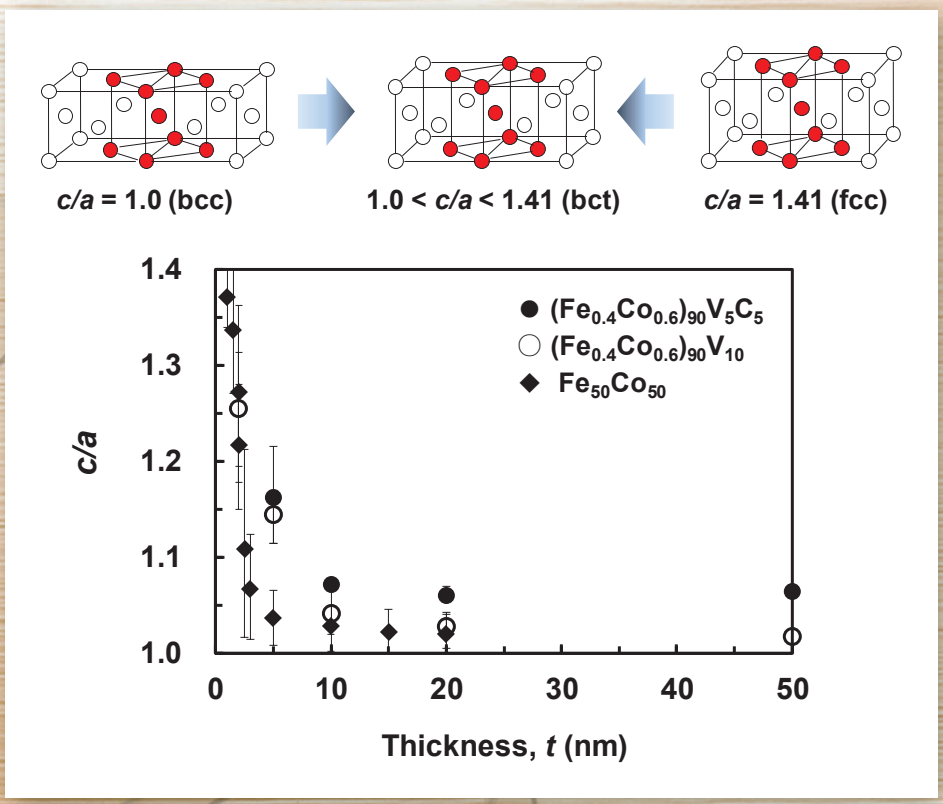
TOHOKU UNIVERSITY

Research

平成29年度

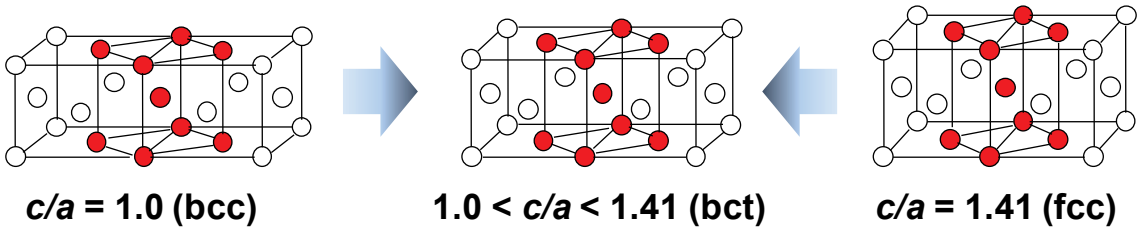
東北大学金属材料研究所
研究部共同研究報告

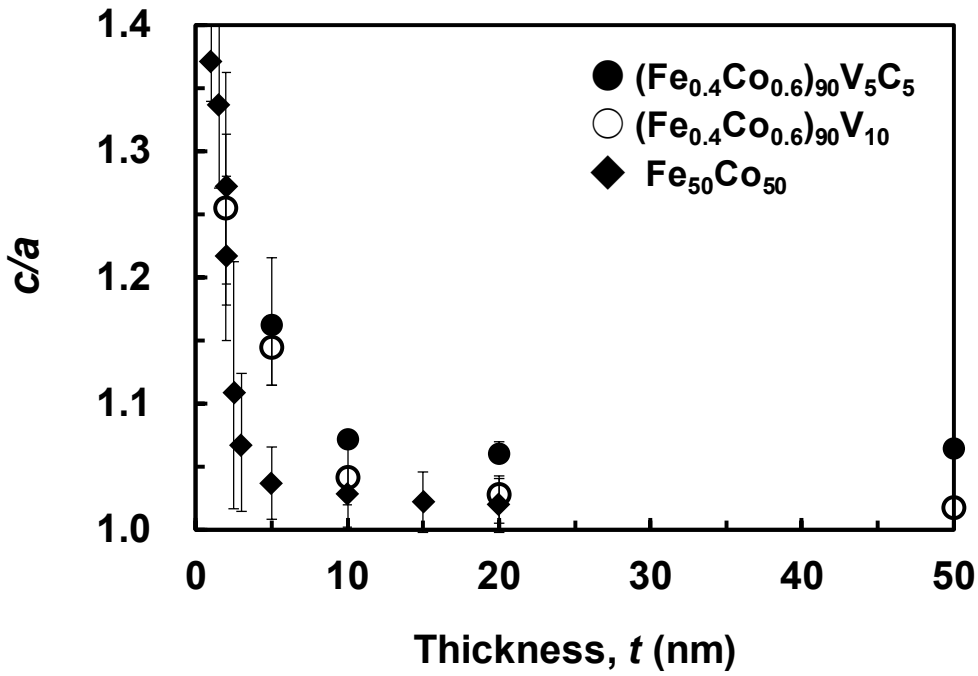


2018.6

Dependence of the axial ratio (c/a) on the film thickness (t) for the $Fe_{50}Co_{50}$ (♦), $(Fe_{0.4}Co_{0.6})_{90}V_{10}$ (○), and $(Fe_{0.4}Co_{0.6})_{90}V_5C_5$ (●) films. The insets show the images schematically describing the Bain (bcc–bct–fcc) transformation. FeCo with the bct structure exhibits a large uniaxial magnetic anisotropy.

*Takashi Hasegawa, Hiroto Nakane, Kohei Kumagai, Takuya Niibori, Yasuko Nakamura
Department of Materials Science, Akita University





は　じ　め　に

研究部共同利用委員会　委員長　藤原　航三

平成 29 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 月に「材料科学共同利用・共同研究拠点」に認定され、材料科学分野における世界的な中核的研究拠点として全国共同利用・共同研究を推進しております。平成 27 年度に実施された本拠点の期末評価では、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・共同研究の実施により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ました。これも、ひとえに皆様の多大なご支援・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。皆様のご支援・ご協力をお願いいたします。

平成 29 年度の研究部の共同研究では、国立大学 69 件（32 大学)、公立大学 8 件（5 大学)、私立大学 15 件（13 大学)、国立共同利用機関 2 件（2 機関)、国立研究開発法人 15 件（4 機関)、高等専門学校 6 件（5 校)、その他の研究機関等 3 件（3 機関）の合計で 118 件が採択されました。本報告は平成 29 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（88 件)、新素材共同研究開発センター（91 件)、強磁場超伝導材料研究センター（103 件）および計算材料学センター（30 件）において共同利用研究が推進されております。それぞれの報告書にも併せて目を通して頂ければ幸いです。

平成 30 年 6 月

平成29年度　研究部共同研究 採択一覧（機関別件数）

国立大学	
北見工業大学	1
室蘭工業大学	1
岩手大学	1
秋田大学	1
山形大学	1
東北大学	11
宮城教育大学	1
茨城大学	1
宇都宮大学	1
埼玉大学	1
東京大学	6
東京工業大学	1
電気通信大学	1
横浜国立大学	2
新潟大学	1
静岡大学	2
金沢大学	1
山梨大学	1
信州大学	1
名古屋大学	3
名古屋工業大学	1
京都大学	1
大阪大学	9
北陸先端科学技術大学院大学	1
広島大学	3
島根大学	2
山口大学	3
香川大学	2
九州大学	2
九州工業大学	1
熊本大学	3
鹿児島大学	2
小　計	69 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	2
名古屋市立大学	1
福島県立医科大学	1
小　計	8 件

私立大学	
東北学院大学	1
上智大学	3
東京理科大学	1
工学院大学	1
芝浦工業大学	1
中央大学	1
早稲田大学	1
新潟工科大学	1
金沢工業大学	1
大阪薬科大学	1
関西大学	1
関西学院大学	1
九州産業大学	1
小　計	15 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	1
小　計	2 件

国立研究開発法人	
物質・材料研究機構	5
産業技術総合研究所	1
日本原子力研究開発機構	6
量子科学技術研究開発機構	3
小　計	15 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
宇部工業高等専門学校	2
大島商船高等専門学校	1
鶴岡工業高等専門学校	1
小　計	6 件

その他	
（財）電力中央研究所	1
総合科学研究機構	1
アイダホ国立研究所	1
小　計	3 件
合　計	**118 件**

研究部共同研究件数調べ

・平成25年度～29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
平成29年度	1	1	103	103	6	6	8	8	118	118

目　　次

第１部　研究部　重点研究

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. 非アフィン熱歪み現象を用いた金属ガラスにおける構造不均一性の解明
山﨑 由勝･･･ 1

第２部　研究部　ワークショップ開催

セラミックス

1. 通電焼結プロセスによる材料研究の新展開
後藤 孝･･･ 7

磁性、磁性材料

2. J-PARC、JRR-3 双利用時代の中性子科学
南部 雄亮･･･ 11

複合材料

3. 第 2 回固体化学フォーラム研究会
廣井 善二･･･ 15
4. 金研ワークショップ「多自由度・多階層性が協奏する物質材料システムの科学」
佐々木 孝彦･･･････････････････････････････････････ 20

生体材料

5. バイオマテリアル研究　東北地区交流会
成島 尚之･･･ 26

薄膜、超微粒子

6. 物性物理分野における協働展開
塚﨑 敦····· 31

結晶構造（X 線、電子線回折）

7. X線吸収共鳴現象の応用による物質科学への新展開
奥部 真樹····· 35

照射、原子力（アクチノイド）

8. アクチノイド元素の科学と技術
芳賀 芳範····· 39

第３部　研究部　一般研究

金属・合金

1. 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
2. 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····· 49
3. 新規鉄族合金水素化物の高温高圧合成
齋藤 寛之····· 51
4. 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····· 53
5. Ti-xNb, xMo 合金の機械的性質と摩擦摩耗挙動
三浦 永理····· 55
6. 航空機用チタン合金の鍛造組織の評価と組織・材質予測技術の構築
松本 洋明····· 57
7. α鉄における炭素・窒素と合金元素の原子間相互作用
沼倉 宏····· 59
8. β型 Ti 合金の準安定相生成による機械的性質変化に対するひずみ速度と
初期組織の影響
田中 康弘····· 61

半導体

9. シリコン結晶成長中の固液界面形状制御による欠陥抑制に関する研究
関口 隆史…… 63
10. 高圧法による新規金属トリカルコゲナイドの合成とその物性および結晶構造
山本 文子…… 65
11. デバイス特性・信頼性に影響を与える結晶欠陥の構造評価および電気的・光学的評価
上田 修…… 67
12. 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…… 72
13. 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…… 75
14. 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…… 77
15. 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…… 79
16. マイクロチャネルエピタキシーを用いた高品質・大口径 GaN 基板の作製
今西 正幸…… 81
17. 低温成長 GaAs 系半導体混晶内の双晶形成を制御する技術の開拓
富永 依里子…… 84

セラミックス

18. Si 基板上の非鉛圧電体薄膜の結晶歪制御技術の開発
大野 智也…… 87
19. 共沈法で製作した粉体を用いた GAGG 透明セラミックの製作
藤岡 加奈…… 90
20. 新しい多孔質リン酸塩の合成
大嶋 江利子…… 93
21. 白金（111）上へのペロブスカイト薄膜の（110）方位エピタキシャル成膜
内山 潔…… 97
22. 強誘電体薄膜への応力印加効果に関する微細構造解析に関する研究
坂元 尚紀…… 100
23. 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…… 102

24. 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…… 104
25. 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…… 106
26. 希土類イオン添加酸化物蛍光体の合成と発光スペクトルの添加物濃度・温度依存性の解析
吉野 正人…… 109
27. 新規開発シンチレータの詳細測定と応用
高橋 弘充…… 112
28. 無機塩鋳型を用いたポーラスカーボンモノリス材料の作製
干川 康人…… 115

超伝導材料

29. 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…… 117
30. T’構造を有する電子ドープ型銅酸化物における電子状態と新しい超伝導のメカニズムに関する研究
足立 匡…… 119
31. バルクナノメタル超伝導体の渦糸状態
西嵜 照和…… 121

磁性、磁性材料

32. レアメタルフリー磁性材料の創成研究
小嗣 真人…… 124
33. 金属微粒子を用いた糖認識センサーの機構解明を目指した基礎物性の研究
後藤 貴行…… 126
34. シッフ塩基を配位子に有する Mn(III) 2 核錯体の強磁性発現機構の解明：実験と理論との共同研究
北河 康隆…… 128
35. ラジカル配位子を用いた金属錯体を基調とする分子性磁石の探索
石田 尚行…… 130
36. 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…… 132

37. 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…… 134
38. ナノサイズ強磁性体の磁化ダイナミクス評価とスピンポンピングの検討
神田 哲典…… 137
39. 単結晶状態にある非磁性酸化物/強磁性金属ヘテロ構造とその物性
千葉 大地…… 139
40. Ni-Co-Mn-In ホイスラー合金のメタ磁性転移の研究
鳴海 康雄…… 142
41. 3 元系ウラン化合物の物質探索
大橋 政司…… 145
42. 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…… 148
43. 加工熱処理 FeCo 過剰型磁歪合金の磁区形態と磁気バルクハウゼン応力センサ信号との相関性
中尾 航…… 151
44. 酸化還元活性な配位高分子のゲスト応答性
大場 正昭…… 154
45. 高スピン偏極ホイスラー合金を用いた超伝導スピントロニクス素子に関する研究
重田 出…… 157
46. 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…… 161
47. 遍歴電子磁性を示すウラン化合物の臨界現象
木村 憲彰…… 163

複合材料

48. グラフェンハイブリッドの磁気抵抗
速水 真也…… 166
49. 配位子搭載型ソフトマテリアルによる特定三価ランタノイドイオンならびに価数の異なるウランイオンの選択的吸着挙動の解明
中瀬 正彦…… 168
50. 双安定性ソフトマテリアルの磁気測定
張 浩徹…… 174

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

51. 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…… 177
52. 「靜電浮遊法」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…… 179
53. 金属ガラスの熱的歪みによる若返りの構造学的探求
細川 伸也…… 182
54. 単相 Zr 基バルク金属ガラスの引張塑性変形挙動に及ぼす低温熱サイクル負荷と表面欠陥の影響ならびにそれらの機構の解明
藤田 和孝…… 184

薄膜、超微粒子

55. サファイヤ基板上アルミン酸亜鉛薄膜の成長における面方位依存性
小南 裕子…… 188
56. ペロブスカイト型酸化物薄膜の結晶配向成長および分極反転機構の解明
内田 寛…… 192
57. 薄膜技術を駆使したパラジウム水素化物の常圧下超伝導の創出
清水 亮太…… 194

精製、溶解、凝固、接合、相図

58. 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…… 197
59. トリウム 229 原液の調製
菊永 英寿…… 199

結晶成長、欠陥

60. 新規磁歪材料の探索および特殊形状加工に関する研究
伊藤 雅彦…… 201
61. 太陽電池用シリコンバルク多結晶の結晶粒微細化メカニズムに関する研究
宇佐美 徳隆…… 205
62. 擬似位相整合による紫外・真空紫外域波長変換素子の開発
猿倉 信彦…… 208

63. 圧縮型バンド構造改質フッ化物による新規短波長光材料開発
清水 俊彦…… 210
64. フッ化物による真空紫外レンズ・プリズム材料開発
エンピゾ メルヴィンジョン…… 212
65. 複合構造を有する新規熱電材料の開発
荻野 拓…… 214
66. ネオジムを用いた２重ベータ崩壊事象探索用シンチレーションファイバーの開発
福田 善之…… 216
67. ニオブ含有酸化物の晶出機構の研究
太子 敏則…… 220
68. 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…… 222
69. 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…… 224
70. 結晶シリコン太陽電池モジュールの電圧誘起劣化の結晶欠陥解析に基づく原理解明
大平 圭介…… 227

表面、界面

71. 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…… 230

結晶構造（X 線、電子線回折）

72. プロトン伝導体ビビアナイト（藍鉄鉱）とメタビビアナイトの結晶構造解析
吉朝 朗…… 234
73. 温度をパラメータとした Ca-Ge-O-H 系正方晶ハイドロガーネットの単結晶 X 線構造解析
中塚 晃彦…… 238
74. 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…… 240
75. 有機配位子による５ｆ電子系元素のイオン認識メカニズムの解明
矢板 毅…… 242
76. フェムト秒レーザー誘起周期構造の結晶状態評価
宮川 鈴衣奈…… 244
77. 温度変化に伴う変調構造鉱物の構造変化に関する研究
栗林 貴弘…… 248

電気的、光学的性質

78. 二価金属共添加 Ce 含有ガーネットシンチレータの特性改善の機構解明
北浦 守····· 251
79. 次世代酸化物メモリー材料の開発と評価
陳 君····· 253

電気化学的性質、腐食、触媒

80. クロソボラン化合物を用いた Mg 系超イオン伝導材料の開発
李 海文····· 255
81. 新規高速イオン伝導性水素化物の開発
松尾 元彰····· 259

低温

82. ビスマスを含む新奇ウラン化合物の探索
本山 岳····· 261

強磁場、高圧

83. 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····· 263
84. 磁場誘起合成促進効果の解明
小山 佳一····· 266
85. 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····· 268

照射、原子力（材料）

86. 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····· 272
87. 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····· 276

照射、原子力（アクチノイド）

88. 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…… 278
89. 放射性金属のフタロシアニン錯体からの反跳脱離の研究
笠松 良崇…… 280
90. ウラン錯体における遅い磁気緩和現象の観測
福田 貴光…… 282
91. アクチノイド金属間化合物の異方的伝導特性
芳賀 芳範…… 284
92. 229Th の壊変生成物を用いた短寿命核自発核分裂測定装置の開発
後藤 真一…… 286

分光、分析、NMR、メスバウアー

93. 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…… 289
94. 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…… 292
95. LIBS ソータ開発に関する基礎研究
大和田 秀二…… 295

中性子、電子、イオン、X 線散乱

96. 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…… 299
97. 過剰ドープ銅酸化物超伝導体における電荷秩序
石井 賢司…… 302
98. 電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体のギャップ関数の研究
池内 和彦…… 305
99. 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…… 308
100. 金属捕捉剤を用いた液体シンチレータの低放射能化
清水 格…… 311

計算材料科学

101. 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…… 314

第４部　研究部　若手萌芽研究

磁性、磁性材料

1. スピンペルチェ効果の開拓
内田 健一…… 317
2. 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…… 321
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…… 325

生体材料

4. 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

結晶成長、欠陥

5. ヨウ化カルシウム（CaI2）シンチレータ結晶の開発と基礎物理への応用
飯田 崇史…… 330

表面、界面

6. バルク Mg および Mg-Al-Zn 合金中に生成した MgH2 の脱水素化機構の解明
近藤 亮太…… 333

第５部　研究発表リスト

1. 平成２９年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧 ····· 337
2. 発表論文 ····· 338
3. 国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表 ····· 344

第　1　部

研究部　重点研究

非アフィン熱歪み現象を用いた金属ガラスにおける

構造不均一性の解明

研究代表者：宇部高専・山﨑由勝
研究分担者：宇部高専・濵﨑亮吾，藤田和孝
東北大金研・加藤秀実

Investigation of static structural heterogeneity in metallic glass by non-affine thermal strain phenomenon

Yoshikatsu Yamazaki[1], Ryogo Hamasaki[2], Kazutaka Fujita[1], Hidemi Kato[3]
[1]National Institute of Technology, Ube College, Ube 755-8555
[2]Graduate Student, National Institute of Technology, Ube College, Ube 755-8555
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, amorphous alloy, structural rejuvenation, stress relaxation, structural heterogeneity

Although glassy materials have a high fracture strength well below the glass transition temperature, its exhibit brittle fracture. Recently, low-temperature thermal cycling (LTTC) method was proposed as a method to improve mechanical ductility for metallic glasses. In this study, the influence of LTTC treatment on the dynamic stress relaxation behavior in $Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ metallic glass was investigated. The LTTC treatment reduced the volume of the α-relaxation region (or high elastic modulus region). It is assumed that the reduction of the volume in α-relaxation region is due to the fact that the internal stress introduced during LTTC treatment caused irreversible relaxation.

Furthermore, the influence of LTTC treatment on tensile properties of ABS resin was investigated. The LTTC treatment improved the fracture strain of ABS resin by by 35 %. It is suggested that the LTTC method can be widely effective not only metallic glasses but also other glassy materials such as plastics and oxide glass. It was revealed that essential part of glass structure which doesn't depend on the type of material, such as static structural heterogeneity, is the origin of ductility improvement by LTTC treatment.

1. 緒言（Introduction,）

ガラス材料の歴史は古く，紀元前 4,000 年前よりエジプトやメソポタミアで二酸化珪素（シリカ）の表面を溶かして作製したビーズが始まりだとされている．現代では，食器や構造材料のみならず，電子機器や光通信など幅広い分野で用いられており，生活に不可欠な材料であることは言うまでもない．

ガラス材料は非晶質構造から成り，環境温度がガラス転移温度より十分に低温である条件においては，当該組成で結晶構造をもつ材料と比較して強度に優れるという特徴を有している．一方で，延性に乏しく，ガラス材料は脆性的に破壊に至る．ガラス材料における強度及び延性の制御は工業的に非常に重要となるが，驚くべきことに長いガラス材料の歴史の中で未だ十分に確立されていない．特に，金属元素から成るガラス材料，いわゆる金属ガラスにおいては室温下で引張試験を行うとほとんど塑性変形を示さずに脆性的に破断するため，これまで“構造若返り現象”を利用した延性向上が検討されてきた [1-3]．最近，低温熱サイクル法と呼ばれる延性改善手法が金属ガラスの分野において提唱され，多くの合金系でその効果が実証された [4]．この方法は簡便に実施できる利点があり，現在多くの研究者が注目している．低温熱サイクル法は金属ガラスを液体窒素（約 77 K）に数分間浸漬させた後，室温環境下（約 298 K）に数分間晒す工程を繰り返すことで，材料に熱衝撃を与えて残留応力を付与するものである．しかし，ガラス構造が均一的にランダムに原子（又は分子）が配位していれば

構造内に応力は残留せず，金属ガラスはサイクル中で弾性的に収縮と膨張を繰り返すだけである．従って，低温熱サイクル法による延性向上は，ガラス構造内において微視的に熱膨張係数の揺らぎが存在する，つまりガラス構造が不均一な状態である仮定しなければ説明できない．金属ガラスの構造中に nm スケールで弾性率の不均一性が存在することが実験的に示されており [5-8]，低温熱サイクル法による延性向上はガラス構造の静的不均一性の存在を間接的に支持している．金属ガラスにおいて，静的構造不均一性と諸物性の関係性についてはこれまでも議論されてきており [9-11]，静的構造不均一性の実態を十分に理解することが物性制御において重要であると考えられている．しかし，弾性率の揺らぎの程度や分布など実態は十分に明らかにされていない．

本研究では，原子の拡散挙動を敏感に捉えることができる動的応力緩和測定法を用いて，低温熱サイクル処理が金属ガラスの緩和挙動に及ぼす影響を調査することで，低温熱サイクル法による延性向上の機構や構造不均一性の実態について検討する．また，低温熱サイクル法による延性向上が金属ガラス特有の現象であるか否かは，金属ガラスにおける構造不均一性の実態を明らかにする上で重要な手掛かりになると考え，非晶性プラスチックの中でも比較的脆性な ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) を用いて低温熱サイクル法が引張特性に及ぼす影響も調査した．

2. 実験方法（Experimental procedure）

対象材料は $Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ (at.%) 金属ガラス及び ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) とした．金属ガラスはアーク溶解装置により母合金を作製した後，単ロール式液体急冷装置によりリボン状にすることで作製された．ABS はペレット（GR-2000, デンカ）を融解し射出成形により引張試験片形状に成形し作製された．金属ガラスの動的応力緩和測定は定加熱速度（3 K/min）・定周波数（1 Hz）下で行った．プラスチックの引張試験は歪み速度 4.6×10^{-3} s^{-1} の条件で行った．金属ガラスの低温熱サイクル処理は液体窒素に 1 分間浸漬させた後，常温のエタノールに 1 分間浸漬させる工程を 10~60 サイクル行った．また，プラスチックの低温熱サイクル処理に関しては，液体窒素に 3 分間浸漬させた後，扇風機の強風に 3 分間晒す工程を 30 サイクル行った．

3. 結果および考察（Results and discussion）

先ず，低温熱サイクル処理が金属ガラスの構造に及ぼす影響を検討するために，低温熱サイクル処理を施した金属ガラスの動的応力緩和挙動を調査した．図 1 に $Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 金属ガラスにおける 3K/min, 1Hz における動的応力緩和挙動を示す．縦軸の tanδ は損失弾性率を貯蔵弾性率で割った値であり，正弦的な歪みを印加した際に生じるエネルギー損失の指標を表している．低温側にはガラス構造中の局所的な原子拡散に対応する β 緩和，続いて動的ガラス遷移に対応する α 緩和が観測された．このような複雑緩和はガラス材料に内在する静的不均一構造に起因すると考えられているため [5,12-14]，α 及び β 緩和を解析することにより静的不均一構造に関する情報を知ることができる．各緩和モードのピーク温度及び強度を表 1 及び図 2 に示す．ここで，α 緩和のピーク温度 T_α は損失弾性率の温度依存性のグラフより算出している．また，強度 α 緩和の強度 tanδ はピーク温度 T_α ではなく T_α-24 K (460 K) での値を取っている．これは，α 緩和のピーク温度付近より高温では，試料のクリープ変形により線形弾性範囲から逸脱し，正確な緩和強度を算出することができないためである．図 1 及び表 1 より，低温熱サイクル処理の進行に伴い，β 緩和のピーク温度 T_β 及び強度 $\tan\delta_\beta$ 及び α 緩和のピーク温度 T_α には顕著な変化は見られないが，α 緩和の強度 $\tan\delta_\alpha$ は減少する傾向が見られる．緩和ピーク温度はアレニウスの式より緩和過程の活性化エネルギーに対応しており，緩和強度は緩和領域の体積に対応していると考えられる [15]．β 緩和は低弾性率領域 [5,12]，α 緩和は主として高弾性率領域で生じると考えられるため [14]，$Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 金属ガラスにおいては低温熱サイクル処理により高弾性率領域の体積が減少していると推測される．緩和領域に残留応力が存在している場合，ポテンシャルが変調されて活性化エネルギーは低下する [16]，つまり緩和のピーク温度は減少すると予想されるが，本研

究結果ではそのような緩和ピーク温度の減少は生じていない. 低温熱サイクル処理過程で導入された内部応力はすぐに不可逆的な緩和が引き起こして消散し, 結果として α 緩和領域の体積の減少をもたらしたと考えられる. また, β 緩和領域の活性化エネルギー及び体積が減少しなかった結果から, $Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 金属ガラスにおいては低温熱サイクル処理による構造変化は主として α 緩和領域, つまり高弾性率領域内で生じると結論付けられる. 更に, 若返り過程において, 低活性化エネルギー過程である β 緩和領域の体積分率には影響を及ぼさず, 高活性化エネルギー過程である α 緩和領域にのみ影響が及んでいる点は, 従来の若返り現象とは異なる傾向であり [16,17], 直感的にも理解し難い結果である. この結果は, ガラス構造の静的不均一性を解き明かす上で重要な手掛かりを含んでいると考えられるが, この点は今後の研究課題である.

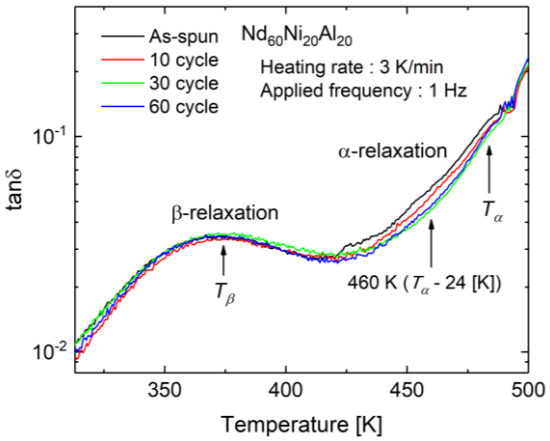


図 1　低温熱サイクル処理を施した $Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 金属ガラスの動的応力緩和挙動. 加熱速度が 3 K/min, 周波数が 1 Hz の条件で測定された.

表 1　$Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 金属ガラスの動的応力緩和過程における緩和ピーク温度及び強度. ここで, α 緩和のピーク強度 $\tan\delta_\alpha$ は T_α-24 K (460 K) での値をとっている. また, α 緩和ピーク温度 T_α は損失弾性率の温度依存性より求めた.

サイクル数	β緩和		α緩和	
	T_β [K]	tanδ	T_α [K]	tanδ
0 (As-spun)	372	0.034	484	0.058
10	376	0.035	484	0.053
30	377	0.035	484	0.046
60	372	0.034	484	0.048

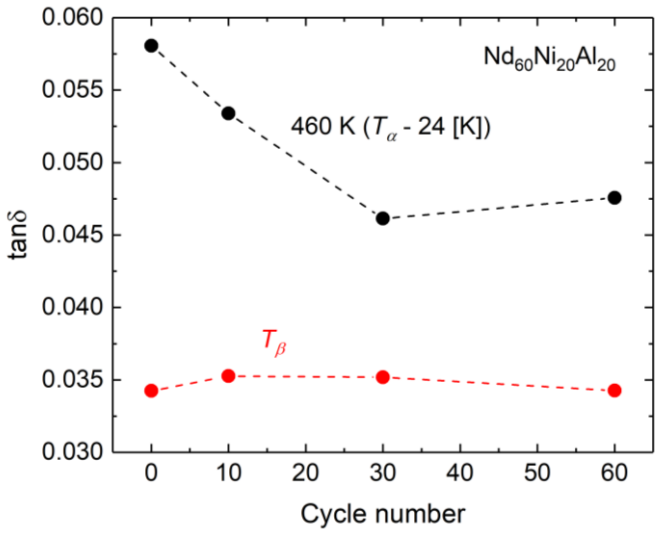


図 2　$Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 金属ガラスにおける緩和強度 tanδ のサイクル数依存性

更に，低温熱サイクル法による延性向上が金属ガラス特有の現象であるか否かは，金属ガラス，更にはガラス材料全般における静的構造不均一性の実態を明らかにする上で重要な手掛かりとなり得ると考えられる．そこで，非晶性プラスチックの中でも比較的脆性な ABS を用いて低温熱サイクル法が引張特性に及ぼす影響を調査した．図 3 に ABS 成形まま材 (ABS) 及び低温熱サイクル処材 (ABS-TC) の応力－歪み線図を示す. ABS 成形まま材及び低温熱サイクル処理材は共に弾性変形が生じた後に，ストレスオーバーシュートを伴いながら塑性変形が生じており，両者を比較すると低温熱サイクル処理の方が顕著に高い破断歪みを示しているのが分かる．図 3 の応力－歪み線図より，ABS 成形まま材の引張強さは 54.3 MPa, 破断歪みは 0.083 と求まり，低温熱サイクル処理材の引張強さは 52.1 MPa, 破断歪みは 0.012 と求まった．この結果より，低温熱サイクル処理により引張強さは 4.1 %低下，破断歪みは 34.9 %上昇していたことが分かった．この結果は，低温熱サイクル法は金属ガラスのみならず，プラスチックや酸化物ガラスなど他のガラス材料に対しても幅広く有効である可能性を示唆している．また，低温熱サイクル処理による延性向上は, 物質の種類に依存しないガラス構造の本質, 例えば構造不均一性などに起因する現象であると考えられ, 電子状態など金属特有の性質に起因するものではないことが明らかになった.

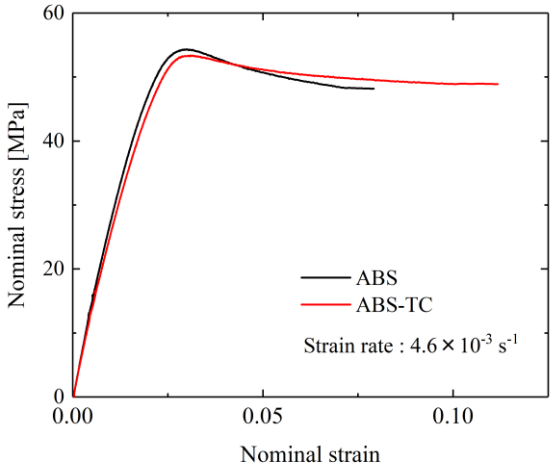


図 3　ABS 成形まま材 (ABS) 及び低温熱サイクル処材 (ABS-TC) の応力－歪み線図.

4. まとめ（Conclusion）

低温熱サイクル法が $Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 金属ガラスの動的応力緩和挙動に及ぼす影響を調査した．低温熱サイクル処理の進行に伴い，β 緩和のピーク温度 T_β 及び強度 $\tan\delta_\beta$ 及び α 緩和のピーク温度 T_α には顕著な変化は見られないが，α 緩和の強度 $\tan\delta_\alpha$ は減少する傾向が見られた．この結果より，低温熱サイクル処理過程で導入された内部応力はすぐに不可逆的な緩和が引き起こして消散し, 結果として高弾性率領域の体積の減少をもたらしたと考えられる．また，β 緩和領域の活性化エネルギー及び体積が減少しなかった結果から，$Nd_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 金属ガラスにおいては低温熱サイクル処理による構造変化は主として α 緩和領域，つまり高弾性率領域内で生じると結論付けられる.

更に，非晶性プラスチックの中でも比較的脆性な ABS を用いて低温熱サイクル法が引張特性に及ぼす影響を調査した．低温熱サイクル処理により引張強さは 4.1 %低下，破断歪みは 34.9 %上昇していた．この結果は，低温熱サイクル法は金属ガラスのみならず，プラスチックや酸化物ガラスなど他のガラス材料に対しても幅広く有効である可能性を示唆している．また，低温熱サイクル処理による延性向上は, 構造不均一性など物質の種類に依存しないガラス構造の本質的な部分にその起源があることが明らかになった.

謝辞（Acknowledgement）

本研究は，平成 29 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た．ここに深く感謝の意を表します.

引用文献（**Reference**）

1) J. Saida, R. Yamada and M. Wakeda: Appl. Phys. Lett., **103** (2013) 221910
2) Y. Tong, W. Dmowski, Y. Yokoyama, G. Wang, P. K. Liaw and T. Egami: Scripta Mater., **69** (2013) 570-573
3) F. Meng, K. Tsuchiya, S. Ii and Y. Yokoyama: Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 121914
4) S. V. Ketov, Y. H. Sun, S. Nachum, Z. Lu, A. Checchi, A. R. Beraldlin, H. Y. Bai, W. H. Wang, D. V. Louzguine-Luzgin, M. A. Carpenter and A. L. Greer: Nature, **524** (2015) 200-203
5) T. Ichitsubo, E. Matsubara, T. Yamamoto, H. S. Chen, N. Nishiyama, J. Saida and K. Anazawa: Phys. Rev. Lett., 95 (2005) 245501
6) T. Ichitsubo, S. Hosokawa, K. Matsubara, N. Nishiyama, S. Tsutsui and A. Q. Baron: Phys. Rev. B, **76** (2007) 1410201
7) H. Wagner, D. Bedorf, S. Küchemann, M. Schwabe, B. Zhang, W. Arnold and K. Samwer: Nature Mater., **10** (2011) 439-442
8) Y. H. Liu, D. Wang, K. Nakajima, W. Zhang, A.Hirata, T. Nishi, A. Inoue and M. W. Chen: Phys. Rev. Lett., **106** (2011) 125504
9) T. Ichitsubo, H. Kato, E. Matsubara, S. Biwa, S. Hosokawa, K. Matsubara, H. Uchiyama and A. Q. R. Baron: J. Non-Cryst. Solids, **357** (2011) 494-500
10) J. Ding, S. Patinet, M. L. Falk, Y. Cheng and E. Ma: Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **111** (2014) 14052-14056
11) Y. Yang, J. F. Zheng, J. C. Ye and J. Lu: Appl. Phys. Lett., **97** (2010) 251905
12) G. P. Johari: J. Non-Cryst. Solids, **307-310** (2002) 317-325
13) F. Zhu, H. K. Nguyen, S. X. Song, Daisman, P. B. Aji, A. Hirata, H. Wang, K. Nakajima and M. W.Chen: Nat. Commun., **7** (2016) 11516
14) M. D. Ediger: J. Non-Cryst. Solids., **235-237** (1998) 10-18
15) H. B. Yu and K. Samwer: Phys. Rev. B, **90** (2014) 144201
16) N. Adachi, Y. Todaka, Y. Yokoyama and M. Umemoto: Appl. Phys. Lett., **105** (2014) 131910
17) R. Yamada, N. Tanaka, W. Guo and J. Saida: Mater. Trans., 58 (2017) 1463-1468

第　２　部

研究部　ワークショップ開催

通電焼結プロセスによる材料研究の新展開

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

New development of spark plasma sintering process for materials research

Takashi Goto, Hirokazu Katsui
Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-9877

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

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 27 papers and 74 participants attended this workshop.

1. 緒言（Introduction,）

大電流の直流パルス通電と高圧力印加を併用した、外部場励起を援用した通電焼結（Spark Plasma Sintering: SPS）法による研究は急速に拡がりつつあり、旧来の粉体粉末冶金を超えた、実用プロセスとして新たな展開が期待されている。

通電焼結法では粉末試料を急速加熱し短時間で緻密化でき、さらに、焼結体の微細構造を精緻に制御できることから、卓越した機械的、化学的特性を示す。通電焼結法は、いまや粉体粉末冶金プロセスにおける重要な位置を占めており、構造用材料、機能性材料、熱電材料、生体材料、透明光学材料、金属ガラス材料など、幅広い分野の材料へ応用されている。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。一方で、所望の特性を持った材料を開発するためには、通電焼結法における焼結メカニズムの解明と、最新の粉体粉末冶金プロセスに基づく材料開発プロセス学の構築が急務である。

本ワークショップでは、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、さらに今後の新展開に関する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 26~28 年度は、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。26、27 年度は特に、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。29 度は、通電焼結技術を用いた日本の学術界における先端セラミックスの最新の研究動向と産業界における装置および焼結製品の開発状況について情報を共有した。今回のワークショップでは、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、今後の通電焼結技術の方向について活発な議論が展開された。

当部門の研究成果としては、下記の通り、透明セラミックス材料開発、表面修飾技術と通電焼

結を組み合わせた超硬質材料の開発、急速昇温加熱と熱時効を用いた自己組織化による難焼結性セラミックスのナノ組織制御に関して話題提供してきた[1–12]。

- 二段焼結を用いることにより、高性能・高品質の透明セラミックスの合成が可能であり、通電焼結体のレーザー発振および高輝度発光を初めて実証したことを報告した。
- 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る。本部門で開発した回転 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ことを報告した。
- 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。

本ワークショップは、2017 年 11 月 30 日～12 月 1 日の日程において、当日、金属材料研究所講堂において秋季講演会が行われていたため、秋保温泉、ホテル華乃湯で開催した。発表件数は 27 件である。参加者は 74 名(企業：37 名、大学：20 名、国公立研究機関：17 名)であった。図 1 に、本ワークショップの様子の写真を示す。

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 1　ワークショップの様子

・“平井先生と SPS 研究会”：鴇田 正雄 (エヌジェーエス)
・“傾斜機能材料 –提案から実用化まで，平井敏雄先生と共に–” ：渡辺 龍三 (航空宇宙技術振興財団)
・“SPS を用いて作製した NJS 製バインダレス超硬型の耐圧強度”：彦野 太樹夫 (エヌジェーエス)
・“絶縁体を使用し通電経路を制御した低電流アルミナ焼結”：延田 勝彦 (富士電波工機)
・“通電焼結装置による焼結体量産化への検討” ：菊池 光太郎 (エス・エス・アロイ)
“SPS 焼結装置および焼結用金型についての最新開発状況”：Jabri Khaled (シンターランド)
・“天然黒鉛の薄層化”：砂本 健市 (アカネ)
・“通電焼結技術を用いた製品展開”：松原 綾香 (高純度化学研究所)
・“リサイクル銀粉末の放電プラズマ焼結-都市鉱山メダル作製のキープロセスとして-”：岸本 哲 (物質・材料研究機構)
・“アルミナの 2 段階パルス通電焼結における緻密化と粒成長”：南口 誠 (長岡技術科学大学)
・“ナノ構造形成によるバルク体熱電材料の高効率化と通電焼結法を用いた熱電モジュールの開発”：太田 道広 (産業技術総合研究所)
・“SPS を用いた温度差を必要としない新規熱-電力変換材料の開発”：宗藤 伸治 (九州大学)
・“SiC 繊維強化 SiC 複合材
・“パルス通電加圧焼結法を用いた高硬度($H_v \geq 22$ GPa)・強靭性($K_{IC} \geq 12$ MPa·m$^{1/2}$)TiB_2/[ZrO_2-Al_2O_3]系コンポジットの作製”：廣田 健 (同志社大学)
・“共析変態を利用したβ-$FeSi_2$/Si コンポジット材料の合成と熱電特性”：井藤 幹夫 (大阪大学)
・“フラッシュ焼結法によるセラミックス製造の現状と展望”：吉田 英弘 (物質・材料研究機構)
・“周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結による Bi_2Te_3 系熱電材料の組織に及ぼす焼結保持時間の影

響”：北川 裕之 (島根大学)
・“通電下における微細粒ジルコニア（ZrO_2-$8Y_2O_3$）のクリープ挙動”：森田 孝治 (物質・材料研究機構)
・“粗大粒子を含む AlN セラミックスの緻密化”：小林　亮太 (東京都市大学工学部)
・“SPS 法による Cu-Zr/Cu 複合焼結体の作製とその特性”：村松 尚国 (日本ガイシ株式会社)
・“TiC/Ti および TiB/Ti 複合材のすべり摩擦摩耗挙動”：出井 裕 (日本大学理工学部)
・“銅-黒鉛界面の熱伝達率におよぼす SPS 効果”：上野 敏之 (島根県産業技術センター)
・“生体吸収性金属ガラス合金の医療応用へ向けた検討”：金高 弘恭 (東北大学歯学研究科/東北大学医工学研究科)
・“SPS で組織制御した Cr_2O_3-Al_2O_3 系セラミックスの高温電気抵抗率”：西川 智洋 (岡山セラミックス技術振興財団研究所)
・“パルス通電焼結法を用いたマグネシウム系熱電半導体の作製と特性評価”：谷 淳一 (大阪産業技術研究所)
・“黒鉛容器を用いた SPS プロセスにおける焼結挙動の不均一性”：三沢 達也 (佐賀大学)
・“SPS による YAG 透明セラミックス蛍光体の作製”：後藤 孝 (東北大学金属材料研究所)

図 2 に参加者全員の集合写真を示す。

図 2　参加者全員の集合写真

3. 特筆すべき成果（Remarks）

- 本年度は、1996 年に金研で初めてワークショップを開催してから 22 年になり通電焼結技術の国内外での研究動向や将来展望をまとめた。
- 当研究部門の直近の研究成果として、透明セラミックスの開発状況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た。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った。来年度は、ワークショップと同様な形式での開催を望む声が強かった。

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 22 年経過し、この間、通電焼結技術は大きく発展した。今回も一線の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活発な討論を交わし、これまでの研究動向や将来展望を総括した。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。金研ワークショップとは別の形でも、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 17K0402）の補助により行われた。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」から一部補助を受けた。

引用文献（References）

1) Y. Li, H. Katsui, T. Goto, Preparation of ZrCN–TiCN solid solutions by spark plasma sintering, Ceramics International, 43 (2017) 16965-16971.
2) P. Wang, M. Yang, S. Zhang, R. Tu, T. Goto, L. Zhang, Suppression of carbon contamination in SPSed CaF_2 transparent ceramics by Mo foil, Journal of the European Ceramic Society, 37 (2017) 4103-4107.
3) M. Kitiwan, H. Katsui, T. Goto, Consolidation of Diamond Composites Using Silicon Carbide-Coated Diamond Powder, Science of Advanced Materials, 9 (2017) 1093-1098.
4) A. Lapucci, M. Vannini, M. Ciofini, A. Pirri, M. Nikl, J. Li, L. Esposito, V. Biasini, J. Hostasa, T. Goto, G. Boulon, R. Maksimov, L. Gizzi , L. Labate, G. Toci, Design and characterization of Yb and Nd doped transparent ceramics for high power laser applications: recent advancements, SPIE-The International Society for Optical Engineering, 10254 (102540E) (2017).
5) T. Goto, A. Ito, A. Yoshikawa, S. Kurosawa, J. Pejchal, Transparent High-Density Oxide Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering, Pan Stanford Publishing, (2017).
6) A. Ukhina, B. Bokhonov, D. Samoshkin, S. Stankus, D. Dudina, E. Galashov, H. Katsui, T. Goto, H. Kato, Morphological features of W- and Ni-containing coatings on diamond crystals and properties of diamond-copper composites obtained by Spark Plasma Sintering, Materials Today Proceedings, 4 (2017) 11396-11401.
7) Y. Li, H. Katsui, T. Goto, Microstructure evolution of (Ti, Zr)C solid solution at the initial stage of phase decomposition, Materials Today Proceedings, 4 (2017) 11449-11452.
8) M. Kitiwan, H. Katsui, T. Goto, Spark plasma sintering of SiC-coated large-size diamond powder, Materials Today Proceedings, 4 (2017) 11453-11456.
9) 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.

J-PARC、JRR-3 双利用時代の中性子科学

研究代表者：東北大金研 南部 雄亮
研究分担者：東北大金研 藤田 全基、鈴木 謙介、池田 陽一

Neutron science toward the era of complementary use of J-PARC and JRR-3

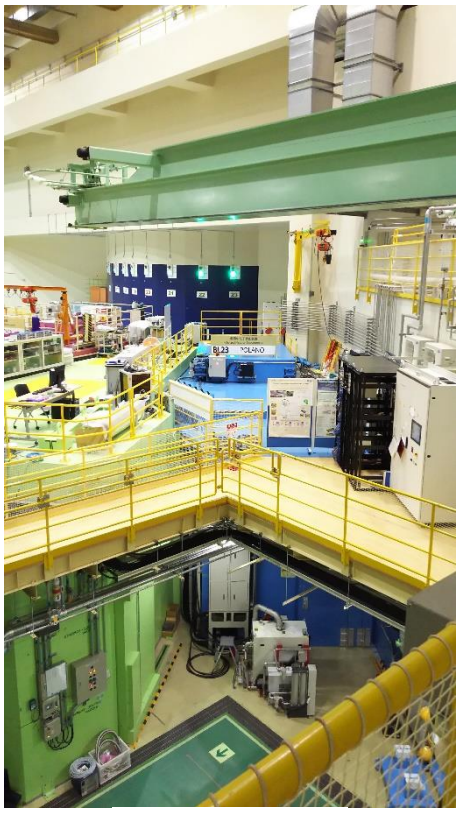
Yusuke Nambu
Masaki Fujita, Kensuke M. Suzuki, Yoichi Ikeda
Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: neutron scattering, J-PARC, JRR-3, polarized neutron

Tohoku University fosters a collaboration with KEK to construct the polarized neutron spectrometer POLANO at J-PARC. The instrument is suited for spin-polarized inelastic neutron scattering at high energy regime, which enables us to separately observe magnetic correlations from lattice vibrations in a condensed matter. In addition, we possess and manage three neutron instruments at JRR-3. Given the official announcement from JAEA, that the JRR-3 will reoperate shortly, was made, we now make every effort to relaunch the instruments. After the reoperation, complementary use of neutrons produced in a spallation (J-PARC) and a fission (JRR-3) will be possible, and this provides us fascinating research environment for neutron science. For the sake of discussion on future direction of neutron science in Japan and the complementary use with maximizing outcomes, we hold a two-days long workshop in November 2017.

