ = 26.67 %および GooF = 1.297)，同じ試料の常温での解析結果も合わせて示す(R = 4.39 %, $wR2$ = 11.76 %および GooF = 1.225)．イタリア産試料では，R = 4.24%, $wR2$ = 13.99%および GooF = 1.260 の結果を得た．常温の解析では，酸素席の電子雲の拡がりを考慮し 2 サイトモデルを適用することで解析精度が改善した．一方，変調構造を示さない高温やイタリア産試料では，酸素席は 1 つである．このことはフレームワークの酸素位置が変調周期に関与することを示唆している．一方，籠の中の陽イオン席に関しては，全ての解析で 3 サイトモデルを適用した．陽イオン席での席占有に関しては，温度条件による差は見られておらず，陽イオンの分布と変調構造形成との間に直接的な相関は無いと考えられる．

また，1000℃以下では常温に戻しても変調の周期に変化は見られなかったが，1000℃を超える温度を経験させた試料の常温下での回折像では，変調の周期が変化することが新たに明らかとなった．これらの結果は非常に興味深く，問題解決への糸口となる．1)イタリア産試料では，陽イオン席が複数存在することは，変調構造の形成に直接関与しない．2)高温実験の前後で組成変化の可能性は低く，また，特定温度以下では，形状記憶合金のように変調構造の周期性は変化しないことから，籠中の陽イオンは，周りの環境に合わせて配置すると考えられる．そのため，sodalite 型構造に見られる変調構造の周期を作る(或いは変える)本質的な原因はフレームワーク中の Al, Si の分布様式が変化することであると考えられる．

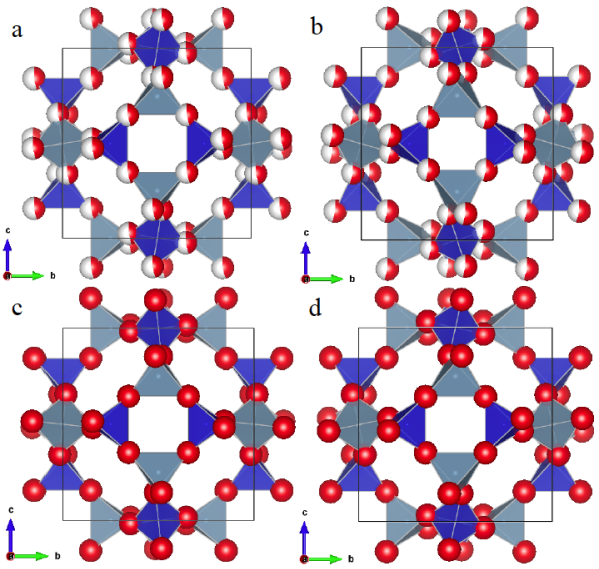


図 1. 各温度でのフレームワークの構造．a) 室温ドイツ産の O1 席モデル，b) 室温ドイツ産の O2 席モデル，c) 700℃のドイツ産，d) イタリア産

引用文献 (Reference)

[1] Saalfeld, H. (1961) *Zeit. Kristallogra., 115, 132-140.* [2] Tsuchiya, N. and Takeuchi, Y. (1985) *Zeit. Kristallogra., 173, 273-281.* [3] Hassan, I. and Buseck, P. R. (1989) *Can. Mineral.*, 27, 173-180. [4] Hassan, I. and Grundy, H. D. (1991) *Can. Mineral.*, 29, 123-130. [5] Xu, H. and Veblen D. R. (1995) Am. Mineral., 80, 87-93. [6] Hassan, I., Antao, S. M. and Parise, J.B. (2004) Mineral. Mag., 68, 499-513. [7] Kuribayashi et al. (2017) under reviewing in JMPS.

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　東北大金研 宮坂 等、高坂 亘

Guest-responsivity of redox active coordination polymers

Masaaki Ohba, Akio Mishima[1], Wataru Kosaka[2], Hitoshi Miyasaka[2]

Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

[1]Graduate School of Science, Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: coordination polymer, electric conductivity, guest responsivity

Abstract: A novel electric conductive 3-D Hofmann-type porous coordination polymer $\{Ru^{II}(pz)[Ni(CN)_4]\}$ (**RuNi**; pz = pyrazine) was prepared. In the framework, Ru(II) ions were bridged by pz ligand and formed Creutz-Taube complex like 1-D chains. At room temperature, the guest-free **RuNi** was an insulator, because Ru ions were not in a mixed valence state. After adsorption of I_2, the I_2 clathrate $\{Ru^{II}(pz)[Ni(CN)_4]\cdot 0.6I_2\}$ (**RuNi**$\supset I_2$) showed a semiconductive property. UV-vis spectra of **RuNi**$\supset I_2$ showed electron transfer band around near-infrared region, and cyclic voltammogram exhibited two redox couples. These results suggested that partial oxidation was occurred by I_2 adsorption and a mixed valence state of Ru center was formed. The electric conductivity of **RuNi** displayed reversible I_2 responsivity, which changed to a semiconductor from an insulator by uptake and release of I_2. This compound is expected to exhibit guest-responsivity with changing electrical conductivity.

1. 緒言（Introduction）

規則的かつ柔軟な構造を有する多孔性配位高分子は、目的に応じてその細孔構造や機能・物性を合理的に設計可能である [1)]。我々は、多孔性配位高分子の骨格構造に組み込んだ物性と細孔機能と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 $\{Fe^{II}(pz)[Pt^{II}(CN)_4]\}$ (**FePt**: pz = pyrazine; Fig. 1) が、ゲスト吸脱着により骨格構造中の Fe(II) 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 [2-6)]。**FePt** 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 結合長に影響することで、Fe(II) 周りの配位子場の変化を通してスピン状態が変化する。本研究では、**FePt** の pz で架橋された層間構造に着目し、Fe(II) を Ru(II) に置き換えた Ru–pz–Ru 結合を形成して、三次元多孔性骨格内に Creutz-Taube 錯体型の一次元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、Ru–pz 結合距離と混合原子価状態に応じた電導性の変化により、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伴うゲスト分子のセンシングが期待される。

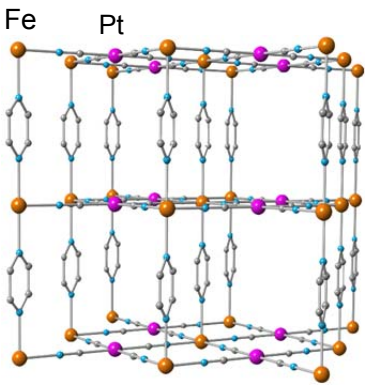


Fig. 1 $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ (**FePt**) のピラードレイヤー型構造

2. 実験方法（Experimental procedure）

合成：窒素雰囲気下で $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.3 mmol) の EtOH 溶液 (20 mL) を 120 °C で 5 分間加熱することで、Ru(II) の赤褐色溶液を作成した。この溶液を乾固した後に水 20 mL を加え、この溶液に $AgNO_3$ (0.9 mmol) を加えて Cl^- を除去した。AgCl を濾別した濾液に pz を加えて、120 °C で 5 分間加熱した。この溶液に $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (0.3 mmol) の水溶液 (10 mL) を滴下すると、$\{Ru^{II}(pz)[Ni^{II}(CN)_4] \cdot 2H_2O \cdot 0.5EtOH\}$ が赤褐色の沈殿として得られた。この沈殿を濾取し、120 °C で 6 時間真空乾燥することで、guest-free $\{Ru^{II}(pz)[Ni^{II}(CN)_4]\}$ (**RuNi**) を得た。I_2 包接体 **RuNi**⊃I_2 は、**RuNi** を I_2 蒸気に 80 °C で 1 時間曝し、続いて室温で N_2 気流下に 1 時間置いて余分の I_2 を除くことで得られた。TGA、蛍光 X 線分析および元素分析より、I_2 包接体の組成を $\{Ru(pz)[Ni(CN)_4] \cdot 0.6I_2\}$ と決定した。

電導度測定：**RuNi** および **RuNi**⊃I_2 の電導度の測定には、粉末サンプルを 10 ϕ のステンレス板に挟んで金線を付けたものを用いた。電極をクライオセルに入れ、180 – 300 K の温度範囲で電導度を測定した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

構造：IR スペクトル、粉末 X 線回折パターンの LeBail 解析、**RuNi** および **RuNi**⊃I_2 は FePt と同様の 三次元ピラードレイヤー型構造を持つことを確認した。

窒素吸着：77 K における窒素の吸脱着測定より、組成当り 2.5 分子の窒素が低圧領域から速やかに吸着され (Fig. 2)、**RuNi** が良好な細孔構造を有することが確認された。

電気伝導度：Fig. 3 に **RuNi**⊃I_2 の電気伝導度の温度依存を示す。ゲストフリー体 **RuNi** は、室温における電気伝導度が 2.3×10^{-12} S cm^{-1} の絶縁体であったが、**RuNi**⊃I_2 の電導度は 3.4×10^{-7} S cm^{-1} であり、ヨウ素吸着により電導度が大きく向上した。**RuNi**⊃I_2 の電導度は温度の低下とともに減少した。また、**RuNi**⊃I_2 を 120 °C で 6 時間真空乾燥して脱ヨウ素したゲストフリー体 **RuNi(re)** の電導度は、2.3×10^{-12} S cm^{-1} であり、ReNi と同じであった。この結果より、**RuNi** の電導度はヨウ素の吸脱着により可逆的に変換可能であることが示された。

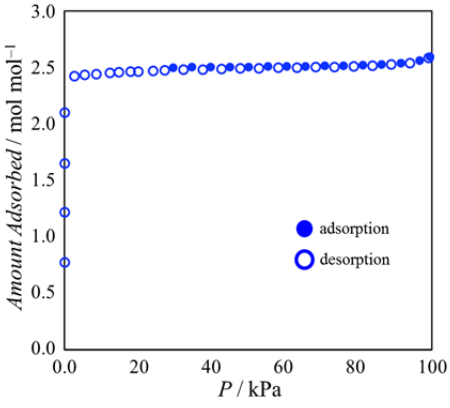


Fig. 2 **RuNi** の窒素の吸脱着曲線

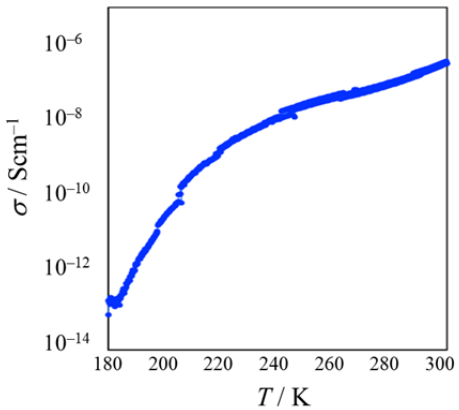


Fig. 3 **RuNi**⊃I_2 の電気電導度の温度依存

Ru の酸化状態：Fig. 4 に **RuNi** と **RuNi**⊃I_2 の固体反射スペクトルおよび Near-IR スペクトルを示す。固体反射スペクトルでは、ヨウ素吸着後に 1000-2000 nm の領域にブロードな吸収が現れた。Near-IR スペクトルにおいても、対応する領域に変化が観測された。さらに、1100 cm^{-1} 付近の pz の変角振動に対応するピークが大きく変化した。これらの結果より、ヨウ素と pz 間に電荷移動が起きていることが示唆された。

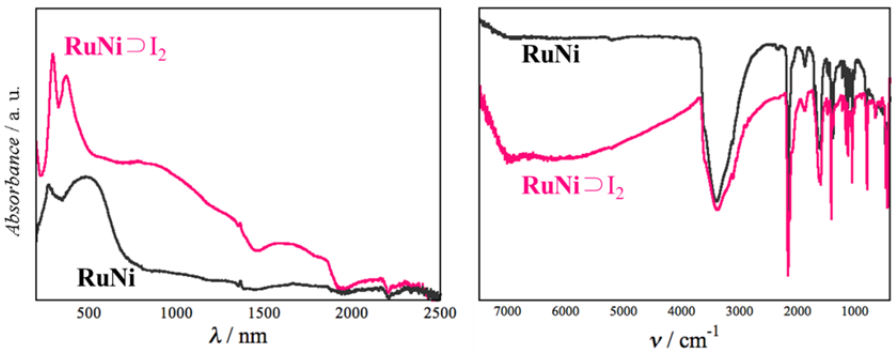


Fig. 4 **RuNi** と **RuNi**⊃I_2 の固体反射スペクトル（左）および Near-IR スペクトル（右）

また、**RuNi** と **RuNi**⊃I_2 の固体 CV 測定では、**RuNi** では $Ru^{II/III}$ のレドックスに対応する１組の酸化還元波が観測されたのに対し、**RuNi**⊃I_2 では２組の酸化還元波が観測されたことから、**RuNi**⊃I_2 では $Ru^{II/III}$ の混合原子価状態になっていることが確認された。よって、細孔内の I_2 分子は pz と相互作用して分極し、さらに Ru^{II} から pz に電荷移動が起きることで $Ru^{II/III}$ 混合原子価状態が形成されたと考えられる。

4. まとめ（Conclusion）

ピラジン架橋 Ru^{II} 一次元鎖を組み込んだ三次元ピラードレイヤー型多孔性金属錯体 $\{Ru(pz)[Ni(CN)_4]\}$ (**RuNi**) の合成に成功し、**RuNi** へのヨウ素の吸脱着により可逆的な電導度の変換に成功した。固体反射スペクトル、Near-IR スペクトル、固体 CV により、pz を介した I_2 と Ru^{II} 間の電荷移動により、$Ru^{II/III}$ 混合原子価状態が形成されていることが示唆された。この結果は、ゲスト分子による骨格構造の可逆的な酸化還元を通して、化合物の情報（電導度）を制御したと言える。今後は、電導度のヨウ素吸着量依存性、並びに他のゲスト分子への応答性を調べ、電導度の向上を進める。

引用文献（Reference）

1) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat.Chem.*, **2009**, *1*, 695.

2) 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.

3) 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.

5) 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.

新規複合アニオン化合物の合成及び発光材料探索

研究代表者：産業技術総合研究所・荻野拓

Development and investigation of luminescence properties of new layered mixed anion compounds

Hiraku Ogino
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

Keywords: luminescent material, layered compound, mixed anion compound, complex structure

In this study, we have developed layered mixed anion compounds $Sr_3Sc_2Cu_2Te_2O_5$ and $Ba_3Lu_2Cu_2Te_2O_5$ by solid state reaction. The crystal structures of the compounds are composed by semiconducting Cu_2Te_2 and perovskite-like $Ba_3RE_2O_5$ layers, which can be regarded as natural superlattice. Compounds with similar layered structures such as $Sr_3Sc_2Cu_2S_2O_5$ and $Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ shows excitonic luminescence at visible wavelength region owing to their layered structures. On the other hand, these CuTe compounds didn't show luminescence, indicating different electronic structure of the compounds. In addition, resistivity of $Sr_3Sc_2Cu_2Te_2O_5$ was lower than that of $Ba_3Lu_2Cu_2Te_2O_5$ though Seebeck coefficient of these compounds were similar. These results shows possibility to develop functional materials such as thermoelectric material using the compounds in this system.

1. 緒言（Introduction）

複数のアニオンを含む化合物は、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構造的特異性に着目した系統的な研究はこれまで行われていない。一方アニオン同士のサイズや物性の違いを利用することで、特定の場合に特徴的な層状構造を持つ化合物（複合アニオン化合物）が生成する。申請者はこれまでに複合アニオン化合物の物質設計に関する多くの知見を見出し、その結果鉄系超伝導体を初めとする様々な新規化合物を合成してきた[1]。一方絶縁体－半導体層が積層した層状化合物では、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、同様の構造を実現できれば、大きな振動子強度を利用することで、高速シンチレータなど様々な応用が期待できる。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目指した。鉄系超伝導体の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、新規化合物 $Sr_3Sc_2Cu_2S_2O_5$・$Sr_2ScCuSO_3$ や $Ba_3RE_2Ag_2Se_2O_5$ を発見し、これら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[3,4]。そこで本研究では、同様に半導体層－絶縁体層が積層した化合物の探索を進め、その光学特性を明らかにすることを目的とし、物質探索を行った。今回は、CuTe 層を持つ化合物 $Sr_3Sc_2Cu_2Te_2O_5$ 及び $Ba_3Lu_2Cu_2Te_2O_5$ 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 $Sr_2ScCuSO_3$ や $Ba_3Lu_2Ag_2Se_2O_5$ などと類似した、Cu_2Te_2 層とペロブスカイト酸化物層が積層した構造を有している。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 Te1 原子が配位した特殊な配位環境を有している。

2. 実験方法（Experimental procedure）

Cu, Te, Ba, BaO_2, RE_2O_3(RE = Sc, 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。合成した試料の結晶構造及び格子定数は粉末 X 線回折（XRD）により行った。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 5 K 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。また電気抵抗率及びゼーベック係数の測定も行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に $Ba_3Lu_2Cu_2Te_2O_5$ の結晶構造及び XRD パターンを示す。800℃24h の焼成でほぼ単相の試料が得られた。試料の空間群は $I4/mmm$、格子定数は a = 4.38 Å、c = 28.69 Å で、対応する AgSe 化合物、$Ba_3Lu_2Ag_2Se_2O_5$（a = 4.362 Å, c = 28.35 Å）より若干長くなった。

図 2 に、合成した試料の拡散反射率の測定結果（Kubelka-Munk 変換後の Tauc プロット）を、類似化合物の結果と共に示す。$Sr_2ScCuSO_3$ は 3.15 eV, $Ba_3Lu_2Ag_2Se_2O_5$ は 2.6 eV に明確なバンドギャップ吸収ピークを持つのに対し、$Sr_3Sc_2Cu_2Te_2O_5$ 及び $Ba_3Lu_2Ag_2Se_2O_5$ は測定した 1400

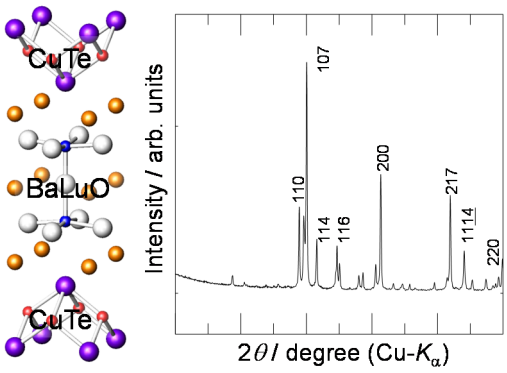


Fig.1 Crystal structure and XRD pattern of $Ba_3Lu_2Cu_2Te_2O_5$

nm までの波長域で明確な光学バンドギャップは観測されなかった。これらの化合物のバンドギャップは 0.9 eV 以下であることが予想され、CuTe 化合物が CuS、CuSe、AgSe 化合物と異なる電子構造を持つことを示差する結果である。更に Ti:Sapphire 3 倍波による励起での発光スペクトル測定を行ったが、5 K までの測定を行ったものの、CuTe 化合物は $Sr_2ScCuSO_3$ や $Ba_3Lu_2Ag_2Se_2O_5$ と異なり強い発光は見られなかった。

一方、これらの化合物の電気抵抗率及びゼーベック係数の測定結果を示す。化合物は室温で 50~65 μV K^{-1} のゼーベック係数を示し、両化合物で大きな違いは見られなかった。一方電気抵抗率に関しては $Sr_3Sc_2Cu_2Te_2O_5$ が約 2 桁ほど低い抵抗率を示し、両者で異なることが分かった。このことは、このような化合物ではゼーベック係数を大きく変えることなく電気抵抗率を低減できることを示差しており、熱電材料としての可能性が期待できる。今後、類縁化合物を合成することでより詳細に特性を評価する予定である。

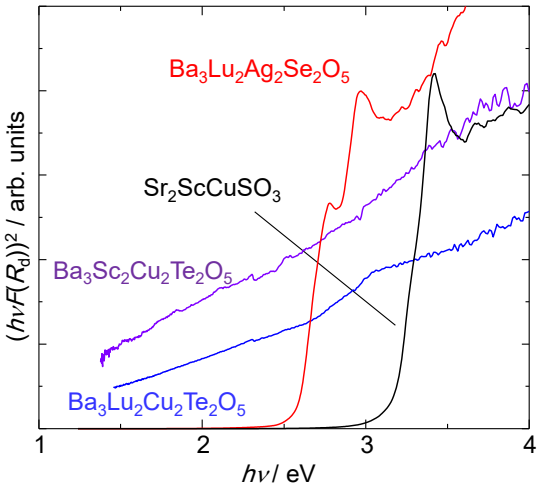


Fig. 2 Tauc plot of $Ba_3Lu_2Cu_2Te_2O_5$ and related compounds

4. まとめ（Conclusion）

半導体層と絶縁体層が積層した新規化合物 $Sr_3Sc_2Cu_2Te_2O_5$ 及び $Ba_3Lu_2Cu_2Te_2O_5$ を合成し、構造と物性を評価した。他の類似構造を持つ化合物と異なり、これらの化合物は 1400 nm までの測定では明瞭な光学バンドギャップが観測されず、また 5 K までの測定で励起子発光ピークを確認できなかった。半導体層が CuTe 層となることで、類縁化合物と異なる電子構造を有することが予想される。一方でこれらの化合物は比較的高いゼーベック係数を持ち、また物質により電気抵抗率が異なることが分かった。今後は類縁化合物も含め熱電特性の評価も進めていく予定である。このように、複合アニオン化合物は構成元素により様々な物性を持つことから、光学材料以外の応用も期待できる。

謝辞（Acknowledgement）

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。

引用文献（Reference）

[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] H. Ogino *et al.*, *Optical materials* **36** (2014) 1978.

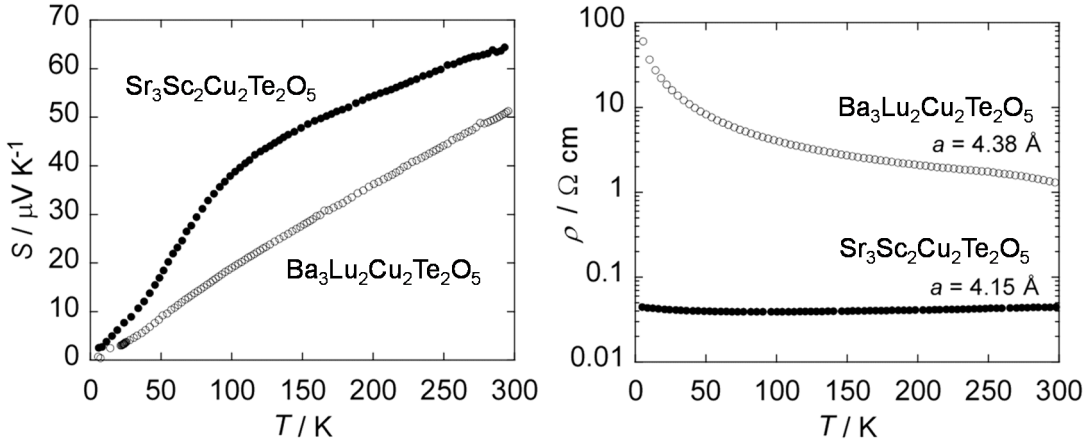


Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficient and resistivity for $Sr_3Sc_2Cu_2Te_2O_5$ and $Ba_3Lu_2Cu_2Te_2O_5$.

デバイス特性の向上に向けた窒化物半導体と基板材料の特性評価

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
弘前大院理工　寺島　勝哉

Evaluation of nitride semiconductors and their substrates for improvement of device performance

Hiroshi Okamoto[1], Hiroshi Harima[2], Noriyuki Hasuike[2], Kazuya Yamamura[2],
Yoshihiro Ishitani[3], Bei Ma[3], and Katsuya Terashima[1]
[1]Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561
[2]Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, 606-8585
[3]Graduate School of Engineering, Chiba University, Chiba 263-8522

Keywords: nitride semiconductors, deep level transient spectroscopy, Raman scattering, photoluminescence, infrared spectrum analysis

Electrical and optical characteristics of nitride semiconductors and a new substrate material for them were evaluated by such as deep level transient spectroscopy (DLTS), minority carrier transient spectroscopy (MCTS), photoluminescence (PL), infrared (IR) spectrum analysis, and Raman scattering. Dependence of processing conditions and growth condition on N-polar GaN was evaluated by electrical measurements. By PL and IR analysis technique, exciton dynamics, surface polariton, and deep levels in nitride semiconductors were evaluated. Regarding the substrate material, $ScAlMgO_4$ (SCAM) single-crystal has been gathered much attention as a lattice-matched substrate for nitride semiconductors. In this study, SCAM single-crystal substrates were characterized by Raman scattering. The chemical stability under the growth atmosphere and the crystallinity of GaN grown on SCAM substrate were evaluated.

1. 緒言（Introduction）

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、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、さらなる欠陥の低減など、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重要な研究テーマとなっている。$ScAlMgO_4$ 単結晶（SCAM 結晶）は GaN 系材料と極めて良好な格子整合性を持つ結晶で、GaN との格子不整合は 1.8%と非常に小さく、今後の GaN 系結晶の結晶成長用基板として大いに期待されている。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 GaN の電気的特性評価、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、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 結晶の評価を行っている。

2. 研究経過（Research progress）

弘前大学グループにおいては松岡研究室で作製された N 極性 n 型及び p 型 GaN について、DLTS（deep level transient spectroscopy)、光電流 DLTS（別名 MCTS; Minority Carrier Transient Spectroscopy）等による電気的特性評価を進めた。

千葉大学グループでは，窒化物結晶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 の励起子評価を理論および実験両面から解析を進めた。InN については電子の有効質量解析を行った。

京都工芸繊維大学グループでは、これまでに引き続き $ScAlMgO_4$ 単結晶基板(SCAM 基板)に着目し、MOVPE 成長雰囲気下(H_2 および NH_3 雰囲気)で熱処理した SCAM 基板の評価を行った。さらに、SCAM 基板上に直接 MOVPE 成膜した GaN の結晶性および SCAM 基板からの不純物混入の影響について評価を行った。

3. 研究成果（Research results）

弘前大学グループの検討においては、ショットキー接合の特性が蒸着方法（抵抗加熱蒸着、電子ビーム加熱蒸着）の影響を受けること、並びに光 Mg ドープ p 型 GaN 中に導入される少数キャリアトラップの性状が成長条件によって大きく異なることなどが確認された。

千葉大グループにおいては理論、実験両面から励起子の蛍光寿命が上準位への励起により長くなっていることが分かり、輻射速度解析手法の注意点が明らかになった。また励起子分子についても実験理論両面から解析が進んだ。赤外分光については、界面ポラリトン解析が進み、電極直下の結晶評価が可能となることが分かった。また、GaN の深い準位に関しては、p 型試料を用いることにより、所謂イエロールミネッセンスと呼ばれる深い準位に関する電子遷移速度は、これまで報告されたものより数桁早く、数十 ns 程度であること、従来の長い寿命は n 型であるための深い準位の状態占有が原因となっていることが分かった。InN については、有効質量が $0.05\text{-}0.07m_0$ の範囲にあることが磁場中の赤外分光により分かった。

京都工芸繊維大学グループでは、MOVPE 成長雰囲気中における SCAM 基板の化学的安定性を評価するため、H_2 および NH_3 雰囲気下で熱処理（1080℃、60 分、650Torr）した SCAM 基板を準備し、ラマン散乱分光法を用いてその結晶性評価を行った。H_2 雰囲気下で熱処理した SCAM 基板は熱処理による影響はほとんど確認されなかったが、一方で NH_3 雰囲気の熱処理した SCAM 基板は深さ数十 μ m に渡って ScN の形成が確認された。続いて、SCAM 基板上に GaN を直接 MOVPE 成長（N 源：NH_3、Ga 源：TMGa、キャリアガス：H_2 を使用）させた試料を作製し、GaN/SCAM 界面における ScN の形成と、基板上に成長する GaN 結晶の結晶性に関してラマン評価を行った。SCAM 基板上に直接成膜した GaN の大部分は明瞭な六角形の形状を持ち、c 軸配向した島状成長することが確認された。この六角形形状をした GaN 結晶はこれまでのサファイア基板上に成膜した GaN 結晶とほぼ同等の結晶性を有し、ほぼ無歪みの状態で結晶成長していることが分かった。これは SCAM 結晶と GaN 結晶との良好な格子整合性に由来するためと考えられた。一方で、

島状成長した GaN 結晶の一部には三角形の形状を示す部分が見られ、その部分の GaN 結晶は c 軸配向性が低いことが分かった。この要因については、下地の SCAM 基板の表面状態が強く影響するものと推測されたが、引き続き詳細な評価が必要であると結論付けた。最後に、SCAM 基板上に不純物混入抑制構造を導入した GaN 試料の結晶性評価を行った。これまでに、SCAM 基板上に GaN を MOVPE 成長する過程において、SCAM の構成元素が GaN 結晶中に取り込まれるという報告があった。本研究ではその混入経路として GaN/SCAM 界面を経由する経路と、気相を経由する経路の 2 種類の混入経路を考え、試料構造の異なる 2 種類の試料を準備した。1 つは前者の影響を検討するために SCAM 基板直上に LT-AlN 層を挿入した試料、もう 1 つは後者を検討するために前述の構造に SCAM 基板の側面および底面に SiO_2 保護膜を形成した試料をそれぞれ作製した。これらの試料に対してラマン評価を行った結果、どちらの構造においても SCAM 基板からの Mg 混入は抑制できることが確認されたが、LT-AlN 層の挿入による GaN 結晶へ圧縮歪みが導入されることが分かった。不純物混入と結晶歪みの両者を抑制するためには、LT-AlN 以外の抑制層の必要性が示唆された。

4. まとめ（Conclusion）

N 極性 GaN の電気的特性評価に関しては導入される欠陥の電極プロセス依存性や成長条件依存性の解明に向けたアプローチが進んだ。

光学的評価に関しては、InN 並びに GaN の励起子評価並びに赤外分光評価が進み、励起子の蛍光寿命、界面ポラリトン、深い準位に関する電子遷移速度に関する物理が明らかになってきた。

ラマン散乱評価では、MOVPE 成長雰囲気下における SCAM 基板の化学的安定性について評価した結果、NH_3 雰囲気下での熱処理では表面窒化により深さ数十 μ m まで ScN が形成されることを明らかにした。また、SCAM 基板上への GaN の直接 MOVPE 成長ではほぼ無歪みの GaN 結晶が成長するが、SCAM 基板構成元素の混入が示唆された。その混入を抑制するための構造を導入することで不純物の混入はある程度抑制されるが、一方で結晶性歪みが導入されることが確認された。

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、引き続き結晶成長条件やプロセス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、欠陥の制御手法についても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（現、大阪大学大学院理工学研究科教授）、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, 静岡大学 RIE 原和彦

Elucidation of Trapped Electron Centers in Garnet Scintillator Crystals by UV-Induced Infrared Absorption Spectroscopy

Mamoru Kitaura, Ryota Inaba, Akimasa Ohnishi, Kei Kamada[1], Shunsuke Kurosawa[1], Kazuhiko Hara[2]
Faculty of Science, Yamagata University, Yamagata 990-8560
[1]New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8577
[2]Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8011

Keywords: trapped electron centers, scintillators, garnets, infrared absorption spectroscopy

We have measured absorption spectra of GAGG and Ce:GAGG crystals under UV-irradiation at 375 nm. For both Ce:GAGG and GAGG crystals, the UV-induced absorption band appears around 12000 cm^{-1} at 9K. This band is attributed to trapped electron centers related to oxygen vacancies. When divalent cations such as magnesium ions are codoped in Ce:GAGG crystals, the UV-induced absorption band around 12000cm^{-1} disappears completely. This result indicates that magnesium ion codoping suppresses the formation of trapped electron centers. It is likely to consider that oxygen vacancies responsible for trapped electron centers are introduced as charge compensator for cation vacancies created unavoidably in the process of crystal growth.

1. 緒言(Introduction)

セリウムイオンをドープしたガーネット結晶は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、セリウムイオンサイトで電子正孔再結合の時間遅延が生じたり、熱イオン化によって発光効率かが低下したり、などシンチレーション特性の低下かが起こる[1,2]。この電子捕獲中心の正体を巡って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と考えられている[3)]。しかし、その正体は未だ不明であり、その起源解明が求められている。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、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の電子捕獲中心を生成し、その吸収特性を可視から中赤外の領域において低温で調べて，そのデータに基づいて電子捕獲中心の起源を考察した。

2. 実験方法(Experimental procedure)

実験に用いたのは $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$(GAGG)結晶とセリウムイオンをドープした GAGG(Ce:GAGG)結晶で，チョクラルスキー法で育成した。セリウムイオンの濃度は仕込みで 1mol%であった。結晶がガーネットであることは X 線回折で確認した。幾つかの Ce:GAGG 結晶は酸素雰囲気や水素雰囲気の下 800℃でアニールした。Ce:GAGG 結晶に加えて，マグネシウムイオンを共ドープした Ce,Mg:GAGG 結晶もまた育成した。マグネシウムイオンの濃度は仕込みで 0.2mol%であった。紫外光誘起赤外分光の実験は分子科学研究所 UVSOR 施設の赤外分光ビームライン BL6B で行った。紫外光照射には 375nm のレーザーダイオードを用いた。中赤外域の光は MCT 検出器で，可視から近赤外域の光はシリコンフォトダイオードで検知した。セリウムイオンの価数を調べるために，セリウム L_{III} 端 XANES 測定を九州シンクロトロン光研究センターのビームライン BL15 でおこなった。試料は窒化硼素で希釈してペレット化して用いた。測定は蛍光法で行った。

3. 実験結果および考察(Experimental procedure, results and discussions)

9K で GAGG と Ce:GAGG 結晶に 375nm の紫外光を照射すると，図 1 に示すように電子捕獲中心による吸収帯が近赤外領域に観測される。近赤外吸収帯の消失は熱発光グロー曲線の出現と密接に関わっており，観測された電子捕獲中心が三価

セリウム発光の時間遅延の原因であることを示す。図 2 に示すように，この吸収帯は二価マグネシウムイオンを添加すると完全に消失する。二価マグネシウムイオンを共添加すると発光の長寿命成分が抑制されるので，二価金属イオンの共添加には電子捕獲中心を抑制する働きがあると考えられる。一般に高温融液から結晶成長する場合には蒸発に伴ってカチオン欠損になりやすい。そのため，電荷補償体として酸素空格子が導入されると考えるのはごく自然である。マグネシウムイオンがカチオン空格子を占める場合，電荷不均一な状況が緩和するために酸素空格子の導入が抑えられると考えられる。セリウムイオンは三価と四価の状態を取りうるため，セリウムイオンもまた電荷補償体として働く可能性がある。セリウム L 端 XANES 測定を行った結果，マグネシウムイオンを共添加してもセリウムの価数分布には変化が見られなかった。このことから，セリウムイオンは電荷補償体の役割を担わないことが明らかである。本研究の成果は既に文献 4 に公表されているので参照されたい。

4. まとめ(Conclusion)

本研究では，酸素空格子の抑制が Ce:GAGG 結晶の高品質化につながることを示す成果を得た。酸素空格子の導入はカチオン欠損の存在によって引き起こされるので，高品質な Ce:GAGG 結晶の開発にはカチオン空格子の抑制が重要な鍵となると予想される。これを立証するために，現在は陽電子消滅寿命スペクトルのマグネシウム共ドープ効果を調べている。

謝辞（Acknowledgement）

GGG, Ce:GAGG, Ce,Mg:GAGG の結晶成長および X 線構造解析では金属材料研究所先端結晶工学研究部の吉川 彰教授ならびに研究部のスタッフにお世話になりました。ここに感謝申し上げます。

引用文献（Reference）

1) M.Kitaura *et al.*: J. Appl. Phys. 115, 083517 (2014).
2) A. Satoh *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FK01 (2014).
3) For example, M. Nikl *et al.*: Phys. Staus Solidi B 245, 1701 (2008).
4) M. Kitaura *et al.*: Appl. Phys. Express 9, 072602 (2016).

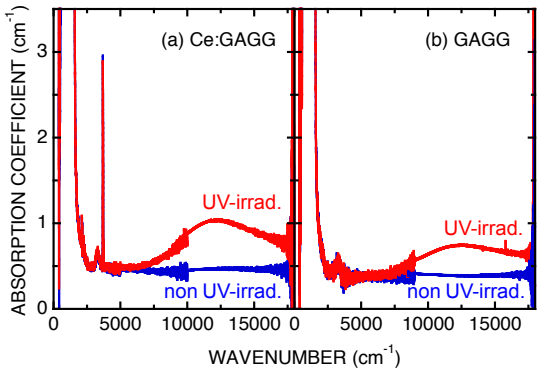


図1: Ce:GAGG 結晶(a)と GAGG 結晶(b)の紫外光誘起吸収スペクトルの変化[4]. 赤線と青線はそれぞれ紫外光照射と未照射で測定した吸収スペクトルを示す. 測定時の試料温度は 9K であった.

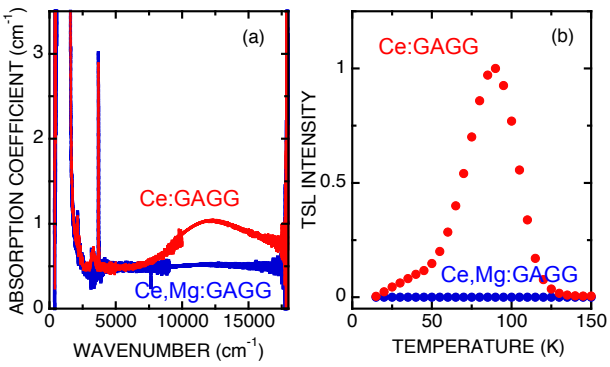


図2: Ce:GAGG 結晶の紫外光誘起吸収スペクトルの変化(a)と Ce:GAGG 結晶の熱発光グロー曲線(b)[4]. 赤線と青線はそれぞれマグネシウムイオンをドープした Ce:GAGG 結晶とアンドープの Ce:GAGG 結晶の結果を示す.

電気二重層エレクトレットを使った物性研究

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

Electric-field control of electric states of high-Tc superconductor

Shimpei Ono, Takeshi Seki[1], Koki Takanashi[1]

Central Research Institute of Electric Power Industry, Yokosuka, Kanagawa 240-0196

[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

keywords: Superconductor, Cuprates, Electric-field effect

Electric field control of materials properties is one of the longstanding issues in solid-state science. The uniqueness of this approach is that carrier concentration can be modified without chemical doping which is inherently associated with disorder. With this technique one can observe disorder-free phenomena upon carrier doping and find novel electronic states that are impossible to generate in a chemical way. In this work, we try to modify electric states of Mott insulator $Sr_2Cu_2OCl_2$ single crystals by electric double layer technique which can has the unique capability to push the charge density accumulation as high as $10^{14}cm^{-2}$. However, we couldn't observe definite change of resistance due to chemical reaction by electric double layer gating.