1. はじめに（Introduction）

茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 J-PARC/物質・生命科学実験施設 MLF は稼働を開始してから 9 年を数え、現在は共同利用制度も拡充され成果創出期に移行しつつある。東北大学は J-PARC において、高エネルギー加速器研究機構（KEK）と共同で偏極中性子散乱装置 POLANO を BL23 に建設している。この装置は偏極中性子を用いた非弾性散乱を高エネルギー領域まで行う野心的なもので、完成すれば世界的にも独創性の高い稀な装置となる。偏極中性子を用いることで物質の磁性と格子の自由度を容易に分離することができ、電子のスピンや軌道といった複合的自由度についても高い精度で知見を得ることが可能となる。現在装置の建設自体はほぼ完成し、非偏極中性子を用いたコミッショニングを行っている。今後、偏極中性子を用いたコミッショニングを経た後、共同利用に供する予定である。



POLANO の概観

一方、J-PARC と同じ敷地内に存在する研究用原子炉 JRR-3 では、東北大学は 3 台の装置（TOPAN、AKANE、HERMES）の管理・運営を行っている。日本原子力研究開発機構から公式アナウンスがあり、JRR-3 の再稼働が近々予定されている。（当初の再稼働予定は 2018 年 2 月であったが、2020 年 10 月に予定が変更された旨、2018 年 1 月に周知された。）JRR-3 は東日本大震災前の 2010 年に計画停止され、その後、震災とそれに係る法令整備の影響から再稼働が遅れていた。二年後に迫った JRR-3 の再稼働に向け、現在、管理する装置の駆動試験や試料環境装置のテストを繰り返し、再稼働次第共同利用に供することができるよう

鋭意準備を進めている。

JRR-3 の再稼働が実現すれば、日本ではパルス中性子源（J-PARC）、定常中性子源（JRR-3）双方を用いた物質科学研究が可能となる。この様な状況において、どのように中性子を有効活用し、更なる成果創出に繋げてゆくかを議論しておくことは重要である。そこで、中性子研究施設の関係者・利用者が一同に会し、日本の中性子利用の活性化および中性子科学の発展というテーマで，中性子散乱装置群と施設の活用などについて広く議論を行うワークショップを企画した。また、物質合成研究者や理論研究者も招き、中性子を用いた共同研究の端緒となる場を提供することも目的とした。具体的な議論については、HERMES による構造解析から POLANO による偏極中性子を用いた測定まで、東北大学の持つ強力な中性子装置基盤を土台にして行うことを意図した。

2. 概要（Outline）

ワークショップの構成は大きく分けて以下の 5 つから成る。1. 中性子を用いた最近の研究成果および中性子施設における装置の紹介、2. 物質合成研究者からの中性子コミュニティに対する期待、3. 理論研究者による最近の成果紹介と測定可能量の計算、4. ミュオン、放射光、核磁気共鳴など中性子と相補的な実験手段の研究者による研究成果の紹介と相補利用の今後、5. 中性子実験に欠かせない装置および新規測定手法の研究者による最近の成果。これらについて計 24 件の口頭発表をいただき、延べ 90 名の参加者のもとで活発な議論を行った。以下に本ワークショップのプログラムを示す。

東北大学金属材料研究所ワークショップ
―中性子科学研究における J-PARC と JRR-3 の相補利用―

【日程】2017 年 11 月 21 日 (火) ~ 11 月 22 日 (水)
【場所】東北大学材料科学高等研究所本館セミナー室
【主催】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　中性子物質材料研究センター
【共催】東北大学材料科学高等研究所　光・量子ビーム科学連携推進室

【プログラム】
11 月 21 日（火）
中性子プラットフォーム（施設・装置）　　座長: 加倉井和久
10:40-10:50: 南部雄亮「趣旨説明」
10:50-11:05: 武田全康「JRR-3 の再稼働に向けた取り組み」
11:05-11:30: 中島健次「今の中性子でできること、そして、これから ―J-PARC における磁性、ダイナミクス研究を中心に―」
11:30-11:50: 益田隆嗣「三軸分光器の現状と JRR-3 と J-PARC の相補利用 ～物性研の立場から～」
11:50-12:10: 藤田全基「中性子利用拡大への金研の取り組み」

中性子利用 I（試料合成）　　座長: 大串研也
13:30-13:55: 陰山洋「複合アニオン系の研究に対する中性子の役割」
13:55-14:20: 工藤一貴「中性子と放射光を利用した超伝導体の物質開発」
14:20-14:45: 八島正知「機能性無機材料の構造研究における JRR-3 と J-PARC の利用」

中性子利用 II（装置開発）　　座長: 大友季哉
15:00-15:25: 林好一「白色中性子線を用いた多波長中性子線ホログラフィー」
15:25-15:50: 上床美也「圧力下中性子散乱用圧力装置の開発：最近の成果と今後の可能性」

理論　　座長: 森道康

15:50-16:15: 前園涼「実験研究者を対象とした第一原理計算の技術移転に対する取組み」
16:15-16:40: 大原潤「非弾性中性子散乱を“修正”スピン波で観る」

中性子利用 III（期待）　　座長: 福山秀敏
16:55-17:20: 廣井善二「化学研究者の立場から中性子施設によせる要望や期待、提案、中性子利用に対する忌憚のない意見」
17:20-17:45: 秋光純「How to observe the hidden order in URu_2Si_2」

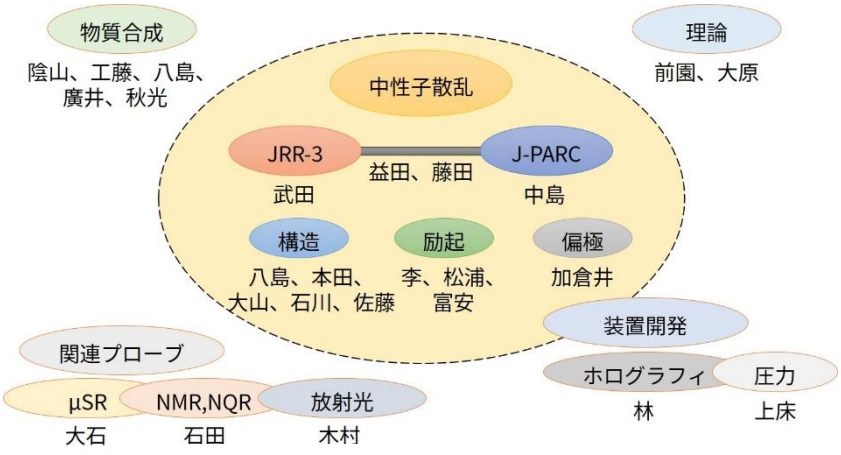
座長: 藤田全基
17:45-18:15: フリーディスカッション

11 月 22 日（水）
中性子散乱研究 I　　座長: 益田隆嗣
9:00-9:25: 加倉井和久「定常とパルス中性子源における偏極中性子利用の展望」
9:25-9:50: 李哲虎「鉄系超伝導体のスピン揺動」
9:50-10:15: 松浦直人「中性子背面反射装置 DNA を用いた固体物理研究の展開」

量子ビーム相補利用　　座長: 小池洋二
10:30-10:55: 石田憲二「NMR/NQR 実験とミュオン・中性子実験との相補性」
10:55-11:20: 大石一城「ミュオンと中性子の相補性やそれぞれの発展の方向性」
11:20-11:45: 木村宏之「中性子・放射光回折実験・構造解析による構造物性研究の現状と将来の展望」
11:45-12:10: 本田孝志「強相関系における構造解析装置群 ～協奏的利用まで」

中性子散乱研究 II　　座長: 南部雄亮
13:30-13:55: 大山研司「JRR3 粉末回折グループで震災以前の将来計画について : 角度分散装置の役割についての一考察」
13:55-14:20: 石川喜久「逆空間マッピングで見るパルス源と定常中性子源の相補性」
14:20-14:45: 佐藤豊人「中性子散乱を利用した水素化物研究 －中性子施設及び JRR-3 再稼働後の装置利用に期待すること－」
14:45-15:10: 富安啓輔「フラストレート／強相関酸化物磁性体のパルス・定常中性子研究」

15:10-15:15: 武田全康「総評 I」
15:15-15:20: 大友季哉「総評 II」
15:20-15:30: まとめ



ワークショップの講演者一覧（敬称略）

3. 成果（Results）

初日の第一セッションでは、まず JRR-3 と J-PARC の施設関係者から施設と装置群の紹介がなされ、双方に装置を持ち中性子実験を頻繁に行う東京大学物性研究所、東北大学金属材料研究所の研究者から講演をいただいた。第二セッションでは試料合成の専門家から講演いただき、合成された新奇物質の構造同定のため、いかに中性子が重要かが述べられた。また、構造同定には J-PARC だけではなく、定常中性子源で得られるデータも必要ということで、JRR-3 の再稼働を心待ちにしているとの発言があった。その後のセッションでは、中性子実験関連の装置開発というテーマで新規測定手段である中性子ホログラフィーと高圧セルを利用した最新の研究成果が紹介された。また、理論研究者からは、中性子で測定できるフォノンの解釈に欠かせない第一原理計算と、物質の低次元性により修正を受けるスピン波計算の研究成果について講演がなされた。初日最後のセッションでは中性子コミュニティに対する期待を大所高所から語っていただき、参加者全員で中性子コミュニティの今後について討論することができた。

二日目は中性子を用いて研究を行っている研究者から最新の研究成果を紹介いただいた。特に定常原子炉、パルス中性子源双方の中性子源を使われたことのある方には、それぞれの特色や弱点などをお話しいただくようお願いしていた。そのため両者の長所・短所がよくまとめられ、他分野の研究者との議論もスムースに行うことができ、新たな共同研究の接点も生まれた。その後、中性子とは異なる波数、エネルギー空間における関連実験手段としてミュオン、核磁気共鳴、放射光の専門家の方々にそれぞれの特色と中性子との相補性などを講演いただいた。午後のセッションでは構造解析を中心とした研究成果を挙げられている研究者に講演いただき、最後に中性子施設関係者にワークショップの総評を行っていただいた。

二日間全体を通して、最先端のサイエンスや技術移転、および中性子を利用する人材の育成を中心に、ミュオンや放射光などとの相補利用も含めて幅広く議論を行うことができた。物質合成研究者を中心として中性子コミュニティや施設に対する要望が数多く寄せられ、中性子研究に対する利用者の夢が語られるなど、中性子コミュニティが大いに期待を受けていることを確認できたことは大きな収穫であった。

ワークショップの様子

4. まとめ（Conclusion）

ワークショップ「中性子科学研究における J-PARC と JRR-3 の相補利用」を開催し、J-PARC と JRR-3 の双方を利用する中性子科学研究時代のサイエンスと今後のコミュニティについて議論することができた。今回、サイエンスの議論を通して JRR-3 の早期稼働が必要不可欠との結論に至ることができ、日本原子力研究開発機構所属の研究者に大学との連携の仕組みの検討を機構内で始めていただく端緒とすることができた。中性子をテーマとした研究面でのワークショップは多数行われているが、コミュニティ形成を目的としたワークショップを引き続き開催していくことが要望され、東京大学物性研究所など他機関との共催も模索していくことを提案した。このようなワークショップは中性子関係者が一堂に会する場を提供する上で重要である。中性子科学の発展に貢献してきた歴史を持つ東北大学が、今後も中性子コミュニティにおけるプレゼンスを高められるよう尽力していく。

第 2 回固体化学フォーラム研究会

研究代表者：東大物性研 廣井 善二
研究分担者：東北大金研 宮坂 等

2nd Workshop of the Solid-State Chemistry Forum

Zenji Hiroi, Hitoshi Miyasaka[1]
The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa 277-8581
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: solid-state chemistry, solid-state physics, functional materials, young investigators

The titled workshop, 2nd Workshop of the Solid-State Chemistry Forum (SSCF2), was held at the lecture hall in IMR in the term of June 13–14, 2017. The workshop focused on much wider subjects of syntheses, physical properties, specific measurements, their applications, and so on relevant to solid-state materials or compounds including various type of materials/compounds such as soft molecules and robust inorganic compounds. In the workshop, 19 members of top researchers actively working in a wide field of solid-state chemistry and physics and material chemistry were invited as oral presenters, as well as 54 members of poster presenters.

1. 緒言

平成 27 年秋、日本における固体物質・材料研究の推進とコミュニティ形成を目的として「固体化学フォーラム」が結成された。その趣旨は、固体化学、無機化学、錯体化学、材料科学の各分野の研究者が意見交換や情報共有をする場を提供すると共に、物性物理、理論化学・物理、計算化学、さらには放射光や中性子などの大型評価施設や産業応用などの分野との接点を作り、将来に向けて新たな固体物質・材料研究の潮流を生み出していくことにある。特に若手研究者が異分野の研究に接する機会を増やし、研究の新たなブレークスルーを産み出す原動力になることを期待したものである。この固体フォーラム立ち上げのキックオフ会議として、東京大学物性研究所（以下、物性研）において平成 28 年 6 月 14〜15 日に短期研究会「第 1 回固体化学フォーラム研究会 : 固体物質・材料研究の現在と未来」が開催された。固体化学から物性物理、材料研究の幅広い分野で活躍している研究者による６つのレビュー講演と１１の一般講演、さらに４５件のポスター発表が行われ、連日１００名以上の参加者があり非常に有意義な研究会となった。期待した通り、固体化学という共通の学問を通して、様々な分野の研究者が一堂に会して議論することに意義のあることが強く認識された。また、物性研の紹介と施設利用の案内を提供することで、多くの研究者に共同利用施設としての情報発信をする機会を得たことも重要な成果であった。この流れをさらに実りあるものとするために、平成 29 年に東北大学金属材料研究所（以下、金研）にて、第２回目の固体化学フォーラム研究会を開催するに至った。

上記分野の先導的研究者と若手研究者が一堂に会し、固体物質・材料研究の最前線に関して議論を行うことは重要である。しかし、実際にはそのような機会は少なく、ターゲットを「固体物性」という切り口で幅広く捉えて、分野を超えて横断的な議論をする場を提供したいというねらいがあった。これを金研において開催したことは、本所の固体物質・材料研究活動にとって大きな意義があったと感じているが、そればかりではなく、物性研での第１回目ワークショップに続いて、ワークショップ開催中に「金研ガイダンス」や「金研ツアー」を盛り込んだことで、これまで馴染みの薄かった研究者に本所のアクティビティーや全国共同利用拠点としての現状を周知し、今後の共同利用・共同研究の推進に役立ててもらえたのではないかと思っている。

2. 研究会趣旨

固体化学、無機化学、錯体化学、材料科学の各分野の研究者が意見交換や情報共有をする場を提供すると共に、物性物理、理論化学、物理、計算化学、さらには放射光や中性子などの大型評価施設や産業応用などの分野との接点を作り、将来に向けて新たな固体物質・材料研究の潮流を生み出していくこと

3. 会議スケジュールと内容

2017 年（平成 29 年）6 月 13 日（火）と 14 日（水）の二日間（13 日：9:50〜20:00、14 日：9:30〜16:00)、金研講堂にて会議を開催した。19 名の招待講演の先生方には、持ち時間 30 分（質疑応答込み）で発表して頂いた。非常に活発な議論が展開され、休憩時間を押して討論が行われた。また、1 日目の夕刻、17:30 からポスターセッションを行ったが、その後の懇親会も通してポスターを囲んで白熱した議論が続いた。2 日目の会議後には、金研ツアーを開催し、特に強磁場センターの見学を行った。

講演者と講演タイトルは以下の様である。

講演者	所属	講演タイトル
平井大悟郎	東大物性研	複合アニオン化合物 $Ca_3ReO_5Cl_2$ における多色性
小林玄器	分子研	ヒドリドイオン導電性酸水素化物の開発
折茂慎一	東北大金研	高密度水素化物の材料科学-高速陽イオン伝導現象とそのデバイス応用-
山根久典	東北大多元研	Ba-La-Si 系、Ba-B-Si-N 系新規化合物の合成と Si-Si の化学結合
山浦淳一	東工大	TPtdVExl マルチスケール測定における機能性物質研究
増野敦信	弘前大	無容器浮遊させた大過冷却液体から現れる機能性酸化物の物性と構造
谷口耕治	東北大金研	空間反転対称性の破れを制御した有機・無機ハイブリッド化合物の設計と電子物性開拓
野尻浩之	東北大金研	強磁場環境を利用した錯体化学研究の現状ースピンクロスオーバー系を中心に
内田さやか	東大	ポリオキソメタレートを基盤とした結晶性複合体のイオン吸着・伝導特性
前里光彦	京大	分子性導体における磁性と伝導性の制御
大塩寛紀	筑波大	Metal complex with bistability
前田和彦	東工大	固体光触媒を用いた水の光分解、二酸化炭素の光還元反応
北野政明	東工大	エレクトライドおよびハイドライドを利用した低温アンモニア合成
組頭広志	KEK-PF	酸化物量子井戸構造を用いた低次元量子物質の開発
広井善二	東大物性研	分子軌道結晶

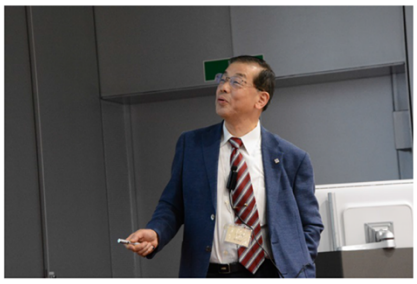
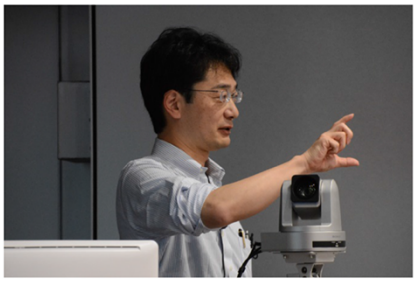
山浦一成	NIMS	2 重ペロブスカイト型酸化物 Ba_2NiOsO_6 の強磁性絶縁状態
大串研也	東北大	アンチポストペロブスカイトの物性科学
島川祐一	京大化研	異常高原子価 Fe イオンが示す特異な電荷転移現象
上田寛	豊田中研	新物質開発：固体化学と鉱物との出会い

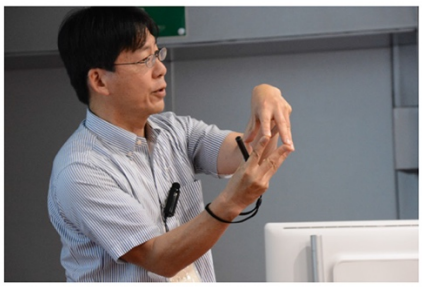
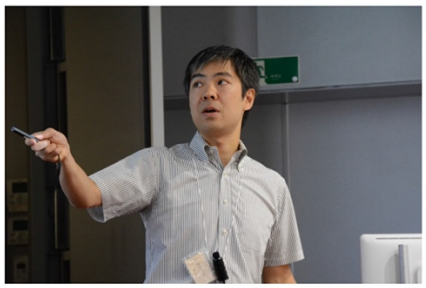
4. まとめ

普段横断的に分野や物質を見る機会が少ないため、幅広い物質相や形態、多様な物性や測定法など、多種多様な研究を一会場で拝聴できたことは、極めて貴重な機会であった。また、第 1 回目を物性研、2 回目を金研という、全国共同利用拠点研究所で開催したことで、多くの研究者に共同利用拠点に関心を持って頂けたのではないかと感じている。このような研究会の重要性を改めて認識した。今後は、年 1 回程度の割合で継続して固体化学フォーラム研究会を開催していくことが重要であると考えており、早速、第 3 回固体化学フォーラム研究会を 2018 年（平成 30 年）6 月 12―13 日の日程で、京大化研（島川祐一教授主催）で行うことを決定した。

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。本固体化学フォーラム研究会の開催にあたり、講演者のご推薦を頂いた、固体化学フォーラム研究会発起人の先生方、島川祐一教授（京大化研）、陰山洋教授（京大工）、北川宏教授（京大理）、菅野了次教授（東工大）、高野幹夫教授（岡山大）には、御礼申し上げます。また、金研の事務の方々、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。

第 2 回固体化学フォーラム研究会　講演会風景

第 2 回固体化学フォーラム研究会　ポスター発表風景

第 2 回固体化学フォーラム研究会@金研　2017 年 6 月 13-14 日

金研ワークショップ「多自由度・多階層性が協奏する物質材料システムの科学」

研究代表者：東北大学金属材料研究所　佐々木孝彦

Multi-scale materials science out of multi-degrees of freedom

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

Keywords: multi-degrees of freedom, molecular materials, functional materials,

The KINKEN-workshop titled “Multi-scale materials science out of multi-degrees of freedom” was held at the Lecture Hall in Institute for Materials Research, Tohoku University, on December 4 – 6, 2017. In the workshop, we focused on the electronic functional properties based on the multiple degrees of freedom and the hierarchical structure in energy and size appeared widely in the system of molecular materials, organic devices, inorganic compounds, transition metal oxides and so on. In order to organize the multidisciplinary research community, this workshop was planned to gather senior and young researchers including students in the broad range of materials science fields. Total 25 oral contributions and 17 poster contributions were presented, and actual 52 researchers and students (total 110 participants in three days) were participated in the workshop.

1. 緒言

従来，物性物理や材料科学の多くの分野においては、乱れが無く、周期的で均一な物質や状態を研究の対象にしてきた。このような理想的環境下では、ナノスケール空間での電子の振舞いが、そのままマクロスケールの性質として反映されること、また逆にマクロ物質で発現する機能はミクロな量子状態によって理解できることが前提とされてきた。しかし、近年このようなナノ量子状態とマクロ物性発現が直結しない現象が見出されている。例えば，銅酸化物高温超伝導体でのストライプ構造や遷移金属酸化物での電子相分離，分子性物質での電子誘電性などである。これらの現象や性質，発現の機構は様々だが，共通して電子集団が「多自由度」性を有していること、局所的構造やその空間スケールさらに各構造・スケールで特徴づいた励起エネルギーに、多段階の「階層構造」と階層間の連動・連鎖が見られることが特徴である。そしてこれらの問題の中にマクロ物質が有用な電子機能を発現するメカニズムを本質的に内包している可能性がある。

本金研ワークショップ「多自由度・多階層性が協奏する物質材料システムの科学」では、特徴的な多自由度性・多階層性を有する分子性物質に加えて、遷移金属化合物、無機酸化物、有機デバイスなど広範な物質材料を対象とした物理・化学・デバイス・材料の実験・理論研究者が包括的に討論を行い、多自由度性・多階層性をキーワードにした電子機能性の発見・開拓と将来の複雑系物性・材料へのパラダイムシフトに繋がるコミュニティーの構築を図ることを目的とした。

2. ワークショップ開催経緯

本ワークショップ開催にあたり、講演者、講演テーマの選定、プログラムの作成において、これまでの分子性導体の分野を主導してきた物性物理、物理化学の分野の研究者に加えて、無機強相関電子系物質、有機デバイス系などの異なる研究領域からも参加いただき議論やアイディアの交換、さらに共同研究のきっかけを作る機会ことを十分に考慮した。このため、本ワークショップの運営、講演者の選定、プログラム編成に関しては、申請者（佐々木）に加えて，森初果教授（東大物性研）、鹿野田一司教授（東大工）、寺崎一郎教授（名大理）、山本浩史教授（分子研）、石原純夫教授、岩井伸一郎教授（東北大理）、加藤礼三主任研究員、 妹尾仁嗣研究員（理研）、前田京剛教授（東大総合文化）、福山秀敏教授（東京理科大）らにより各専門分野における研究動向、トピックスなどを検討して行った。

また，本ワークショップは，共同利用・共同研究拠点である東北大学金属材料研究所－東京大学物性研究所－分子科学研究所の 3 研究所間で連携して定期的に開催するシリーズ研究会として継続開催し、全国の関連研究者に対する情報共有・共同研究テーマの発掘機会となっている。

・金研ワークショップ 「電子自由度による強誘電体最前線」(2011 年 11 月 1－2 日)
・分子研研究会 「生物物質科学の展望」(2013 年 1 月 10 日－11 日)
・物性研短期研究会 「エネルギーと新材料の物性・物質科学」(2013 年 11 月 11－13 日)
・金研ワークショップ 「多自由度が協奏する分子システムの科学」(2014 年 7 月 18－20 日)
・分子研研究会「分子パイオロジー」(2015 年 7 月 25－26 日)
・物性研短期研究会 「パイ電子系物性科学の最前線」(2016 年 8 月 8－10 日)

若手研究者・学生の発表機会、交流を進めるために口頭発表に加えてポスターセッションを行い、特に、実質的な時間をかけた討論と交流がポスターセッションを中心に行われることを意図し、そこから共同研究の機会を形成することができるように懇談会と組み合わせるなどのプログラム編成に工夫を行った。

3. ワークショップ開催内容

【開催概要】
・会期：2017 年 12 月 4 日(月)－6 日(水)
・場所：金研 2 号館講堂　　(ポスター・交流会はホテルクレセント（秋保温泉))
・口頭講演　25 件　ポスター発表　 17 件
・ワークショップ参加者数
　12 月 4 日　35 名，　12 月 5 日　42 名，　12 月 6 日　33 名　計（延べ）110 名
　（実数　52 人（学外 35 人，学内 4 人，金研 13 人））

【プログラム】
12 月 4 日(月)
13:30-13:40 はじめに：ワークショップ趣旨紹介とテクニカルアナウンス

[Session 1] 座長 石原純夫（東北大学大学院理学研究科）
13:40-14:10 電荷－スピン－格子の多自由度性と乱れが生み出す物性
　佐々木孝彦（東北大学金属材料研究所）
14:10-14:40 金属錯体 $Pd(dmit)_2$ 系の量子スピン液体相と周辺電子相
　加藤礼三（理化学研究所）
14:40-15:10 中性-イオン性転移系における電荷移動と構造不安定性の分離と創発的電荷/スピン自由度の発現
　鹿野田一司（東京大学大学院工学系研究科）
15:10-15:30 休憩

[Session 2] 座長 鹿野田一司（東京大学大学院工学系研究科）
15:30-16:00 ダイマーモット系有機導体の理論
　石原純夫（東北大学大学院理学研究科）
16:00-16:30 ダイマーモットと電荷秩序相境界領域での電荷励起エネルギーランドスケープ
　岸根順一郎（放送大学）
16:30-17:00 分子性導体κ-$(ET)_2X$ におけるバンド幅・フィリング制御モット転移と超伝導：
　ダイマー内電荷自由度の役割
　渡部洋（早稲田大学高等研究所）
20:00-22:00 ポスターセッション・研究討論交流会

12 月 5 日(火)
[Session 3] 座長 加藤礼三（理化学研究所）
9:30-10:00 分子ジャイロイドとその波及効果
　阿波賀邦夫（名古屋大学大学院理学研究科）

10:00-10:30 有機伝導体を使った有機トランジスタ
森健彦（東京工業大学物質理工学院）
10:30-11:00 活性サイトの局所構造観測に基づく物性研究
若林裕助（大阪大学大学院基礎工学研究科）
11:00-11:15 休憩

[Session 4] 座長 井口敏（東北大学金属材料研究所）
11:15-11:45 柔粘性/強誘電性分子イオン結晶の開発
原田潤（北海道大学大学院理学研究院）
11:45-12:15 有機結晶の高分極スイッチング機能の開拓
堀内佐智雄（産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター）
12:15-13:15 昼食

[Session 5] 座長 宇治進也（物質・材料研究機構）
13:15-13:45 水素－電子相関系における機能性物質開拓
森初果（東京大学物性研究所）
13:45-14:15 水素結合系モット絶縁体における量子常誘電・量子常磁性状態の実現
下澤雅明（東京大学物性研究所）
14:15-14:45 π電子-プロトン結合系の電子状態と光学応答
中惇（早稲田大学高等研究所）
14:45-15:00 休憩

[Session 6] 座長 妹尾仁嗣（理化学研究所）
15:00-15:30 有機分子性固体における巨大ゼーベック効果
中村雅一（奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科）
15:30-16:00 不純物ドープしたカーボンナノチューブの熱電効果の理論
山本貴博（福山秀敏）（東京理科大学工学部）
16:00-16:30 チオフェン縮合ナフタレンジイミドの材料化学
瀧宮和男（理化学研究所/東北大学理学研究科）
16:30-17:00 塗布型電子材料の物質科学と高性能 TFT への応用
長谷川達生（東京大学大学院工学系研究科）
17:00-17:30 ペロブスカイト太陽電池
宮野健次郎（物質・材料研究機構）

20:00-22:00 ポスターセッション・研究討論交流会

12 月 6 日(水)
[Session 7] 座長 山本浩史 （分子科学研究所）
9:30-10:00 単結晶有機半導体超薄膜の電荷とスピン
竹谷純一（東京大学大学院新領域創成科学研究科）
10:00-10:30 フレキシブル・プリンテッド有機薄膜トランジスタの進化と応用展開
時任静士（山形大学大学院理工学研究科）
10:30-11:00 強誘電性ポリマーの階層構造と機能物性
中嶋宇史（東京理科大学理学部）
11:00-11:20 休憩

[Session 8] 座長 佐々木孝彦（東北大学金属材料研究所）

11:20-11:50 強相関超伝導体における回転対称性の破れ
芝内孝禎（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

11:50-12:20 光による物質相制御の現状と展望
島野亮（東京大学低温センター）

12:20-12:50 多元秩序制御による負熱膨張物質の開発
東正樹 （東京工業大学フロンティア材料研究所）

12:50 まとめ

[ポスターセッション] 12 月 4，5 日 20:00-22:00 （秋保温泉 ホテルクレセント）

P1 分子性反強磁性体 β’-(BEDT-TTF)$_2$ICl$_2$ 及び(TMTTF)$_2$XF$_6$ (X = P, As, Sb) の磁性と電子状態
-第一原理計算による研究- 圓谷 貴夫（物質・材料研究機構 ICYS）

P2 分子性電荷移動塩の高圧下比熱
山下智史（大阪大学大学院理学研究科）

P3 分子性導体β-[N(CH$_3$)$_4$][Pd(dmit)$_2$]$_2$ の熱起電力とエネルギーバンド
清田泰裕（東京工業大学）

P4 多変数変分モンテカルロ法のオープンソースソフトウェア mVMC
本山裕一（東京大学物性研究所）

P5 層状有機超伝導体β”-(ET)$_2$SF$_5$CH$_2$CF$_2$SO$_3$ における FFLO 相
杉浦栞理（筑波大学/NIMS）

P6 圧力と電解質ゲートを併用した BEDT-TTF 塩の物性探索
伊東裕（名古屋大学工学研究科）

P7 ２次元有機超伝導体のボルテックスダイナミクス
宇治進也（物質・材料研究機構）

P8 三角格子電荷秩序系における相互作用クエンチダイナミクス
北川皓也（東北大学理学研究科）

P9 電荷秩序の光誘起融解における初期過程の理論 - 不均一性の役割 -
妹尾仁嗣（理化学研究所）

P10 巨大負熱膨張を示す BiNiO$_3$ および関連物質の理論
中惇（早稲田大学高等研究所）

P11 固体酸素における電子・分子状態と光学応答
佐藤直道（東北大学理学研究科）

P12 強相関遍歴磁性体における光誘起磁性転移のダイナミクス
小野淳（東北大学理学研究科）

P13 フラストレート強相関電子の結晶化とガラス化
橋本顕一郎 （東北大学金属材料研究所）

P14 Theory of Spin Seebeck Effects in a Quantum Wire
小形正男 （東京大学理学系研究科）

P15 金属-絶縁体転移系α”-(BEDT-TTF)$_2$RbCo(SCN)$_4$ の磁場応答
井口敏 （東北大学金属材料研究所）

P16 擬一次元強相関電子系(BPDT-TTF)$_2$X のダイマー内電荷自由度による量子臨界性
小林亮太（東北大学金属材料研究所）

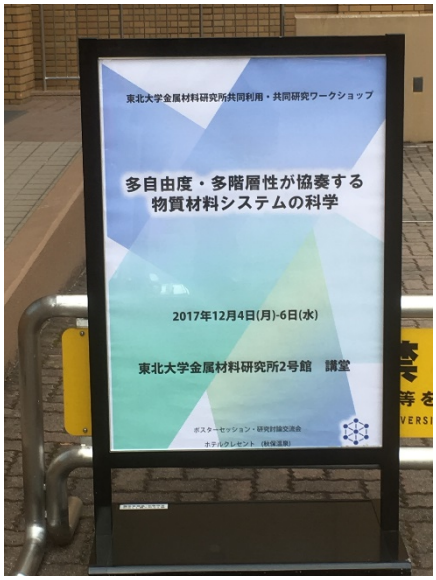
P17 導電性高分子 PEDOT:PSS の高度結晶化と輸送特性の変化
伊藤桂介 （東北大学金属材料研究所）

4. まとめ

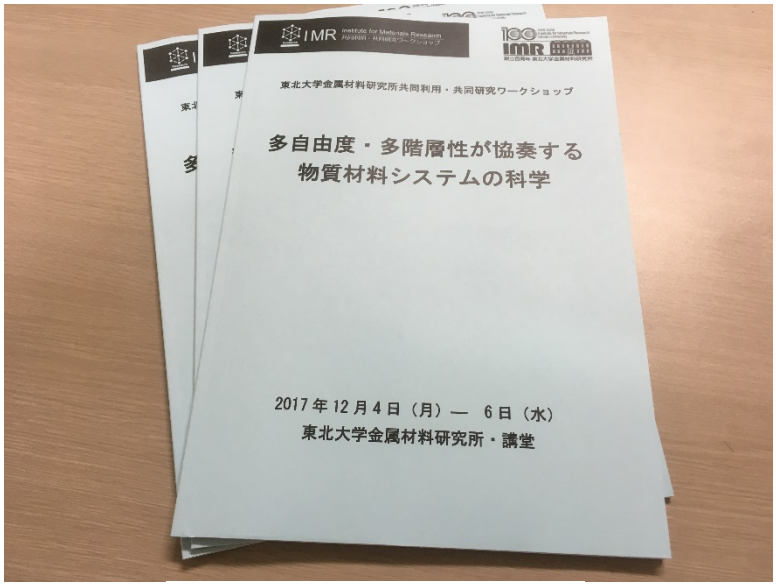
本ワークショップの開催により、「多自由度・多階層性が協奏する物質材料システムの科学」をテーマとする分野融合的な共同研究を進展させる機会の形成という成果があった。本テーマのような融合研究を発展させる枠組みとしては、共同利用・共同研究拠点間での連携が重要であり、今後も金研－物性研－分子研を中心とした連携活動を進めていきたいと考えている。このような活動を継続して実施することによって，新たな学術領域の創成につながることが期待でき、共同利用・共同研究拠点としての責務の一つであると考えられる.

謝辞

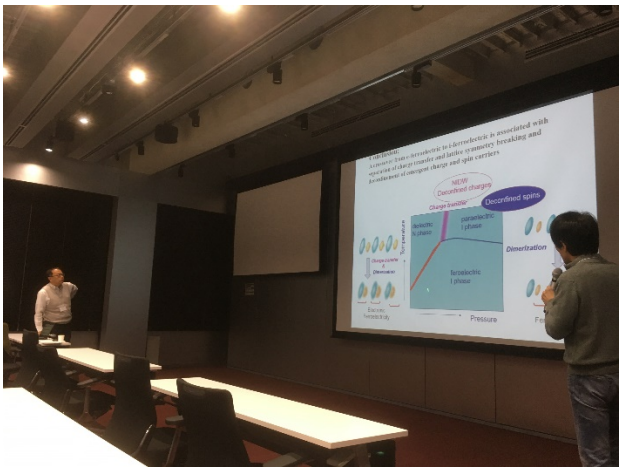
本ワークショップは金属材料研究所共同利用金研ワークショップ（課題番号 17K0401）の補助の下行われました。また、企画運営に助言をいただいた各研究コミュニティーの先生方、ワークショップ実施のコアメンバー、会場設営・準備などを手伝っていただいた低温電子物性学研究部門の教職員、学生、総務課共同利用係の皆さんに御礼を申し上げます。



ワークショップ看板

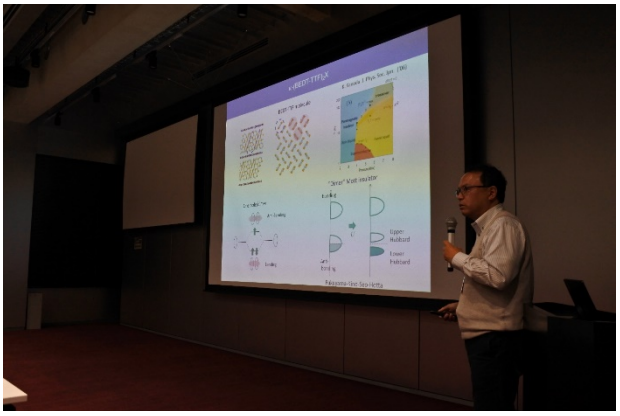


プログラム・アブストラクト集

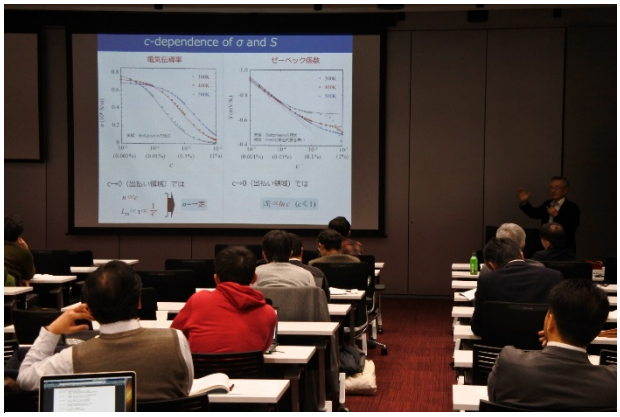


ワークショップ講演風景１
（講演者　鹿野田一司教授　座長　石原純夫教授）

ワークショップ講演風景２
（質問者　岸根順一郎教授）

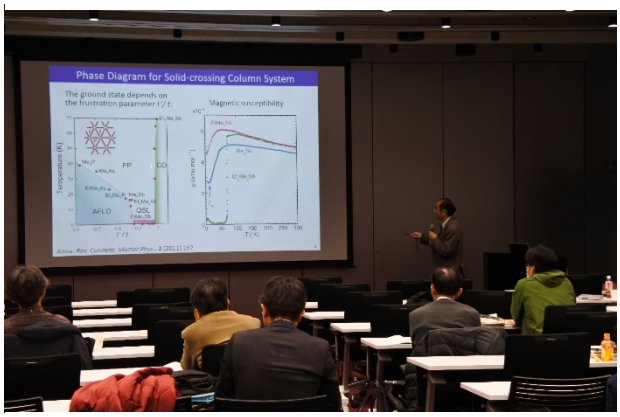


ワークショップ講演風景３
（講演者　石原純夫教授）



ワークショップ講演風景４
（講演者　福山秀敏教授）

ワークショップ講演風景５
（講演者　若林裕助准教授）



ワークショップ講演風景６
（講演者　加藤礼三主任研究員）

ポスターセッション風景（12 月 4，5 日）

バイオマテリアル研究 東北地区交流会

研究代表者：東北大工 成島 尚之
研究分担者：東北大工 上田 恭介

Exchange Meeting on Biomaterials Research in Tohoku Area

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

Keywords: biomaterials, metals, ceramics, polymer, cell

The workshop “Exchanging Meeting on Biomaterials Research in Tohoku Area” was held on 25th September, 2017 at Lecture Hall in IMR, Tohoku University. It consisted of five invited talks from professors and 21 poster presentations from students in Tohoku area. The invited talks covered metals (S. Takemoto, Iwate Medical University), ceramics (S. Yamamoto, Yamagata University), polymer (M. Yamamoto, Tohoku University) and cell (H. Egusa, Tohoku University) fields and clinical applications (N. Masahashi, Tohoku University). In the poster session, 3-minutes short presentation was included. Best four presentations were selected as “poster presentation award” and given the certifications.

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。生体材料は医療技術の発展に不可欠であり、現在各分野において優れた成果が報告されている。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無かったことに起因すると考えられる。

以上を背景として、平成 28 年度は「バイオマテリアル研究 若手交流会」を開催し、金属、セラミックス、高分子、細胞分野の若手研究者による講演、著名な 2 名の講師による基調講演およびパネルディスカッションを行った。その際、東北地区の学生および若手研究者が多数参加しており、東北地区にも潜在的にバイオマテリアル研究者が大勢いることが分かった。そこで平成 29 年度は、東北地区のバイオマテリアル研究の人的・技術的交流を目的として、「バイオマテリアル研究 東北地区交流会」を開催した。

2. ワークショップ開催概要

2017年9月25日に東北大学金属材料研究所2号館1階講堂およびロビーにおいて、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 東北地区交流会」

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 126 ページ)を配付した。

開催ポスター(プログラム)　　概要集表紙

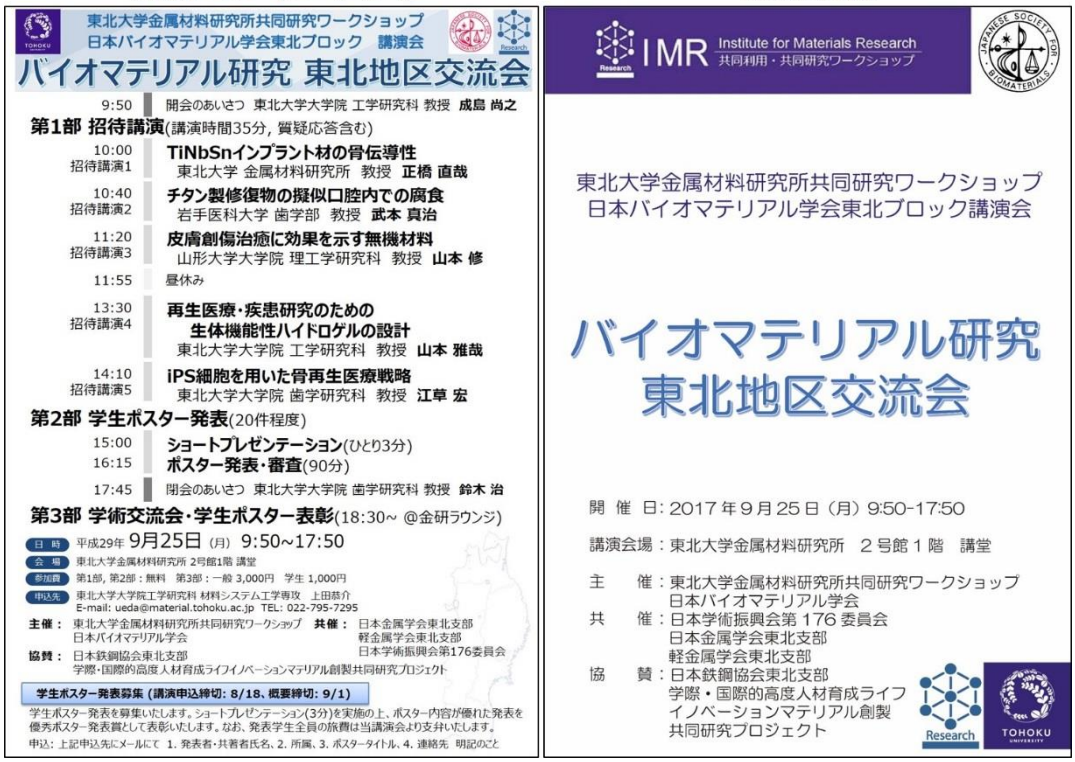


図 1 開催ポスターおよび配付した概要集の表紙

プログラムを以下に示す。

9:50　開会のあいさつ　東北大学大学院 工学研究科　教授　成島　尚之

第 1 部　招待講演

10:00 招待講演 1 「TiNbSn インプラント材の骨伝導性」
東北大学 金属材料研究所　教授 正橋 直哉

10:40 招待講演 2 「チタン製修復物の擬似口腔内での腐食」
岩手医科大学 歯学部　教授 武本 真治

11:20 招待講演 3 「皮膚創傷治癒に効果を示す無機材料」
山形大学大学院 理工学研究科　教授 山本 修

11:55 集合写真 撮影、昼休み

13:30 招待講演 4 「再生医療・疾患研究のための生体機能性ハイドロゲルの設計」
東北大学大学院 工学研究科　教授 山本 雅哉

14:10 招待講演 5 「iPS 細胞を用いた骨再生医療戦略」
東北大学大学院 歯学研究科　教授 江草 宏

第 2 部　学生ポスター発表

15:00 ショートプレゼンテーション (ひとり 3 分)

16:15 ポスター発表

P1 「Electrochemical behavior of stainless steel used to fabricate surgical instruments caused by Kedclean-EX cleaning solution」　東北大学大学院 歯学研究科　M. Kanyi

P2 「生体用 Co-Cr-Mo 合金における熱処理が微細組織および機械的特性に与える影響」　東北

大学大学院 工学研究科　植木 洸輔

P3 「Influence of fluid behavior on solidification conditions in electron beam melting of biomedical Co-Cr-Mo Alloy」　東北大学大学院 工学研究科　Y. Zhao

P4 「生体用 Co-Ni-Cr-Mo (ASTM F562)合金の機械的特性に及ぼす熱処理の影響」　東北大学大学院 工学研究科　砂沢 俊哉

P5 「電子ビーム積層造形された生体用 Co-Cr-Mo 合金の組織と気孔への造形パラメータと炭素量の影響」　東北大学大学院 工学研究科　青田 昇哉

P6 「Influence of heat treatment on mechanical properties and magnetic susceptibility of swaged Zr-1Mo alloy」　東北大学大学院 工学研究科　W. Zhou

P7 「Mechanical properties of beta-type Zr alloy builds fabricated by powder bed fusion process using fiber laser」　東北大学大学院 工学研究科　G. Torun

P8 「Effect of post treatment on the microstructure of Zr-1Mo alloy builds fabricated by powder bed fusion process using fiber laser」　東北大学大学院 工学研究科　X. Sun

P9 「高強度化した Zr 合金の生体材料としての評価」　山形大学大学院 理工学研究科　岩本 雄介

P10 「チタンメッシュが頭蓋骨再生に及ぼす効果の検討」　山形大学大学院 理工学研究科　渡辺 麗奈

P11 「三次元細胞組織体形成に及ぼす酸素供給とリン酸カルシウム系材料の影響」　東北大学大学院 歯学研究科　佐藤 智哉

P12 「緻密質および多孔質炭酸カルシウムの焼結」　山形大学大学院 理工学研究科　伊藤 潤

P13 「RF マグネトロンスパッタリング法による Ag 含有非晶質リン酸カルシウム膜の作製とその評価」　東北大学大学院 工学研究科　井上 紅花

P14 「コラーゲン由来トリペプチドを徐放するβ-TCP による骨形成の促進」　山形大学大学院 理工学研究科　神蔵 啓太

P15 「熱酸化により Ti-Au 合金表面に作製した可視光応答型チタニア膜の抗菌性」　東北大学大学院 工学研究科　上田 隆統志

P16 「アルゴン雰囲気中で加熱処理した生糸織物のアパタイト形成能と抗菌性」　東北大学大学院 医工学研究科　千釜 広己

P17 「ゼラチン担体の多孔質構造と骨組織反応」　東北大学大学院 歯学研究科　畠山 高徳

P18 「アルキル化ポリ（アルブチン）の合成：ミセル粒径の制御と生体適合性」　岩手大学大学院 理工学研究科　瀬戸 彩佳

P19 「ピリジニウムカチオンを有したスルホベタインポリマーの設計と機能」　東北大学大学院 工学研究科　大石 佳史

P20 「Synthesis and blood compatibility evaluation of poly(meth)acrylates with one hydroxyl group in side chain」　山形大学大学院 有機材料システム研究科　甘 三奇

P21 「PMEA をグラフト重合することによる新しい血液適合性材料開発の試み」　山形大学大学院 理工学研究科　吉田 航

17:45 閉会のあいさつ　東北大学大学院 歯学研究科　教授 鈴木 治

第3部　学術交流会・学生ポスター表彰

18:00~20:00　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

参加者数は総勢 84 名、うち学生 43 名、大学教員 37 名、企業その他 4 名であり、昨年度よりも参加者数は増加した(図 2 参加者の集合写真)。ポスター発表の学生については本プログラムより旅費を支給した。また、聴講のみの学生に対しては、ライフイノベーション経費を活用し旅費を支給することで、東北地区からの参加者の増強を図った(3 名)。

図 2 参加者の集合写真（金研二号館入り口にて）

プログラム編成については、金研 千葉晶彦教授、東北大歯 鈴木治教授、代表者の成島および分担者の上田准教授を中心に、アドバイザーをお願いした東京医科歯科大学 塙隆夫教授(日本バイオマテリアル学会 会長)および大阪大学 中野貴由教授(日本マテリアル学会 常任理事)と相談して決定した。

招待講演は東北地区の金属(武本教授)、セラミックス(山本修教授)、高分子(山本雅哉教授)、細胞(江草教授)分野の教授に加え、医学系との共同研究から実用化への検討を行っている正橋教授を選定した。学生ポスター発表は、東北地区の大学の学生を対象とし、日本バイオマテリアル学会 HP、金研 HP への会告掲示および全国のバイオマテリアル研究者が登録しているメーリングリストへの募集案内を行った。20 件の募集に対して 21 件の応募があり、タイトル査読の結果全件発表可とした。

学生ポスター発表においては、3 分間のショートプレゼンテーションを行ったが、いずれの学生も 3 分以内にプレゼンを終了し、きっちりと準備と練習をしてきたことが覗えた。後半のポスター発表では、これまでの学会とは異なる分野の教員や学生からの質問もあり、白熱した議論が繰り広げられていた(図 3 ポスターセッションの様子)。出席いただいた教員を審査員として優秀なポスター発表に投票をしてもらい、優秀発表賞 4 件を選定し、表彰した。

本ワークショップを発端として、歯学研究科では 2 件の共同研究がスタートした。加えて、歯学研究科 穴田准教授が九州大学先導物質科学研究所へ採用となった。また、歯学研究科鈴木教授がバイオミネラリゼーション国際会議（BIOMIN XIV）および Bioceramics 29 にて Keynote 講演を行う等の成果を挙げた。

次年度以降は、参加者へのアンケートを行い、より充実したワークショップとしていきたい。

図 3 ポスター発表の様子

図 4 ポスター賞の表彰

4. 今後の予定

本ワークショップのポスターセッションにおいては、21 件中 5 件が女子学生からの発表であり、他の工学分野に比べて女性の割合が高いことがあらためて確認された。そこで、次年度は女性研究者を中心としたワークショップの開催を予定している。

謝辞（Acknowledgement）

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。

物性物理分野における協働展開

研究代表者：東北大金研 塚﨑　敦
研究分担者：東大工 求　幸年、 理研 CEMS 松野　丈夫

Cooperative creation of future perspectives in condensed matter physics

Atsushi Tsukazaki[1], Yukitoshi Motome[2], Jobu Matsuno[3]
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[2]Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656
[3]RIKEN Center for Emergent Matte Science, Wako 351-0198

Keywords: Condensed matter physics, theory, device, advanced measurement and analysis

The workshop on “Cooperative creation of future perspectives in condensed matter physics” was held on November 24-25, 2017 in IMR, Tohoku University, under the inter-university cooperative research program. The number of participants were about 30 including 16 invited speakers. The aim of this workshop is to provide an opportunity of open discussion focusing on the developments in the next decade. The research topics in this workshop were strong correlated electron systems, spintronics, material science, and advanced measurements. We had stimulating discussion on the future perspectives on condensed matter physics from the theoretical and experimental point of view. Emergence of fascinating physical properties and/or theories is strongly expected from the cooperative researches initiated in this workshop.