1. 緒言

高温超伝導をはじめとする、電子相関材料ではキャリア量を制御する事により、二次元電子系の多彩な物性を示し、基礎的な物性研究だけに留まらず、その驚くべき新機能・新現象を利用した応用研究も盛んに行われている。一般にそれらの化合物のキャリア量を制御する手法としては、不純物置換による方法が最も多く用いられているが、この方法では、結晶格子に乱れを入れてしまうため、物質の構造や化学的安定性による制約が非常に大きいなど多くの問題を抱えていた。また、最近になり電界効果トランジスタ（FET）素子構造を用いて、半導体以外の化合物に静電的にキャリア注入を行うことで、強相関電子系の相転移をコントロールする物性研究が盛んに行われて来ている。FET によるキャリア注入は、化学組成を変化させずにキャリア量を変化させる事が可能になり、キャリア量による相転移などを詳細に調べる強力なツールになりうる。しかしながら、現時点の常誘電体にゲート電界を加えるという通常の方法では、絶縁破壊のために物性研究に充分なキャリア量変調を得るのが困難であったなど問題があった。そこで、本研究では、電解質に電圧を印可した際に形成される電気二重層を利用することで、従来の電界効果の 100 倍以上の電荷注入を行い、銅酸化物高温超伝導の輸送特性を詳細に調べることに挑戦した。

2. 実験方法

電界効果による銅酸化物高温超伝導体の電子状態の研究を行う対象として、今回は銅酸化物モット絶縁体である $Sr_2CuO_2Cl_2$ を選択した。$Sr_2CuO_2Cl_2$ は、CuO_2 を絶縁体である Sr 面で挟む構造をもっており、超伝導転移を示す一般的な銅酸化物高温超伝導体と同様な構造をもっていることが知られている。$Sr_2CuO_2Cl_2$ と同様

な構造を持つ $Ca_2CuO_2Cl_2$ に関しては、高圧合成により Ca サイトに Na を置換することで超伝導転移することが知られているが、$Sr_2CuO_2Cl_2$ に関しては、未だ超伝導転移を示した例はない。また、$Sr_2CuO_2Cl_2$ は、CuO_2 面が平らであり、電界効果により電荷注入ができたならば、Hg 系と同様に 90K 程度の超伝導転移温度を示すと予想されていた。

そこで、単結晶が劈開する性質を利用して、数層の $Sr_2CuO_2Cl_2$ の薄片をシリコン基板上にグラフェンの試料作製で使われるスコッチテープ法を用いて貼り付けを行った。その後、東北大学金属材料研究所にある電子ビームリソグラフィ装置を用いて、その単結晶の上に電極つけを行った(図１)。$Sr_2CuO_2Cl_2$ 単結晶は、水分により分解してしまうので、全ての作業はグローブボックス内で行った。作製した試料に、電解質としてイオン液体[EMI][TFSI]をのせて、電解質に電圧を印加することで試料に電子、もしくは正孔の注入を行った。また、クライオスタットを用いて低温までの輸送特性の評価を行った

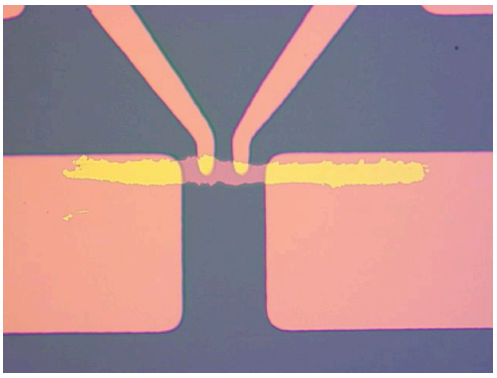


図 1　実験に使用した $Sr_2CuO_2Cl_2$ 単結晶の試料。$Sr_2CuO_2Cl_2$ 単結晶をシリコンの上に貼り付け、その上に電子ビームリソグラフィ装置を用いて電極をつけた。

3. 結果および考察

図２に、電界効果により $Sr_2CuO_2Cl_2$ 単結晶に電荷注入を行った結果を示す。モット絶縁体である $Sr_2CuO_2Cl_2$ 単結晶は、温度をさげると抵抗が上昇する絶縁体的な振る舞いを示す。次に 220K 程度の温度でイオン液体に電圧を印加し、電荷注入を行った際の振る舞いを調べた。すると正の電圧（電子注入に相当）、および負の電圧（正孔注入に相当）を印加した場合にも抵抗の大きさが若干変化するものの電界効果によって抵抗に有意な差を観測することができなかった。若干ではあるが正孔を注入すると抵抗が減少しており、$Sr_2CuO_2Cl_2$ が p-type であることと対応している。さらにこれ以上の電圧を印加すると、電解質によって、電気化学反応がおき、試料が溶けてしまうと言う問題があり、これ以上の電荷注入を行うことができなかった。電解質を用いた電界効果により $Sr_2CuO_2Cl_2$ へ電荷が注入されにくい原因としては、電極と $Sr_2CuO_2Cl_2$ 単結晶の間にショットキー障壁があるため電荷が注入されない、もしくは本質的に電界効果ができない可能性が考えられる。現在、様々な材料を用いて電極の接触抵抗を減らす工夫と同時に、試料の電気化学反応を抑えるために、保護膜を用いることを検討している。

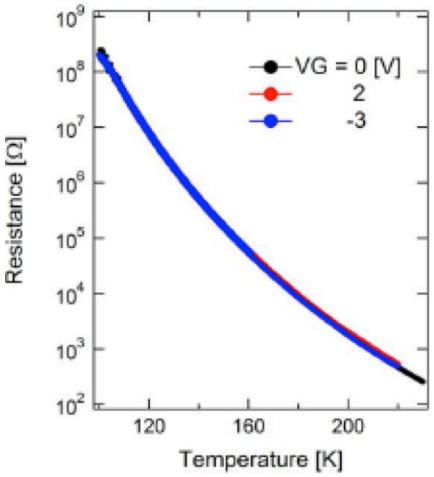


図 2　イオン液体を用いた電気二重層による電界効果による $Sr_2CuO_2Cl_2$ 単結晶への電荷注入。電圧を印加しても有意な差を観測することができなかった。

4. まとめ

モット絶縁体である $Sr_2CuO_2Cl_2$ 単結晶を用いて、電解質を用いた電界効果により電荷注入を試みた。現段階では、電界効果による電荷注入がほとんど行われず、さらなるデバイスの構造の工夫が必要であると考えられる。

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：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[1], Seiji Miura[1], Shinji Nagata[2]
[1]Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, 060-8628
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577

Keyword: electro deposition, thin metal layer, heat treatment

A thickness controlled metals multi layers films were tried to formed on Ti substrate with electrodeposition. Formed layers were detached from Ti substrate to examine mechanical property, layer structure and heat treatment behavior. The crack propagation of multi layered thin film can be observed by laser optical microscope with video-recoding system. It is not achieved the formation technique for precisely thickness controlled Fe-Cr film. The RBS analysis of formed films could not carried out.

1. 緒言

ナノメータサイズで膜厚を制御しためっき膜は，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[1,2]。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。従来の研究で，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。

更に，難めっき金属であるチタン板を電極としてめっきを行い，形成した異種金属多層めっき膜を基板から剥離し，微小引っ張り試験片を作製することで，めっき層のみの機械的性質を調査する手法を確立した。確立した方法により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 程度と高いことを明らかにした。更に，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も明にとした。

一方，腐食による社会構造物や機器の損傷は，人身事故のように重大な事故に繋がるだけでなく，機器が使用出来ないことによる生産性の低下のように経済的な損失も大きい。しかし，材料基材の組成調整による耐食性向上は，近年の金属資源の枯渇が懸念される状況やコスト削減の要請から転換期に来ている。本申請の多層めっき法は，単純な手法であり，層の厚さを 1 層毎に制御可能でため，層の厚さを制御して形成した多層膜に熱処理を行うことで，傾斜組成を有する耐食層を形成する能力を有している。この観点から，炭素鋼の表面を傾斜組成を有する耐食性層にし，これにより基材の機械的性質と耐食性を併せ持ち，被膜内で耐食性が連続的に変化する鉄鋼材料を作製を目指して研究を行った。しかし，めっき膜の拡散挙動がバルク材と大きく異なるため，これまでの研究から目的の傾斜組成膜は得られていない。

そこで本年度の目的を層の厚さ制御と熱処理による傾斜組成構造の変化を系統的に調査し，目的の傾斜構造が得られる最適条件を明確にすることとした。また，破壊挙動を精密に調査するため，引っ張り試験中の動画撮影も試みた。

2. 実験方法

基板と前処理

チタン板を所定のサイズに切り出し，機械研磨，エタノールと蒸留水中で超音波洗浄した後，端部をシリコーン樹脂で被覆した。必要に応じて他の金属板も基板として用いた。

めっき溶液

目的の金属イオンを含むめっき溶液を含む，　0.625 kmol $m^{-3}CuSO_4$ + 0.500 kmol $m^{-3}H_2SO_4$，　0.312 kmol m^{-3} $NiSO_4$ + 0.781 kmol m^{-3} H_3BO_3，　0.89 $kmolm^{-3}$ $FeSO_4$+0.12 $kmolm^{-3}$ $FeCl_2$+0.16 $kmolm^{-3}NH_4Cl$, 2.35 $kmolm^{-3}$ CrO_3+0.015 $kmolm^{-3}$ H_2SO_4 を室温で用いた。

電気めっき

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，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。

熱処理

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，めっき膜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，バルク金属の相互拡散係数の文献値を参考に決定した。

引っ張り試験

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，レーザ顕微鏡下で引っ張り試験を行った。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

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。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分析を予定していた。

3. 結果

これまでに，引っ張り試験にて強度測定が可能であった多層めっき膜と同様の条件で作製して基板から剥離した多層膜試料を用いて，顕微鏡下にて亀裂進展の観察を行った。その際に得られた，スナップショットを Fig. 1 に示す。図中の矢印は亀裂の先端であり，右上の数値は計測開始からの時間を示している。適切に適切に位置を調整しながら観察することで亀裂の発生と進展を観察するできることが分かる。応力負荷により，厚さの変化や，破断したさいに 3 次元的に変形することが観察された。そのため，薄膜の機械的性質を詳細に調査刷るには，3 次元的な変形挙動についても測定可能な装置構成にする必要がある。

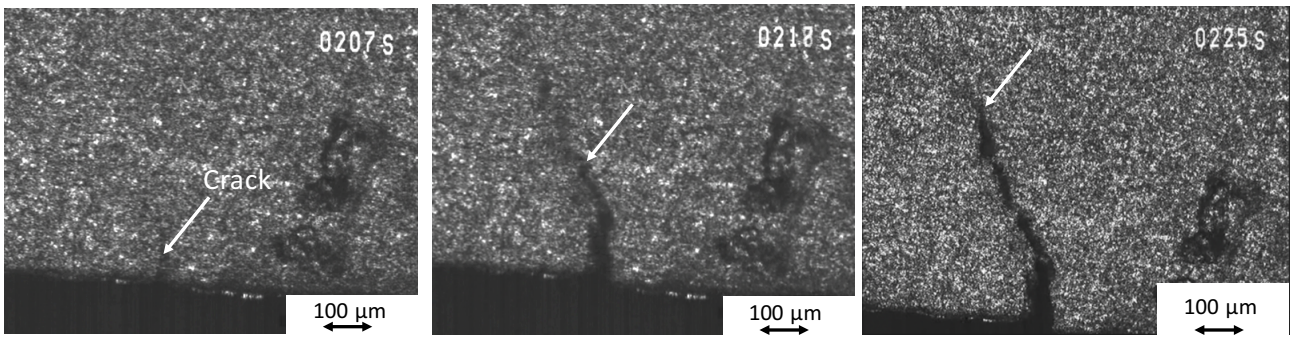


Fig. 1 Snap shot obtained during tensile test under laser-optical microscope.

昨年度，鉄とクロムの多層めっき膜の形成を試み，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^2 から 200 mA/cm^2 である結果を得ていた。この電流密度を基本として，均一なめっき層を形成すべく時間や電流密度を変化して試みた。しかし，めっき膜が厚くなるとクロムめっき層は，不均一で試料端部に黒い粒状の析出物が形成してしまった。更に，使用した鉄めっき溶液が不安定であること，鉄めっき層が洗浄工程で腐食することから，これまでの条件においては，均一で厚さを制御した多層膜の形成が困難であることが明らかとなった。

RBS により，層の厚さや積層構造を調査する予定であったが，事情により実施できなかった。そのため，薄膜の構造や組成に関する非破壊の重要な知見である，RBS スペクトルを報告書に示すことはできない。

4. まとめ

本年度の結果と今後の課題を以下に示す。

1)　銅とニッケルの多層めっき膜を用いて引っ張り試験を行い，亀裂の発生から進展を顕微鏡下で適切に位置を調整しながら観察することで亀裂の発生と進展を観察することに成功した。今後，応力負荷と亀裂の進展によるめっき膜の厚みの変化についても測定する必要がある。

2) 膜厚と形状を精密に制御した鉄とクロム多層めっき膜の形成は出来ていない。今後，均一で厚さを制御した膜の形成には，温度やめっき溶液の組成等を更に検討することが必要である。鋼の表面の鉄基板を用いてクロム層のめっきと熱処理を組み合わせることで目的の耐食性を有する傾斜構造を，鋼表面に形成することを試みる必要がある。

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[1], Kenji Ishida[2], Masashi Oohashi[3], Tomoo Yamamura[4]
Graduate School of Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering,
Shimane University, Matsue 690-8504
[1]Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Akou 678-1297
[2]Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502
[3]Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192
[4]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Ferromagnetism, Superconductivity, μ-SQUID Magnetometer, Point-Contact Spectroscopy

In order to investigate a coexisting state of a ferromagnetic and a superconducting in uranium compounds, we have tried to develop a magnetometer using a μ-SQUID device and a new method of Point-Contact Spectroscopy to be carried out under high pressure. In this year we carried out magnetic measurements of uranium germanium (UGe_2) in the ferromagnetic-superconducting phase. A high purity single crystal of UGe_2 was cut from the ingot, whose shape provides small demagnetization factor N~0.12. Simultaneous measurements of ferromagnetic dc-magnetization and superconducting ac-magnetic-field response, reveal the superconducting diamagnetism depends on its ferromagnetic domain structure. The critical-state model that describes in a vortex state of type 2 superconductors was found to be applicable for the ferromagnetic-superconducting states of UGe_2

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。以前の研究課題において、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、実空間において磁

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)

強磁性と超伝導状態の共存状態を研究する上で、磁化測定から得られる情報は大変有用である。本課題では、強磁性磁化を測定するためのホール素子マグネトメータと、超伝導の AC 磁場レスポンスを検出するための SQUID 磁束計を一つの圧力セルに導入し、強磁性の磁化状態をモニターしながら超伝導の AC 磁場遮蔽効果の強度を観測する実験を行った。強磁性による反磁場効果を抑えるため磁化容易軸方向に長い試料を切り出し（反磁場係数～0.12）、NiCrAl－BeCu 製ピストンシリンダーセルに封入し、約 1 GPa 近辺で実験を行った。試料の冷却は希釈冷凍機を用いて行い、最低温度は 70mK である。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

ピストンシリンダー型圧力セル内に導入したホール素子マグネトメータで強磁性状態での磁化曲線を観測したところ、強磁性磁化のヒステリシスを必要な精度で観測できることがわかった。また、この磁化ヒステリシスは強磁性―超伝導共存相でもほぼ変化なしに観測された。適当な磁場印加履歴を与えることにより、ゼロ磁場で残留磁化の異なる初期状態を準備することができた。強磁性の磁化状態を変えながら、超伝導の AC 磁場レスポンスを観測した実験では、磁化状態によって、AC レスポンスの挙動が異なることが観測された。これは、超伝導特性が強磁性磁区状態によって異なるということを意味している。また、超伝導遮蔽電流による AC 磁場特性は、第 2 種超伝導体の渦糸状態で適用される臨界状態モデル記述されることもわかった。強磁性磁壁での超伝導渦糸のダイナミクスが超伝導特性の違いに関連していることが推察される。

4. まとめ (Conclusion)

UGe_2 の強磁性－超伝導共存状態は約 1GPa,0.8K 以下の高圧・低温下でしか観測することができず、多重極限下での測定技術を必要とする。実験的な難しさがあり、その超伝導状態についての研究は未だ十分でないと考えられている。今回 SQUID とホール素子を使った同時測定によって、強磁性磁区状態と超伝導状態の関連性について初めて研究することができた。特に強磁性磁区境界での超伝導オーダーパラメータのふるまいについては古くから理論的予測があるが、実験サイドから研究が行われたのは世界的に見ても今回が初めてである。今回の実験手法はこれまでに報告されている UCoGe,URhGe などの系においても適用可能であると考えられ、強磁性－超伝導共存状態の解明に大きく貢献できると考えらえる。並行して進めている点接合分光測定の実験と合わせ、強磁性―超伝導共存状態のミクロなメカニズムの解明に向けて研究を進めていく予定である。

引用文献 (Reference)

[1] “Visual understanding of the hidden-order transition in URu_2Si_2 by high-resolution x-ray Compton

scattering", Akihisa Koizumi, Yasunori Kubo, G. Motoyama, Tomoo Yamamura, Masayoshi Itou, Yoshiharu Sakurai,: Phys. Rev B, **92**, (2015) 125112-1-5.

パルス高性能強磁場装置の開発と基礎物理への応用

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, 東京大素セ 稲田 聡明, 東京大理 上岡 修星

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

Toshio Namba, Takayuki Yamazaki, Toshiaki Inada, Shusei Kamioka[1]
International Center for Elementary Particle Physics, the University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033
[1]School of Science, the University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033

Keywords: pulsed magnets, quantum beams, fundamental physics

Recently, vacuum physics becomes one of the hot topics in fundamental physics. Our group study properties of vacuum by using strong pulsed magnets and quantum beams. Strong pulsed magnets are developed with Prof. Nojiri, and experimental setups using the magnets are built. At BL19LXU beamline in SPring-8, an undiscovered particle, axion, search is performed with this magnet, and its result are reported in a refereed paper. A pilot run to measure vacuum magnetic birefringence is also performed with this magnet by combining a high-finesse Fabry-Perot cavity, and its result are also presented in JPS meetings.

1. 緒言 (Introduction)

近年、基礎物理学において「真空」についての研究の重要性が高まっている。大型加速器実験でのヒッグス粒子の発見は、真空がヒッグス場というスカラー場で満ちている事を示した。一方、宇宙物理の進展から、宇宙の構成のほとんどが暗黒エネルギーや暗黒物質から成る事が判明し、これらも真空に満ちた未知の場の可能性が高い。本研究では、「真空」の物性を調べ、これらの未知の場の探索を行うことを目的としている。

そのための手段として、本研究は、真空を対象としたポンプ・プローブ実験を行う。真空にパルス強磁場を印加することで真空中の場をポンプし、高輝度 X 線や高精度レーザー光でそれをプローブする。実験の感度をにぎる鍵の一つはパルス強磁場を印加するための磁石であり、そのための研究と開発を磁気物理学研究部門の野尻教授と共同で行ってきた。本研究はその延長である。また、本年度前半までの開発状況を論文にまとめ、査読誌に掲載された [1)]。

2. 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、$(BL)^2$ 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、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 1 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。

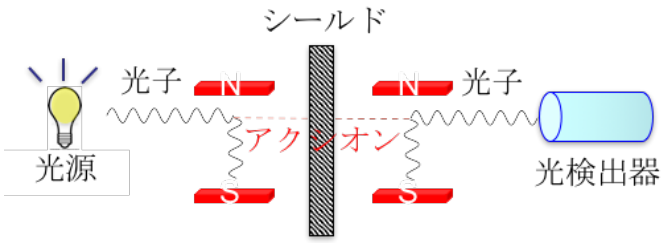


図 1 LSW 実験の概念図

測定は、探索自体は 2015 年の 11 月に行い、本年度はデータの解析と結果の発表を行った。残念ながらアクシオンは発見できなかったが、アクシオンの存在可能な領域に対して新しい制限をつけることができた。結果をまとめた論文は査読誌に掲載された [2)]。

3. 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。装置の概念図を図 2 に示す。高フィネス(~600,000)のファブリペロー共振器と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。今年度は全体を組み合わせて装置の感度評価を行うとともに、窒素ガスを封入して強磁場下での物質の複屈折を測定した。組み合わせにあたっては、パルス磁石の振動や漏れ磁場の影響がファブリペロー共振器に影響を与えないように十分に配慮し、パルス磁場の印加が共振器の性能に影響を与えないことが確認できた。窒素ガスの測定の結果、期待通りの感度が得られ、ガスによる複屈折への係数も予想通りの値が得られた。また、真空測定では、セットアップから予想される感度を達成していることが確認できた。この結果については現在詳細な解析を行っており、投稿論文に取りまとめ中である。

今後、レーザーの高強度化と磁石の高性能化によって感度を向上させる。そのための新たなデザインも野尻教授と共同で行った。

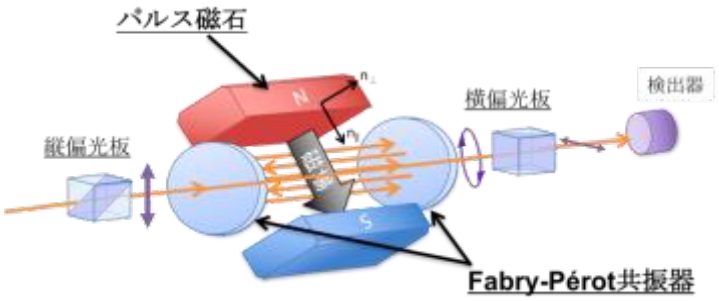


図 2 複屈折実験の全体セットアップ。ファブリペロー共振器に蓄積したレーザー光に対して強磁場を印加し、偏光を変化させる。

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。

引用文献 (Reference)

1) T. Yamazaki, T. Inada, T. Namba, S. Asai, T. Kobayashi, A. Matsuo, K. Kindo, and H. Nojiri: NIM A 833(2016)122.

2) T. Inada, T. Yamazaki, T. Namba, S. Asai, T. Kobayashi, K. Tamasaku, Y. Tanaka, Y. Inubushi, K. Sawada, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Matsuo, K. Kawaguchi, K. Kindo, and H. Nojiri: Phys. Rev. Lett. 118(2017)071803.

量子ビーム用パルス高性能磁場装置開発と物質科学への応用

研究代表者　渡辺真朗、日本原子力研究開発機構(JAEA) J-PARC センター

Development of pulse magnet system for quantum beam and their application for material science

Masao Watanabe, J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

Keywords: pulsed magnets, quantum beams, fundamental physics

Recently, neutron and radiation beam scattering experiments have been rapidly progressed under high magnetic field more than 10 T. In the J-PARC MLF, proto-type compact pulse magnet system has been developed. The pulsed magnet system consists of (1) a capacitor bank power supply, (2) a small solenoid coil and (3) a cryostat-insert. The capacitor bank power supply is movable using casters in order to be used for each beam-line. Superconducting DC magnet up to 17 T has already developed for neutron scattering experiments [1], so we made the coil which generate higher magnetic fields up to 30 T. We developed a cryostat-insert for Orange-cryostat which has often been used in neutron experiments. In this paper, we report characteristics of pulsed magnet system in high resolution chopper spectrometer (HRC) in the J-PARC MLF.

1. 諸言（Introduction）

近年、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･中性子線生成技術の他に、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。物質科学の分野では、強力な中性子ビームの利用が可能になったことで、磁場誘起相転移において、時間変化するパルス磁場のもとでの磁気構造の時間発展を計測することが目指されている。この測定にも、高頻度磁場発生が可能なパルス磁場が必要であり、この目標が基礎物理の課題と共有されている。本計画では、パルス中性子施設を運営する日本原子力研究開発機構の J-PARC センターと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、物質科学を推進することを目指している。既に、J-PARC センターのグループは昨年度の共同研究において、プロトタイプの磁場発生用高電圧装置及びマグネットを完成させている。今年度は、完成したプロトタイプの装置を改良し、高効率のパルス強磁場発生技術を開発し、中性子ビームのユーザー利用実験等に用いることを目指しおり、実際に J-PARC MLF 高分解能チョッパー分光器 HRC(BL12)にて、本パルスマグネットシステムを用いた中性子ビーム利用実験を行ったので、その結果について報告する。

2. 研究成果(Research progress)

パルス強磁場発生装置の開発は、次の３項目に分けて進めてきた。

１） 高電圧・大電流パルス電源開発

２） コイル開発（電源の負荷）

３） 試料スティック開発（試料・コイルをクライオスタットに設置する装置）

昨年度で１） ２）の開発は終了し、今年度は、３）試料スティック開発を行った。これにより、装置全体が完成した。本装置の仕様を表 1 に示す。完成した本装置はさまざまなビームラインで使用可能だが、手始めとして、MLF の高分解能チョッパー分光器 HRC（BL12）にて中性子利用実験に供した。その際の実験結果等を以下に記す。

表 1: パルス強磁場発生装置　仕様

・磁場:最大30T
・繰り返し:5分毎/1パルス
・出力電流:最大8kA
・充電電圧:最大2kV
・充電電力:最大16kJ
・充電時間:約30秒
・パルス幅:2.65msec((@ピーク電流の半値)

2.1　　試料スティック開発

強磁場下での中性子散乱実験を行うためには、試料およびコイルを冷却するクライオスタットが必要である。そこで本研究では、クライオスタットとして、中性子実験で標準として用いられているオレンジクライオスタット（A.S. Scientific Products Ltd.製、内径 70mm）を用いることとし、それに試料およびコイルを挿入・設置するための試料スティックを開発した。その試料スティックの全体（断面）を図 1 に示す。また、図 2 に中性子ビームが通る箇所を拡大した図を示す。コイルはコーンと呼んでいる部品（図 2 の赤色と黄緑色の部品）のパイプの外側に挿入する。コーンの広がり角度はビーム中心から 22.5° で反対のパイプ側は 8.1° のため、最大の散乱角は 30.6° すなわち、30° を確保している。試料はヘリウムガスにて 1.5K(minimum)にまで冷却される。

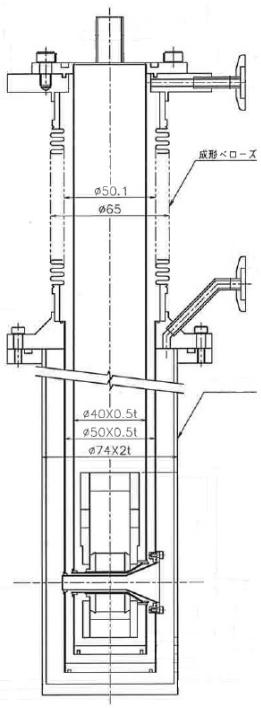


図 1: 試料スティックの全体（断面）

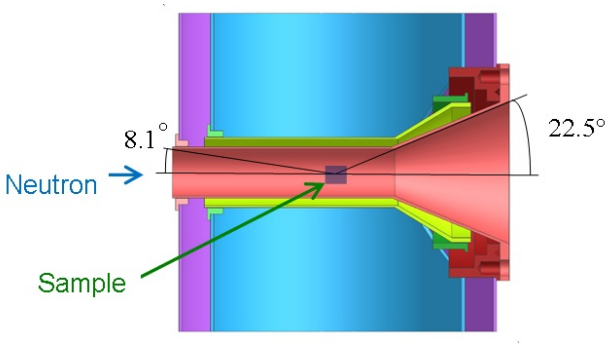


図 2: コーン部拡大断面

2.2　　MLF 高分解能チョッパー分光器 HRC (BL12)におけるパルス強磁場実験

MLF 高分解能チョッパー分光器 HRC(BL12)にて、本パルスマグネットシステムを用いた中性子利用実験を行った。(これが本パルスマグネットシステムを用いた最初の中性子利用実験である。) 試料は SrCu2(BO3)2 を用いた。

コイルの電流波形の例を図 3 に示す。充電電圧が 1kV のとき、ピーク電流は約 3.34kA である。また、パルス幅はピークの半値(1.67kA)で 2.65ms である。またピーク電流までの立ち上がり時間は 1.5ms である。

充電電圧に対してピーク電流をプロットした図を図 4 に示す。この Vc-Ip 特性はほぼ線形の特性 (3.3A/V) を持っていることがわかる。これより充電電圧に対する出力のピーク電流値を見積もることができる。

図 5 はピーク電流に対する磁場のキャリブレーションデータである。本来試料を設置するコイルの中心に、ピックアップコイルを設置して磁場を測定した。この Ip-B 特性も、図 7 同様、ほぼ線形の特性 (6.6T/kA) を持っている。この傾きから、ピーク電流値に対する磁場の値を見積もることができる。例えば、図 3 の充電電圧 1kV・ピーク電流値 3.34 kA のとき、磁場は 22T と見積もれる。

この実験では、試料の温度を 2K 以下にまで下げるつもりであったが、実際には 6K までしか下がらなかった。この原因について、現在調査中であり、必要に応じて試料スティックを来年度に修正・改良等を行う予定である。

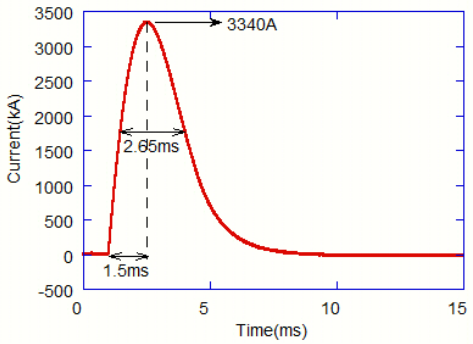


図 3: コイル電流波形の例

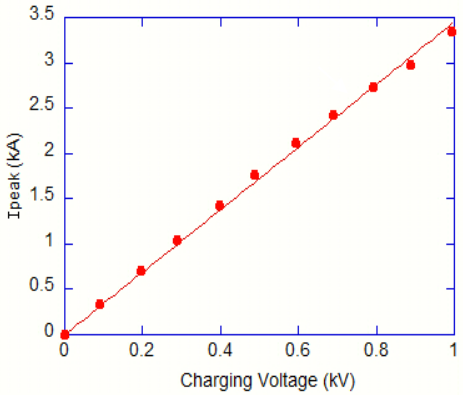


図 4: コイルの Vc-Ip 特性

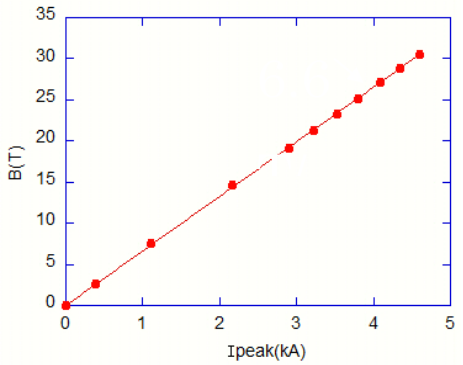


図 5: コイルの Ip-B 特性

謝辞(Acknowledgement)

本課題は、金属材料研究所磁気物理学研究部門に受け入れていただき、野尻浩之教授に担当していただきました。大変感謝いたします。

引用文献(Reference)

[1] M. Meissner and P. Smeibidl, Neutron News 12, 12 (2001).

プラズマ対向材料の熱・粒子負荷による表面損傷と粒子リテンション

研究代表者：九大応力研　徳永和俊
研究分担者：東北大金研　永田普二、栗下裕明、九大総理工　尾崎浩詔
九大応力研　松尾 悟、荒木邦明 長谷川 真、中村一男
名城大理工　土屋 文　核融合研　時谷政行

Surface modification on plasma facing materials by heat/particle loading and retention of particles

Kazutoshi Tokunaga[1], Shinji Nagata[2], Hiroaki Osaki[3], Hiroaki Kurishita[4], Satoru Matsuo[1], Bun Tsuchiya[5], Masayuki Tokitani[6], Kuniaki Araki[1], Makoto Hasegawa[1], Kazuo Nakamura[1]
[1]Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580
[4]International Research Center for Nuclear Materials Science, IMR, Tohoku University Oarai, Ibaraki 311-1313
[5]Department of General Education, Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya 468-8502
[6]National Institute for Fusion Science, Toki, Gifu 509-5292

Key Words: Tungsten, Helium, Tensile stress, Hydrogen, Retention

Tensile tests of W small tensile specimens, which are irradiated with 10 keV helium ions at RT up to a fluence of 5 x 10^{21} ions m^{-2}, are performed at 1073 K under a strain rate of 2 x 10^{-4} s^{-1}. The specimens are tested after they are plastically strained to 2%, 5%, 10% and 20%, respectively. After the tensile test, surface modifications are examined with a field emission type scanning electron microscope (FE-SEM). Quantitative analyses of depth profiles of target composition including the implanted He and H in the W specimen before and after the tensile tests are also carried out by RBS and ERD.

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、プラズマとそれに対向するプラズマ対向材料との相互作用の現象を明らかにし、さらに、制御する必要がある。特に、プラズマ対向材料は、プラズマからの熱負荷や水素同位体・ヘリウム(He)の粒子照射を受ける。その結果、熱応力、スパッタリング、照射・潜在欠陥と注入水素・ヘリウムの相互作用によるバブル形成等により様々な表面損傷が発生し、対向材料の健全性、寿命等に大きな影響を与える。また、対向材料に注入した水素同位体のプラズマ中への再放出により、燃料のプラズマ中の水素同位体の制御に大きな影響を与えている。本報告では、予めHe注 入したタングステン(W)に応力を負荷することにより発生する表面損傷やHeリテンショ

ンについて報告する。

２．実験方法

粉末焼結Wの板材から微小引張試験片を切り出し、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、全長 16 mm、平行部の幅 1.2 mm、厚さ 0.4～0.5 mm、長さ 5.0 mm である。この引張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^{21} He/m^2 照射した。その後、高温引張試験機を用いて、温度 800℃、歪み速度 2 x 10^{-4} s^{-1} で塑性歪みが、それぞれ、2%、5%、10%及び 20%となるまで引張試験片に応力を負荷した。その後、東北大学金属材料研究所の加速器を用いて、4MeV のエネルギーの $^{16}O^{4+}$ を用いたラザフォード後方散乱分光法(RBS)及び反跳粒子検出分析法(ERD)によるイオンビーム解析を行った。さらに電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて He 照射した引張試験片やさらに応力負荷した引張試験片の表面形状を調べた。

３．結果および考察

図１には、He 照射前後の ERD スペクトルを示した。He 照射前のW表面は軽水素(H)が吸着していることがわかる。He 照射後は、表面近傍に He が吸蔵されると共に、Hも増大していることがわかる。表面観察の結果、結晶粒に依存しブリルターが形成されており、表見近傍の欠陥に大気中のHが吸着したものと考えられる。800℃加熱後は、He の深さプロファイルが均一化している。図２には、応力負荷前後の ERD スペクトルを示した。歪量が大きくなるに従い、He のプロファイルは低下しており、He の吸蔵量が低下していることがわかる。表面観察の結果、歪量が 5%以上では、He 照射Wには、微細なき裂が発生しており、これらの形状変化が He の放出と関連しているものと考えられる。また、き裂は、He 照射面近傍の He バブルの存在により、塑性変形により非 He 照射面や内部で発生した転位は He 照射面近傍ではすべることができず（塑性変形できず)、これが、き裂の発生につながったものと考えられる。

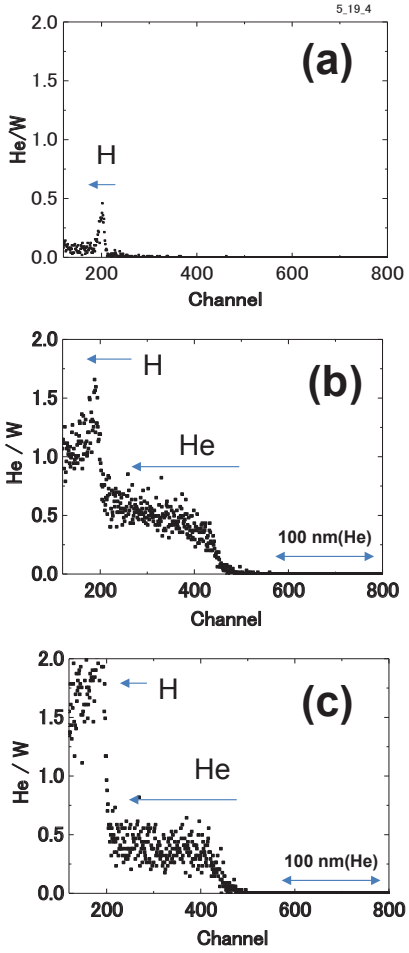


図 1 He 照射前後の ERD スペクトル ((a):He 照射前、(b):He 照射後、(c) : He 照射後、800℃加熱後)

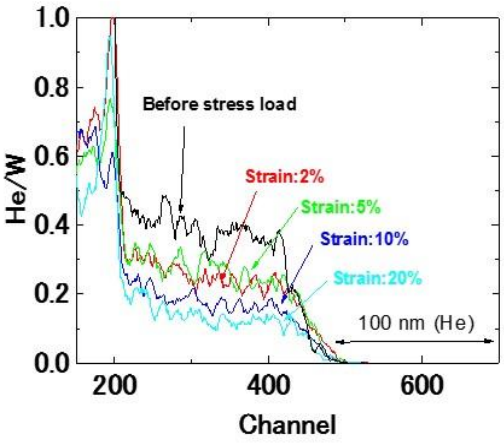


図 2 応力負荷前後の ERD スペクトル

高純度の核融合炉用低放射化バナジウム合金におけるチタン濃度の最適化

研究代表者：核融合研　長坂 琢也
研究分担者：東北大金研　佐藤 裕樹　福井大原子力研　福元 謙一
太陽鉱工（株）　櫻井 星児　野村 和宏　吉永 英雄

Optimization of titanium concentration in high-purity low-activation vanadium alloy for fusion reactors

Takuya Nagasaka, Yuhki Satoh[1], Ken-ichi Fukumoto[2], Seiji Sakurai[3], Kazuhiro Nomura[3], Hideo Yoshinaga[3]
National Institute for Fusion Science, Toki, Gifu 509-5292
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
2Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, Tsuruga, Fukui 914-0055
3Taiyo Koko Co., Ltd., Ako, Hyogo 678-0232

Keywords: Fusion blanket material, precipitation, recrystallization, high temperature strength, low temperature ductility

Low-activation vanadium alloy is a candidate for structural materials for fusion reactor blanket. The alloying element, Ti, is essential to form Ti-CON precipitates by scavenging effect and improves ductility, however degrades low-activation property under neutron irradiation condition. The present study seeks the optimum alloy composition with the minimum Ti concentration and with comparable ductility and strength to current reference vanadium alloy. Concentrations of Ti and the alternative alloying element, Cr, were systematically varied to clarify their effects on the mechanical properties. The preliminary investigations on hardness recovery and recrystallization after working indicated that the scavenging effect of Ti remained with 1 mass% Ti compared with the current vanadium alloy containing 4 mass% Ti.

1. 緒言（Introduction）

低放射化バナジウム合金（V-4 mass% Cr-4 mass% Ti）は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。V 合金は侵入型不純物、すなわち C, N, O が固溶すると延性が低下するため、V よりもこれらの不純物と親和力が大きく、Ti-CON 析出物を形成してスカベンジング効果を発揮する Ti が合金元素として添加されている。一方 Ti は、中性子照射環境で放射化して K-42 となることで、V 合金の低放射化特性を劣化させるため、その添加量は最小限に抑える必要がある。従来の研究では C, N, O の不純物濃度合計が 600 mass ppm 程度の合金を用いて Ti 濃度の最適化が行われ、その値は 4 mass%とされている。これに対し、核融合研と大学で開発がすすめられている高純度 V 合金 NIFS-HEAT 中の C, N, O の不純物濃度合計は 300 mass ppm 程度であるため、延性を保ちつつ Ti 添加量を抑えられる可能性がでてきた。Ti は延性だけでなく強度上昇にも寄与しているため、低 Ti 化した場合には強度を補う必要がある。これに対しては、これまでの共同研究にて、低放射化特性に害の無い Cr の増量による高強度化に見通しを得ている。そこで本研究では、Ti, Cr 濃度を系統的に変化させた V 合金を作製し、低 Ti 化が延性に及ぼす影響と Cr 増量による強化を明らかにし、延性と強度を保ちつつ、低放射化特性をより一層改善することを目的とする。平成 28 年度は Cr, Ti 濃度、不純物 O 濃度を変化させた試料を溶製した。一部試料について、加工後の熱処理による回復・再結晶挙動を調査した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

高純度 V, Cr, Ti を用い、Ti 濃度 0~4 wt%、Cr 濃度 4~8 wt%の範囲で変化させた V 合金をアーク溶解で作製した。溶解規模は 50 g である。用いた高純度 V の化学分析結果及び、従来材との比較を表 1 に示す。従来材

である NIFS-HEAT-2（NH2）に使用されたのが V-LI である。V-LI を改良し、中性子照射環境で長半減期の核種を生成する Mo 不純物を低減したのが P-1-V である。P-1-V-LO は P-1-V をさらに改良し O 不純物濃度を低減したものである。本研究では、P-1-V 及び P-1-V-LO を素材として用い、Ti 濃度、Cr 濃度の変化に加え、O 不純物濃度の異なる試料を作製した。溶解ボタンはステンレス容器に真空封入後、約 1000℃にて熱間プレスを行った。その後封入容器を除去、表面を研磨後に冷間圧延し、最終的に厚さ 0.25 mm と 1 mm の板材を得た。熱間プレス圧下率は約 50 %、冷間圧延における圧下率は 0.25 mm の板で 95 %、1 mm の板で約 80 %である。加工後の回復・再結晶挙動を調査するため、真空中で 400~1200℃、1 h の等時焼鈍を行った。熱処理後は引張試験、硬さ試験、微細組織観察を行う予定であり、平成 28 年度は一部の試料において硬さ測定を行った。

表 1　バナジウム合金共通材料 NIFS-HEAT-2 及び純バナジウムの化学分析結果（*mass%、他は mass ppm）

	Cr	Ti	C	N	O	C+N+O	Al	Ni	Co	Nb	Mo
NH2	4.02*	3.98*	69	122	148	339	59	7	0.7	0.8	24
V-LI	2	6	120	116	69	305	270	1	< 1	1.9	15
P-1-V			40	70	440	550	1.5	3.7	0.39	0.9	3.6
P-1-V-LO			70	57	195	322	110				< 10

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に加工後の熱処理による硬さの回復挙動を示す。図では、P-1-V を用いた V-4Cr-4Ti 合金、V-(4, 6, 8)Cr-1Ti 合金、そして V-LI を用いた NH2（V-4Cr-4Ti 合金）の硬さを示している。Ti, Cr 濃度が同じ NH2 と P-1-V-4Cr-4Ti の比較では、400～800℃熱処理後の P-1-V-4Cr-4Ti の硬さが NH2 よりも大きかった。P-1-V-4Cr-4Ti は小規模（50 g）試料であるため、大規模（80 kg）溶解材である NH2 よりも熱間加工後の冷却速度が大きく、冷却過程での Ti 析出物形成及び結晶粒成長が抑えられ、進入型不純物による固溶硬化、結晶粒微細化硬化が大きい可能性がある。さらに、NH2 では 600℃で再結晶が開始するが、P-1-V-4Cr-4Ti では冷間加工における圧下率が NH2 の 99 %より小さいので、再結晶による軟化が遅れている可能性がある。1000℃熱処理後は両者の差は小さくなったことから、この条件では再結晶が完了し粒成長と Ti 析出物の成長が起こり、微細組織の差が小さくなっているものと考えられる。低 Ti 合金である P-1-V-4Cr-1Ti 合金の硬さは NH2 及び P-1-V-4Cr-4Ti 合金より小さいが、Cr 濃度の増加とともに硬さが上昇し、強度を補えることが示唆された。全ての試料において 1200℃では 1000℃熱処理と比較して硬化を示した。NH2 における研究から、これは 1000～1200℃では Ti-CON 析出物が分解し、進入型不純物による固溶硬化が大きくなっていく過程を示している。すなわち、Ti を減らした合金においても 1000℃まで Ti がスカベンジング効果を発揮する挙動は変わらず、合金の延性が保たれることが期待できる。今後は、強度、延性を引張試験により評価し、従来材と同様の機械特性を維持しつつ、低 Ti 化することを目指す。

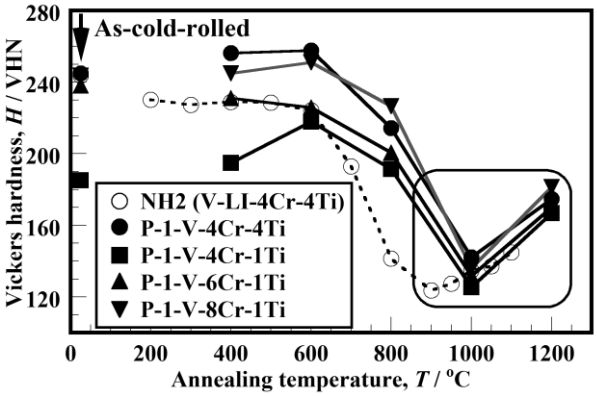


図 1　加工後の熱処理による硬さの回復

4. まとめ（Conclusion）

核融合炉用バナジウム合金の機械特性を維持しつつ、さらに低放射化特性を向上させるため、低 Ti 濃度の合金開発を開始した。Ti, Cr 濃度を系統的に変化させた合金試料を作製し、加工後の回復・再結晶挙動の調査を開始した。現状 4 mass%の Ti 濃度を、1 mass%まで減らしても Ti 添加の目的のひとつであるスカベンジング効果が維持されることが示唆された。今後は引張試験により機械特性を評価する。

アクチノイド金属間化合物の異方的伝導特性

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[1], Yuji Matsumoto[2], Naoyuki Tateiwa[1], Jiří Pospíšil[1], Tomoo Yamamura[3]
[1]Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195
[2]Graduate Schoolf of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, 466-8555
Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: actinide compounds, magnetoresistance, Hall effect

Physical properties of actinides compounds are governed primarily by 5f electrons. Because of large angular momentum, 5f electrons often carry magnetism. On the other hand, due to the spatial extent and resulting hybridization they acquire itinerant characters as well. Among a series of actinides compounds, so-called 115 compounds crystallizing in the tetragonal $HoCoGa_5$-type structure have extensively been studied because of unusual correlated electronic states. Those compounds are also good cases to study electronic transport properties in detail because of availability of extremely high quality samples. Among them, we discuss electronic properties of $URhGa_5$.