1. 緒言

物性物理学は、理論、物質科学や物性計測にまたがる広い分野である。そこでは、理論と実験が手を取り合って、現象の創造、理解、物質開発や物性開拓が行われ、日本の強い研究分野の一つを形成してきた。最近では、扱う物質系、物性や実験手法がますます広がりを見せている一方で、世界的な潮流は非常に早く移り変わるとも感じられる。そのような状況下において、十年先を見据え、日本の物性研究の将来展望と新たな発想を志向する協働展開や共同研究の可能性を意欲的に議論することは非常に重要である。今回、金研共同利用・共同研究ワークショップの場を活用して、将来展望を議論する機会を設けることができた。広い研究分野の中から、今回のワークショップでは、強相関、スピントロニクス、先端計測、トポロジーといった物性分野に重きを置いて、理論と実験研究者の中核的な世代を糾合し、包括的に将来展望を議論することを目指した。特に、これまでの研究分野発展と加速する研究分野の広がりを意識しつつ、日本発の分野創出を協働で模索することの意義を参加者で共有することも重要視した。物性物理学の持つ多様性と面白さを継続しながら、協働活動に活路を見出す議論の場としたい。

2. ワークショップの詳細

11 月 24,25 日の 2 日間、金研国際教育研究棟セミナー室にて、16 名の招待講演者を迎えてワークショップを開催した。講演者の研究対象と人数の構成は、物性理論 5 名、バルク物性 4 名、薄膜・デバイス 4 名、先端計測 5 名であった。ワークショップ参加者数は、講演者を含めて全体総数で 30 名程度であった。特定の研究課題に関する議論のための会議ではないため、講演者には事前に、これまでの研究歴と将来展望について講演頂けるように依頼した。

個々の講演の詳細には触れないが、要点は以下のとおりである。

物性理論では、産総研の三宅先生から計算科学や機械学習の重要性、東大の求先生からキタエフ模型の発展性、京大の柳瀬先生から空間反転対称性の破れた系の拡張性、理研の多々良先生から物性物理学の将来的意義について、東工大の村上先生からトポロジーの重要性、などについて議論があった。

バルク物性では、早大の勝藤先生から強相関電子系の多様な物質群における発展性、東大の木村先生からマルチフェロイクスと独自視点での研究展開の重要性、東大の小野瀬先生から非相反現象の進展と将来発展、京大の陰山先生から複合アニオン物質群の発展性について議論があった。

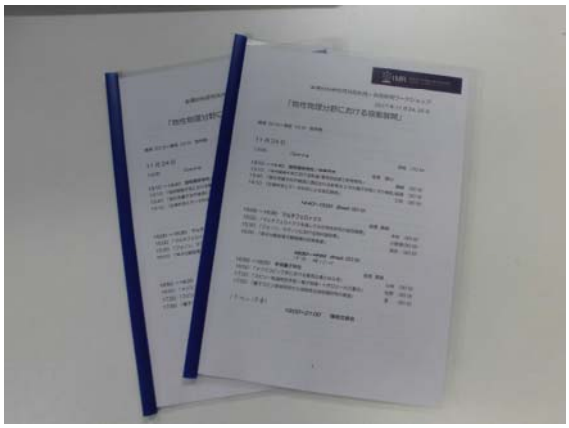


図 1 ワークショップアブストラクト集

薄膜・デバイスでは、理研の松野先生から酸化物界面の多様性と拡張性、東北大の齋藤先生からスピン流物理の発展、東大の千葉先生からスピン素子の制御性向上と新たな方向性、東北大の塚﨑先生から酸化物やカルコゲナイドの界面形成による物性発現の可能性、などが議論された。

先端計測では、阪大の小林先生から雑音測定を通した物性研究の歴史と今後の広がりについて、KEK の組頭先生から放射光 ARPES の発展性、東大の柴田先生から電子顕微鏡技術開発と将来発展について、東大の石坂先生からレーザーARPES の発展性、理研の花栗先生から STM を用いた物性研究の方向性、などの議論があった。

いずれの講演も、これまでの分野発展と今後の拡張性、発展性や方向性を含む内容であったため、ワークショップの趣旨に沿った大変興味深い議論に繋がった。

「研究会プログラム」

日程：2017 年 11 月 24,25 日　場所：金属材料研究所国際教育研究棟セミナー室

11 月 24 日

13:00　Opening　塚﨑　(10 分)

13:10 ～14:40　強相関系物性／物質探索　座長　陰山

13:10　「強相関電子系における軌道/電荷自由度と新奇物性」
　　勝藤　拓郎　早大理工

13:40　「酸化物量子井戸構造に誘起される新奇な 2 次元電子状態とその機能」
　　組頭　広志　KEK

14:10　「計算科学とデータ科学による磁石開発」
　　三宅　隆　産総研

15:00 ～16:30　マルチフェロイクス　座長　勝藤

15:00　「マルチフェロイクスを通してみた物性研究の協同展開」
　　木村　剛　東大新領域

15:30　「フォノン、マグノンにおける相対論効果」
　　小野瀬　佳文　東大総合文化

16:00　「原子分解能電子顕微鏡の将来展望」
　　柴田　直哉　東大工

16:50 ～18:20　新規量子物性　座長　齋藤

16:50　「メゾスコピック系における電気伝導とゆらぎ」
　　小林　研介　阪大理

17:20　「スピン―軌道相互作用・電子相関・トポロジーの三重点」
松野　丈夫　理研 CEMS
17:50　「量子スピン液体研究から垣間見る強相関研究の展望」
求　幸年　東大工

11 月 25 日

10:00 ～11:30　先端計測と物性　座長　小林

10:00　「レーザー光電子と物質科学」
石坂　香子　東大工
10:30　「物性計測ツールとしての走査型トンネル顕微鏡の課題」
花栗　哲郎　理研 CEMS
11:00　「空間反転対称性を破る奇パリティ秩序：多極子と超伝導」
柳瀬　陽一　京大理

11:30～12:30　ランチディスカッション

12:30 ～14:00　スピン制御と機能開拓　座長　木村

12:30　「スピン流物理の現状と展望」
齋藤　英治　東北大金研
13:00　「磁性の制御」
千葉　大地　東大工
13:30　「物性物理研究活動の社会的側面」
多々良　源　理研 CEMS

14:20 ～15:50　物質／界面探索　座長 花栗

14:20　「トポロジカル物質相でのトポロジーと対称性の協奏」
村上　修一　東工大理
14:50　「Mixed is different を目指して」
陰山　洋　京大工
15:20　「薄膜・界面物性研究の展望」
塚﨑　敦　東北大金研

15:50　Closing　求　(5 分)

図 2 集合写真

3. まとめ

普段の研究会や学会では聞くことのない視点での将来に向けた講演を広く聞いて、課題や解決に向けた意識を参加者で共有する機会となったことは大変意義深い。やはり、物性物理の広い分野に対して、理論、合成と評価に関わる研究者を集めた会議構成としたことが良い議論に繋がったと感じている。一度の会議で将来に向けての確実な指針を見出すことは容易ではないが、将来発展に向けての共同研究を模索する大変良い機会となったことは間違いない。特定のテーマの議論や成果発表にとどまらない俯瞰的な視点からの意見交換を実現できたことは、金研共同利用・共同研究ワークショップならではの成果であり、今回のワークショップを通して共有できた協働展開や共同研究に向けての意識は今後、確実に広がっていくものと期待できる。

謝辞

本ワークショップの開催にあたり、金研共同利用・共同研究ワークショップ申請制度からの多大な支援を頂き、新たな議論の場を形成できましたことを心より感謝致します。また、円滑な運営にあたり、低温物理学研究部門のメンバーの方々にご協力頂きましたことに感謝致します。

X線吸収共鳴現象の応用による物質科学への新展開

研究代表者：東北大学金属材料研究所 奥部真樹
研究分担者：東北大金研 有馬寛 杉山和正

New Insight into X-ray Absorption and Resonance: Applications in Materials Science

Maki Okube[1], Hiroshi Arima[1], Kazumasa Sugiyama[1]
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: synchrotron radiation, X-ray absorption, X-ray anomalous scattering, resonant X-ray scattering

Materials characterization techniques utilizing X-ray absorption and resonant are unique and powerful tools with their element selectivity. The use of absorption edges requires an energy tunable light source. If the ongoing project to build a new 3 GeV light source (SLiT-J project) would be successful, low emittance and high brilliance x-rays should be available in the near future.

The workshop entitled “New Insights for Materials Science with Synchrotron Radiation: X-ray Absorption and Resonance” was held on 18 and 19 December, 2017 at Lecture hall, IMR, Tohoku University. The purpose of this workshop was to summarize current technical achievements on X-ray absorption and resonance experiments and have an interactive discussion on possible developments with the new 3GeV light source.

1. 緒言（Introduction）

X線は構造解析、組成・濃度分析の他、非破壊検査や医療応用も含め、広く物質科学研究に用いられている。なかでもX線吸収を利用した手法は、各元素の吸収端エネルギーが異なることを利用して、多成分化合物中の各元素の振る舞いを知るなど元素選択的な解析が可能であるため、産業・学術の別を問わず広く利用されている。吸収により内殻電子が励起されることで起こる共鳴効果を利用すると、注目する原子の電子状態や軌道配列を知ることができるほか、励起状態が緩和する際の発光を利用すると電子励起のダイナミクスに関する情報が得られる。また吸収現象に伴って、原子散乱因子に変化が起こる異常分散現象を利用すると、原子番号が近い元素を区別した構造解析も可能である。これらは物性に寄与する電子の状態に関連する情報を与え、物性発現機構の解明や新規材料デザインの際に大きな指針となる。

共鳴・吸収現象を利用した解析・分析手法には、エネルギーが可変である光源が必要であり、放射光施設の利用が必要不可欠である。今後、東北大学を中心に進行中の新3GeV高輝度放射光施設（SLiT-J）計画が実現した場合には、高フラックス・低エミッタンスのビームが利用可能となるため、これまでは困難であった実験も可能になると期待されている。それらの実現のためには、実験が技術的に可能であるだけなく、吸収共鳴に伴って起こる干渉なども含め、X線吸収共鳴現象の発現機構そのものをより深く理解する事が重要である。

そこで本課題では、吸収・共鳴現象を用いた解析・分析手法について、現状のまとめを行うと共に物質科学研究に役立つ新しい応用法について議論することを目的に、「放射光物質構造科学への新展開：X線吸収共鳴現象」と題したワークショップを開催した。

2. ワークショップ開催概要（workshop details）

[開催日程]
東北大学金属材料研究所共同利用ワークショップ
放射光物質構造科学への新展開：X線吸収共鳴現象
日時：平成29年12月18日(月)～19日(火)
場所：金研2号館講堂
共催：公益社団法人日本金属学会東北支部
一般社団法人鉄鋼協会評価・分析・解析部会
協賛：一般社団法人日本結晶学会

[プログラム]

【12 月 18 日(月)】

吸収分光法の磁性研究への応用　　座長　梅津 理恵　(東北大学)

13:30-14:00　「有機遷移金属分子による XLD・XMCD の理論研究」
　　クリューガー ピーター 先生　(千葉大学)

14:00-14:30　「蛍光収量型深さ分解 XMCD 法による磁性薄膜研究」
　　酒巻 真粧子 先生　(高エネルギー加速器研究機構)

14:30-15:00　「共鳴非弾性軟 X 線散乱による磁性体の研究」
　　宮脇 淳 先生　(東京大学)

15:40-16:10　「軟X線ナノビーム磁気解析：局所物性から材料機能の理解へ」
　　中村 哲也 先生　(高輝度光科学研究センター)

16:10-16:40　「元素・空間・時間分解 MCD 測定による強磁性共鳴測定」
　　菊池 伸明 先生　(東北大学)

【12 月 19 日(火)】

共鳴散乱で解く磁性　　座長　荒川 悦雄　(東京学芸大学)

09:00-10:00　「遷移金属の磁気共鳴 X 線散乱の機構」
　　高橋 学 先生　(群馬大学)

10:00-10:30　「共鳴 X 線回折で見える物：電荷秩序、磁気秩序、四極子秩序」
　　若林 裕助 先生　(大阪大学)

10:30-11:00　「共鳴散乱、干渉効果、偏光解析を利用した強相関電子系の磁性研究」
　　松村 武 先生　(広島大学)

11:00-11:30　「走査型X線顕微鏡の磁気構造物性研究への応用」
　　大隅 寛幸 先生　(理化学研究所)

物質のキラリティとその観察　　座長　杉山 和正　(東北大学)

13:00-13:30　「X 線による絶対構造の決定」
　　大場 茂　先生　(慶應義塾大学)

13:30-14:00　「らせん対称を持つ鉱物の組織」
　　長瀬 敏郎 先生　(東北大学)

14:00-14:30　「円偏光 X 線によるキラリティ観察」
　　田中 良和 先生　(理化学研究所)

共鳴吸収現象の応用と物質科学　　座長　吉朝 朗　(熊本大学)

14:50-15:20　「ナノ組織評価への異常小中角散乱法の応用」
　　奥田 浩司 先生　(京都大学)

15:20-15:50「異常分散法を用いた非晶質金属の構造解析」
　　有馬 寛 先生　(東北大学)

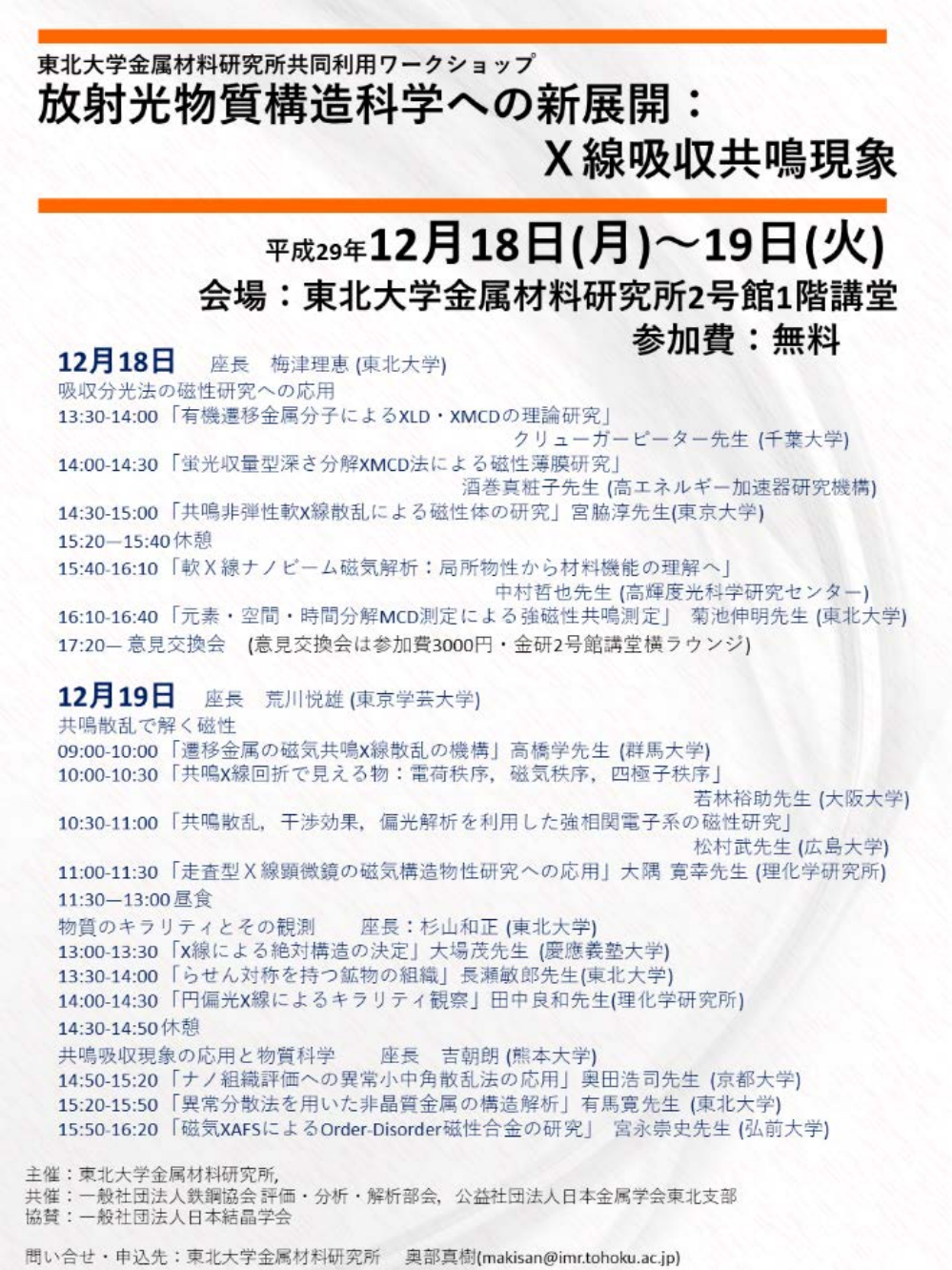
15:50-16:20「磁気 XAFS による Order-Disorder 磁性合金の研究」
　　宮永 崇史 先生　(弘前大学)

3. Workshop の概要（Summary）

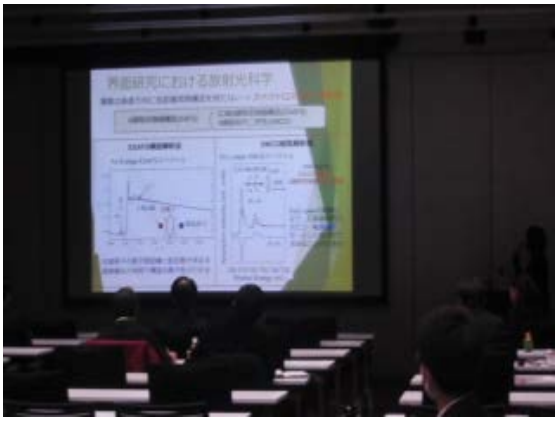
X線吸収共鳴現象を応用した研究手法は多岐に渡るが、本ワークショップでは、 (1)吸収分光法の磁性研究への応用、(2)共鳴散乱で解く磁性、(3)物質のキラリティとその観測、(4)共鳴吸収現象の応用と物質科学の 4 つのテーマに絞りプログラム編成を行った。各セッションでは、冒頭に吸収の磁気応答や共鳴散乱に関する理論の講演

を配置し、観測される共鳴・吸収現象の物理的解釈や実験者が見落としがちな注意点を確認した後に、実験による研究発表となるプログラム構成とした。 X線吸収分光法やX線共鳴散乱の応用を中心に、元素選択的な局所構造解析に加え、技術的にユニークな手法を取り入れた研究例や遷移エネルギーとの関連から磁性を担う電子のエネルギー状態の解析、放射光の偏光特性を生かしたキラリティの解析などについて研究発表がなされた。日本国内の放射光施設におけるX線吸収共鳴実験用の基幹ビームラインの現状やこれらを用いたアクティビティについても多数の紹介があった。各講演後の質疑応答やティーブレイクタイムには活発に議論が行われていた。実験技術に関する意見交換のほか、X線の偏光と結晶構造との相関について、異なる電子状態に対する共鳴効果の表現の違いについてなど、特にX線吸収共鳴現象の物理的な解釈に関して多くの議論があった。

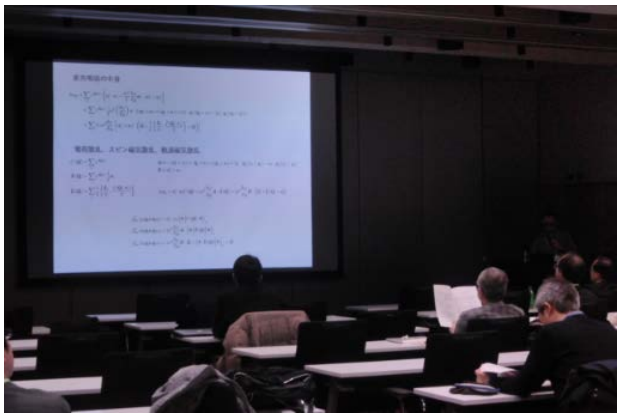
また、本ワークショップの開催場所が金研であることにちなみ、大場茂(慶応大)より「X線による物質研究が始まった頃ー小川正孝とニッポニウムと金研ー」と題して、日本のX線分析の黎明期において金研が果たした役割について紹介があった。



開催案内ポスター



講演の様子 1



講演の様子 3

講演の様子 2

小川正孝とニッポニウムのエピソード紹介
(スライド：大場茂先生提供)

4. まとめ（Conclusion）

本ワークショップでは 16 名の先生方にご講演いただき、のべ 65 名の参加者があった。講演ではX線吸収共鳴現象を応用した、先端的な研究について報告があったほか、これを利用した新しい実験手法の可能性について議論があった。今回のワークショップでの議論を踏まえて、X線の偏光と結晶の対称性との関係や、それらの共鳴効果との相関について、更に議論を行う研究会の提案がなされた。

ランダム構造物質学解析部門では、昨年まで 3 年にわたって、新しい 3GeV 高輝度放射光施設(SLiT-J)計画の実現を目指したワークショップを開催してきた。本年度は、視点を一歩進めて“SLiT-J 計画が実現したその先に可能となる物質科学研究”をメインテーマに据えたワークショップを開催した。来年度は、その第 2 弾として「放射光物質構造科学の新展開：高圧物質科学と地球内部科学」と題したワークショップを開催する予定である。

東北大学が次世代型放射光施設のパートナー公募に宮城県、仙台市、東北経済連合会と共同で応募した、との新聞記事が平成 30 年 3 月 24 日付の河北新報に掲載された。この次世代放射光施設計画を推進し、新しい物質科学研究の発展に繋げるためにも、X 線共鳴吸収を利用した実験手法の新たな展開についての議論を今後も継続してゆく予定である。

謝辞（Acknowledgement）

本ワークショップの開催にあたり、共催の公益社団法人日本金属学会東北支部、一般社団法人鉄鋼協会評価・分析・解析部会及び協賛の一般社団法人日本結晶学会よりご支援をいただきました。本所研究協力係の方々やランダム構造物質学解析部門メンバーを含め、運営にご協力いただきました沢山の方々に、この場をお借りし感謝申し上げます。

アクチノイド元素の科学と技術

研究代表者：原子力機構先端基礎研究センター　芳賀芳範
研究分担者：東北大金研 山村朝雄
原子力機構物質科学研究センター　矢板毅

Science and Technology in Actinide Elements

Yoshinori Haga[1], Tomoo Yamamura[2], Tsuyoshi Yaita[3]
[1]Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Sayo, Hyogo 679-5148

Keywords: actinide elements, physics, chemistry, application

Actinide elements, the main actor in atomic energy science and technology, are now also known as the frontier of fundamental science and applications originating from nuclear, electronic and even radioactive properties. The present workshop deals with recent progress in actinides research, including novel electronic properties, superheavy element, development of experimental techniques and medical applications.

１．はじめに

アクチノイド元素及びその化合物が関わる現象は、核反応（ＭｅＶ）から、化学反応（ｅＶ）、物性（meV）、超微細相互作用（μeV）まで10桁以上のエネルギースケールに渡る。アクチノイド元素の主たる応用分野である原子力がその核エネルギーを利用する一方で、物質としての挙動は電子の振舞いに支配される。実用的側面からも、多様な現象を取り扱い、理解する必要がある。一方で、周期表の最下層に位置するアクチノイドは、物質科学の立場からは、新物質、新元素の源でもある。アクチノイドをさらに超えた超重元素ニホニウムの発見は記憶に新しく、また超ウラン化合物超伝導体の発見は、核燃料やRIとしての規制にも関わらず活発な実験研究を推進する原動力となっている。最近では放射性同位体としてのアクチノイド元素を医学に応用する試みが急速に発展している。

本ワークショップは、アクチノイドを始めとする重元素の電子状態、さらには原子核が引き起こす現象の理解とその応用を扱い、物理、化学、工学から医学系研究者が一堂に会して最新の成果を議論するとともに新たな研究の萌芽を探索することを目的として開催した。また、アクチノイドをキーワードとして研究者の横のつながりを深める機会とするとともに、アクチノイドの基礎に関するチュートリアルセッションを設け、若手の育成も意図した。

２．ワークショップ概要

ワークショップは、2017年11月27日及び28日の２日間に渡って、東北大学金属材料研究所２号館講堂において開催された。プログラムは、大きく分けてチュートリアルセッションと研究発表で構成することとした。チュートリアルでは、異なるバックグラウンドを持つ研究者が、共通の認識を持つため、また、若手研究者の育成も意図して、アクチノイド科学の基礎についての講演を企画した。今回は特に、アクチノイドの物質としての個性、すなわち電子状態が関わる問題の包括的理解を目的として、実験及び理論の立場から、２名の研究者に講演を依頼した。理論の立場からは、山上浩志氏（京都産業大学）により、「アクチノイド化合物の電子構造の基礎と応用」が紹介された。それに続き、実験では、矢板毅氏（JAEA物質科学）により、「アクチノイド化学などへの放射光利用と今後の展望」が紹介された。どちらの講演でも、基礎から始まり、研究の最先端、特に2017年に日米の共同プロジェクトとして開始したEs（アインスタイ

ニウム）研究の現状が紹介された。

続く研究発表は、7つのセッションから構成された。詳細は次頁のプログラムに記すが、基礎から応用までがバランスよく網羅された構成となっている。1件あたりの講演時間は30分とし、発表者には、単なる成果発表ではなく、学術的基礎から成果の意義までを参加者が共有できるような講演をしていただいた

セッション１では、主として金属間化合物における電子状態の実験的研究が紹介された。光電子分光（藤森）及びドハース・ファンアルフェン効果（仲村）によるデータは、相関の強い5f電子状態の理解に大きく貢献する。

続くセッション２では、日米共同プロジェクトによるアインスタイニウム研究のうち、核分裂研究の状況が紹介された（西尾）。貴重な同位体が日本に提供された背景には、これまでの研究実績とさらなる成果への期待があった。後藤からは自発核分裂測定のための実験手法の紹介があった。山口は、超高精度原子時計実現に向けたTh-229の核遷移エネルギーの測定が述べられた。

セッション３は、アクチノイド5f 電子の磁性と超伝導、及び極低温で実現する量子相転移を扱った。前田は化学組成と磁場により相転移温度をコントロールして量子相転移に接近する実験的研究が、佐藤からはウラン系の磁性超伝導体に関する詳細なレビューが行われた。

第１日の最後には、2017年7月に仙台で開催されたActinides 2017の報告があった（芳賀、山村）。

セッション終了後には、隣接するラウンジにおいて、懇親会を開催した。リラックスした中にも、研究討論、さらには異分野融合による共同研究の芽も生まれたようである。

第２日の冒頭には、参加者の多くが利用するアルファ放射体実験室の研究環境に関する紹介があった（山村）。

セッション4では、原子炉や核融合炉材料の評価と今後について（笠田）、また、ニュートリノ研究におけるバックグラウンド低減のための、放射性同位元素の挙動研究（清水）が紹介された。素粒子物理学の最先端も、不純物除去やそれらの化学的挙動の理解など、あらゆる科学に精通している必要があることが認識されたと思う。

セッション5では、本山によるウラン新物質探索と、立岩からは超高圧による物質の状態変化と、特にウラン強磁性体の本質に迫る研究が紹介された。さらにミクロなプローブであるNMRから見た強磁性超伝導体UCoGeの最近の成果（石田）が印象的だった。

セッション６では、鈴木によりアクチノイドの精密質量分析、さらに同重体の分別可能性に関する最新の成果が紹介され、また大槻からは放射性同位体の利用研究に関するアジア各国の強力についての紹介があった。

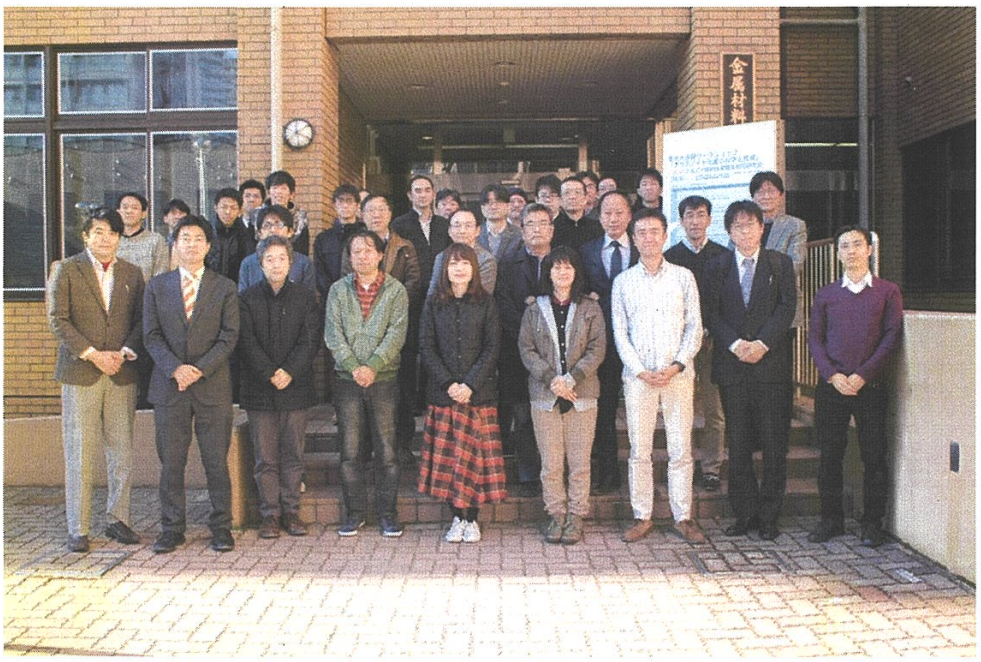
最後のセッション７は、医学利用の話題を3件取り上げた。鷲山からはアクチノイド元素の癌治療への応用の現状、吉本はその中でもAc-225の投与に向けた標識の検討、最後に吉村からはウラニル錯体のプロトン脱着による構造変化の詳細な解析と、医学利用短寿命核種の実用に向けた合理的規制に関する検討が述べられた。

以上のセッションを踏まえ、矢板による閉会の挨拶では、基礎研究の重要性、さらにはそれらを日本国内で継続的に活動を行うことの重要性が強調され、二日間のワークショップを締めくくった。

３．まとめ

本ワークショップでは、普段交流することがほとんどない、異なる研究分野の最新の成果を紹介する機会となった。アクチノイドという物質をキーワードとした繋がりがもたらした成果であると考えられる。本ワークショップの開催に先立ち、2017年7月にはアクチノイド分野最大の国際会議 Actinides 2017 が開催された。同会議では、ワークショップ提案者らが組織委員会の中核として運営にあたり、従来の基礎科学

に加えて超重元素や核医学、廃炉に関する問題にも踏み込むプログラムを編成した。一方で金研ではアルファ放射体実験室の利用研究会が継続して開催されており、日本のアクチノイド研究の中核を担ってきた。本ワークショップは、これらの取り組みに立脚しつつ、新たな研究の芽を見出す機会として企画され、その目的は達成されつつあるように思われる。一方、アクチノイド研究にまつわる様々な規制は、研究推進力の低下に直結する恐れがあり、先行するActinides 2017及びアルファ放射体実験室利用研究会でも度々指摘されている。これらの研究が日本国内で行える環境を失うことはあってはならず、そのためにも研究者の連携は重要になっていくと考えられる。



ワークショップ参加者の集合写真

ワークショッププログラム

第１日　11月27日（月）東北大学金属材料研究所２号館　講堂

9:00	開会挨拶	芳賀芳範（JAEA先端基礎）
	チュートリアルセッション　座長：芳賀芳範（JAEA先端基礎）	
9:05	アクチノイド化合物の電子構造の基礎と応用	山上浩志（京都産業大学）
10:35	アクチノイド科学などへの放射光利用と今後の展望	矢板毅（JAEA物質科学）
	昼食	
	セッション1　座長：山上浩志（京都産業大学）	
13:00	放射光光電子分光による電子状態研究	藤森伸一（JAEA物質科学）
13:30	トリウム化合物の単結晶育成と電子状態の研究	仲村愛（東北大金研）
	休憩	
	セッション2　座長：大槻勤（京大原子炉）	
14:15	アインスタイニウム同位体を用いた実験研究計画	西尾勝久（JAEA先端基礎）
14:45	ウラン233のα崩壊を利用したトリウム229核遷移エネルギーの測定	山口敦史（理研）
15:15	^{229}Thの壊変生成物を用いた短寿命自発核分裂測定装置の開発	後藤真一（新潟大学）
	休憩	
	セッション3　座長：本山岳（島根大理）	
16:00	U(Co1-xOsx)Alにおける遍歴電子強磁性量子相転移	前田瑞穂（東北大院理）
16:30	ウラン系磁性超伝導体における超伝導発現機構	佐藤憲昭（名大院理）
17:00	国際会議Actinides 2017開催の報告	芳賀芳範（JAEA先端基礎） 山村朝雄（東北大金研）
17:30	**懇親会（２号館ラウンジ）**	

第２日　11月28日（火）　東北大学金属材料研究所２号館　講堂

9:00	アルファの状況と共同利用の案内	山村朝雄（東北大金研）
	セッション4　座長：山村朝雄（東北大金研）	
9:15	原子力・核融合炉材料の物性評価と今後の展開：アルファ放射体実験室での研究希望	笠田竜太（東北大金研）
9:45	ニュートリノ実験のための低放射能化技術	清水格（東北大ニュートリノ）
	休憩	
	セッション5　座長：藤森伸一（JAEA物質科学）	
10:30	アクチノイド三元化合物における新物質探索	本山岳（島根大理）
11:00	高圧下磁化測定によるウラン強磁性物質の研究	立岩尚之（JAEA先端基礎）

11:30	強磁性超伝導体UCoGeの超伝導状態	石田憲二（京大院理）
	昼食	
	セッション6　座長：吉村崇（阪大RI総合センター）	
13:00	QQQ型-ICP-MS/MSを用いたアクチノイドの測定と同重量体分別可能性	鈴木達也（長岡技科大）
13:30	FNCA研究炉利用プロジェクトについて	大槻勤（京大原子炉）
	休憩	
	セッション7　座長：矢板毅（JAEA物質科学）	
14:15	アクチノイド核種の医学利用とその周辺	鷲山幸信（福島県立医科大）
14:45	225AcのDOTA標識に関する条件検討	吉本光喜（国立がんセンター）
15:15	オキシド架橋ウラニル（VI）三核錯体のプロトン付加脱離反応	吉村崇（阪大RI総合センター）
15:45	閉会挨拶	矢板毅（JAEA物質科学）

第　３　部

研究部　一般研究

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, low carbon and low alloy

Low carbon and low alloy lath martensite, which is one of the microstructures in high strength steels, has good strength and toughness. Although high strength steels constructed by low carbon lath martensite are widely utilised, their ductile fracture behaviour has not been clarified. In the present study, we aimed to clarify the ductile fracture behaviour of low carbon lath martensite. From tensile tests, uniform elongation of the as-quenched specimen was larger than that of the 300°C tempered specimen. In the as-quenched specimen, the boundary density in deformed region was also higher than that of the tempered specimen, and coarse microstructures appeared around fracture surface. From the previous studies, the coarse microstructures formed from the prior block and/or packet structures. Cracks on the fracture surface on the as-quenched specimen were found on the coarse microstructure boundaries, which were the prior packet and/or block boundaries. One of the reasons of the differences is that dislocation movement is restricted by concentrated carbon and/or retained austenite films in the as-quenched specimen, and microstructural segmentation is suppressed. Inhomogeneity of deformation microstructures creates local stress concentration between lightly and heavily deformed regions, such as soft and hard grains. The stress concentration forms cracks on the boundaries.

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。この様に利用されている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や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。本年度は引張試験を行った試験片の組織を観察し、破壊にいたるまでの加工組織の発達過程を評価し、残留オーステナイトフィルムの有無による延性破壊挙動の違いを説明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℃で 86.4ks の均一化処理を施した後、1200℃で 0.6ks のオーステナイト化処理と水焼入れ処理を施した。この試料に 700℃で 3.6ks の焼もどしを施した後、830℃で 120s のオーステナイト化処理と水焼入れ処理を施した。こ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 17μm であった。この試料を焼入れ材とした。次に焼入れ材に 300℃で 0.6ks の焼もどしを施した試料を作製した。この試料を焼もどし材とした。

機械試験はインストロン型の引張試験を行った。試料は板状試料で、平行部長さ，幅，厚さおよび初期ひずみ速度をそれぞれ 8.5mm，2.5mm，0.5mm および 10^{-3}/s とした。また変形初期を測定するために貼り付け型のひずみゲージを使用した。引張試験片の方向を、引張方向(TD)、板面法線方向(ND)およびこれらの方向と直交する板幅方向(WD)と定義した。組織および破断面観察には光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。走査型電子顕微鏡観察では結晶方位の変化を観察するために後方散乱電子回折解析法(EBSD)を使用した局所結晶方位解析を行った。観察には JSM 7001FA(JEOL 社)を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に焼入れ材と焼もどし材の公称応力－公称ひずみ曲線を示す。焼もどし材の強度レベルが以前の報告よりも上がっているが、これは熱処理の不均一性によるものと考えられる。一方でひずみレベル変わらずや焼入れ材の方が均一伸び高いなど変形挙動は以前と変わっておらず、本研究において焼もどし材として解析する事ができると判断した。試験後の試料を観察すると、Fig. 2 に示すように焼もどし材の方が焼入れ材に比

べ断面が収縮していることが分かる。この事は焼もどし材の方が破断応力も低いことと整合する。破断面の観察結果も、以前の観察結果と同じく、焼入れ材では長さ 10μm 以上の亀裂で多くみられていた。焼入れ材で破断応力が高い理由はこれらの亀裂が影響していると考えられる。

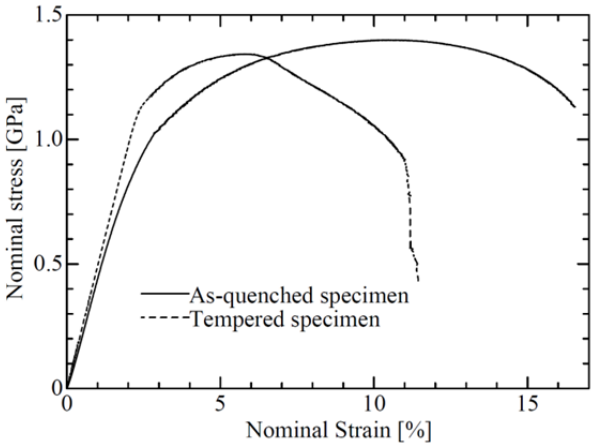


Fig. 1 Nominal stress-nominal strain curves of as-quenched and 300°C tempered specimens in Fe-0.2C-2Mn alloy.

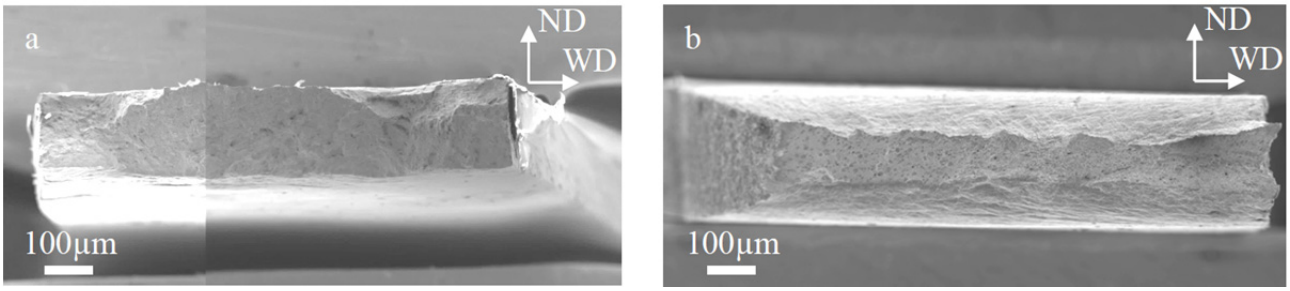


Fig. 2 Fracture surfaces of (a) as-quenched and (b) 300°C tempered specimens.

Fig. 3(a)から(e)に焼入れ材と焼もどし材の引張試験片の断面観察結果を示す。これらの図は WD から見た TD-ND 面観察で、断面に対し SEM/EBSD 測定を行った結果を結晶方位図として示しており、試料 WD 方向と平行な結晶方位を図中の標準ステレオ三角の色調で示している。(a)から(c)までは焼入れ材の結晶方位図で、それぞれ焼き入れ材の未変形材、真ひずみ 0.14 および 0.41 における試料の断面箇所を示す。(d)と(e)は焼もどし材の試料断面の結晶方位図で、それぞれ真ひずみ 0.13 および 0.38 での断面図である。未加工材の結晶方位図を見るとラスマルテンサイトに含まれるブロックやパケットが確認できる。真ひずみ 0.14 の焼入れ材および 0.13 の焼もどし材でもパケットやブロックが観察できる。境界密度や粒界性格をみると、加工により方位差 5°から 15°までの小角粒界とそれ以上の方位差を持つ大角粒界の密度が上昇していた。また、ブロック境界の方位差に対応する 60°の粒界頻度が低下しており、加工によりブロックが変形しブロック間の結晶方位関係が崩れることが分かる。さらに加工された真ひずみ 0.41 の焼入れ材と 0.38 の焼もどし材では組織が引張方向に引き延ばされておりブロックやパケットを見いだすことは出来ない。Table 1 に Fig. 3 に示した領域における粒界密度を示す。この表に示されているとおり加工により粒界密度が大きく上昇していることが分かる。また、同じ真ひずみ領域で比較すると焼入れ材は焼もどし材よりも 1.5 倍近い粒界を含むことが明らかになった。この事は焼入れ材の方が加工組織が発達する事を示しており、加工硬化率が高い事を裏付けている。

Table 1 Boundary densities in the as-quenched and 300°C tempered specimens. Misorientation angle levels of low and high angle boundaries are from 5° to 15° and over 15°, respectively.

	Types of boundaries	Boundary densities					
As-quenched specimen	Low angle boundary	$\varepsilon = 0$	0.66 μm^{-1}	$\varepsilon = 0.14$	1.44 μm^{-1}	$\varepsilon = 0.41$	2.55 μm^{-1}
	High angle boundary		1.60 μm^{-1}		2.05 μm^{-1}		3.05 μm^{-1}
Tempered specimen	Low angle boundary	$\varepsilon = 0$	0.47 μm^{-1}	$\varepsilon = 0.13$	1.01 μm^{-1}	$\varepsilon = 0.38$	1.49 μm^{-1}
	High angle boundary		1.31 μm^{-1}		1.86 μm^{-1}		1.85 μm^{-1}

Fig. 4(a)と(b)に各試料破面の結晶粒図を示す。この図は 15°以上の方位差を持つ境界に囲まれた領域を一つの結晶粒として色分けしており、(a)と(b)はそれぞれ焼入れ材と焼もどし材の WD 方向から観察した破面断面を示す。これらの図を見ると、焼もどし材では破面近傍では結晶粒が細かく分断されている一方で、焼入れ材では褶曲はしているが粗大な結晶粒が残ることが分かる。また、焼入れ材では白矢印で示すように組織境

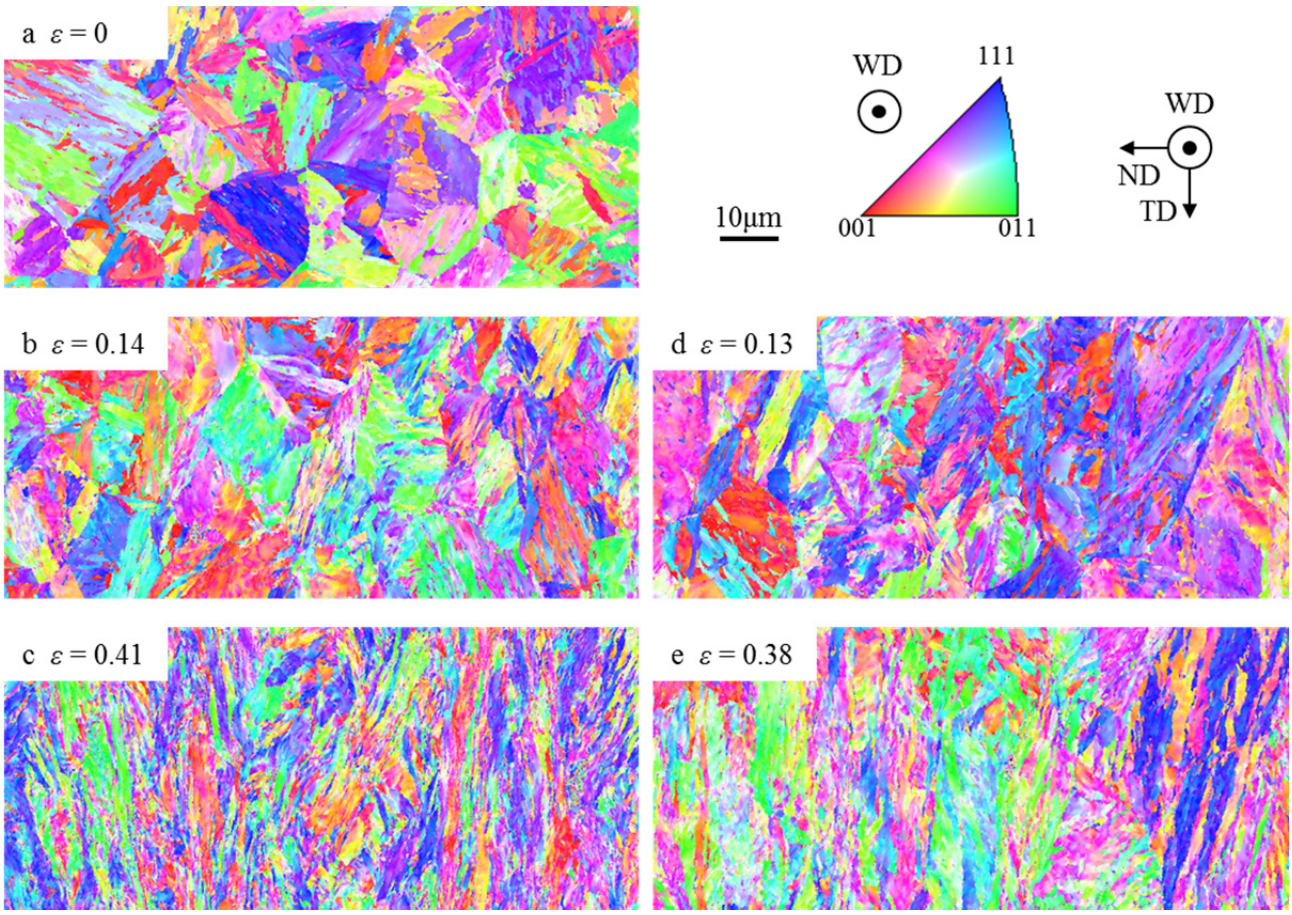


Fig. 3 Crystal orientation image maps; (a) $\varepsilon = 0$, (b) 0.14 and (c) 0.41 deformed as-quenched and (d) $\varepsilon = 0.13$ and (e) 0.38 deformed 300°C tempered specimens.

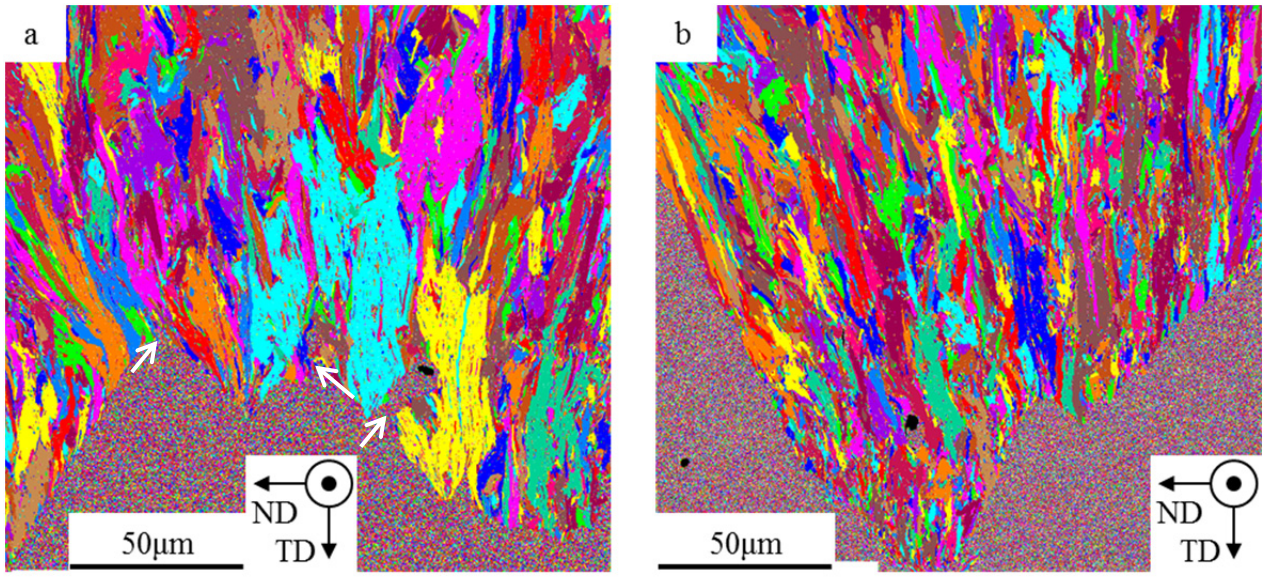


Fig. 4 Cross sectional unique grain maps around fracture surfaces in deformed (a) as-quenched and (b) 300°C tempered specimens.

界付近での亀裂が多くみられた。この亀裂は内部の介在物とつながっており、介在物周りで生じた空隙が組織界面に沿って進展したと考えられる。この粗大な結晶粒内には大角粒界が多く含まれているが、大角粒界の連結性が悪いため粗大な結晶粒が観察されている。焼入れ材ではブロック組織が褶曲するという報告[1)]を元に考えると、破断近傍までブロックであったものが残っていると考えることが出来る。この事は、焼入れ材では元のパケットもしくはブロックの組織境界で亀裂が生じたことを示唆している。

粒界密度の測定や加工組織の解析結果から焼入れ材の方が加工組織は発達していると考えられる。それにもかかわらず破面近傍では粗大な結晶粒が存在しその境界で亀裂が生じている。これは焼入れ材ではラス境界を超える転位の運動が妨げられ、ラスの晶癖面に平行なすべり面で転位の運動が活発にあるためと考えられる。この異方性の高い転位の運動により局所的な回転が起こりにくくなりブロックが完全は分断されにくくなったと考えられる。この事は加工方向と晶癖面との関係が変われば加工度が変化する事を示している。実際に低炭素鋼ラスマルテンサイトの圧延組織では圧延面と晶癖面が垂直に近いほど剪断を伴いながら層状組織へと変化する事が知られている[1)]。加工方向と晶癖面との関係が変われば加工度が変化するという事はパケットごとに硬度の異なる事を示唆しており、硬度の異なる粗大粒境界で亀裂が生じたと考えることが出来る。粗大な結晶粒の境界ではすべり方向の異なる組織の境界となるため周囲よりも加工硬化し、亀裂が入りやすくなったと考えられる。もう一つの考え方としては

一方で焼もどし材にはすでの多量の転位が含まれている[2)]上に転位の運動を制限する機構が焼入れ材と比べ少ないため加工組織に発達が進み、加工硬化率が落ちて早い時期に塑性不安定条件に達したと考えられる。実際に破面近傍では焼入れ材と比べ加工組織の再構築が進み微細組織が生じている。また、転位の運動が妨げられないため変形能が高くなり、破断応力が低く断面の収縮率も高くなったと考えられる。

これらの現象は焼入れ材では転位の運動が阻害される事に起因しており、転位の運動を阻害する要因としては、1)残留オーステナイトフィルムもしくはそれから生じた高炭素マルテンサイトフィルムが転位の運動の障害になる、2)焼入れ材では残留オーステナイトフィルムを含めラス境界に含まれている固溶炭素が転位の運動を阻害するが 300℃焼もどしにより安定なセメンタイトになるためラス境界での固溶炭素が減少した事が挙げられる。

4. 結言

低炭素鋼ラスマルテンサイトの引張試験を行いその延性破壊挙動について解析を行ったところ、以下のことが明らかになった。

1. 低炭素鋼ラスマルテンサイトは焼入れ材の方が 300℃焼もどし材よりも加工組織が発達する。
2. 焼入れ材の延性破面にはラスマルテンサイトのブロックやパケット境界と思われる境界で亀裂が生じる。
3. 焼入れ材と焼もどし材の応力ひずみ曲線と破壊挙動の違いは残留オーステナイトフィルムもしくはラス境界に含まれる固溶炭素が原因であると考えられる。

引用文献

1. R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino, Y. Koizumi, *Sci. Techn. Adv. Mater.*, **5**(2004) 153.
2. S. Morito, T. Ohba, A.K. Das, T. Hayashi, M. Yoshida: *ISIJ Int.*, **53** (2013), 2226-2232.