1. はじめに

正方晶 $HoCoGa_5$ 型結晶構造をとる一連のウラン化合物 $UTGa_5$ (T:遷移金属)は、同一の構造を保ったまま遷移元素の置換が可能な系である。また、遷移金属の d 電子数が物性を支配することが知られている。その中で、$UTGa_5$(T: Co，Rh，Ir)は非磁性の半金属であることが知られている。一方、これらのウランサイトをプルトニウムに置換した系は超伝導を示すことが知られており、その電子状態に関心が保たれている。本研究では、この中で URhGa5 を選択し、その磁気抵抗とホール効果を測定した。

2. 実験方法

測定に用いる単結晶試料は、原子力機構東海において、Ga 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を行い、結晶構造を決定した。また電気抵抗測定を行い残留抵抗を評価した上で、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、$URhGa_5$ のホール抵抗の温度依存性を示す。最初に述べたように、$URhGa_5$ は磁化率が小さな非磁性に近い金属である。電気抵抗は通常金属と同様の振る舞いをしており、5f 電子は遍歴状態にあると考えられる。ところがホール抵抗の振る舞いは複雑である。図1には 4.5T 及び 9T の測定結果を示すが、100K 以上の高温では温度降下と共にホール抵抗が増大する。この領域ではホール抵抗は磁場に比例しているが、より低温では顕著な磁場依存性が現れるとともに、20K 付近で弱い異常が現れる。このような複雑な振る舞いはおそらく 5f 電子に起因するもの

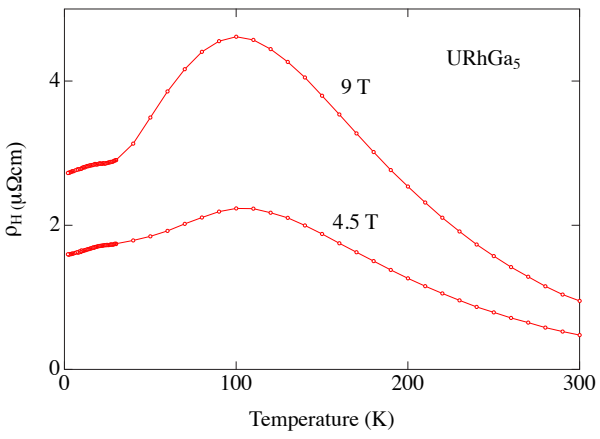


図 1 $URhGa_5$ のホール抵抗の温度依存性

であると予想される。本物質では、フェルミ面が実験的に決定されているため、さらにデータを蓄積して詳細な解析を行う予定である。一方で、参照物質として 5f 電子を持たない同型の $ThRhIn_5$ の研究も必要であり、この準備にも着手している。これらの理解によりアクチノイド化合物における磁性及び超伝導の発現に関する知見が得られると期待される。

[1] S. Ikeda, Y. Tokiwa, T.D. Matsuda, A. Galatanu, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Haga, Y. Onuki, Physica B **359-361** (2005).

ウラン錯体における遅い磁気緩和現象の観測

研究代表者：阪大院理　福田 貴光
研究分担者：東北大金研：山村 朝雄 白崎 謙次 渡邊 博仁

Observation of slow magnetic relaxations in uranium complexes

Takamitsu Fukuda[1], Tomoo Yamamura[2], Kenji Shirasaki[2], Hirohito Watanabe[2]
[1]Department of Chemistry, Graduate School of Science,
Osaka University, Toyonaka Osaka 560-0043
[2]Laboratory for Alpha-Ray Emitters, Institute for Materials Research,
Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: uranium, f-block element, magnetic anisotropy, slow magnetic relaxation

The *f*-block elements, *i.e.* lanthanides and actinides, are known to exhibit large internal spin-orbit interactions, and accordingly, their electronic structures can be described by using the total angular momentum **J** rather than independent **L** and **S**. The **J** states of a free lanthanide/actinide ion have the (2*J*+1)-fold degeneracy which can be lifted by the presence of appropriate ligand fields. If thus obtained sublevel structures have large $|J_z|$'s for the energetically isolated ground states, the ion exhibits large axial magnetic anisotropy, resulting in observing slow magnetic relaxation phenomena at a single molecular level. Extensive studies on metal complexes having 4*f* magnetic center(s) have been reported to date since the double-decker phthalocyaninato terbium(III) complex was first reported to exhibit extraordinarily large blocking temperatures. On the contrary, very limited actinide complexes have been studied with a view to slow magnetic relaxations. Since actinide ions are able to have variety of oxidation states, and their 5*f*-electrons have much larger extensions compared to the corresponding lanthanide ions, actinide complexes are one of the attractive targets to study relationship between magnetic anisotropy and magnetic relaxation phenomena.

This study aims to observe slow magnetic relaxation phenomena on uranium(IV) complexes, and for this purpose, synthetic and purification procedures for a double-decker type phthalocyaninato uranium(IV) complex have been developed. At present, we have succeeded in synthesizing the desired uranium(IV) compound by employing a newly developed synthetic technique. The purification processes are in progress.

1. 諸言

分子が示す磁気特性のうち，１つの分子内で，ある特定の軸方向に沿って磁気モーメントが双安定である（イジング型の磁気異方性を有する）分子は単分子磁石（single molecule magnets, SMM）と呼ばれ，分子サイズレベルでの磁気モーメントの制御が可能であることや，量子効果に基づく磁気物性が顕著に現れることから，高密度情報記録素子，あるいは量子コンピューティングの基本原理としての発展が期待されている。SMM 特性は，交流印加磁場に対する磁化応答の遅れ（交流磁化率の複素成分）を検出することで評価できる。研究初期においては，3*d* 遷移金属を用いた複核クラスター錯体が示す合成スピン（**S**）を利用した SMM が研究の主流であったが，磁気異方性の大きさの指標となるブロッキング温度が小さい欠点があった。これに対し，2003 年に新しく登場したランタノイドイオンを利用した SMM は，ランタノイドイオンの *f* 電子系が持つ全角運動量（**J**）の副殻準位（J_z）に由来する異方性の発現を基礎とする。即ち，自由イオンにおいて縮退している J_z が，配位子場により縮退がとけ，その結果生じる磁気異方性を利用した SMM であり，前述のクラスター型と比べて，原理的に高いブロッキング温度が得られやすい特徴を有している。[1] これらの異方性発現のメカニズムを局在性の観点で分類すると，クラスター型は複数のスピン中心の交換相互作用に基づくものであり，ランタノイド型は局在化した *f* 電子系のスピン軌道相互作用に基づくものである。

一方，最近になり，アクチノイドイオンを用いた SMM が欧米のグループを中心に報告され始めている。[2] アクチノイドはランタノイドイオンよりも大きなスピン軌道相互作用定数を有すると同時に，5*f* 系の動径方向への拡がりが大きいことに基づく交換相互作用の発現も期待できる「ハイブリッド系」であるため，その相乗効果による新規物性が期待される。アクチノイド SMM の初めての例は Trigonal Prismatic 配位子場を有するウラン３価錯体であり，その後，現在までにいくつかのウラン錯体とネプツニウム４価，およびプルトニウム３価錯体について SMM 特性が報告されているが，報告数は極めて少なく，物性を議論する基礎的な情報が不足している。ウランは２価から６価までの幅広い酸化状態をとり得るが，これまでに SMM 特性が報告されている例は，３価錯体に偏っている。しかし，３価以外の価数を容易にとり得ることが，ランタノイドとは異なるアクチノイド特有の性質であることを考えると，３価以外のウラン錯体における SMM 特性の評価を行うことは重要である。特に高酸化状態では配位子場分裂が大きくなることが期待されるため，配位子場分裂に基づく磁気緩和の遅れが３価錯体と比べてどのように変化するかは興味深い。本研究ではウラン錯体としては初めての例（f^2 系としてはアクチノイド錯体で初）となる４価ウラン錯体における遅い磁気緩和の観測を目指すことを目的とする。

2. 実験

本研究では４価ウラン錯体として，図１に示す２層型フタロシアニン誘導体（M = U）を合成し，その磁気特性を評価する。ランタノイド SMM において，積層フタロシアニン錯体は研究例が最も多く，その磁気緩和過程が申請者らを含め，多数の研究グループにより詳細に調べられている。従って，そのウラン同型体を用いることで，ランタノイド錯体との比較が可能となる。錯体自体は既知化合物であるが，ウラン取扱いの制約上，文献通りの操作が難しい箇所があるため，本研究では，文献を参考にしつつ，合成・精製プロセス自体を見直すことを第一目標とした。[3]

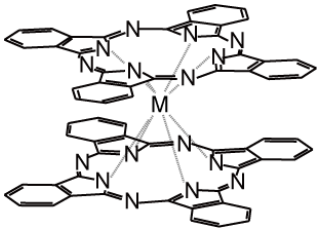


図１　二層型π共役錯体の分子構造。M として様々な *f*－ブロック元素が選択可能。

3. 結果および考察

原料の一つである４価の塩化ウラン UCl_4 は，以下の２段階反応により合成した。初めに，U_3O_8 を濃硝酸に溶解した溶液を，水酸化ナトリウムを用いて pH 2 に調節し，そこに過酸化水素を反応させて UO_4 の水和物とした後，電気炉で焼結することでα-UO_3 を得た。次に，これを塩酸に溶解して得られた UO_2Cl_2 溶液を，定電流電解還元（アノード：白金電極，カソード：水銀電極）することで UCl_4 へと変換した。電解に伴い，溶液色が黄緑色から濃緑色へと変化した。カソード側溶液を取り出し，真空乾燥することで緑色固体を得た。CHN 元素分析の結果，この固体には水素原子が重量比 1.6%含まれることが分かった。これは結晶水が一部残留していることと，一部の塩が水酸化し，$UCl_3(OH)$ が混入しているためであると考えられるが，以降の反応を進めるに当たりに支障ないと判断し，これ以上の精製を行わずに合成に用いることにした（図２）。

図２　合成した UCl_4

得られた UCl_4 をフタロニトリルと混合し（図３左），専用に設計したヒートバスを用いて急速加熱することで，濃緑色の反応粗生成物（図３右）を得た。これをエタノールで洗浄し，濾過・乾燥することで目的錯体の粗結晶が得られた。紫外可視吸収スペクトルより，この粗結晶には目的物の他，ウラン配位していないフタロシアニン配位子（無金属体）が一定量含まれることが確認された。反応温度，反応時間等の条件を変えた合成実験を繰り返し行うことで，目的錯体の収率が最大となるよう条件を絞り込んだが，完全に無金属体を除くには至らなかった。文献３ではカラムクロマトグラフィーを用いた溶液系での精製が報告されているが，大量の廃棄物が出るため，本実験では昇華精製による目的物の単離を試みた。

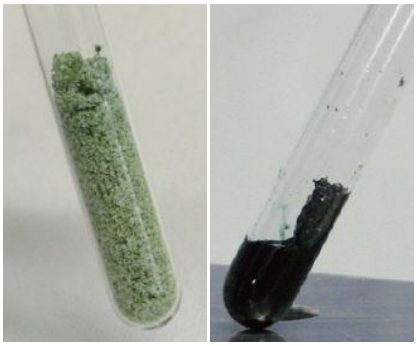


図３　UCl_4 とフタロニトリルの混合物（左）と，反応後の粗生成物（右）

二重ガラス管に粗生成物を移し，3 mTorr 以下に真空排気しながら，電気炉で 450℃に加熱すると，ガラス管内にフタロシアニン錯体の微結晶が析出した（図４）。昇華条件を最適化することで，純粋な目的錯体を単離することに成功した。

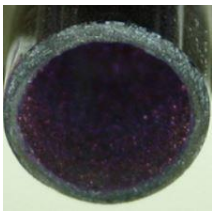


図４　ガラス管内部に昇華結晶化したフタロシアニン

4. まとめ

28 年度研究により，２層型フタロシアニンのウラン４価錯体の合成，ならびにその真空昇華プロセスを確立した。29 年度は本錯体の動的磁気特性の評価へと研究を進める計画である。

アクチノイドはスピン軌道相互作用定数が，対応するランタノイドよりも大きく，また配位子場定数も大きい。例えば，３価の塩化物で３価ウランと３価ネオジムを比べると，スピン軌道相互作用定数がそれぞれ 1607 および 880 cm^{-1} と倍近い違いを示しており，また配位子場パラメータ（B_2^0）も 260 および 163 cm^{-1} と大きな違いを示している。結果として，基底副殻準位と第一励起状態のエネルギー差は 208 および 115 cm^{-1} となる。これだけを考えると，ウラン SMM は高いブロッキング温度を示すことが予想されるが，文献に報告された実験データを見ると，ブロッキング温度はランタノイド錯体よりもむしろ小さく，何らかの磁気緩和過程が存在していることが示唆されるが，その詳細はまだ明らかではない。本研究の推進により，アクチノイド錯体における磁気緩和メカニズムの理解を進めることができるものと考えている。

引用文献

1. N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
2. K. R. Meihaus, J. R. Long, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2517.
3. K. M. Kadish, G. Moninot, Y. Hu, D. Dubois, A. Ibnlfassi, J. –M. Barbe, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8153.

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[1], Narumi Kondo[1], Yudai Shigekawa[1], Yuki Yasuda[1], Atsushi Shinohara[1], Tomoo Yamamura[2], Takashi Yoshimura[3], Koichi Takamiya[4], Tsutomu Ohtsuki[4]
[1]Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Radioisotope Research Center, Osaka University, Suita 565-0871
[4]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 well checked by performing solvent extraction for Zr and Hf (homologues of Rf) and Sm and Eu (lanthanides) in the HCl/Aliquat 336 system. Then, “online” solvent extraction of Zr and Hf was performed using the accelerator and gas-get transport system of nuclear reaction products. From the results, we determined the suitable experimental conditions for superheavy element, Rf. After that, we succeeded in performing extraction of Rf at RIKEN and now the data are under analysis.

1. 諸言

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、開発した装置を用いて実際に加速器オンラインの溶媒抽出実験をおこなった。そして、最近実際に理化学研究所にて 104 番元素 Rf を合成して、その溶媒抽出実験に成功した。

2. 実験と結果

放射性トレーサー^{88}Zr と ^{175}Hf や Sm と Eu の安定元素を用いた実験により、迅速溶媒抽出装置の開発がすすんだため、今回は実際に大阪大学核物理研究センターの AVF サイクロトロンとそれに接続した核反応生成物の迅速オンラインガスジェット搬送装置を用いて加速器オンラインの抽出実験を行った。有機相は、Aliquat 336 をベンゼンまたは四塩化炭素に溶解したものを、水相には塩酸を用いた。この結果から、実際に Rf の実験を行うために適した実験条件を決定した。特に 8 M 以上の濃度条件下で、十分に平衡到達した分配比が加速器オンライン実験において得られることが分かった。そこで、次に実際に理化学研究所に装置を設置し、実際に Rf の合成とオンラインの溶媒抽出実験を決定した条件下で行うことができた。3 種類の抽出剤濃度条件下で実験を行い、濃度の変化に応じて Rf と Hf の分配比が明らかに変化する様子が加速されたが、現在、詳細な解析はまだ終わっていない状態である。

引用文献

[1] H. Itabashi et al, J. Flow Injection Anal. **20**, 193 (2003).

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：金沢大医薬保健 川井　恵一，小林　正和，加藤　俊貴
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[1], Keiichi Kawai[1], Masato Kobayashi[1], Toshiki Kato[1], Mitsuyoshi Yoshimoto[2], Tomoo Yamamura[3]
[1]Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University, Kanazawa 920-0942
[2]Exploratory Oncology Research and Clinical Trial Center, National Cancer Center, Kashiwa 277-8577
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: alpha emitter, ^{225}Ac, targeted alpha therapy, radionuclide therapy, pancreatic cancer

Abstract: Pancreatic cancer is one of the most incurable malignant tumors. Although, surgery is the only option to cure this cancer, however, the 5-year survival rate is still poor. We have been paid attention to radionuclide therapy to overcome this issue. Especially, targeted alpha therapy is a promising option due to the high liner energy transfer and short path length of alpha particle in tissues. In this study, we examined the labeling conditions of an α emitter ^{225}Ac for DOTA or DOTA binding peptide. It was found that high yields of ^{225}Ac labeling were accomplished when we use at basic pH and the high-temperature condition. Furthermore, the mole ratio of DOTA and ^{225}Ac of about 50000: 1 or more was necessary for labeling. In the comparison of the labeling yields to DOTA peptides of 4-arm and 3-arm, it is better to use 4-arm-DOTA derivative for labeling ^{225}Ac since 4-arm was possible to label with high labeling yield even at lower pH. We are planning to synthesize ^{225}Ac labeled 4-arm DOTA conjugated peptide c (RGDfK) which is specific for accumulation to pancreatic cancer. Then, start to evaluate the therapeutic efficacy of ^{225}Ac using pancreatic tumor bearing-mice.

1. 緒言（Introduction）

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αvβ3インテグリンに着目し、マウス実験において放射性 ^{111}In 標識 DOTA-c(RGDfK)（αvβ3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、 ^{111}In-DOTA-c(RGDfK) や ^{111}In-DOTA-E[c(RGDfK)]$_2$ 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。

本研究ではβ線よりも生物学的効果比の高いα線を放出するα放射体である ^{225}Ac に着目し、αvβ3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。これまでの研究では ^{225}Ac の標識に 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。そして昨年度の検討から ^{225}Ac を高い割合で抗体に標識出来る条件を見いだした[2]。一方、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、つまり 3 本側鎖(3-arm)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、^{225}Ac との標識が向上するという結果が報告[3]されている。そこで本検討では 4 本の側鎖(4-arm)を維持した DOTA-c(RGDfK)の合成およびそれを用いた ^{225}Ac との標識を検討した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

^{225}Ac は金属材料研究所アルファ放射体実験室で分離精製し、0.1M HCl 溶液として調製した。^{225}Ac の DOTA への標識に関わるおもな要因には、反応 pH、温度、^{225}Ac と DOTA の反応濃度が考えられる。そこで ^{225}Ac の DOTA への最適な標識条件を求めるためにこれらの条件を変化させて、各条件での標識率を求めた。標識反応は pH を調整した緩衝液中で行い、クロマトグラフィによって ^{225}Ac と ^{225}Ac-DOTA を分離し、IP (イメージングプレート) を用いたオートラジオグラフィから得られたアクチノグラムにより標識率を算出した。先行研究では pH 5.0～5.5、あるいは pH 9.0 前後という広い範囲で標識が報告されているため、本検討では pH 4.0～11.0 の範囲で標識実験を行った。次に反応温度 45 ℃、反応容器の撹拌回転数を 1000 rpm とし、5、30、90 分間反応させ、反応時間依存性を調べた。さらに反応温度の違いによる標識率への影響を検討するために、反応温度を 10、37、45、70、95℃と変化させ、標識率を求めた。最後に DOTA の最終濃度の変化による標識率の変化を検討するために、反応温度 70℃、1000 rpm で攪拌を行い、5 分間および 30 分間反応させ標識率を求めた。また、DOTA 誘導体である *p*-SCN-Bn-DOTA や DOTA-NHS-ester が DOTA と同様に標識可能であるかどうかを検討するために、反応温度 45 ℃、1000 rpm で攪拌を行い、5 分間および 30 分間溶液を反応させ、標識率を求めた。

次に、ペプチドに導入した DOTA と ^{225}Ac の最適な標識条件を求めるために、前述の検討と同様に反応条件を変化させて、各条件での標識率を求めた。標識後はクロマトグラフィを行って ^{225}Ac トレーサーと ^{225}Ac-DOTA-α-MSH ペプチドを分離し、IP を用いてオートラジオグラフィから標識率を算出した。また DOTA の側鎖の違いを検討するために 4arm および 3arm の DOTA を用いて pH、反応温度（10, 45, 95 ℃）による標識率の変化の検討を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

^{225}Ac 放射能濃度、DOTA 濃度を一定にした条件で温度、pH、反応時間を変化させた場合、標識率は反応時間、反応温度、pH に依存することがわかった（Fig.1）。特に、pH 9.0 においては反応温度が 10 ℃であっても標識率は 100 %近くであり、pH による影響が標識率には最も影響することが示唆された。アクチニウムはこれまで、塩基性条件下ではコロイドになり沈殿すると考えられており、^{225}Ac 標識を行っている他グループの先行研究でも標識を酸性側である pH 5.5 付近で行っているものが多く報告されていた。しかし、本実験あるいは近年報告されている研究[4]では、塩基性条件下での標識が高い標識率を示していた。

次に ^{225}Ac 放射能濃度、温度を一定として、DOTA 濃度を変化させた結果、標識率は DOTA 濃度依存性を認めた（Fig.2）。またこの検討においても、反応溶液の pH が高い方が、標識率が高くなることが示された。

そこで、3-arm と 4-arm の DOTA 誘導体に対する ^{225}Ac の標識を検討したところ、側鎖の違いによる標識率の変化は認められなかった。ところが DOTA 誘導体ではなく、3-arm と 4-arm の DOTA 結合ペプチドを用いて pH 依存性を調べたところ、pH が低い

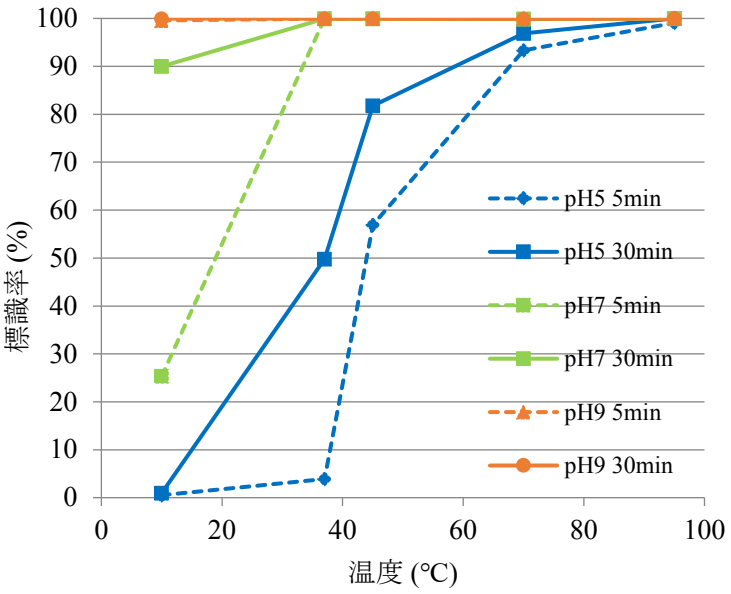


Fig.1：温度変化による標識率の変化

場合において 4-arm の方が高い標識率を示した。しかし pH9 の場合ではどちらも同様の値を示した（Fig.3）。DOTA は錯体を形成する際に，テトラカルボン酸（H_4DOTA）のプロトンが外れて，$DOTA^{4-}$や $HDOTA^{3-}$などの形なり，2, 3 価の金属カチオンと主に 6～8 配位子として配位する。^{225}Ac の場合、X 線や NMR などによる構造解析は行われていないが、その原子半径から DOTA とは 8 配位で錯体を形成し、円環構造内には収まらないとされており、$DOTA^{4-}$の形で存在する場合が最も反応性であると考えられる。先行研究[4]では、DOTA は pH 9.0、45 ℃において反応性の $HDOTA^{3-}$が 40%, より反応しやすい $DOTA^{4-}$が 30%になり、pH 9.0, 90 ℃において $DOTA^{4-}$は 70%となると報告している。さらに、pH 5.5 においては不活性である H_2DOTA^{2-}が 90%を占めていると報告している。これらのことより、反応性の高い $DOTA^{4-}$がより多い割合で存在している塩基性環境の方が、酸性環境に比べてより効果的に標識を行えると考えられる。

以上の実験結果および考察を基に、最後に 4arm の DOTA 誘導体を用いて標識率の温度依存性を求めた。その結果、pH 9.0 の十分に塩基性である場合でも、標識率が 100％近くになるためには温度を高くする必要があることが判明した（Fig.4）。

本実験で使用した ^{225}Ac は 2.49 kBq であり，これは原子数に換算すると約 3×10^9 個である。標識時の ^{225}Ac 最終濃度は 5.13×10^{-11} mol/L であった。^{225}Ac の濃度を 5.13×10^{-11} mol/L で固定して、DOTA の濃度を 2.5 mM, 250 μM, 25 μM, 2.5 μM と変化させて実験を行うと DOTA：^{225}Ac の分子数比が約 50000:1 となる DOTA 濃度 2.5 μM ではほとんど標識できなかったため，DOTA の ^{225}Ac での標識では少なくともこれ以上の DOTA の濃度が必要だと考えら

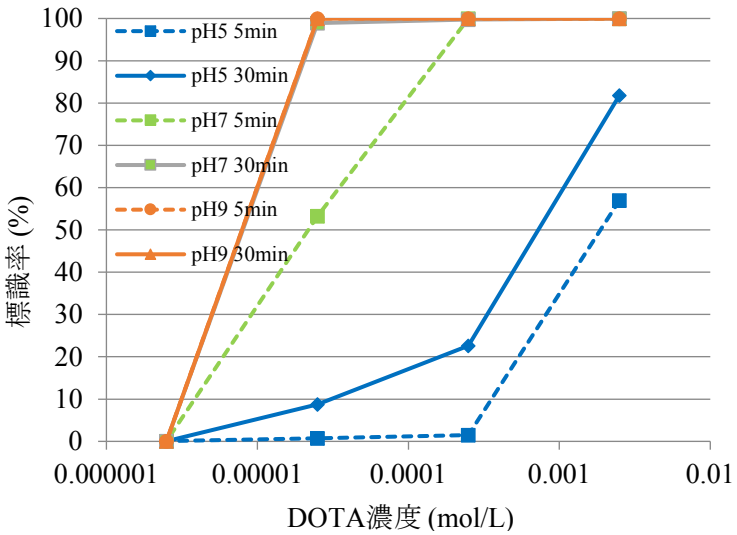


Fig.2：DOTA濃度の変化による標識率の変化

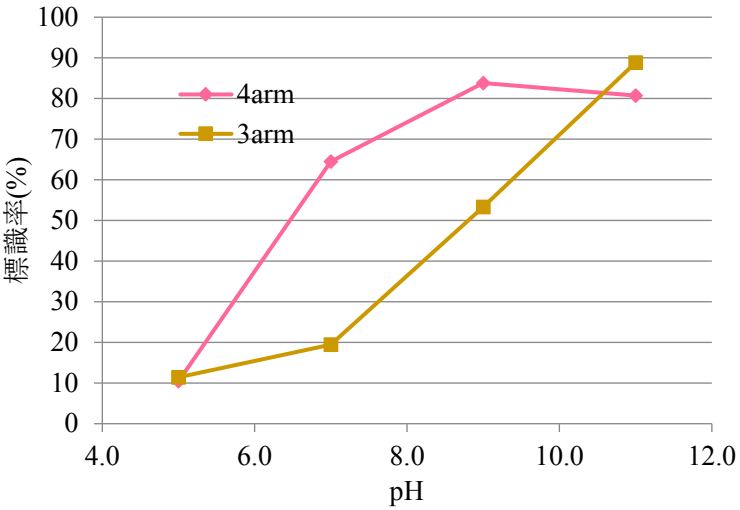


Fig.3：4arm / 3arm-DOTAペプチドの pHによる標識率の変化

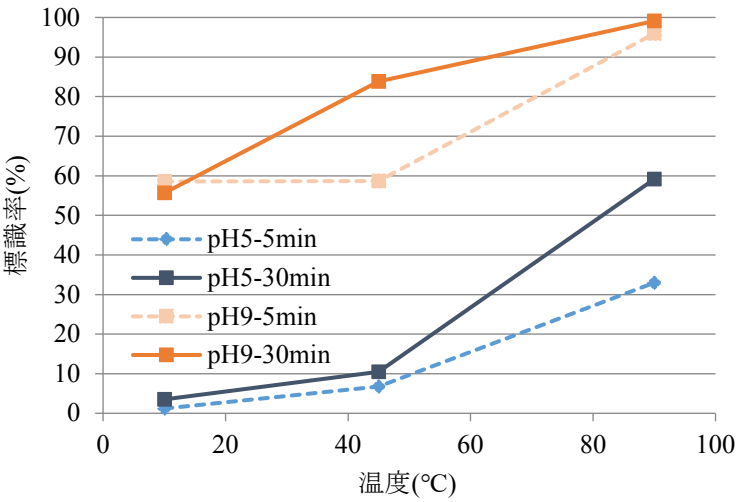


Fig.4：4arm-DOTAペプチドの温度による標識率の変化

れる．また、DOTA 濃度を変えた実験においても pH によって大きく標識率が変わることが判明した。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では ^{225}Ac の DOTA または DOTA 結合ペプチドへの標識条件の検討を行った。^{225}Ac 標識には塩基性の pH で、可能な限り高温で行うことが重要だと判明した。さらに DOTA：^{225}Ac の分子数比が約 50000：1 以上の条件が標識を行うために必要であると判明した。4arm-と 3arm の DOTA ペプチドへの標識率の比較では, 4arm の方がより低い pH で高い標識率で標識ができたころから、^{225}Ac の標識には 4arm の DOTA 誘導体を用いる方が適していると考えられる。今後はこの 4 本の側鎖を維持した DOTA を膵がん特異的集積性を持つペプチド c(RGDfK)と合成し、それを用いた ^{225}Ac との標識を行い、動物を用いた治療効果の検証を進めていく予定である。

引用文献（Reference）

[1] Yoshimoto M, Hayakawa T, Mutoh M et al., In vivo SPECT imaging with ^{111}In-DOTA-c(RGDfK) to detect early pancreatic cancer in a hamster pancreatic carcinogenesis model. J Nucl Med. 2012; 53(5): 765-71.

[2] 鷲山幸信ほか, 平成 28 年度 金属材料研究所共同利用研究報告書 2016.

[3] Maguire WF, McDevitt MR, Smith-Jones PM et al., Efficient 1-step radiolabeling of monoclonal antibodies to high specific activity with ^{225}Ac for α-particle radioimmunotherapy of cancer. J Nucl Med. 2014; 55(9): 1492-8.

[4] Kannengiesser S. Radiolabeling of antibodies and peptides with Ac-225, Ph.D. Thesis, University of Heidelberg, 2009.

遷移金属水素化物における低温磁性・伝導性の研究

研究代表者：KEK 物構研　本田孝志
研究分担者：KEK 物構研　大友季哉、池田一貴
東北大金研　佐藤豊人、折茂慎一

Study of magnetism and conductivity on transition metal hydrides

Takashi Honda, Toshiya Otomo, Kazutaka Ikeda, Toyoto Sato[1], Shin-ichi Orimo[1]
Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba 305-0801
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: strongly-correlated system, oxyhydride

Recently, hydride substitutional effect has been investigated in strongly-correlated oxides, such as ferroelectric, magnetic materials, and iron-based superconductor. Since hydride bond has ionic and covalent features which lengths are different each other, the change of physical properties is expected by controlling the bond type. We chose calcium nickel niobate showing new magnetic transition and synthesized an oxyhydride by using CaH_2 and calcium nickel niobate. We evaluated the structure after the synthesis with x-ray diffraction.

1. 緒言（Introduction）

酸素イオンと同程度のイオン半径を有する点を用いたヒドリド（水素陰イオン）置換効果は、Sr_2VO_4[1]、鉄系超伝導体[2]等の磁性・伝導性への寄与に関して研究が行われている。磁気転移点の上昇や超伝導転移点の変化など、これまでのフッ素・窒素置換効果で観測されていない物性が観測されている。ヒドリドはイオン結合性や共有結合性を取ることが知られており、結合長が異なることから置換によって結合種を制御することで物性の変化が想定される。

本研究では、水素化物の作成及び水素置換方法から酸水素化物の合成まで行い、構造の評価を行った。対象物質は水素化物の存在するカルシウムニッケル化合物とした。

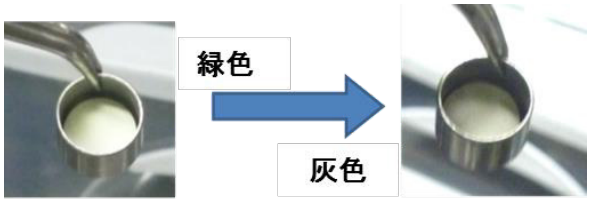
2. 実験方法（Experimental procedure）

金属 Ca に水素ガスを用いて水素化物 CaH_2 を作製し、カルシウムニッケルニオブ酸塩に作製した CaH_2 を混合し、Ar ガス 1 気圧で 16 時間焼成を行った。グローブボックスで作業を行い、試料は大気暴露せずに焼成を行っている。

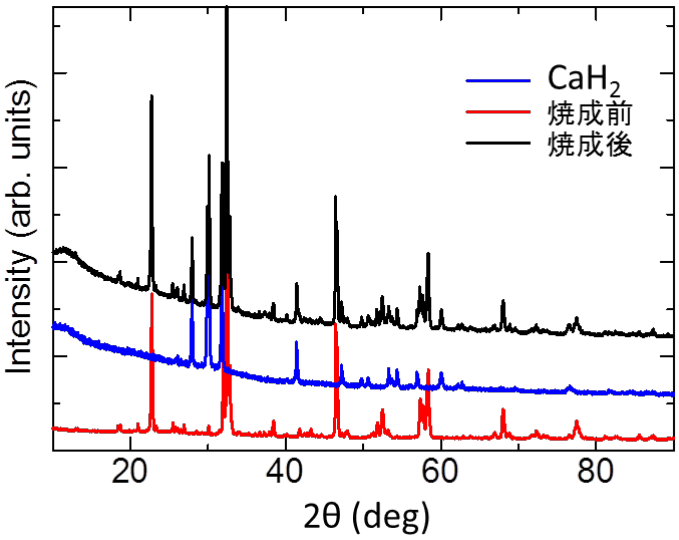
焼成後試料を用いて実験室 X 線回折を行い、試料の評価を行った。

3. 結果及び考察（Results and discussion）

焼成前後の試料の写真を右図に示す。変色していることから焼成反応していることは明らかである。



下図に X 線回折プロファイルを示す。X 線回折実験の結果から分解はなく、母物質の構造を維持している。



この反応が還元による酸素欠損か水素置換かを区別するためにも、今後ラマン分光実験を行う予定である。現在、不純物を取り除き、物性測定及び中性子回折実験（J-PARC MLF BL21 NOVA）を行っている。

4. まとめ（Conclusion）

カルシウムニッケルニオブ酸塩とカルシウム水素化物を混合し焼成を行い、分解せず母物質の構造を保ったまま反応が起こっていることを確認した。今後、焼成後の物性の変化や構造変化を詳細に解明し、ヒドリド置換効果の起源解明を行う。

謝辞（Acknowledment）

本研究の一部は、科研費若手研究 B（16K17759）の助成の下に進められました。

引用文献（References）

[1] J. Bang *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 136, 7221 (2014).

[2] M. Hiraishi *et al.*, Nature Phys. 10, 300 (2014).

電子ドープ系銅酸化物高温超伝導体の電荷励起スペクトラム

研究代表者：物質・材料研究機構　機能性材料研究拠点量子機能分野　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　機能性材料研究拠点量子機能分野　我妻友明

Charge excitation spectra of electron-doped cuprate superconductors

Hiroyuki Yamase[1], Masaki Fujita[2], Tomoaki Agatsuma[1]
[1]National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: charge excitations, plasmons, phase separation, x-ray scattering, cuprate superconductors

We have studied two topics of charge excitations in electron-doped cuprates: i) the origin of the V-shaped dispersion of charge excitations around $\mathbf{q}$=(0,0) observed by resonant inelastic x-ray scattering (Lee *et al.*, Nat. Phys. **10**, 883 (2014)) and ii) the origin of the low-energy charge excitations around $\mathbf{q}$=(0,0) found in the Hubbard model (Tohyama *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 014515 (2015)). For the subject i), we have computed the density-density correlation function in the *t*-*J* model by including interlayer hopping and the long-range Coulomb interaction. We have found that the observed V-shaped dispersion can be the plasmon mode with a finite out-of-plane momentum q_z (Phys. Rev. B **94**, 075139 (2016)). Concerning the topic ii), we have studied the effect of the Coulomb interaction on the charge excitation spectrum near $\mathbf{q}$=(0,0) in the *t*-*J* model. We have found that the low-energy charge-excitation mode is indeed present around $\mathbf{q}$=(0,0), and it originates from the proximity to phase separation. Once phase separation is suppressed by the Coulomb interaction, the low-energy charge mode is substantially suppressed and disappears (J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 034706 (2017)). Hence we expect only the plasmon modes around $\mathbf{q}$=(0,0) for the parameters in Phys. Rev. B **94**, 075139 (2016), which may be appropriate for electron-doped cuprates.