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

There are two major subjects still remaining unsolved in the phase diagram of the Fe–H system; the crystal structures of fcc and dhcp FeH_x coexisting at a triple point located at around 550 K–5 GPa and the magnetic structure of dhcp FeH. We have made in situ neutron diffraction measurement on iron deuteride at 603 K–4.8 GPa close to the triple point and at 300 K–4.2 GPa. In the former diffraction measurement, diffraction peaks from fcc, dhcp and hcp deuterides were observed, while in the latter measurement those from dhcp deuteride and bcc Fe were observed. Preliminary Rietveld analysis yielded deuterium compositions of x ~0.52 and ~0.45 for dhcp and fcc deuteride, respectively, indicating formation of a solid solution with the dhcp structure. The 300 K–4.2 GPa profile of dhcp FeD_x was well reproduced with a structural model including feromagnetically ordered magnetic moments.

1. 緒言（Introduction,）

本研究の目的は、鉄水素化物の高温高圧下の結晶・磁気構造を放射光 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。 鉄水素化物は遷移金属水素化物の典型として、また、磁性が発現する水素化物としてこれまで多くの実験および理論研究が報告されている。鉄水素化物は高温高圧下で安定状態として存在するが常圧に戻す過程で水素は脱離し、金属状態に戻る。これまで 2000 K – 20 GPa での温度圧力領域で鉄－水素系の相図が決定されており、低温低圧相 bcc $FeH_{x<0.1}$、低温高圧相 dhcp $FeH_{x\sim1.0}$、高温高圧相 fcc $FeH_{x\leq1.0}$ の三相が存在する。水素化物の構造に関して二つの重要な問題が未解決のままである。三相が共存する三重点での dhcp 相の水素組成と低温高圧下での強磁性 dhcp 相の磁気構造である。いずれもその場中性子回折実験でのみ解決可能な課題である。

2. 実験方法（Experimental procedure）

鉄重水素化物の高温高圧中性子回折実験は 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。重水素化に使用した反応セルの構造の詳細は文献[1]に掲載されている。薄片状の鉄を圧縮成形して作製したデイスク試料（3 mm ϕ 、2.5 mm$t$）と金属材料研究所で合成された重水素源 AlD_3 を内蔵するセルを、室温下で 5.8 GPa まで加圧した後、~1000 K まで加熱した。AlD_3

の熱分解によって発生した重水素流体と鉄試料の反応によって重水素化物 fcc-FeD_x が合成されたことを確認した後、温度を降下して 603 K–4.8 GPa と 300 K–4.2 GPa においてそれぞれ 6 時間の積算で中性子回折プロファイルを測定した。中性子源の出力は 300 kW であった。

3. 結果および考察（Results and discussion）

三重点近傍の結晶構造

三重点近傍の 603 K–4.8 GPa では、dhcp、fcc、hcp の三種類の鉄重水素化物 FeD_x からの回折ピークが観測され、それ等の構造モデルに基づいて Rietveld 解析を行った。予備的な解析結果は以下のとおりである。それぞれの質量比は 0.58（dhcp）、0.16（fcc）、0.252(hcp)であった。相図上では hcp 構造は存在しないが、fcc 重水素化物の冷却過程で準安定相の hcp 構造が出現する。本実験の目的の一つである共存状態の dhcp と fcc 構造の重水素組成 x はそれぞれ 0.53（dhcp）と 0.45（fcc）と決定された。hcp では $x = 0.38$ が得られている。

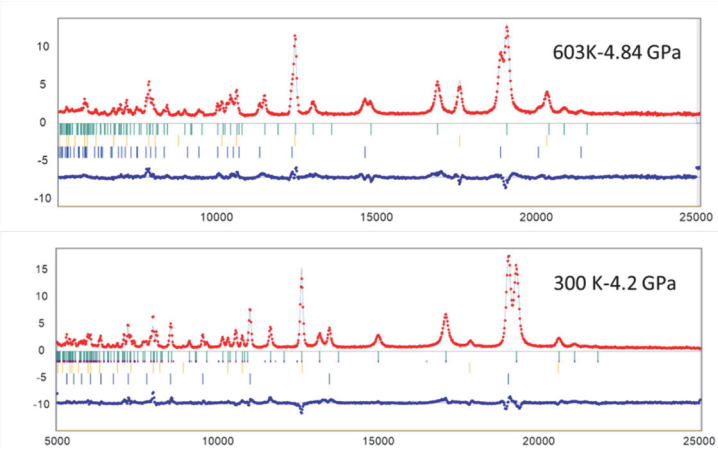


Fig.1　603 K–4.8 GPa（上）と 300 K–4.2 GPa （下）で観測された中性子回折プロファイル。横軸は time of flight (μs)、縦軸は任意スケールである。

dhcp 水素化物は室温下では~60 GPa に及ぶ高圧領域において一水素化物であることが観測されており、高温領域においても $x = 1.0$ が保持されていると考えられてきた。本結果は dhcp 相は水素固溶体であり、低温あるいは高圧では水素組成が飽和して一水素化物として存在することを示している。

dhcp 重水素化物の磁気構造

300 K–4.2 GPa で測定された回折プロファイルには dhcp と fcc 重水素化物と bcc Fe からの回折ピークが観測された。それぞれの質量比は 0.68(dhcp)、0.03(fcc)、0.29(bcc)であった。この温度圧力条件下では dhcp FeD が安定相であるが、冷却過程で重水素組成の平衡状態が保たれないため bcc Fe が析出したものと思われる。

dhcp 重水素化物の回折プロファイルは核散乱に加えて、磁気散乱を含めた構造モデルで良いフィッテング結果が得られた。Fe 原子上の磁気モーメントは dhcp 格子の c-軸に垂直な金属面上で強磁性的に配列していることが明らかになった。

4. まとめ（Conclusion）

鉄－水素相図の三重点近傍で共存する fcc および dhcp 重水素化物の重水素組成が決定された。dhcp FeD の磁気構造が初めて決定された。

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.2017B0127）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

Fe_2Mo alloy was hydrogenated at 9 GPa and 750 ℃. 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 Fe_2MoH_3 with hcp structure was formed at 9 GPa and 750 ℃. The formed hydride decomposed to form Fe_2Mo with bcc structure around 3.4 GPa when the sample was depressurized at room temperature. The formed bcc-Fe_2Mo was recovered at ambient conditions. Fe_2Mo with the $MgZn_2$-type structure is the most stable phase; we have synthesized meta-stable bcc-Fe_2Mo through the novel hydrogenation reaction at high pressure and high temperature.

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]。高温高圧水素化では常圧で不安定な物質を高圧下で安定化させ合成し、準安定状態として常圧下に回収するという目的のみならず、材料と水素の反応カイネティクスを高める効果も期待できる。放射光その場観察技術は、高温高圧下での合成条件の決定や合成に関わる反応過程を解明するために利用している。理論計算は合成予測や、合成された水素化物の評価のために利用している。これらの技術の組み合わせにより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錯体水素化物 Li_4FeH_6[3]、遷移金属錯体水素化物の中では最高の重量水素密度(7.2 wt.%)を有する Li_3AlFeH_8 の合成に成功した [4]。

筆者らは 2016 年に共同利用研究に採択された課題により、Fe-Mo 系合金を高温高圧水素処理することで未知の水素化反応が進行することを示す予備的な結果を得た。本研究では、この系でどの様な水素化反応が進行しているのか、得られる水素化物が常温常圧に回収できるかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

常圧下において固相反応法で作製した Fe_2Mo 合金を高温高圧水素化実験の出発物質として用いた。Fe と Mo の粉末をモル比 2:1 となるように秤量し乳鉢で混合した後に、赤外線集光炉を用いて 1600℃で 1 分間加熱し Fe_2Mo 合金を作製した。得られた合金は Fe_2Mo 合金の高温相である $Cr_{0.16}Mo_{0.38}Co_{0.46}$ 型構造を有していた。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。試料は粒径 50 μm 以下の粉末にした後に、内径 0.8 mm、深さ 0.4 mm の窒化ホウ素製容器に充填し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 [5]。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 750℃ま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を 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

Fe_2Mo 合金を 9 GPa まで加圧した後に水素流体中で 750℃まで加熱した際のその場放射光粉末 X 線回折測定の結果を図 1 に示す。試料を 9 GPa の水素中で加熱すると、750℃に到達と同時に hcp 構造への変化が観察された。この状態で 6 時間保持しても構造変化は観察されなかった。その後、温度を室温まで下げた後、圧力を常圧まで下げたところ、3.4 GPa 以下で hcp 構造から bcc 構造への構造変化が観察された。常温常圧下には bcc 構造の試料が回収された(図 2)。

高温高圧下で生成した hcp 構造相は新規水素化物 Fe_2MoH_3 であると結論づけた。今回実験を行った 9 GPa の圧力では単体 Mo は水素と反応して hcp 構造の MoH を単体 Fe は dhcp 構造の FeH をそれぞれ生成することが知られている。これらの既知の単体金属水素化物の格子体積と新規 hcp 構造相の格子体積を比較したところ、広い温度圧力領域(4 – 9 GPa, 室温 – 750℃)にわたって hcp 構造相の格子体積が Fe:Mo=2:1 としたベガード則で説明できることが分かった。この結果から高温高圧下で生成した hcp 構造相は MoH や FeH と同様に金属 1 原子あたり水素原子 1 個を含む Fe_2MoH_3 であると結論づけた。また、上述のとおり新規水素化物は hcp 構造であり、Fe と Mo は不規則配置している。

脱圧過程で現れた bcc 構造は水素を含まない Fe_2Mo 合金であることが分かった。高圧下で生成した新規水素化物の解析と同様に、生成した bcc 構造の格子体積を bcc 構造の Mo、および、Fe 単体と比較したところ、Fe:Mo=2:1 としたベガード則でよく説明できることが分かった。また、回収された試料について常圧下で水素放出プロファイルの測定を試みたところ、500℃まで加熱しても水素の放出は観察されなかった。以上の結果から、常圧下に回収された試料は水素を含まない bcc 構造の Fe_2Mo であると結論づけた。

Fe-Mo 二元系相図上は Fe_2Mo の組成の常温常圧での安定構造は $MgZn_2$ 型構造である[6]。従って今回の結果は準安定構造相である bcc 構造の Fe_2Mo 合金が得られたものといえる。Fe-Mo 系における準安定な bcc 構造の報告例はわずかであるが[7]、本研究の方法では、FeMo, $FeMo_2$ の組成でも bcc 構造の Fe-Mo 合金が得られることも明らかとなっている。本研究の成果は、新規水素化反応を経て準安定構造の合金を作製する方法として他の系にも適用できる可能性がある。

4. まとめ

9 GPa, 750℃の高温高圧下で Fe_2Mo 合金を水素化することで hcp 構造を有する新規水素化物 Fe_2MoH_3 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、bcc 構造の Fe_2Mo となることが分かった。生成した bcc 構造の Fe_2Mo 合金は常温常圧下に回収することができた。Fe-Mo 二元系相図上は Fe_2Mo の組成の安定構造は $MgZn_2$ 型構造である。本成果は高温高圧下での新規水素化反応を経ることで、通常は合成することができない準安定構造の Fe_2Mo 合金を得ることに成功したものである。今後、同様の手法により常圧下では得ることのできない準安定構造を有する合金を作製できないか検討を進める。

謝辞

高温高圧水素化実験用の AlH_3 内部水素源合成、出発物質の調製、得られたデータの解析や考察にあたり、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。

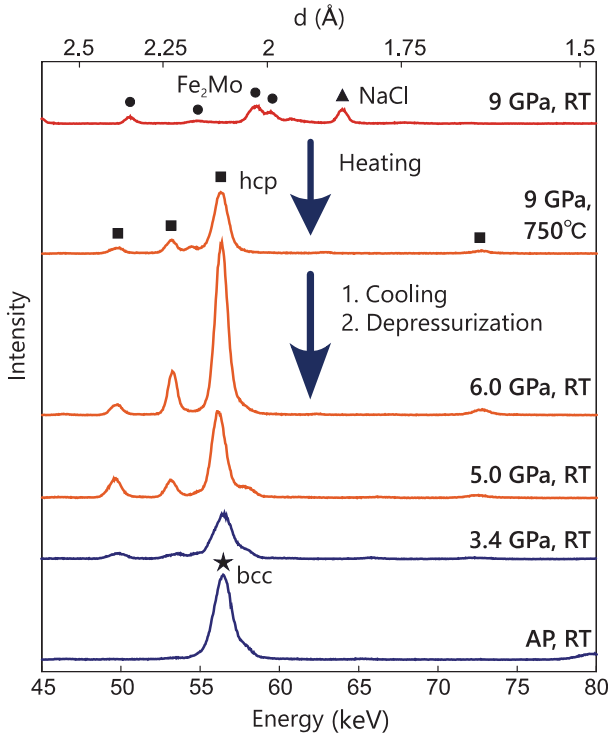


図 1. Fe_2Mo 合金を 9 GPa, 750℃で水素化した際のその場放射光粉末 X 線回折プロファイル。

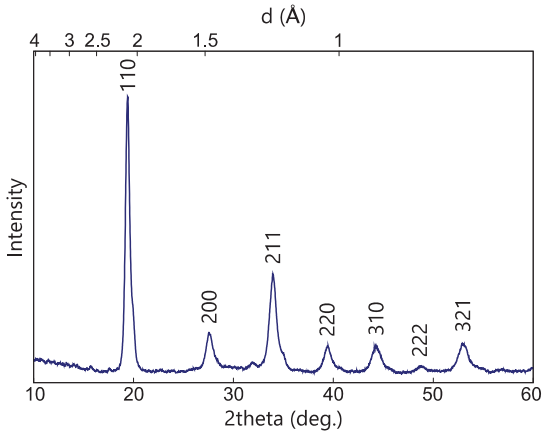


図 2. 常温常圧下に回収された Fe_2Mo 合金の粉末 X 線回折プロファイル。グラフ中の数値は bcc 構造の指数を示す。

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) H. Saitoh, S. Takagi, T. Sato, Y. Iijima, and S. Orimo, Int. J. Hydrogen Energy 42, 22489 (2017).
5) Y. Fukai and N. Okuma, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1256 (1993).
6) Ed. T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed. (1990).
7) T. Murakami and S. Sasaki, Intermetallics 19, 1873 (2011).

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 dependence 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 Young's modulus and first yield stress of Ti-2Cr-6Sn-xZr quaternary alloy decreases with amount of Zr. The Young's modulus and first yield stress of Ti-2Cr-6Sn-xZr quaternary alloy with β phase structure shows minimum values at composition close to structural transition. Then, they increases with amount of Zr. This compositional dependence of Young's modulus is discontinuous at composition of structural transition. Super-elasticity is more sensitive to β phase stability than Young's modulus and shows temperature dependence.

１．緒言

チタンにβ安定化元素を添加していくと、マルテンサイト相への変態開始温度（Ms）が低下する。β安定化元素量が少ないと高温のβ相から急冷した際に、マルテンサイト相への変態開始温度を通過するため、室温ではマルテンサイト相となる。しかし、β安定化元素量がある程度多いと高温のβ相から急冷することにより、室温でもβ相となる。焼入れ組織がマルテンサイト相からβ相へ移行する合金組成近傍のβ相は非常に不安定となり、これを準安定βチタン合金と呼ぶ。この準安定βチタン合金は不安定なβ相のため低ヤング率特性を示し、超弾性特性を示す事がある。このようにβ相の相安定性は組成に依存する。さらに、マルテンサイト変態開始温度（Ms）が組成により変化することから、β相の相安定性は温度にも依存することとなる。

Ti-2Cr-6Sn-xZr 合金は Zr 添加量によりβ相の相安定性とともにヤング率が変化するが、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金がヤング率の最小値を示す。Ti-2Cr-6Sn-xZr 合金は Zr 添加量によってβ相の相安定性が緩やかに変化することから、準安定βチタン合金のβ相の相安定性に及ぼす組成と温度の影響を調査するのに最適な合金系である。本実験では、焼入れ組織がマルテンサイト相からβ相へ移行する組成近傍の Ti-2Cr-6Sn-xZr 合金の組成と温度による相安定性と変形挙動との関係を調査する。

２．実験方法

低ヤング率合金である Ti-2Cr-6Sn-30, 35, 40, 45, 50Zr 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 50℃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

図１に、Ti-2Cr-6Sn-30, 35, 40, 45, 50Zr 合金のヤング率の組成および温度依存性を、また、図２に、Ti-2Cr-6Sn-30, 35, 40, 45, 50Zr 合金の第１降伏強度の組成および温度依存性を示した。焼き入れ組織は Zr 添加量 35mass%と 40mass%を境界とし、Zr 添加量 35mass%まではマルテンサイト組織、40mass%以上ではβ単相組織である。Zr 添加量を 0mass%から 60mass%以上に大きく降ると、ヤング率の組成依存性は下凸の二次関数で近似でき、45mass%Zr が最小値となるように思えたが、今回 5mass%間隔で組織移行組成近傍を詳細に調査すると、組織移行組成の 35mass%と 40mass%との間で不連続に変化するように観察される。一方で、第１降伏強度の組成依存性は、連続的な組成依存性を示した。β相は相安定性が低下し応力誘起マルテンサイト変態を示すと、応力-ひずみ曲線は２段降伏現象を示し、第１降伏強度は相安定性の低下とともに低下する。Zr 添加量 35mass%までは光学顕微鏡組織ではマルテンサイト組織であるが、X 線回折実験ではβ相も含んでおり、β相の相安定性とともに、マルテンサイト相のヤング率および降伏強度の組成依存性も関係して、図 1 および図 2 のような依存性が観察されたものと考えられる。

ヤング率および第１降伏強度では、温度依存性は明確ではなかったが、超弾性特性はβ相の相安定性に非常に敏感で、組成によっては、超弾性特性の温度依存性が観察された。すなわち、Ti-2Cr-6Sn-50Zr 合金では、-50℃および室温では明瞭な超弾性特性を示したが、50℃では示さなかった。また、Ti-2Cr-6Sn-30Zr 合金および Ti-2Cr-6Sn-35Zr 合金では、わずかながら超弾性特性を示したが、-50℃および室温に比べ 50℃の方が良好であった。

４．まとめ

ヤング率および第１降伏強度は、β相の相安定性に依存し、不安定なβ相で最小値を示すが、ヤング率の組成依存性は、焼き入れ組織がマルテンサイトからβ相へ移行する組成近傍で不連続に変化するように観察された。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り、Zr 添加量 50mass%では明確な温度依存性を示した。

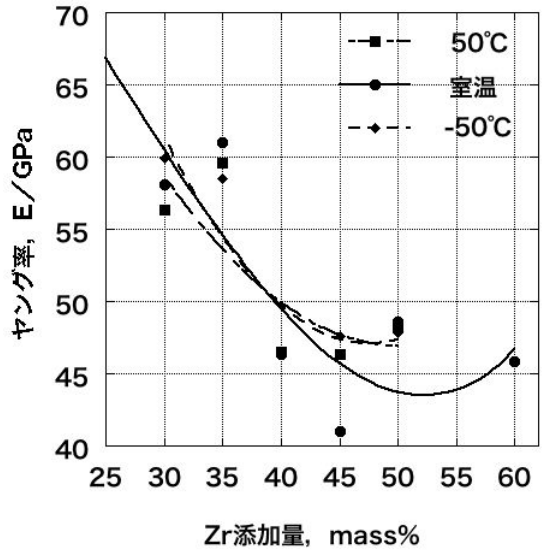


図1 Ti-2Cr-6Sn-xZr 合金のヤング率の温度および組成依存性。

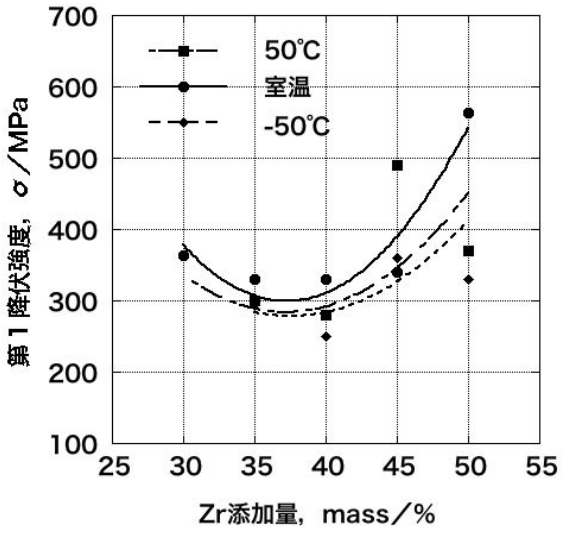


図 2 Ti-2Cr-6Sn-xZr 合金の第１降伏強度の温度および組成依存性。

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 tensile 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. Phase configuration might affect sliding wear behavior in 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．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，組織観察の結果から，合金の力学特性と耐磨耗性，構成相との関係を調査した．

2. 実験方法（Experimental procedure）

Ti-5, 7.5, 12, 20 mol%Mo合金をアーク溶解法で作製し，得られたインゴットは圧下率97 %まで冷間あるいは熱間圧延した．圧延材は，引張り試験片形状や板状に切断後，真空中で1173 Kで3.6 ksの条件で溶体化処理を施した．溶体化後，炉冷した試料をFC材，水焼入れした試料をWQ材と呼ぶ．各合金の相同定はXRDとTEM観察により行った．

溶体化処理後の試料は大気中で TD 方向を軸とした引張り試験を行い, 常温大気中または 310 K の Hanks 液中でのスライディング摩耗試験(相手材は ZrO_2)を行った．荷重は 300 gf とし，比摩耗量と平均動摩擦係数 μ を評価した．

3. 結果および考察（Results and discussion）

XRD測定の結果から，各合金の相は，FC材の5Moと7.5Moはα+β+ω相，12Moと20Moはβ相が確認された．WQ材は5Moと7.5Moがβ+ω相，12Moと20Moがβ相であった．引張り試験では，Fig. 1に示す様に，5Mo,7.5MoはFC材で高強度並びに低延性であり，WC材ではFig. 2の様に低強度，高延性を示した．一方，12Mo,20Moは，FC材は低強度，高延性であり，WC材は炉冷材とほぼ同じ強度，低延性を示した．

WQ材のTEM写真をFig. 3とFig. 4に示す．Fig. 3の5Moの低倍像では，β粒内に細かいコントラストがあり，また制限視野回折像にはβ相とω相由来の回折スポットが確認された．Fig. 4の20Moでは，回折スポットもβ相からのもののみであった．FC材のTEM観察も行い，何れもXRD測定の結果と対応していた．FC材のω相は熱的ω相，WQ材は非熱的ω相と推測される．引張り試験における5Moと7.5Moの延性や強度の冷却過程による違いは，主にω相の熱安定性の違いやα相の有無に起因すると考えられる．一方，β単相の12, 20MoにおけるWQ材の延性低下は，結晶粒径の違いに起因すると推測される．

Fig. 5に，比摩耗量とMo含有量の関係を示す．全組成において，大気中での比摩耗量はHanks液中でのそれより大きい．また，大気中の結果では，Mo量の増加に伴い比摩耗量は低下する傾向が見られたが，Hanks液中では2相以上で構成される低Mo側ではMo量増加に伴い低下し，単相の高Mo側では上がる傾向が見られた．比摩耗量Hanks液中での比摩耗量に関して，α相と熱的ω相を含む5Moと7.5MoのFC材の摩耗量は，α相を含まず非熱的ω相が析出するWQ材に比べて低い値となった．一方で，β単相の12Moと20Moでは，FC材とWQ材で大きな変化は見られなかった．これらの結果は，Ti-Mo合金のスライディン摩耗では，構成相による延性や強度の違いに起因するというよりも，構成相そのものが耐磨耗性に影響を及ぼしている事を示唆している．粒径の影響も考慮する必要があるが，in-situでの腐食挙動の調査も必要と考えられる．

4. まとめ（Conclusion）

Ti-5Mo と Ti-7.5Mo は，$\alpha+\beta+\omega_{iso}$ から $\beta+\omega_{ath}$ となることで延性が改善された．Ti-Mo 合金のスライディン摩耗では，比摩耗と材料の力学特性との明瞭な関連性は見出せなかった．

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．

引用文献（Reference）

1) E. Miura-Fujiwara et al.: Mater. Trans., 56(10), (2016), pp. 1648-1657.

2) 竹本嘉利ら：日本金属学会誌，53(10), (1989), pp. 1004-1012.

3) Y. Takemoto et al.: Mater. Trans., 45(5), (2004), pp. 1571-1576.

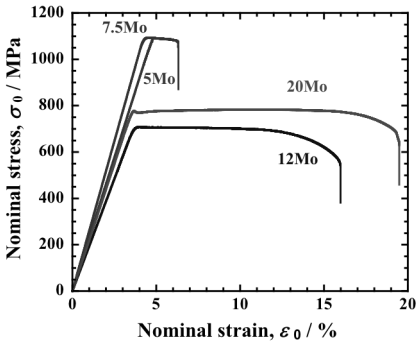


Fig. 1 Tensile stress-strain curves of Ti-Mo alloys after furnace cooling.

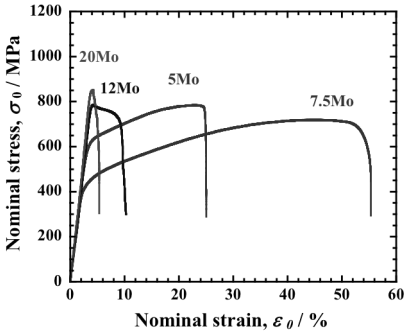


Fig. 2 Tensile stress-strain curves of Ti-Mo alloys after water quenching.

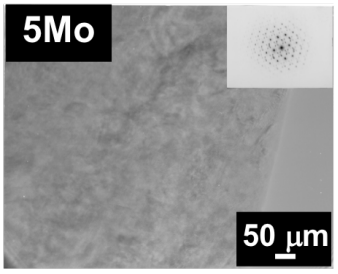


Fig. 3 TEM-BF image of microstructure in Ti-5Mo(FC).

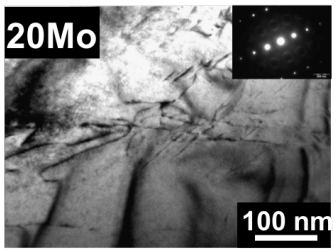


Fig. 4 TEM-BF image of microstructure in Ti-20Mo(FC).

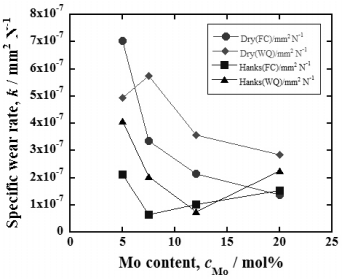


Fig. 5 Mo content dependence of specific wear rate.

航空機用チタン合金の鍛造組織の評価と
組織・材質予測技術の構築

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 forged microstructure and establishment of microstructral prediction method in airplane-Ti alloys

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: Ti-6Al-4V alloy, finite-element-method, microstructures

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 microstructural evolution process under forging of Ti-6Al-4V alloy by means of experimental approach and prediction approach by finite-element-method combined with constitutive modeling. Herein, grain size evolution, DRX behavior, behavior of dislocation development, and strength (0.2% proof stress) after forging were simulated. There is satisfactory agreement between the experimental and simulated results. Thus, a series of constitutive models (established in this work) is found to enable the reliable prediction of properties of Ti-6Al-4V alloy after forging in the (α+β) region.

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・プロセスマップ特性について報告した．本研究では組織予測構成モデルの更なる高度化と材質予測モデルの作成，およびそれらを組込んだ複雑形状への鍛造成型の FEM シミュレーションを行った．

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，FEM コード(DEFORM-3D, v10.2)に組込んだ．また各種組織因子の構成モデルをブラッシュアップし，また硬さに関する材質予測モデルを作成して，同様にユーザールーチンとして FEM コードに導入してシミュレーション解析を行った．

3.結果および考察(Result and discussion)

Ti-6Al-4V 合金の高温変形・組織変化は連続動的再結晶が活性化され進行する．また等軸組織が出発状態の場合，高温-低速域で超塑性が発現し，一方で低温-高速域では adiabatic shear banding に起因した不均一変形が支配的に起こる．詳細な組織解析を千葉研究室の装置で評価している．これらの現象について修正 Johnson -Mehl- Avrami-Kolmogorov (JMAK) の関係式，Lifshitz-Slyosov-Wagner (LSW)の関係式，また Kocks-Mecking(K-M)の関係式をベースとして，また他の構成モデルも併せながら，再結晶化率，粒径，転位密度，また鍛造後の強度特性(0.2%耐力)を予測した．ここで修正 JMAK の関係式は反応速度係数 β_d 中の構成式を修正した $X_{DRX}=1-\exp\left[-\beta_d\times\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_c}{\varepsilon_{0.5}}\right)^{k_d}\right]$ で示され，またシミュレーションでは逐次の加工条件(温度，ひずみ速度，相当ひずみ)の変化に対応させて，FEM における第 n+1 ステップにおける X_{DRX}^{n+1} は次式の通り，dX_{DRX} を逐次に加算して，計算している．

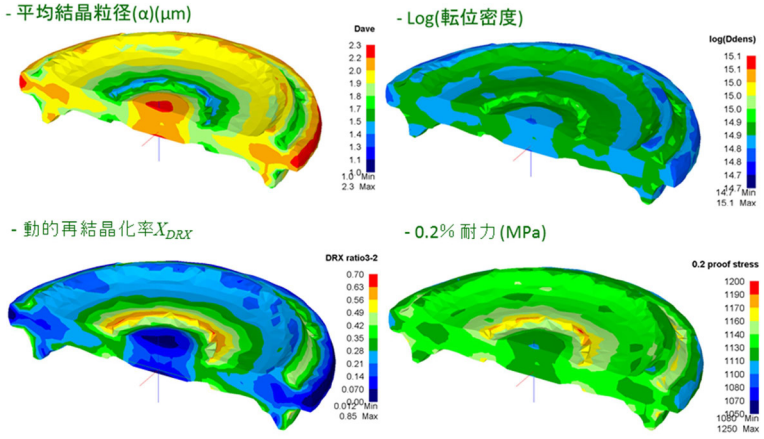


Fig.1 ディスク鍛造(850℃-0.05s^{-1})後の組織および特性の FEM 解析分布
(a)α 相結晶粒径，(b)転位密度, (c)動的再結晶化率, (d)鍛造後の 0.2%耐力

$$X_{DRX}^{n+1}=X_{DRX}^{n}+dX_{DRX}^{n},\quad \left(dX_{DRX}^{n}=\frac{\partial X_{DRX}}{\partial\varepsilon}d\varepsilon+\frac{\partial X_{DRX}}{\partial\varepsilon_{0.5}}d\varepsilon_{0.5}+\frac{\partial X_{DRX}}{\partial\varepsilon_C}d\varepsilon_C\frac{\partial X_{DRX}}{\partial\beta_d}d\beta_d\right)$$

Fig.1 は試料温度を 850℃でひずみ速度 0.05s^{-1} でディスク形状に半密閉閉塞鍛造した部材断面の(a) α 相平均粒径, (b)転位密度(m^{-2})，(c)動的再結晶化率(X_{DRX})，(d)0.2%耐力を示している．これより，鍛造過程で各因子は不均質な分布をとり，それに伴い，鍛造後の強度特性も不均質な分布となる．単純な丸棒の据込み鍛造では，シミュレーション結果は実験結果と良く合っている事が確認されており，組織・材質予測モデルの精度化が達成された [1-2].

4.まとめ(Conclusion)

本研究では航空機 Ti 合金(Ti-6Al-4V)の熱間加工過程における詳細な実験解析(組織解析)と併せて，組織・材質予測モデルの構築を行い，精度ある構成式の作成と FEM シミュレーションを行う事が出来た．この組織・材質予測を連成したシミュレーションは高精度な制御鍛造を行う上で重要な指標となり，このシミュレーション技術の進展は制御鍛造の高精度化とプロセスの低コスト化の両立に強く貢献する事が期待される．

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．

引用文献（Reference）

1) H.Matsumoto, V. Velay, J. Alloy Comp., **708** (2017) 404-413.
2) H. Matsumoto, D. Naito, K. Miyoshi, K. Yamanaka, A. Chiba, Y. Yamabe-Mitarai, Sci. Tech. Adv. Mater., **18(1)** (2017) 893-904.

α鉄における炭素・窒素と合金元素の原子間相互作用

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　石川右京（学生）　玉岡由衣（学生）

Atomic interaction of carbon and nitrogen with alloying elements in α iron

NUMAKURA Hiroshi, ISHIKAWA Ukyou*, TAMAOKA Yui*
Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531
* Undergraduate student, School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

Keywords: iron, steel, alloying elements, solute-solute interaction, solute-atom clusters

To establish the scientific basis for designing high-strength steels based on interstitial-substitutional solute atom clusters, the interaction between the interstitially dissolved N atoms with Cr, V, Ti, and Nb in bcc iron has been studied experimentally and theoretically. The interaction coefficient, which is a phenomenological thermodynamic measure of the interaction, between N and V, Ti, and Nb has been evaluated through the influences of the substitutional alloying elements on the solid solubility of N by nitriding. The results are consistent with the observed effect of the same alloying elements on the diffusional jumps of N atoms, i.e., the trapping effect as revealed in the anelastic relaxation due to stress-induced redistribution (directional ordering) of N atoms. The attractive interaction between N and Ti has been verified by ab initio computation of the atomic interaction energy.

1. 緒言

マイクロアロイ鋼における V, Nb, Mo などの鉄鋼の強靭化のために添加される合金元素の効果の多くは，微量の固溶炭素あるいは窒素との相互作用を通じて発現する．しかしその起源となる異種溶質原子間の相互作用はよくわかっておらず，実用上最も重要なα鉄については信頼できる実験データも乏しい．上述のような希少元素をなるべく用いずに従来と同等あるいはより優れた材料を設計・開発するためにはこの因子を科学的に解明し，相互作用を定量的かつ精密に評価することが必要である．われわれはこれを目的として，古原教授･宮本准教授グループと協力して JST の CREST 元素戦略領域および産学共創基礎基盤研究のプロジェクトでα鉄中の固溶炭素/窒素と 3d 遷移元素を中心とする主要な置換型合金元素の相互作用を理論と実験の両面から研究し，その定量的な評価を進めてきた．この共同研究では，固溶窒素と代表的なマイクロアロイ元素である Ti，V，Nb との相互作用を，合金元素が窒素の固溶度と N 原子の拡散ジャンプにおよぼす影響の実験的評価，および密度汎関数理論（DFT）にもとづく第一原理計算により調べた．

2. 方法

実験は，合金元素M（= Ti, V, Nb）の濃度が0から約0.15%（モル濃度）までのFe–M希薄合金を溶製し，直径1 mm程度の棒状試料として，次の2種類の実験をおこなった．(1) アンモニアと水素の混合ガスを用いて同一の窒素ポテンシャルの下で窒化し，各試料に吸収された窒素の濃度を分析して，窒素の固溶度の合金元素による変化を示すパラメターであるWagnerの相互作用係数[1)]を求める．(2) 窒素を添加した試料の動的弾性率を測定して固溶N原子の応力誘起再配向に起因する擬弾性緩和（Snoek緩和[2)]）への合金元素の影響を調べ，合金元素添加によるN原子の拡散ジャンプの変化からN原子と合金元素の原子（置換型溶質）との相互作用エネルギーを推定する．これらの実験は大阪府立大学でおこない，窒化した試料内でN原子と置換型溶質原子のクラスタリングあるいは析出が起こっていないかどうかを金研において三次元アトムプローブトモグラフィ（3DAPT）によって調べた．

理論計算は，金研計算材料学センターのスーパーコンピュータでDFTソフトウェアVASP（Vienna Ab initio Simulation Package）を用いておこなった．われわれが最近報告した，強磁性のbcc鉄中の溶質原子の溶解エネルギーをスーパーセル法で計算して精密に評価する方法[3)]にもとづいて，Ti原子が置換型溶質原子として存在する場合にその近傍の八面体格子間位置に固溶するN原子の溶解エネルギーを計算し，相互作用エネルギーを求めた．

3. 結果および考察

3.1. 実験によるN-Ti, N-V, N-Nbの相互作用の評価

Ti，V，Nbはいずれも安定な窒化物MNを形成しその溶解度積は著しく小さいので，純鉄を窒化する場合の標準的な温度（820 K付近）で窒化すると，表面からMNが分散析出した窒化層が形成され最終的には全ての固溶M原子がMNとなってしまう．希薄固溶体におけるN-M固溶原子間の相互作用を調べるためには，MNの析出が起こらないような条件で窒化しなければならない．本研究ではこのために窒化温度を600～700 KとしてM原子が分散固溶した状態をできる限り保ち，直径1 mmの試料の中心まで窒素濃度が一様になるような長い時間をかけて窒素を添加した．このような「パラ平衡状態」で窒化した試料の電気抵抗を測定したところ，MNが形成された場合におこる電気抵抗の著しい低下はなかった．また，M濃度と窒化温度が高くMNが形成

されやすい試料（670 Kで窒化した0.15% Tiと0.15% Nb）における溶質原子の分布状態を3DAPTで調べたところ，溶質原子のクラスタリングや析出は見られなかった．窒化した試料の分析結果から求めた相互作用係数の値は以前の予備的な実験から得られていた値よりも絶対値が小さく，より信頼できる結果が得られたと考えられる．その値は以下のとおりである．

	温度範囲 (K)	相互作用係数
N-Ti	600 ～ 670	−1200 ～ −600
N-V	630 ～ 673	−250 ～ −100
N-Nb	630 ～ 710	−1200 ～ −760

いっぽう動的弾性率の測定においては，親和性の強い合金元素によってトラップされたN原子の拡散ジャンプがSnoek緩和のプロファイルに新しい緩和ピークを生じさせることが知られており[4]，そのプロファイルの変化を解析することによって相互作用エネルギーを推定することができる[5]．N-Vの相互作用エネルギーはこの方法でおよそ−0.2 eVとされている[4]．今回，Fe-Ti-NおよびFe-Nb-Nの動的弾性率を温度の関数として測定したところ，N原子による通常のSnoek緩和ピークはほとんど見られず，振動数1 Hzでの測定においてトラップ効果による緩和ピークがFe-Ti-Nでは470 K付近に，Fe-Nb-Nでは430 K付近に観測された．Fe-V-Nでは同様なトラップピークが現れる温度は約350 Kであり，それと比べて著しく高い．まだ詳しい解析はできていないが，N-TiとN-Nbの相互作用は親和的（引力的）で，N-Vよりもかなり強いことが示唆される．

3.2. 第一原理計算によるN-Ti相互作用の評価

DFT電子論計算で，bcc鉄中の八面体格子間位置に固溶するN原子の溶解エネルギーの値をbcc単位胞を27（3×3×3）および64（4×4×4）立方体状に並べたスーパーセルで計算し，スーパーセルの大きさを無限大すなわち無限希薄濃度に外挿して求めた値は，Nの基準状態を窒素分子（N_2）とすると+0.082 eVである[3]．スーパーセル内のFe原子の一つをTi原子に置き換えて，その近傍の八面体格子間位置へのN原子の溶解エネルギーを同じ方法で求めた．その値と上述の純鉄への溶解エネルギーの差が相互作用エネルギーである．得られた値を以下に示す（単位はeV）．

配置	溶解エネルギー	相互作用エネルギー
第一近接	+0.275	+0.193
第二近接	−0.246	−0.328
第三近接	+0.039	−0.043

すなわち，Ti原子の第一近接位置はアンチトラップサイトで第二近接八面体位置が強いトラップサイトになっている．第三近接位置の相互作用エネルギーの絶対値はこれらよりはかなり小さく，これより遠くでは相互作用は弱いことを示唆する．以上の相互作用エネルギーの値はKammingaら[6]がbcc単位胞5 × 3 × 3のスーパーセルで計算した値（第一から第三近接は位置に対してそれぞれ +0.13, −0.26, −0.05 eV）と傾向は同じだが，第二近接位置のエネルギーの差（0.07 eV）は室温付近でのトラップ効果に明瞭な違いを生じ得る[7]．

4. まとめ

一連のFe-M希薄固溶体合金に気相法によって低温で窒素を添加し，そのパラ平衡下での窒素の固溶度の合金元素濃度依存性を解析して，窒素と合金元素Mとの相互作用係数を求めた．今後，得られた値を熱力学モデルにもとづいて解析し，相互作用エネルギーを求める．平行してDFT電子論計算によってbcc鉄におけるN原子とTi原子の相互作用エネルギーを求めた．第二近接位置がトラップサイトであり，トラップエネルギーは0.33 eVとかなり大きいことがわかった．固溶度の実験およびSnoek緩和実験から得られる知見との対応は今後詳しく検討する．

謝辞

金属組織制御学研究部門 古原忠教授，宮本吾郎准教授，およびアトムプローブ分析に御協力いただいた新房邦夫氏に謝意を表する．

引用文献

1) C. Wagner, Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press (1952).
2) A. S. Nowick, B. S. Berry, Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press (1972), Chapter 9.
3) M. Souissi, Y. Chen, M. H. F. Sluiter, H. Numakura, Comp. Mater. Sci. 124 (2016), 249.
4) A. S. Nowick, B. S. Berry, Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press (1972), Chapter 11.
5) X. S. Guan, Y. Nishizawa, K. Okamura, H. Numakura, M. Koiwa, Mater Sci. Eng. A 370 (2004), 73.
6) J. D. Kamminga, T. P. C. Klaver, K. Nakata, B. J. Thijsse, G. C. A. M. Janssen, J. Comput.-Aided Mater. 10 (2003), 1.

β型 Ti 合金の準安定相生成による機械的性質変化に対するひずみ速度と初期組織の影響

研究代表者：香川大工　田中 康弘

Influences of microstructure and strain rate on the change of mechanical behavior by formation of metastable phases on b-type titanium alloys

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-22 mol% Nb specimens were compressed at 600 – 1000 °C with various strain rates like low-speed (10^{-3} /s), medium-speed (10^{-1} /s) and high-speed (10^{1} /s). At higher strain rate, the maximum compressive stress was increased. Strength of 22Nb alloy is stronger than that of 19Nb alloy for all compressive conditions. At low strain rate, large-amplitude serration was observed for all temperatures. Tensile test samples were rolled at 600 °C. Some samples are consequently heat-treated at 600 - 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). After heat treatments, recovery structure with α" martensite and β phases was formed at 600 - 700 °C, and recrystallization with β phase was formed at 800 °C. After tensile tests, texture of α"(010) // tensile direction (RD) is well developed for all conditions, which was not well developed for Ti-19Nb alloy. Strain rate dependency on the mechanical properties like maximum strength and ductility is more obscure than the case of Ti-19Nb alloy. These differences are considered to come from the difference of β-stablity.

１．緒言（Introduction）

生体親和性に優れるチタン合金の中でも、β型チタン合金は低弾性率の材料として注目されている。α”マルテンサイトやω相の生成要因がβ型チタン合金の弾性率と関連する。一方、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。Ti-19Nb 合金を圧延熱処理した材料を様々なひずみ速度で引張試験すると、600℃熱処理の回復材では 10^{-3} /s の低速引張では高強度と狭い均一伸びとその後の局部伸びという加工材特有の応力ひずみ線となったが 10^{3} /s の高速引張では強度が低下するものの、延性が向上し均一伸びが増大する結果を得た。800℃熱処理の再結晶材では低速に比べ高速引張で強度が向上し延性が低下する一般的なひずみ速度依存性を示した。機械的特性のひずみ速度依存性には初期組織が強く影響されることを示唆している。熱活性化過程との対比で高ひずみ速度での強度向上は説明される。本研究ではβ安定化度が大きい Ti-22Nb 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、19Nb 合金との比較、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-22 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 5 min 等温保持した後、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 10min 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 で引張試験した。破断試験片の均一伸び部からＸ線回折、SEM-EBSD 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）

22Nb 合金の高温圧縮試験の結果は 19Nb 合金の場合と同様の傾向を示した。一方で全ての条件で 19Nb より高い最大応力となった。19Nb 及び 22Nb 合金における最大応力とひずみ速度の関係を Table 1 に示す。600 °C から 1000 °C 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。詳細に見ると 600 ℃の条件のみ、高ひずみ速度の 10^{1} /s より低速の 10^{-1} /s の方が最大応力は大きかった。この２条件では塑性変形中に加工硬化が見られ、特に 10^{-1} /s で加工硬化が著しく、高い最大応力となった。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。セレーションの振幅は全ての温度で 19Nb 合金の場合より大きく数 MPa の大きさだった。低速圧縮でセレーションが顕在化することから、加工組織の回復再結晶と相変態が複雑に関係することが示唆されるが、β安定化度が大きい 22Nb 合金でセレーション振幅が大きくなる理由が不明である。今後微細組織観察で原因究明を行う。

Table 1 Maximum compressive stresses.

	600 °C		800 °C		1000 °C	
Strain rate (/s)	19Nb	22Nb	19Nb	22Nb	19Nb	22Nb
10^{-3}	71 MPa	76 MPa	27 MPa	36 MPa	13 MPa	17 MPa
10^{-1}	107 MPa	137 MPa	54 MPa	64 MPa	30 MPa	37 MPa
10^{1}	112 MPa	130 MPa	84 MPa	95 MPa	54 MPa	62 MPa

引張試験用の 600 °C 温間圧延材は、β相中にα”マルテンサイト相が生成していたが、19Nb 合金と異なり、α相の生成は確認できなかった。βより面間隔が縮むα”(100)が ND 方向に配向する集合組織が観察された。600-700 ℃熱処理ではα”マルテンサイトを含む回復組織、800 ℃熱処理ではほぼβ単相の再結晶組織となった。引張試験後は全ての条件でα"マルテンサイトが観察された。β母相の(110)面を引き継ぎα”で面間隔が拡がるα”の(010)はβ母相の６つの{110}面の中で最も引張方向に近い(110)と一致する集合組織を形成した。α”の(010)方位選択は 19Nb 合金では 22Nb 合金ほど顕在化していなかった。β安定化の程度がこれらの振る舞いに影響を与えていると考えられる。機械的性質については 600-700 ℃熱処理材では高速試験で若干の強度上昇と延性低下が認められたが、その差は僅かだった。800 ℃熱処理材では強度向上はなく、延性のみ低下した。19Nb 合金では 600-800 ℃全ての熱処理材で、高速試験で強度の向上と延性の低下が確認されたが、それと比較するとひずみ速度の影響は小さかった。

４．まとめ（Conclusion）

Ti-22 mol%Nb 合金を作製し、600～1000 °C での熱間圧縮試験および、圧延材と 600-800 °C - 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、Ti-19Nb 合金の結果と比較した。22Nb 合金の方が高強度となった。一方、室温引張試験では強度に明確な差は認められなかったがひずみ速度依存性が低下した。また 22Nb 合金は引張試験後α”(010)が RD（引張方向）と一致する集合組織が強く出現した。

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。

シリコン結晶成長中の固液界面形状制御による欠陥抑制に関する研究

研究代表者：物質材料研究機構 関口 隆史、陳　君
研究分担者：東北大金研 藤原 航三、前田健作

Defect suppression through the control of solidification front in Si

Takashi Sekiguchi[1], Kozo Fujiwara[2]
[1]National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0044
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: dendritic growth, photovoltaic Si, grain boundary, solidification

The control of grain boundaries (GBs) in multicrystalline Si has been main issue to improve the efficiency of Si solar cells. The dendritic growth which was advocated by Fujiwara is one way to suppress the electrically harmful GBs. Although this method is appreciated, there still exist several problems to settle. For instance, the interface of dendrites should be controlled and the unexpected protean grains should be suppressed. In this research, we applied electron-beam-induced current (EBIC) technique to evaluate the electrical properties of such interfaces and GBs. The experimental data show that the protean GBs have higher EBIC contrast, indicating that they are electrically harmful. We also found that some winding GBs show bright EBIC contrast, suggesting some shunt has taken place at such GBs. The suppression of such harmful GBs are of first importance for this subject.

1. 緒言

太陽電池の主流は依然として Si 太陽電池である。汎用の低価格太陽電池には、多結晶 Si が使われているが、変換効率が１６%から１８%と、単結晶シリコンの効率と比較して１割から２割低い。この問題を解決するため、様々なシリコンの成長法が提案されているが、問題解決には至っていない。本研究では、金研藤原研による結晶成長時の粒界発生のその場観察と、NIMS 関口グループが有する粒界の特性評価を融合させることにより、粒界の発生を制御する技術を開発し、20%を超える多結晶 Si を育成することを目的とする。

2. 実験方法

金研藤原研にて成長させたデンドライト結晶を、NIMS の EBIC システムで評価する。デンドライト結晶は、10wx20lx10h の石英るつぼに Si 原料を投入し、二次元結晶成長に近い条件で、端面から一方向凝固させて成長した。これをるつぼから取り出し、樹脂に埋め込んで機械研磨した後、メカノケミカルエッチングで鏡面を出し、Al を蒸着して EBIC 観察試料とした。EBIC 観察は、室温にて、加速電圧 5 kV, 7 kV, 20 kV で行った。

3. 結果および考察

図 1 に、双晶領域の端部の SE 像及び EBIC 像を示す。試料作製中にひび割れが入ったために、EBIC 像が得られる領域が制限されている。EBIC で直線状に見えるのが双晶で、粒内の点状のコントラストが転位である。また双晶境界の直線は、点の集合体であるので、これ

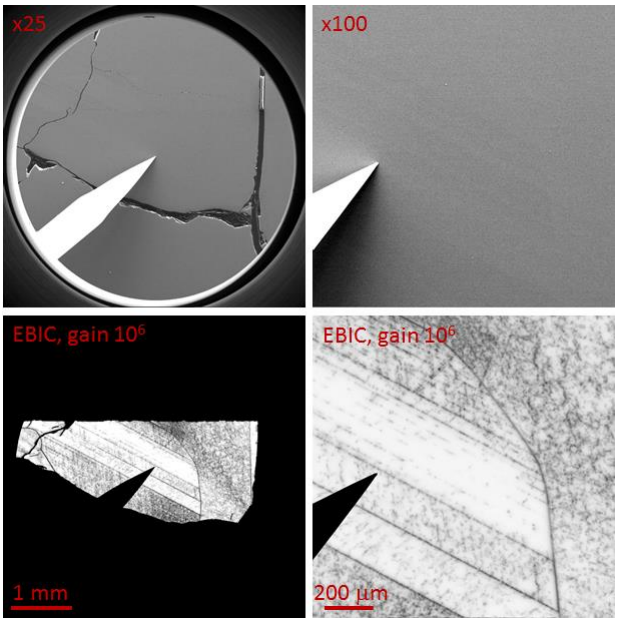
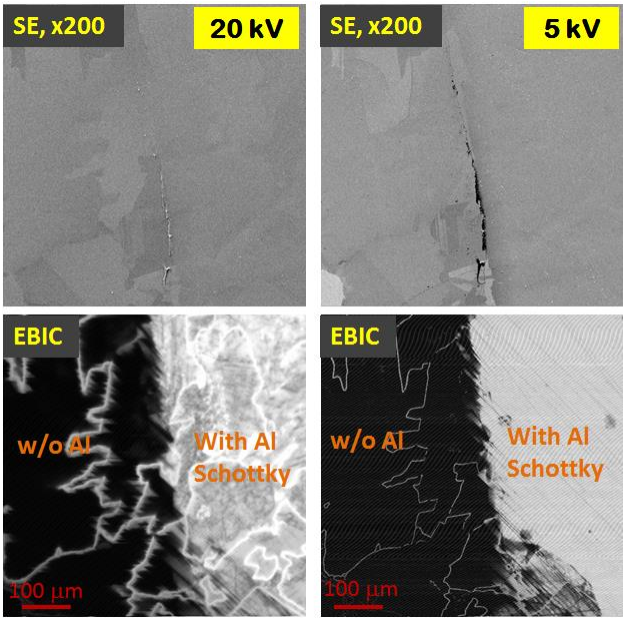


図 1. デンドライト結晶の SE 像と EBIC 像

は、双晶境界に並んだ転位であると考えられる。一般的に、デンドライト結晶の双晶粒内の転位密度は 10^5 cm^{-3} 程度と高めではあるが、EBIC 像では、高密度に転位が存在する領域や EBIC コントラストの高い領域は観察されず、太陽電池に加工された場合に、平均的に効率を出していると考えられえる。双晶粒界の欠陥構造の解明は今後の課題である。

今回、デンドライト成長から取り残された領域で、興味ある粒界構造が観察された。これを図 2 に示す。[1] この領域の右半分には Al が蒸着されており、通常の EBIC 像が得られているが、左の領域はコンタクトが無く、真っ暗になるところが、ギザギザな粒界に沿って、白いコントラストが見えている。これは、粒界に沿ってキャリアが移動していることを示しており、素子にした場合、シャント領域として不良を発生する可能性がある。20 kV の EBIC 像では、白い粒界が、右下ににじんでいるように見える。これは、試料の深さ方向に、粒界が傾いて存在しているためであり、粒界面全体がシャントの原因になっていることを示唆している。

これらの結果は、粒界が、異なる発生の仕方をしており、それによって、電気的作用も大きく異なることを示している。粒界の悪影響を抑えるには、それぞれの粒界の発生原因を解明し、悪影響を与えている因子を特定しながら、その制御方法を考案することが必要である。



4. まとめ

藤原研のデンドライト成長させた多結晶シリコンを EBIC により評価した。デンドライト構造本来の双晶領域は電気的に悪くないと判断されたが、デンドライト成長から取り残された領域で、シャントの原因と考えられる不定形粒界をみつけた。これらの解析は、今後の課題である。

引用文献

1) J. Chen et al.: will be presented in CSSC10 (Sendai, Apr. 2018).

高圧法による新規金属トリカルコゲナイドの合成とその物性および結晶構造

研究代表者：芝浦工大院 山本 文子
研究分担者： 東北大金研 杉山 正和

Crystal structure and Properties of new metal trichalogenides synthesized by the high-pressure method

Ayako Yamamoto, Masakazu Sugiyama[1]
Graduate School of Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135-8548
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: high-pressure synthesis, metal trichalcogenides, phase diagram, transport properties, crystal structure

New titan-trichalogenides, $TiSe_3$ and $TiTe_3$ were synthesized by the high-pressure method. Powder XRD shows the crystal structure of $TiSe_3$ is the same as that of $ZrSe_3$ and $HfSe_3$. This shows metallic conductivity and week diamagnetic property. On the other hand, powder XRD shows that the crystal structure of $TiTe_3$ is different from that of $TiSe_3$. It might be new type of structure, but a structure model could not be proposed from the diffraction pattern. This shows semiconducting conduction. In order to investigate the crystal structure of these compounds, intensity of single crystal X-ray diffraction was collected with using micro crystals (less than 50 μm) and analyzed. However, the data quality was not enough to determined fine structure.

1. 緒言

金属トリカルコゲナイド MX_3 (M:金属、X:S,Se,Te)は、金属を内包するカルコゲンの三角プリズムが擬１次元的に並ぶ結晶構造を持ち、M の電荷やサイズ、X のサイズにより種々の配列が異なる構造が現れる[1]。その物性は金属的でありながらも室温以下で数種の電荷密度波が現れ絶縁体となる物質が多い一方、電荷密度波を元素置換や圧力で抑制し、金属化とともに超電導を示す物質もある。チタントリカルコゲナイド(TiX_3)は通常、Ti と X のイオンサイズの差が大きいため、従来 TiS_3 しか報告されていなかった予備。最近の報告[2]では、$TiSe_3$および $TiTe_3$も $ZrSe_3$型構造を有すると仮定されていた。実験の結果、常圧で知られていない 2 種のチタンカルコゲナイド $TiSe_3$および $TiTe_3$が得られた。前者は、$ZrSe_3$型構造の反磁性半導体、後者は、未知構造の磁性伝導体であることと推察される。

これらの結晶構造の情報は物性を理解する上で大変重要である。しかしながら、高圧合成の場合、加熱時間が短い、非平衡状態をクエンチするため急冷が必要、セル内の温度勾配が大きいなどの制約により、単結晶試料を育成することが難しい。そのような状況においても最近では、従来解析が難しかった 50 ミクロン以下の微小結晶でも精密解析が可能となってきた。研究代表者の所属機関では単結晶 X 線構造解析を行うことができないため、今回、単結晶 X 線回折の精密測定と複雑な無機化合物結晶の構造解析の専門家である研究分担者と共同研究を行うことでチタントリカルコゲナイドの構造解析を試みた。

2. 実験方法

試料合成は、芝浦工業大学先端工学研究棟及び理化学研究所創発物性科学研究センターにおいて行った。Ti, Se, Te 粉末（純度 99.9%以上）は、化学量論比 Ti:X=1:3 で混合成形したのち、専用の圧力媒体に絶縁体、ヒーターとともに埋め込んだ。これをキュービックアンビル型高圧合成装置により圧力下（3−7GPa）で焼成(800−1000°C, 1−4h)した。得られた試料は、粉末 X 線回折装置(Rigaku SmartLab、走査型電子顕微鏡(JEOL SEMFE-7100)、磁性測定装置(QD mpms)、輸送特性測定装置(QD ppms)を用いて評価及び物性測定を行った。

単結晶 X 線回折強度測定は、東北大学金属材料研究所ランダム構造物質学研究部門で行った。冷却速度を制御

し、粒成長を促進した試料を SEM で観察し、焼結性の良い部分を選択した。その試料を粗く粉砕したのちに顕微鏡下で X 線回折測データ採取により適した粒を拾い出し、キャピラリー先端に接着した。測定は Rigaku R-AXIS RAPID12 を用い、入射 X 線は Mo*K*α線を用いた。

3. 結果および考察

3.1 $TiSe_3$の合成、評価と物性

粉末 XRD の回折パターンより、生成物が $ZrSe_3$型構造を有する単一相であることが明らかとなった。その結晶構造モデルを図 1 に示す。$ZrSe_3$,$HfSe_3$と共通の構造であることから 4 族金属トリカルコゲナイドの一つの安定な構造であると考えられる。輸送特性は半導体的な温度依存性を示し、磁気特性は温度に大きな依存性はなく、弱い反磁性であった。Se 核の反磁性を反映したと考えられる。

3.2 $TiTe_3$の合成、評価と物性

粉末 XRD の回折パターンより、生成物は ZrTe3, HfTe3 で現れる $ZrSe_3$型構造とは異なる構造であることが明らかとなった。その SEM イメージ図 2 に示した。SEM-EDX の組成分析より、未反応物は散見されず、個々の粒子は Ti:Te=1:3 の組成を持つことが確認された。輸送特性は金属的な温度依存性を示し、磁気特性は低温で弱い磁性を示したが、その原因は明らかではなく、今後さらなる確認作業が必要である。

3.3 $TiSe_3$, $TiTe_3$の結晶構造精密化

単結晶 X 線回折装置を用いてのその微小結晶を用いて単結晶 X 線を測定し構造解析を試みたが、解析が可能な回折強度データを十分収集することができなかった。今後は熱処理の温度プロファイルを再検討し、粒成長を促進させてより大きく良質な結晶を得たい。これを用い、X 線回折強度測定から結晶構造の精密化を行い、物性との関係を明らかにしたい。

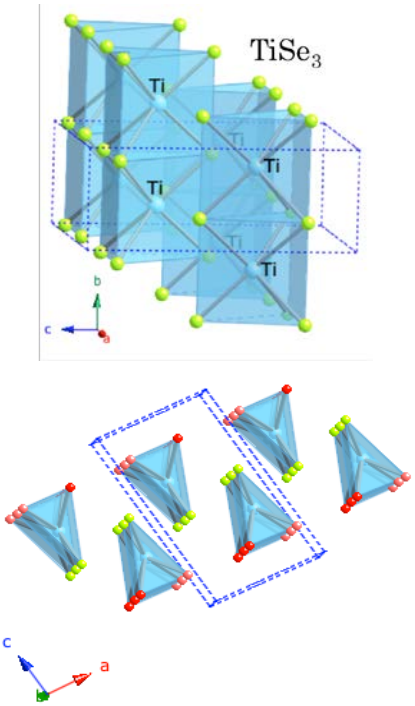


図 1　$TiSe_3$ の結晶構造モデル Ti を 6 個の Se が囲み、三角プリズムが擬一次元的に配列。x 軸(上)及び y 軸(下)からの投影図

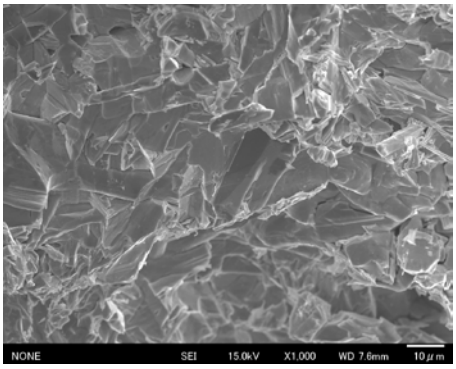


図 2　$TiTe_3$ の SEM イメージ (1, 000 倍)

4. まとめ

今まで報告のなかった $TiSe_3$, $TiTe_3$を高圧高温下において合成した。その微小結晶を用いて単結晶 X 線を測定し構造解析を試みたが、解析が可能な回折強度データを十分収集することができなかった。

謝辞

一部の高圧合成実験を理化学研究所創発物性科学研究センターにおきまして行いました。同センター強相関物理部門強相関量子伝導研究チーム（十倉好紀チームリーダー）に感謝いたします。

引用文献

1) Canadell, E.; Mathey, Y.;W hangbo, M.-H. J . Am. Chem. Soc., (1988), 110, 104.

2) Mahmud Abdulsalama and Daniel P. Joubert, Eur. Phys. J. B (2015) 88: 177.

デバイス特性・信頼性に影響を与える結晶欠陥の構造評価および電気的・光学的評価

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 谷川 智之
東北大国際集積エレクトロニクス研究開発センター 末光哲也
福井大 塩島謙次, 弘前大 小林康之, 広島大 富永依里子

Structural, electrical, and optical evaluation of defects influencing on properties and the reliability of devices

Osamu Ueda[1], Takashi Matsuoka[2], Shigeyuki Kuboya[2], Tomoyuki Tanikawa[2], Tetsuya Suemitsu[3], Kenji Shojima[4], Yasuyuki Kobayashi[5], Yoriko Tominaga[6]
[1]Kanazawa Institute of Technology, Minato-ku, Tokyo 105-0002
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Center for Innovative Integrated Electronic Systems, Tohoku University, Sendai 980-8572
[4]University of Fukui, Fukui 910-8507
[5]Hirosaki University, Hirosaki 036-8560
[6]Hiroshima University, Hiroshima 739-8530

Keywords: compound semiconductors, nitride semiconductors, defects, optoelectronic devices, reliability

We have evaluated various defects in compound semiconductors including nitride semiconductors, and their influence on the properties and reliability of optical and electron devices fabricated from these materials, and the following results have been obtained:

1) Research results on grown-in defects and thermally unstable structures in GaN-related thin films are systematically reviewed. Our current understandings on gradual degradation mechanisms in III-V and GaN-related optical devices are also summarized and compared based on generation, diffusion, and reaction of various point defects: dopant atoms, impurities, vacancies and their complexes.

2) In the growth for N-polar GaN HEMTs, it was important to suppress the formation of hillocks and step-bunching. The structure of an MIS gate N-polar GaN/AlGaN/GaN HEMT was grown on a sapphire (0001) substrate with an off-cut angle of 0.8° by metalorganic vapor phase epitaxy. The surface of its HEMT was smooth without hillocks and with a little step-bunching. To enhance the electrical properties of the N-polar GaN HEMT, we introduced the InGaN channel instead of the GaN channel, because InGaN has higher electron mobility than GaN. The formation of the two-dimensional electron gas was confirmed by measuring C-V profiles.

3) N-polar GaN/AlGaN/GaN HEMTs are fabricated using MOVPE-grown epitaxial layers on small off-cut (0.8°) sapphire substrates. Such a small off-cut angle enables us to suppress step bunching

at the surface of the epi-layers and, as a result, an anisotropic behavior of device performance with respect to the channel orientation is successfully suppressed.
4) Scanning internal photoemission spectroscopy revealed (i) the effect of surface morphology of GaN free-standing substrates on C incorporation during the growth, (ii) the effect of cracks on Al content in AlGaN/GaN on Si substrate structure, and (iii) visualization of periphery of 3C-SiC domains on 6H-SiC substrates.
5) Boron nitride (BN) thin films were grown on (0001) sapphire substrates by plasma-assisted MBE. The 11-nm-thick BN was evaluated by X-ray reflectance, and AFM showed that the BN thin films had flat surfaces. FTIR revealed that sp^2-bonded BN thin films were formed.
6) Low-temperature-grown (LTG) InGaAs crystals have been characterized by optical absorption and temperature dependent Hall effect measurements. The results suggested that the band tailing and/or potential fluctuation were present at the band edge of LTG InGaAs. These phenomena can be assumed to be associated with In fluctuation and/or other defects inside the InGaAs crystal.

1. 緒言

半導体レーザや発光ダイオード(LED)などの光デバイス、および、MESFET や 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 年を前期と後期の 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、それらの材料において、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。

発光デバイスや電子デバイス用 InGaN/GaN、AlGaN/GaN 系材料、太陽電池用 AlGaN/InGaN 系材料、

およびⅢ-Ⅴ化合物半導体材料（ナイトライド系材料との比較のため）

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

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

共同研究者

松岡隆志、窪谷茂幸、谷川智之（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）：ミリ波用 HEMT 作製およびデバイス特性・信頼性の評価

塩島謙次（福井大）：界面顕微光応答法による電極界面の 2 次元評価

小林康之（弘前大）：ナイトライド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

富永依里子（広島大）：低温成長 GaAs 系Ⅲ－Ⅴ族半導体結晶中の欠陥評価とその制御による新奇光学デバイスの探索、窒化物半導体への応用展開※

※特に、通信用波長帯に禁制帯幅を有する InN の欠陥を活かしたテラヘルツデバイス

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族および、GaN 系半導体薄膜中の欠陥の評価に関する研究動向の調査・分析を進めた。また、Ⅲ－Ⅴ族および GaN 系発光デバイスの遅い劣化モードに関するこれまでの研究成果の纏めを行うとともに、両者の比較検討を進めた。

松岡、窪谷、谷川：(0001)面サファイア基板上に N 極性 GaN の MOVPE 成長を行なうと、ヒロックと呼ばれる六角形の島状成長が生じる。これを抑制するために(0001)面から微傾斜した基板を用いる。しかし、傾斜角が大きくなるとステップバンチングが生じるため、本研究では(0001)面から 0.8°微傾斜したサファイア基板を導入し、MIS 構造の HEMT の作製を試みた。また、N 極性 GaN HEMT の性能向上を目指し、GaN よりも高い移動度を持つ InGaN をチャネル層に用いて、N 極性 InGaN HEMT の MOVPE 成長を試みた。

末光：電子移動度の向上を目的として、窒素極性 InGaN チャネル HEMT を提案し、その実現に向けて松岡グループと検討を進めた。まずは、窒素極性 GaN HEMT 構造から始め、従来の報告例に比較して飛躍的に小さなオフ角の基板に成長された GaN/AlGaN ヘテロ構造によって、HEMT デバイス特性の異方性を抑制することを目指した。

塩島：界面顕微光応答法をワイドバンドギャップ半導体用に新たに構築し、電極界面の反応、電圧印加による劣化を評価した。本検討では GaN、及び SiC 結晶の欠陥評価を進めた。

小林：サファイア基板上 h-BN バッファ層上の GaN 薄膜成長機構を解明し転位密度を低減するため、分子線エピタキシー法によるサファイア基板上の h-BN 成長の最適化を行った。

富永：GaAs 系混晶半導体の Hall 効果の温度依存性および光吸収測定が行えるように系の構築などの準備を進め、低温成長 InGaAs に関するこれらの測定を実施した。

3. 研究成果

以上の研究経過を経て、各メンバが上げた成果は、以下の通りである。

上田：

・GaN 系薄膜中の grown-in 欠陥および組成変調構造に関する研究動向の調査分析し、これまでの内外の研究成果を系統的に総括

・III－V 族および GaN 系発光デバイスにおける主要な劣化機構の一つである遅い劣化について、劣化メカニズムを比較検討し、それぞれの材料系において固有の劣化メカニズムを提案

松岡、窪谷、谷川：

・(0001)面から 0.8°微傾斜したサファイア基板を用いて N 極性 GaN/AlGaN HEMT を MOVPE 成長し、ステップバンチングとヒロック形成を抑制

・N 極性 InGaN/AlGaN HEMT 構造を作製した。C-V 測定を行った結果、2 次元電子ガス層を確認

末光：

・オフ角 0.8°のサファイア基板上に成長した窒素極性 GaN/AlGaN ヘテロ構造を用いて、従来報告されているオフ角が 2°以上の基板を用いた窒素極性 HEMT よりデバイス特性の異方性が飛躍的に抑制されることを確認

塩島：

・GaN 結晶の表面モフォロジーの違いにより C の取り込み量が変化することを抵抗率の変化として可視化することに成功

・Si 基板から GaN 層に伝搬するクラック、ヒロックが GaN 表面に形成した AlGaN 層の Al 組成に影響を及ぼすことを解明

・6H-SiC 上の 3C-SiC の粒界を明瞭に観測

小林：

・サファイア基板上に MBE 法により BN 薄膜を成長し、X 線反射率測定から 11 nm の膜厚を確認

・AFM 観察から BN 表面は平坦であり、FTIR から sp^2 結合を有する BN 薄膜であることを解明

富永：

・低温成長 InGaAs の電気的・光学的特性を Hall 効果測定の温度依存性および禁制帯端の光吸収測定により解明

・InGaAs 結晶中の In 組成揺らぎやその他の欠陥由来のバンドテイルもしくはバンド端の揺らぎが存在している可能性を示唆

4. ま と め

本研究課題について、8 名のメンバにより 1 年間研究を進めた結果、以下の成果が得られた。

上田は、GaN 系薄膜中の grown-in 欠陥および熱的に不安定性な組成変調構造に関する研究動向を調査し、これまでの内外の研究成果を纏めた。また、III－V 族および GaN 系発光デバイスにおける遅い劣化について、劣化メカニズムを比較検討し、いくつかの劣化メカニズムを提案した。さらに、松岡、窪谷および谷川は、(0001)面から 0.8°度傾斜したサファイア基板を用いることで、ヒロックとステップバンチングのない N 極性 GaN/AlGaN HEMT を作製した。また、N 極性 InGaN/AlGaN HEMT を MOVPE 成長し、2 次元電子ガスの形成を確認した。一方、末光は、オフ角を 0.8°まで小さく抑えた基板上に成長された窒素極性 GaN HEMT ヘテロ構造によって HEMT 特性の異方性が抑制されることを確認した。また、塩島は界面顕微光応答法を用いて GaN、及び SiC 結晶の欠陥評価を行い、GaN 結晶の表面モフォロジー、Si 基板から GaN 層に伝搬するクラックおよび 6H-SiC 上の 3C-SiC の粒界を明瞭に観測す

ることができた。さらに、小林は、MBE によりサファイア基板上に BN 薄膜を成長した。X 線反射率測定、AFM 観察および FTIR から、極めて平坦な表面を有する膜厚 11 nm の BN 薄膜が成長し、その BN 薄膜は sp^2 結合を有していることを明らかにした。富永は、低温成長 InGaAs の Hall 効果測定の温度依存性および禁制帯端の光吸収測定を行い、InGaAs 結晶中の In 組成揺らぎやその他の欠陥由来のバンドテイルもしくはバンド端の揺らぎが存在している可能性を示唆する結果を得た。

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

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　桑野 太郎

Interface control in compound solar cells with hetero pn junction

Yoshitaro Nose[1], Susumu Imashuku[2], Shigeru Nakatsuka[1], Taro Kuwano[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 $CdSnP_2/ZnSnP_2$ junction for solar cells. $CdSnP_2$ thin films were obtained on $ZnSnP_2$ bulk crystals by phosphidation. TEM observations revealed that $CdSnP_2$ thin films were epitaxially grown with $ZnSnP_2$ and the interdiffusion occurred around the interface. On the other hand, the conduction band offset was difficult to be evaluated by XPS measurements due to interdiffusion. A clear rectification behavior was observed in current density- voltage characteristics in samples with $CdSnP_2/ZnSnP_2$ junction, which indicated a p-n junction formation at around the junction. It is thus concluded that the junction of $CdSnP_2/ZnSnP_2$ is benefit for higher efficiency in $ZnSnP_2$ solar cells.

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)]。また，このような化合物半導体太陽電池には pn 接合部分以外にも様々なヘテロ接合界面があり，これらの構造を適切に制御し，キャリア輸送する必要がある。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，$ZnSnP_2$ と同じカルコパイライト型構造をもち，n 型伝導を示す $CdSnP_2$ との接合について検討を行い，良好な pn 接合を得ることを目指した。

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，1/2 希釈した王水でエッチングを行った。その後，リン化法により $CdSnP_2$ 薄膜をバルク $ZnSnP_2$ 上に成膜した。まず，スパッタリングにより Cd-Sn 前駆体薄膜を 100nm 成膜したのちに，我々のグループで確立した方法 [4)]を用いて前駆体とリン蒸気とを反応させ，$CdSnP_2/ZnSnP_2$ 接合試料を得た。接合試料の断面を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察し，界面の微細構造を調べるとともに，EDS を用いて濃度分析を行った。加えて，制限視野回折 (SAED) 図形を取得し，詳細な構造に

ついて検討した。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 Zn 3d および Cd 4d を用いた。また，界面のキャリア輸送特性を評価するために電流密度－電圧特性を測定した。$ZnSnP_2$ 側の電極として Cu を，$CdSnP_2$ 側の電極として Sn をスパッタリングに成膜した。これらはそれぞれオーミック接合が形成できることがわかっている。

３．実験結果 (Experimental procedure)

図 1 に $CdSnP_2/ZnSnP_2$ 接合試料の断面 TEM 像を示す。白く見える部分がリン化法により成膜した $CdSnP_2$ であり，膜厚は 100 nm 程度であることが分かる。断面方向に濃度分析を行ったところ，Zn と Cd が相互拡散していることがわかった。これにより，良好な接合界面が得られていることが示唆された。そこで，$ZnSnP_2$ 領域，$CdSnP_2$ 領域，および両者の界面部分の SAED 図形を取得した。その結果，図 1 の断面においては，$ZnSnP_2$, $CdSnP_2$ いずれの領域からもカルコパイライトの [110] もしくは [201] に対応する回折図形が得られた。さらに，界面部分においても，両化合物の格子定数差のため回折点はややぼけているものの，[110] もしくは [201] に対応する回折図形が得られた。以上のことから，本方法により結晶構造 (原子配列) の観点からは良好な界面が得られることがわかった。

次に，XPS 測定により伝導帯オフセットの見積もりを試みた。しかし，上記で述べたように界面では相互拡散がおきており，界面を明確に特定することが困難であった。そのため，内殻準位の差を見積もることが難しく，オフセットの評価には至らなかった。

最後に，図２に電流密度－電圧特性を示す。[5] 明瞭な整流性が確認できる。上で述べたように，リン化物半導体と電極間はオーミック接合であるため，この整流性は $CdSnP_2/ZnSnP_2$ 界面によるものである。つまり，この界面において pn 接合が形成されていることを示している。直列抵抗は～70 Ωcm^2 とやや大きいものの，他のダイオードパラメータは，理想因子 n ～1.7，逆方向飽和電流密度 J_0 ～10^{-8} mA cm^{-2}，並列抵抗～10^6 Ωcm^2 であり，良好な pn 接合が得られたと考えられる。本研究の結果は太陽電池の高効率化に直結するものであり，今後の研究展開に対して有用な知見が得られた。

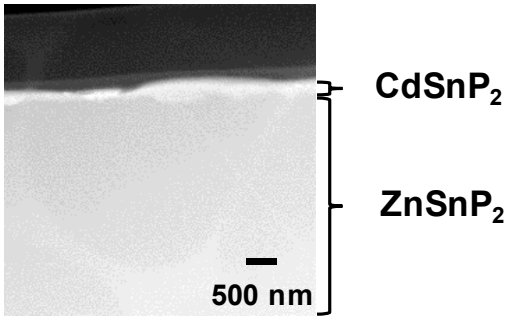


図１．$CdSnP_2/ZnSnP_2$ 接合試料の断面 TEM 像.

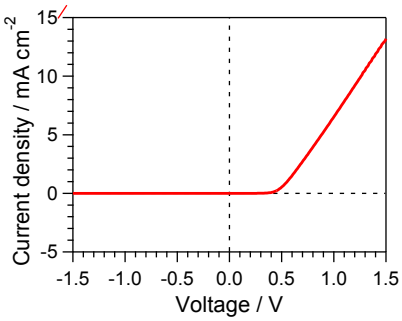


図２．電流密度－電圧特性.

４．まとめ (Conclusion)

本研究では，$CdSnP_2/ZnSnP_2$ 接合に関する検討を行い，界面の微細構造および電流密度－電圧特性から，良好な pn 接合を形成できることが分かった。今後はこれを太陽電池構造に組み込み，$ZnSnP_2$ 太陽電池の高効率化を目指す。

謝辞 (Conclusion)

本研究の一部は JST-CREST (JPMJCR17J2) 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, R. Inoue, Y. Nose, *ACS Appl.Energy Mater.*, accepted.
5) S. Nakatsuka, K. Kazumi, Y. Nose, in preparation.

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

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

Shuhei Yagi, Hiroyuki Yaguchi, Kengo Takamiya, Shigeyuki Kuboya[1]
Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama 338-8570
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

Nitride In(Ga)N quantum dots (QDs) embedded in GaN are an attractive candidate for application to 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 (MBE). In this year, we investigated the energy structure of MBE-grown InN dot arrays by photoluminescence. As a result, emission from the InN dots with a peak energy of about 1800 nm was detected. Encapsulation of InN dots by GaN cap layer enhanced emission intensity. At present, no size effects on emission energy was observed for the obtained InN dots.

1. 緒言（Introduction,）

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って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など、発光強度には改善の余地がある。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。

昨年度までの共同利用研究では、窒化物量子ドット規則配列構造の作製法として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と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の両面から検討を進め、直径 5～40 nm, 高さ 2～7 nm 程度の InN あるいは InGaN 量子ドットを、面内配列性を持たせて形成する技術を確立した。今年度は特に分子線エピタキシーにより作製した InN 量子ドット配列についてエネルギー準位を評価するため、フォトルミネッセンス測定を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

試料の作製は RF-N_2-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 ℃で GaN 低温バッファ層を 2 分間堆積し、さらに基板温度 710 ℃で GaN を 530 nm 成長させた。その後基板温度を 450℃に下げて InN を 1.4 nm 堆積し、最後に 30nm の GaN を成長してキャップした。また、比較のため同様の条件で GaN キャップ層を成長していない InN ドッ

トも作製した。成長中の RF 窒素プラズマパワー、Ga フラックス、In フラックスはそれぞれ 350 W, 8.0×10^{-5} Pa, 2×10^{-5} Pa で一定とした。試料構造の模式図を Fig. 1 に示す。成長後の試料はフォトルミネッセンスにより発光特性を評価した。

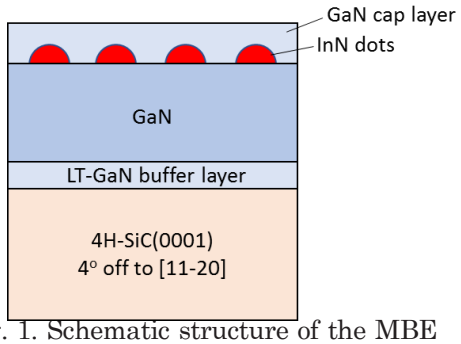
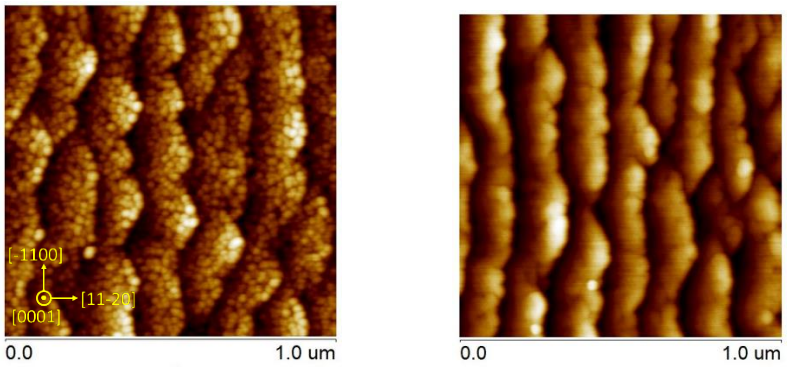


Fig. 1. Schematic structure of the MBE grown InN dot sample

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 2 に InN ドットの作製後に GaN キャップをしていない試料と GaN キャップをした試料の原子間力顕微鏡（AFM）像を示す。微傾斜基板を用いることで、幅 100-150 nm 程度のテラスとバンチングしたステップが傾斜方向に交互に並んだ GaN が成長される。図 2(a)に示すキャップ層のない試料の表面形状から、直径 10-30 nm 程度の InN ドットが下地 GaN 上に約 1.2×10^{11} cm^{-2} の高密度で形成されている様子が観察できる。また図 2(b)の AFM 像から、GaN キャップ層によってこのようなドット列が埋め込まれていることが確認できる。



(a) without GaN cap growth　　(b) with GaN cap growth

Fig. 2. AFM images of InN dots grown on GaN underlayers.

図 3 に 17K で観測した試料のフォトルミネッセンススペクトルを示す。GaN キャップ層がある試料とない試料のいずれにおいても、1800 nm 付近にピークを持つ InN ドットからの発光が観測された。GaN キャップをすることで、GaN キャップ層のない試料に比べ発光強度が 3 倍程度に増加しており InN ドットの表面再結合が抑制されたものと考えられる。これらの発光ピーク波長を比較的厚い（~500 nm）InN 膜のスペクトルと比べた結果、大きな違いは見られなかったことから、明確な量子サイズ効果は確認できていない。今後サイズの異なる InN ドットの発光を調べ、エネルギー準位の制御が可能かどうか検討を進めていく。

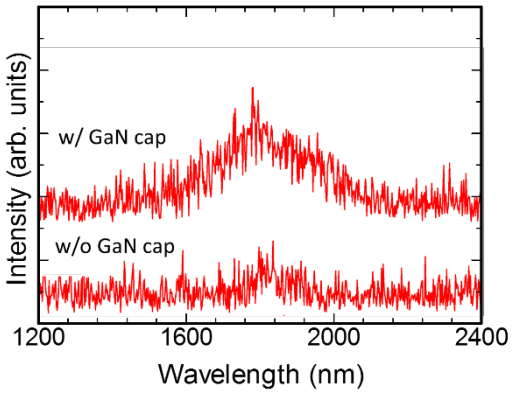


Fig. 3. Photoluminescence spectra of InN dots with and without GaN cap layer

4. まとめ（Conclusion）

RF-MBE 法により 4H-SiC(0001)微傾斜基板上に作製した自己組織化 InN ドットのフォトルミネッセンス測定を行い、エネルギー準位を評価した結果、約 1800 nm にピークを持つ発光を確認した。今後サイズの異なる InN ドットの発光を調べ、エネルギー準位の制御が可能かどうか検討を進めることで、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。

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：山口大学 岡田 成仁
研究分担者：名古屋大学未来材料・システム研究所 本田 善央，名古屋大学大学院工学研究科 久志本 真希，山口大学 杉本 浩平，名古屋大学 田中 敦之

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

Narihito Okada[1], Yoshio Honda[2], Maki Kushimoto[3], Kohei Sugimoto[1], Atsushi Tanaka[3]
[1]Yamaguchi University, Ube 755-8611
[2]IMaSS, Nagoya University, Nagoya 464-8603
[3]Nagoya University, Nagoya 464-8603

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

III-nitride-based optical and electronic devices have attracted attention. However, to achieve high performance devices, growth technology of high crystalline quality InGaN with high In content is one of the challenging issues. In this study, we aimed to obtain high-quality GaN substrate and to reveal a mechanism for realizing high quality InGaN. As for the GaN substrate, high-quality GaN was fabricated and we investigated the dislocation reduction mechanism by multi photon excited photoluminescence. On the other hand, to grow high In content and high-quality InGaN, we fabricated InGaN layer with facet structure and evaluated its quality.

1. 緒言（Introduction,）

窒化物半導体を用いた高効率発光・電子デバイスの実現には高品質の高 In 組成 InGaN 層の作製が重要である。例えば、高品質 InGaN は超高効率タンデム型太陽電池、長可視光線領域の高効率発光デバイス（LED、LD）、可視光通信用フォトディテクター、超高速の高電子移動度トランジスタなどの実現を可能にする。平成 29 年度の研究課題では、高品質 InGaN 層の作製のための高品質 GaN 基板の作製及びその評価を多光子励起 PL 装置により行った。また、ファセット成長技術を用いた InGaN の高品質化に関する検討も行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

ハイドライド気相成長（HVPE）法を用いて GaN 基板の作製、有機金属化合物気相成長（MOVPE）法を用いて GaN 上に InGaN 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 基板を作製した。また、MOVPE 法により高品質 InGaN をファセット成長技術を用いて製膜し評価した。名古屋大学：GaN 基板の転位付近の局所的な多光子励起 PL を実施した。東北大学：GaN の高品質化のメカニズムを多光子励起 PL により調査した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

HVPE 法を用いた転位低減方法の一つに Ga・N 両極性同時成長法（DEEP 法）[1)]があり、従来報告された DEEP 法では GaAs 基板上に Ga・N の各極性の GaN を同時に成長させ、安定したファセットを形成し、ファセット面にある転位を成長中に谷部に掃き出すことで大幅な低転位化に成功している。我々は、サファイア基板を用いた HVPE 成長により Ga・N の各極性の GaN を同時に成長させる技術を確立し、その際に形成される安定したファセットを維持して成長することで転位低減を目指してきた。その結果、成長条件を変更することによって新たな欠陥の発生の抑制し、低転位化を行った。成長条件を選択することで成長中に欠陥の発生がなく、転位を N 極性部分に掃き出し続けることに成功し、Ga 極性領域の転位密度 10^4 cm^{-2} 台を達成した。その時の表面 CL 像を図 1 に示す。まるで示

された部分が転位である。Ga 極性部には本観察領域では 1 つの転位があり、大部分は N 極性部近傍に存在していることが分かった。さらに、この GaN 基板の多光子励起 PL の測定を行った。多光子励起 PL による転位の GaN 膜中の挙動を観察することができ、常にファセットの谷部に吐き出されていることが明らかとなった。

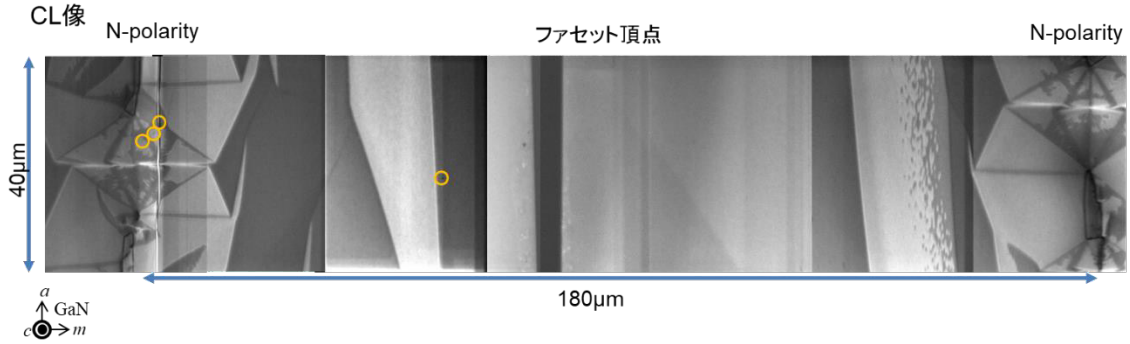


図 1　DEEP 法によるサファイア基板上 GaN の CL 像

引き続き、GaN 基板の転位付近の局所的な多光子励起 PL を実施した。転位近傍において微小領域で多光子 PL 測定を行い、GaN からの PL スペクトルの場所依存性を調査した。測定個所による PL スペクトルのピーク位置が異なることが分かり、転位芯との相関性があることが明らかとなった。詳細の解析は今後の課題である。

InGaN 下地層の高品質化に着目し、ファセット成長させることにより高品質 InGaN 下地層の作製に取り組んできた。本研究課題ではこの InGaN ファセット構造を様々な条件下において作製し、評価した。c 面サファイアの a 軸平行に SiO_2 のストライプパターンを製膜し、その後 MOVPE 法で window 領域から GaN のファセット構造を成長させ、その後 10 時間の InGaN の成長を行った。成長後の InGaN 層はファセット構造を有し、低転位密度領域が存在する完全緩和した高品質な厚い InGaN であった。次に成長時間を 20 時間に延ばし、さらなる高品質化の検討を行った。しかし、成長時間を長くした InGaN は結晶性が悪化しており、単なる厚膜化での高品質化は困難であることが分かった。これは InGaN ファセット成長を継続している場合に、積層欠陥の導入などが成長途中に生じることが予想された。この InGaN 試料を断面 TEM によって観察した。その結果、5 時間までの成長時間では新たに発生する転位は見られないが、10 時間以降では積層欠陥と思われる転位が断続的に発生していることが明らかとなった。

4. まとめ（Conclusion）

本研究課題では、高 In モル分率 InGaN 薄膜の成長を目指し、HVPE 法によりその下地基板となる高品質 GaN 基板の作製を行い、解析を主に多光子励起 PL によって評価した。その結果、GaN 基板の低転位メカニズムを解明し、転位近傍の PL スペクトルの観察に成功した。また、MOVPE 法によって、高品質 InGaN をファセット成長により調査し、低転位化と品質劣化機構を明らかにした。

謝辞（Acknowledgement）

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。

引用文献（Reference）

1)　Kensaku Motoki, Takuji Okahisa, Ryu Hirota, Seiji Nakahata, Koji Uematsu, Naoki Matsumoto, Journal of Crystal Growth 305 (2007) 377-383

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：工学院大 尾沼 猛儀　山口 智広　小林 拓也　中島 裕亮　力武 健一郎　横尾 浩和

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

Tohru Honda[1,2], Takeyoshi Onuma[1,2], Tomohiro Yamaguchi[1,2],
Takuya Kobayashi[2], Yusuke Nakajima[2], Kenichiro Rikitake[2], Hirokazu Yokoo[2]
[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

Keywords: GaN, metal substrate, conductive oxides, RF-MBE

In this year, we focused on the growth of conductive oxides (especially α-In_2O_3), instead of pseudo-metal substrate, in order to fabricate GaN-based integrated light emitting devices with vertical current injection. We succeeded the growth of single crystalline α-In_2O_3. The possibility of α-In_2O_3 as an alternative substrate for the growth of GaN is also discussed.

1. 緒言（Introduction）

我々はこれまで、GaN 系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。疑似金属基板は、金属表面酸化防止のため MBE 装置内設置のクヌードセンセルより金属原料を基板に照射することにより製作する。当研究室で所有する MBE 装置内の金属原料は Al、Ga、In であり、融点の一番高い Al を疑似金属基板材料としてこれまで用いてきた。しかし、Al 融点（660℃）に制限された GaN の低い結晶成長温度は高品質 GaN 結晶製作の妨げとなり、また、GaN 成長時に Al 層が窒化されてしまう等の数多くの問題が確認された。

そこで今年度、我々は疑似金属基板の代わりに、導電性酸化膜、特にコランダム構造の酸化インジウム（α-In_2O_3）に着目した。GaN の結晶成長にはサファイアが広く使われている。α-In_2O_3 はサファイアと結晶構造が同じであるため GaN との相性はいいものと期待できる。加えて GaN との格子不整合率は 0.2 %程度と非常に小さい。また、酸化物半導体の中では高い導電性も期待できるため、縦型電流注入が可能となるエピタキシャル金属層の代替え層として機能すると考えられる。ただし、In_2O_3 はビックスバイト構造を最安定構造とし、コランダム構造は準安定構造であるためその製作が難しい。

本研究では、α-In_2O_3 の結晶成長とその特性評価を行い、GaN 成長用基板としての可能性について検討を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

α-In_2O_3 の結晶成長にはミスト気相化学成長（mist-CVD）法を用いた。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を行った。その後、450°C でα-Ga_2O_3 を成長し、さらに 500~600°C にて 1 時間 In_2O_3 の結晶成長を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図１および図２に、製作した In_2O_3 サンプルの XRD θ-2θ測定結果と断面 SEM 像を示す。測定範囲 30~42° においてどの成長温度においても、41.6° 付近の(0006)α-Al_2O_3 からの回折ピーク、40.2° 付近の(0006) α-Ga_2O_3 からの回折ピークの他に、37.1° 付近に(0006) α-In_2O_3 からの回折ピークのみを確認した。最安定構造であるビックスバイト構造をもつ In_2O_3 の回折ピークは確認されなかった。また、非対称面測定を通して得られた結晶が単結晶であることも確認している。断面 SEM 像より成長温度を上げるにつれ膜厚が増加していることが確認できる。また 500°C、550°C では比較的平坦な膜が実現できているが 600°C になると三次元成長が支配的になった。700°C 程度の GaN 成長に対するα-In_2O_3 構造の耐性については更なる調査が必要となる。抵抗率は、アンドープであるが 1.5×10^{-3}~3.5×10^{-2} Ωcm の低抵抗結晶膜が得られた。

4. まとめ（Conclusion）

GaN 系集積化発光素子で必要となる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の代わりに透明酸化膜、特にα-In_2O_3 の可能性を検証するため、ミスト CVD 法を用いたα-In_2O_3 の結晶成長を行った。700°C 程度の GaN 成長温度域に対する構造耐性については更なる調査が必要であるが、1.5×10^{-3}~3.5×10^{-2} Ωcm の低抵抗率を持つ単結晶α-In_2O_3 の製作に成長し、疑似金属基板に変わる代替基板としての可能性を見出した。

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（17K0099）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。

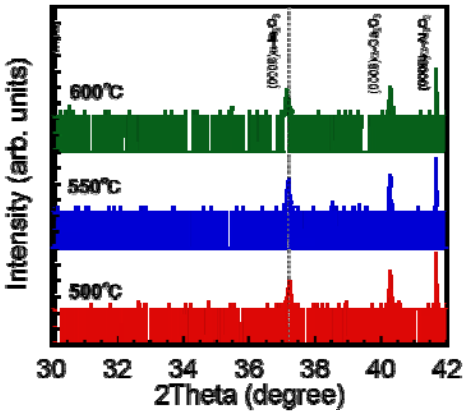


図１　α-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 に成長温度 500~600°C にて成長した In_2O_3 サンプルの XRD θ-2θ測定結果

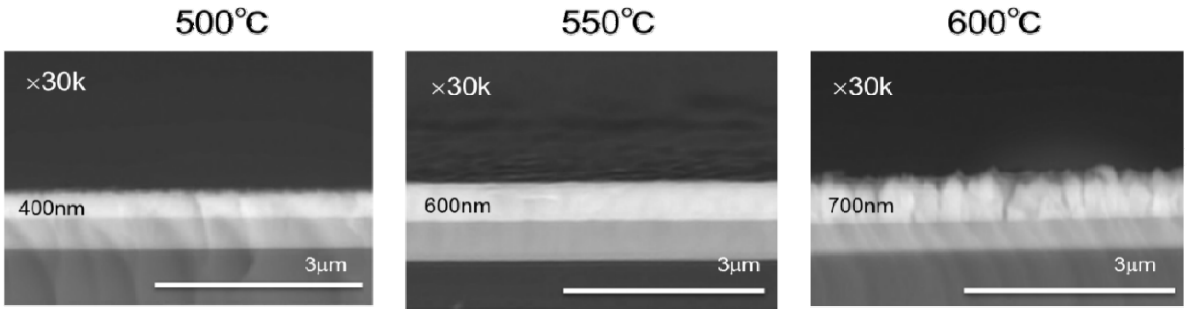


図２　α-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 に成長温度 500~600°C にて成長した In_2O_3 サンプルの断面 SEM 像

マイクロチャネルエピタキシーを用いた高品質・大口径 GaN 基板の作製

研究代表者：大阪大学　今西　正幸
研究分担者：大阪大学　今出　完　山田　拓海
三重大学　三宅　秀人　正直　花奈子　東北大金研　谷川　智之

Fabrication of Large-diameter GaN wafers with high crystalline quality by micro-channel epitaxy

Masayuki Imanishi, Mamoru Imade, Takumi Yamada,
Hideto Miyake[1], Kanako Shojiki[1], 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,

We have investigated the micro channel epitaxy technique for the fabrication of high quality GaN crystals. This study consists of three kinds of experiments. First, characterization of dark lines observed using a multiphoton-excitation microscope was demonstrated. The dark lines were classified by two indices: the contrast and the inclination angle. It implies that the type of threading dislocations can be identified using a multiphoton microscope. Dry etching of AlN films was demonstrated using an inductively-coupled plasma reactive ion etching. The etching rate was as low as 9 nm/min. Nonlinear increase of etching rate suggests the existence of an oxidation layer at the surface of the AlN film. Bulk GaN growth was demonstrated using a Na-flux method and propagation properties of threading dislocations at the homoepitaxial interface were investigated.