１．緒言

La系銅酸化物高温超伝導体でスピンと電荷が共に秩序化するスピン電荷ストライプオーダーが広く知られています。ところが近年、Y系、Bi系、Hg系、さらに電子ドープ系においても電荷秩序が観測され注目を集めています。特に、スピンの秩序化を伴わずに電荷のみが秩序化する点で、従来から知られていたLa系とは決定的に異なっています。このような電荷秩序がLa系以外の物質でユニバーサルに発見されたために、銅酸化物高温超伝導機構を解明する新たな手がかりになると期待されています。

実験的には共鳴非弾性X線散乱で電荷励起スペクトラムが直接的に測定されます。その散乱過程は複雑であるものの、電荷密度の相関関数で近似的に記述出来ると信じられています。しかし、一口に「電荷励起」と言っても、通常の電荷密度波励起、ボンドオーダー励起、フラックス励起等、様々な電荷励起が考えられ、どんな電荷励起が実際の系で観測されているのか非自明です。さらに、スピン励起も共鳴非弾性X線散乱断面積に寄与するために、実験データの解析はけっして容易ではなく理論的ガイドが必要になります。

ホールドープ系では、擬ギャップ相として知られている、未だにその起源が未解決である相内で電荷励起が観測されています。一方、電子ドープ系では、擬ギャップ相はホールドープ系に比べて極めて弱いか、またはそもそも存在しない可能性があり、非常に良い近似で通常の常磁性相内で何らかの電荷励起が観測されている、と考えることが出来ます。そこで、本研究では理論的取り扱いが比較的容易と考えられる、電子ドープ系銅酸化物の電荷励起スペクトラムに注目します。実際に、そのような近似の下で、電子ドープ系で観測された電荷秩序[1]が、d波ボンドオーダーとしてよく理解出来ることが理論的に示されています[2]。ただし、d波ボンドオーダーは、$\mathbf{q}$=(0.5π, 0)近傍かつω<0. 1eVの低エネルギー領域に期待されるものです。一方、共鳴非弾性X線散乱では数eV程度の高エネルギー領域までの電荷励起も観測出来ます。そのため、エネルギー領域によって異なる電荷励起が支配的になっている可能性があります。そこで、電荷励起スペクトラムの全体像を波数$\mathbf{q}$とエネルギーωの空間で理論的に明らかにすることを目指します。

２．研究方法

電子ドープ系銅酸化物での電荷励起は、モット絶縁体へ電子ドープした結果生じますので、二次元CuO_2面の電子物性をモデル化した、正方格子上での*t*-*J*模型を用います。特に、スピンの自由度をN自由度（N=2が物理的な状態に対応）に拡張したラージN展開の理論的枠組みを適用して解析を行います。その理論的枠組みの特筆すべき特徴の一つは、CuO_2面内で可能なすべての電荷ダイナミクスを網羅的に取り込み、そのスペクトラムの全容を明らかに出来る点にあります。特に、本研究で用いるラージNの枠組みでは超伝

導や磁性は電荷不安定性よりもより高次の効果として現れるため、選択的に電荷の自由度を取り出して理論解析を進められる利点があります。

このラージN展開の手法によって、電子ドープ系銅酸化物超伝導体でどのような電荷秩序の傾向があるかは、文献[3]で詳しく解析されています。d波ボンドオーダーは無論のこと、それ以外の電荷秩序の傾向も得られており、各々に対応する電荷励起スペクトラムを計算し、($\mathbf{q}$, ω)空間で電荷励起の全容を明らかにします。

３．結果および考察

本研究を実施し始めると、直ちに 2 つの新たな問題に直面しました:1)文献[4]に見られるような、$\mathbf{q}$=(0,0)近傍でω=0.3eV 以上の領域に V 字型の分散を持つ電荷励起が報告されました；2) $\mathbf{q}$=(0,0)近傍で、低エネルギーに新たな電荷励起が存在する、という理論的予言[5]がなされました。これらの 2 つの電荷励起を、二次元 t-J 模型の枠組みで統一的に理解することは難しいことが分かり、何らかの拡張の必要性が浮上しました。そこで、その手がかりを得るべく、これら 2 つの報告に対する理論的考察を本年度は行いました[6,7]。

3.1. $\mathbf{q}$=(0,0)近傍に V 字型分散を持つ電荷励起スペクトラム[6]

およそω=0.3eV という電荷励起ギャップが存在することに着目しました。それを理解するために、二次元 t-J 模型に、層状構造を反映するように面間のホッピング結合を取り込み、さらに長距離クーロン相互作用も取り入れ、銅酸化物超伝導体のより現実的な模型になるように拡張して、ラージ N 展開で解析しました。その結果、粒子正孔励起という個別励起よりも高エネルギー側にプラズモンが生じることが分かりました。プラズモンそのものは古くから知られていますが、このプラズモンが顕著な q_z 依存性を示す、その結果、実験データを説明し得る、ということが新たな成果でした。q_z=0 の時、$\mathbf{q}$=(0,0)近傍で、面内のホッピング積分 t でスケールされるエネルギーを持った、フラットな分散が実現します。これはよく知られた教科書的なプラズモンです。しかし、q_z が有限になると、$\mathbf{q}$=(0,0)近傍でのみ、そのエネルギースケールが t から面間のホッピング積分 t_z へと急激に変化することを発見しました。その結果、$\mathbf{q}$=(0,0)近傍で V 字型の分散を持つ電荷励起スペクトラムが実現します。共鳴非弾性 X 線散乱実験では、q_z が一般には有限ですので、有限の q_z を持ったプラズモンが実験で観測されたと理解出来ます[6]。

3.2. $\mathbf{q}$=(0,0)近傍での低エネルギー電荷励起の可能性[7]

3.1.での研究結果から明らかになったように、q_z が有限の場合、q=(0,0)近傍には t_z でスケールされるプラズモンエネルギーがあり、そのエネルギーよりも更に低エネルギー側には、新たな電荷励起は存在しません。この知見は、新たな低エネルギー電荷励起の存在を予言する文献[5]とは相容れません。文献[5]では、面間の結合を無視している、そしてクーロン相互作用の効果を取り込んでいない、これら 2 つの点で上記の研究[6] と異なっています。そこで、二次元 t-J 模型におけるクーロン相互作用の効果を詳細に調べました。その結果、クーロン相互作用を無視すると、模型は相分離への不安定性の極近傍に位置していることが分かりました。この相分離不安定性への近接効果によって、文献[5] と似たような電荷励起スペクトラムが得られることが分かりました[7]。この効果は、電子ドープ系に対応するパラメタで特に強いです。しかし、クーロン相互作用を取り入れると、相分離は直ちに抑制され、低エネルギーの電荷励起ピークは著しく抑制され、比較的小さなクーロン相互作用で消失してしまうことが分かりました[7]。3.1.の研究で用いたパラメタは電子ドープ系を記述する現実的なものと考えられますので、$\mathbf{q}$=(0,0)近傍には、q_z がゼロか有限かで、エネルギーが大きく異なるプラズモン励起しか期待出来ないことが分かりました。

４．まとめ

本年度は、文献[4,5]での報告の理論的理解を試みました[6,7]。その結果を踏まえると、電子ドープ系銅酸化物超伝導体の電荷励起スペクトラムは、二次元t-J模型に、面間のホッピング積分を取り込み、更に長距離クーロン相互作用をも取り込んだより現実的な模型で包括的に理解できる可能性が示唆されます。そこで、来年度はその模型を用いて、理論上考えられる様々な電荷秩序[3]に対して、その励起スペクトラムを($\mathbf{q}$, ω)空間で明らかにします。その結果、実験的に観測された電荷励起スペクトルの起源を、波数$\mathbf{q}$とエネルギーωに応じて理論面から論じることが出来ると期待しています。

引用文献

[1] 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).
[2] H. Yamase, M. Bejas and A. Greco, EPL (Europhysics Letters) **111**, 57005 (2015).
[3] M. Bejas, A. Greco and H. Yamase, New J. Phys. **16**, 123002 (2014).
[4] W. S. Lee *et al.*, Nat. Phys. **10**, 883 (2014).
[5] T. Tohyama, K. Tsutsui, M. Mori, S. Sota, and S. Yunoki, Phys. Rev. B **92**, 014515 (2015).
[6] A. Greco, H. Yamase, and M. Bejas, Phys. Rev. B **94**, 075139 (2016).
[7] A. Greco, H. Yamase, and M. Bejas, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 034706 (2017).

銅酸化物高温超伝導体の階層的磁気励起と電荷–スピン相関の研究

研究代表者：原子力機構物質科学研究センター　脇本 秀一
研究分担者：総合科学研究機構中性子科学センター　池内 和彦
原子力機構 J-PARC センター　菊地 龍弥

Study of superconducting gap function in electron-doped type high-Tc cuprate superconductor

Shuichi Wakimoto, Kazuhiko Ikeuchi[1], Tatsuya Kikuchi[2]
Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, 319-1195
[1]Comprehensive Research Organization　for Science and Society, Tokai, 319-1106
[2]J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, 319-1195

Keywords: Cuperate Superconductors, Neutron Scattering, Phonon and Magnetic excitations

Abstract

We performed neutron scattering experiments to observe low-energy (< 10 meV) magnetic excitations of Fe-substituted $La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$. We observed incommensurate paramagnetic spin-fluctuation was induced by the Fe-substitution, while the Fe-free $La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$ shows no magnetic excitations in the low-energy region. Based on the temperature dependence of the incommensurability, the Fe-induced magnetic excitations have different characters above and below 5 meV, suggesting the existence of the layer structure. We also report primitive results of dynamic Pair-Distribution-Function analysis which is under development to study time and space correlations of spins.

1. 諸言

近年の強相関電子系の研究において、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、結合などが、高温超伝導をはじめとする機能性の発現に深く関係することがわかってきた。特に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。

これまでの本課題共同研究者による中性子散乱および共鳴非弾性 X 線散乱(RIXS)によりホールドープ系の $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (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_2 面の近接スピン間相互作用で決まる高いエネルギーはドーピング依存性を示さないことが明らかになった[1, 2]。このような階層性を理解するためのひとつの手段として、本課題では遍歴性の強い過剰ドープ領域に位置する LSCO x=0.30 に磁性不純物 Fe イオンを置換することで低エネルギー領域に現れる格子非整合磁気相関について、中性子非弾性散乱を用いてその階層構造を観測した。また、これらの階層構造を時空相関の観点から理解するために開発中の、動的 PDF 解析を試みた。

2. 実験方法

本研究においては、金属材料研究所で育成した、$La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$ の大型単結晶試料を用いた。

低エネルギー磁気励起を観測するために、J-PARC の冷中性子チョッパー分光器 BL14 AMR を用いた非弾性散乱実験を行った。使用した入射中性子エネルギーは、10.52 meV であり、エネルギー分解能は、弾性散乱位置で、FWHM = 0.5 meV 程度である。水平面には、斜方晶標記で 100 と、001 軸を配置した。4K 冷凍機を使用し、8 K から、300 K までの、磁気励起の詳細について測定した。

3. 結果及び考察

図 1. に、温度 8 K における $La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$ の磁気励起を示した。図 1.は、運動量($\boldsymbol{Q}$ = (H, K, L)) − エネルギー(ω) 4 次元空間における、H-K 平面上の強度マップであり、ω = 2 - 3 meV の積分結果である。また、系の持つ 2 次元性を考慮し、面間方向は、L = -1.2 - 3.9 の広範囲について積分した。図 1.に見られるとおり、2 次元反強磁性のΓ点、(H, K) = (0.5, 0.5) 周りに 4 つの格子非整合ピークが観測できた。本来、Sr 30 %組成では、キャリヤー導入によって、低エネルギー磁気励起が消失するが、Fe 置換によって、再び誘起されている様子が分かった。格子非整合磁気構造は、本系が示す高温超伝導と密接に関連することが知られており、微量の不純物置換を通じて再び復活することからも、本系の電子間相互作用の基本を与えていると考えられる。加えて、(H, K) = (0.5, 0.5) の周りに、環状の磁気励起も同時に誘起されていることが確認できた。磁気励起スペクトルや、その温度変化の詳細から、環状磁気励起は、ω = 5 meV の低温領域でのみ存在し、非整合磁気励起とは異なる温度依存性を示すこと分かった。本系の磁気励起は、ω = 45 meV 付近を境に、キャリヤー導入に対して敏感な低エネルギー部分と、鈍感な高エネルギー部分に大きく分けられ、エネルギー階層を持つことが本質として注目されている[1, 3]。本研究をとおして、低エネルギー領域においても、さらに階層構造を持つ可能性が示す結果が得られた。

更なる発展として、これらの階層構造を理解する試みとして、時空相関関数から情報を

抽出する手法を開発中である。本実験で測定した、Q-ω 4 次元強度マップを二次元面内で Fourier 変換し、得られた動的 PDF $G(r_x, r_y, \omega)$ を、図 2. に示した。結晶系と整合した位置に、正負空間相関の繰り返し単位が得られている様子が分かる。さらに解析を進めて、実空間相関からも、磁気励起の階層構造の理解に向けての情報を得ていく。

4. まとめ

La214 型銅酸化物高温超伝導体の鉄置換物質、$La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$ について、鉄置換に伴う磁気励起の変化を、非弾性中性子散乱実験を用いて測定した。その結果、高濃度のキャリヤー導入によって、低エネルギー磁気励起が消失する Sr 組成領域においても、Fe 置換によって、再び誘起されている様子が観測できた。さらに、そのスペクトル形状の温度変化から、ω = 5 meV 程度を境に、異なる性質を持つことが示され、低エネルギー領域においても、磁気励起が階層構造を持つ可能性が示す結果が得られた。

謝辞

本研究の遂行にあたっては、金属材料研究所・量子ビーム金属物理学研究部門・藤田全基教授との共同研究により実施した。

引用論文

1) S. Wakimoto *et al.*, PRB **91** (2015) 184513.
2) D. Reznik *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 132503.
3) M. Fujita *et al.*, Phys. Rev. B **65** (2002) 064505.

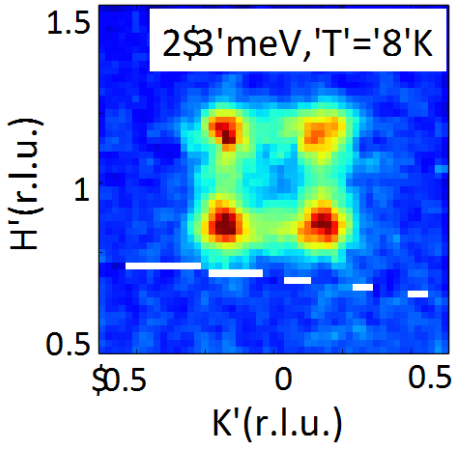


図 1. $La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$ の温度 8 K における磁気励起(ω = 2-3 meV).

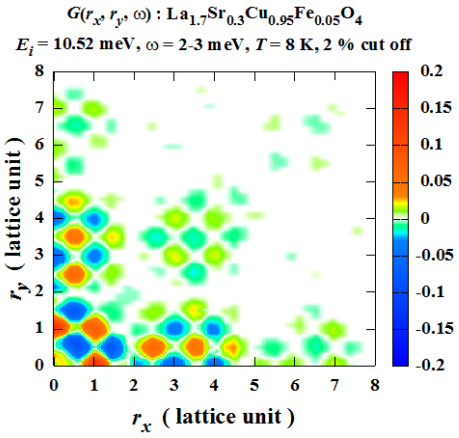


図 2. 磁気励起の面内空間相関.

ホールドープ型銅酸化物超伝導体における電荷秩序に関連した電荷励起

研究代表者：量研機構放射光 石井 賢司

Charge excitations related to charge order in hole-doped cuprate superconductors

Kenji Ishii

Synchrotron Radiation Research Center, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology,

1-1-1 Kouto, Sayo 679-5148

Keywords: cuprate superconductor, charge excitation, resonant inelastic x-ray scattering

We investigate electronic excitations in $La_{2-x}(Br,Sr)_xCuO_4$ using resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) at the oxygen *K* edge. RIXS spectra of the hole-doped cuprates show clear momentum dependence below 1 eV. The spectral weight exhibits positive dispersion and shifts to higher energy with increasing hole concentration. Theoretical calculation of the dynamical charge structure factor on oxygen orbitals in a three-band Hubbard model is consistent with the experimental observation of the momentum and doping dependence, and therefore the dispersive mode is ascribed to intraband charge excitations which have been observed in electron-doped cuprates. However we could not find any change of the charge excitations in LBCO (x = 0.125) across the transition temperature of the charge order, indicating that the energy scale of the charge order is smaller than the experimental energy resolution (~ 200 meV).

1. 緒言

高温超伝導など強相関銅酸化物における物性は、電子の持つスピンと電荷の自由度の協力により現れる。スピンと電荷のダイナミクスを調べる上で、運動量分解能を有したRIXSは有効な実験手法である。スピン励起に関しては、ここ数年の間に銅L_3吸収端RIXSでの研究が進み、中性子非弾性散乱では測定が難しかったおよそ0.2 eV以上にある高エネルギー部分の理解が進んだ。一方、電荷励起については、以前から銅K吸収端のRIXSでの研究が行われてきたが[1,2]、弾性散乱が非常に強い銅K吸収端では弾性散乱の裾が非弾性成分に重なってしまい、低エネルギー部分（< 1 eV）の観測を難しくしている。電子ドープ型銅酸化物については、その代替として銅L_3吸収端RIXSが有効であり、スピン励起の高エネルギー側に分散を持ったモードとして1 eV以下の電荷励起を観測することができた[3]。ホールドープ型銅酸化物においても原理的には銅L_3吸収端RIXSで低エネルギー電荷励起の観測が期待できるが、今のところ観測には至っていない。また、ホールドープ型銅酸化物超伝導体では、主にホール濃度がT_c最大よりも少ない不足ドープ領域で電荷秩序が観測され、超伝導は競合する相として、近年大きな注目を集めている[4]。しかし、電荷秩序が何を起源に生じているか、どのようなエネルギースケールにあるかなど未解明な点が多い。本研究課題では、低エネルギー電荷励起を観測する手法として酸素K吸収端のRIXSを提案し、電荷励起の観点からホールドープ型銅酸化物の電荷秩序の特徴を明らかにすることが目的である。

2. 実験方法

測定対象は、相関長が長いなど電荷秩序が強く発達する$La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$、および、その比較としてオーバードープ域にあり電荷秩序は無いと考えらえる$La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$を選び、FZ法で単結晶試料を作成した。RIXSの実験には高輝度放射光X線と対応したX線非弾性散乱分光器が不可欠であり、日本で唯一それが可能であるSPring-8のBL07LSUで行った。入射X線のエネルギーを酸素K吸収端に設定し、電荷励起が強く現れることが予想されるσ偏光のX線を劈開したab面に照射した。散乱角(2θ)は135°で固定、散乱面に垂直な軸周りに試料を回転させることでCuO_2面内の運動量($\mathbf{q}_{||}$)を変化させた。

3. 結果および考察

図1(a)に30 Kで測定した$La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$のRIXSスペクトルを示す。電荷秩序の転移温度が$T_{co}$ = 50Kであることから、その超格子反射に対応した弾性散乱ピークが$\mathbf{q}_{co}$ = (0.22,0)に現れている。加えて、運動量が大きくなるにつれてエネルギーが高くなるような正の分散をもった励起が1 eV以下に観測されている。$La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$との比較から、ホール濃度の増加によって、この励起の分散は急峻になることもわかった。このような運動量・ドーピング依存性は、銅の$3d_{x^2-y^2}$軌道と酸素$2p_{x,y}$軌道を考慮した3バンドハバードモデルにおける酸素軌道の動的電荷相関関数の特徴と一致しており、このモードの起源はドープされたホールのバンド内での電荷励起であると言える。銅酸化物ではドープされたホールが主に酸素2p軌道を占有することを考えると、電荷励起が酸素K吸収端RIXSに敏感であることは自然である。$La_{2-x}(Ba,Sr)_xCuO_4$のスピン励起はブリルアンゾーン端でおよそ0.3 eVであるのに対し[5]、電荷励起は観測できた運動量の範囲では0.8 eV程度まで達しており、従って、ホールドープ型銅酸化物においても分散を持った励起モードがスピン励起の高エネルギー側に存在することが確認できたことになる。

図1(b)に$\mathbf{q}_{co}$近くのRIXSスペクトルをT_{co}の上下で比較した結果を示す。30Kでは電荷秩序による超格子形成を反映した弾性散乱の増大が見られるが、有限のエネルギーにある電荷励起については、転移温度をまたいでもほとんど変化していないことがわかった。この結果は、$La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$の電荷秩序のエネルギースケールが実験のエネルギー分解能(~ 200 meV)よりも小さいことを示唆しており、擬ギャップのエネルギースケールと同程度の数十meV程度であるのかもしれない。

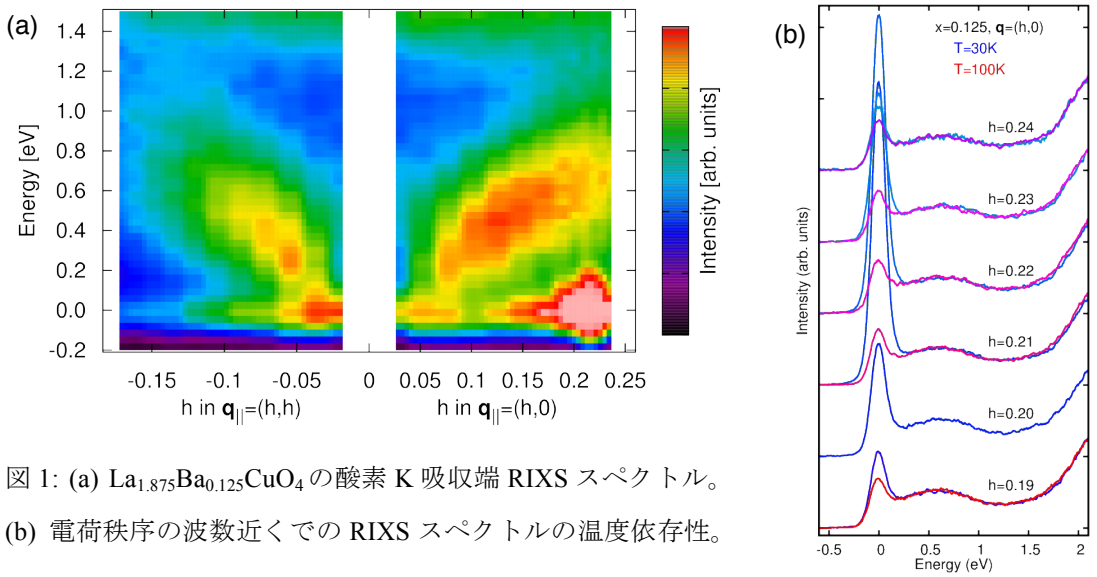


図 1: (a) $La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$ の酸素 K 吸収端 RIXS スペクトル。(b) 電荷秩序の波数近くでの RIXS スペクトルの温度依存性。

4. まとめ

本研究では、ホールドープ型銅酸化物超伝導体$La_{2-x}(Br,Sr)_xCuO_4$の酸素K吸収端RIXS実験を行い、電荷励起のエネルギー・運動量依存性を観測する手法として有効であることを実証することができた。ホールドープ型銅酸化物超伝導体における1 eV以下の電荷励起を運動量依存性まで含めて観測する手法がこれまでなかったことから、酸素K吸収端RIXSを用いて初めてそれが実証できたことは一つの成果である。しかし、観測された数百meVにある電荷励起は、観測精度の範囲では電荷秩序の有無には影響を受けておらず、電荷秩序のエネルギースケールはそれよりも小さいと考えられる。RIXSのエネルギー分解能は現在も向上を続けていることから、将来の観測に期待したい。

謝辞

本課題は、量子ビーム金属物理学研究部門・藤田全基教授の受け入れによる共同研究として行われました。本研究は、藤田教授の他、遠山貴巳（東京理科大）、浅野駿、佐藤研太朗（東北大金研）、脇本秀一（原子力機構）、宮脇淳、丹羽秀治、原田慈久（東大物性研）の各氏との共同研究によるものです。ここに感謝いたします。

引用文献

[1] K. Ishii *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 207003 (2005).

[2] S. Wakimoto *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 104511 (2013).

[3] K. Ishii *et al.*, Nat. Commun. **5**, 3714 (2014).

[4] R. Comin *et al.*, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **7**, 369 (2016).

[5] M. P. M. Dean *et al.*, Nat. Mater. **12**, 1019 (2013).

ペロブスカイト系金属部分水素化物におけるハーバー・ボッシュ機構の研究

研究代表者：筑波大学数理物質系　関場　大一郎

研究分担者：東京大学理学系研究科（化学）廣瀬　靖、東京大学物性研究所　原田　慈久

Study of electronic structure of partially hydride metal with Perovskite structure from the viewpoint of Haber-Bosch process

Daiichiro Sekia, Hasushi Hirose[1], Yoshihisa Harada[2]

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tennodai 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

[1]Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-0033, Japan

[2]Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

Keywords: metal hydride, resonant inelastic X-ray scattering (RIXS)

Mg_2FeH_6 was measured by resonant inelastic X-ray scattering (RIXS). This material contains many hydrogen-atoms and Fe is a typical metal, which shows Haber-Bosh process. The results were compared with those taken on Mg_2FeD_6 in order to investigate the isotope effects. X-ray diffraction (XRD) showed that the lattice constant of the Mg_2FeD_6 is significantly smaller than Mg_2FeH_6 due to the so-called chemical pressure. One has to pay attention to this different lattice constant at the same temperature in the analysis of their electronic structures. For the comparative study, the data taken at 50 K for Mg_2FeH_6 and at 300 K for Mg_2FeD_6 are discussed considering the thermal expansion coefficient of these materials. A significant difference was observed on the *d-d* excitation. However the interpretation of the results is open question. The wave function of hydrogen nuclei and semi-classical zero-point oscillation do not work well quantitatively.

1. 諸言（Introduction）

Mg_2FeH_6は中心金属である Fe を 8 面体で囲む配位子すべてが H（水素）という特徴的な金属である。Fe は初期の頃からハーバー・ボッシュ機構を発現する金属として知られており、Fe と H の電子状態としての相互作用を知ることは興味深いテーマである。また、東北大学金属材料研究所の折茂研究室により不純物としての H がラマン分光法で検出限界以下という高純度の Mg_2FeD_6を作成することができ、最も軽い元素である水素の同位体効果が電子状態に与える影響を調べることができた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

Mg_2FeH_6は Mg_2と Fe の水素雰囲気下でのボールミリングで作製した。Mg_2FeD_6は Mg_2FeH_6を脱水素化した後、ミリングを行いながら重水素化して作製した。電子状態の測定手法として軟X線共鳴非弾性散乱（soft X-ray resonant inelastic X-ray scattering (RIXS)）を用いた。SPring-8 の東京大学ビームラインである BL07LSU に開発された超高分解能 RIXS 装置を用いた。Fe $2p_{3/2}$の吸収端を X 線吸収分光にて~ 708 eV 付近に同定し、その周囲でフォトン・エネルギーを 0.5 eV ステップで走査して発光分光を行った。試料温度は室温から 50 K まで走査でき、同位体効果からくるいわゆるケミカルプレッシャーを補正するために

Mg_2FeH_6 は 50 K のもの、Mg_2FeD_6 は 300 K のデータを用いて電子状態の比較を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1(a)は Mg_2FeH_6 と Mg_2FeD_6 の発光スペクトル（XES）である。励起光は 707.2 eV を用いており、これは XAFS スペクトルのプレ吸収端の肩構造の位置に相当する。横軸は励起光のエネルギーを原点とし、励起光からの差分を eV（電子ボルト）単位で示している。0 eV に弾性散乱のピークが見られ、-3 eV 付近に t2g → eg へのラマン散乱のピークがみられる。格子定数を揃える意味で 80 K での Mg_2FeH_6 と 300 K での Mg_2FeD_6 の XES スペクトルを比較する。まず弾性散乱ピークのスペクトルが完全に重なっていないが、これを熱ゆらぎによるピーク幅の増大によるとして無視すると、ラマン散乱ピークは Mg_2FeD_6 のものが熱ゆらぎのためピーク幅が増大しつつピークトップの位置が下がっている。

統計的に有意には解析を待つ必要があるが、定性的には Mg_2FeD_6 の方が電子ラマンシフト量が大きいただし、簡単なクラスター計算でもラマン散乱ピークには複数の固有状態が含まれていることが分かっており、本来は個々の成分について精密に比較する必要があるここでは定性的に Mg_2FeD_6 の方がラマンシフトが大きくなる点について 1 つのあり得るアイデアについて述べるのみとする。図 1(b)は基底状態（実線）と eg に電子が 1 つ dd 励起したとき（点線）の断熱ポテンシャルの模式図である。実際には断熱近似のもとで通常の第一原理計算によりポテンシャルを求め、それをモース型のポテンシャルで近似した。それぞれの断熱ポテンシャルのもとでモースポテンシャルを仮定して得られた H と D のゼロ点振動エネルギーが図中にしめしてある。それぞれ基底状態では H：113 meV、D: 81 meV、励起状態では H: 51 meV、D: 36 meV となる。励起状態では反結合性軌道に電子が入るためポテンシャルのカーブが小さくなり、H と D のゼロ点振動の大きさが近くなる。そこから基底状態に落ちるときの差がラマンシフトであるため、基底状態でのゼロ点振動の H と D の大きな差を反映して Mg_2FeD_6 の方が 32 meV だけ大きくなる。これは定性的には実験事実を説明する。

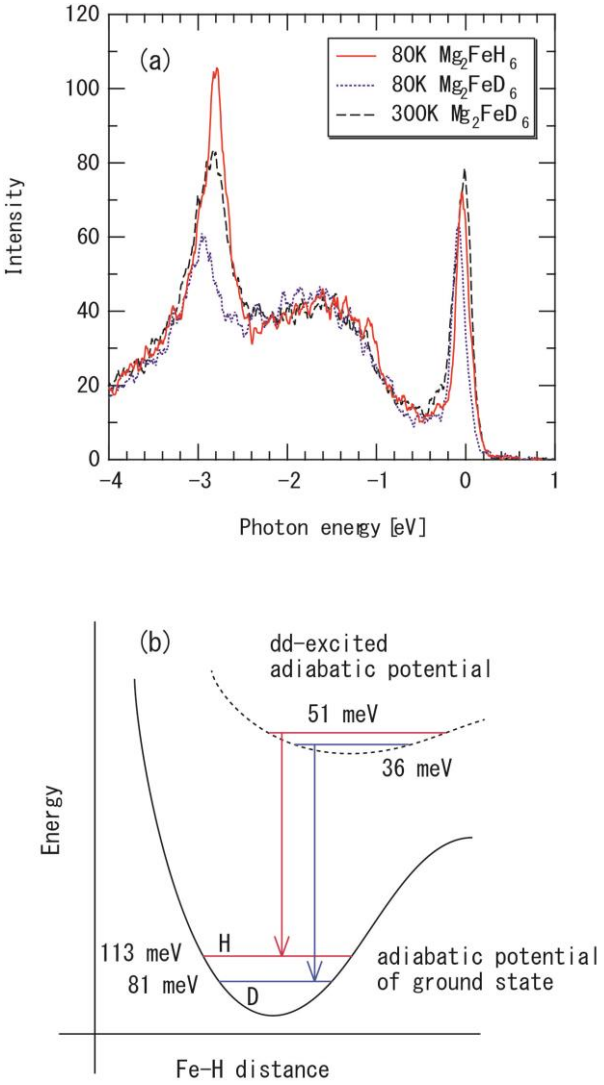


図 1　(a) 80 K で取得した Mg_2FeH_6 と、80 K と 300 K で取得した Mg_2FeD_6 の XES スペクトル。(b) 基底状態と eg に電子が 1 つ励起した状態での断熱ポテンシャルの概念図とそれぞれでの H と D のゼロ点振動エネルギー。

4. まとめ（Conclusion）

Mg_2FeH_6 と Mg_2FeD_6 を作製し、超高分解能軟 X 線 RIXS を行った。定性的に Mg_2FeD_6 においてラマンシフトの増大がみられ、単純な基底状態と dd 励起状態における断熱ポテンシャルの第一原理計算とゼロ点振動での説明は一つの可能性として示された。

謝辞（Acknowledgement）

試料作製は東北大学金研折茂研の松尾氏（現・関西学院大）が中心に行った。第一原理計算は同研究室の高木氏を中心に行われた。感謝の意を表する。

フローティングゾーン法による反転対称性の破れた重い電子系の大型単結晶育成

研究代表者：東大物性研 吉沢 英樹

研究分担者：東大物性研 植田 大地 柴田 浩貴 吉田 雅洋 東北大金研 藤田 全基 池田 陽一

Growth of Large Single Crystalline Samples of Non-centrosymmetric Heavy Electron Compounds by Floating Zone Method

Hideki Yoshizawa[1], Daichi Ueta[1], Hiroki Shibata[1], Masahiro Yoshida[1],

Masaki Fujita[2], Yoichi Ikeda[2]

[1]Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581

[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: non-centrosymmetric heavy electron system, single crystal growth

Under this proposal, we have intended to try to grow a large single crystal samples of non-centrosymmetric heavy electron compounds CeTMSi3 (TM = Pd, Pt, etc.). Unfortunately, the vacuum-type FZ furnace was not available during the research period, and the activity under this proposal was not initiated.

1. 緒言（Introduction,）

本申請では、藤田研究室の真空型 FZ 炉を用いて、Ce 金属間化合物の育成を行う予定であった。しかし、事情により研究期間内には、単結晶育成に必要である真空型 FZ 炉が使用可能でなかったため、試料育成を見合わせることとした。

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, $LiCaAlF_6$ (LiCAF) and Ce-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Ce:GAGG). The LiCAF thermal neutron detector onboard PoGO+ balloon experiment was able to obtain flux variation of atmospheric neutrons during the flight in 2016 around the North Pole. This information showed that the neutron flux was stable, and the background flux is estimated as also constant for gamma-ray observations of celestial sources, at the altitude of ~40 km. This measurement strengthened the detection of the gamma-rays from Crab pulsar by PoGO+. For the GAGG scintillator, the fundamental characteristics were investigated with read out with different sizes of Si-PM (MPPC) photodetectors at room temperature, for the future CubeSat mission in 2018. For the detector of 10x10x10 mm^3 GAGG + 6x6 mm^2 MPPC, we developed the high voltage supply for flight, and confirmed there are no significant difference in energy spectra compared with the measurements using a commercial voltage.

1. はじめに

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 $LiCaAlF_6$（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 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$（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、以前の 2014 年度の報告書を参照）。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 2018 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、宇宙での利用実績が少ない。我々は昨年度までに、Si-PM (MPPC)光検出器と組み合わせた基礎特性、^{60}Co を用いたガンマ線への放射線耐性を検証してきている。

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

（広島大学 大橋礼恵 修士論文 2017）

人工衛星や気球で天体からの硬 X 線やガンマ線を観測する際には、宇宙線バックグラウンドが約 1000 倍

も高いレートで降り注いでいるため、バックグラウンドの除去や推定が必要不可欠である。陽子や電子などの荷電粒子は、シンチレータによるアクティブシールドで効率よく除去することができる。一方で、電荷を持たない中性子は除去しづらく、我々の PoGO+気球実験でも主要なバックグラウンド源となっている。このため、中性子のレートを詳細に計測することはバックグラウンドを推定する上で非常に重要な情報となる。

我々が開発した LiCAF を用いた中性子検出器により、2016 年 7 月に放球した PoGO+気球実験（図 1）においても北極圏の上空 40km における大気中性子バックグランドを計測することに成功した。検出器のサイズはこれまでと同じく、5mm 厚の LiCAF を 4cm 厚の BGO 2 個で挟んだフォスウィッチ構造をしている。ただし、2013 年 7 月の PoGOLite 気球実験に比べ、^{6}Li の濃度が 50%から 95%へ、また中性子検出器自身を 1 台から 2 台に増やした。これにより、従来よりも検出イベント数が増え、統計の良い結果を得ることができた。

上空での大気中性子の平均レートは、検出器あたり 12 c/s であり、地磁気の磁極のあるカナダへ向けて 1 c/s ほどの緩やかな上昇が見られた。これは、磁極近くではエネルギーの低い宇宙線も侵入しやすいため、より多くの 2 次宇宙線が大気中で生成されているためと理解できる。2013 年のフライト時は、中性子レートは 4 c/s と 1/3 ほど低かった。この差は太陽活動による宇宙線フラックスなど外部に起因するのか、検出器の構造が変わったことに影響しているのかは現在調査中である。

図 1:2016 年 7 月 12 日~18 日の PoGOL+気球実験のフライトの軌跡である。スウェーデンのキルナで放球し、カナダのビクトリア島に着陸した。7 日間にわたって平均時速 30 km で飛行し、北極圏を 1/3 周回した。

(2) GAGG シンチレータを用いた CUBES 用の検出器の開発

現在までに、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、LaBr の 5 種類（GAGG は打ち上げられたが、衛星の電源の不具合により検出器の信号は未確認）しかない状況である。GAGG シンチレータは、エネルギー分解能と高い検出効率を兼ね備えており、宇宙環境でも利用が期待される。そこで我々は、2018 年打ち上げ予定のキューブサット MIST の CUBES 検出器に GAGG を搭載し、その性能を実証したいと考えている。CUBES では、上記の動作実証に加え、毎分エネルギースペクトルを読み出し、衛星軌道の環境バックグラウンド・GAGG シンチレータの放射化バックグラウンドを実測することが科学目的である。

今年度は、CUBES 用のブレッドボードモデルを製作した。重量と電力の制限により、GAGG のサイズは 1cm 角で、シンチレーション光は 6x6 mm^2 MPPC 光検出器で読み出す。MPPC は小型でかつ電圧を約 50V かければ動作し、増幅率が 10^6 あるためノイズにも強く常温でも動作する。しかし、ゲインの温度依存性が他の光検出器よりも大きい点に注意が必要である。スペースや電力に余裕があれば、温度に合わせて動作電圧を変化させてゲインを一定に保つようにするが、MIST 衛星では回路の追加が難しい。そこで温度によるゲインの変動が、読み出し回路のダイナミックレンジに収まることを実測した。MIST 衛星の場合、衛星軌道により 1~2 時間で -15～+20℃の温度変化が予想されている（これは約 1℃/1 分に対応し、毎分のエネルギースペクトルの中ではゲインの変化は問題にならない）。恒温槽で温度させ、-25, 0, +25℃の 3 点で GAGG＋MPPC の

ゲインを計測したところ、ノイズよりも十分大きなゲインで、ゲインの変動を 3 倍以内に収められることが分かった。

次に、MPPC の高圧電源を製作した。衛星上で想定する+3.5V の供給電源から 50V まで昇圧して出力する。図 2 が、この我々の電源と製品の電源を利用した場合のエネルギースペクトルの比較である。他の部分（GAGG、MPPC、プリアンプ、シェーバー）は同一である。両者で差が見られないこと、また ^{109}Cd の 22 keV が見え 20 keV 以下のスレッショルドを達成できていることから、我々が製作した高圧電源で CUBES 検出器は十分な性能を発揮できると考えられる。

シンチレータと MPPC のサイズ選定、衛星環境で想定される温度変化に対応したゲインの決定、高圧電源の回路が完了し、残すは後段のデータ処理部である。ここには ASIC と FPGA を利用すべく、現在スウェーデンと共同で開発を進めている。

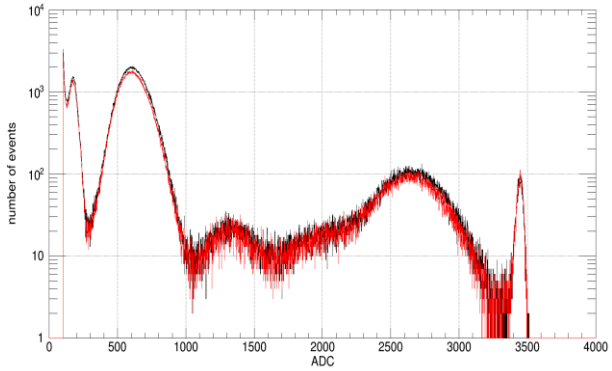


図 2、1cm 角 GAGG を 6x6mm^2 MPPC で読み出した ^{109}Cd のエネルギースペクトル。+20℃での測定。黒：製品の高圧電源、赤：我々の製作した高圧電源を利用している。650 ch が 22 keV、2600 ch が 88 keV に対応する。

3. まとめ

本研究を通じて、LiCAF シンチレータを用いた熱中性子検出器、GAGG シンチレータを用いた放射線検出器を製作した。LiCAF については、BGO シンチレータで挟んだフォスウィッチ構造にすることで、荷電粒子やガンマ線のフラックスが高い上空 40km でも熱中性子レートを高感度で計測することを実証した。GAGG は MIST 衛星搭載の CUBES 検出器として、回路のブレッドボードモデルが完成した。今後は 2018 年の打ち上げを目指す。

謝辞

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。

マルチスケール・シミュレーションによる摩擦のエネルギー散逸と熱電材料物性の研究

研究代表者： 山口大院創成科学研究科　仙田康浩
研究分担者： 山口大院創成科学研究科　嶋村修二
山口大国際総合科学　赤井 光治

Properties of Friction and Thermoelectric Materials Studied by Multi-Scale Simulation

Yasuhiro Senda, Shuji Shimamura and Koji Akai[1]
Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Ube 755-8611
[1]Faculty of Global Science Studies, Yamaguchi University, Yamaguchi 753-8541

Keywords: multi-scale modeling, friction, energy dissipation, thermoelectric materials

Abstract

The multi-scale modeling is capable of investigating material properties or system behavior ranging from macroscopic to atomic scales. The friction in the atomic force microscopy (AFM) is a typical example involving different scale levels, in which the macroscopic motion of the cantilever of the AFM is significantly affected by atomic interaction between the cantilever and surface of a substance. Such multi-scale behavior in the AFM was modeled by coupling particle model and continuum. We found mechanism of the friction and the observed energy dissipation in the AFM. We also investigated the properties of the thermoelectric materials and performed the electronic state calculation by a Maximally Localized Wannier Function (MLWF) in Ge-based semiconducting clathrates with type-I Cs_8Ge_{46} (CG) and $Cs_8Zn_4Ge_{42}$ (CZG). In the calculation of WFs the number of K points was 64 in the 1st Brillouin Zone. The obtained Hamiltonian in the WF basis reproduced the band structure, which is in good agreement with the results of the source band by WIEN2k. Spreads of calculated WFs was similar to size of a cage, which is too large to analyze the bond structure by a TB model.

1. はじめに

マルチスケール（MS）シミュレーションの手法を用いて，摩擦や熱電材料等の広い空間・時間スケールに渡って現れる諸物性を解明した．特に金研計算科学部門の久保百司教授との共同研究により高度な MS 法の開発を目指した．原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy, AFM）における摩擦の研究では，マクロなカンチレバーの振動と表面との原子間力を結合した計算モデルを作成した．このマルチスケールな計算モデルを用いて AFM の摩擦とエネルギー減衰の原因を明らかにした. 熱電材料の研究ではクラスレート系熱電材料を対象に電子状態計算を行った. 中でも VI 族元素がベースとなりカゴ状のネットワーク構造を持つクラスレート半導体が熱電材料として興味が持たれている．高い熱電性能をもたらすバンド構造としてバレイ数が多いマルチバレイ構造が知られており, 特にタイプ I 構造を持つ Ge 系クラスレート半導体 $Cs_8Zn_4Ge_{42}$ はマルチバレイ系であることが電子構造計算から予測されている．このマルチバレイ構造はクラスレート系の結晶構造もしくはボンドと密接に関係しているはずであるが，バレイ構造と分子構造の関係は明確では無い．研究では Mostly Localized ワニア関数 (MLWF)を用いることで簡易にタイトバインディング（ＴＢ）モデルを構築した. バンドとボンドの関係を系統的に調べると共に, 熱電性能向上に向けた特性評価の可能性について検討した.