1. 緒言

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 10^6 cm^{-2} 程度存在し、満足のいく品質ではない。さらに、従来から成長面方位として用いられている(0001)面では、側壁に{10-11}面が非常に安定して形成され、膜厚の増大とともに口径が減少するため大口径化が課題である。これらの背景から本研究では、マイクロチャネルエピタキシーを基にした高品質・大口径 GaN 基板の作製技術の確立を目的とする。

本研究では、東北大学金属材料研究所 松岡研究室が開発した多光子励起顕微鏡による転位観察技術と三重大学が開発した選択成長技術および大阪大学が開発した GaN バルク成長技術を融合し、大口径・高品質 GaN 基板および高品質 AlN 結晶の作製を目指す。平成 29 年度は各グループにおいて以下の検

討を行った。東北大学金属材料研究所は多光子顕微鏡を用いた転位の種別判定について検討した。三重大学は AlN のマイクロチャネルエピタキシー実現に向けたドライエッチング条件を検討した。大阪大学はディッピング法の最適化による成長モード制御を試みた。

2.実験方法

東北大学グループは、GaN 基板の貫通転位を多光子励起顕微鏡により観察し、暗点のコントラストや暗線の *c* 面に対する傾斜角を観察した。多光子励起顕微鏡の外観写真を図 1 に示す。励起光源には Ti:Sapphire パルスレーザを用い、発振波長は 800 nm とした。レーザを GaN 基板に照射し、GaN から放射されるバンド端発光を光電子増倍管により検出し、多光子励起フォトルミネッセンス（PL）像を取得し、暗点や暗線の性質を解析した。

三重大学グループは、誘導結合型反応性イオンエッチング（ICP-RIE）による AlN のエッチングを試みた。ICP-RIE 装置の外観を図 2 に示す。エッチング用の試料にはサファイア基板上に成長させた AlN を用いた。試料にフォトレジスト OFPR を塗布し、リソグラフィーによりストライプパターンを形成した。フォトレジスト OFPR をエッチング用マスクとしてドライエッチングを行った。エッチングガスはアルゴンと塩素の混合ガスとし、圧力は 0.2 ~ 0.4 Pa とした。ICP 室の電力を 70 W とし、バイアス電力を 40 W とした。エッチング後のパターンの凹凸高さを触式段差計により計測した。

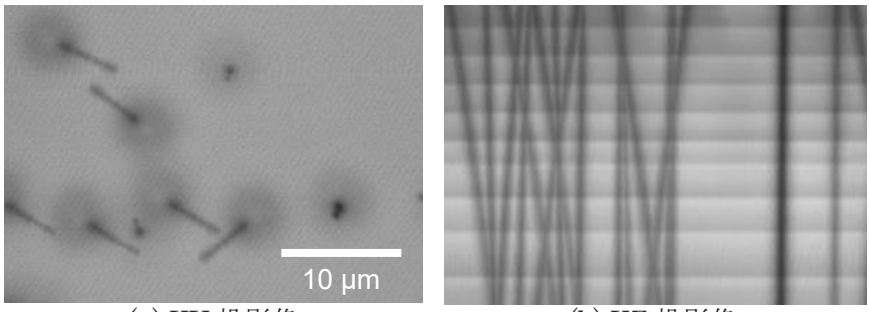
大阪大学グループは、Na フラックス法で作製した GaN 結晶上に HVPE によるホモエピタキシャル成長を試みている。今年度はその成長界面における貫通転位挙動を多光子励起顕微鏡により観察した。

図 1 多光子励起顕微鏡の外観

図 2 ICP-RIE 装置の外観

3. 研究成果

多光子励起 PL 像により観察された暗線の二次元投影像を図 3 に示す。コントラストにより分類すると、図 3(a)に見られるように、二種類の濃淡を有する暗点が存在した。さらに成長面である *c* 面に対する傾斜角を指標とすると、図 3(b)の暗線に見られるように、c 面方向に伝搬する貫通転位と 10° 程度傾斜した暗線が見られた。これらの性質は、貫通転位に含まれる非輻射再結合の性質や、成長中の伝搬のしやすさに起因すると考えられる。すなわち、多光子励起顕微鏡を用いた三次元観察により、貫通転位の種別が判定できる可能性を示唆する結果が得られた。



(a) XY 投影像　　(b) XZ 投影像

図 3 多光子励起顕微鏡により観察された暗線の二次元投影像

ICP-RIE エッチングによる AlN のエッチング深さとエッチング時間の関係を図 4 に示す。このときのバイアス電力は 50 W である。エッチングレートは最大で 9 nm/min 程度となった。エッチング時間を 13 分以上にするとレジストが消失した。また、エッチング深さは非線形に変化し、エッチング初期にはほとんどエッチングされていなかった。この原因は、表面に AlN の酸化層などが存在し、塩素プラズマと AlN との反応を阻害している可能性が考えられる。また、バイアス電力を 40 W に下げるとエッチングが進行しなかった。さらにエッチング速度を上げるためには、バイアス電力をさらに大きくし、エッチングの雰囲気に耐性のある Ni などをマスク材として用いる必要がある。

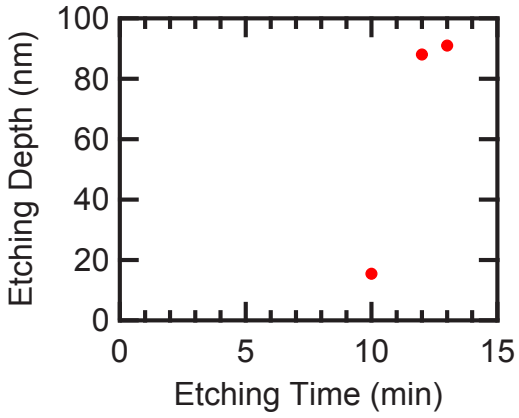


図 4 AlN のエッチング時間とエッチング深さとの関係

多光子励起 PL 像により、Na フラックス法で作製した GaN 結晶及び HVPE 結晶界面の観察を行った結果、大部分の貫通転位は界面で増加することなく伝播していることが分かった。一方、一部のジャイアントステップフロントに位置するファセット面（{10-11}面）上では転位の増加も見られ、当該領域については Na フラックス結晶と HVPE 結晶との格子定数の違いからミスフィット転位が発生していると考えている。近年見出した薄液成長法ではジャイアントステップの抑制に成功し、全面が完全に c 面で構成される GaN 結晶が得られており、当該結晶では HVPE 結晶と完全に格子整合し、HVPE 成長も問題なく実施可能であり、低転位な GaN ウエハを厚膜化可能であると期待される。

4. まとめ

本研究課題を通じて、GaN および AlN の高品質化に向けた結晶成長技術、加工技術、欠陥観察技術を検討し、マイクロチャネルエピタキシーに基づいた低転位結晶の作製に向けた有用な情報が得られた。

低温成長 GaAs 系半導体混晶内の双晶形成を制御する技術の開拓

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　平山賢太郎、 堀田行紘、 東北大学 金研　大野裕

Development of formation techniques of twins in low-temperature-grown GaAs-based semiconductors

Yoriko Tominaga[1], Kentaro Hirayama[2], Yukihiro Horita[3], and Yutaka Ohno[4]

[1]Graduate School of Advanced Sciences of Matter (AdSM), Hiroshima University, Higashihiroshima 739-8530

[2]Graduate student, AdSM, Hiroshima University, Higashihiroshima 739-8530

[3]Undergraduate student, School of engineering, Hiroshima University, Higashihiroshima 739-8530

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

Keywords: Low-temperature-grown GaAs-based semiconductor alloys, Molecular beam epitaxial growth, Ion implantation technique, Transmission electron microscope, Terahertz-waves, Photoconductive antennas

Low-temperature-grown (LTG)-$In_xGa_{1-x}As$ samples were grown on InP(001) substrates using molecular beam epitaxy (MBE) at the growth temperatures of 130-220 ˚C. A certain atom was irradiated into the surface of these samples using ion-implantation method. Results of X-ray diffraction (XRD) measurement and transmission electron microscope (TEM) observation indicated that amorphous $In_xGa_{1-x}As$ was formed at the surface of the samples by ion implantation and it can be transformed to single crystal by thermal annealing. This crystalized layer was confirmed to include a number of twins, and the result of this study suggests that the amount of the twins depend on surface and/or interface roughness of semiconductor substrates and layers, respectively, being directly beneath the crystalized layers.

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や、そうした欠陥を結晶内に制御性良く取り込む手法が、低温成長 GaAs の場合と比べて得られていない状況である。そこで本研究では、この欠陥制御法を確立す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 の結晶学的特性評価を行った。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

本研究では、分子線エピタキシャル (MBE) 成長装置を用いて、InP(001) 基板上に 130-220 ℃で成長もしくは堆積した $In_xGa_{1-x}As$ を用いた。試料の組成は電子線マイクロアナライザを用いて算出した。成長後に結晶をアモルファスにしたい場合には、ある元素(ここでは元素 A と記述する)を加速電圧とドーズ量を調整して $In_xGa_{1-x}As$ 層に打ち込んだ。試料は水素雰囲気中で 1 時間、600 ℃で熱処理した。熱処理前後の試料の結晶性は、X 線回折 (XRD) 法と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

本研究では、研究代表者が既に得ているアモルファス $In_xGa_{1-x}As$ の固相成長[7]に関する知見を基に、予め単結晶あるいはアモルファスであった $In_xGa_{1-x}As$ にイオン注入をすることによって得たアモルファス層を熱処理により結晶化することを試みた。イオン注入後の低温成長 $In_{0.48}Ga_{0.52}As$ の断面 TEM 像から、試料表面から約 160 nm の厚みの部分がアモルファスになっていることを該当層の電子線回折図形と併せて確認した。このアモルファス部の厚みは、イオン注入シミュレーションソフト SRIM (Stopping and Range In Matter)[8]を用いた元素 A の InGaAs に対する注入深さと概ね一致しており、このアモルファス領域はイオン注入によって形成されたと考えられる。一方、この試料を 600 ℃で熱処理した後の断面 TEM 像からは、アモルファスであった試料表層が変化していることがみてとれた。この該当部の電子線回折図形はスポット状であり、単結晶 InGaAs 層と同一の形状であったことから、アモルファス部分が熱処理によって単結晶化・再結晶化したことを確認した。この再結晶化層の断面 TEM 像の拡大図においては、多数の転位線のようなものが確認できた。この線の近傍を更に拡大すると、格子縞から双晶が形成されていることが確認でき、その該当部の電子線回折図形の主回折点の間に双晶由来のサテライトスポットが確認できたことから、断面 TEM 像内の線は双晶粒界であると結論付けた。

この低温成長 $In_{0.48}Ga_{0.52}As$ 上のアモルファス $In_xGa_{1-x}As$ と単結晶 InP 基板上のアモルファス $In_xGa_{1-x}As$ の熱処理による結晶化層の双晶の数は、前者の方が多かった。ここではこの要因を、固相成長層とその直下の層との界面の平坦性に着目して考察する。固相成長層とその直下の層との界面が平坦な場合にはその直上の層は原子の配列の乱れの少ない結晶が成長すると考えられるが、界面が荒れた箇所が存在すると、その上に荒れを反映した原子配列の乱れが存在し、結果としてその部分が双晶になることが考えられる。このことは InGaAs 以外の他の材料でも既に報告されている[9]。イオン注入後の $In_xGa_{1-x}As$ の場合、元素 A が注入されなかった直下の $In_xGa_{1-x}As$ 層には多数の貫通転位が存在していることを本研究の TEM 観察から確認した。よって、イオン注入層、すなわち熱処理後は結晶化した層と直下の $In_xGa_{1-x}As$ 層との界面に多数の荒れが存在し、結晶化はその荒れた界面上で起こったことになる。この界面の平坦性の違いが、今回の固相成長層内に含まれる双晶の数の差となって表れたものと推測される。今後の PCA の製作にあたっては、結晶内の双晶の有無によって THz 波の発生検出特性がどのように変化するのかを明らかにすることを目的とし、基板表面の平坦性に留意しながら固相成長を行っていく必要があることが本研究によって得られた知見である。

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 130-220 ˚C の範囲で成長した低温成長 $In_xGa_{1-x}As$ にある元素 A をイオン注入し、その際にアモルファスになった $In_xGa_{1-x}As$ が熱処理によって結晶化することを確認した。この結晶化層には双晶の形成が確認され、これらの結果から、固相成長で双晶の形成を制御する

には成長基板表面の平坦性が鍵となるという知見を得ることができた。今後は，$In_xGa_{1-x}As$ 以外の GaAs 系混晶の固相成長を試みると共に、基板の表面・界面の平坦性に留意しながら InP 基板以外の半導体基板上で固相成長層が得られるように当該制御法を更に開拓する計画である。

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).

7) Y. Tominaga, Y. Kadoya, H. Morioka, and O. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 110313 (2016).

8) http://www.srim.org/

9) 日本電子顕微鏡学会関東支部編,「先端材料評価のための電子顕微鏡法」, 朝倉書店, 1991 年.

Si 基板上の非鉛圧電体薄膜の結晶歪制御技術の開発

研究代表者：北見工業大学 大野　智也
研究分担者：北見工大 坂本 鏡憲　東北大金研 木口　賢紀　白石 貴久　今野 豊彦

Lattice Strain Engineering for Lead-free Piezoelectric Thin Film on a Si wafer

Tomoya Ohno[1], Akinori Sakamoto[1], Takanori Kiguchi[2], Takahisa Shiraishi[2], Toyohiko Konno[2]
[1]Department of Earth and Environmental Engineering, Kitami Institute of Technology, Kitami 090-0061
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Lattice Strain, Chemical Solution Deposition, Piezoelectric, Thin Film

Lead containing piezoelectric materials such as lead zirconate titanate (PZT) has been widely used as actuators. Although the excellent qualities of PZT, recently a lead-free piezoelectric materials which can substitute PZT are strongly desired due to a toxicity of the lead against humans. Among all the lead-free piezoelectric materials, alkali niobate materials such as $(K,Na)NbO_3$ (KNN) have drawn much attention because this material has relatively well piezoelectric property and high Curie temperature. In addition, our research group had reported the effect of the lattice strain on the piezoelectric property using PZT thin films. As a result, the piezoelectric property enhanced with increasing compressive lattice strain. Therefore, we attempted to induce compressive lattice strain to KNN thin film to enhance the piezoelectric property. As a result, KNN thin film with 0.35 GPa compressive residual stress showed relatively high piezoelectric property with d_{33} = 81 pm/V.

1. 緒言（Introduction,）

薄膜の電気特性は一般的に結晶配向性や微細構造、残留応力などにより大きく影響を受ける。近年これらの因子のうち、残留応力が圧電特性・強誘電特性に大きな影響を及ぼすことが明らかにされ、圧縮方向の応力を薄膜に印加することで、単結晶以上の電気特性が得られる事や、キュリー点が上昇する現象が報告されている。そのため、多くの研究者等によって薄膜の残留応力制御方法が検討されてきた。しかし、これらの制御方法の多くは単結晶基板を用いて残留応力を制御するため、コスト面から実用化に大きな課題が残っている。このような課題に対し我々はこれまでの研究で、液相法により作製したチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜を用いて、バッファー層の構造設計により市販の Si 基板上で、目的とする圧縮方向の応力を印加することに成功した[1)]。

また圧電体材料はこれまで PZT を中心とする鉛系材料が提案されてきたが、昨今の環境問題への取り組みの一環として、非鉛圧電体材料の開発が急速に進んでいる。しかしこれまで提案されてきた非鉛系圧電体材料は、バルク形状では比較的良好な圧電特性が報告されていても、薄膜形状では圧電特性が低下するとされている。これは薄膜形状にすることで結晶径が小さくなる事などが要因とされている。そこで本研究では、薄膜形状における結晶子径の課題解決は困難であると考え、鉛系圧電体薄膜の特性向上に効果があった圧縮歪の人工的な印加によって、比較的良好な圧電特性を有する非鉛圧電体薄膜の開発を実施した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究では、非鉛圧電体材料として$(K_x,Na_{1-x})NbO_3$ (x=0.5) (KNN)を選択し、液相法により Si 基板上に KNN 薄膜を作製した。KNN 前駆体溶液は、出発原料にカリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、ナトリウムエトキシドを選択し、2ーメトキシエタノールを溶媒として作製した。作製した前駆体溶液を Si 基板上にスピンコート法により製膜し、350℃10 分の条件で前熱処理することで残留有機物を熱分解した後に、650℃10 分の条件で結晶化を行った。Si 基板上の KNN 薄膜の結晶歪量を制御するため、焼成時の熱応力を制御する観点から、KNN と比較的熱膨張係数の近い $SrRuO_3$ (SRO)と

圧縮方向の熱応力を印加する目的で KNN よりも熱膨張係数が圧倒的に大きい $LaNiO_3$ (LNO)を、応力制御用のバッファー層材料として選択した。すなわち KNN 薄膜を LNO/Si 上及び SRO/LNO/Si 上に製膜することで、それぞれ歪状態の異なる KNN 薄膜の作製を実施した。

得られた薄膜の微構造及び膜厚を走査型電子顕微鏡(SEM)、結晶相及び結晶歪量の評価を X 線回折法、圧電特性を圧電応答顕微鏡により評価し、結晶歪量の違いによる KNN 薄膜の圧電特性への影響について調査した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 にそれぞれのバッファー層上に製膜した KNN 薄膜の XRD パターンを示す。図 1 より、本研究で作製した KNN 薄膜はいずれのバッファー層を用いてもペロブスカイト単相であり、100 方向に配向した薄膜が得られた事を確認した。本研究で応力制御用バッファー層として選択した LNO 層は a 軸方向に自己配向しているため、LNO が SRO 及び KNN に対してシード層としての効果を発揮したため、このような結果が得られたと考察した。すなわち、本研究で作製した KNN 薄膜は、結晶配向性がほぼ等しいため、結晶方位に起因する電気特性への影響は無視できると結論づけた。

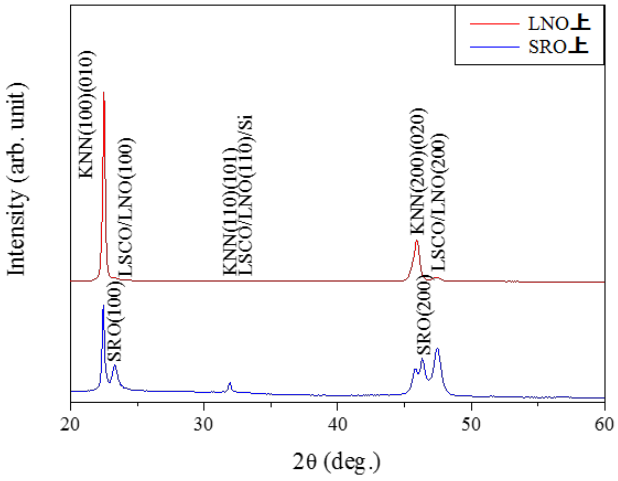


図 1　LNO 及び SRO/LNO 上の KNN 薄膜の XRD パターン

図 2 に KNN/LNO/Si 薄膜の断面 SEM 観察像を示す。断面 SEM 観察の結果から、得られた KNN 薄膜の膜厚は約 520 nm であり、非常に緻密な薄膜が得られている事を確認した。またバッファー層として使用した LNO 層の膜厚は 160 nm であり、その構造は比較的ポアラスである事を確認した。これまでの研究成果で、ポアラスな構造の LNO をバッファー層として使用する事で、Si 基板からの熱応力(引っ張り方向)を緩和させる事が可能である事が確認出来ているため、SEM 観察結果から、想定どおり非鉛圧電体薄膜に対して圧縮方向の熱応力が印加可能であると予想した。

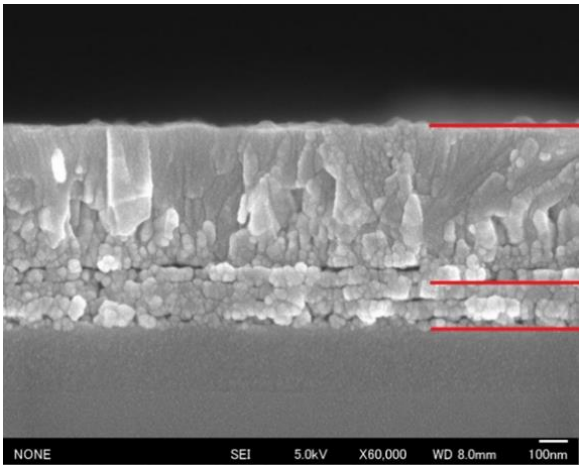


図 2　KNN/LNO/Si 構造の断面 SEM 観察結果

次に得られた薄膜の結晶歪量を算出するため、図 1 で測定された XRD 回折パターンの 45° 付近に存在する KNN のピーク分離を実施した。図 3 にピーク分離の結果を示す。45° 付近の KNN のピークは左右非対称であるため、二本以上のピークによりピークが構成されていると想定し、フォークト関数を用いてピーク分離を実施した。また熱処理条件が一定であるため、面外方向に対する結晶子径は結晶方位に依存せず同一であると想定して、各ピークの半値幅は一定という想定で解析を行った。その結果、図 3 に示すように 45° 付近の KNN のピークは KNN(200)及び KNN(020)の二本のピークで構成されていると結論づけた。そこで次に結晶歪量を評価するため、Ψ 角を変化させながら 45° 付近のピーク位置の測定を実施し、$\sin^2\Psi$ 法により薄膜に印加されている歪量を決定し、ヤング率と

ポアソン比を用いる事で残留応力の算出を行った。

$\sin^2\Psi$ 法により算出された残留応力値は LNO/Si 上の KNN で- 0.35 GPa、SRO/LNO/Si 上の KNN で-0.15 GPa となった。KNN/LNO と KNN/SRO 間の熱膨張係数差に起因する熱応力の値は、それぞれ-0.28 GPa、-0.13 GPa である。すなわち算出された残留応力値は熱応力の理論値と比較的近似しており、鉛系圧電体薄膜の時と同様に、バッファー層構造の設計によって、非鉛圧電体薄膜の残留応力すなわち結晶歪量を制御可能であった事が確認出来た。

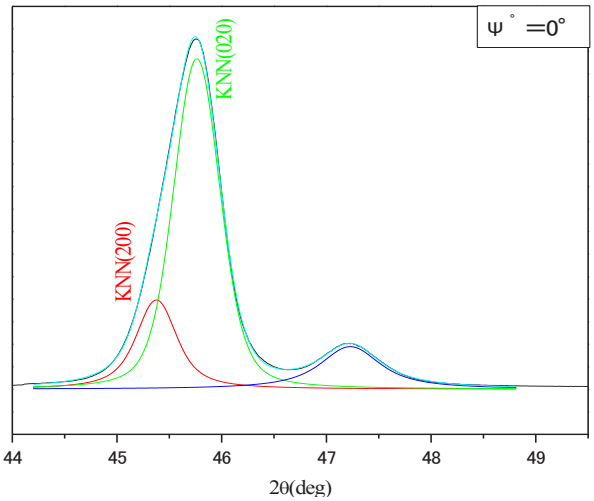


図 3　45° 付近の KNN のピーク分離結果

最後に結晶歪量の異なる KNN 薄膜の圧電特性を評価する事で、非鉛圧電体材料における結晶歪制御の効果を検討するため、作製した KNN 薄膜の電界印加による変位量を圧電応答顕微鏡(PFM)により評価した。図 4 にそれぞれの薄膜の電界印加による変位量を示す。また図 4 の傾きから、それぞれの KNN 薄膜の圧電定数 d_{33} を算出したところ、KNN/SRO/LNO/Si で 19 pm/V、KNN/LNO/Si で 81 pm/V となった。すなわち PZT 薄膜の場合と同様に、圧縮方向の残留応力値が増加するに従って圧電定数 d_{33} が増加する事が確認出来た。これまで気相法を中心に KNN 薄膜が作製され、圧電特性が評価されているが、歪制御を行っていない KNN 薄膜では、気相合成した非常に緻密な KNN 薄膜であっても d_{33} = 58 pm/V や、74 pm/V と報告されている [2,3]。すなわち液相合成により作製した KNN 薄膜でも、歪制御を適切に実施する事で気相法以上の圧電特性の発現が可能であり、比較的良好な圧電特性を持つ非鉛圧電体薄膜の開発が可能である事が示された。

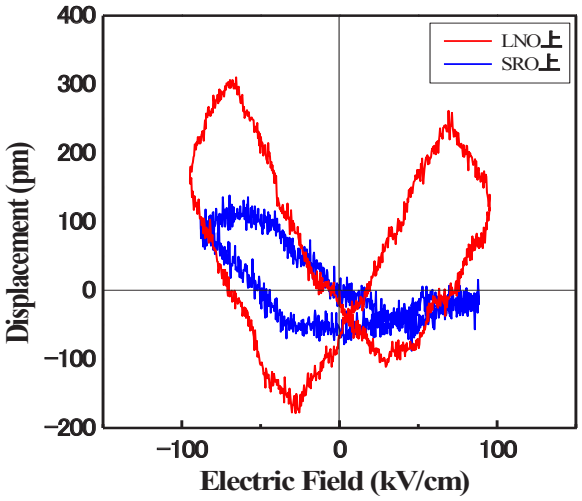


図 4　KNN/LNO と KNN/SRO/LNO での電界印加による変位量

4. まとめ（Conclusion）

液相法により結晶歪量の異なる KNN 薄膜の作製を実施した。結晶歪量を XRD により評価したところ、想定通りの結晶歪の印加に成功した。また圧電特性を評価したところ、歪量に応じて圧電特性が増加する事を確認し、比較的良好な圧電特性を持つ非鉛圧電体薄膜の作製に成功した。

謝辞（Acknowledgement）

本研究は、東北大学金属材料研究所の共同利用研究（受け入れ先：不定比化合物材料学研究部門）による研究助成を受けたものです。

引用文献（Reference）

1) Ohno et al. Thin Solid Films 585 (2015) pp.91-94.
2) Nguyen *et al.* Material Letter 164 (2016) 413-416.
3) Kim *et al.* Acta Materialia 60 (2012) 3107–3112

共沈法で製作した粉体を用いた GAGG 透明セラミックの製作

研究代表者：大阪大学レーザー科学研究所 藤岡　加奈
研究分担者：東北大金研 黒澤　俊介 山路　晃広

Fabrication of transparent GAGG ceramic using powders synthesized by co-precipitation method

Kana Fujioka, Shunsuke Kurasawa[1], Akihiro Yamaji[1]
Institute of Laser Engineering, Osaka University, Suitashi 565-0871
[1] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: transparent ceramic, scintillator, powder, co-precipitation

Although cerium-doped gadolinium aluminium gallium garnet Ce:GAGG ($Ce:Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$) is an excellent scintillator material, it is difficult to grow a single crystal due to incongruent compound. However, since GAGG is a cubic crystal system, we tried to fabricate a transparent ceramics with powder synthesized by a liquid phase method.

The transmittance of the fabricated 1-mm thick GAGG ceramics reached 69% at a wavelength around 550 nm corresponding to a peak in the emission spectrum. On the other hand, the intensity of scintillation light emission was not sufficient, and a long afterglow was observed with an excitation by ultraviolet laser pulse. However, it is inferred that the scintillation performance can be substantially improved by reducing the oxygen defects.

1. 緒言

放射線検出素子であるシンチレーターやレーザー発振・増幅素子などの発光体には長らく単結晶が用いられてきた。しかしながら、発光賦活用の添加剤の偏析が必然的に生じ、これに伴う結晶不均一性が発光特性に影響を及ぼす問題があった。セラミックスの利点はこのような偏析が抑えられ、材料製作の歩留まりも向上することが期待できることである。加えて、セラミックス製作は単結晶育成法とは異なり基本的には焼結法であるために、高価な貴金属坩堝や高周波電源等が不要で設備投資も少なくて済み、電気代等のランニングコストも単結晶製造と比べて少ないことから、製造コストの大幅な低減も期待できる。

本研究では、既存のシンチレーター材料である Ce^{3+}イオン添加 GAGG($Gd_3Al_2Ga_30_{12}$) [1, 2]に着目した。この材料のシンチレーション特性は優れているものの、分解溶融型化合物であるために単結晶の育成においては Al と Ga の組成比の調整が必要である。そこで、透光性セラミックスに適した立方晶系であることを利用し、液相合成法による粉体を用いてセラミック製作を行い、そのシンチレーション特性を評価した。

2. 実験方法

セラミックス焼結用粉体は共沈法（normal-strike 法）で製作した。硫酸アルミニウムアンモニウム（$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$）、硝酸ガリウム（$Ga(NO_3)_3 \cdot nH_2O$）、硝酸ガドリニウム（$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$）、硝酸セリウム（$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$）の水溶液を化学量論比（$1mol\%Ce:Gd_3Al_2Ga_30_{12}$）で調合した。その混合液に沈殿剤を滴下し、得られた前駆体を大気焼成して Ce:GAGG 粉体を得た。この粉体をスリップキャスト法で成形し、様々な条件でセラミックスの焼結を行った。

得られたセラミックスのシンチレーション特性は ^{137}Cs ガンマ線（662 keV）を用いて評価した。また、蛍光の時間特性は 450 nm と 355 nm のレーザーを用いて測定した。

3. 結果および考察

共沈法で製作した粉体の組成は、X 線回折パターンによって確認した。**JCPDS**(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)カードには今回の目的物質である $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ のデータは登録されていない。そのため、既存の登録データ $Gd_3Ga_5O_{12}$(#13-0493)、$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$(#46-0448)などの回折パターンを参照し、主ピークの回折角度(２θ)を比較検討した。図１の既存データとそれを結ぶ直線で示すように、Gd-Al-Ga 系の酸化物の主ピーク角度は Ga の置換数にほぼ比例する。したがって、$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ の主ピークの角度はおよそ 32.6°であると推定され、製作した粉体の主ピークの角度がこれと一致することから、所望の組成比 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ の粉体が製作できたと判断した。

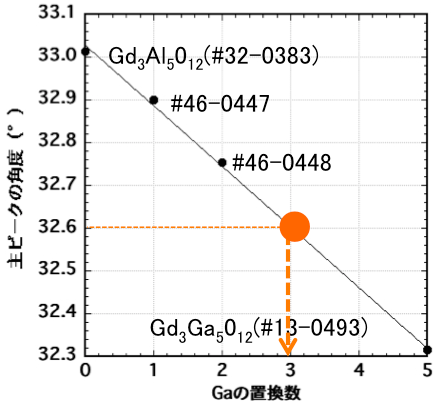


図１　GAGG 中の Ga 元素量と X 線回折主ピークの角度の関係

スリップキャスト法で成形した Ce:GAGG を雰囲気置換型加熱炉で焼結した。大気および真空の雰囲気において 1450℃-５時間で焼結したが、どちらの条件でも透光性は得られなかった。これらのサンプルの元素組成について、蛍光 X 線装置を用いて分析したところ、真空焼結では、Ga 量、Al 量が減少していることが分かった。そのため、大気中で焼結後、熱間等方圧力加圧（HIP）処理によって焼結体の緻密度を改善し、透光性を上げる試みを行った。焼結と HIP 処理の組み合わせによって製作した透光性セラミックスの写真と透過スペクトルを図２に示す。厚さ 1 mm 換算で発光ピーク波長の 550 nm 付近での透過率は 69%であった。サンプルの色が黒ずんでいるのは、酸素欠陥及び HIP のグラファイトヒーターからの炭素混入の影響であると思われる。

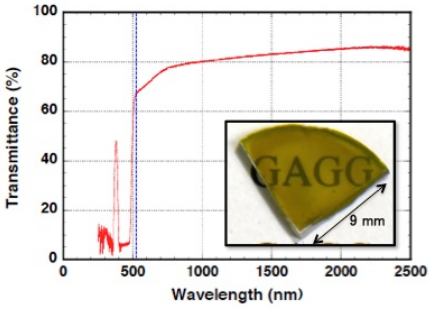


図２　Ce:GAGG セラミックの写真と透過スペクト

^{137}Cs ガンマ線（662 keV）励起における蛍光の観察は発光強度が低く定量的な評価できなかった。図２の透過スペクトルにおける波長 440 nm 近傍の吸収は $Ce^{3+}(E_{2g})$によるものである。450 nm 光励起により図３に示す蛍光スペクトルが得られ、Ce の発光に起因する 500～700 nm のブロードな蛍光（ピーク波長 540 nm）が確認できた。また、図４に波長 355 nm のパルスレーザー（パルス幅約 10ns）で励起したときの蛍光減衰の時間波形を示す。蛍光寿命（ピークから 1/e になるまでの時間で定義）は、製作条件に依存して 26～53 ns であったが、単一の指数関数的な減衰ではなく、アフターグロー成分が多く蛍光効率が低い。これは酸素欠陥によるものであり、酸素雰囲気でのアニール処理で改善されると思われる。

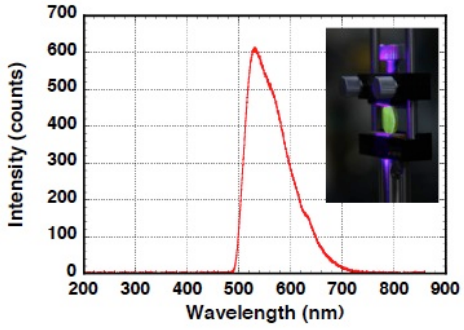


図３　450 nm 光で励起したとの発光スペクトルとサンプルの写真

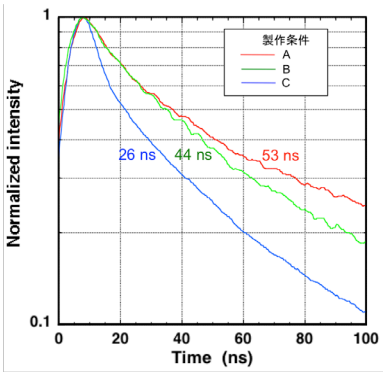


図４　355 nm パルスレーザー光励起による蛍光減衰の時間波形

4. まとめ

分解溶融型化合物で単結晶育成が困難な Ce:GAGG のセラミック化を行い、発光ピーク波長近傍の 550 nm で透過率 69%（厚さ 1 mm 換算）の透光性を得ることができた。現状では、シンチレーション発光量が十分ではないものの、レーザー光による蛍光特性の試験によって酸素欠陥の存在が示唆され、これの軽減によってシンチレーション性能を向上できるものと推察される。

引用文献

1) K. Kamada, M. Nikl, S. Kurosawa, *et al.* "Alkali earth co-doping effects on luminescence and scintillation properties of Ce doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillator." Optical Materials 41 (2015): 63-66.
2) K. Kamada, S. Kurosawa, *et al.* "Cz grown 2-in. size Ce: Gd_3 (Al, Ga) $_5O_{12}$ single crystal; relationship between Al, Ga site occupancy and scintillation properties." Optical Materials, 36(12), (2014):1942-1945.

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 $(Fe,Ni)_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$ were synthesized by hydrothermal reaction and characterized by X-ray diffraction. These crystals are isostructural with the hureaulite mineral. Lattice constants of crystals were decreased with Co and Ni contents.

The aluminum cobalt phosphates with zeolite structure using 2-imidaozlidinone as Organic structure-directing agents were synthesized by solvothermal reaction. We found that GIS and LAU of zeolite framework structures are formed through the action of 2-imidazolidinone, and a hydrolysis product of 2-imidazolidinone are incorporated in the zeolite frameworks.

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。

本研究では、ヒューレライト構造のリン酸塩において、遷移金属サイトの組成変化に伴う構造変化について調べた。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[1]で、Mn サイトには少量の Fe が固溶している。またヒューレライトを合成した場合、Mn を Fe で 100%置換することが可能である。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。

また遷移元素を含むアルミのリン酸塩において、新たな有機構造規定剤を用いることで新奇なゼオライトを得ることを試みた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

ヒューレライトの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。試料の組成は SEM-EDX および EPMA で調べた。

ゼオライトの試料合成も水熱法およびソルボサーマル法により行った。原料には $Al(OH)_3$、CoO、有機構造規定剤、オルトケイ酸テトラエチル、リン酸を用いた。秤量した原料を純水またはエチレングリコール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、160 ℃で 72 時間反応させた。生成物の処理およびヒューレライトと同様に行った。また試料中に含まれる有機物を同定するため、TG-DTA/MS を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

3-1. ヒューレライト

Fig.1 に $(Fe,Co)_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$ の粉末 XRD パターンを示した。Co 置換量 70 %までは、ほぼ単相のヒューレライトが生成した。80 %では不純物相が多くなり、90 %以上ではヒューレライトは生成しなかった。粉末 XRD パターンから格子定数を求めたところ、Co 置換量の増加に伴い減少することがわかった。これは Fe^{2+} よりも Co^{2+} のほうがイオン半径が小さいことによると考えられる。

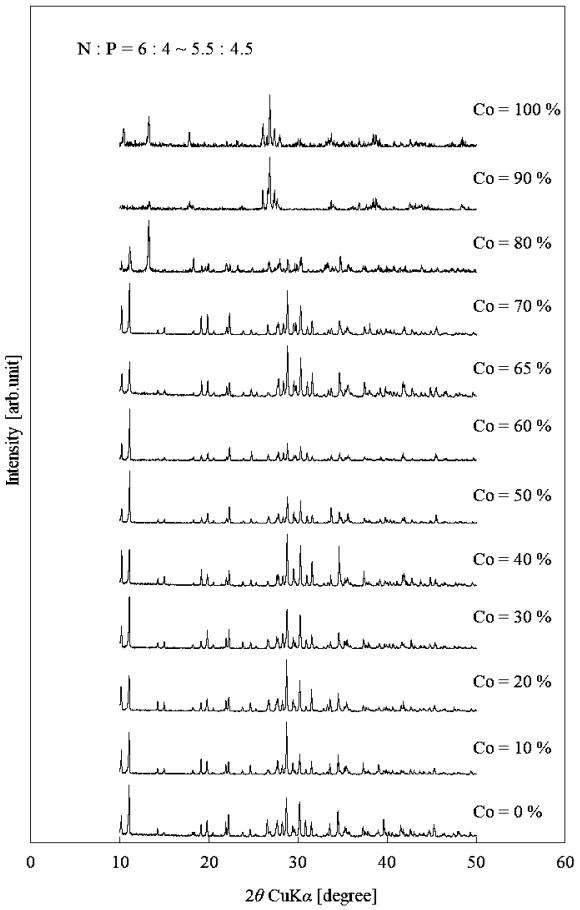


Fig.1 $(Fe,Co)_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$ の XRD パターン

得られたヒューレライトは、Co を含まない試料は淡緑色、それ以外は淡赤色透明な 50～200 μm程度の歪んだ立方体や菱形の結晶であった。また結晶の赤色は Co 置換量の増加に伴い濃くなったことから Co^{2+} に由来すると考えられる。これらの結晶を単結晶 XRD によりヒューレライトであることを確認し、格子定数を求めた。格子定数は Co 置換量の増加に伴い減少したが、均等な減少ではなかったため、SEM-EDX で結晶の組成を分析した。単結晶における Co の分析組成に対する格子定数 *a* の関係を Fig.2 に示した。格子定数 *a* は Co の増加に伴い直線的に減少していることがわかる。

$(Fe,Ni)_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$ の場合も同様の結果となった。しかしながら、Ni の置換範囲は Co の場合よりも狭く、SEM-EDX による分析値で 10 %程度までしか Ni は置換しなかった。これは

Ni^{2+}のイオン半径が Co^{2+}よりもさらに小さいためであると考えられる。

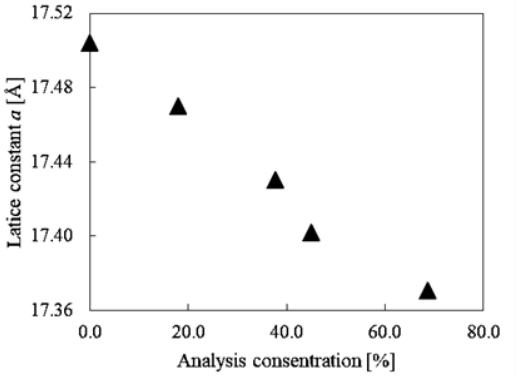


Fig.2　Co 置換量と格子定数 *a* の関係

3-2. ゼオライト

有機構造規定剤として 2-イミダゾリジノン（エチレン尿素）、2-ピロリドン、2-ピペリドン、1,3-ジメチル2イミダゾリジノンを用いてゼオライトの合成を試みた。その結果、2-イミダゾリジノンを用いた場合のみゼオライトを得ることができた。得られたゼオライトは濃青色の結晶であった。また生成したゼオライト骨格は溶媒により異なり、水の場合は LAU 骨格構造が、エチレングリコールの場合は GIS 骨格構造が生成したことが単結晶 XRD より明らかになった。いずれのゼオライトも骨格構造が歪んでおり、内部に含まれる有機物の構造は決定することができなかった。得られたゼオライトの格子定数を Table 1 に示した。しかしながら、溶媒として水を用いた場合に内部にエチレンジアミンを含む $CoAlP_2O_8C_2H_9N_2$[2]が副生していることから、2-イミダゾリジノンは合成過程で加水分解していると推察された。Fig.3 に 2-イミダゾリジノンの加水分解を示した。

Table 1　ゼオライトの格子定数

	LAU構造結晶	GIS構造結晶
a (Å)	13.526（1）	14.2409(12)
b (Å)	14.023（1）	9.5421(8)
c (Å)	15.735（1）	10.0431(8)
α (deg)	91.242（6）	90
β(deg)	113.536（8）	133.236(9)
γ(deg)	89.339（1）	90

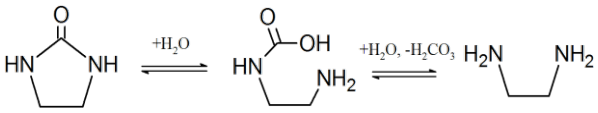


Fig.3　2-イミダゾリジノンの加水分解

ゼオライト内部の有機物を調べるために TG-DTA/MS を行った。LAU 構造の試料では、300 ℃付近でエチレンジアミンの脱離が観察されたため、内部に含まれる有機物はエチレンジアミンであると考えられる。一方 GIS 構造の試料では、脱離したガス中にエチレンジアミンおよびその他の有機物は観察されなかった。しかしながら有機物の分解生成物と思われる NH_3 の脱離が 400 ℃付近で観察された。このことから、溶媒がエチレングリコールのである GIS 構造の場合は、2-イミダゾリジノンの加水分解がエチレンジアミンまで進行せずに、中間生成物のままゼオライト内部に含まれている可能性が示唆される。

TG-DTA/MS の結果を基にゼオライトの熱処理を行い、ゼオライト骨格を保ったまま有機物を除去することを試みた。熱処理後の試料は粉末 XRD により、ゼオライト骨格は崩壊していることがわかった。このことから、本研究で得られた 2 種類のゼオライトの熱処理を行うと、内部の有機物が脱離するとともに骨格構造が崩壊すると考えられる。

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。$(Fe,Co)_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$においては、Fe に対して Co を約 70 %、$(Fe,Ni)_5(PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2O)_4$においては、Fe に対して Ni を約 10 %置換したヒューレライトを得ることができた。ヒューレライトの格子定数は、Co または Ni の増加に伴い直線的に減少した。これは遷移金属サイトにおける平均イオン半径の減少を反映していると考えられる。

新しい有機構造規定剤として 2-イミダゾリジノンを用いることで、歪んだ LAU 骨格構造および GIS 骨格構造を持つゼオライトを合成した。LAU 構造と GIS 構造は溶媒を水またはエチレングリコールとすることでつくり分けることができた。ゼオライト内部の有機物は 2-イミダゾリジノンの加水分解生成物と考えられる。いずれのゼオライトも、加熱処理により有機物を脱離させると同時にゼオライト骨格構造は崩壊した。

引用文献（Reference）

[1] Zhangang Han et al., J. Solid State Chem, **179**, p3209-3213 (2006)

[2] L. Golic *et al.*, Zeolite, **15** p104-110 (1995)

白金（111）上へのペロブスカイト薄膜の
（110）方位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：東北大金研 木口 賢紀　今野 豊彦

(110) epitaxial growth of perovskites on (111)Pt

Kiyoshi Uchiyama, Takanori Kiguchi[1], Toyohiko J. Konno[1]
Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College, Tsuruoka 997-8511
[1]Department of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8599

Keywords: orientation control, seed layer, conductive oxide

A highly (110)-oriented $SrRuO_3$ (SRO) thin film was successfully deposited on (111)Pt/TiO_x/SiO_2/Si substrates using Y-doped $SrZO_3$ (SZYO) and Y-doped $BaCeO_3$ (BCYO) thin films as a seed layer. Especially, the SRO film deposited on the SZYO seed layer show the narrow diffraction peaks which are corresponding to those of 110-related diffractions. On the other hand, the (100)-oriented SRO was also obtained when it was deposited on the $LiNiO_3$ (LNO) seed layer. As the SRO possesses good electrical conductivity, we consider these SROs can be used not only for revealing anisotropy of the electric properties but also for the actual device applications.

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）、は機能性セラミックスとして極めて重要な位置を占めるが、それらは大きな結晶方位依存性を持ち、その配向性によって物性が大きく変化することが知られている[1)]。そのためそれら薄膜の結晶方位制御はペロブスカイト系材料の高性能化のために重要な手法となる。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、単結晶基板を用いた成膜はその物性の解明には有効であるのの、基板コストの問題から実際のデバイスへの応用は難しい。そこで私たちは、実デバイスへの応用を視野に入れ、現在薄膜デバイスにおいて広く用いられている安価な(111)Pt/TiO_x/SiO_2/Si 基板（以下、(111)Pt/Si 基板と記す）上でペロブスカイト系薄膜の配向性制御する技術の開発を目指している。

前年度では、私たちは Y ドープした $SrZrO_3$（SZYO）（格子定数 : 4.41 Å（擬立方晶表示））や $BaCeO_3$（BCYO）（格子定数 : 4.10 Å（擬立方晶表示））薄膜が、(111)Pt/Si 基板上に高度に(110)配向することを見出した。しかし、SZYO や BCYO は室温において絶縁体である。一般に機能性薄膜を電子デバイスに応用する際には、多くの場合、薄膜下部にも電極が必要とされることから、機能性薄膜の下地が導電性を持たない SZYO や BCYO では電子デバイスを作製することができない。

そのため本年度は、SZYO や BCYO をシード層として用い、その上にペロブスカイト系の導電性酸化膜を形成することを試みた。またあわせて、他の面方位制御についても検証するために、(111)Pt/Si 基板上に(100)成膜することが知られている $LaNiO_3$（LNO）についても成膜を行い、それをシード層に用いて導電性酸化物薄膜の(100)面方位での配向制御についても検証を行った。

本研究では導電性酸化物の中でも、格子定数が PZT や BST などの他のペロブスカイト系酸化物（格子定数 : 3.9~4.1 Å）や Pt（格子定数 : 3.92 Å）に近く結晶構造も立方晶である $SrRuO_3$（SRO）（格子定数 : 3.93 Å）に着目し、SZYO や BCYO、LNO 等をシード層に用いて、SRO 薄膜を目的とする面方位に配向制御を行うことを目的とした。

本目的が実現されれば、SRO は高い導電性 (バルク抵抗率約 280μΩ・cm)を持つため、電子デバイスにおける配向制御性と導電性の確保を両立可能となり、それを電子デバイスに応用することで電子

デバイスの高性能化が期待される。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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）薄膜を成膜した。成膜条件については予備実験で結晶性が最も向上した成膜温度 500 ℃、圧力 0.1 Pa、成膜雰囲気 Ar とした。

その後、SRO については、SRO の成膜で実績のある東京工業大学の舟窪浩教授に依頼してスパッタ成膜した他、自身が保有するスパッタ装置を用いて成膜を行った。

また、RF マグネトロンスパッタ法により(111)Pt/Si 基板上に LNO を作製し、その上に SRO を成膜して、SRO の(100)配向の可能性についても検証した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

3-1　SZYO および BCYO シード層を用いた SRO の（110）配向制御

図 1 に SZYO および BCYO をシード層として作成した SRO の X 線回折図形（θ -2 θ 法）を示す。なお、比較のため（110）の配向制御に関して既に報告されている PdO をシード層に用いた成膜結果についても示す[2]。

図から明らかなように、PdO、SZYO、BCYO のどのシード層を用いた場合でも高度に（110）配向した SRO が得られていることがわかる。中でも SZYO をシード層とした場合が、最も SRO の半値幅が狭くなっており、SRO が最も高度に（110）配向していることがわかる。これは SRO と SZYO の格子定数の差が BCYO と SRO の差よりも小さいためと考えられる。

図 1 (c)に示した PdO をシード層に用いる場合、PdO の作製方法が他の SZYO や BCYO に比べ複雑となる[3]。PdO シード層を作製するためには、いったん(111)Pt/Si 基板上に(111)配向 Pd を成膜したあと、その表面のみ酸化させることで（101）PdO を得ているが、今回の結果からそのような複雑なプロセスを経ることなく、最適条件で SZYO や BCYO を成膜することで、(110) 配向のシード層となりうる(110)配向層を形成できることがわかった。

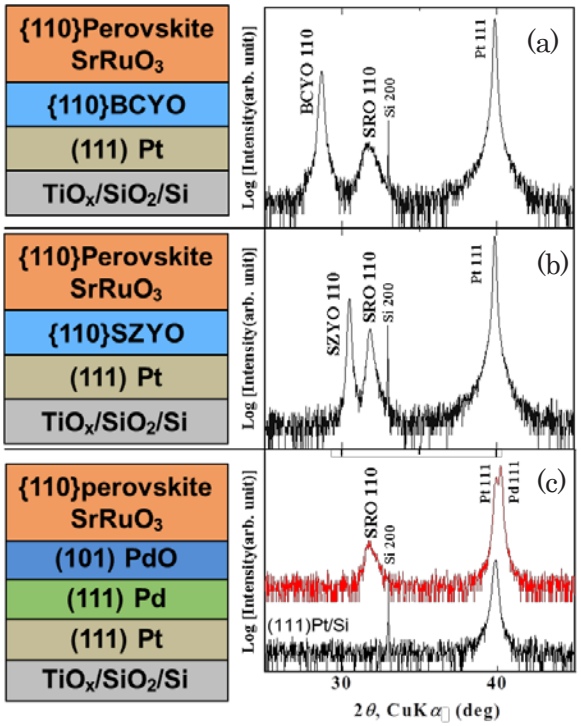


図 1　各種シード層を用いて作製した SRO の X 線回折図形。シード層：(a)BCYO、(b)SZYO、(c)PdO

3-2　LNO シード層を用いた SRO の（100）配向制御

次に（100）配向した SRO の作製について検討をおこなった。これはすでに文献などで報告されている方法で、LNO が(111)Pt/Si 基板上に高度に（100）配向することを利用し、それをシード層として用いることでペロブスカイト系酸化物を高度に（100）配向させるものである。

図 2 に(111)Pt/Si 基板上に成膜した LNO およびその上に種々の成膜圧力下で SRO を形成した資料

についての X 線回折結果を示す。図２より良好に（100）配向した LNO が形成されていることがわかる。一方で、その上に SRO を形成した場合、成膜圧力によって得られた SRO の配向性が異なり、1.0Pa と 10.0Pa では（100）配向が、5.0Pa で（110）配向が得られていることがわかる。

5.0Pa でのみ（110）配向が確認される成膜メカニズムについては不明であるが、いずれにせよ LNO をシード層に用い、成膜条件を選ぶことにより、（100）配向した SRO が得られることが分かった。

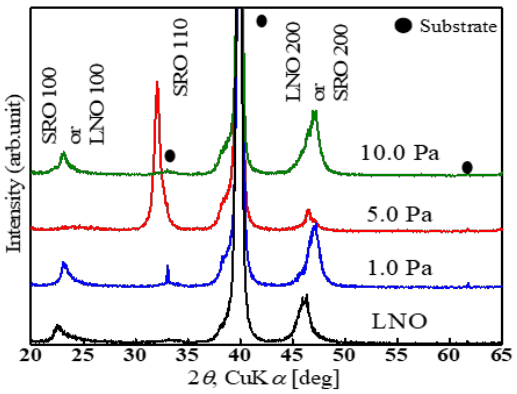


図２　(111)Pt/Si 基板上に作製した LNO および、LNO をシード層として用い種々の成膜圧力下で作製した SRO の X 線回折図形

4. まとめ（Conclusion）

今回の研究により、シード層を適切に使い分けることによって(111)Pt/Si 基板上に高度に配向した（110）SRO および（100）SRO が得られることがわかった。一般的に、SRO（格子定数：3.93Å）は Pt（格子定数：3.92Å）と格子定数が近く、(111)Pt/Si 基板上にシード層なしで成膜すると高度に(111)配向することが知られている [3]。そのため今回の結果と合わせて、高度に（100）、(110)、（111）配向した SRO を簡便に得る方法が確立できたといえる。今後はこれらの高度に配向した SRO 上に機能性ペロブスカイト酸化物薄膜を形成し、その物性を詳しく調べることによって、物性の異方性検証を行っていく予定である。

謝辞（Acknowledgement）

SRO の成膜にご指導、ご協力をいただいた東京工業大学物質理工学院材料系舟窪浩教授に感謝いたします。

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) T. Sato, T. Inoue, D. Ichinose, H. Funakubo, K. Uchiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 02BC19.