2. 計算・シミュレーションの方法

AFM における摩擦の研究では，AFM のカンチレバー先端と試料表面間の相互作用は分子動力学法を用いて計算し，マクロスケールなカンチレバーの振動はバネの振動に置き換えた．この先端・表面間の相互作用とバネの振動を，我々が開発したＭＳ手法を用いて結合した[1,2]．先端と表面の原子モデルとして，原子間に分散力のみが働く原子系とイオン系表面を表すために原子間力にクーロン引力が働く原子系を用いた．原子間の分散力にはレナード・ジョーンズポテンシャルを用いた．

クラスレート熱電材料の電子状態計算では，原子軌道的に局在性の高いワニア関数(WF)が複雑な構造を持つクラスレート系で構築できるかどうかを試し，この系の系統的な TB モデル構築に向けて MLWF の計算を行った．Ge 系クラスレート半導体 $Cs_8Zn_4Ge_{42}$ の WF を構築するため，電子構造計算には Wien2k コードを用い，WF は MLWF の方法[3,4]に基づく Wannier90 コード，それらのコード間をつなぐために Wien2Wannier を用いた．電子構造計算に用いる原子配置は実験から与えられた値を用いた．また，Zn は他のタイプ I 型の遷移金属クラスレートと同様に 6c サイトのみに入るとした．

3. 結果および考察

AFM における摩擦の研究では，原子振動からマクロスケールなカンチレバー振動の時間スケールをカバーするために，数億ステップに及ぶ大規模分子動力学計算を実施した．分散力のみの原子系の表面では，振動によって誘起された表面原子のフォノンが散逸することにより，カンチレバーの振動が減衰することがわかった[1]．一方，長距離のクーロン力が支配的なイオン系では，カンチレバーの振動毎に先端―表面間のイオンが吸着と離脱を繰り返し，この吸着運動によりカンチレバーの振動が大きく減衰することがわかった[2]．このようなエネルギー減衰のしくみを，マルチスケールな計算モデルにより直接確認できるようになった．これらの成果を表面物性関連の国内外の学会や学術雑誌で発表し国際的な評価を得た．

クラスレート熱電材料の電子状態計算では，Cs_8Ge_{46} (CG)および $Cs_8Zn_4Ge_{42}$ (CZG)における MLWF の計算において，まずは WF の数および初期 WF を設定する必要がある．このために，状態密度を計算し，価電子帯の軌道の特徴を確認した．CG の場合，価電子帯はダイヤモンド構造を持つ Si や Ge と同様に 3 つのブロックに分かれ，そのバンド数はエネルギーの低い状態から 56＋14＋46 =116 であった．単位格子あたりの Ge 原子間のボンド数は 92 本であるから，ボンド数より 24 本多い．これは，Cs の内核軌道が低エネルギー側に現れたと考えられる．CZG もほぼ同様であった．このことから，ギャップ直下にある 46 本の価電子帯はほぼ Ge の原子軌道に起因すると考え，価電子帯については Ge 原子の s もしくは p 軌道として 46 個，伝導帯については Ce 原子の s 軌道として 8 個の WF を初期 WF とした. 計算により再計算されたバンド構造は価電子帯，伝導帯共に WIEN2k による計算結果と良い一致を示した．ただし，WF の広がりが 4.3 Å とほぼカゴのサイズと同程度であり，TB モデルに必要な原子軌道と解釈ができる WF ではなかった．

4. まとめ

AFM における摩擦の研究では，マルチスケール(MS)シミュレーションの手法を用いて，摩擦や熱電材料等の広い空間・時間スケールに渡って現れる諸物性を明らかにした．原子間力顕微鏡のＭＳモデルを作成して，マクロスケールなエネルギー散逸をプローブ―表面間の原子レベルのミクロな現象と関連付けて説明することに成功した．今後は表面間の化学結合を取り入れたＭＳモデルを構築するために，金研の久保グループとの共同研究を推進していきたい．クラスレート熱電材料の電子状態計算では，非常のたくさんのバレイを持つ CZG に対して，系統的に TB モデルを構築するため，MLWF の方法を用いて WF の計算を行った．価電子帯は Ge/Zn による 46 個の WF，伝導帯は Cs による 8 個の WF を初期 WF と設定した．計算されたバンド構造は元のバンド構造を良く再現できた．しかし，WF の広がりが大きく TB 的な渺像となっていなかった．さらに，局在性の高い WF を得るための条件検索が必要である．

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．

引用文献

[1] Y. Senda, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, J.Phys.:Condens. Matter. Vol. 28, 375001 (2016)

[2] Y. Senda, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, Appl. Sci. Converg. Technol. Vol. 26, 6 (2017)

[3] Marzari, Vanderbilt, Phys. Rev. B, Vol. 56 (1997) 12847.

[4] Souza, Maruzari, Vanderbilt, Phys. Rev. B Vol. 65 (2001) 035109.

第　４　部

研究部　若手萌芽研究

LHD 長時間放電に曝露されたタングステン中のヘリウム捕捉量分布評価

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 [1], Shinji Nagata [2]
[1] National Institute for Fusion Science, Oroshi, Toki, Gifu 509-5292, Japan
[2] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

Keywords: Ion beam analysis, Helium, LHD long pulse discharge, Particle balance

Ultra-long-pulse helium discharge in the Large Helical Device (LHD) was achieved in a 48 min plasma (n_e ~ 1.2 × 10^{19} m^3, $T_{i,e}$ ~ 2 keV) with an average heating power of 1.2 MW. The ultra-long-pulse helium discharge is very useful for irradiation testing of a divertor material such as tungsten under the high heat and particle flux conditions. In this study, the pre-exposed bulk tungsten plate to the LHD divertor plasma during the ultra-long-pulse helium discharge, was going to be analyze by tandem accelerator. Last fiscal year of 2015 (2015FY), Quantitative analysis of the implanted helium distribution on the exposed tungsten surface were carried out by means of oxygen ($^{16}O^{4+}$) probe beam elastic recoil detection (ERD) technique with the energy of 5.0 MeV. In 2016FY, we were going to analyze more detail analysis e.g., high spatial resolution. However, the collaboration experiment was suddenly canceled due to the practical reason. Therefore, we were not able to conduct this experiment in 2016FY. In this report, we would like to report just an experimental proposal in 2016FY.

1. 当初の研究計画 (Introduction)

核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)では，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．このような長時間放電は他の装置では実施されておらず，長時間放電中に各種材料を照射することで，高温高密度のプラズマへの極限環境を模擬した材料照射実験を行うことができる．タングステンは将来のダイバータ材料で利用される可能性が高く，そのテストのためにタングステンバルク材を LHD のヘリウムダイバータプラズマに約 10000 秒間曝露させた．その試料に対して，2015 年度に東北大学金属材料研究所の加速器でのイオンビーム分析によってテスト的に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-$^{16}O^{4+}$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．その結果は大変有意義なものであった．2016 年度は，2015 年度の結果をさらに発展させる目的で，より詳細なライン分布の導出を行う計画であった．しかしながら，事情あって共同研究が中止となったため，実験を行うことができなかった．

2. 今後の計画 (Future plan)

東北大学金属材料研究所のタンデム加速器を用いたイオンビーム分析を継続して実施したいが，それが当分の間難しいことが予想されるため，詳細なヘリウムのライン分布を計測できる手段を別途検討中である．

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：仙台高専　森 真奈美

研究分担者：東北大金研　山中 謙太

Novel biomedical Co−Cr alloys strengthened by highly deformed ε martensite

Manami Mori, Kenta Yamanaka[1]

Department of Materials and Environmental Engineering, National Institute of Technology, Sendai College, Natori 981-1239

[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: biomaterials, ε martensite, mechanical properties, plastic deformation

In this study, we employ cold swaging as a strengthening method for Ni-free Co–Cr–Mo alloy rods and examine its effect on the microstructures and mechanical properties. The tensile strength and ductility of the rods increased and decreased, respectively, with increasing cold-swaging reduction (*r*). Furthermore, the 0.2 % proof stress at *r* = 42.6 % eventually reached 1900 MPa, which is superior to that obtained for the other strengthening methods proposed to date. Such significant strengthening resulting from the cold-swaging process may be derived from extremely large work hardening due to a strain-induced γ (fcc) → ε (hcp) martensitic transformation (SIMT). It was found that the intersecting ε-martensite plates, which results from the SIMT on the different {111} planes of the γ-matrix, causes local strain accumulation at the interfaces. The lattice defects, such as dislocations and stacking faults, inside the ε phase also likely contribute to the overall strength. However, excessive application of strain during the cold-swaging process results in a severe loss in ductility. The immersion testing in 0.9%NaCl + 1% lactic acid solution at 37 ° n revealed that the corrosion properties of the Co−Cr−Mo alloys are not degraded by cold swaging.

1. 緒言

生体用 Co−Cr−Mo（CCM）合金は耐食性、耐摩耗性に優れるため、人工股関節や歯科材料等に幅広く使用されてきた。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。脊椎固定器具は弯曲した脊椎を一定形状に矯正固定するためのロッドとロッドを脊椎に固定するためのスクリュー・フックにより構成されているが、現在主流のチタン合金を中心に生体埋入中の使用環境においてロッドが折損する事故が報告されている[1]。さらに、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 γ 相（fcc 構造）、低温域で ε 相（hcp 構造）がそれぞれ熱力学的に安定であり、母相である γ 相からマルテンサイト変態により ε 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 ε マルテンサイト」は強度に及ぼす影響は小さい[2]。また、本合金の ε 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、ε 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こなかった。そこで、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、伸線・スウェージ加工による Co−Cr−Mo 合金の高強度化を試みた。

2. 実験方法

高周波真空誘導溶解炉を用いて Co−27Cr−6M−0.12N (mass%)合金を溶製した。その後、1473 K にて熱処理および熱間鍛造を行った。その後 1423 K、1.8 ks の条件で Ar 雰囲気にて溶体化処理を行った。この溶体化処理材を用いて室温にて断面減少率 (*r*) を最大 42.6 %としてスウェージ加工を行った。冷間スウェージ加工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、冷間スウェージ材の機械的特性は引張試験により調査した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に *r* = 21.6−42.6%まで冷間スウェージ加工を行った CCM 合金の SEM 観察結果を示す。スウェージ方向に関係なく結晶粒内に直線的なすべり線のコントラストが観察された。また、加工率の増加に伴い結晶粒組織は不明瞭となり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。EBSD 解析の結果、このラメラ状組織は γ 相中に ε 相が複雑に形成していたものであることがわかった。

Fig. 2 に冷間スウェージ材（*r* = 42.6%）の TEM 観察結果を示す。冷間スウェージ加工により転位などの格

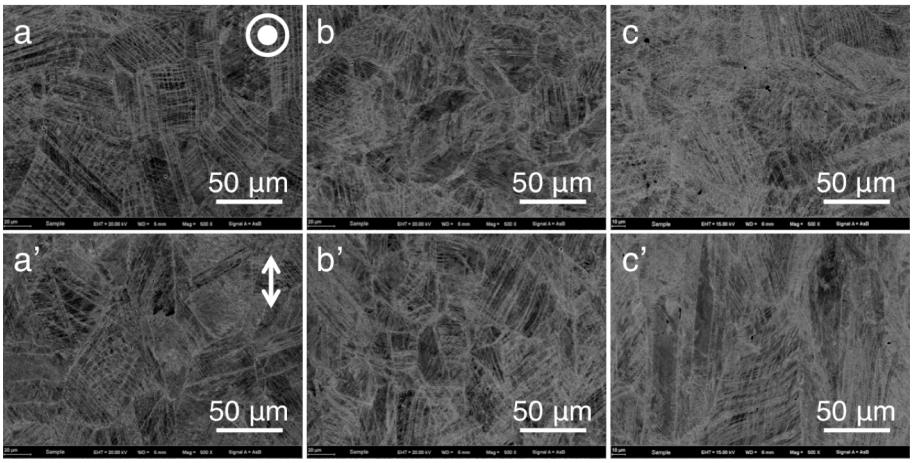


Figure 1. SEM-BSE (backscattered electron) images of Co−27Cr−6Mo−0.12N alloy specimens subjected to cold swaging: (a, a') *r* = 21.5 %, (b, b') *r* = 26.6 %, (c, c') *r* = 42.6%. Microstructures (a-c) perpendicular and (a'-c') parallel to swaging direction.

子欠陥が多数導入されている他、ラメラ状組織が交差するように複雑な組織が形成された。さらに、SAD ではリング状の回折パターンとなっており、ε マルテンサイトの交差により結晶粒微細化または結晶回転が生じていることが明らかとなった。また、一部にγ 相も確認されたが、ほとんどの組織が ε 相から構成されていた。すなわち、冷間スウェージ加工により SIMT が形成し、加工率が増加するのに伴ってεマルテンサイト相が複雑に交差した組織が形成したと考えられる。

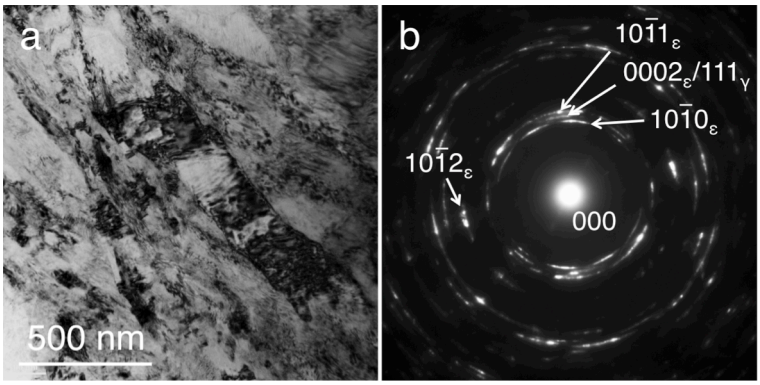


Figure 2. (a) TEM bright-field images and (b) corresponding selected area diffraction (SAD) patterns for Co－27Cr－6Mo－0.12N alloy specimen cold-swaged to *r* = 42.6 %.

Fig. 3 に冷間スウェージ加工に伴う引張特性の変化を示す。0.2 %耐力及び引張強度ともに加工率の増加に伴い強度も向上したのに対し、延性は低下した。しかしながら、*r* = 42.6 %においては 1900 MPa を超える 0.2%耐力を示し、スウェージ前と比較して約 3 倍の高強度が得られた。これは、冷間スウェージ加工時に SIMT により生じるε相と、それらの相互作用に起因した加工硬化、γ/ε 両相に導入された多量の格子欠陥に起因すると考えられる。また、溶出試験の結果、冷間スウェージによる耐食性の低下は観察されず、本手法が実用的にも有用であることを明らかにすることができた。

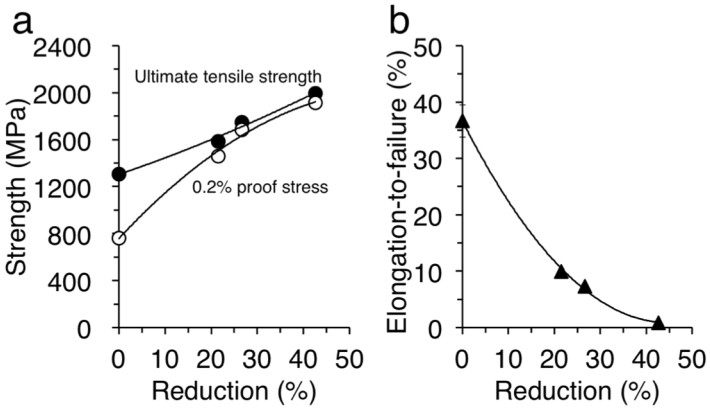


Figure 3. (a) Strength and (b) elongation-to- failure obtained from tensile tests of Co–27Cr–6Mo–0.12N alloy rods as functions of *r*.

4. まとめ

本研究では冷間スウェージ加工により Co–Cr–Mo 合金の引張強度が著しく増加し、それらが SIMT により形成した板状 ε 相の相互作用に起因することを明らかにした。また、高強度化に伴う耐食性の低下が起こらないことも確認し、本手法が実用的にも期待の大きい Co–Cr–Mo 合金を用いた脊椎ロッド材の高強度化手法として有望であることが示唆された。

引用文献

[1] K. Yamanaka et al., Spine, 40(13) (2015) E767–E773.

[2] K. Yamanaka et al., J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 29 (2014) 417–426.

層状ペロブスカイト型酸化物の頂点酸素におけるスピン偏極に関する研究

研究代表者：室蘭工業大学大学院工学研究科 宮崎 正範

Study for magnetic spin polarization on apical oxygen in layered perovskite oxide

Masanori Miyazaki

School of Graduate School Engineering, Muroran Institute of Technology

Keywords: multiferroic, magneto-electric effects, oxygen polarization, Ruddlesden-Popper series, perovskite

Recently, Sr_2IrO_4 exhibit dielectric anomaly with spin polarization around apical oxygen observed by μSR. This is possible link between the oxygen polarization and ferroelectric (multiferroic) behavior in Sr_2IrO_4. We focus on $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ which is charge-transfer type oxide and has same K_2NiF_4 type structure, to understand this phenomenon from microscopic point of view by using particle beam such as muon, neutron and synchrotron radiation. In this study, I growth $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (x=0, 0.33, 0.5) samples by floating zone method. The sample for x=0.33 as good single-crystal was obtained, but multi-domain were remind for x=0, 0.5. I would like to improve qualities for single domain single-crystal to obtain spin density distribution by neutron scattering measurement.

1. 緒言

近年、電気分極が観測されているSr_2Ir0_4の頂点酸素において0.03 μ_B程度の磁気モーメントの発生を示唆する結果がμSRから報告されている[1]。これは、頂点酸素の*p*軌道とIrの*d*電子軌道が混成している為、c軸長が縮むと頂点酸素はIrに近づくので局在ホールが入り、分極を引き起こし、$O^{2-} \rightarrow O^{(2-x)-}$ となることでスピンが誘起されるマルチフェロイックではないかと考えられる。本研究では、量子ビームを用いて同様のペロブスカイト型酸化物で*d*電子数の系統的変化を調べる事で、頂点酸素が分極する事で誘起されるスピンの発生メカニズムを明らかにしていくことを目指している。

2. 実験方法

Sr_2Ir0_4と同様の層状ペロブスカイト酸化物の中で、3*d* 電子系でホールが移動しやすい電荷移動型である、$La_{2-x}Sr_xNi0_{4+\delta}$（LSNO）に注目する。$x$=0 のとき、$Ni^{2+}$は、$x^2$-$y^2$ と $3z^2$-r^2 の軌道に電子が 1 つずつ入り $3d^8$、S=1 の電子状態を持つが、La の一部を Sr に置換してホールをドープしていくと、x=0−0.5 までは、x^2-y^2 にホールが入り、$3z^2$-r^2 に電子が残る状態になることが知られている[2]。

そこで、LSNO において頂点酸素のスピン及び、電気分極の存在を調べる為に LSNO（x=0, 0.33, 0.5）の単結晶試料作成を行った。単結晶は、Floating Zone(FZ)法により育成した。特に x=0 の La_2Ni0_4については、中性子回折実験により、最大エントロピー法による解析からスピン密度分布が得られるようにする為、大型で純良な単相単結晶育成を目指して、いくつかの育成条件を試みた。

試料は、まず目的のモル比になるように La_2O_3 と NiO、$SrCO_3$ をよく混合し、1000℃~1050℃、12 時間で焼成した後、粉砕混合、焼成を 1～２回繰り返した。次に、FZ 炉で単結晶育成中に Ni が蒸発してしまう分を補う為に、2%モルの NiO を加え、良く混合した後、φ8 のチューブに試料を詰め、40 MPa の静水圧でプレスした後、1100℃で仮焼きを行い、その後 1400℃~1450℃で吊るし焼きを行うことで原料棒を作成した。これを用いて、いくつかの条件下で単結晶育成を行った。作成された試料は、X 線による Laue 写真を撮ることで、結晶性の確認を行った。

3. 結果及び考察

(1) $La_2Ni0_{4+\delta}$（LSNO, x=0）について

1 回目は、x=0.25 の単結晶試料を Seed として用いて、FZ 法で単結晶育成を試みた。融帯は、サラサラした感じで、x=0.33 の時と比べて粘性がほとんどない状態で、すぐに垂れてしまったり、融帯が切れてしまった。原料棒約φ5.6 mm に対して、φ8.5～9.5 mm、長さ 2.2 cm の結晶ができた。しかし、半分に切断して Laue 写真を撮ったところ、Seed 側の中心部はある程度結晶成長できていたが、feed 側は結晶性があまり良くなくきれいなスポットが確認できなかった。

そこで、２回目以降は、酸素を流しながら育成することを試みた。その結果、以前より少し粘性がでたせいか、比較的安定して育成することができた。ドメインを抜いて単相を目指す為に３回目は、これを seed として育成を行った。表面にはドメインが抜けた様なスジがいくつかあり、さらに試料を切断したところ中心部にスジのような細かい横線が入っていた。これらを横切るように Laue 写真を撮るとスポットが変わることからドメインが残っていることが分かった。

これらのスジは、育成方向に向かって伸びているため、なかなか抜くのが難しそうである。従って、今後は単相の純良単結晶を得る為に、概ね単相と思われる素性の良い seed を使って育成を試みる。

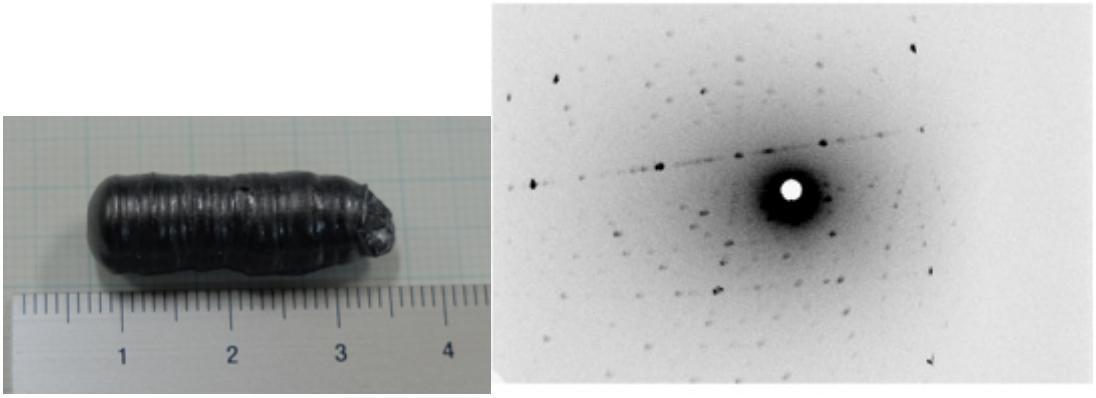


図 1. 1 回目の育成で得られた $La_2Ni0_{4+\delta}$ の結晶(左)と seed 側から撮った Laue 写真（右）

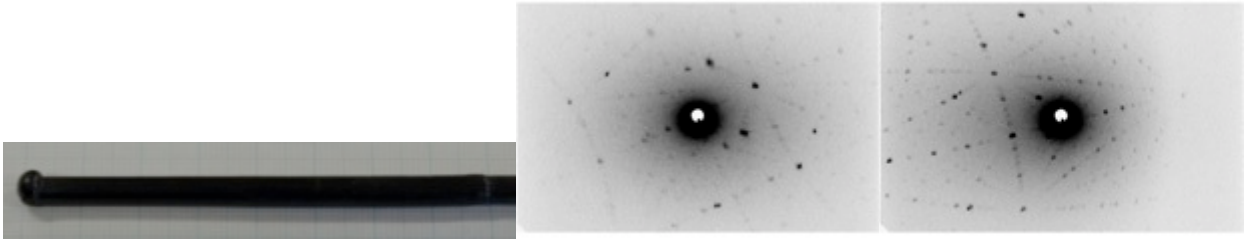


図 2. ２回目の育成で得られた $La_2Ni0_{4+\delta}$ の結晶(左)と 7cm 程育成した位置の切断面での Laue 写真（中央と右）

(2) LSNO（x=0.33）について

この組成は、単結晶育成が比較的簡単な組成である、1 回目は、x=0.25 の単結晶を seed として育成を始め、２回目は 1 回目に育成したものを seed に育成を行った。表面はきれいな光沢があり、ab 面と思われる面が現れている。

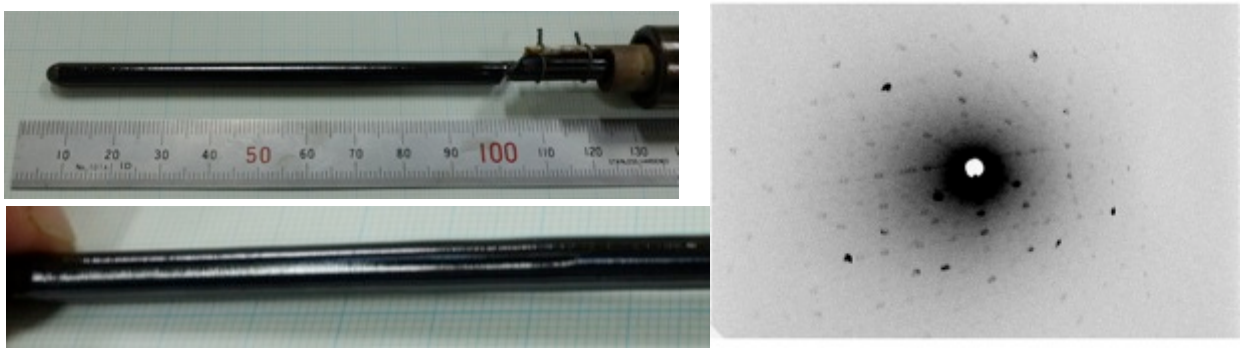


図 3. 得られた LSNO（x=0.33）の試料（1 回目:左上、２回目:左下）と２回目で育成した試料の seed 側の Laue 写真（右）

(3) LSNO（x=0.5）について

1 回目の育成では、を上手く融帯が作れずすぐに融帯が切れるなどして結晶化せず、表面が焼けこげた様な状態でぼろぼろになってしまった。なお、seed として x=0.33 の試料を用いた。２回目は、seed を x=0 の試料を用いて、x=0 の場合と同様に酸素を流しながら育成したが、あまり効果があるように感じなかった。Seed 側は、光沢があり結晶性が良いように見えるが、ここは、x の濃度に分布があると考えられる。十分に育成し、x=0.5 の濃度であると考えられる部分の試料で磁化測定を行ったところ、温度依存性の折れ曲がりの温度などを過去の文献と比較して概ねあっていることを確認した[3]。しかしながら、日が経ると先端側が 1 回目と同様にぼろぼろになって、崩れてしまったことから途中から徐々に結晶性が悪くなっていたと考えられる。

考えられる原因として、La_2O_3 が十分に反応していなかった点、融帯をつくる温度（出力）が他の濃度より、比較的高めであったことから、より Ni が蒸発することで Ni が不足して育成側（先端側）で上手く結晶化されず、表面に La_2O_3 が析出してなどが考えられる。今後は、このような条件を改善して、結晶育成を行っていきたいと考えている。

図 4. ２回目に育成した LSNO(x=0.5)試料。育成側（試料の左側）は時間を経ると割れてしまった。

4. まとめ

今回、LSNO(x=0, 0.33, 0.5)の３種類の単結晶育成を試みた。その結果、x=0.33 では、比較的結晶性が良い試料の育成をする事ができた。また、x=0, 0.5 については、多くのドメインが残るが育成条件を得て、結晶を得ることができた。今度は、これらの試料を用いて、真空アニール等による過剰酸素の制御を行い、電気分極やボンド長の測定、頂点酸素スピンの存在などを明らかにしていきたい。また、単相の純良単結晶を得る為に、何回か結晶育成を繰り返すことで、ドメインを抜いていき純度を高めていきたいと考えている。

謝辞

東北大学金属材料研究所の共同利用・共同研究制度に深く感謝するとともに、受け入れてくださった研究室の藤田全基教授、実験面でサポートして下さった鈴木助教はじめスタッフに心から御礼を申し上げる。

引用文献

[1] M. Miyazaki et al., Phys. Rev. B 91, 155113 (2015).

[2] M. Uchida et al., Phys. Rev. B 86, 165126 (2012).

[3] P. G. Freeman et al., Phys. Rev. B 73, 014434 (2006).

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, antiferromagnets, spin waves

Abstract: The spin transport in solid state materials is a complicated process involving conduction electrons, dynamics of magnetization and lattice vibrations. The past few years have seen a rapid rise of activities in antiferromagnetic materials as a new frontier of spintronics. They exhibit a stronger interaction between the dynamical magnetisation and the quanta of lattice vibrations, phonons than in ferromagnets, which makes them an ideal testing ground for theories of spin transport via phonons. In this project, we have studied a latest experimental data on spin transmission through an antiferromagnetic insulator, NiO, and magnetoresistance effecte induced by it, and found a semi-phenomenological formula that explains the observed signals. While there was no direct evidence of phonon spin transport in the experiment, our result will be a basis for further investigations of spin-phonon interactions in antiferromagnetic materials. .

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。この数年反強磁性体のスピン輸送特性に関する研究活動がスピントロニクスの分野で急速に広がっている。反強磁性体においては磁化と格子振動の量子であるフォノンが強磁性体中と比較してより強く相互作用しており、フォノンによるスピン輸送の観点から格好の研究対象と言える。本研究では反強磁性体酸化ニッケルのスピン輸送特性および酸化ニッケル由来の磁気抵抗効果についての最新の実験データを解析し、結果をよく再現する半現象論的な方程式を導出することに成功した（文献１）。今回用いた実験データからはフォノンによる角運動量輸送を示す直接的証拠は見られなかったものの、われわれの解析結果は今後の反強磁性体中におけるスピンとフォノンの相互作用のさらなる研究の基礎となることが期待される。

2．研究方法

本研究では、Y3Fe5O12(以下 YIG)、酸化ニッケル、プラチナの三層構造に関する最新のスピン透過実験およびスピンホール磁気抵抗効果の実験データを理論的に解析した。これらの実験によれば、まず YIG の強磁性共鳴によってスピン注入を行った場合のスピン透過率は強い温度依存性を示し酸化ニッケルのネール温度近傍で最大値を取る。一方スピンホール磁気抵抗効果は低温領域では負符号を持ち、温度を上げると符号が反転してネール温度近傍では正符号の最大値を取ることが示された。研究代表者らは酸化ニッケルを除いた二層構造ではスピンホール磁気抵抗は常に正の値を取ること、および YIG と酸化ニッケルの磁化は互いに直行する傾向にあることに着目し、低温側の信号は酸化ニッケルによるスピン吸収を反映し高温側では酸化ニッケルを透過したスピンが YIG に吸収されることで正符号を示すと推測した。この考察に基づき研究代表者は酸化ニッケルのスピン透過率をパラメータとしてスピンホール磁気抵抗効果の値を与える公式を導出し、スピン透過実験によって得られたスピン透過率の値を代入してスピンホール磁気抵抗効果の測定値がどの程度再現されるかを検証した。

3．結果及び考察

図 1 に示すようにスピンホール磁気抵抗効果の温度依存性は研究代表者が導出した理論式とスピン透過率のデータを用いて非常によくフィットできることが示された。この結果は低温側では酸化ニッケルによるスピン吸収が信号を支配し、高温になるにつれスピン透過によって YIG の寄与が増加し符号反転が生じるという仮説が概ね正しいことを示唆している。公式の導出においては反強磁性体の磁化が秩序状態にあることを仮定しているためネール温度近傍及び高温側はフィットできない。

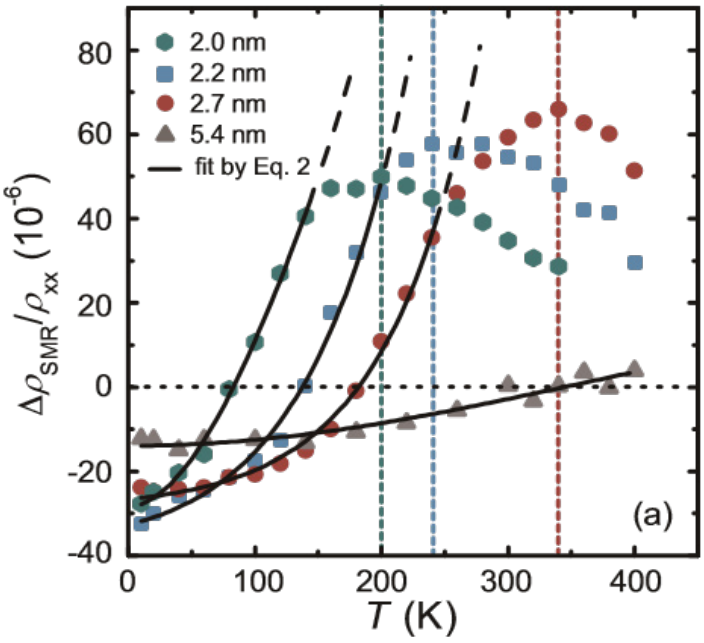


図 1 ：スピンホール磁気抵抗効果の温度依存性と理論式によるフィッティング

4．まとめ

酸化ニッケルに関するスピン透過率実験とスピンホール磁気抵抗効果の測定を説明する理論モデルの提案及びフィッティング公式の導出を行った。結果はデータをよく再現しスピン透過率の温度変化に起因するスピンホール磁気抵抗化の符号反転という仮説が正しいことを示すことに成功した。よりフォノンの影響が強いと予測される酸化コバルトへの一般化など、幅広い今後の展開が期待できる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、量子表面界面科学研究部門、および齊藤英治教授には実験データの提供から理論展開における議論まで幅広いサポートを受け賜りました。ここに感謝の意を表します。

引用文献

1） Dazhi Hou, Zhiyong Qiu, Joseph Barker, Koji Sato, Kei Yamamoto, Saul Velez, Juan M. Gomez-Perez, Luis E. Hueso, Felix Casanova and Eiji Saitoh, Physical Review Letters に採録決定, preprint: arXiv:1610.07362

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-containing calcium phosphate coating film with antibacterial activity

Kyosuke Ueda
Department of Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: amorphous calcium phosphate, bioresorbability, antibacterial property, Ag ion, *E. coli*

Amorphous calcium phosphate (ACP) films with containing both Ag and Nb were fabricated by RF magnetron sputtering on mirror polished commercially pure (CP) Ti and blasted Ti-6Al-4V substrates using sintered compact targets made from tricalcium phosphate (TCP), Ag, and Nb_2O_5. Co-addition of Nb in Ag-containing ACP film suppresses the dissolution of the film in simulated body fluids but shows the steady release of Ag ions. The number of viable bacteria decreased with increasing incubation time of Ag/Nb-containing ACP films, indicating antibacterial activity for long time.

1. 緒言

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[1]。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、ACP 薄膜中に Nb を添加することで、非晶質相を維持しつつ擬似体液中における溶解速度を制御できることを明らかにしてきた[2,3]。平成 26, 27 年度の本研究課題において、RF マグネトロンスパッタリング法により Ag 添加 ACP 薄膜が作製可能であること、作製した Ag 添加 ACP 薄膜の擬似体液中への溶解性を評価し、大腸菌(*Escherichia coli*, *E. coli*)に対して抗菌性を有することを明らかにした。

一方、過剰の Ag イオンの溶出は、細胞毒性の懸念が生じる。そこで平成 28 年度は薄膜の溶解速度制御を目的として、Ag, Nb 共添加非晶質リン酸カルシウムコーティング膜を作製し、擬似体液中への Ag の溶解量測定および抗菌性を評価することを目的とした。

2. 実験方法

β型リン酸三カルシウム(TCP)、Ag および Nb_2O_5 粉末を原料として、ボールミルによる混合粉砕後、ホットプレス焼結してターゲットを作製した。作製したターゲットの組成および名称を Table 1 に示す。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 の薄膜を鏡面研磨工業用純(CP) Ti (Ra < 0.05 μm)およびブラスト処理 Ti-6Al-4V 合金(Ra = 4.6 μm、10×10×1 mm)基板上に成膜した。薄膜の組成は ICP 法により、生成相は金属材料研究所新素材共同研究開発センター所有の回転対陰極強力X線発生装置によるα-2θ 薄膜 XRD により分析した。

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、310 K 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

Table 1 Notation and composition of targets used in this study

Notation	mass%			mass fraction			
	Ag	Nb	b-TCP	Ag	Nb	Ca	P
0AgTCP	0	0	100	0	0	0.66	0.34
15AgTCP	15	0	85	0.23	0	0.51	0.26
15Ag/NbTCP	15	12.1	72.9	0.22	0.17	0.40	0.21

溶解性を評価した。

抗菌性の評価には、大腸菌(*E. coli*)を用いた。初期濃度 1×10^7 CFU・mL^{-1} を有する 1/500NB 溶液 2 mL に試料を浸漬し、310 K、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、$R\geqq2$ の場合に抗菌性ありと判断した[4]。

$$R=\log_{10}\left(N_{\mathrm{Ctrl}}/N_{\mathrm{Ctrl},t=0}\right)-\log_{10}\left(N_{\mathrm{film}}/N_{\mathrm{Ctrl},t=0}\right)=\log_{10}\left(N_{\mathrm{Ctrl}}/N_{\mathrm{film}}\right) \qquad (1)$$

ここで、N_{Ctrl} は一定時間培養後の Ctrl の生菌数、N_{film} は一定時間培養後の試料の生菌数、$N_{\mathrm{Ctrl},t=0}$ は培養前の Ctrl の生菌数である。

3. 結果および考察

Fig. 1, 2 に 15AgNbTCP ターゲットを用いて各 RF 出力にて作製したコーティング膜の組成および薄膜 XRD パターンをそれぞれ示す。Fig. 1 中の点線はターゲット中の Ag 分率を示す。スパッタ時の RF 出力の増加に伴い、薄膜中の Ag および Nb 濃度は増加していた。生成相に関しては、50, 100 W においては、2θ＝30° 付近にブロードなピークが見られ、非晶質相であった。一方 150 W においては、Ag および Ag_3PO_4 のピークが見られることから、薄膜は結晶化していた。断面 SEM 観察から、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。以上のことから、低 RF 出力において Ag/Nb 共添加 ACP 薄膜が作製できることが分かった。

1/500NB 溶液に 86. 4 ks 浸漬後、0AgTCP および 15AgTCP ターゲットを用いて作製した薄膜はほぼ完全に溶解していたのに対し、15Ag/NbTCP ターゲットを用いた作製した薄膜は基板上に残存していた。Fig. 3 にそれぞれの薄膜の 1/500NB 浸漬期間と溶出イオン量の関係を示す。Nb を共添加することで薄膜全体の溶解速度を抑制しつつ、Ag を徐放させることが可能であった。ただし、いずれ

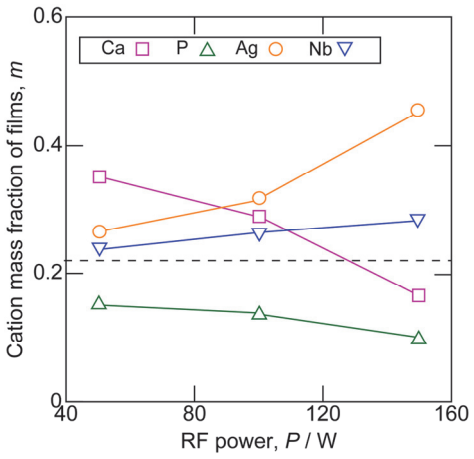


Fig. 1 Effect of RF power on cation mass fraction of films fabricated using 15Ag/NbTCP target.

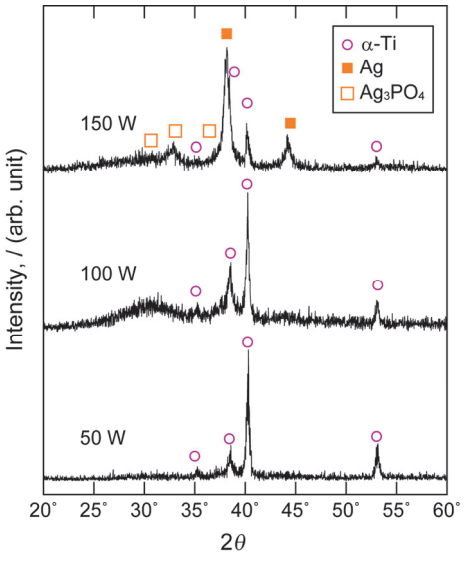


Fig. 2 XRD patterns of films fabricated using 15Ag/NbTCP target at various RF powers.

の薄膜においても、Ag イオンの溶出量は、薄膜中の Ag 含有量よりも少なかった。

Fig. 4 に各薄膜の菌液中での培養時間と生菌数の関係を示す。15AgTCP ターゲットを用いて作製した Ag 含有 ACP 薄膜においては、10.8 ks 培養後において生菌数は 1 未満となり、抗菌活性値(R)も 7.4 と抗菌性を示した。一方、15Ag/NbTCP ターゲットを用いて作製した薄膜においては、培養時間の増加に伴い生菌数は減少し、86.4 ks 培養後において生菌数は 1 未満となり、抗菌活性値も 7.3 となった。このことから、Ag/Nb 共添加 ACP 薄膜は継続的な抗菌性を有していることが予想される。

謝辞

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

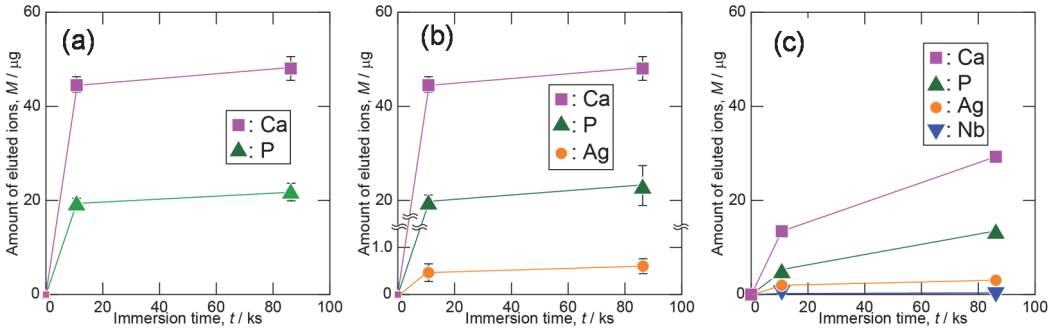


Fig. 3 Amount of eluted ions from films fabricated using (a) 0AgTCP, (b) 15AgTCP, and (c) 15Ag/NbTCP targets after immersion in 1/500NB solution.

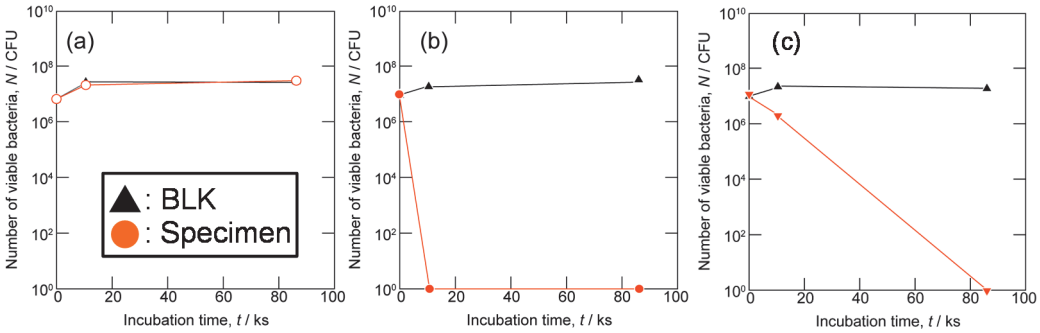


Fig. 4 Number of viable *E. coli* after incubation on films fabricated using (a) 0AgTCP, (b) 15AgTCP, and (c) 15Ag/NbTCP targets

新規太陽電池材料 $BaSi_2$ 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

Detailed defect characterization of $BaSi_2$ evaporated films for solar cell applications

Kosuke O. Hara

Center for Crystal Science and Technology, University of Yamanashi, Yamanashi 400-8511

Keywords: silicide semiconductor, crystal defect, vacuum evaporation

The $BaSi_2$ semiconductor is attracting much attention as a novel solar-cell material consisting of earth-abundant elements. We have studied the localized defect levels formed in the $BaSi_2$ films fabricated by the simple thermal evaporation process. Capacitance–voltage measurement on an n-type $BaSi_2$/p-type Si(111) heterojunction structure detects the capacitance change due to the variation in the width of the depletion region of the n–p junction, which supports the following DLTS measurement. DLTS measurement on the n-$BaSi_2$/p-Si structure in a temperature range of 80–300 K reveals the existence of one majority-carrier trap and two minority-carrier traps. The results are discussed by comparing with the previous report of the DLTS measurement on epitaxial $BaSi_2$ films. It is suggested that the film quality of evaporated $BaSi_2$ films can be improved toward solar cell applications by suppressing the formation of the two minority-carrier traps.

1. 緒言（Introduction）

$BaSi_2$ 半導体は、太陽電池応用に適した光学特性を有する上に、資源豊富な元素から構成されるため、新規太陽電池材料として注目されている。これまでに、分子線エピタキシー法により p 型 $BaSi_2$ エピタキシャル薄膜を n 型 Si(111)基板上に成長させることで形成された p–n ヘテロ接合により、9.9％の発電効率が報告されている[1]。一方、簡便で産業応用により適している真空蒸着法によっても $BaSi_2$ 薄膜の作製が可能である[2,3]。しかし、$BaSi_2$ 蒸着膜を用いた発電はまだ実現されていない。この要因としては、$BaSi_2$ 蒸着膜にはエピタキシャル薄膜よりも多数の結晶欠陥が存在することが考えられる。$BaSi_2$ エピタキシャル薄膜には、Deep level transient spectroscopy (DLTS)法により、少数キャリアに対する深いトラップが存在しないことが示されている[4]。一方、$BaSi_2$ 蒸着膜中の結晶欠陥が作る局在準位については、これまでに全く知見がない。そこで、本研究では、DLTS 法による $BaSi_2$ 蒸着膜の結晶欠陥評価を行い、太陽電池実現に向けた結晶品質向上の指針を得ることを目指した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

市販の $BaSi_2$ を原料として用い、タングステンボートの抵抗加熱により気化させ、p 型 Si(111)基板(抵抗率 0.1–1 Ω·cm)上に堆積させ膜厚 650 nm の $BaSi_2$ 薄膜を得た。基板温度は 550 °C とした。リーク電流を抑制することを目的に、$BaSi_2$ 上に Al 薄膜を RF スパッタリングにより形成しそれを大気中で酸化させることで、膜厚 3 nm の AlO_x 薄膜を得た。AlO_x 形成後、膜質向上を目的に 475 °C で 15 分間の熱処理を Ar 雰囲気で行った。その後、表面電極として、RF スパッタリングにより 100 nm の Al 薄膜を堆積した。裏面電極は、Au(Ga)の真空蒸着により作製した。まず、容量(C)–電圧(V)測定により pn 接合の過渡容量を測定可能か検証した。測定周波数は 1 MHz とした。次に、DLTS 測定を、n 型 $BaSi_2$ と p 型 Si のヘテロ接合を利用し、80–300 K の範囲で行った。測定周波数は 2401 Hz、逆バイアスは 2.0 V、パルスバイアスは 0.2 V とした。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に C–V 測定結果を示す。なお、バイアス電圧は Al 表面電極に印加した。正のバイアスを印加することで、C 値が減少することが分かる。これは、正のバイアスにより空乏層が拡がることを示しており、n-$BaSi_2$/p-Si 接合構造の極性と一致する。なお、$BaSi_2$ 薄膜のキャリア密度は 10^{17} cm^{-3} 程度であり[5]、基板の抵抗率から Irvin curve を参照して見積もったキャリア密度 1×10^{16}–2×10^{17} cm^{-3} と同程度である。したがって、空乏層は、$BaSi_2$ 薄膜と Si 基板両方に拡がっていると考えられる。

次に、n-$BaSi_2$/p-Si 接合の空乏層変化を利用して DLTS 測定を行った。結果を図 2 に示す。DLTS スペクトルより、223 K に

負のピークがあり、191 K と 110 K に正のピークがあることが分かる。pn 接合の DLTS スペクトルにおいて、負のピークは多数キャリアのトラップ、正のピークは少数キャリアのトラップに対応する。したがって、$BaSi_2$ 蒸着膜または Si 基板に、多数キャリアトラップだけでなく少数キャリアトラップが存在することが明らかとなった。

$BaSi_2$ エピタキシャル薄膜の DLTS 測定では、多数キャリアトラップの存在が明らかとなる一方、少数キャリアに対する深いトラップ準位は見つかっていない [4]。したがって、本研究で見つかった少数キャリアトラップは、$BaSi_2$ 蒸着膜の太陽電池応用を妨げる要因の一つとなっている可能性がある。今後、少数キャリアトラップが存在する領域を確かめるとともに、その生成を抑制することで太陽電池応用へつながることが期待される。

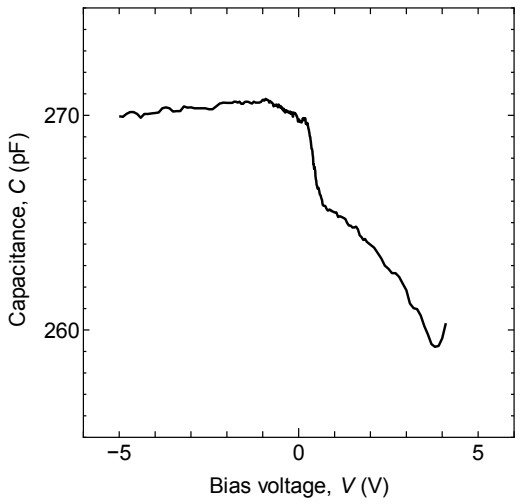


図 1　n-$BaSi_2$/p-Si 接合の *C–V* 特性。

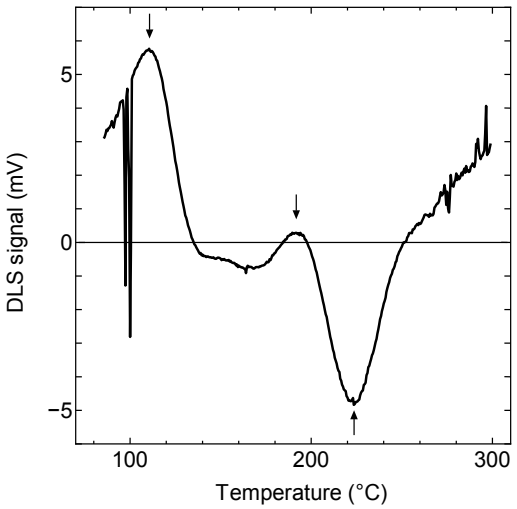


図 2　n-$BaSi_2$/p-Si 接合の DLTS スペクトル。

4. まとめ（Conclusion）

真空蒸着法により形成した n-$BaSi_2$/p-Si 構造の *C–V* 測定と DLTS 測定により、$BaSi_2$ 蒸着膜中の結晶欠陥による局在準位について調査を行った。*C–V* 測定により、n–p 接合に対応した接合容量変化を観測した。また、DLTS 測定により、一つの多数キャリアトラップと 2 つの少数キャリアトラップの存在を明らかにした。$BaSi_2$ エピタキシャル薄膜には少数キャリアトラップが見つかっておらず、今回見つかった少数キャリアトラップが蒸着膜とエピタキシャル薄膜の品質の違いの実体である可能性がある。今後、$BaSi_2$ 蒸着膜の太陽電池応用へ向けて、少数キャリアトラップ生成の抑制が望まれる。

謝辞（Acknowledgement）

本研究を行うにあたり、DLTS 測定による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) S. Yachi, R. Takabe, H. Takeuchi, K. Toko, and T. Suemasu: Applied Physics Letters 109 (2016) 072103.

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) H. Takeuchi, W. Du, M. Baba, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu: Japanese Journal of Applied Physics 54 (2015) 07JE01.

5) C.T. Trinh, Y. Nakagawa, K.O. Hara, R. Takabe, T. Suemasu, and N. Usami: Materials Research Express 3 (2016) 076204.

ナノ周期構造を形成した SiC 基板上への GaN 成長における界面評価

研究代表者：名古屋工業大学　宮川 鈴衣奈

TEM observation on interface between GaN and SiC substrate with periodic nanostructures

Reina Miyagawa

Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555

Keywards: femtosecond laser, nanostructures, semiconductors

Abstract

We observed the femtosecond-laser-induced periodic structures on a SiC substrate using transmission electron microscope (TEM). Periodic nanostructures were formed at the surface of SiC substrate when irradiation was performed under low-power-laser irradiation. The direction of the periodic nanostructure was dependent on the polarization direction of the laser, and the direction was perpendicular to the polarization direction of laser. The core of the periodic nanostructures with a pitch of approximately 200 nm was crystalline and a continuation of the SiC substrate. Thus, we conclude that these nanostructures were formed by periodic etching and not by rearrangement. The nanostructures were covered with a layer of amorphous SiC which was 20–50 nm thick. Under high-power-laser irradiation, microstructures with sizes larger than 2 μm were formed on the periodic nanostructures. The microstructures extended from the amorphous region covering the periodic nanostructures.

1.緒言（Introduction）

SiC や窒化物半導体をはじめとするワイドギャップ材料は，高出力・高周波デバイスへの応用に有用である．材料物性を活かしたデバイス実現のため，基板の表面処理技術の向上と成長初期過程の制御は重要な課題である．ここで，半導体や金属にフェムト秒レーザーを照射することで，入射レーザーの波長より小さな周期の周期構造が形成されることが知られている．この形成メカニズムは，様々な要因が相互に作用していると考えられ，解明に向けた研究が盛んに行われている[1-5]．我々はこれまでに，フェムト秒レーザー照射により周期構造を SiC 基板に局所的に形成した基板を用いた GaN 成長において，周期構造部に選択的に GaN が成長することを見出した[6]．表面の濡れ性が変化して選択的に核生成したと考えるが，界面での構造や結合状態を明らかにする必要がある．そこで，TEM 観察により周期構造及び周期構造を有した SiC 基板上 GaN の結晶状態を理解することを本研究の目的とする．

2.実験方法（Experimental procedure）

6H-SiC 基板へのフェムト秒レーザー照射により，基板表面に周期構造を形成した．レーザー発振器は，IMRA　AMERICA 社製の FCPA *μjewel* D-10K（波長 1045 nm, パルス幅 450 fs, 繰り返し周波数 100-1000 kHz）を用いた．集光レンズ（f=10 cm）で集光した焦点で，SiC 基板表面にスキャン照射した．集光点でのビーム径は約 15 μm で，平均光強度が 100 mW のときのピーク出力は 1.3 TW/cm^2 である．レーザー照射前後に，アセトン，フッ酸，純水，IPA により基板洗浄を行った．作製した試料を FIB 加工し，TEM 観察を行った．TEM 観察は，東北大学金属材料研究所米永研究室所有の JEM-2000EX（JEOL，加速電圧 160 kV）で行った．

3.結果および考察（Results and discussion）

レーザーの繰り返し周波数を 1000 kHz，平均光強度を 0.5 W，4 W としてレーザー照射した SiC 基板の表面及び断面 SEM 像を図 1 に示す．図中の *E* は，レーザーの偏光方向を示している．0.5 W で照射した場合，SiC 基板表面にレーザーの偏光方向に垂直に，約 200 nm 周期の周期構造が形成された．これに対し，4.0 W で照射した SiC 基板は，30 μm を超える深さの V 字状にアブレーションされた．アブレーションされた溝の側面，底面には，約 5 μm のヒダ状のマイクロ構造を形成した．また，アブレーション溝の周辺には，0.5 W で照射した際に形成されたものと同様の約 200 nm 周期の周期構造が形成された．

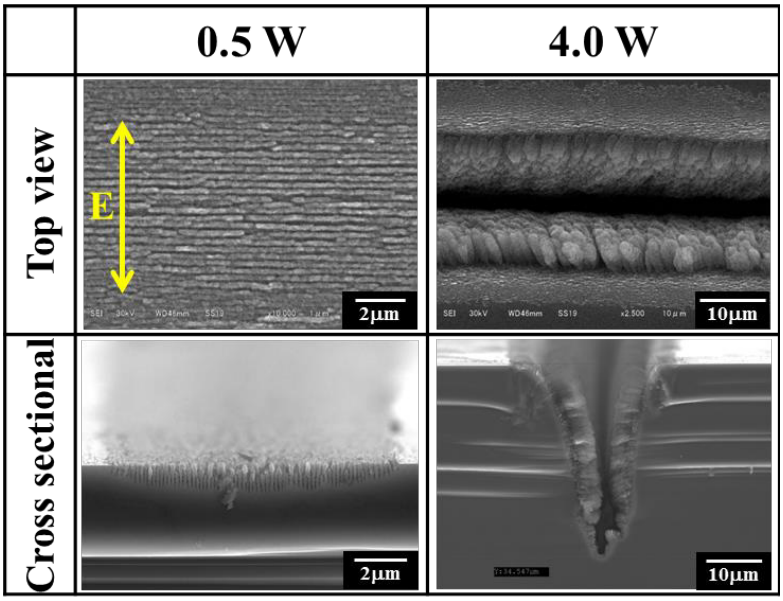


図 1. レーザー誘起周期構造の SEM 像

0.5 W で照射した SiC の断面 TEM 像を図 2 に示す．暗視野像は(0006)での回折像である．TEM 像においても，明瞭に周期構造を確認できる．周期構造部分はそれぞれ，コアの部分が結晶状態でその周辺を 20-50 nm 厚さのアモルファス層で覆われている．結晶状態のコアの領域は，基板からの延長で基板と同程度の結晶品質を維持し，結晶軸も揃っていることから，この周期構造は再配列や再結晶化ではなく，周期的なエッチングにより形成された可能性が高いと言える．

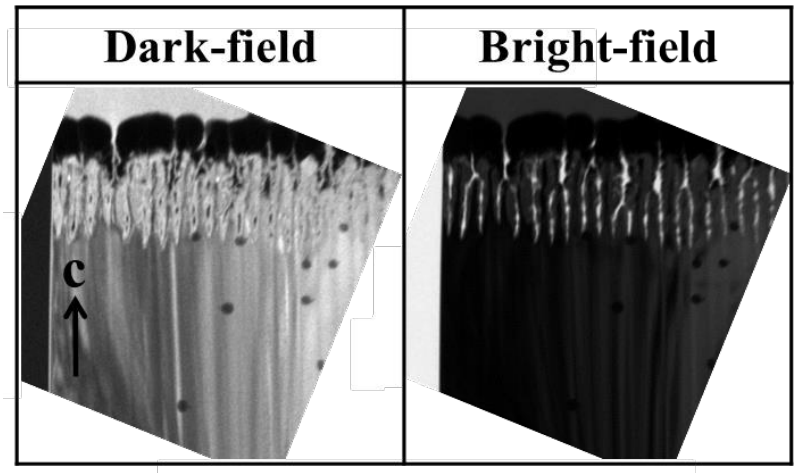


図 2. レーザー誘起周期構造の TEM 像（0.5 W）

次に，4.0 W で照射した SiC の断面 TEM 像を図 3 に示す．(a)は低倍率の明視野像，(b)は拡大した明視野像，(c)は拡大した(0006)での回折の暗視野像である．ヒダ状のマイクロ構造の下に，ナノ周期構造が形成されていることが分かる．ナノ周期構造部分は，図 2 と同様に結晶状態のコアがアモルファス層に覆われている．また，マイクロ構造は，このアモルファス層から成長したものであることが明らかになった．照射環境の空気と反応し，密度を下げて拡大したものと考える．

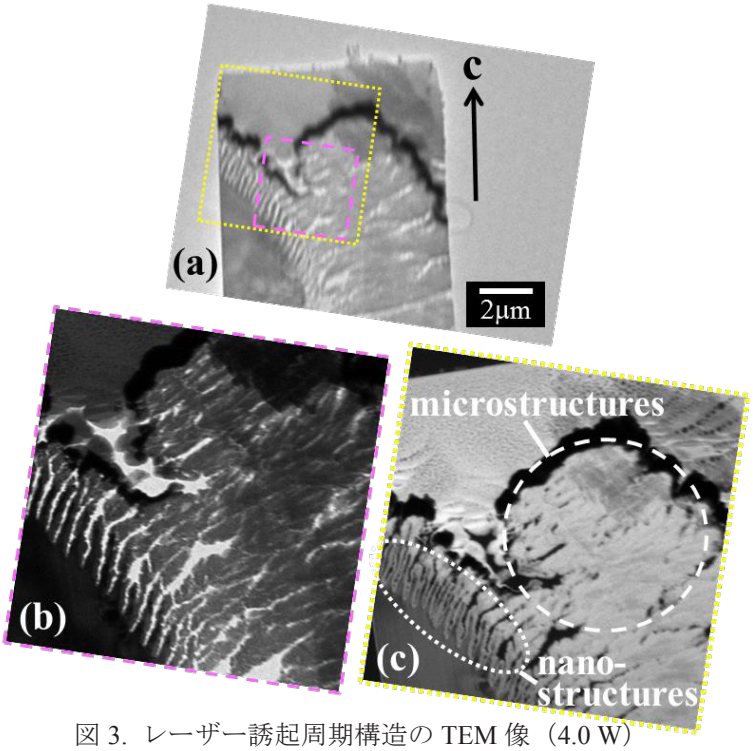


図 3. レーザー誘起周期構造の TEM 像（4.0 W）

4.まとめ（Conclusion）

フェムト秒レーザー誘起周期構造の結晶状態を把握することを目的とし，TEM 観察を行った．低いレーザーフルエンスで照射して形成された周期構造は，レーザーの偏光方向に垂直に，約 200 nm 周期の周期構造を形成した．このナノ周期構造は，結晶質なコアが約 20-50 nm 厚さのアモルファス層に覆われている構造であることが明らかになった．高いレーザーフルエンスで照射すると，SiC 基板にアブレーション溝を形成した．アブレーション溝の側面及び底面には，ナノ周期構造の上にヒダ状のマイクロ構造が形成された．マイクロ構造は，ナノ周期構造を覆っているアモルファスの延長であることが明らかになった．

本研究で得られた結果は，フェムト秒レーザー誘起周期構造の形成メカニズム解明に有効な知見となる．今後は，周期構造 SiC 基板に選択的に成長する GaN との界面の結合状態や結晶状態をより詳細に調べていく．

謝辞（Acknowledgement）

TEM 観察と研究進捗の議論にて多大なるご尽力とご教示を賜りました，東北大学金属材料研究所　米永一郎先生，大野裕先生，出浦桃子先生に感謝申し上げます．

引用文献（Reference）

[1] G. Miyaji, K. Miyazaki, K. Zhang, T. Yoshifuji and J. Fujita: Opt. Express 20(14) (2012) 14848.

[2] T. Tomita, R. Kumai, H. Nomura, S. Matsuo, S. Hashimoto, K. Morita and T. Isu: Appl. Phys. A 105 (2011) 89.

[3] N. Yasumaru, K. Miyazaki and J. Kiuchi: Appl. Phys. A 76 (2003) 983.

[4] A. Borowiec and H. K. Haugen: Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4462.

[5] S. Sakabe, M. Hashida, S.Tokita, S. Namba and K. Okamuro: Phys. Rev. B 79 (2009) 033409.

[6] R. Miyagawa, Y. Okabe, Y. Miyachi, M. Miyoshi, T. Egawa and O. Eryu: Trans. Mat. Res. Soc. Japan 41.2 (2016) 155.

波動関数二乗測定のための基礎技術開発

研究代表者：東北大多元研　坂倉輝俊

Development of fundamental techniques for measurement of squared wave-functions in a crystal

Terutoshi Sakakura[1]
IMRAM, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: X-ray Diffraction, Orbital-Wavefunction, Single-Crystal, Extinction Correction

Abstract

Extinction effect correction theory of Becker and Coppens's was newly embedded in software enabling orbital-wavefunction based refinement for single-crystal X-ray diffraction which we have been developed. The developed software was applied to actual XRD data and tested whether the embedded codes can correct extinction effect correctly and whether orbital-wavefunction determination can be realized for actual XRD data.

1. 緒言

単結晶 X 線構造解析は 100 年の歴史を持つ手法で、計算機の発達した今日では定型化された一連の手続きを経るだけで未知の結晶構造を半自動で解けてしまうと言っても良い程に発展した。しかしながら「回折 X 線の振幅は軌道波動関数の二乗のフーリエ変換で与えられる」という本手法の原理に立ち返ってみると、計測および解析に於ける系統誤差と統計誤差を除去すれば、軌道波動関数をも間接的に計測可能である事が解る。この技術開発に包括的に取り組む事が本研究の趣旨である。

高輝度放射光とワイドダイナミックレンジの半導体検出器等を利用することで著しい削減が可能な統計誤差については本研究の対象とはせず、既往の計測法および解析法で未除去になっている系統誤差の削減を本研究の対象とする。

計測において未除去になっている系統誤差には多重散乱が挙げられる。多重散乱の影響を極力抑えて実験を行う手法は多重散乱回避法[1]として知られ、研究代表者らは放射光施設の回折計に導入を行ってきた。これをより洗練させるには、身近にある実験室系の装置への移植が重要である。その為の予備研究を行うのが本研究の一つ目の目的である。

また、解析法が未確立であるために入る系統誤差には電子密度を適切な関数系で展開して与える手法を具現化した解析ソフトウェアが未開発であるという問題が挙げられる。既往の精密解析法の定石として広く普及している Hansen & Coppnes の多極子展開法[2]は球対称な電子密度でフィッティングしきれずに残った正と負の値を持つ電子密度を、分極関数と呼ばれる関数の高次展開でフィッティングする。この分極関数は動径部分を 1 個の Slater Type Orbital（STO）で表現し、角度部分を次数の等しい実球面調和関数の線形結合で表現する。その動径関数の初期値はユーザーが適切に与えてやる必要があるが、これはかなりの難題で、それが出来るなら既に軌道波動関数の形を知っていると言っても良い程である。また、低次項までの展開では適切な表現を与えないという問題もある。この問題を解決するには適切な関数系の形状を群論と量子論か

ら絞り込む必要がある。このような手法は X-ray Atomic Orbital Analysis （XAO）法[3]として知られる。研究代表者は XAO 法を具現化したソフトウェア開発に取り組んできており、その心臓部の開発は終えている。本研究の二つ目の目的は、その詰めとして Becker & Coppens の消衰効果[4]を本ソフトウェアに導入する事である。

今回は本研究の一つ目の目的については、当初想定していた形では多重散乱回避の導入が当該装置では容易ではない事が解った為、2017 年度からの新素材センターの課題として方針を変えた上で長期的に取り組む事にした。また、放射光施設での測定のための予備測定としては $KCuF_3$ における散漫散乱の計測と永久磁石を用いた省スペースでの磁場印加法開発に取り組んだ。これらについては、分析および解析中である事から本稿では触れず、二つ目の目的に的を絞って報告する。

2. 実験方法

高輝度放射光施設 KEK-PF の BL-14A で取得済みの $YTiO_3$ の実測データを用いて、開発中のソフトウェアに今回追記した Becker & Coppens の消衰効果補正法[4]のソースコードの検証を行う。具体的には以下の 2 つを行った。先ず、球対称な原子散乱因子と調和振動子による熱振動モデルを各々の原子に仮定して解析を行い、適切に消衰効果の補正が行われているかを検証する。次に、軌道秩序を示す Ti^{3+}の $3d^1$ の軌道波動関数を X 線回折から最小二乗解析により求める。Ti-$3d^1$ は TiO_6 八面体の中心に位置し、配位子 O^{2-}の方向を避けるような t_{2g} 軌道の線形結合で表現される事が知られる。よって $3d_{xy}$、$3d_{yz}$、$3d_{zx}$ の線形結合で軌道波動関数を表し、その線形結合係数を X 線回折データへのフィッティングから求めた。

3. 結果および考察

消衰効果補正の有無による F_o-F_c プロットを図 1 に示す。消衰効果は等方的な Type1 の二次消衰効果を分布関数にローレンツ型を仮定して補正した。ここで F_o は実測データの結晶構造因子の絶対値を、F_c は解析モデルから計算した結晶構造因子の絶対値を表す。図中に赤で示した消衰効果補正の入っていない点は強度の強い領域で F_o の値が F_c に対して極端に小さくなっているのが解る。これに対し、黄緑で示した消衰効果補正を行った点は傾き 1 の直線にほぼ乗っており、適切に補正が行われている事が確認できる。実測と計算値の差分が何割不一致であるのかを示す信頼度因子 $R_1(F)$も 4.54%から 0.88%へと改善された。

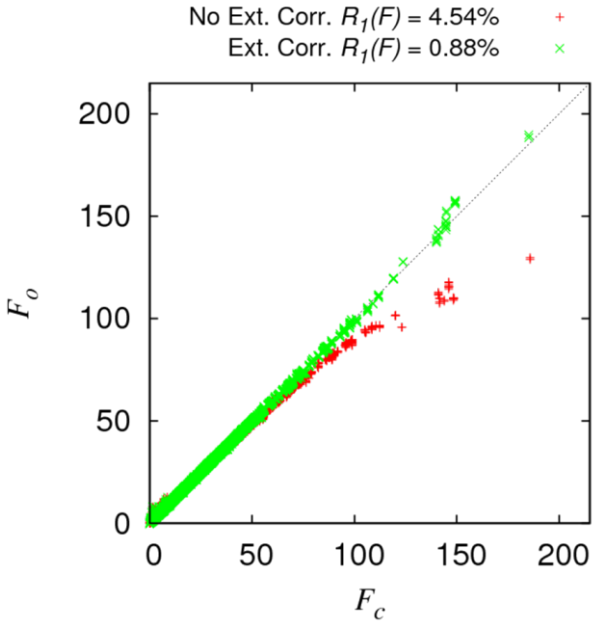


図1： 消衰効果補正の有無によるF_o-F_cプロット

次に、軌道波動関数の解析を行う事で求まった Ti-$3d^1$ の軌道波動関数から軌道散乱因子を計算し、これに熱振動の影響を畳み込んだ上でフーリエ逆変換を行って得られた電子密度分布を図 2 に示す。図に示した等電子密度面は白、黄色、赤の順に高くなっており、各々0.1、0.5、1.0e$Å^{-3}$ となっている。求まった軌道波動関数の線形結合の詳細とその妥当性については執筆中の原著論文に譲り触れる事を避けるが、消

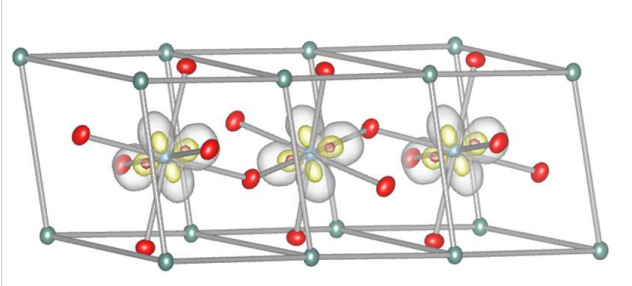


図2： XRDから求めたTi-$3d^1$の電子密度分布

衰効果の補正を取り込むことで、これまで開発してきた軌道波動関数レベルでの解析を実現する解析ソフトウェアを実測データに対して適用可能となった事が確認できた[5]。

4. まとめ

X 線回折から軌道波動関数の線形結合係数を求める手法開発の詰めとして、Becker & Coppens の消衰効果補正法を、開発してきたソフトウェアに埋め込んだ。これにより、軌道波動関数を X 線回折から決定する事が実際に可能となった[5]。

謝辞

本稿では詳細には触れなかったものの、放射光施設で得られた知見を基に試みた実験室系での測定において金属材料研究所ランダム構造物質科学研究分野の杉山和正教授に全面的なご支援を頂きました。記して謝意を表します。

引用文献

[1] K. Tanaka, S. Kumazawa, M. Tsubokawa, S. Marumo and I. Shirotani: Acta Cryst. A**50**, 246-252, (1994).

[2] N. K. Hansen and P. Coppens: Acta Cryst. A**34**, 909-921 (1978).

[3] K. Tanaka, R. Makita, S. Funahashi, T. Komori and Zaw Win: Acta Cryst. A**64**, 437-449, (2008).

[4] P. J. Becker, P. Coppens: Acta Cryst. A**30**, 129-147, (1974a); A**30**, 148-153, (1974b); A**31**, 417-425, (1975).

[5] 坂倉輝俊、石川喜久、木村宏之、野田幸男、竹中康之、田中清明、岸本俊二: PF NEWS **35**(1), 10-15 (2017) (印刷中).

低温成長 GaAs 系混晶半導体の欠陥評価

研究代表者：広島大院先端研　富永依里子
研究分担者：広島大院先端研　釣崎竣介, 角屋豊, 東北大学 金研　出浦桃子, 米永一郎

Investigation of defects in low-temperature-grown GaAs-based semiconductors

Yoriko Tominaga[1], Shunsuke Tsurisaki[2], Yutaka Kadoya[1], Momoko Deura[3], and Ichiro Yonenaga[3]
[1]Graduate School of Advanced Sciences of Matter (AdSM), Hiroshima University, Higashihiroshima 739-8530
[2]Graduate student, AdSM, Hiroshima University, Higashihiroshima 739-8530
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Low-temperature-grown GaAs-based semiconductor alloys, Molecular beam epitaxial growth, Hall-effect measurement, Terahertz-waves, Photoconductive antenna

LTG-$In_xGa_{1-x}As$ samples were grown on InP(001) substrates using molecular beam epitaxy (MBE) at the growth temperatures of 200-220 ˚C. Temperature dependence of the carrier densities of low-temperature-grown (LTG) $In_xGa_{1-x}As$ was measured by using the Hall-effect measurement to clarify the defect (localized) levels at the inside of forbidden band of LTG $In_xGa_{1-x}As$. Simulation fitting based on the charge neutrality of carriers and impurities to measured carrier densities revealed that the localized level lies 100 meV below the conduction band minimum (CBM) and its density is 3.40×10^{18} cm^{-3} in the case of LTG $In_{0.45}Ga_{0.55}As$ grown at 220 ˚C. As for the case of LTG $In_{0.44}Ga_{0.56}As$ grown at 200 ˚C, it was also revealed that it lies 10-18 meV below the CBM and its density is $3.26\text{-}3.35\times10^{18}$ cm^{-3}. The results of this study show that deep localized levels tend to be formed below the CBM of LTG $In_xGa_{1-x}As$ grown at 220 ˚C in comparison with the case of ones grown at 200 ˚C.

1. 緒言 (Introduction)

医薬品の開発過程や空港等での禁止薬物検査、食品薬品工場でのパッケージ内の不純物検査における有効な非破壊検査手法として、テラヘルツ時間領域分光(THz-TDS)システムが注目を集めている。この THz-TDS システムに用いられる代表的な THz 波発生検出素子が光伝導アンテナ(PCA)である。従来、THz 波発生検出用 PCA に求められる高抵抗、短キャリア寿命、高移動度の 3 つの特性を併せ持つ低温成長 GaAs がその材料として非常によく用いられてきた。これらの特性は、250 ˚C 以下の低温成長によって導入されるアンチサイト As や Ga 空孔といった欠陥が GaAs の禁制帯内に形成する準位等によって得られる。この PCA の光源には GaAs の禁制帯幅に合わせて 0.8 μm 帯に波長を有する大型で高価な Ti:Sapphire レーザが使われており、THz 技術分野では、この光源を 1.5 μm 帯に波長をもつ小型かつ比較的安価なファイバーレーザに置き換え、低コストかつ省スペースな、実用に適した THz-TDS システムを実現することが求められている。そのためこれまでに、PCA 用の新しい半導体材料として、禁制帯幅が 1.5 μm 帯に位置する InGaAs や GaAsSb、GaInNAs などの Narrow bandgap 半導体を 1.5 μm 帯光源が利用可能な PCA に適用するための研究が、大阪大学、英・Leeds 大学、独・Fraunhofer 研究機構、仏・パリ第 11 大学のグループらによって行われてきた[1-6]。しかし、Narrow bandgap 半導体では特に高抵抗と短キャリア寿命を同時に得ることが難しく、当該 PCA 用の決定的な半導体は得られていない。GaAs 系半導体混晶でこれらの特性を得るための鍵となる欠陥とその欠陥準位といった基礎的な知見が、低温成長 GaAs の場合と比べてほとんど得られていない状況である。そこで本研究では、こう

した知見を得ることを目的として、当該 PCA 用候補材料として世界的に最もよく取り組まれてきた低温成長 InGaAs の電気的特性評価を行った。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

本研究では、分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて 200 ˚C と 220 ˚C で InP(001)基板上に成長した、厚さ 2 μm の $In_xGa_{1-x}As$ を用いた。成長温度が 200 ˚C の試料に関しては、In 組成が異なる試料、Be ドープ量が異なる試料の 4 種類を用いた。成長条件の詳細を表 1 に示す。成長後、試料を水素雰囲気中で 550 ˚C で 1 時間アニールした。アニール前後の結晶学的特性は X 線回折 (XRD) 法を用いて評価を行った。その後、試料表面に電極材料 In・Sn のオーミック電極を形成し、120-300 K の範囲でホール効果測定を行った。このホール効果測定から得た LTG $In_xGa_{1-x}As$ のキャリア密度の温度依存性に対し、キャリアの電気的中性条件より得られた理論的なキャリア密度の温度依存性をフィッティングすることで局在準位の解析を行った。

表 1. 低温成長 $In_xGa_{1-x}As$ の MBE 成長条件

成長温度 (˚C)	In 組成 (%)	Be ドープ量 (cm^{-3})
220	45	3.00×10^{18}
200	44	3.00×10^{18}
200	44	3.00×10^{17}
200	48	1.79×10^{18}
200	42	2.63×10^{18}

3. 結果および考察 (Results and discussion)

MBE 成長した LTG $In_xGa_{1-x}As$ の XRD スペクトルは、220 ˚C と 200 ˚C で成長した場合で大きな違いがあった。220 ˚C で成長した LTG $In_{0.45}Ga_{0.55}As$ の XRD スペクトルは、当試料が、In 組成が 45%で InP 基板に格子整合した一般的な $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ とは異なり格子不整合系であることから、半値幅が InP 基板のものよりも大きく、ブロードなものであった。当試料には多量の欠陥が含まれていると推測できる。また、200 ˚C で成長した LTG $In_{0.44}Ga_{0.56}As$ の回折スペクトルは明瞭なピークが生じず、わずかにピークが見てとれる程度の形状であったことから、この試料は多結晶またはアモルファスであることが考えられる。尚、表 1 に示した通り、測定試料の In 組成を 53%ではなく 45%前後としたのは、In 組成を 45%前後とした LTG $In_xGa_{1-x}As$ で PCA を作製した方が PCA の暗電流が低減できたり帯域のより広い THz 波が検出できたりすることを確認しているためである[2, 3]。本研究ではこれらの結晶性が異なる試料を用いた。

220 ˚C で成長した、Be ドープ量が 3.00×10^{18} cm^{-3} の $In_{0.45}Ga_{0.55}As$ のキャリア密度の温度依存性とフィッティング結果を図 1(a) に示す。また、200 ˚C で成長し、Be ドープ量が 3.00×10^{18} cm^{-3} の $In_{0.44}Ga_{0.56}As$ の結果を図 2 (b) に示す。フィッティングパラメータから、220 ˚C で成長した $In_{0.45}Ga_{0.55}As$ においては局在準位が伝導帯端の底から 100 meV 低エネルギー側に位置し、その密度は 3.40×10^{18} cm^{-3}、200 ˚C で成長した $In_{0.44}Ga_{0.56}As$ においては局在準位が伝導帯端の底から 10-18 meV 低エネルギー側に位置し、密度が $3.26\text{-}3.35\times10^{18}$ cm^{-3} であることをそれぞれ求めた。また、In 組成やドープ量の異なる他の 200 ˚C で成長した $In_xGa_{1-x}As$ についても同様に伝導帯端の底から 10 meV 程度低エネルギー側に局在

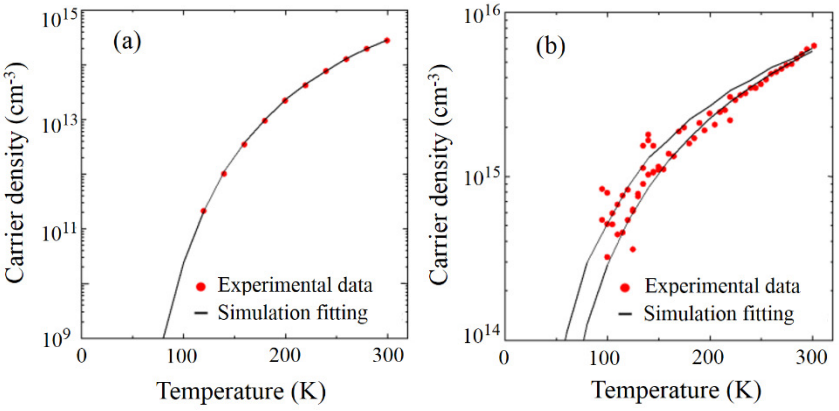


図 1: (a) 220 ˚C と(b) 200 ˚C でそれぞれ成長した $In_xGa_{1-x}As$ のキャリア密度の温度依存性.

準位が位置する結果を得た。200 ˚C で成長した試料のすべてにおいて、伝導帯端付近に浅い準位が形成されているのに対し、220 ˚C で成長した試料では 200 ˚C で成長した試料よりも深い準位を形成する傾向があることが明らかになった。以上の結果から、本研究で行った解析は局在準位を評価する際の指針となり得る可能性が示された。今後、深い準位過渡分光(DLTS)法や容量-電圧 (CV) 測定、ホトルミネセンス法などの他の電気的・光学的特性評価法により、本研究で得た結果の検証と更なる他の準位の解析を行う。また、1.5 μm 帯光で励起が可能な PCA の実現に向け、他の低温成長 GaAs 系半導体混晶の局在準位の評価も行う計画である。

4. まとめ (Conclusion)

当該年度、本研究では、MBE 法によって InP 基板上に 220 ˚C と 200 ˚C で成長した LTG $In_xGa_{1-x}As$ のホール効果測定を 120-300 K の範囲で行った。そこから得た当該試料のキャリア密度の温度依存性に対し、キャリアの電気的中性条件より得られた理論的なキャリア密度の温度依存性をフィッティングすることで、局在準位の $In_xGa_{1-x}As$ の伝導帯端の底からのエネルギーと密度を算出した。その結果、220 ˚C で成長した $In_{0.45}Ga_{0.55}As$ においては局在準位が伝導帯端の底から 100 meV に位置し、その密度は 3.40×10^{18} cm^{-3}、200 ˚C で成長した $In_{0.44}Ga_{0.56}As$ においては局在準位が伝導帯端の底から 10-18 meV に位置し、密度が $3.26\text{-}3.35\times10^{18}$ cm^{-3} であることをそれぞれ算出した。また、200 ˚C で成長した試料のすべてにおいて、伝導帯端付近に浅い準位が形成されているのに対し、220 ˚C で成長した試料では 200 ˚C で成長した試料よりも深い準位を形成する傾向があることが明らかになった。

謝辞 (Acknowledgement)

本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研究所)の支援によって行われた。XRD 測定および蒸着電極の電気的特性評価でご協力くださいました広島大学 同研究所の佐藤旦氏、山田真司氏に深く感謝いたします。

引用文献 (Reference)

1) M. Suzuki and M. Tonouchi, Appl. Phys. Lett., **86**, 051104 (2005).

2) A. Takazato, M. Kamakura, T. Matsui, J. Kitagawa, and Y. Kadoya, Appl. Phys. Lett., **90**, 101119 (2007).

3) A. Takazato, M. Kamakura, T. Matsui, J. Kitagawa, and Y. Kadoya, Appl. Phys. Lett., **91**, 011102 (2007).

4) C. D. Wood, O. Hatem, J. E. Cunningham, E. H. Linfield, A. G. Davies, *et. al.*, Appl. Phys. Lett., **96**, 194104 (2010).

5) J. Sigmund, C. Sydlo, H. L. Hartnagel, N. Benker, H. Fuess, F. Rutz, *et. al*., Appl. Phys. Lett., **87**, 252103 (2005).