3) 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.

強誘電体薄膜への応力印加効果に関する微細構造解析に関する研究

研究代表者：静岡大電研 坂元 尚紀
研究分担者：東北大金研　木口　賢紀　静岡大電研　川口　昂彦　脇谷　尚樹　鈴木　久男

Structure analysis of stressed ferroelectric thin films

Naonori Sakamoto[2], Takanori Kiguchi[1], Takahiko Kawaguchi[2], Hisao Suzuki[2, 3], Naoki Wakiya[2, 3]
Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu-shi, 432-8561
1 Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577
2Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu-shi, 432-8561
3 Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu-shi, 432-8561

Keywords: ferroelectric, thin films, stress, TEM, AFM

Conventional ferroelectric films are subjected to a certain stress state caused by different thermal expansion between film and substrate and the stress affects its electrical properties. For understanding the stress, cross-sectional observation of thin films by SEM or TEM is usually used. As these method is not suitable for analyzing local electrical properties, we demonstrated to analyze them by cross sectional AFM imaging, in which the AFM probe can be approached to the cross section of the film.

1. 緒言（Introduction,）

近年の電子機器の軽薄短小化に伴い、高い誘電率を有する $BaTiO_3$(BT)や圧電材料として利用されている $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)に代表される強誘電体材料も小型化・高性能化を目指し、薄膜化が求められている。一方で材料を薄膜化した際、多くの因子(サイズ効果、微構造、配向性、応力)が特性に影響を及ぼすことが一般に知られている。課題申請者らのこれまでの研究から、化学溶液法(CSD 法)で作製した $LaNiO_3$(LNO)あるいは$(La,Sr)MnO_3$(LSMO)等の熱膨張係数の大きい酸化物（LNO:12.5×10^{-6}/K, LSMO:11.0×10^{-6}/K, PZT:7.9×10^{-6}/K）を下部電極として用いると、PZT 薄膜の強誘電特性を著しく向上させられることを見出している。XRD、ラマン散乱、および断面 TEM 観察により、この原因は電極薄膜と強誘電体薄膜との熱膨張係数差に起因する強誘電体薄膜面内方向への圧縮応力であることが示唆されている。これらの結果を受けて、現在は断面 AFM 観察による薄膜内部の微構造およびドメイン構造観察、さらに圧電応答の応力依存性の解析に取り組んでいる。

薄膜界面における応力状態、微構造、結晶配向性等に関する正確な情報を取得することはこれら薄膜の強誘電特性・圧電特性等に対する応力や電極構造の影響を明らかにするために必須である。本研究課題では断面 AFM 観察を行う試料と同一の試料を用いて透過型電子顕微鏡観察・解析を行うことにより、応力印加された強誘電体薄膜の微構造・結晶構造に関する詳細な知見を得ることを目的とする。これらの研究を遂行するためには、イオンミリング・イオンスライサー・FIB 等による精密な試料加工技術および収差補正レンズを搭載した高分解能 TEM 等による解析が必要である。

本研究では、AFM による強誘電体薄膜試料の断面観察と、観察領域への電界印加によるドメインスイッチングに伴う微構造・ドメイン構造の変化を解析することを目的とした。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究では観察用試料として、Pt/Si 基板上に CSD 法により下部電極として LaNiO3 (LNO) を堆積させ、その上に柱状構造を有する PZT を堆積させた試料を用いた。

断面 AFM 観察のための強誘電体薄膜の断面加工については、本研究室の過去の研究により、Ar イオンミリング（クロスセクションポリッシャ CP, JEOL）を用いて断面加工可能であることが分かっている(Fig.1)。本研究ではさらに、強誘電体薄膜断面の観察視野に対してドメインスイッチングを行

うための電極作製も必要となるため、以下の方法によって断面加工を行った。

まず薄膜試料をダイヤモンドカッターで 3 mm×5 mm の大きさに切り出し、機械研磨により薄膜断面を粗研磨した。AFM による観察領域に電界を印加するため、上部電極として Pt をスパッタリングにより成膜した後、粗研磨した断面に Ar イオンミリング（クロスセクションポリッシャ CP, JEOL）を行い、断面を平滑に研磨した。以上の手順で作製した試料を AFM による断面観察用に設計したホルダーに固定し、断面 AFM 観察を行った。また、Pt 上部電極上に銀ペーストを用いて Pt 線(φ0.05mm)を接続した。

試料のドメインスイッチングのための電界印加は試料の抗電界以上である±40V の直流電圧を100ms の間試料に印加して分極させた。圧電応答評価の際はカンチレバーと下部電極間に 2V、5kHz の交流電界を印加しながら、カンチレバーの変位によって薄膜の圧電応答を評価した。カンチレバーのねじれ変位(Lateral PFM, LPFM)によって薄膜の膜面に垂直な方向の変位を、カンチレバーのたわみ変位(Vertical PFM, VPFM)によって薄膜の面内方向への変位を評価することが可能である。

試料へのドメインスイッチングは、＋40V を印加後に-40 V、再度+40V と印加して分極反転させた。それぞれの電界印加後に圧電応答を評価した。このような手順により得られた圧電応答測定の結果を比較し、直流電圧印加前後におけるドメインの変化を解析した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

横軸に PZT の膜厚、縦軸に圧電応答をプロットしたグラフを作成した(Fig.1)。このグラフから、PZT 薄膜部分においてのみ圧電応答が観察されていること、LNO, Pt を含む基板部分では圧電応答が観察されないことが分かる。また-40V の電圧を印加した後の圧電応答は LPFM のプラス方向であるのに対し、+40V 印加後はマイナス方向に変化していることが分かる。また、LNO 下部電極と PZT との界面から膜厚が増えるに従っていずれの圧電応答も増大していることが分かる。このことは、基板から薄膜が拘束されている影響であると示唆された。

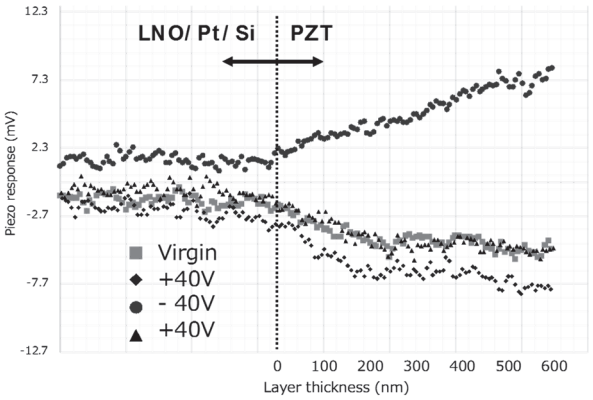


Fig.1 Relationship between piezo response and layer thickness.

4. まとめ（Conclusion）

PZT 薄膜断面 AFM による強誘電体薄膜試料のドメイン観察を行った結果、ドメインの反転する様子を圧電応答像によって明瞭に観察することに成功した。圧電応答像から、ドメイン反転と微構造との間には相関があること、膜厚の増加とともに薄膜の圧電応答が増大していくことが示唆された。今後は同一試料の TEM/AFM 観察に取り組んでいく予定である。

謝辞（Acknowledgement）

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

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　禹　炫朱

Local structure and nano-domains in rare-earth doped $BiFeO_3$

Yoichi Horibe, Hyun Joo Woo[1]
Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Fukuoka 804-8550
[1] Postdoctoral research fellow, Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Fukuoka 804-8550

Keywords: ferroelectric material, transmission electron microscopy, electron diffraction, dark-field imaging

Nanoscopic morphologies associated with the quadruple superstructure in polycrystalline $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ have been investigated by dark-field imaging technique utilizing transmission electron microscopy. Dark-field images taken by using 1/4 1/4 0 -type superlattice spots clearly reveal the presence of antiphase boundaries perpendicular to the modulation wave vector $\vec{q}$ = (1/4 1/4 0). Surprisingly, similar antiphase boundaries can also be observed in the superlattice dark-field images taken using 1/2 1/2 0 -type superlattice spots associated with the ionic displacements related to the FeO_6 octahedron rotations. The close relationship between anti-distortive rotational ionic displacements is suggested to exist in this system.

1. 緒言（Introduction）

新しい圧電材料の開発を目指して、強誘電性を有するビスマスフェライト $BiFeO_3$ のビスマスサイトに一部希土類元素を置換した $Bi_{1-x}R_xFeO_3$ (R = Sm, Nd など) の研究が精力的に行われている。本系においては、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間の組成域に、常誘電斜方晶相とは別の斜方相が見出されている[1]。この斜方晶相の起源については、X 線回折法等を用いた結晶学的研究により、ジルコン酸鉛 $PbZrO_3$ と類似した、反強誘電的なイオン変位の可能性が指摘されている[2]。これまで我々は、電子回折法を用いた研究により、本斜方晶相が反強誘電的イオン変位を伴う[110]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。そこでこの超構造に関係したナノ組織の特徴について調べるため、主に透過型電子顕微鏡を用いて $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ セラミックス試料における暗視野像観察を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

観察に用いた $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ セラミックス試料は、Bi_2O_3、Nd_2O_3、および Fe_2O_3 を原料粉として用い、通常の固相反応法により作製した。作製した試料について、粉末 X 線回折法を用いた試料評価を行った。透過型電子顕微鏡用試料は、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することにより作製した。電子回折図形および暗視野像の観察は、JEM-ARM200F (加速電圧：200kV)透過型電子顕微鏡を用いて行った。また回折斑点の指数付けは、高対称構造である単純立方晶ペロブスカイト型構造を基準に行っている。

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]方向における電子回折図形（図 1）中には、強度の強い基本格子反射に加えて、矢印で示す 1/4 1/4 0 タイプ逆格子位置に強度の弱い超格子反射が観察される。この超格子反射は、[110]方向に沿った横波イオン変位を伴う四倍超構造に起因すると考えられる。この電子回折図形において丸枠で示した 5/4 1/4 0 超格子反射を用いて結像した暗視野像（図 2）では、明るいコントラスト領域の中に、矢印で示す暗い線状コントラストが観察される。この暗い線状コントラストは、四倍超構造に関係した変調ベクトルに対しほぼ垂直な方向に存在することが分かる。基本格子反射を用いて結像した暗視野像との比較から、この線状コントラストは反強誘電的変位を伴う超周期の空間的ズレに関係した反位相境界であることが明らかとなった。また 1/2 1/2 0 タイプの超格子反射を用いて結像した暗視野像においても、図 2 とほぼ同様なコントラストの存在が見出された。ここで 1/4 1/4 0 タイプ超格子反射および 1/2 1/2 0 タイプ超格子反射は、それぞれ反強誘電的イオン変位および酸素八面体回転イオン変位に起因すると考えられる。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、本構造に存在する酸素八面体の回転変位と密接な関係を持つことが明らかとなった。

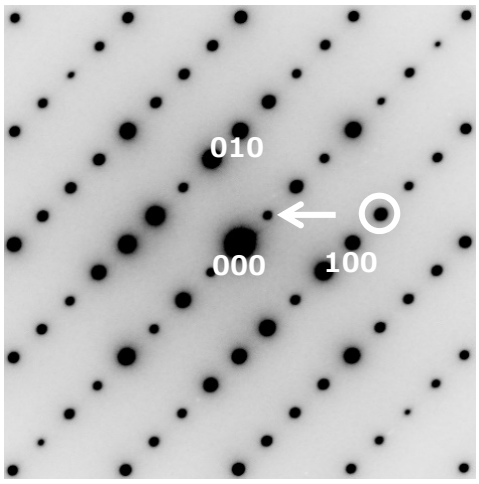


図 1　$Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ の室温における電子回折図形。

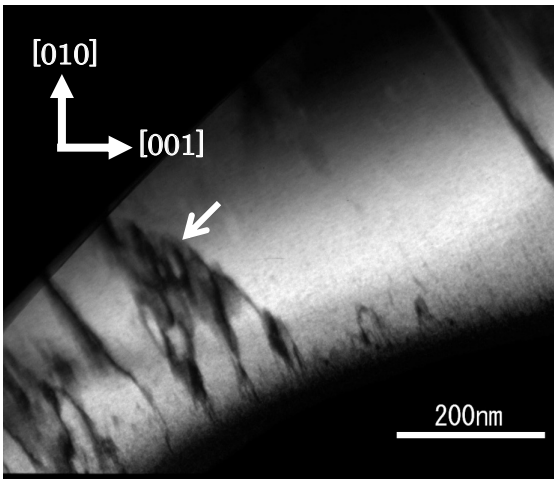


図 2　1/4 1/4 0 タイプ超格子反射を用いて結像した暗視野像

4. まとめ（Conclusion）

$Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ セラミックス試料におけるナノ組織の特徴について、透過型電子顕微鏡を用いた暗視野法により調べた。1/4 1/4 0 タイプ超格子反射を用いて結像した暗視野像において、反強誘電的イオン変位による変調ベクトルとほぼ垂直な方向に沿った反位相境界の存在が見出された。また酸素八面体回転に関係した 1/2 1/2 0 タイプ超格子反射を用いて結像した暗視野像においても同様の反位相境界が観察された。これらの結果は、本系における四倍超構造に関係する反強誘電的イオン変位は、本構造に存在する酸素八面体の回転変位と密接な関係を持つことを示している。

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] I. Levin et. al., Phys. Rev. **B81**, 020103(R) (2011).

[2] I. Levin et. al., Chem. Mater. **23**, 2166 (2011).

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　佐々木駿一、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], Shun-ichi Sasaki[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, BiCu(Se, Te)O, Dimensionless figure of merit

We have studied the thermoelectric properties of BiCu(Se, Te)O prepared by a spark plasma sintering method. The Te substitution increased the electrical resistivity, ρ and decreased the Seebeck coefficient, S and the thermal conductivity, κ. As a result, the dimensionless figure of merit, ZT ($=S^2/\kappa\rho$) of BiCu(Se, Te)O degraded, compared to the pristine BiCuSeO.

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た。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[1]。一方、Se の一部を Te で置換することで電気抵抗率が 2 桁程度減少し、それに伴い ZT が倍程度(0.31→0.65)になることが報告されている[2]。そこで、今年度は BiCuSeO の熱電特性に対する Te 置換効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$BiCu(Se_{1-x}Te_x)O$ (x = 0, 0.05, 0.3, 0.5)は以下のように作製した。Bi, Bi_2O_3, Cu, Se, Te 粉末を化学量論比に基づいて Ar 雰囲気中で秤量し混合した後、混合粉を石英管に真空封入し 973 K で 12 h 焼成した。焼成粉を粉砕・混合した後、SPS (Spark Plasma Sintering)法で(673-973 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。

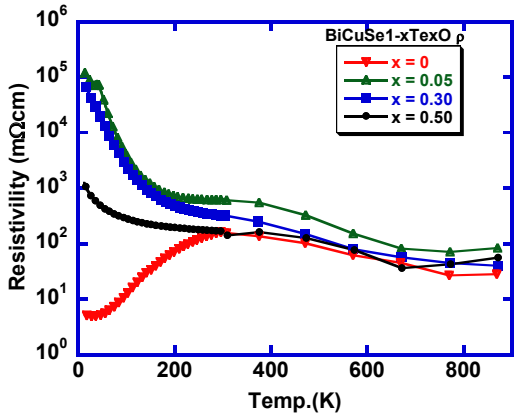


Fig. 1：Temperature dependence of the electrical resistivity, $\rho(T)$, of BiCu($Se_{1-x}Te_x$)O samples.

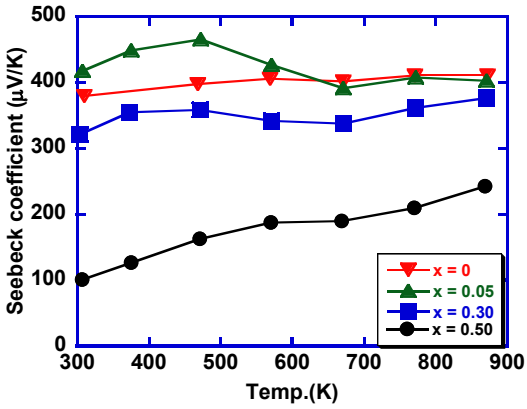


Fig. 2：Temperature dependence of the Seebeck coefficient, $S(T)$, of BiCu($Se_{1-x}Te_x$)O samples.

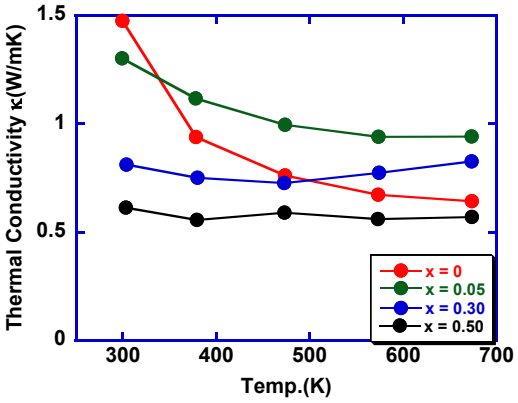


Fig. 3：Temperature dependence of the thermal conductivity, $\kappa(T)$, of BiCu($Se_{1-x}Te_x$)O samples.

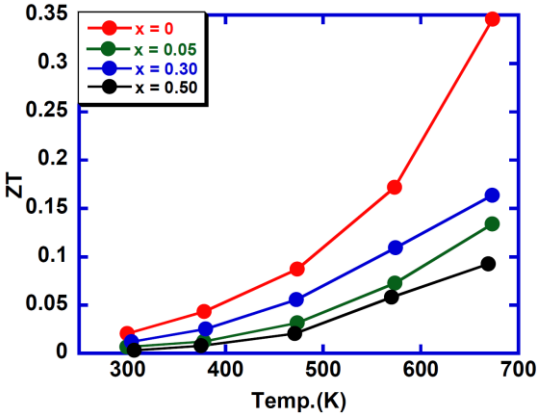


Fig. 4 : Temperature dependence of the dimensionless figure of merit, $ZT(T)$, of BiCu($Se_{1-x}Te_x$)O samples.

3. 結果および考察（Results and discussion）

Fig. 1 に BiCu($Se_{1-x}Te_x$)O の電気抵抗率の温度依存性を示す。Te 置換によって室温以下の電気抵抗率は大きく増加したが、置換量(仕込み)に対して系統的には変化していない。一方、室温以上の電気抵抗率は Te 置換によりほとんど変化しない、もしくは数倍程度の増加であった。Fig.2 に BiCu($Se_{1-x}Te_x$)O のゼーベック係数の温度依存性を示す。x=0.05 試料のゼーベック係数は 300~560K で増加したが、それ以上の高温領域では x=0 試料と同程度であった。x=0.3 と 0.5 試料のゼーベック係数は減少した。Fig. 3 に BiCu($Se_{1-x}Te_x$)O の熱伝導率の温度依存性を示す。x=0.05 試料を除いて、室温～500K 程度の温度領域では Te 置換によって熱伝導率が低下した。これは Te が Se より原子量が大きい、つまり重いことによるフォノン減衰によると考えられる。以上の測定結果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 Te 置換によって *ZT* は大きく減少し、報告例[2]から期待された Te 置換効果を観測することは出来なかった。

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 Te 置換効果を調べた。Bi や Cu 欠損の導入とは異なり Se サイトへの Te 置換は 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] S. Mizuno *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **55** (2016) 115801.

[2] H. Zhu *et al.*, J. Euro. Ceram. Soc., **37** (2017) 1541.

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, 志村 遼平, 川村 翔, Hasan Md. Zahid

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, Ryohei Shimura, Sho Kawamura, Md. Zahid Hasan
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 formation of cracks is one of the problem to overcome. In this study, we examined the effects of the solvent during the growth. The amount of the solvent was systematically varied from1.5 g to 15 g. With increase the amount of the solvent, the color of the grown crystal was getting thicker. We found the growth using the solvent of 10g was useful to suppress the formation of cracks. The color of the grown crystal affect the cooling process of the grown crystal. However, the scintillation properties were significantly degraded. These results indicate we need to find better growth process to reduce the cooling stress after the growth.

1. 緒言

現在, 工業的に利用されている単結晶の量産には, 大口径化による低コスト化が容易な引き上げ(CZ)法やブリッジマン法などが用いられている. 本研究で取り組む近年開発された $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG)[1]や $Gd_2Si_2O_7$ (GPS)[2]などの酸化物シンチレータでもこれらの手法が量産には用いられている. しかし, 原料すべてを一旦溶融し, その一部から結晶化させる正規凝固過程を経る結晶育成法であることから, 大量の原料融液を保持する坩堝が不可欠でかつ, ドーパントの偏析制御が原理的に困難である. そのため, 多くのシンチレータ結晶では機能制御に不可欠な Ce や Pr といった賦活材を均一に添加した結晶の量産が難しい. 大量の融液の半分あるいは 1/3 程度しか結晶化できないこともある. そのため, 結晶育成過程での収率が低い状況にある. その結果, これらの結晶の製造コストは高く, これらを用いた機器の普及を阻害している. また, 融点が高いため, 坩堝材として Ir が用いられているが, その反応性を抑制するために育成雰囲気を低酸素分圧下に制限せざるを得ない状況にある. その育成雰囲気に起因して生じる結晶欠陥によってシンチレータ特性が劣化している可能性が指摘されているが, 系統的に結晶できない状況にある.

一方, 本研究で取り組む赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法は融液の重力と表面張力をバランスさせながら中空に保持しながら結晶を育成する方法である. 坩堝を結晶育成に使用する必要がないため, 坩堝材が育成結晶に不純物として混入する恐れが原理的にない. また, 原料のすべてではなく, 一部を溶融し, 溶融帯として保持しながら育成する帯溶融法である. 溶融帯部分の組成を適切なものとすることで偏析制御が可能となり, 必要な分解溶融化合物の結晶も育成できるといった特徴を持つ. そのため, 更に結晶育成部を石英管で仕切ることから育成雰囲気を広範に変化させることが可能である. そのため, 育成雰囲気制御による結晶欠陥挙動を系統的に調べることが可能である. こうしたことから, IR-FZ 法では, 結晶欠陥を制御した高品質でかつドーパント濃度を均質に制御した単結晶育成が期待される. しかし, この IR-FZ 法がシンチレータ結晶の量産に用いられることはなかった. これは, 一般に IR-FZ 法で育成できる結晶径が 10mm 程度と小さいためである.

研究代表者らは, 赤外線の集中加熱法を工夫することでルチル(TiO_2)やシリコンの結晶育成でそれぞれ 20 mm[3]と 50 mm[4,5]程度まで大口径化できる技術を開発した. そこで, 研究代表者らは, この技術を LuAG 単結晶に適用しようとした. LuAG の融点が 2000℃を超えることに起因して, ルチルやシリコンの結晶育成に用いたハロゲンランプを加熱光源とした赤外線集中加熱炉では溶融が困難であった. そのため, キセノンランプを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いる必要があった. 加熱光源を変更することで多くの想定外の問題が見出され, その解決に膨大な時間を要している.

キセノンランプを加熱光源として LuAG 単結晶の育成に着手した当初は, 溶融帯を長時間にわたって形成することすら困難であった. 結晶育成開始後 20 時間程度経過すると原料棒に生じる損傷を克服できなかったためである. 試行錯誤の結果, 結晶育成に用いる原料棒として通常の結晶育成で用いる焼結原料ではなく, 加圧成形しただけの未焼結原料を用いることで長時間の溶融帯形成が可能となった. しかし, 育成結晶には多数のクラックが確認された. クラックのない結晶部分をつかってシンチレータ特性を測定したところ, 工業的製法である CZ 法で育成した LuAG と少なくとも同等の特性を示すことを確認した.

その結果, LuAG 結晶の製法としての IR-FZ 法の課題は, 育成結晶のクラック低減となった. 育成結晶中のクラックがどのように生じるか育成中の溶融帯近傍を観察したところ, 溶融帯近傍の育成直後の結晶にはクラックが少なく, 育成から時間が経過し, 育成結晶が溶融帯から離れるとそこでクラックが生じる様子が確認された. このことは, 育成結晶が急冷されることに起因してクラックが発生していると示唆された. 育成結晶を徐冷ために溶融帯近傍の育成結晶部分に保温管としてアルミナ管やジルコニア管を導入した結果, 大幅にクラックを低減できた. しかし, 完全にクラックを除去することはできなかった. そこで本研究では, 育成結晶中に生じるクラックの一層の低減を目指して育成条件の更なる検討を行った. 具体的には, 結晶育成に用いる溶媒量と育成雰囲気をパラメータとして育成結晶に生じるクラックに対する効果を調べた.

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. 1.5, 3.0, 5.0, 10, 15g の範囲で変化させた溶媒をラバープレス法による成形時に棒状の一端に詰めることで溶媒量を変化させた原料棒を作製した. また比較として Pr 濃度が 10mol%の溶媒のみで作製した原料棒も作製し, 結晶育成に用いた.

28 年度の結果に基づき, この加圧成形しただけの原料を結晶育成に用いた. 結晶育成時の原料供給速度, 結晶育成速度, 原料及び結晶回転数は, それぞれ 2.2 mm/h, 1.5 mm/h, 1.0/62 rpm とした. アルミナ管とジルコニア管を組み合わせた保温管位置も, 最適位置とされた場所に固定した. 育成雰囲気は, 3L/min の空気雰囲気を基本とし, 溶媒量 10g の原料棒を用いた育成では, Ar 雰囲気でも育成を行い, 育成中の酸素分圧の高価についても検討した. 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.

3. 結果および考察

3-1 溶媒量を変化させた Pr: LuAG 結晶の育成

図 1. 溶媒量を変化させた条件で育成した Pr: LuAG 結晶の写真を示した. 溶媒量はそれぞれ(a) 1.5 g, (b) 3.0 g, (c) 5.0 g, (d) 10 g, (e) 15g, (f) 原料棒すべてが溶媒である. 図 1(a)～(c)に示したように溶媒量が 5 g までの条件で育成した結晶では, 育成結晶終端部でもクラックが見られるとともに透明部分が見られるが, 図 1(d)～(f)に示したように溶媒量が 10 g 以上の条件で育成した結晶では結晶育成の進行に従ってクラックは減少する傾向を示し, それに伴って育成結晶の緑色の着色が濃くなることが確認された. Pr の LuAG に対する偏析係数は 0.06 と 1 に比べて非常に小さいことから, 溶媒量が多くなるほど育成中の溶融帯に含まれる Pr 濃度が高くなり, 育成結晶中の Pr 濃度も高くなったことを反映している. 図 1(e), (f)では, 育成終端部にかけて着色に不均一性を確認した.

育成結晶が透明に近いとクラックを生じ, より濃く緑色に着色するとクラックが減少したのは, 着色の度合いによって育成結晶の冷却に違いがあることを示唆している. 育成中, 赤外線集中加熱では, 光源となるランプの発光領域が有限の大きさを持っているため, 溶融帯だけでなく, 溶融帯近傍の原料や育成結晶も加熱される. 定量的に議論することは困難であるが, 育成直後の溶融帯近傍の結晶は, より濃く緑色に着色した結晶ほど集光する赤外線をより多く吸収する一方, 透明に近い結晶では, 集光する赤外線を吸収せずより多くが透過することが考えられる. その結果, 溶融帯近傍の育成結晶の冷却過程で透明に近い結晶では, より濃く緑色に着色した結晶に比べて

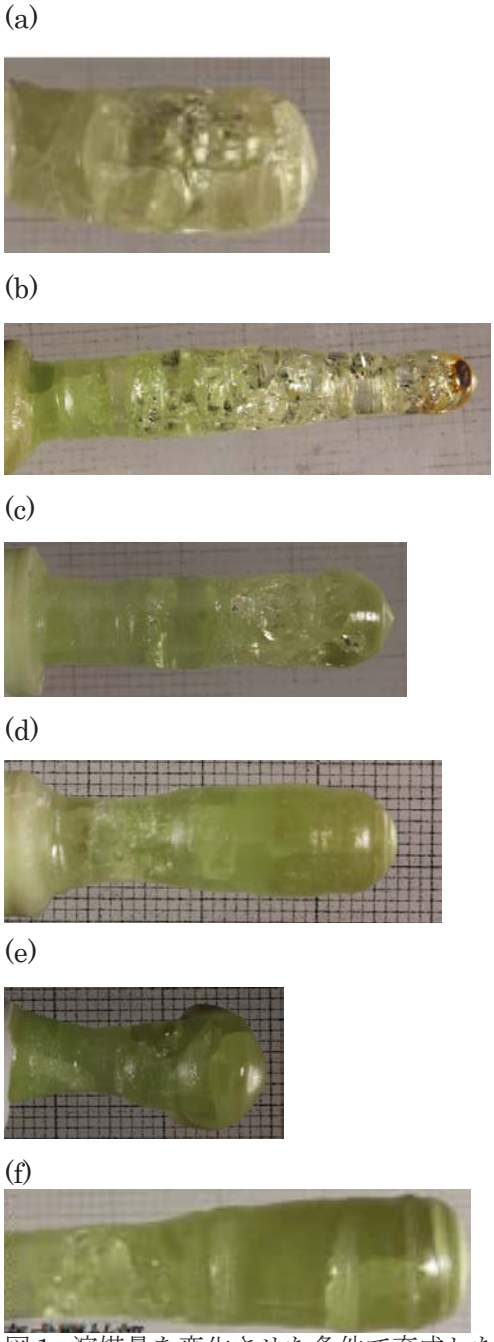


図 1. 溶媒量を変化させた条件で育成した Pr: LuAG 結晶の写真 溶媒量(a) 1.5 g, (b) 3.0 g, (c) 5.0 g, (d) 10 g, (e) 15g, (f) 溶媒のみ

冷却される速度がより大きくなり，クラックの形成に違いがみられたことが考えられる．このことは，IR-FZ 法で育成する Pr: LuAG であっても適切に冷却できれば，クラックのない結晶として育成できることを示している．

図 2 には，クラックを最も低減できた溶媒量 10g の条件で異なる育成雰囲気で育成した結晶の断面を示した．図 2(a)が空気中で育成した図 1(d)の結晶の断面で，図 2(b)には溶媒量が同じ 10g で，育成雰囲気を Ar として育成した結晶の断面である．どちらの結晶も結晶育成が進むに従って緑色の着色が濃くなるとともにクラックが減少することが確認された．しかし，どちらの結晶の場合も育成結晶の中心付近で濃く緑色に着色し，外周近傍では，着色が薄かった．その度合いは，空気中で育成した結晶に比べて Ar 中で育成した結晶で顕著であった．同様の添加元素の分布は，異種元素を添加したアルミン酸カルシウム($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$)でも報告されている．この場合，育成中の雰囲気によって溶融帯の育成結晶との固液界面形状が凹型に変化することでその分布が顕著になることが指摘されている．したがって雰囲気を変化させた条件で育成した Pr: LuAG についても同様に固液界面の形状が変化したと推察される．育成中の酸素分圧が高いと Pr 分布の均一性が高まることから，一層の均一化を図るために酸素分圧がより高い酸素雰囲気もしくは，加圧酸素下での育成が有望と考えられる．

Pr 濃度が高いため，濃く緑色に着色したクラックのない部分を切り出し，シンチレータ特性を測定したところ，発光特性を確認できなかった．Pr 濃度が高く，濃度消光が生じたことが示唆された．溶媒量を多くすることで育成結晶中の Pr 濃度を高くすることは，育成結晶の冷却を緩やかにし，冷却過程で発生するクラックの抑制に有効であるが，シンチレータ特性を劣化させることがわかった．

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の低減を目指して育成条件の検討を行った．10at%と Pr 濃度の高い溶媒量を増加させて育成結晶中の Pr 濃度を高くすることでクラックが低減された．Pr が高濃度化することで育成結晶の冷却過程での熱衝撃を低減できることが推察され，IR-FZ 法による Pr: LuAG の育成でもクラックのない結晶を育成できることがわかった．しかし，シンチレータ特性は濃度消光により劣化した．このことは，Pr 濃度を低く保ったまま冷却過程での熱衝撃を低減するような育成法を模索する必要があることがわかった．

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) H.Ogino, A.Yoshikawa, M.Nikl, K.Kamada, T.Fukuda, J. Cryst. Growth, 292, (2006) 239-242
2) A. Yoshikawa, S. Kurosawa, Y. Shoji, V. I. Chani, K. Kamada, Y. Yokota, Y. Ohashi, Cryst. Growth Des., 15, (2015) 1642–1651.
3) S. Watauchi, M. A. R. Sarker, M. Nagao, I. Tanaka, T. Watanabe, I. Shindo, J. Cryst. Growth, 360, (2012) 105-110
4) M. M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, Cryst. Growth Des., 14, (2014) 5117–5121
5) M. M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, J. Cryst. Growth, 433, (2016) 24-30.

希土類イオン添加酸化物蛍光体の合成と発光スペクトルの添加物濃度・温度依存性の解析

研究代表者：名古屋大工 吉野 正人
研究分担者：東北大金研 山路 晃広 東北大 NICHe 黒澤俊介

Synthesis of rare earth doped oxides and analysis of temperature dependence and dopant concentration dependence of their emission spectra

Masahito Yoshino, Akihiro Yamaji[1], Shunsuke Kurosawa[2]
Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[2]New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: Emission spectra, Pr-doped oxides

The excitation spectra and emission spectra for Pr^{3+} in metal ion doped $SrZrO_3$, $BaSnO_3$, SrY_2O_4 crystal have been measured. The samples are synthesized by solid state reactions. In $SrZrO_3$ samples, there are little changes in emission spectra with doping of Ga ion and hydrogen. In SrY_2O_4 samples, it is found that the same sets of emission peaks show dependencies on Pr concentration and temperature. In $BaSnO_3$ samples, it is necessary to take into account the influence of valence changes of Pr ions and defects in order to discuss about the structure around Pr ions.

1. 緒言（Introduction）

研究代表者は、希土類添加酸化物蛍光体における発光スペクトルの、発光中心希土類元素およびその他の第三元素の添加量および温度依存性について調べている。ここで、第三元素の選択には、ホストの平均構造および希土類元素まわりの局所構造の変化に注目したものと、水素を溶解させるために添加するものおよび水素そのものを対象とした。そこで、本申請研究課題では、代表的な酸化物ホストおよび特徴のある酸化物ホストを選択し、これに希土類元素およびその他の第三元素を添加した試料を作製し、分光測定を行うことでその傾向を調べることを目的としている。

2. 実験方法（Experimental procedure）

添加物濃度依存性を調べる試料には、発光中心となる希土類イオンに Pr^{3+}、ホスト酸化物とその他第三元素のイオンの組み合わせとして $SrZrO_3$ には Ga^{3+}、$BaSnO_3$ には Sr^{2+}および In^{3+}, Ga^{3+}をそれぞれ選択し、$SrZrO_3$ については水素の添加も行い、発光・吸収特性の変化を調べた。また、発光スペクトルに対する発光中心の濃度および温度に対する依存性を調べる試料には、Pr^{3+}を添加した SrY_2O_4 を用いた。

出発物質（$SrCO_3$, ZrO_2 等の酸化物）に対して適宜、大気中での乾燥処理または窒素水素混合ガス中での還元処理を行った。目的の組成になるように秤量および混合を行った後にペレット状に成型し、1300～1400℃で固相反応法により合成した。合成した試料は X 線回折法で相同定を行った。水素溶解処理は高温水蒸気雰囲気中で行い、赤外吸収スペクトル測定によって酸化物中酸素と添加した水素による O-H 結合の形成またはその増加があることを確認し、水素添加の評価を行った。これら試料について分光蛍光光度計および分光光度計を用いて発光スペクトル、励起スペクトル、拡散反射スペクトル測定を行った。発光スペクトルの Pr 添加濃度依存性および温度依存性については、分子科学研究所 極端紫外光研究施設（UVSOR）において室温および約 10K での測定を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

Pr 添加 $SrZrO_3$ について、Ga^{3+}の添加前後の発光スペクトルの変化を調べたところ、先行研究および研究代表者による研究における Al^{3+}および Sc^{3+}を添加した Pr 添加 $SrTiO_3$ の場合と異なり、発光強度が大きく増大することはなく、強度はおおよそ維持されることがわかった。これは、Pr^{3+}が置換する $SrZrO_3$ の Sr サイトには反転対称がなく、Ga 添加を行っていない試料においても発光を示し、Ga 置換によるひずみの影響が小さかったと考えた。Pr, Ga 添加 $SrZrO_3$ の水素溶解処理前後の発光スペクトルより、水素溶解処理前後で発光強度がほとんど変化していないことがわった。水素溶解処理を行った試料について赤外吸収スペクトル測定を行い、水素を溶解させた Ga 添加 $SrZrO_3$ で見られる O-H 結合に対応する波数域に吸収ピークが現れることを確認している。これについても研究代表者による研究で Pr, Al, Sc 添加 $SrTiO_3$ は水素溶解処理後に発光が大きく減少する結果と異なっている。これは、ホスト酸化物に水素が導入されると形成すると考えられている伝導帯近傍における水素に関係する電子のエネルギー準位 [1,2]が、励起過程またはその後の緩和過程に与える影響が異なっているためであると考えた。

Pr 添加 SrY_2O_4 は Pr^{3+}の 4*f*-5*d* 励起により 500 nm 付近に 4*f*-4*f* 遷移によるシャープな発光を示した。この発光スペクトルは大きく分けて 4 つのピークにわかれて観測された。この波長域の発光を受光波長とした励起スペクトルでは 4*f*-5*d* 遷移による吸収ピークは 273 nm および 315 nm 付近に現れた。これら 273 nm と 315 nm を励起波長とした場合の発光スペクトルの Pr 濃度依存性および温度依存性を調べた。ここで、Pr 添加濃度は 0.2, 1.0, 5.0 mol%とした。室温において 273 nm 励起の場合には、3 つのピークは Pr 1%添加の場合にもっとも強度が大きくなり、1 つのピークのみが 0.2%添加においてもっとも大きくなった。一方で、315 nm 励起の場合には 1%添加で大きくなる 3 つのピークのみが観測され、それらは 273 nm 励起の場合と同様な濃度依存性を示した。この濃度依存性の異なるピークの組み合わせは温度依存性においても同様の組み合わせとなった。これらの違いは交差緩和など遷移過程が異なることが原因と考えられるが、その他欠陥および Pr の置換サイトの違いによる影響ともあわせて議論したいと考えている。

Pr 添加 $BaSnO_3$ およびこの Ba サイトを Sr で置き換えた Pr 添加$(Ba_{0.2}Sr_{0.8})SnO_3$、Pr 添加 $SrSnO_3$ それぞれの Sn^{4+}サイトに In^{3+}および Ga^{3+}を添加した場合について発光スペクトルの変化を調べた。ここで、In^{3+}および Ga^{3+}の添加量はそれぞれ 5 mol%とした。Pr 添加 $BaSnO_3$ において Pr^{3+}が置換する Ba サイトは反転対称をもっており Pr^{3+}の 4*f*-4*f* 遷移による発光を示さないことがわかっており、In の添加によって局所的に対称性を崩すことで発光を示すことを予測していたが、発光を検出することはできなかった。さらに In 添加量を 50 mol%とした試料についても発光を示さないことがわかった。なお、これら試料は In 添加前後において立方晶であり平均構造としての Ba サイトの対称性はかわらず反転対称をもっている。一方で、Pr 添加$(Ba_{0.2}Sr_{0.8})SnO_3$ および Pr 添加 $SrSnO_3$ の場合については Pr^{3+}が置換する Ba/Sr サイトは反転対称をもたず Pr^{3+}の 4*f*-4*f* 遷移による発光を示すが、In^{3+}および Ga^{3+}の添加によって発光強度が大きく減少した。この変化を調べるために Pr 添加$(Ba_{0.2}Sr_{0.8})SnO_3$ 試料について拡散反射法による吸収スペクトルを測定したところ、可視域に幅の広い吸収が増えていることから In^{3+}添加に伴って Pr^{4+}の生成が促進されることが示唆される結果が得られた。ここで、この試料を合成条件よりも酸素ポテンシャルの低い窒素雰囲気において熱処理を行うことで吸収が再び減少したことから、Pr^{4+}の一部が Pr^{3+}へ還元されたと考え、この幅の広い吸収が Pr^{4+}によるものと考えた。Pr^{4+}の生成は言い換えると Pr^{3+}が相対的に減少したことになり、これが発光強度の減少の原因のひとつと考えられる。これは Sn^{4+}サイトの In^{3+}による置換に対する電荷補償として説明できると考えられるが、同じく電荷補償で酸素空孔も生成する。ここまでの議論では、この酸素空孔の生成に伴ってバンドギャップ中に形成される欠陥準位などの電子状態が発光にかかわる電子遷移の過程に与える影響について考慮に入れていないため、酸素空孔の量の評価とあわせて検討する必要がある。またこれらの電荷補償による Pr^{3+}の減少や酸素空孔の生成の影響は、Pr 添加 $SrZrO_3$ についても同様に考慮が必要であるため、低価数のイオンの添加効果についてホストの構成元素と低価数のイオンの組み合わせとの関係についても今後詳しく考察する予定である。

4. まとめ（Conclusion）

発光中心を Pr^{3+} とした Pr 添加酸化物を対象として、Pr 添加 $SrZrO_3$ を用いて第三金属元素および水素の添加に伴う変化、Pr 添加 SrY_2O_4 を用いて Pr 添加濃度および温度依存性、Pr 添加 $BaSnO_3$ を用いて平均構造および局所構造の変化と低価数のイオンの効果、について調べた。ホスト酸化物の種類によって元素の添加効果は異なることがわかり、添加した元素および電荷補償等により生成する欠陥が形成する電子のエネルギー準位に注目してその違いを調べる必要があると考えた。希土類添加濃度および温度に対する依存性で特徴的に変化する遷移の組み合わせに対応があることがわかり、これらを詳しく調べることで遷移過程の相違を検討できると考えた。また、本課題の試料において元素添加によるホスト酸化物の平均構造および局所構造変化に伴う変化を調べるには希土類イオンの価数変化や生成する欠陥の影響も考慮する必要があることがわかった。

引用文献（Reference）

1) H. Yukawa *et al*., *Solid State Ionics* **116** (1999) 89-98.
2) M. Yoshino *et al*., *Mater. Trans.* **43** (2002) 1444-1450.

新規開発シンチレータの詳細測定と応用

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　内田和海、鳥越健斗

Detail measurements and applications of newly developed scintillators

Hiromitsu Takahashi, Nagomi Uchida, Kento Torigoe
Department of Physical Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8526

Keywords: Scintillators, Neutron, Gamma-ray, Satellite, Balloon

In this research, we studied radiation detectors consisting the newly developed scintillator, Ce-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Ce:GAGG). The fundamental characteristics of large GAGG crystal (up to 6cm) were investigated for the future CubeSat (CUBES, GRBcubesat) and small satellite (SPHiNX) missions. The temperature dependence of the scintillation light yield is accurately measured after correcting the photodetector (photomultiplier) performance itself. From the position dependency of the light yield, the self-absorption coefficient of GAGG is estimated as more than 600 mm. To develop large detectors with Si-PM (MPPC) photodetectors, 15-cm CsI (Tl) scintillator was tested with different number of MPPC readouts. We obtained that two MPPC readouts can achieve the better uniformity than that with only one MPPC.

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（詳細は昨年度の報告書参照）。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（宇宙での放射線環境を計測）や SPHiNX 小型衛星（ガンマ線バーストからのガンマ線偏光観測）に搭載するために開発を行っている。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。我々はこれまでに、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)引き続き GAGG の基礎特性、(2)大型シンチレータ検出器の読み出し方法について、以下の研究を実施した。

(1) GAGG シンチレータの基礎特性（シンチレーション光量の温度依存性、シンチレーション光の自己吸収）（広島大学 内田和海 修士論文 2018）

人工衛星や気球では、太陽光や地球大気の照り返しが変化することで、必ずしも検出器温度を 一定に保つ

ことはできない。またシンチレータによっては、シンチレーション光量が温度によって変化することが知られている。GAGG についても、過去に光量の温度依存性の測定が報告されているが、温度によるゲイン変動が大きい Si-PM 光検出器と組み合わせた実験であるため、その測定精度について疑問が残っていた。今回我々は温度依存性の小さい光電子増倍管を利用し、さらに光電子増倍管自身の温度依存性を別に測定することで、GAGG シンチレーション光量の温度依存性を精密に測定した。5mm 角の小型 GAGG を用いた測定結果が図1である。-25℃~+25℃の範囲において低温になるほど光量が約 10%増加することが分かった。これは、よく利用されている無機シンチレータ BGO に比べ小さな変化量である。

放射検出器として実際に利用する際には、ガンマ線の阻止能を高くするため大型サイズのシンチレータを利用する。我々のガンマ線バースト偏光観測衛星 SPHiNX でも、60×27.5×5mm^3 サイズの GAGG の 1 辺に MPPC 光検出器を付けて読み出すことを検討している。そこで実サイズの GAGG について、5mm ステップで各場所からのシンチレーション光量の収集効率を測定した。図 2 が得られた測定結果である。光検出器にはゲインが 1（増幅せずに入射光子数を測定できる）フォトダイオード（PD）を使った。光検出器よりも遠ざかるにつれて収集した光量が下がっており、60mm 離れた箇所では光量は 10%下がった。この結果から、GAGG内部におけるシンチレーション光の自己吸収係数（1/e に減衰するまでの距離）は 600mm と見積もられる。シンチレータの周囲に巻いた反射材（ESR）の反射率が 100%ではないことによって、シンチレーション光の収集効率は下がるため、上で求めた GAGG の自己吸収係数は下限値と考えられる。また光検出器のすぐ横の角でも、光検出器までの距離は近いものの 5%光量が低下した。この結果は、角からはシンチレーション光が届きにくいことを示している。

これらの結果は、SPHiNX 衛星などの検出器の応答関数を構築する際の重要な基礎データとなる。

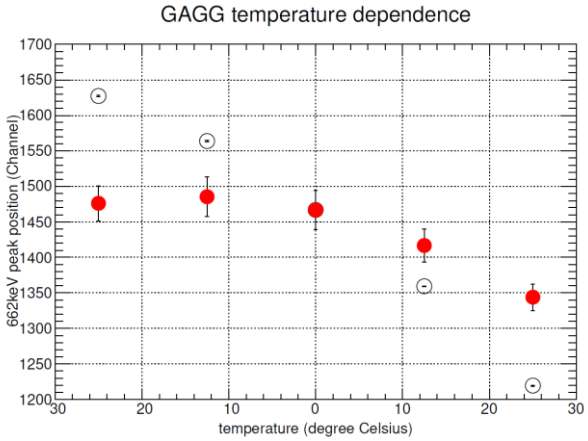


図 1、5mm 角 GAGG のシンチレーション光量の温度依存性。白抜きの点が、光電子増倍管の温度依存性も含んだままの生データ。赤色の点は、光電子増倍管の温度依存性を補正して推定した GAGG 単体の温度依存性。(内田修論より)

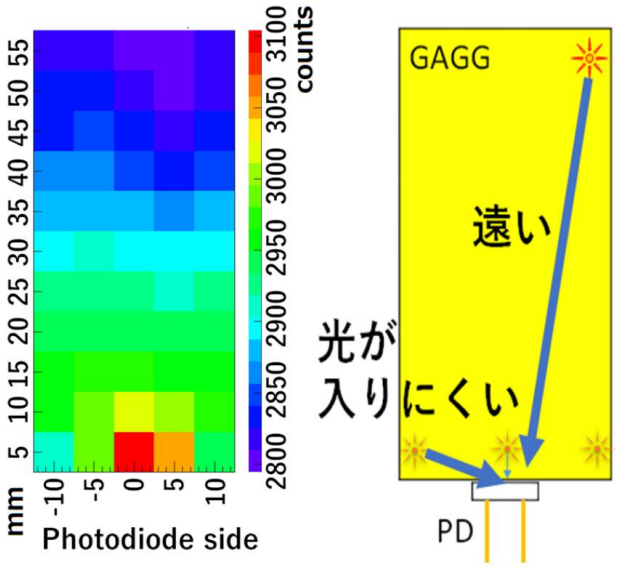


図 2、（左）60×27.5×5mm^3 GAGG の場所毎におけるシンチレーション光量の収集効率。（右）実験結果の考察。光検出器（ここではフォトダイオード）から遠い場合や、角からの光が入りにくい。（内田修論より）

(2) 15cm CsI (Tl)シンチレータを用いた大型検出器の開発

人工衛星などに搭載する放射線検出器は、天体からの微弱な信号を検出するため、また主検出部を覆うようにシールドとして配置されるために大型サイズのシンチレータが必要となる。実際に、上記の SPHiNX 衛星で利用する 6cm サイズや、我々がハンガリーと共同で開発しているガンマ線バースト位置決定キューブサット群 GRBcubesat では 15cm サイズの無機シンチレータを利用する。今回は安価に入手できる CsI(Tl)シンチレータを用い、小型（~1cm）で将来の利用が見込まれる MPPC 光検出器による読み出し方法について実験した。150×100×5mm^3 の CsI (Tl)に、MPPC を 1 個だけ、もしくは 2 個付けてシンチレーション光を読み出した場合の特性を評価した。現時点では、上記(1)で判明したように MPPC 1 個だけでは角で検出した場合にシンチレーション光の収集効率が下がるのに対し、2 個を離して並べるとどちらかの MPPC は角からの光子を収集できるため、複数 MPPC で読み出した場合の方が場所依存性を均一化できることが実証できた。

今後は、複数の光検出器を並べる際に達成できるエネルギースレッショルドやエネルギー分解能なども測定し、複数の読み出しをするコストを勘案して、実際に大型シンチレータを小型の光検出器でどのように読み出すかを最適化させる。

3. まとめ

本研究では新規開発された GAGG シンチレータの宇宙利用を目指している。今年度は、GAGG のシンチレーション光量の温度依存性の詳細測定、自己吸収係数を実測した。また実際の検出器のサイズを想定し、15cm の大型 CsI (Tl)シンチレータを複数の MPPC 光検出器で読み出す実験を開始した。

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。

無機塩鋳型を用いたポーラスカーボンモノリス材料の作製

研究代表者：東北大多元研 干川 康人
研究分担者：東北大多元研 増山 貴裕　東北大金研 且井 宏和

Preparation of porous carbon monoliths by using inorganic salts as a template

Yasuto Hoshikawa[1], Takahiro Mashiyama[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: carbon monolith, porous glass, CVD, porous electrode, template carbon

Porous glass is a monolithic material with continuous nanopores. However, porous glass can't stand at a high temperature, especially over 800 ºC, where its nanoporous structure easily collapses. In this study, PG was coated with a carbon nanofilm at a temperature low enough to avoid such destruction of the PG nanostructure. The surface of PG chemically modified by trimethylsilyl groups and then carbon-coated by acetylene CVD at 600 ºC. Surprisingly, the nanoframework of the PG covered by the carbon film was maintained even in a high temperature treatment at 900 ºC. Moreover, a carbon monolith (CM) with high surface area (310 m2/g), high conductivity (4600 S/m) and high porosity (92 %) was obtained by the removal of PG with HF washing and the subsequent heat treatment at 1800 ºC. We have also prepared the cylindrical CM by using a cylinder PG template.