6) J. Mangeney, T. Laurent, M. Martin, J. C. Harmand, L. Travers, and O. Mauguin, Appl. Phys. Lett., **87**, 252103 (2005).

ソフトプラズマイオン化質量分析法の構築に向けた分光学的研究

研究代表者：広島大院総　布目 陽子

Spectrometric study for development of soft plasma ionization mass spectrometry

Yoko Nunome

Graduate school of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521

Keywords: glow discharge plasma, emission spectrometry

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are one of important factors for producing suspended particulate matter (SPM) and photochemical oxidants which seriously affect human health. VOCs, including ketones, aldehydes, and aliphatic and aromatic hydrocarbons, are emitted mainly in the industrial and automotive processes. A soft plasma ionization (SPI) source associated with a quadrupole mass spectrometer (q-MS) was employed to analyze the VOCs. The mass spectrum of toluene, at *m/z* 92, can be detected as molecular ion peak $[M]^+$. The spectral intensity increases with increasing the discharge pressure up to 1200 Pa. The emission spectrum in the wavelength region (300–500 nm) consist mainly of the 2nd-positive series of neutral nitrogen, 315.9, 337.1, 353.6, 357.7, 380.5 and 405.9 nm. The peaks at 391.4 and 427.7 nm are assigned to the 1st-negative system of nitrogen molecular ion transitions. The emission intensity at 337.1 nm with N_2 gas were approximately four-fold higher compared to that with air gas in the range of 800–1200 Pa. It is a probable ionization mechanism in the SPI source that a sample molecule would be readily ionized by a collision with excited N_2 species.

1. 緒言

粒径が 50 nm 以下のいわゆる有機エアロゾル（ナノ粒子）は、沿道大気や一般大気に存在することが確認されており、近年、健康への影響が懸念され、注目を集めている。ナノ粒子の特性を把握するには、粒子径や粒子個数濃度などの物理的特徴を調査するだけでなく、粒子に含まれる化学組成や粒子の構造などの化学的特徴を明らかにする必要がある。しかしながら、ナノ粒子の分析には、粒子の凝集・半揮発性成分の揮散、サンプラー表面への吸着・再飛散が起こるため、ナノ粒子の分析方法の確立が急がれている。これまでの粒子状物質の化学的研究の多くは、飛行時間型質量分析計（TOFMS）を組合せたマトリックス支援レーザー脱離イオン化法（MALDI）およびレーザー脱離イオン化法（LDI）により行われてきている。これらの方法は、前処理が必要であるため、時間的ロスやコンタミネーションの影響が避けられない。共鳴多光子イオン化法（REMPI）も試みられているが、その場合においては、気体試料の測定は可能であるが、測定対象物質固有のレーザー波長を選択する必要があるため、定性分析に適していない。そこで、我々は気体試料の直接導入（前処理不要）および全試料成分の定性分析が可能なイオン源であるグロー放電プラズマ（GDP）を利用したソフトプラズマイオン（SPI）源を開発した[1]。本 SPI 源を利用した有機エアロゾル計測のための直接質量分析システムの構築を目指すため、本共同研究では、有機エアロゾルの原因物質の一つとしてあげられている揮発性有機化合物（VOCs）を用い、VOCs を SPI-MS で直接質量分析し、また分光学的手法にて、SPI 源における有機化合物のイオン化メカニズムを解明する。

2. 実験方法

SPI 源を液体クロマトグラフー質量分析計（ZQ-2000, Waters）のイオン化部へ接続し、SPI-MS 分析装置として質量分析を行った。また発光分光分析は、SPI 源の観察窓（石英セル）から分光器（USB2000+XR1-ES, Ocean Optics）を用いて GDP の発光挙動を観察した。試料溶液は VOCs のインジケーターであるトルエンを用いた。試料導入方法は、トルエンの蒸気とともにマスフローコントローラー（Model 3660-1, Kofloc）で流量制御された室内大気あるいは窒素ガス（99.9995%）を加えて、試料ガスとして SPI 源に直接導入した。室内大気および窒素ガスは放電ガスとして用いた。GDP のキーパラメータとして、放電電圧／放電電流、放電ガス圧を振り、得られたマススペクトルおよび発光スペクトルを解析することで SPI 源での VOCs のイオン化メカニズムの推定を行う。

3. 結果および考察

室内大気下における電流-電圧特性を調査したところ、電流値に関係なく、電圧が一定であり、正常グローを示したため、SPI 源を電流制御にて操作した。室内大気および窒素ガス雰囲気下におけるトルエンのマススペクトルには、$m/z = 92$ にベースピークとしてトルエンの分子イオンピーク（$[M]^+$）が検出された。放電圧力を 800 から 1200 Pa まで変化させるとトルエンの分子イオンピークは、窒素ガスおよび室内大気雰囲気下ともにイオンピーク強度が増加傾向にあった(図 1)。特に窒素ガス雰囲気下ではその増加傾向が顕著であった。これは、励起した窒素分子による試料のイオン化が起こっており、室内大気と比較すると窒素分子の割合が高く、イオン化効率が高くなったためと考えられる。

放電電流を 30 mA、窒素ガスおよび室内大気雰囲気下で観測された 300 から 500 nm の範囲における発光スペクトルを図 2 に示す。315.9、337.1、353.6、357.7、380.5、405.9 nm は、中性窒素分子の 2nd-positive system と帰属し、391.4、427.7 nm のピークは窒素分子イオンの 1st-negative system と帰属した [2]。放電圧力を 800 から 1200 Pa まで変化させたときの窒素分子（337.1 nm）の発光強度の変化を図 3 に示す。窒素ガスプラズマの発光強度は、800 から 1200 Pa の範囲において、室内大気プラズマの発光強度と比較して約 4 倍強くなった。これは、窒素ガス雰囲気下においては、窒素分子が励起されやすくなっていることを示している。

質量分析および発光分光分析の結果から、考えられる SPI 源における試料のイオン化メカニズムを(1)式に示す。

$$N_2^* + S \rightarrow N_2 + S^+ + e^- \quad (1)$$

ここで、S は試料分子、アスタリスクは励起状態を示す。窒素分子の励起エネルギーは 11.1 eV、トルエンのイオン化エネルギーは 8.828 ± 0.001 eV [3]であるため、励起した窒素分子と試料分子が衝突を介して内部エネルギーの授受を行い、試料分子がイオン化するペニングイオン化（PI）が生じていると推測した。この結果は、以前の論文で報告したイオン化メカニズムと同様の結果となった[1,4]。

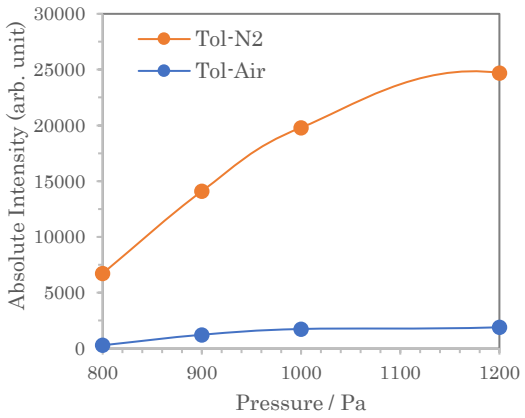


図 1　放電圧力を変化させたときのイオン強度の変化

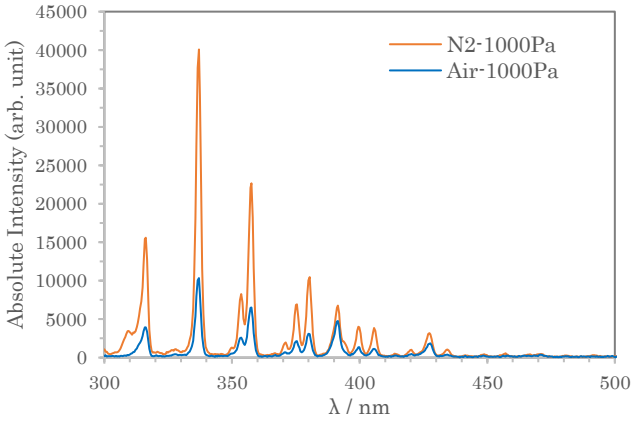


図 2　窒素ガスおよび室内大気雰囲気下における発光スペクトル（1000 Pa, 30 mA）

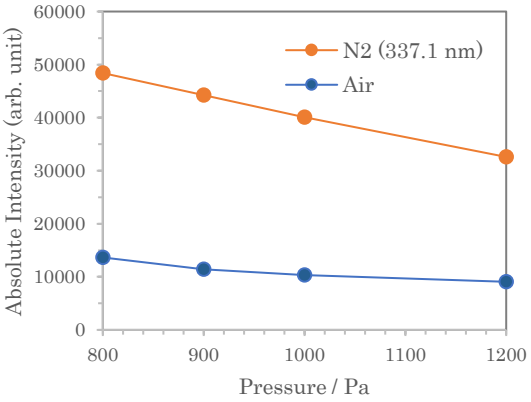


図 3　放電圧力を変化させたときの窒素分子（337.1 nm）の発光強度の変化（30 mA）

4. まとめ

本実験では、放電ガスとして室内大気および窒素ガスを用いることで、各プラズマ雰囲気下でのマススペクトルおよび発光スペクトルの比較を行い、両者に有意な差を見出すことができた。それらの実験結果から、SPI 源におけるイオン化メカニズムが、N_2^*による試料のイオン化（ペニングイオン化）であることがわかった。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導ご助言をいただいた東北大学金属材料研究所分析化学研究部門、我妻和明教授に深く感謝致します。

引用文献

[1] Y. Nunome, K. Kodama, H. Park, K. Matsumoto, S.C. Lee, and K. Kitagawa, *Microchem. J.*, **99**, (2011), 470–477.

[2] National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data base #78, Version 4, http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm.

[3] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, “The Identification of Molecular Spectra”, Third Edition, (1965), (Chapman & Hall Ltd, London).

[4] Y. Nunome, H. Park, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, S.C. Lee, K. Kitagawa, K. Wagatsuma, and I. Naruse, *Spectrosc. Lett.*, **48**, (2015), 436–440.

第　５　部

研究発表リスト

平成28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（X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、X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	0	0	0	0	0	0	0	3	122
	一般研究	9	6	4	4	15	5	2	6	7	2	11	1	6	5	1	0	0	3	1	2	5	1	7	1	104	
	若手萌芽研究	1	0	0	0	2	0	1	0	0	0	3	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	10	
	ワークショップ	0	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	5	
発表論文数	重点研究	0	0	0	0	2	0	0	3	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	66
	一般研究	3	3	3	2	9	0	0	0	2	1	2	0	0	5	0	0	0	2	0	0	4	1	6	2	45	
	若手萌芽研究	3	0	0	0	1	0	4	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	
	ワークショップ	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	
国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表	重点研究	0	0	0	0	2	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	210
	一般研究	7	9	0	11	34	7	2	4	8	0	19	4	16	30	0	0	0	7	1	1	3	3	14	5	185	
	若手萌芽研究	2	0	0	0	0	0	10	0	0	0	3	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16	
	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	0	0	0	0	

発　表　論　文

金属、合金

1. オーステナイト組織の再構築法による新たな展開、A.H. Pham, 大庭卓也, 森戸茂一, 林泰輔まてりあ (Materia)、55、2016年、584
2. 極低炭素鋼ラスマルテンサイトに含まれる小角粒界の三次元解析、森戸茂一, A.H. Pham, 大庭卓也, 林泰輔, 古原忠, 宮本吾郎、まてりあ (Materia)、55、2016年、594
3. Developing high strength and ductility in biomedical Co-Cr cast alloys by simultaneous doping with nitrogen and carbon、Kenta Yamanaka, Manami Mori, Akihiko Chiba、10.1016/j.actbio.2015.12.011Acta Biomaterialia、31、2016年、435-447
4. Manufacturing of high-strength Ni-free Co-Cr-Mo alloy rods via cold swaging、Kenta Yamanaka, Manami Mori, Kazuo Yoshida, Koji Kuramoto, Akihiko Chiba、10.1016/j.jmbbm.2015.12.032Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials、60、2016年、38-47
5. Development of microstructure and nechanical properties during annealing of a cold-swaged Co-Cr-Mo alloy rod、Manami Mori. Nana Sato, Kenta Yamanaka, Kazuo Yoshida, Koji Kumamoto, Akihiko Chiba、10.1016/j.jmbbm.2016.07.009Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials、64、2016年、187－198
6. Wear Behaviors of Combinations Comprised of Titanium Alloys in Air and Ringer's Solution、Masaaki Nakai, Mitsuo Niinomi, Kengo Narita, Ken Cho, Huihong Liu and Yoon-Seok Lee、10.1002/9781119296126.ch286、Proceedings of the 13th World Conference on Titanium、2016年、1707-1710

半導体

1. 窒化物半導体MOVPEの熱力学解析～面方位依存性～、寒川義裕, 草場彰, 白石賢二, 柿本浩一, 纐纈明伯、日本結晶成長学会誌、43巻4号、2017年、233-238
2. Large Stokes Shift in N-polar (000-1) InGaN/GaN Multiple-Quantum-Well Light-Emitting Diodes、Tomoyuki Tanikawa, Kanako Shojiki, Rryuji Katayama, Shigeyuki Kuboya, and Takashi Matsuoka、http://doi.org/10.7567/JJAP.55.0Jpn. J. Appl. Phys.55、2016年、pp. 05FJ03-1-05FJ03-4
3. Self-Organized Growth of Cubic InN Dot Arrays on MgO (001) Vicinal Substrates、K. Ishii, S. Yagi, H. Yaguchi、Physica Status Solidi B、254、2017年、1600542

セラミックス

1. Thermoelectric properties of LiCo1-xMxO2 (M=Cu, Mg, Ni, Zn) and comparison to LiyCoO2 and NayCoO2 systems、Shu Mizuno, Hiroyuki Fujishiro, Mamoru Ishizawa, Tomoyuki Naito, Hirokazu Katsui and Takashi Goto、doi.org/10.7567/JJAP.56.021101Jpn、J. Appl. Phys、2017年、021101(6pages)
2. Ball milling effects for induced carriers and reduced grain size on thermoelectric properties in Bi1-xSrxCuSeO (x=0, 0.1)、Shu Mizuno, Mamoru Ishizawa, Hiroyuki Fujishiro, Tomoyuki Naito, Hirokazu Katsui and Takashi Goto、Jpn. J. Appl. Phys、2016年、115801 (7 pages)
3. Magnetic-Field-Induced Spontaneous Superlattice Formation via Spinodal Decomposition in Epitaxial Strontium Titanate Thin Films、Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Shota Koda, Wataru Kumasaka, Debnath Nipa, Takahiko Kawaguchi, Takanori Kiguchi, Kazuo Shinozaki and Hisao Suzuki、10.1038/am.2016.76NPG Asia Materials8、e279、2016年、42744

4. High-Hardness Diamond Composite Consolidated by Spark Plasma Sintering、Z. He, H. Katsui, T. Goto、10.1111/jace.14199Journal of the American Ceramic Society、99・6、2016年、1862-1865
5. Effect of heat treatment on the decomposition of TiC-ZrC solid solutions by spark plasma sintering、Y. Li, H. Katsui, T. Goto、Effect of heat treatment on theJournal of the European Ceramic Society、36・15、2016年、3795-3800

超伝導材料

1. Superconductivity and Electrical Resistivity in Bulk Nanostructured Niobium and Vanadium、T. Nishizaki、Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials、2016年、47-50
2. Vortex shells in mesoscopic triangles of amorphous superconducting thin films、N. Kokubo, H. Miyahara, S. Okayasu, T. Nojima、Physica C530、2016年、42-45

磁性、磁性材料

1. Chemical Trend on the Lanthanide-Radical Exchange Coupling、T. Ishida, T. Nakamura, T. Kihara, H. Nojiri、10.1016/j.poly.2017.03.008、Polyhedron、2017年
2. Giant Exchange Coupling Evidenced with a Magnetization Jump at 52 T for a Gadolinium-Nitroxide Chelate、T. Kanetomo, T. Kihara, A. Miyake, A. Matsuo, M. Tokunaga, K. Kindo, H. Nojiri, T. Ishida、10.1021/acs.inorgchem.6b02685、Inorganic Chemistry、56、2017年、3310-3314
3. Co thin films deposited directly on ZnO polar surfaces、D. Chiba, N. Shibata, and A. Tsukazaki、doi:10.1038/srep38005、Scientific Reports、6、2016年、38005
4. Voltage control of magnetic anisotropy in epitaxial Ru/Co2FeAl/MgO heterostructures、Z. C. Wen, H. Sukegawa, T. Seki, T. Kubota, K. Takanashi and S. Mitani、10.1038/srep45026、Scientific Reports、Vol. 7、2017年、45026 1-8
5. Tunable sign change of spin Hall magnetoresistance in Pt/NiO/YIG structures、Dazhi Hou, Zhiyong Qiu, Joseph Barker, Koji Sato, Kei Yamamoto, Saul Velez, Juan M. Gomez-Perez, Luis E. Hueso, Felix Casanova, Eiji Saitoh、10.1103/PhysRevLett.118.147202、Physical Review Letters、118、2017年、147202
6. Fabrication and Characterization of Epitaxial Films of Superconductor NbN and Highly Spin-Polarized Heusler Alloy Co2Fe0.4Mn0.6Si、Iduru Shigeta, Takahide Kubota, Kazumasa Makise, Shojiro Kimura, Satoshi Awaji, Bunju Shinozaki, Keiichi Koyama, Koki Takanashi, and Masahiko Hiroi、10.1109/LMAG.2017.2687878、IEEE Magnetics Letters、8、2017年、3305605 1-5
7. Phenomenological Magnetic Model in Tsai-Type Approximants、T. Sugimoto, T. Tohyama, T. Hiroto, R. Tamura、http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.8、Journal of the Physical Society of Japan、85、2016年、053701 1-5
8. 正方晶FeCo基合金薄膜の一軸磁気異方性、石尾 俊二, 長谷川 崇, 吉田真司, 金谷 峻介, 高橋海里, 熊谷洸平, 平尾舞子、日本磁気学会誌まぐね、Vol. 12, No. 1、2017年、21-25
9. Microstructure of L10 FePt thin films with anisotropic interfacial energy coefficients and anisotropic atomic mobilities、L. Liu, L. Zhang, L. Liang, K. Ohsasa, T. Koyama, Q. Sheng, T. Hasegawa, S. Ishio、Journal of Alloys and Compounds、Vol. 682、2016年、176-179
10. Microfabrication of FeMnPt films involving magnetic phase change due to structural transformation caused by ion irradiation、T. Hasegawa, R. Kasahara, K. Sasaki, S. Ishio、Physica Status Solidi - Rapid Research Letters、Vol. 10, No. 6、2016年、498-502

11. Correlation between crystal planes and disordering of ordered L10 FePt structure caused by ion irradiation、T. Hasegawa, T. Yamazaki, and S. Ishio、Materials Letters、Vol. 178、2016年、243-247
12. NMR study on the quasi one-dimensional quantum spin magnet with ladder structure、Shohei Kobori, Kazuki Matsui, Hideki Kuwahara, Takayuki Goto, Xiao Zhang, Yuki Nakano, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Takahiko Sasaki、10.1007/s10751-016-1329-y、Hyperfine Interactions、237:116、2016年、116 1-7

生体材料

1. Ceramic coating of Ti and its alloys using dry processes for biomedical applications、T. Ueda, N. Kondo, S. Sado, O. Gokcekaya, K. Ueda, K. Ogasawara, T. Narushima、Interface Oral Health Science 2016, Innovative Research on Biosis-Abiosis Intelligent Interface、Chapter 2、2016年、23-34
2. In vitro properties of Ag-containing calcium phosphates、O. Gokcekaya, K. Ueda, T. Narushima, K. Ogasawara, H. Kanetaka、10.1002/9781119321682.ch10、Advances in Ceramic Armor, Bioceramics, and Porous Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings、37 [4]、2016年
3. In vitro performance of Ag-incorporated hydroxyapatite and its adhesive porous coatings deposited by electrostatic spraying、Ozkan Gokcekaya, Thomas J. Webster, Kyosuke Ueda, Takayuki Narushima, Celaletdin Ergun、10.1016/j.msec.2017.03.233、Mater. Sci. Eng. C、75、2017年、556-564
4. In vitro evaluation of Ag-containing calcium phosphates: Effectiveness of Ag-incorporated β -tricalcium phosphate、O. Gokcekaya, K. Ueda, K. Ogasawara, H. Kanetaka, T. Narushima、10.1016/j.msec.2017.02.059Mater. Sci. Eng. C、75、2017年、926-933

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. Fabrication and characterization of fine-grained 316L steel with 2.0 mass% TiC、M. Terasawa, H. Kurishita, T. Sakamoto, M. Niibe, H. Takahashi, S. Nishikawa, A. Yamamoto, M. Yamashita, T. Mitamura, T. Yamasaki & M. Kawai、10.1080/00223131.2016.1175390、Journal of Nuclear Science and Technology、2016年、1881-1248
2. 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, 西川裕之, 山崎 徹, 加藤秀実、粉体および粉末冶金、Vol. 63, No. 4、2016年、223-229
3. Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの塑性変形挙動に及ぼす貴金属添加の影響、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. 63, No. 4、2016年、230-238

薄膜、超微粒子

1. Electrical resistivity anomaly, valence shift of Pr ion, and magnetic behavior in epitaxial (Pr1-yYy)1-xCaxCoO3 thin films under compressive strain、H. Fujishiro, Y. Noda, K. Akuzawa, T. Naito, A. Ito, T. Goto, M. Marysko, Z. Jirak, J. Hejtmanek, and K. Nitta、doi.org/10.1063/1.4978747J. Appl. Phys.121、2017年、115104 1-8
2. Fabrication and Characterization of (111)-epitaxial Pb(Zr0.35Ti0.65)O3/Pb(Zr0.65Ti0.35)O3 Artificial Superlattice Thin Films、T. Yamada, Y. Ebihara, T. Kiguchi, O. Sakata, H. Morioka, T. Shimizu, H. Funakubo, T. J. Konno, M. Yoshino, and T. Nagasaki、10.7567/JJAP.55.10TA20Jpn. J. Appl. Phys.55、2016年、10TA20 1-5

精製、溶解、凝固、接合、相図

1. X-ray Fluorescence Holography for a Ti-Nb Binary Alloy Consisting of the Martensite, Austenite and Omega Phase、Tokujiro Yamamoto, Kouichi Hayashi, Naohisa Happo, Shinya Hosokawa、10.1515/zpch-2015-0670、Zeitschrift für Physikalische Chemie、230、2016年、509-517

結晶成長、欠陥

1. Investigation of dislocations in Nb-doped (100) SrTiO3 single crystals and their impacts on resistive switching、Jun Chen, Takashi Sekiguchi, Jianyong Li, and Shun Ito、10.1016/j.spmi.2016.03.013、Superlattices and Microstructures、99、2016年、182-185

2. Effect of grain boundary character of multicrystalline Si on external and internal (phosphorus) gettering of impurities、S.Joonwichien, I.Takahashi, K.Kutsukake, and N.Usami、DOI: 10.1002/pip.2795、Prog. Photovolt: Res. Appl、Volume 24, Issue 12、2016年、1615-1625

結晶構造(X線、電子線回折)

1. Local structures of Ca, Ti and Fe in meteorite fusion crusts、T. Tobase, A. Yoshiasa, T. Hiratoko, H. Hongu, H. Isobe, A. Nakatsuka, H. Aima and K. Sugiyama、10.1088/1742-6596/712/1/012095、Journal of Physics: Conference Series、712、2017年、012095 5pp

2. The structure refinement of kttigite-parasymplesite solid-solution: unique cation site occupancy and chemical bonding related to water molecules、Akira Yoshiasa, Yumiko Miyano, Hiroshi Isobe, Kazumasa Sugiyama, Hiroshi Arima, Akihiko Nakatsuka, Koichi Momma and Ritsuro Miyawaki、Journal of Mineralogical and Petrological Sciences、111、2016年、363-369

3. High temperature single-crystal X-ray diffraction study of tetragonal and cubic perovskite-type PbTiO3 phases、Akira Yoshiasa, Tomotaka Nakatani, Akihiko Nakastuka, Maki Okube, Kazumasa Sugiyama and Tsutomu Mashimo、doi.org/10.1107/S20525206160051、Acta Crystallographica SectionB、B72、2016年、381-388.

4. Temperature dependence of Zr and Ti K-edge XANES spectra for para- and ferro-electric perovskite-type PbZrO3, PbTiO3 and BaTiO3、Yoshiasa, T Nakatani, T Hiratoko, T Tobase, A Nakatsuka, M Okube, H Arima and K Sugiyama、10.1088/1742-6596/712/1/012121、Journal of Physics: Conference Series、712、2016年、012121 5pp

5. Weathering and precipitation after meteorite impact of Ni, Cr, Fe, Ca and Mn in K-T boundary clays from Stevns Klin、Yumiko Miyano, Akira Yoshiasa, Tsubasa Tobase, Hiroshi Isobe, Hidetomo Hongu, Maki Okube, Akihiko Nakatsuka, Kazumasa Sugiyama、10.1088/1742-6596/712/1/012097、Journal of Physics: Conference Series、712、2016年、012097 4pp

6. PF BL-14Aにおけるデータ主導の軌道波動関数決定法の開発、坂倉輝俊、石川喜久、木村宏之、野田幸男、竹中康之、田中清明、岸本俊二、PF NEWS、35(1)、2017年、43023

電気的、光学的性質

1. Depth profile characterization technique of electron density in GaN films by infrared reflection spectra、Takaaki Kamijoh, Bei Ma, Ken Morita, and Yoshihiro Ishitani、Jpn. J. Appl. Phys、55、2016年、05FH02 1-6

2. Theoretical investigation of non-thermal equilibrium exciton dynamics in GaN based on hydrogen plasma model、Tomohiro Iwahori, Bei Ma, Ken Morita, and Yoshihiro Ishitani、Jpn. J. Appl. Phys、55、2016年、05FM06 1-6

3. Excitation and de-excitation dynamics of excitons in a GaN film based on the analysis of radiation from high-order states、Yoshihiro Ishitani, Kazuma Takeuchi, Naoyuki Oizumi, Hironori Sakamoto, Bei Ma, and Ken Morita, Hideto Miyake, and Kazumasa Hiramatsu、J. Phys. D、49、2016年、245102 1-13

4. 分子性イオン結晶における新型オージェフリー発光の発見、北浦, 大西、光学45巻・5号、2017年、175-180

5. Probing shallow electron traps in cerium-doped Gd3Al2Ga3O12 scintillators by UV-induced absorption spectroscopy、M.Kitaura, K.Kamada, S.Kurosawa, J.Azuma, A.Ohnishi, A.Yamaji, K. Hara、http://doi.org/10.7567/APEX.9.07、Applied Physics Express、9、2016年、072602 1-4

強磁場、高圧

1. Search for Two-Photon Interaction with Axionlike Particles Using High-Repetition Pulsed Magnets and Synchrotron X Rays、T. Inada, T. Yamazaki, T. Namba, S. Asai, T. Kobayashi, K. Tamasaku, Y. Tanaka, Y. Inubushi, K. Sawada, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Matsuo, K. Kawaguchi, K. Kindo, and H. Nojiri、10.1103/PhysRevLett.118.071803、Physical Review Letters、118、2017年、071803 1-6

2. Repeating pulsed magnet system for axion-like particle searches and vacuum birefringence experiments、T. Yamazaki, T. Inada, T. Namba, S. Asai, T. Kobayashi, A. Matsuo, K. Kindo, H. Nojiri、10.1016/j.nima.2016.07.031、Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment、833, 11、2016年、122-126

照射、原子力（アクチノイド）

1. Fermi Surface of ThRu2Si2 as a Reference to the Strongly Correlated Isostructural Metals Investigated by Quantum Oscillations、Yuji Matsumoto, Yoshinori Haga, Naoyuki Tateiwa, Haruyoshi Aoki, Noriaki Kimura, Tomoo Yamamura, Etsuji Yamamoto, Tatsuma D. Matsuda, Zachary Fisk, Hiroshi Yamagami、10.7566/JPSJ.85.104709J.、Phys. Soc. Jpn、85、2016年、104709 1-7

2. Search for spontaneous magnetization in noncentrosymmetric superconductors、A. Sumiyama, D. Kawakatsu, J. Gouchi, I Kawasaki, A. Yamaguchi, G. Motoyama, Y. Hirose, R. Settai, Y. Onuki、J. Phys: Conf. Ser、683、2016年、012029-1-6

3. Test of Spontaneous Magnetization of Non-centrosymmetric Superconductor LaIrSi3、D. Kawakatsu, A. Sumiyama, J. Gouchi, A. Yamaguchi, G. Motoyama, Y. Hirose, R. Settai, Y. Onuki、http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.8、J. Phys. Soc. Jpn、85、2016年、025002-1-2

4. Unusual pressure evolution of the Meissner and Josephson effects in the heavy-fermion superconductor UPt3、J. Gouchi, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, G. Motoyama, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki、https://doi.org/10.1103/PhysRevB、Phys. Rev B、93、2016年、174514-1-5

分光、分析、NMR、メスバウアー

1. Observation of hyperfine structure of D022- Mn3-xFexGa by Mssbauer effect、Akira Koeba, Toshiyuki Shima, Masaaki DoiJpn、 J. Appl. Phys、55、2016年、07MC04

中性子、電子、イオン、X線散乱

1. Plasmon excitations in layered high-Tc cuprates、A. Greco, H. Yamase, and M. Bejas、10.1103/PhysRevB.94.075139、Phys. Rev. B、94、2016年、075139 1-8

2. Charge-Density-Excitation Spectrum in the t-t'-J-V Model、A. Greco, H. Yamase, and M. Bejas、10.7566/JPSJ.86.034706、J. Phys. Soc. Jpn、86、2017年、034706 1-5

3. Development of dE-E telescope ERDA with 40 MeV 35Cl7+ beam at MALT in the University of Tokyo optimized for analysis of metal oxynitride thin films、I. Harayama, K. Nagashima, Y. Hirose, H. Matsuzaki, D. Sekiba、http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb、Nuclear Instruments and Method B、384、2017年、61-67

4. Topotactic fluorination of perovskite strontium ruthenate thin films using polyvinylidene fluoride、K. Kawahara, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Onozuka, D. Ogawa, K. Morikawa, E. Ikenaga, Y. Hirose, I. Harayama, D. Sekiba, T. Fukumura, T. Hasegawa、10.1039/c6ce02358d、CrystEngComm、19、2017年、313-317

5. Optimising a balloon-borne polarimeter in the hard X-ray domain: from the PoGOLite Pathfinder to PoGO+Maxime Chauvin, Miranda Jackson, Takafumi Kawano, Mózsi Kiss, Merlin Kole, Victor Mikhalev, Elena Moretti, Hiromitsu Takahashi, Mark Pearce、10.1016/j.astropartphys.2016.06.、Astroparticle Physics、82、2016年99-107

6. Calibration and performance studies of the balloon-borne hard X-ray polarimeter PoGO+、M. Chauvin, M. Friis, M. Jackson, T. Kawano, M. Kiss, V. Mikhalev, N. Ohashi, T. Stana, H. Takahashi, M. Pearce、10.1016/j.nima.2017.03.027、Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment、In press、2017年

計算材料科学

1. Stability of Tip in Adhesion Process on Atomic Force Microscopy Studied by Coupling Computational Model、Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen、Appl. Sci. Converg. Technol.26,1、2017年、6-10

2. Computational model for noncontact atomic force microscopy: energy dissipation of cantilver、Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen、J.Phys.: Condens. Matter、28、2016年、375001

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. 低炭素鋼ラスマルテンサイトの延性破壊挙動、藤原純也, 落合直也, 松島俊作, 森戸茂一, 大庭卓也, A.H. Pham, 林泰輔、日本鉄鋼協会中国四国支部、平成28年8月22日、島根
2. ラスマルテンサイト内の局所方位関係分布とバリアント隣接関係、林泰輔・森戸茂一・大庭卓也、日本鉄鋼協会、平成29年3月16日、大阪
3. 局所結晶方位解析を用いたラスマルテンサイトおよびベイナイトの特徴解析、森戸茂一、日本鉄鋼協会、平成29年3月16日、東京
4. 極低炭素鋼ラスマルテンサイトの単一パケットに含まれる小角粒界の形状解析、森戸茂一, Anh Hoang Pham, 大庭卓也, 林泰輔, 古原忠, 宮本吾郎、日本鉄鋼協会、平成28年9月22日、大阪
5. Crystallographic features of plate-like lower bainite in Fe-C alloys、S. Morito, H. Ohkusa, S. Yoshida, A.H. Pham, T. Hayashi, T. Ohba、9th Pacific Rim Int. Conf. on Adv. Mater. and Proc. (PRICM9)、平成28年8月3日、京都
6. 高密度格子欠陥組織を有する生体用Co-Cr-Mo合金の引張変形におけるひずみ誘起マルテンサイト変態挙動、森真奈美、山中謙太、佐藤成男、椿真貴、佐藤こずえ、熊谷正芳、今福宗行、菖蒲敬久、千葉晶彦、日本金属学会、平成28年9月23日、大阪
7. 冷間スウェージ加工後の生体用Co—Cr—Mo合金の焼鈍熱処理における組織と機械的特性の変化、佐藤奈々絵、森真奈美、山中謙太、吉田和男、倉本浩二、千葉晶彦、日本金属学会、平成28年9月21日、大阪
8. ベイナイト鋼における粒内ベイナイトの変形挙動に及ぼす効果、仲井 清眞、阪本 辰顕、吉澤 俊希、中島 英治、伊藤 和博、阿部 弘亨、小林 千悟、日本鉄鋼協会秋季講演大会、平成28年9月22日、大阪
9. Crystallographic Characters of Buttefly Martensite in Fe-Ni-Cr-C Alloy、Tadachika Chiba, Keigo Akai, Hisashi Sato and Yoshimi WatanabeThe 9th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2017)、平成29年3月3日、愛知

半導体

1. InN(0001)面および(000-1)面MOVPE成長の熱力学解析、草場彰, 寒川義裕, 白石賢二, 柿本浩一, 纐纈明伯、第8回窒化物半導体結晶成長講演会、平成28年5月9日、京都
2. Thermodynamic analysis of In- and N-polar InN growth by metalorganic vapor phase epitaxy、A. Kusaba, Y. Kangawa, K. Kakimoto, K. Shiraishi, A. Koukitu35th Electronic Materials Symposium、平成28年7月6日、滋賀
3. Thermodynamic analysis of InN metalorganic vapor phase epitaxy: influence of growth orientation and surface reconstruction、A. Kusaba, Y. Kangawa, K. Kakimoto, K. Shiraishi, H. Amano, A. Koukitu、The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18)、平成28年8月9日、名古屋
4. 【招待講演】First Principles Based Simulation for Compound Semiconductor Growth Processes、Yoshihiro Kangawa、2016 International Conference on Solid State devices and Materials (SSDM 2016) Short Course、平成28年9月26日、筑波
5. 【招待講演】Ab Initio-Based Approach to Crystal Growth of Nitride Semiconductors: Contribution of Growth Orientation and Surface Reconstruction、Yoshihiro Kangawa, Kenji Shiraishi, Koichi Kakimoto, Akinori Koukitu、International Workshop on Nitride Semiconductors 2016、平成28年10月3日、Orlando, FL, USA
6. Improvement of Homogeneity in N-polar (000) InGaN Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy、Ryohei Nonoda, Tomoyuki Tanikawa, Kanako Shojiki, Takeshi Kimura, Shinji Tanaka, Shigeyuki Kuboya and Takashi MatsuokaIntern. Workshop Nitride Semicond. (IWN2016)、平成28年10月2日、Orland, USA

7. 4H-SiC微傾斜基板上に作製した自己組織化InN/GaNドットの配列性制御、松岡圭佑、八木修平、矢口裕之、第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月16日、新潟

8. Growth of InN/GaN Dots on 4H-SiC(0001) 4o off Vicinal Substrates by Molecular Beam Epitaxy、K. Matsuoka, S. Yagi, H. Yaguchi、19th International Conference on Molecular Beam Epitaxy、平成28年9月5日、モンペリエ、フランス
9. Nano-Structural Characterization of Cubic InN Dots Grown on Single-Domain Cubic GaN by Transmission Electron Microscopy、S. Yagi, K. Ishii, H. Yaguchi、19th International Conference on Molecular Beam Epitaxy、平成28年9月5日、モンペリエ、フランス

超伝導材料

1. 微細結晶粒を持つバナジウムの磁束ピン止め特性、寺田信平, 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、日本物理学会 2016年秋季大会、平成28年9月15日、金沢大学角間キャンパス（金沢市角間町）
2. バルクナノタンタルの超伝導特性、松崎陽平, 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、日本物理学会 2016年秋季大会、平成28年9月15日、金沢大学角間キャンパス（金沢市角間町）
3. 高圧ねじり加工で作製されたNbTi合金の臨界電流とアニール効果、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、日本物理学会 2016年秋季大会平成28年9月14日、金沢大学角間キャンパス（金沢市角間町）
4. バルクナノTaの超伝導特性、松崎陽平, 西嵜照和, K. Edalati, 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、九州産業大学総合機器センター第7回研究発表会、平成28年11月5日、九州産業大学（福岡市）
5. バルクナノVの磁束ピン止め特性、寺田信平, 西嵜照和, K. Edalati, 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、九州産業大学総合機器センター第7回研究発表会、平成28年11月5日、九州産業大学（福岡市）
6. 高圧ねじり加工で作製されたNbTiの磁化特性と微細欠陥構造との相関、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24回渦糸物理国内会議 --超伝導体における渦糸状態の物理と応用（2016)、平成28年11月29日、あきた芸術村「温泉ゆぽぽ」（仙北市）
7. 微細結晶粒を持つバルクナノTaの超伝導特性 --Nb,Vとの比較--、西嵜照和, 松崎陽平, 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24回渦糸物理国内会議 --超伝導体における渦糸状態の物理と応用（2016)、平成28年11月28日、あきた芸術村「温泉ゆぽぽ」（仙北市）
8. バルクナノタンタルの磁化特性、松崎陽平, 西嵜照和, K. Edalati, 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72回年次大会、平成29年03月18日、大阪大学豊中キャンパス（豊中市）
9. 高圧ねじり加工で作製されたNbTiの微細構造と磁束ピン止め特性、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、日本物理学会、第72回年次大会平成29年3月18日、大阪大学豊中キャンパス（豊中市）
10. Effect of the Severe Plastic Deformation on Magnetic Properties in Superconductors、T. Nishizaki, S. Lee, K. Edalati, Z. Horita, T. Akune, N. Sakamoto, T. Sasaki, and N. Kobayashi、International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'2016)、平成28年6月2日、Graz, Ausrria
11. Magnetic Property in Bulk Nanostructured Superconductors、T. Nishizaki、International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2016)、平成28年7月30日、Fukuoka

磁性、磁性材料

1. DFT Study on Electronic Structure and Magnetic Interaction of Multibistable Cyanide-Bridged Iron-Cobalt Square Complex、Yasutaka Kitagawa, Mizuki Asaoka, Koji Miyagi, Rena Teramoto, Masayoshi Nakano、Osaka City University International Conference in 2016 (OCUIC-2016) on Molecular Spins and Quantum Technology、平成28年9月1日、大阪

2. トリプルデッカー型スタンノールの遷移金属原子に対する配位能の探索、濵田純平(埼玉大院理工)、古川俊輔(埼玉大院理工)、斎藤雅一(埼玉大院理工)、日本化学会第97春季年会、平成29年3月17日、横浜

3. Ferromagnetically Coupled Lanthanoid-Radical Complexes Showing Slow Reversal of Magnetization、T. Kanetomo, T. Yoshitake, H. Nojiri, T. Ishida、The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2016)、平成29年4月7日、Sendai

4. Chemical Trend on the Lanthanide-Radical Exchange Coupling、T. Ishida, T. Nakamura, T. Kihara, H. Nojiri、The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2016)、平成29年4月7日、仙台

5. Synthesis and Properties of Radical-Substituted Phenothiazines and Their Cationic Species、Takuma Tahara, Shuichi Suzuki, Masatoshi Kozaki, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Yuko Hosokoshi, Yota Miyake, Hiroyuki Nojiri, Keiji Okada、15th International conference on molecule-based magnet、平成28年9月5日、仙台国際センター

6. Quantum effect on a 4-coordinated 3D antiferromagnet made of a new nitronyl nitroxide biradical、Naoki Amaya, Yuta Oku, Hironori Yamaguchi, Toshio Ono, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Hiroyuki Nojiri, and Yuko Hosokosh、i15th International conference on molecule-based magnet、平成28年9月6日、仙台国際センター

7. Crystal structure and magnetic properties of a new nitronyl nitroxide biradical that has a distorted molecular framework、Rei Otsuka, Kyohei Okuda, Naoki Amaya, Hironori Yamaguchi, Toshio Ono, Hiroyuki Nojiri, and Yuko Hosokoshi、15th International conference on molecule-based magnet、平成28年9月5日、仙台国際センター

8. Construction of spin ladders by nonplanar nitronyl nitroxide radicals、Kyohei Okuda, Kentaro Kikuchi, Naoki Amaya, Hironori Yamaguchi, Toshio Ono, Hiroyuki Nojiri, and Yuko Hosokoshi、15th International conference on molecule-based magnet、平成28年9月7日、仙台国際センター

9. ニトロニルニトロキシドラジカルを用いたS=1/2二本足梯子型磁気格子の構築、奥田恭平, 菊地健太郎, 山口博則, 小野俊雄, 天谷直樹, 木原工, 野尻浩之, 河野洋平, 榊原俊郎, 細越裕子、日本物理学会 第72回年次大会、平成29年3月17日、大阪大学

10. 分子内強磁性相互作用を有するニトロニルニトロキシド系ビラジカルによる低次元磁気格子の形成と磁気特性、大塚怜, 奥田恭平, 菊池健太郎, 天谷直樹, 山口博則, 小野俊雄, 野尻裕之, 細越裕子、日本物理学会 第72回年次大会、平成29年3月17日、大阪大学

11. 擬1次元S=1/2ボンド交替鎖Tl4CuTeO6の磁性の解析、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72回年次大会、平成29年3月17日、大阪大学

12. 単結晶酸化物基板上に直接製膜したCo超薄膜の磁性とその電気的制御、千葉大地、東北大学電気通信研究所 共同プロジェクト研究会、平成29年1月31日、仙台市

13. ハーフメタル型ホイスラー合金Co2FexMn1-xSi／超伝導体NbN薄膜の磁気特性と輸送特性、重田出, 窪田崇秀, 牧瀬圭正, 木村尚次郎, 淡路智, 篠崎文重, 寺田教男, 小山佳一, 高梨弘毅, 廣井政彦、日本物理学会、2016年秋季大会、平成29年4月10日、金沢

14. ハーフメタル型ホイスラー合金Co2FexMn1-xSi／超伝導体NbN薄膜の磁気特性と輸送特性II、重田出, 窪田崇秀, 牧瀬圭正, 木村尚次郎, 淡路智, 篠崎文重, 小山佳一, 高梨弘毅, 廣井政彦、日本物理学会第72回年次大会、平成29年3月17日、大阪

15. Transport properties of epitaxial films for superconductor NbN and half-metallic Heusler alloy Co2MnSi under high magnetic fields、Iduru SHIGETA, Takahide KUBOTA, Yuya SAKURABA, Shojiro KIMURA, Satoshi AWAJI, Koki TAKANASHI, Masahiko HIROI、The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2017)、平成29年7月17日、プラハ, チェコ
16. Fabrication and Characterization of Fully-Epitaxial Superconductor/Half-Metallic Heulser Alloy Films、I. Shigeta, T. Kubota, K. Makise, S. Kimura, S. Awaji, B. Shinozaki, K. Koyama, K. Takanashi, M. Hiroi、The 4th International Conference of Asian Union of Magnetics Societies (IcAUMS 2016)、平成28年8月2日、台南, 台湾
17. 多層系銅酸化物における反強磁性スピン、波森道康、日本物理学会2016年秋季大会、平成28年9月13日、金沢
18. 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2016年秋季大会、平成28年9月13日、金沢
19. Magnetic Phase Diagram of Frustrated Spin Ladder、T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, S. Maekawa、The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES)、平成28年5月8日、杭州、中国
20. Lifetime of Antiferromagnetic Magnon in Multilayered Cuprate、M. Mori、he 11th International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS2016)、平成28年6月19日、Ludwigsburg, Germany
21. Magnetic Phase Diagram of a Frustrated Spin Ladder、T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, S. Maekawa、The 8th International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM2016)、平成28年9月7日、台北、台湾
22. 疑単結晶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、第40回日本磁気学会学術講演会、平成28年9月8日、金沢
23. FeCo薄膜へのAlN添加による正方晶歪みの導入と磁気異方性変化、熊谷洸平, 高橋海里, 金谷俊介, 長谷川 崇, 石尾俊二、第15回日本金属学会東北支部研究発表大会、平成28年11月25日、秋田、秋田大学
24. Fe薄膜の磁気異方性に与える格子歪みの影響、中根大斗, 長谷川 崇、第15回日本金属学会東北支部研究発表大会、平成28年11月25日、秋田、秋田大学
25. FeCo薄膜の構造および磁気特性、井波暢人, 上野哲朗, 長谷川 崇, 石尾俊二, 小野寛太、第40回日本磁気学会学術講演会、平成28年9月6日、石川、金沢大学
26. Fabrication of tetragonal FeCo based alloy films with uniaxial magnetic anisotropy to develop an innovative permanent magnet、石尾俊二, 長谷川 崇、第40回日本磁気学会学術講演会、平成28年9月8日、石川、金沢大学
27. L10 FePt 薄膜の磁気特性に与える格子歪みの影響、中根大斗, 長谷川 崇, 石尾俊二、第40回日本磁気学会学術講演会、平成28年9月8日、石川、金沢大学
28. Thickness dependence of orbital moments in tetragonally distorted FeCo thin films、N. Inami, T. Ueno, T. Hasegawa, S. Ishio, K.Ono、the 61th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials、平成28年11月2日、New Orleans, USA
29. Uniaxial magnetic anisotropy of tetragonal FeCo and FeCoAl films、S. Yoshida, K. Takahashi, S. Kanatani, T. Hasegawa, K. Hayasaka, S. Saito, S. Ishio、The 8th Joint European Magnetic Symposia、平成28年8月25日、Glasgow, UK
30. L10 (FeMn)Pt 薄膜の強磁性－反強磁性相変化と磁気相図、長谷川 崇, 伊藤光祐, 中根大斗, 石尾俊二、第40回日本磁気学会学術講演会、平成28年9月8日、石川、金沢大学
31. 正方晶FeCoドットパターンの作製と磁気特性、長谷川 崇, 金谷 峻介, 風穴 美祐, 石尾 俊二、電気学会研究会資料（マグネティックス研究会）、平成28年12月12日、横浜、慶応義塾大学
32. Correlation between crystal planes and disordering of ordered L10 FePt structure caused by ion irradiation、T. Hasegawa, T. Yamazaki, S. Ishio、The 8th Joint European Magnetic Symposia、平成28年8月23日、Glasgow, UK

33. 擬一次元反強磁性体BaCo2Si2O7における29Si/59Co-NMR III、上杉涼A, 赤木暢B, 萩原政幸B, 桑原英樹A, 後藤貴行A、日本物理学会、平成29年3月17日、大阪
34. 単原子交互積層したFeCo薄膜の磁気特性解析、落合順也, 富田正樹, 齊藤真博, 鈴木雄太, 大河内拓雄, 保井晃, 宮町俊生, 小森文夫, 小嗣真人、日本物理学会、平成28年9月13日、金沢
35. 遍歴電子メタ磁性体UCoAlの交流帯磁率測定、前田瑞穂、第8回アルファ放射体実験室利用研究会、平成28年10月27日、仙台
36. U(Co1-xOsx)Al系における量子相転移前田瑞穂, A. V. Andreev, 山村朝雄, 木村憲彰日本物理学会平成29年03月20日大阪

複合材料

1. オリゴエチレングリコキシ鎖の導入による原子価互変異性挙動の制御、千田 真弓、脇坂聖憲、松本 剛、張 浩徹、錯体化学会第66回討論会、平成28年9月11日、福岡大学
2. Valence Tautomeric Complexes with Structurally Flexible Chains、Mayumi Chida, Yuichi Nakamura, Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang、The 15th International Conference on Molecule-Mased Magnets、平成28年9月5日、仙台
3. Molecular and Macroscopic Bistability in Valence Tautomeric Complexes with Structurally Flexible Chains、Mayumi Chida, Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang、6th International IUPAC Conference On Green Chemistry、平成28年9月5日、Venice
4. Graohene Oxide Hybrids with Spin Crossover、S. Hayami, Y. Sekimoto, R. OhtaniI、CCC、平成28年7月6日、Brest, France
5. Multi-functional metal complexes based on intermolecular interactions、速水真也、大学講演会、平成29年2月3日、バレンシア、スペイン
6. ナノポーラスカーボンモノリスを用いた酵素電極の開発、今井 雄大, Castro-Muniz Alberto, 野崎功一, 山根祥平, 伊藤徹二, 干川康人, 京谷隆、第43回炭素材料学会年会、平成28年12月8日、千葉
7. 酵素担持を目的とした三次元ナノポーラスカーボンモノリスの作製、干川康人, 今井雄大, 京谷　隆, 野崎功一, 天野良彦, 山根祥平, 伊藤徹二、日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、平成28年9月8日、東広島

生体材料

1. Ti-Mo合金の機械的特性および摩耗特性、渡辺彩花, 三浦永理, 山崎徹、軽金属学会関西支部若手研究者・院生による研究発表会ポスターセッション、平成28年12月21日、大阪
2. Ti-Mo合金の耐摩耗性に及ぼすMo添加の影響、渡辺彩花, 三浦永理, 山崎徹、日本金属学会春期大会、平成29年3月15日、東京
3. Ti上に作製されたAg含有非晶質リン酸カルシウム膜の評価、井上紅花、上田恭介、O. Gokcekaya、伊藤甲雄、小笠原康悦、成島尚之、日本金属学会第160回大会(2017年春期)、平成29年3月17日、東京
4. 元素添加非晶質リン酸カルシウム膜の構造と溶解性、上田恭介、永田彪、小幡亜希子、春日敏宏、成島尚之、日本金属学会第160回大会(2017年春期)、平成29年3月17日、東京
5. 元素添加による生体吸収性非晶質リン酸カルシウム薄膜の生体適合性向上、上田恭介、小幡亜希子、春日敏宏、小笠原康悦、成島尚之、東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ・日本バイオマテリアル学会東北地域講演会「バイオマテリアル研究 若手交流会」、平成28年9月26日、仙台
6. TiへのAg含有非晶質リン酸カルシウム薄膜の作製とその抗菌性評価、上田恭介、近藤なつ美、O. Gokcekaya、小幡亜希子、春日敏宏、小笠原康悦、成島尚之、軽金属学会第130回春期大会、平成28年5月29日、大阪

7. Effect of chemical state of silver added to calcium phosphates on dissolution behavior, antibacterial activity, and cytotoxicity、K. Ueda, O. Gokcekaya, K. Ogasawara, H. Kanetaka, T. Narushima、International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC’ 2016)、平成28年5月31日、グラーツ、オーストリア

8. Fabrication and evaluation of Nb-containing amorphous calcium phosphate coating film on Ti、K. Ueda, A. Obata, T. Kasuga, T. Goto, K. Ogasawara, T. Narushima、10th World Biomaterials Congress (WBC2016)、平成28年5月21日、モントリオール、カナダ

9. Fabrication of a bioresorbable Ag-containing amorphous calcium phosphate coating film and evaluation of its antibacterial activity、K. Ueda, N. Kondo, O. Gokcekaya, T. Kasuga, A. Obata, K. Ogasawara, H. Kanetaka, T. Narushima、The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9)、平成28年8月2日、京都

10. Effect of elemental addition on bioresorbability of amorphous calcium phosphate film fabricated by RF magnetron sputtering、T. Nagata, K. Ueda, T. Kasuga, A. Obata, T. Narushima、The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9)、平成28年8月2日、京都

11. In vitro dissolution behavior and antibacterial activity of Ag-containing biphasic calcium phosphates、O. Gokcekaya, K. Ueda, T. Narushima, K. Ogasawara, H. Kanetaka、The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9)、平成28年8月4日、京都

12. Formation and elution of element-added amorphous calcium phosphate films、T. Nagata, K. Ueda, A. Obata, T. Kasuga, T. Goto, T. Narushima、The 11th International Workshop on Biomaterials in Interface Science、平成28年8月31日、仙台

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. Composition dependence of open volume relaxation in Zr-Cu-Al bulk amorphous alloys studied by positron annihilation、F. Hori, A. Ishii, T. Ishiyama, A. Iwase, Y. Yokoyama, T. Konno、ISMANAM2016、平成28年07月03日、Nara
2. 材料開発から環境発電デバイス・システム開発へ～磁性材料と電磁デバイスの開発～、久保田　健、東北ブロック第26回東北CAE懇話会、平成28年10月26日、弘前
3. 靜電浮遊法を用いた過冷却液体急冷による準結晶ボロンの探索、滝沢健太、岡田純平、北原功一、桂ゆかり、山下賢哉、阿部英司、木村 薫、第11回日本ホウ素・ホウ化物研究会、平成29年2月25日、東京
4. Zr-Cu-Ni-Al-(Pd, Cr, Nb)金属ガラスの準結晶析出を利用したナノポーラス、化野原一成, 網谷健児、山崎　徹、日本材料学会・第2回材料WEEKプログラム、平成28年10月11日、京都
5. ショットピーニング処理したZr基金属ガラスの構造変化と機械的特性、向井勇太, 山崎徹, 原田泰典, 網谷健児, 加藤秀実、日本材料学会・第2回材料WEEKプログラム、平成28年10月11日、京都
6. シングルナノメートルサイズの結晶粒を有したNi合金における引張変形中の組織変化観察 中山　翔太, 足立　大樹, 山崎　徹日本金属学会第159回秋期講演大会平成28年09月21日 大阪
7. Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラス合金の塑性変形能に及ぼすAu, Pd添加影響、土居　利行, 山崎 徹, 網谷　健児, 加藤　秀実、日本金属学会第159回秋期講演大会、平成28年9月21日、大阪
8. Effects of Shot Peening on Structure and Mechanical Properties of Zr-Cu-Ni-Al(-Au) Bulk Metallic Glasses、Y. Mukai, Y. Harada, H. Adachi, K. Amiya, H. Kato and T. Yamasaki、ISMANAM-2016、平成28年7月3日、Nara, Japan
9. Effects of Au and Pd additions on plastic deformation of Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses、T. Yamasaki, Y. Mukai, K. Fujita, K. Amiya, H. Kato、Thermec’2016、平成28年5月29日、Graz, Austria

10. Plastic deformation of Zr-Cu-Ni-Al-NM (NM: Noble Metal) Bulk Metallic Glasses、T. Yamasaki, M. Yamada, K. Fujita, K. Amiya, H. Kato、ISMANAM'2016、平成28年7月3日、Nara, Japan
11. 小角X線散乱法による糖転移ルチンとItraconazoleの非晶質複合体評価、門田和紀、赤土了介、内山博雅、有馬寛、杉山和正、戸塚裕一、日本薬学会　第137年会、平成29年3月24日、国内:仙台

薄膜、超微粒子

1. α-Al2O3/ZnO多層膜の熱拡散によるZnAl2O4薄膜の作製、伊藤 太郎、小南 裕子、原 和彦、中西 洋一郎、2016年 第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月15日、朱鷺メッセ、新潟
2. ZnO/α-Al2O3多層膜の熱拡散により作製したZnAl2O4薄膜の形成過程、木島 和人、伊藤 太郎、小南 裕子、原 和彦、中西 洋一郎、2017年第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月16日、パシフィコ横浜
3. Preparation of Deep UV Emitting ZnAl2O4 Thin Film by Thermal Diffusion of α-Al2O3/ZnO Multilayers、T. Ito, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara、The 23rd International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2016、平成28年12月8日、福岡
4. 反応性マグネトロンスパッタ法を用いた単相MgH2薄膜のエピタキシャル成長、柿木園 拓矢, 清水 亮太, 杉山 一生, 大口 裕之, 折茂 慎一, 一杉 太郎、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月15日、パシフィコ横浜
5. 反応性マグネトロンスパッタ法を用いたNbH薄膜のエピタキシャル成長、笹原 悠輝, 清水 亮太, 杉山 一生, 大口 裕之, 白木 将, 折茂 慎一, 一杉 太郎第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月15日、パシフィコ横浜
6. 反応性マグネトロンスパッタ法を用いた単相TiH2薄膜のエピタキシャル成長、清水 亮太, 笹原 悠輝, 山本 邦子, 大口 裕之, 白木 将, 折茂 慎一, 一杉 太郎第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月14日、朱鷺メッセ(新潟)
7. Structural and Piezoelectric Properties in (111) Tetragonal/Rhombohedral Pb(Zr,Ti)O3 Artificial Superlattice Thin Films、Y. Ebihara, T. Yamada, O. Sakata, T. Kiguchi, H. Morioka, T. Shimizu, H. Funakubo, T. J. Konno, M. Yoshino, and T. Nagasaki、The 10th Asian Meeting on Electroceramics-2016 (AMEC-2016)、平成29年12月6日、台北、台湾
8. Epitaxial growth of (110)-one-axis-oriented perovskite-type oxide thin film on (111)Pt//(111)SrTiO3 single crystal substrates、T. Sato, T. Kiguchi, T.J. Konno, J. Kimura, D. Ichinose, T. Mimura, H. Funakubo, K. Uchiyama、18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)、平成28年8月5日、名古屋

結晶成長、欠陥

1. キャリア密度の温度依存性を用いたInP基板上低温成長InxGa1-xAsの浅い局在準位の評価、釣崎竣介, 富永依里子, 出浦桃子, 米永一郎, 角屋豊、日本材料学会平成28年度第4回半導体エレクトロニクス部門委員会 第1回講演会・見学会、平成29年1月28日、鳥取市
2. High-Intensity and Broadband Emission Centered at ~1 um from InGaAs 3D Nanostructures Formed by High-Temperature Molecular-Beam-Epitaxy Growth、N. Ozaki, S. Kanehira, Y. Hayashi, S. Ohkouchi, N. Ikeda, Y. Sugimoto、19th Int. Conf. Molecular Beam Epitaxy (MBE2016)、平成28年9月5日、Montpellier, France
3. Emission wavelength variation of InAs quantum dots grown on GaAs using As2 molecules in molecular beam epitaxy、Yuma Hayashi, Nobuhiko Ozaki, Shunsuke Ohkouchi, Hirotaka Ohsato, Eiichiro Watanabe, Naoki Ikeda, and Yoshimasa Sugimoto、The 43rd Int. Symp. Compound Semiconductor (ISCS2016)、平成28年6月27日、富山
4. As2分子線を用いて成長したInAs量子ドットへのGaAs キャップによる構造変化、林 佑真、尾崎 信彦、大河内 俊介、池田 直樹、杉本 喜正、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月15日、横浜

5. As2分子線を用いて成長したInAs量子ドットへのGaAsキャップの影響、林 佑真、尾崎 信彦、大河内 俊介、池田 直樹、杉本 喜正、第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月15日、新潟
6. Characterization of GaN layers grown on Al templates by RF-MBE、K. Uehara, Y. Hoshikawa, T. Yamaguchi, T. Onuma, and T. Honda、The 15th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-15)、平成28年11月11日、台湾
7. Al薄膜上GaN成長における低温GaN緩衝層挿入の影響、星川 侑也，上原 和樹，尾沼 猛儀，山口 智広，本田 徹、第5回　結晶工学未来塾、平成28年11月7日、東京
8. RF-MBE法を用いたAl薄膜上GaN成長における低温GaNバッファ層挿入の影響、星川 侑也，尾沼 猛儀，山口 智広，本田 徹、第39回　光通信研究会、平成28年8月9日、山梨
9. Impact of GaN low-temperature buffer layer on GaN growth on Al templates、Y. Hoshikawa, Y. Suzuki, K. Uehara, T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda、International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE2016)、平成28年9月5日、モンペリエ
10. ジルコニウム96を用いたニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊事象の探索X、福田　善之、日本物理学会2016年秋季大会、平成28年9月23日、宮崎大学　木花キャンパス
11. ZICOS – Neutrinoless double beta decay experiment using Zr-96 in liquid scintillator –、Yoshiyuki Fukuda、International Workshop on "Double Beta Decay and Underground Science" DBD16、平成28年11月9日、大阪大学　銀杏会館
12. ZICOS – A new project for neutrinoless double beta decay experiment –、Yoshiyuki Fukuda、Revealing the history of the universe with underground particle and nuclear research 2016、平成28年5月11日、東京大学　小柴ホール
13. Si基板へのフェムト秒レーザー誘起周期構造形成のフルエンス依存性、川北真鈴，宮川鈴衣奈，江龍修、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月15日、横浜
14. 窒素雰囲気中でのサファイア基板へのフェムト秒レーザー照射、後藤兼三，宮川鈴衣奈，江龍修、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月15日、横浜
15. Performance test of Gd3Al2Ga3O12 (GAGG) scintillator for the nuclear astrophysics experiment、A. Koshikawa, T. Kawabata, T. Furuno, S. Kurosawa, M. Murata, M. Tsumura、Workshop on Clustering Aspects of Nuclear Physics、平成28年7月5日、京都
16. 強磁場急冷路の性能評価、三井好古、山下美咲、宇田聡、小山佳一、日本金属学会、平成29年3月15日、東京
17. 噴水検出器用曲面バイアスグリッドの製作、関口隆史、臼井和也、伊藤 学、井本勇吉、佐藤寿和、本郷健一、伊藤 俊、日本顕微鏡学会、平成28年6月14日、仙台
18. EBIC Investigation of Dislocation Loops in SrTiO3、Jun Chen, Shun Ito, Jianyong Li, and Takashi SekiguchiThe 13th International Conference BIAMS、平成29年6月7日、Belsailles, France
19. SrTiO3 抵抗スイッチング挙動とNbドーピングの関係、陳君、李 建永、伊藤俊、羅顕佳、関口隆史応用物理学会、平成28年3月20日、東京、東工大
20. SMART法を用いた太陽電池用擬似単結晶Siの不純物制御、羽山優介、高橋勲、宇佐美徳隆、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月15日、横浜
21. Controlling Impurity Distributions in Crystalline Si for Solar Cells by Using Artificial Designed Defects、Y.Hayama, I.Takahashi, and N.Usami、The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy、平成28年8月7日、名古屋
22. Seed manipulation for artificially controlled defect technique in new growth method for quasi-monocrystalline Si ingot based on casting、高橋勲、Supawan Joonwichien、岩田大将、宇佐美徳隆、第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月13日、新潟

表面、界面

1. ZrO2の伝導帯準位の調査と透明導電膜としての検討、古村尭大, 中塚滋, 今宿晋, 野瀬嘉太郎、資源・素材学会関西支部 第13回若手研究者・学生のための研究発表会、平成28年12月9日、京都
2. ZrO2の伝導体準位の調査と太陽電池への応用、古村尭大, 中塚滋, 今宿晋, 野瀬嘉太郎、第1回フロンティア太陽電池セミナー、平成28年11月17日、京都
3. /Photovoltaic performance of ZnSnP2 bulk crystals with the efficiency over 1%、S. Nakatsuka,S. Akari, J. Chantana, T. Minemoto, Y. Nose、Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-26)、平成28年10月26日、シンガポール
4. ZrO2の伝導体準位の調査と太陽電池への応用、古村 尭大, 中塚滋, 今宿晋, 野瀬嘉太郎、第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月14日、新潟

結晶構造(X線、電子線回折)

1. Shock recovery experiment of olivine-phyric basalt for constraining formation conditions of brown olivine in Martian meteorites、Takenouchi A., Mikouchi T., Kobayashi T. and Yamaguchi A、.48th Lunar and Planetary Science Conference、平成29年3月21日、ウッドランズ、米国
2. Petrology and Mineralogy of the Northwest Africa 8179 Polymict UreiliteMikouchi T.48th Lunar and Planetary Science Conference平成29年03月23日ウッドランズ、米国
3. Mineralogy of Olivine Xenocrysts in Asuka 12209 Angrite、Mikouchi T., Yamaguchi A., Debaille V., McKibbin S., Goderis S., Pittarello L., Shirai N., Hublet G., Quitté G., Iizuka T., Greenwood R. C. and Claeys P、48th Lunar and Planetary Science Conference、平成29年3月23日ウッドランズ、米国
4. Crystallographic Study of Itokawa Particle, RA-QD02-0127 by Using Energy-Scanning X-Ray Diffraction Method with Synchrotron Radiation、Hagiya K., Ohsumi K., Komatsu M., Mikouchi T., Zolensky M. E., Hirata A., Yamaguchi S. and Kurokawa A.、79th Annual Meeting of the Meteoritical Society、平成28年8月11日、ベルリン、ドイツ
5. Mineralogy of Silica Polymorphs in Basaltic Clasts in Eucrites、Ono H., Takenouchi A. and Mikouchi T.、79th Annual Meeting of the Meteoritical Society、平成28年8月11日、ベルリン、ドイツ
6. Mineralogical and Petrofabric Study of Brachinite Reid 013、Hasegawa H. and Mikouchi T.、79th Annual Meeting of The Meteoritical Society、平成29年8月11日、ベルリン、ドイツ
7. Mineralogical Study of Reddish Olivine in Dhofar 307 Lunar Meteorite: Comparison with Brown Olivine in Martian Meteorites、Takenouchi A. and Mikouchi T.、79th Annual Meeting of The Meteoritical Society、平成29年8月9日、ベルリン、ドイツ
8. An Amoeboid Olivine Aggregate in Polymict Eucrite LEW 85300、Komatsu M., Yamaguchi A., Fagan T., Zolensky M., Shirai N. and Mikouchi T.、26th Goldschmidt Conference、平成29年6月28日、横浜
9. Silica Polymorphs in Yamato-75011 Eucrite: Implications for their Formation Conditions、Ono H., Takenouchi A. and Mikouchi T.、26th Goldschmidt Conference、平成28年6月28日、横浜
10. 集積岩ユークライト中に含まれるQuartzおよびTridymiteの鉱物学的研究、大野　遼・竹之内　惇志・三河内　岳、日本地球惑星科学連合2016年大会、平成28年5月24日、千葉
11. Cooling history and redox state of NWA 8694 chassignite: Comparison with Chassigny and NWA 2737、Mikouchi T., Takenouchi A. and Zolensky M.、26th Goldschmidt Conference、平成28年6月27日、横浜

12. Petrology, Mineralogy and Oxygen Isotopic Composition of the Northwest Africa 10153 Nakhlite: A Sample from a Different Flow from Other Nakhlites?、Mikouchi T., Righter M., Ziegler K. and Irving A. J.、79th Annual Meeting of the Meteoritical Society、平成28年8月11日、ベルリン、ドイツ
13. ダイアスポアの熱膨張に伴う結晶構造変化、杉浦晃希、永井隆哉、有馬寛、杉山和正、日本鉱物科学会、平成28年9月25日、金沢
14. 置換型ビスマスフェライトBi1-xNdxFeO3における反強誘電変位、堀部陽一、渡邉謙、木口賢紀、今野豊彦、野元将志、井上靖秀、小山泰正、日本物理学会2016秋季大会、平成28年9月14日、金沢
15. In-situ High-Temperature Single-Crtstal X-ray Diffraction Study on HayneKuribayashi, T., Aoki, S., and Nagase, T.14th Conference of the Asian Crystallographic Association平成29年04月07日ハノイ、ベトナム
16. アウインの高温その場回折実験：変調構造の原因に関する考察、栗林貴弘、青木聡志、長瀬敏郎、日本鉱物科学会2016年年会、平成29年9月25日、金沢
17. 単結晶X線回折法のための軌道波動関数解析ソフトウェアの開発、坂倉輝俊、木村宏之、日本物理学会年次大会、平成29年3月18日、大阪

電気的、光学的性質

1. κ-(BETS)2Fe1-xGaxBr4の相転移近傍の電子状態507.、佐藤俊, 宇都宮一広, 田嶋尚也, 梶田晃示, 西尾豊, 加藤礼三、日本物理学会、平成28年9月14日、国内：金沢
2. λ-BETS2FeCl4の相転移、西尾豊、パイ電子系物性科学の最前線, 平成28年度物性研究所短期研究会、平成28年8月9日、国内：千葉
3. 多孔性 Ru(II)M(II) 配位高分子のゲスト分子による電気伝導性の制御、三島章雄、高坂亘、宮坂 等、越山友美、大場正昭、錯体化学会第66回討論会、平成28年9月11日、福岡
4. Guest Responsive Electric Conductive Property of a Hofmann-type Ru(II)Ni(II) Porous Coordination Polymer、Akio Mishima、Wataru Kosaka、Hitoshi Miyasaka、Tomomi Koshiyama、Masaaki Ohba、第53回化学関連支部合同九州大会、平成28年7月2日、北九州
5. 偏光ラマン分光法によるScAlMgO4のフォノン解析と残留応力評価、山村和也, 蓮池紀幸, 播磨弘, 福田承生, 窪谷茂幸, 谷川智之, 花田貴, 松岡隆志、第27回光物性研究会、平成28年12月2日、神戸大学
6. NH3雰囲気で熱処理したScAlMgO4のラマン分光評価、山村和也, 蓮池紀幸, 播磨弘, 福田承生, 窪谷茂幸, 谷川智之, 花田貴, 松岡隆志、第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月13日、朱鷺メッセ
7. 偏光ラマン分光法によるScAlMgO4のフォノンモード同定、折原由里子, 山村和也, 蓮池紀幸, 播磨弘, 福田承生, 窪谷茂幸, 花田貴, 松岡隆志、第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月13日、朱鷺メッセ
8. Phonon mode assignments of ScAlMgO4 single crystal by polarized Raman scattering spectroscopy、K. Yamamura, N. Hasuike, H. Harima, T. Fukuda, S. Kuboya, T. Tanikawa,R. Katayama and T. Matsuoka、第35回電子材料シンポジウム、平成28年7月6日、ラフォーレ琵琶湖
9. 磁場下赤外反射分光によるInN電子有効質量の解析、松本大, 馬蓓, 森田健、福井一俊、木村真一、飯塚拓也、石谷善博、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月17日、パシフィコ横浜
10. 金属/半導体複合構造におけるLOフォノン-プラズモン結合モード共鳴赤外光吸収とポラリトン損失、竹内映人、坂本裕則, 馬蓓, 森田健, 石谷善博、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月15日、パシフィコ横浜
11. 坂本裕則, 馬蓓, 森田健, 石谷善博、AlN/金属ストライプ構造のラマン散乱スペクトルにおけるA1-E1選択則の崩れに関する検討、平成29年3月15日、パシフィコ横浜
12. Carrier dynamics and related electronic band properties of InN films、石谷善博、第77回秋季応用物理学会学術講演会優秀論文賞受賞記念講演、平成28年9月14日、朱鷺メッセ

13. フォノン・電子・励起子相互作用によるGaN励起子の励起・脱励起過程、石谷善博, 馬蓓, 大木健輔, 森田　健, 三宅秀人, 平松和政、第４回超高速光エレクトロニクス研究会、平成28年11月25日、東北大学
14. ラマン散乱スペクトルにおけるファノ干渉を用いた窒化物半導体の正孔濃度評価モデルの検討、坂本裕則, 馬蓓, 森田健, 石谷善博第8 回窒化物半導体結晶成長講演会、平成28年5月10日、京都大学
15. GaNにおける定常状態励起子分子準位間遷移過程理論計算、野町健太郎, 大木健輔, 馬蓓, 森田健, 石谷善博、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月17日、パシフィコ横浜
16. GaNにおける励起子及び自由キャリアの密度とレート係数の理論計算、大木 健輔, 野町健太郎, 馬蓓, 森田健, 石谷善博、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月17日、パシフィコ横浜
17. Introducing of Biexciton Processes into Exciton Dynamics Simulation for GaN Based on Collisional Phononic and Radiative Model、Kentaro Nomachi, Tomohiro Iwahori, Kensuke Oki, Bei Ma, Ken Morita, and Yoshihiro Ishitani、International Symposium on Compound Semiconductors、平成28年6月26日、Toyama, Japan
18. Simulation of carrier–exciton–phonon dynamics in GaN in non–equilibrium state、Bei Ma and Yoshihiro Ishitani、International Workshop on Nitride Semiconductors、平成28年10月2日、Orlando, U.S.A.
19. Exciton dynamics and stability of GaN in non–thermal equilibrium state by the analysis taking into account the higher–order exciton states、Yoshihiro Ishitani, K. Takeuchi, T. Iwahori, K. Oki, K. Nomachi, B. Ma, K. Morita, H. Miyake, and K. Hiramatsu、International Workshop on Nitride Semiconductors 2016、平成28年10月2日、Orland, U.S.A
20. Electronic transition dynamics of deep levels in a p–GaN film analysed by time resolved PL measurements using two excitation laser beams、Hla Myo Tun, Ryo Shouji, Bei Ma, Ken Morita, Kenji Shiojima、International Conference on Science and Engineering、平成28年12月10日、Yangon Myanmar
21. Phonon Engineering of Semiconductors in THz frequency region、Yoshihiro Ishitani, Hironori Sakamoto, Eito Takeuchi, Bei Ma, and Ken Morita、“Phonon Engineering of Semiconductors in THz frequency regionInternational Conference on Science and Engineering、平成28年12月10日、Yangon Myanmar
22. Phononic phenomenon in carrier dynamics and interaction with radiation in III–nitride materials、Yoshihiro Ishitani, Bei Ma, Kensuke Oki, Hironori Sakamoto, and Ken Morita、Third Intensive Discussion on Crystal Growth of Nitride Semiconductors、平成29年1月16日、東北大学
23. N極性n型GaN上Niショットキーダイオード特性の蒸着法依存性、寺島勝哉 、野々田亮平、正直花奈子、谷川智之、松岡隆志、鈴木秀明、岡本浩、2016年 第77回応用物理学会秋季学術講演会（朱鷺メッセ）、平成28年9月14日、新潟市
24. ガーネットシンチレータ ~未解決問題への実験的アプローチ~、北浦、東海若手セラミスト懇話会、平成28年11月11日、豊川
25. Site Proference of Ga3+ ions in Ce:Gd3Al5–xGaxO12 Scintillator Crystals Studied by Absorption Spectroscopy at Low Temperature、Oyama, Kitaura, Ishizaki, Kamada, Kurosawa, Ohnishi, Hara、International Conference on、平成28年8月11日、名古屋
26. Gd3Al5(1–x)Ga5xO12 結晶中 Ga3+ イオンの優先占有サイト、小山、北浦、石崎、鎌田、黒澤、大西、原、UVSORシンポジウム2016、平成28年10月29日、岡崎
27. Ce:Gd3Al1Ga4O12 結晶と Ce:Gd3Ga5O12 結晶における/電子捕獲中心 赤外吸収、稲葉、北浦、鎌田、黒澤、大西、原、UVSORシンポジウム2016、平成28年10月29日、岡崎
28. Ce:Gd3Al1Ga4O12 結晶と Ce:Gd3Ga5O12 結晶における電子捕獲中心の赤外吸収、稲葉、北浦、大西、鎌田、黒澤、原、日本フラックス成長研究会、平成28年12月9日、仙台

29. 蛍光 X 線ホログラフィーによるガドリニウムガーネット結晶中 ガドリニウムイオン周囲の局所構造解析小山, 北浦, 戎, 波田, 八方, 木村, 林, 細川, 山路, 黒澤, 鎌田, 大西応用物理学会平成29年03月16日横浜
30. 放射光とレーザーを用いて決定された GAGG 中 Ce3+イオンの/4f 電子イオン化エネルギー、北浦, 東, 鎌田, 石崎, 大西, 原、応用物理学会、平成28年9月13日、新潟

強磁場、高圧

1. パルス磁石と高フィネス共振器を用いた真空複屈折の探索II、上岡修星、樊星、稲田聡明、山崎高幸、難波俊雄、浅井祥仁、大間知潤子、吉岡孝高、五神真、松尾晶、金道浩一、野尻浩之、日本物理学会第72回年次大会、平成29年3月17日、大阪
2. パルス磁石と高フィネス共振器を用いた真空複屈折の探索I、樊星, 上岡修星, 稲田聡明, 山崎高幸, 難波俊雄, 浅井祥仁, 大間知潤子, 吉岡孝, 五神真, 松尾晶, 金道浩一, 野尻浩之、日本物理学会第72回年次大会、平成29年3月17日、大阪
3. パルス磁石を用いた真空複屈折の探索 II、上岡修星、樊星、稲田聡明、山崎高幸、難波俊雄、浅井祥仁、大間知潤子、吉岡孝高、五神真、松尾晶、金道浩一、野尻浩之、日本物理学会秋季大会、平成28年9月22日、宮崎
4. パルス磁石を用いた真空複屈折の探索I、樊星、上岡修星、稲田聡明、山崎高幸、難波俊雄、浅井祥仁、大間知潤子、吉岡孝高、五神真、松尾晶、金道浩一、野尻浩之、日本物理学会秋季大会、平成28年9月22日、宮崎
5. 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、伊藤晋一、河村聖子、木原工、佐原拓郎、左右田稔、高橋竜太、益田隆嗣、第8回MLFシンポジウム(2016年度量子ビームサイエンスフェスタ)、平成29年3月14日、つくば
6. J-PARC MLFにおけるパルス強磁場装置の開発、渡辺 真朗、野尻 浩之、日本中性子科学会第16回年会、平成28年12月2日、名古屋
7. Development of compact high field pulsed magnet system for new sample environment equipment at MLF in J-PARC、M. Watanabe, H. Nojiri, S. Itoh, S. Ohira-Kawamura, T. Kihara, T. Masuda, T. Sahara, M. Soda and R. Takahashi、The International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University、平成28年11月19日、水戸

超高温、プラズマ

1. タングステンの応力負荷による表面損傷に及ぼすヘリウム照射効果、徳永和俊、尾崎浩詔、栗下裕明、松尾 悟、永田 普二、土屋 文、時谷政行、荒木邦明、長谷川 真、中村一男、第11回核融合エネルギー連合講演会、平成28年7月15日、福岡

照射、原子力(材料)

1. 核融合炉で使用後10年以内に再利用可能な低放射化バナジウム合金の開発、長坂琢也、田中照也、後藤拓也、相良明男、野村和宏、櫻井星児、吉永英雄、佐藤裕樹、菅原孝昌、湯蓋邦夫、第11回核融合エネルギー連合講演会、平成28年7月14日、福岡市

照射、原子力(アクチノイド)

1. 伝導π電子と局在f電子間の相互作用の観測に向けた取り組み、福田貴光、第8回アルファ放射体実験室利用研究会、平成28年10月28日、仙台市
2. Synthesis and Spectroscopic Properties of Highly Stacked Phthalocyanine Oligomers、Takamitsu Fukuda、Symposim of Fluoro-Boron-Silicon Dyes、平成28年7月1日、杭州, 中
3. フタロシアニン二層型錯体の電解結晶成長と単結晶電気特性評価、小野寺駿, 冬広明, 福田貴光, 石川直人, 山村朝雄、第10回分子科学討論会、平成28年9月15日、神戸市

分光、分析、NMR、メスバウアー

1. Hyperfine structures and magnetic properties of MnxGa alloys、A. Koeba, T. Shima and M. Doi、4th International Conference of Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2016)、平成28年8月2日、Tainan , Taiwan
2. B及びC添加によるMnFeGa合金の格子間隔制御と超微細磁気構造解析、越場昂、嶋敏之、土井正晶、日本金属学会平成28年9月21日、大阪大学　豊中キャンパス
3. MnxGa合金の作製とメスバウァー分光法による超微細磁気構造解析、越場 昂、嶋 敏之、土井 正晶、日本金属学会、平成28年3月23日、東京理科大学葛飾キャンパス

中性子、電子、イオン、X線散乱

1. 電荷秩序とフェルミ面再構成、山瀬博之、日本物理学会第72回年次大会、平成29年3月17日、大阪
2. Charge excitations in high-temperature cuprate superconductors: /charge orders with internal structure and plasmon、H. Yamase、IWSRFM2016、平成28年12月20日、Tsukuba
3. 銅酸化物高温超伝導体における、内部構造のある電荷秩序相関とプラズモン励起、山瀬博之、CMRS研究会とPF研究会の合同ワークショップ、平成28年9月20日、つくば
4. 共鳴非弾性X線散乱で観る銅酸化物高温超伝導体のプラズモン励起、山瀬博之、日本物理学会2016秋季大会、平成28年9月13日、金沢
5. Plasmon excitations in layered cuprate superconductors、H. Yamase、The Development of Quantum Beam Research in Condensed Matter Research、平成28年2月19日、Sendai
6. PoGOLite, PoGO+, SPHiNX、Hiromitsu Takahashi、2nd CORE-U Conference: Cosmic Polarimetry from Micro to Macro Scales、平成29年2月17日、広島大学
7. 硬X線偏光検出器PoGO+気球実験：2016年のフライト、高橋弘充、宇宙科学シンポジウム、平成29年1月5日、神奈川
8. 硬X線偏光検出器PoGOLite気球実験 2016年フライト、高橋弘充、大気球シンポジウム、平成28年11月2日、神奈川
9. 硬X線偏光検出器PoGOLiteの読み出し回路の改良(3)、大橋礼恵、日本天文学会、平成29年3月16日、九州大学
10. 硬X線偏光検出器PoGOLite(PoGO+)気球実験：2016年フライトの結果、高橋弘充、日本天文学会、平成29年3月16日、九州大学
11. 小型衛星MIST搭載　軌道放射線モニターCUBESの検出器開発、内田和海、日本物理学会、平成28年9月24日、宮崎大学
12. 硬X線偏光検出器PoGOLite気球実験：2016年の再フライト、高橋弘充、日本物理学会、平成28年9月24日、宮崎大学
13. 硬X線偏光検出器PoGOLiteの読み出し回路の改良(2)、大橋礼恵、日本天文学会、平成28年9月16日、愛媛大学
14. 硬X線偏光検出器PoGOLite気球実験:2016年の再フライト、高橋弘充、日本天文学会、平成28年9月16日、愛媛大学

計算材料科学

1. Wanner 関数法を用いた熱電クラスレートに対する電子状態の検討、赤井光治, 岸本堅剛, 小柳剛, 山本節夫、第64回応用物理学会春季学術講演会、平成29年3月16日、横浜

2. First-princeples study on electronic structures and thermoelectric properties of Cs-Ge type-I clathrates、K. Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, S. Yamamoto、The 11th General Meeting of ACCMS-VO、平成28年12月21日、仙台

3. Computer simulation for non-contact atomic force microscopy、Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen、The 20th International Vacuum Congress、平成28年8月22日、釜山、韓国
4. イオン系表面のAFMシミュレーション、仙田康浩, Janne Blomqvist, Risto Nieminen、第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月14日、新潟
5. Cs-Ge系タイプIクラスレートの電子構造計算、赤井光治, 岸本堅剛, 小柳剛, 山本節夫、第13回熱電学会学術講演会、平成28年9月6日、東京

発　行　日　　2017 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