1. 緒言

ポーラスカーボンモノリスは、高比表面積を有する電極材料としての応用が期待されている。例として金属多孔体鋳型に炭素被覆を施し、鋳型を除去することで多孔質カーボンモノリスを得る方法が報告されている[1)]。しかしながら、金属鋳型から得られる細孔径は比較的大きく、ナノサイズ(100 nm 以下)の細孔を持たせることは困難である。

本研究の提案では、ナノサイズの無機塩ナノ粒子をモノリス化し、それに炭素被覆して鋳型を除去することでポーラスカーボンモノリスを開発することを目標としていたが、本年度では無機塩ナノ粒子に限らず鋳型として有効な無機ポーラス鋳型としてポーラスガラス(PG)を用いて検討を行った。

PG はナノサイズの連続した細孔を持つ多孔質材料であり、ガラスであるためモノリスの形状を比較的自由に変えることができる。しかし、PG は熱耐久性が低いため、一般的に CVD 法によって炭素被覆が行われる 800 °C 以上では内部構造が崩れてしまう。我々はこれまでに、シリカ表面にトリメチルシリル(TMS)基を表面修飾することで表面を活性化し、600 °C の低温 CVD で炭素被覆する方法を開発した[2)]。そこで本研究では、TMS 基修飾した PG に低温 CVD を行うことで PG のナノ細孔構造を維持した炭素被覆 PG を作製し、さらに鋳型である PG を除去することで PG のナノ構造を反映したカーボンモノリス(CM)の作製を試みた。

2. 実験方法

平板(細孔径 70 nm)あるいは円筒状(細孔径 100 nm)の PG をシリル化剤(トリメチルクロロシラン)で処理し、PG 表面に TMS 基を修飾した。その後アセチレンガスを炭素源とした CVD 法により 600 °C での炭素被覆を行い、続いて窒素下で 900 °C、1h の熱処理を行うことで炭素膜の結晶性を高めた。得られた炭素被覆 PG をフッ化水素酸(HF)処理し、鋳型 PG を溶解除去することで CM を得た。さらにこの CM を真空下で 1800 °C、1h 熱処理することにより高温処理カーボンモノリス(H-CM)を得た。

3. 結果および考察

平板 PG を 900 °C で熱処理すると、全体が約 70%に収縮して PG のナノ細孔は潰れてしまう。一方、炭素被覆 PG 板は 900 °C の熱処理を経ているにも関わらず、元の PG の形状を完全に維持した。Fig.1(a)に炭素被覆した平板 PG の断面 SEM 像を示す。炭素被覆後も元の PG の連続的なナノ細孔組織が確認され、900 °C で熱処理しても構造に変化がないことが分かった。Fig.1(b)に H-CM の SEM 像を示す。H-CM は Fig.1(a)と同様の骨格組織を維持しているが、炭素壁の内部は空洞であることが分かる。このような組織は断面内部まで均一であったことから、PG 内部まで均一に炭素膜で被覆されていると考えられる。

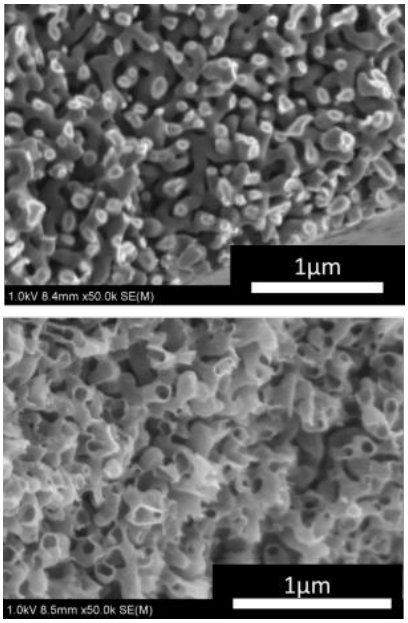


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of carbon-coated PG (a) H-CM (b)

Fig.2 に示す H-CM の TEM 像では内径 70 nm 前後の炭素膜でつながった連続細孔が観察され、炭素壁の厚さはおよそ 3.4 nm であった。-196 °C の窒素吸脱着測定により H-CM の BET 比表面積は 310 m^2/g と計算され、またモノリスの気孔率は 92%、導電率は 4600 S/m であり、高い導電性と表面積を有したポーラスカーボンモノリス電極であることが分かった。また平板(Fig.3(a))だけでなく、円筒状の PG からも元の形状を保ったままの H-CM を作製することができる(Fig.3(b))。このように、本手法により金属鋳型では作製困難な形状の CM も作製できることが明らかとなった。

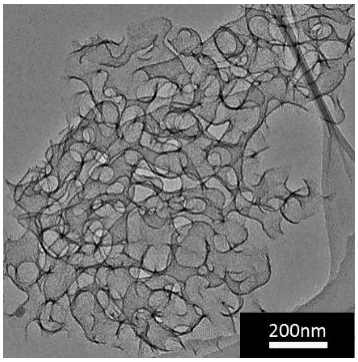


Fig. 2 A TEM image of H-CM

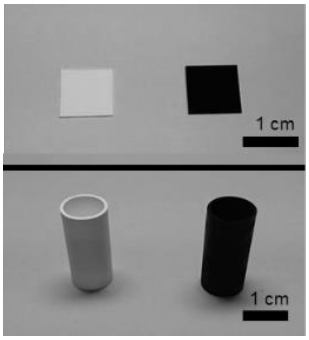


Fig. 3 Pictures of the flat plates (a) and the cylinders (b) of PG (left) and H-CM (right)

4. まとめ

本研究により、ポーラスガラスを鋳型とすることで高い比表面積と導電率を有する優れた多孔質カーボンモノリスが得られることが分かった。しかし、鋳型除去にはフッ化水素酸を用いており、製造コストは高くなる。例えば水中で溶解する酸化カルシウムのような無機塩を鋳型として用いることはこの点において極めて有効である。本研究では CVD 法により炭酸カルシウムナノ粒子（酸化カルシウム前駆体）に炭素被覆することに成功している（未発表）。今後このような無機塩ナノ粒子の炭素被覆体を放電プラズマ焼結などの方法でバルク化し、水中で鋳型除去することで安価な多孔質カーボンモノリスの創製が期待できる。

引用文献

1) Y. Ito et al., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2014, 53, 4822-4826
2) Y. Hoshikawa et al., *Carbon* 2014, 67, 156-167

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

研究代表者：原子力機構 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

Manipulation of quantized vortices in meso/nanostructured superconductors

Satoru Okayasu, Nobuhito Kokubo[1], Tsutomu Nojima[2]
Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195
[1]Department of Engineering Science, University of Electro-Communications, Chofu 182-8585
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Scanning SQUID Microscope, Mesoscopic superconductors, Vortex-antivortex state, Multiple flux quanta vortices, superconducting vortex bits

Abstract: We report magnetic visualizations of vortex states in small superconductors of amorphous thin films with micron holes (antidots) by the scanning superconducting quantum interference device microscope (SQUID) microscope. The observed magnetic images clearly reveal how vortices are distributed and trapped in antidots at different magnetic fields. We have succeeded in observing not only multiple quanta vortex states, but also vortex-antivortex states trapped in antidots of square and triangle shaped superconductingthin films. The latter states were realized by employing the field history (flipping the applied magnetic field) and vortex pinning effect, and turned out to be stable over wide range of magnetic fields.

1. 緒言（Introduction,）

限られた形状や内部構造を持ったメゾスコーピック超伝導体中の量子磁束（渦）は形状からくる境界条件や構造に起因する特殊なピン止め力や変形の影響を受けるため通常のバルク超伝導体では実現できない新たな物理現象を示す。これらの現象は束縛された多粒子系が示す普遍的な物理概念を含み、超伝導の枠組みを超えた他分野と共通する物理的課題である。また、量子磁束の配置を使って（量子）論理ゲートを構築し新たな量子コンピューティング等を目指す応用研究も期待されている。本研究では、これらの背景を踏まえ、メゾスコーピック超伝導体中の量子磁束の配列を能動的にマニュピレートする方法を確立することを目的とする。

2. 実験方法（Experimental procedure）

渦ー反渦の対形成を含む新奇磁束状態については、ピン止めの影響を極限的に弱めたアモルファス MoGe 超伝導膜にアンチドット導入した試料を用いる[1-3]。試料を磁場中で冷却して渦ー反渦対、または多重量子磁束を導入し、走査型 SQUID 顕微鏡を用いて磁束状態の直接観測を行う。量子渦ビットについては、超伝導膜（アモルファス MoGe/NbN の二層膜）に微小なアンチドットの配列を微細加工し、その入（出）力部に制御配線を設けることで、基本的な論理ゲート（アンド・オア・ノットなど）を構築する。制御配線の配置を工夫し、渦ビットの制御を試みる。SEM 等による観察で試料を選定後、走査型 SQUID 顕微鏡を用いて状態の直接観測を行う。

3. 結果および考察（Results and discussion）

渦ー反渦の対形成に関しては正三角形の重心と各辺の中央に計 4 個のアンチドットを導入した試料を用いて観測することに成功した。図 1 に観測結果の一例を示す。試料位置は図中の黒の実線及び点線で示している。図中右上の青の三角形は試料中のアンチドットの配置を示して

いる。試料中央のアンチドットには反量子渦が、各辺のアンチドットにはそれぞれ量子渦がピン止めされていることがわかる。磁場中冷却のプロセスを工夫することでこの渦―反渦の対形成を実現することができた。

多重量子磁束状態の実現は、正方形のアモルファス MoGe 微小超伝導体にアンチドットを導入することで、同様に実現することに成功した。

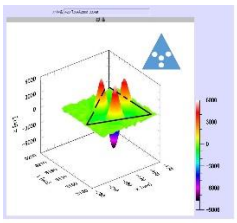


図 1 正三角形試料中の渦―反渦対の形成

量子渦ビットについては、渦ビットの制御性をよりいっそう向上するために、観測した磁場分布から磁束量子の周りを流れる超伝導電流分布を再現する手法を構築した。

4. まとめ（Conclusion）

平成 29 年度の達成目標として掲げていた「渦―反渦対形成」と「多重磁束量子状態」については試料中に導入したアンチドットを利用して実現することができた。次年度はこれらの状態の生成条件の特定に重点をおいて研究をすすめる。量子渦ビットの制御性を向上するために、磁場分布から超伝導電流分布を再現する手法を構築した。次年度はこの技術を用いてドット間で伝搬される磁束配列の状態変化を実証していく。

謝辞（Acknowledgement）

本研究を推進する上で、東北大学金属研究所　佐々木 孝彦 教授に多くの助力をいただきましたことを感謝いたします。

引用文献（Reference）

[1]N. Kokubo, H. Miyahara, S. Okayasu, T. Nojima,
"Vortex shells in mesoscopic triangles of amorphous superconducting thin films" , Physica C, (doi:10.1016/j.physc.2016.05.009) 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,Vol. 84 No. 4, p.043704,

[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, 83, 083704 (2014).

T'構造を有する電子ドープ型銅酸化物における電子状態と新しい超伝導のメカニズムに関する研究

研究代表者：上智大理工　足立 匡
研究分担者：東北大金研　鈴木 謙介 藤田 全基

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

T. Adachi[1], K. M. Suzuki[2], M. Fujita[2]
[1] Faculty of Science and Technology, Sophia University, Tokyo 102-8554
[2] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: high-T_c superconductivity, electron-doped T'-cuprates, muon spin relaxation, workshop

In order to clarify the change of the electronic state through the reduction annealing in electron-doped high-T_c superconducting cuprates with the so-called T' structure, we have discussed results of muon spin relaxation (μSR) of the parent compound of $Eu_2CuO_{4+\delta}$ and lightly electron-doepd $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$ (PLCCO) and have held the workshop relating to the high-T_c superconductivity in the Institute for Materials Research, Tohoku University. For the μSR results, it has been concluded that the peculiar evolution of the development of the spin correlation with decreasing temperature is observed in the parent compound and lightly electron-doped T'-cuprates and is related to both the local and uniform magnetism. For the workshop, through presentations of the detailed electronic states of T'-cuprates and stimulated discussion, it has been concluded that the elucidation of the relation between the superconductivity and reduction procedure using various experimental techniques is essential.

1. はじめに

銅酸化物における高温超伝導の発現機構を理解するためには、物性相図を確定することが不可欠である。以前、T'構造を有する電子ドープ型銅酸化物 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の薄膜試料において、As-grown 試料に存在する過剰な酸素を還元処理によってうまく除去すると、電子ドーピングを施さない母物質（$x=0$）を含む幅広い Ce 濃度領域において超伝導が発現すると報告され、注目を集めている [1)]。しかし、還元処理の効果については、過剰酸素の除去 [2)]、Cu の欠損の補填 [3)]などが提案されており、詳細は明らかになっていない。

これまで、我々は、バルク試料を用いて詳細な物性を明らかにすることを目指して、T'型銅酸化物の母物質である $La_{1.8}Eu_{0.2}CuO_{4+\delta}$の多結晶と Ce を置換した $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$（PLCCO）の $x=0.10$ の単結晶を用いて、磁場中での電気抵抗率と比熱、ホール抵抗率、ミュオンスピン緩和（μSR）の測定から還元に伴う電子状態の変化を調べてきた [4-6)]。その結果、過剰酸素が多いとキャリアは強く局在した状態になり、Cu スピンの反強磁性長距離秩序が形成されていることがわかった。また、過剰酸素が少ないとキャリアは金属的伝導を示すとともに低温で超伝導が発現し、同時に反強磁性秩序が長距離から短距離に変化することを見出した。さらに、還元した試料では、複数の種類のキャリアが存在していることが明らかになった。これらの結果は、強い電子相関を考慮したバンド描像で理解できる。すなわち、T'構造特有の Cu の平面 4 配位によって電荷移動ギャップが閉じて、電子とホールキャリアが生成するために、幅広い Ce 濃度領域で超伝導が発現すると思われる。しかし、還元によって試料内のどこからどれくらい酸素が抜けたかがわからないなど、不明な点が多い。

本研究は、T'型銅酸化物における還元による電子状態の変化を明らかにすることを最終目標としている。本年度は、T'型の母物質と電子をわずかにドープした試料におけるμSR の結果について議論するとともに、銅酸化物を含めた高温超伝導体とその関連物質に関するワークショップを開催し、講演と討論を行うことによって、T'型銅酸化物の電子状態に関するさらなる知見を得ることも目指した。

2. 実験方法

ワークショップに関しては、2018 年 1 月 31 日 –2 月 1 日に「ワークショップ「高温超伝導体とその関連物質における新奇な物理」」と題して、東北大金研国際教育研究棟で開催し、講演と討論を行った。

3. 結果および考察

T'型銅酸化物の母物質である $Eu_2CuO_{4+\delta}$の As-grown 試料と還元した試料におけるゼロ磁場μSR 測定の結果について討論を行った。As-grown 試料では、温度の低下とともに狭い領域で磁気秩序が形成され、より低温で再びスピンがゆらいで、さらに低温で長距離の磁気秩序が形成される。以前に測定した、電子をわずかにドープした PLCCO の $x=0.02$ と 0.05 においても、温度の低下とともにミュオンスピン緩和が速くなるが、中間温度域で一度緩和が遅くなり、さらに低温で再び緩和が速くなって長距離秩序の形成によるミュオンスピン回転が観測される。一方、さらに電子をドープした $x=0.10$ ではこのような振る舞いは見られない。このことから、T'型の母物質と電子をわずかにドープした試料では、磁気転移が特異的であることがわかる。これらの結果は、過剰酸素の周りの局所的な磁性と試料全体の磁性を重ね合わせたモデルで理解できる可能性がある。

ワークショップにおける講演と討論では、過剰に還元した PLCCO における NMR 測定、プロテクトアニールした PLCCO における精密構造解析、XAFS から見た還元による電子ドープ効果などについての講演があった。これらの詳細な測定結果は、還元による電子状態の変化を明らかにする上で重要である。今後は、μSR、中性子散乱も含めた様々なプローブから、T'型銅酸化物における還元処理と超伝導の関係を明らかにすることが重要であるとの見解に至った。また、ホールドープ型銅酸化物、鉄系超伝導体などの講演があり、高温超伝導体の電子状態に関して活発な意見交換が行われ、多くの知見が得られた。

4. まとめ

電子ドープ型 T'銅酸化物における還元による電子状態の変化を明らかにすることを最終目標として、T'型銅酸化物の母物質と電子をわずかにドープした試料におけるμSR の結果について討論を行った。その結果、温度の低下に伴うスピン相関の発達が特異的であることがわかった。これは、過剰酸素の周りの局所的な磁性と試料全体の磁性を重ね合わせたモデルで理解できる可能性がある。また、高温超伝導とその関連物質におけるワークショップを開催し、講演と討論を行った。T'型銅酸化物の電子状態の解明に迫る詳細は結果が報告され、様々なプローブから T'型銅酸化物における還元処理と超伝導の関係を明らかにすることが重要であるとの見解に至った。

引用文献

1) O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, and M. Naito: Physica C **469** (2009) 924.
2) P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng, and R. L. Greene: Physical Review B **49** (1994) 15322.
3) H. J. Kang, P. Dai, B. J. Campbell, P. J. Chupas, S. Rosenkranz, P. L. Lee, Q. Huang, S. Li, S. Komiya, and Y. Ando: Nature Materials **6** (2007) 224.
4) T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, M. Kato, T. Nishizaki, T. Sasaki, N. Kobayashi, and Y. Koike: Journal of the Physical Society of Japan **82** (2013) 063713.
5) T. Adachi, A. Takahashi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, T. Konno, T. Takamatsu, M. Kato, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R. Kadono, and Y. Koike: Journal of the Physical Society of Japan **85** (2016) 114716.
6) T. Adachi, T. Kawamata, and Y. Koike: Condensed Matter **2** (2017) 23.

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 have measured magnetization in bulk nanostructured superconductor of Ta processed by high-pressure torsion (HPT) under a pressure of 6 GPa for different number of revolutions N. We present the formation of type II superconductivity in HPT-Ta and the enhancement of the upper critical field H_{c2} by HPT process. The effect of HPT on superconducting properties is discussed in terms of the degree of the disorder that can be characterized by parameters of the coherence length ξ and the electron mean free path l.

1. はじめに

バルクナノメタルとは，強大ひずみ (SPD) 加工により結晶粒のサイズが 1μm 以下まで微細化されたバルク状多結晶金属であり，導入された転位等の結晶欠陥による粒界がナノ構造を形成し，従来の金属とは異なる物性を示す [1-4]．高圧と回転アンビルを組み合わせて試料に巨大剪断ひずみを導入する高圧ねじり(HPT: High-Pressure Torsion）加工は Bridgman によって初めて開発され [6, 7]，純粋な金属及び化合物の高圧下における相転移の研究がなされた [6, 7]．Valiev ら[8, 9]は SPD 加工で高角粒界からなる超微細粒構造を持った金属材料を作製することができることを報告し，SPD 加工による超微細粒構造の形成によって，金属材料の様々な構造的及び機能的特性が向上できることを示した．

SPD 加工を超伝導体に用いることで結晶粒径をナノレベルに微細化できるため，ナノ構造超伝導体の超伝導特性を調べることができ，これをタンタル (Ta) に適応したものをバルクナノ Ta と呼ぶ．これまでに，第Ⅱ種超伝導体であるバルクナノ二オブ (Nb) とバルクナノバナジウム (V) の超伝導特性が測定され，SPD 加工の 1 種である HPT 加工によってバルクナノ Nb の臨界温度 T_c と上部臨界磁場 H_{c2} は上昇し，バルクナノ V では T_c が減少することが報告されている[10, 11]．

本研究では，第 I 種超伝導体である Ta に注目し，巨大ひずみ加工を行ったバルクナノ Ta について磁化 M の磁場 H 依存性の測定を行い，結晶粒の微細化や欠陥の導入が超伝導特性や渦糸状態に与える効果について調べた．

2. 実験方法

バルクナノ Ta 試料は直径 10 mm の円盤状の多結晶 Ta (純度 99.9%) を室温で 6GPa の高圧力下でねじる HPT 加工 (回転数: N = 0，1/2，2，5，10，20，50，回転速度: 1 rpm) [12, 13] と呼ばれる方法

で作製した．以下では，HPT 加工後の Ta を HPT-Ta と表記する．HPT 加工後の結晶粒のサイズは，Nb では 150 μm (N = 0) から 240 ~ 270 nm (N = 5) まで，V では 40 μm (N = 0) から 330 nm (N = 5) までそれぞれ減少するため [12, 13], 同じ加工をした HPT-Ta の結晶粒のサイズも同程度と考えられる．

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 (MPMS-XL)，九州産業大学総合機器センターの SQUID 磁束計 (MPMS3)を用いて測定した．

3. 結果および考察

HPT-Ta の初期磁化特性を SQUID 磁束計を用いて測定した結果を図 1 に示す．図 1 (a)に示すように，HPT 加工前 (N = 0) の磁化曲線は外部磁場の増加とともに完全反磁性を示し，ピークを超えると急激にゼロに向かう第 I 種超伝導体の特徴を示している．しかし，図 1(b)に示すように，HPT 加工後の HPT-Ta (N = 1/2) ではブロードなピークを示した後，緩やかにゼロに向かう第 II 種超伝導体で予測される振る舞いを示している．これは HPT 加工により第 I 種超伝導体が第 II 種超伝導体へと変化したことを示唆しており，加工後の全ての HPT-Ta (N = 1/2 ~ 50) で同様な特徴が観測された．図 1 に示すように，温度の減少により磁化が増加する振舞いは HPT 加工によらない共通の特徴であるが，磁化のピークから高磁場の臨界磁場近傍の振舞いは N 依存性が大きいため，以下で臨界磁場に対する HPT 加工の効果を議論する．

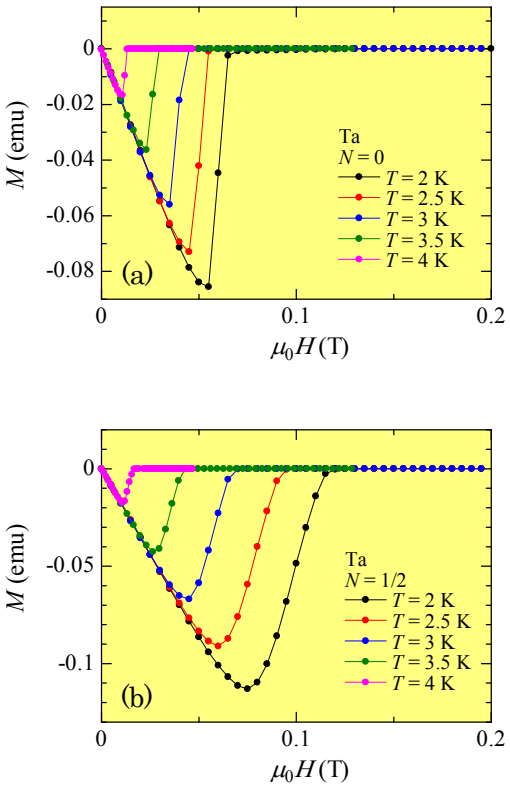


図 1　HPT-Ta の初期磁化特性．(a) N = 0，(b) N = 1/2.

初期磁化特性から求めた臨界磁場の温度依存性を図 2 に示す．ここで，HPT-Ta (N = 0) の熱力学的臨界磁場 H_c と HPT-Ta ($N \geq 1/2$)の上部臨界磁場 H_{c2} は，反磁性磁化が消失する磁場として定義し，下部臨界磁場 H_{c1} は磁化が完全反磁性から低磁化側にずれ始める磁場として定義した．図中の破線は，HPT-Ta (N = 0)でのみ観測される第 I 種超伝導体における H_c である．

HPT-Ta の H_{c1} は加工前の H_c より低磁場側にシフトし H_{c2} は高磁場側にシフトしている．このことは，HPT-Ta では H_c より低磁場で渦糸の侵入がおこり高磁場の H_{c2} まで渦糸状態を示す第 II 種超伝導体の特徴をよく表している．図 2 から分かるように，H_{c1} の N に対する変化は小さいが，H_{c2} の N 依存性は大きく，N = 10 で最大値を示した．H_{c1}，H_{c2} の HPT 加工依存性は磁場侵入長 λ やコヒーレンス長 ξ などの超伝導パラメータの加工による変化を反映していると考えられる．特に，H_{c2} は $\mu_0 H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$ と記述できるため，HPT 加工は

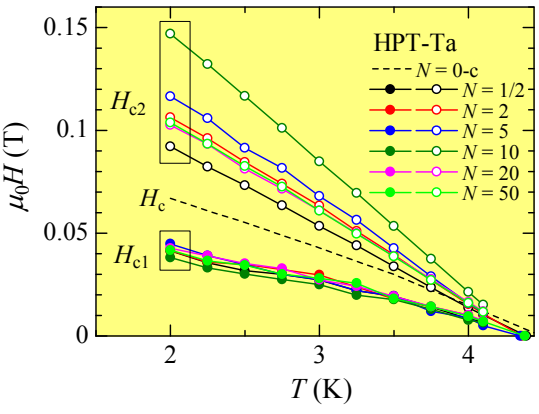


図 2 臨界磁場の温度依存性．加工前 (N = 0) の H_c と加工後 ($N \geq 1/2$) の H_{c1}，H_{c2} との比較．

コヒーレンス長 ξ を減少させる効果が大きいことを示している．実際に，ξ を見積もると $\xi(N=1/2)$ = 43.4 nm，$\xi(N=10)$ = 34.2 nm，$\xi(N=50)$ = 40.7 nm であり，加工前の予測値 ξ_0 = 92.5 nm よりも 1/2 ~ 1/3 程度まで減少している．一般に，コヒーレンス長 ξ は結晶内の乱れの影響を受け，平均自由行程 l と真性コヒーレンス長 ξ_0 を用いて $\frac{1}{\xi}=\frac{1}{\xi_0}+\frac{1}{l}$ と表される．この式は，結晶欠陥などによる電子散乱の効果で l が短くなれば ξ が短くなることを意味する．HPT 加工では，巨大ひずみの導入による転位などの欠陥や結晶粒界が増加するため l が短くなると考えられる．l の減少は ξ の減少をもたらすため，HPT 加工により H_{c2} が増加することが説明できる．

以上の結果は，HPT 加工のような巨大ひずみ加工では，導入された欠陥や微細結晶粒構造が伝導電子の散乱を増加させ，コヒーレンス長を効果的に短くするため，第Ⅰ種超伝導体が第Ⅱ種超伝導体に変化すると考えられる．このような顕著な効果は，従来型のひずみ加工ではこれまでに観測されていなかった．また，従来の方法では，第Ⅰ種超伝導体を第Ⅱ種化するためには不純物元素を添加して合金化する必要があった．このため，本研究における HPT 加工は，超伝導体の純度を変化させずに巨大ひずみを加えるだけで磁場中の超伝導特性や渦糸状態を制御することができる特徴的な手法であることを示している．

4. まとめ

本研究では，巨大ひずみ加工により結晶欠陥と微細結晶粒を導入したバルクナノ Ta (HPT-Ta) の超伝導特性を調べるために磁化測定を行った． HPT-Ta の初期磁化特性を調べた結果，HPT 加工によって第Ⅰ種超伝導体である Ta が第Ⅱ種超伝導体に変化すること，HPT 加工によって上部臨界磁場 H_{c2} が増加することがわかった．平均自由行程 l とコヒーレンス長 ξ の関係から HPT 加工依存性を考察した結果，H_{c2} の増加は HPT 加工による乱れによって l と ξ が減少することが原因であることがわかった．以上の結果は，HPT 加工により超伝導体の熱力学的性質や超伝導パラメータを制御することができ，上部臨界磁場 H_{c2} の上昇など，磁場に強い超伝導体を作製する手段として有効であることを示している．

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] R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, Y. Zhu, Nanostructured Materials, 58 (2006) 33.

[6] P. W. Bridgman, Phys. Rev., 48 (1935) 825.

[7] P. W. Bridgman, J. Geol., 44 (1936) 653.

[8] R. Z. Valiev, O. A. Kaibyshev, R. I. Kuznetsov, R. S. Musalimov, N. K. Tsenev, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 301 (1988) 864.

[9] R. Z. Valiev, R. R. Mulyukov, V. V. Ovchinnikov, Philos. Mag. Lett., 62 (1990) 864.

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

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

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

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

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、伊藤久晃、高橋優樹
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, Hisaaki Itou, Yuki Takahashi, 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: L10-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 Ni 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 Ni buffer layer contributes to conserve $L1_0$- structure in FeCo phase, and (110) super lattice peak is experimentally confirmed by SR-XRD. We confirmed that magnetic anisotropy was improved by inserting Ni 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。$L1_0$型規則合金は高い一軸磁気異方性（Ku）を有することから、磁気ストレージデバイスのみならず高性能永久磁石の次世代材料としても期待されている。また、元素戦略的観点からレアメタルフリーの高機能磁性材料に高い注目が集まっている。FeCo 合金は元来、B2 構造が最安定で K_u は低いことが知られているが、$L1_0$ 構造にすることで K_u の飛躍的向上が理論的に予測されている。このことから $L1_0$-FeCo は従来の $L1_0$-FeNi や $Nd_2Fe_{14}B$ を凌駕する磁気機能が期待されている[1,2]。これまでに、B2 構造に対する c 軸歪導入による Ku の向上[3]、Fe/Co 薄膜における膜厚に応じた構造転移[4]、非磁性 Cu バッファーによる $L1_0$ 構造の安定維持[5]、など様々な調査がなされてきた。その一方で、高い磁気機能を発現するためのバッファー層に用いる元素や構造については十分な理解には至っておらず未だに大きな議論の余地がある。そこで本研究では、強磁性の Ni でバッファー層を作製すると共に $L1_0$-FeCo 薄膜の結晶構造および磁気特性の調査を行ったので結果を報告する。

2. 実験方法（Experimental procedure）

実験では YAG レーザーを光源とする PLD 装置を用いて MgO 基板をアニール処理後、基板温度 80℃で Fe(1 nm), Au(20 nm)を蒸着し、その上に 300℃で Cu(50 nm)を蒸着して下地層を作製した。その後、単原子交互積層法を用いて室温（RT）で FeCo 層 7 ML、バッファー層（Cu or Ni）3 ML を 1 unit とし、計 30 ML 蒸着した。表面の結晶性の評価には RHEED、表面の平坦性の評価には AFM、構造評価には放射光 XRD、磁気特性評価には SQUID を用いた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

表面の結晶性および平坦性は用いたバッファー層により異なり、Niを用いた方がより結晶性が良く、かつ平坦な膜が得られた。また、RHEED の解析からバッファー層を Cu から Ni に置換しても B2 転移は起こらず、$L1_0$ 構造を維持できていることが示唆された。放射光 XRD を用いて結晶構造を詳細に調査したところ、$L1_0$-FeCo（Ni-buffer）のみに微弱な超格子反射が確認できた(Fig.1)。このことから長距離規則度の向上が示唆される。次に SQUID を用いて $L1_0$-FeCo（Ni-buffer）の磁化曲線を測定した(Fig.2)。その結果、バッファー層の置換により飽和磁化 Ms が 950 emu/cc から 1300 emu/cc に向上し、磁気異方性エネルギーKu が 1.97×10^6 erg/cc から 2.97×10^6 erg/cc に向上することが確認できた。Ms の向上は、バッファー層を強磁性の Ni に置換したことに起因していると考えられる。また Ku の向上は、結晶性および平坦性の向上や、長距離規則度の向上に起因していると推察される。今後は、更なる Ms, Ku の向上を目指し、基板温度、Ni の層数、全体の膜厚を適宜変化させて調査を進めて行く予定である。

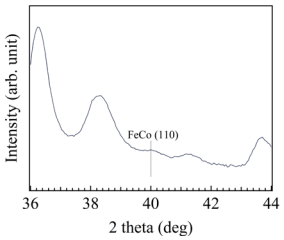


Fig.1 In-plane XRD pattern measured using synchrotron radiation for FeCo（Ni-buffer）film deposited at RT

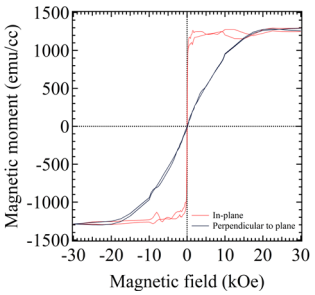


Fig.2 Magnetization curves for FeCo（Ni-buffer）film deposited at RT

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 による構造評価と 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、Ni バッファー層を挿入し構造の安定化と磁気機能の向上を試みた。実験の結果、Ni バッファー層は構造の安定化に効果を発揮し、$L1_0$ 構造に由来する(110)超格子反射を SR-XRD で確認することができた。また磁気特性を解析したところ、Ni バッファー層の挿入により、磁気モーメントと磁気異方性の両方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] T. Burkert et. al., Physical Review Letters 93, 027203, (2004).

[2] Y. Kota and A. Sakuma, Applied Physics Express 5, 113002, (2012).

[3] 石尾俊二他, まぐね, Vol. 12, No. 1, PP. 21-25 (2017).

[4] J. Shen et. al., Surface Science Reports 52, 163, (2004).

金属微粒子を用いた糖認識センサーの機構解明を目指した基礎物性の研究

研究代表者：上智大理工　後藤貴行
研究分担者：上智大理工　松井一樹，　東北大金研　井口敏，佐々木 孝彦

Low temperature magnetism of gold nano particles contained in electrochemical sugar recognition system

Takayuki Goto, Kazuki Matsui, Satoshi Iguchi[1], Takahiko Sasaki[1]
Physics Division, Sophia University, Kioicho Chiyodaku Tokyo 102-8554
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Gold nano-particles, NMR

The recently reported electrochemical sugar recognition system consisting of a gold nano particle (GNP), a ruthenium complex (Ru0) and a pheylboronic acids (B0), attracts much interest because of its high sensitivity for various sugars such as D-glucose or D-fructose. From a viewpoint physics, this system can be considered as an S=1/2 spin cluster (Ru0's) assembled on a nano-sized metal particle (GNP) with the averaged diameter of 13 nm. The purpose of this study is to elucidate its magnetic properties; the result will be of help for understanding this nano-sized magnet as well as for its sugar-sensing mechanism.

1. 緒言

直径数ｎｍナノサイズ金微粒子（ＧＮＰ）表面に、糖認識部位であるボロン酸分子と、電気化学活性部位のルテニウムあるいはフェロセン錯体プローブを集積させた糖分子認識センサー（図１）は、その感度の高さに加え、ＡＴＰやバクテリアなどのセンサーへの応用展開を含めて注目されている[1)]。しかしながら、センサーの分子認識に関する微視的機構はわかっていない。糖認識部位のボロン酸から、金属ナノ粒子を経由して電気化学部位であるルテニウム錯体まで、どのように電荷状態が伝達されるかと言う微視的機構を解明することは、基礎学問的興味に加えて応用にも必須である。本研究では磁化測定によって、本センサー分子の基礎物性、特に磁性に関する性質を明らかにすることを目的とする。特に磁性に関する基礎物性に関して、幾何学的特徴から来る異常磁性、すなわち球殻上に配置した磁性元素のスピンボールとしての振る舞いや、近年報告されている金ナノ粒子の常磁性磁化率の異常エンハンスなどが期待される。

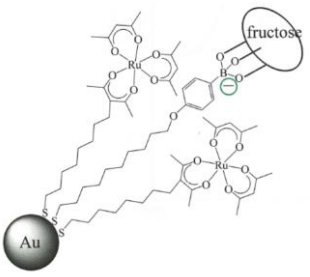


図１　金微粒子表面に集積させた金属錯体分子。末端の硫黄原子が金原子との親和力で吸着する。電気化学部位のＲｕ０分子 $HS\text{-}(C_5H_8O_2)_2Ru$ 及び糖認識（センサー）部位のボロン酸分子 $HS\text{-}BO_3C_{16}H_{25}$（フラクトース糖と結合しているようすを示す）。

2. 実験方法

試料は，GNP 単体，GNP-Ru0，GNP-Ru0/B0 の三種を準備した（それぞれ数十ｍｇ）。GNP の粒径は光散乱（DLS 法，波長 633nm）により，直径ｄ＝11.5(1.0)nm 程度と推定されている。磁化率は印加磁場１Ｔにおいて２－２９０Ｋの温度範囲でＳＱＵＩＤ磁束計（ＱｕａｎｔｕｍＤｅｓｉｇｎ社ＭＰＭＳ，東北大・金研）を用いて測定した。試料は，サイズ数ｍｍの薄いフレーク状であるため，サランラップで包んで磁化測定を行った。図２にサランラップ単体での磁化率の測定結果を示す。次節の測定結果は全てバックグラウンドを差し引いたものである。

3. 結果および考察

図２にＳＱＵＩＤ磁束計で測定した磁化率の温度依存性を示す。Ｒｕ試料では温度低下とともに単調増加し，２Ｋまでキンク等の異常は無い。温度依存性は，定数項とキュリー・ワイス則の和で表され，ワイス温度はΘ＝０．６Ｋ程度であった。キュリー・ワイス項の比例係数から GNP（平均

直径 11.5nm）に集積した Ru0 分子の個数を求めると２７６個となり，これは最密に集積しているとした場合の個数のおよそ４８％である。Ru0/B0 試料ではさらに少なく，２３％であった。この結果は，試料合成中において錯体分子が GNP に集積するに従い，溶液濃度が下がったためと解釈されており，試料作製グループの糖センサー開発指針の一助となるはずである。

次に，磁化率で見られた定数項について考える。いずれの試料においても温度に寄らない正の定数項が確認された。大きさは単体の GNP で最も大きく，錯体を集積させると小さくなった（表１）。しかしながら，最も小さな定数項磁化率が見られた Ru0/B0 系においても，自由電子モデルで計算された Au のパウリ磁化 4.00×10^-8 emu/g と同程度である。しかしながら，バルクの金属 Au では実測値が反磁性となることが良く知られており，正イオンコアの寄与やバンド構造による反磁性項の増大と言われて来た。GNP で観察された正のパウリ磁化はメゾスコピック的な効果が効いている可能性はあるものの，高温でも見られることから，久保効果などの従来の考え方とは全く異なる機構を考えなくてはならなく，今後の研究が期待される。

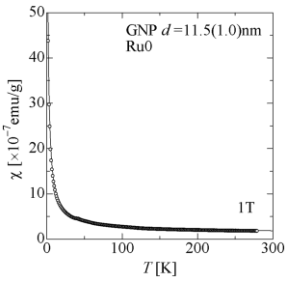


図２　Ｒｕ０－ＧＮＰ試料の静帯磁率の温度依存性。破線はキュリーワイス項（曲線）と定数

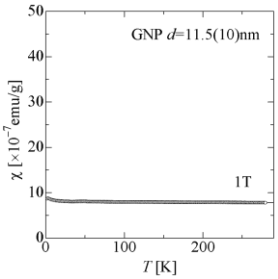


図３　ＧＮＰ単体試料の帯磁率の温度依存性

4. まとめ

ＧＮＰを用いた糖センサーの磁化率を測定し、Ｒｕ０錯体の集積度を評価するとともに、金微粒子自体が正の磁化率を示すことを見出した。

試料	$\chi_0(10^{-7} \times \mathrm{emu/g})$
GNP 単体	7.7(1)
Ru0-GNP	1.50(5)
Ru0/B0-GNP	0.50(5)

表１　磁化率の定数項の値

1) A. Endo, M. Kimura, T. Hashimoto, T. Hayashita, Anal. Methods (2014), 6, 8874.

シッフ塩基を配位子に有する Mn(III) 2 核錯体の強磁性発現機構の解明：実験と理論との共同研究

研究代表者：阪大院基礎工　北河康隆
研究分担者：阪大院基礎工　名取圭紀

Collaboration between theory and experiment: Elucidation of mechanism of ferromagnetic interaction in dinuclear manganese(III) Schiff-base complexes

Yasutaka Kitagawa, Yoshiki Natori
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

Keywords: dinuclear manganese(III) Schiff-base complex, molecular magnetism, density functional theory (DFT) calculation

It has been reported that a series of Mn(III) saltmen dimer complexes has a ferromagnetic interaction between Mn(III) ions, and shows a single-molecular magnet behavior. In this study, we focus on the intramolecular ferromagnetic interaction, and aim to elucidate its mechanism by density functional theory (DFT) calculations. The calculated effective exchange integral (*J*) values reproduce the experimental ones well. Natural and molecular orbital analyses clarify that a degeneracy of SOMO, which is caused by the orbital overlap between Mn(III) ions, and Coulomb interaction between electrons in those orbitals are considered to be the origin of the ferromagnetic coupling.

１．緒言

東北大学金属材料研究所の宮坂らは 2002 年、４座配位能を有するシッフ塩基（saltmen^{2-}）を配位子として有する Mn(III) 2 核錯体において、Mn(III)間に強磁性的相互作用が存在することを報告した（*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1528）。さらにその後、それらが単分子磁石として振る舞うことが明らかとなった（*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2801）。この錯体は１つのシッフ塩基が１つの Mn(III)イオンに平面で４座配位し、それらがわずかにずれて面間スタックするような構造をとり、さらに、上下から（主としてアニオン性の）配位子がキャップする（図１）。宮坂らのその後の研究により、キャップ配位子種などを変えることにより、Mn(III)イオン間に働く強磁性的相互作用の大きさに変化がみられることが明らかになった。このような磁性の変化は、理学的な視点のみならず、新規磁性材料の設計指針の構築という応用的視点からも大変興味深く、その詳細なメカニズムの解明が望まれる。これまでに磁化率測定の結果などの実験結果が報告されているが、強磁性発現機構の解明には、第一原理計算を用いた電子状態解析が有効である。そこで、本課題では DFT 計算を用いた理論研究（申請者）と、実験研究（宮坂グループ）とを相補的に行うことにより、実験事実の背景にあるメカニズムを詳細に明らかにし、電子状態と強磁性発現機構の関係の解明を目指す。平成２９年度は、まずこれらの電子状態、スピン状態ならびに交換相互作用パラメータを理論計算より求め、実験事実と比較しながら定量的に解析することを目的とした。

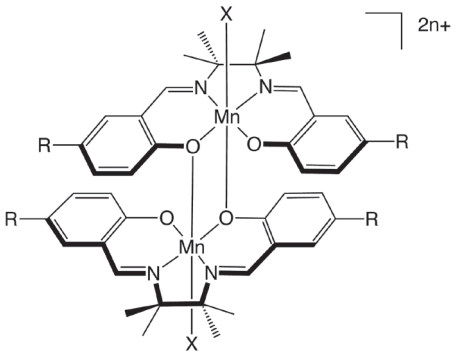


図１　Mn(III)サレン系ダイマーの模式図

２．研究方法

本研究ではまず、宮坂グループにより合成・測定された一連の Mn(III) 2 核錯体の X 線構造に基づき、Gauss 基底を用いた DFT 計算を実行し分子軌道ならびにエネルギーを算出した。当該錯体は Mn(III)イオン上に局在スピンを有する開殻系であるため、スピン非制限（spin-unrestricted あるいは broken-symmetry）計算を適用することにより、擬縮退した電子状態に伴う静的電子相関効果（non-dynamical correlation effect）を近似した。その後、磁気的相互作用エネルギーを算出するが、スピン非制限計算ではスピン混入誤差（spin-contamination error）が生じるため、山口らにより提案されたスピン射影（approximate spin projection）法を適用し補正した。得られた値を実験結果と比較し、傾向ならびに絶対値が再現できているかどうか、計算の信頼性を検証した上で、得られた分子軌道、軌道エネルギー、自然軌道、スピン・電荷密度の解析を進め、最終的には強磁性発現機構を解明した。特に、自然軌道解析の結果得られる分子軌道の直交性ならびに軌道の擬縮退の度合い（いずれも強磁性に寄与）という点に注目し、解析を進めた。以上の研究は共同研究者である宮坂教授と密接な連携をとりながら、実験・計算と相補的に行った。

３．結果及び考察

平成２９年度においては、上述の通り４座配位能を有するシッフ塩基（saltmen^{2-}）を配位子として有する Mn(III)２核錯体の密度汎関数法（DFT）による計算を実行した。まず、Mn(II)間の磁気的相互作用を議論するために、ハイゼンベルグハミルトニアンのカップリング定数（J_{ab}値）を、DFT 計算により算出したところ、実験的に得られた値を定量的に再現することが確認された。自然軌道解析を行い Mn(II)イオン間の軌道の重なりを求めたところ、重なりが大きいほど、強磁性的相互作用が大きくなることが明らかになった（図２）。一般的には、軌道が直交することにより強磁性が発現すると考えられるので、この結果は真逆であった。この原因を明らかにするために、分子軌道解析を実行した。その結果、スピンは２つの Mn(II)間の out-of-phase の軌道（反結合性軌道に相当）に存在し、Mn(II)イオン間の軌道重なりによりこれが不安定化し、一部が擬縮退を起こしていることが示された（図３）。つまり、軌道重なりにより、磁気軌道の不安定化されることによる擬縮退が生じ、結果としてフント則により強磁性的相互作用が発現しているという結論に帰着した。これは軌道相補性という概念であり、過去に Cu(II)錯体において提案されていたが、DFT 計算により具体的に軌道重なりと磁気的相互作用との関係が示されたのは初めての報告である。これらの成果を論文１報にまとめ[1]、学会発表２報を行った[2,3]。加えて、この軌道相補性は、元々は Cu(II)ダイマー錯体の強磁性的相互作用を説明するために提案された概念であるため、オリジナルの Cu(II)２核錯体（図４）においても同様に DFT 計算を用いて実証し、研究成果を論文にまとめた[4]。

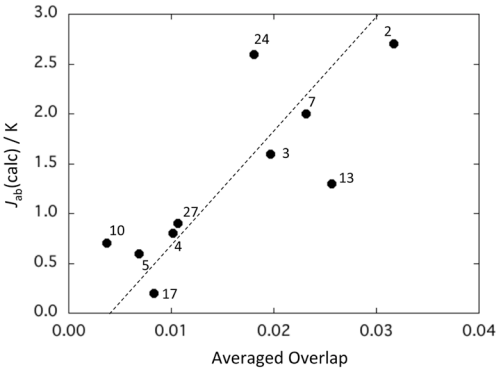


図２　計算された J_{ab} 値と Mn(III)イオン間の軌道重なりの関係

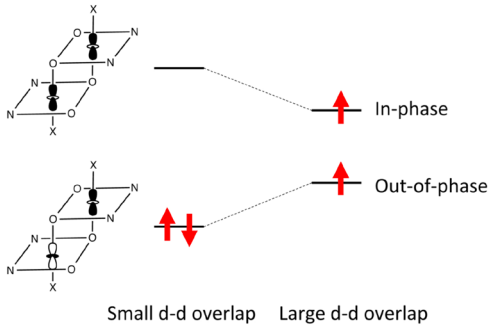


図３　本錯体の強磁性的相互作用発現のメカニズムの模式図

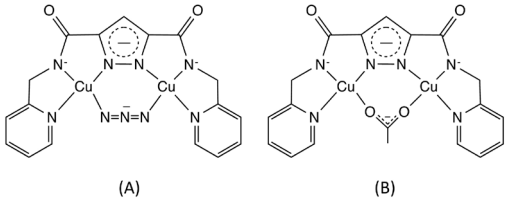


図４　DFT 計算により磁気的相互作用を検証した Cu(II)２核錯体

４．まとめ

以上のように、本研究ではシッフ塩基を配位子に有する Mn(III)２核錯体において、DFT 計算を実行し、磁気的相互作用を電子状態レベルで定量的に解析することにより、強磁性発現機構を明らかにすることに成功した。この成果は、一般的な２核金属錯体における強磁性的相互作用の設計原理へ大きな寄与をするもので、論文発表や、学会発表も行った[1-4]。他方、本議論は主として分子軌道の『位相』を中心に行ったもので、より具体的な設計原理の導出に繋げるためには、『位相』に加え、金属イオンや配位子の『軌道エネルギー』との関係性へと議論を展開する必要がある。そのためには、種々の金属錯体において d 軌道同士や架橋配位子を介した相互作用を検討することが重要となるので、今後の研究の課題としたい。

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：17K0030）として助成を受け、錯体物性化学研究部門・宮坂等教授との共同研究により遂行された。

引用文献

1) C. Kachi-Terajima, R. Ishii, Y. Tojo, M. Fukuda, Y. Kitagawa, M. Asaoka, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 12454-12468

2) “Mn(III)サレン系ダイマー錯体の分子内磁気的相互作用に関する理論研究”, 北河康隆, 加知千裕, 宮坂等, 中野雅由, 口頭発表（1A7-34）,日本化学会 第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス (2018).

3) “Mn(III)ダイマー錯体の分子内磁気的相互作用に関する理論研究”, 北河 康隆、加知 千裕、宮坂 等、中野 雅由, ポスター発表, 第 15 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 福井謙一記念研究センター (2018).

4) K. Miyagi, Y. Kitagawa, M. Asaoka, R. Teramoto, Y. Natori, T. Saito, M. Nakano, *Polyhedron*, 136 (2017) 132-135.

ラジカル配位子を用いた金属錯体を基調とする分子性磁石の探索

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　小泉直樹、関根弘泰、東理大理　金友拓哉、
東北大金研　木原　工、野尻浩之

Development of novel molecular magnets based on complexes involving organic radical ligands

Takayuki Ishida, Naoki Koizumi, Hiroyasu Sekine, Takuya Kanetomo[1],
Takumi Kihara[2], Hiroyuki Nojiri[2]
Department of Engineering Science, The University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo 182-8585
[1] Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601
[2] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

Abstract: Several heterospin compounds have been developed and their magnetic properties were investigated by means of pulsed-field magnetization and high-frequency EPR experiments. As for the 4f-3d heterospin compounds, after the crystal structures were determined on a series of 1/1 Ln/Cu coordination compounds [$LnCuL^3$] with Ln = Gd, Tb, and Dy, the ferromagnetic exchange coupling was characterized and the coupling constants were determined to be $J_{Ln\text{-}Cu}/k_B$ = +6.83(9), +3.0(2), and +2.0(2) K, respectively. As another subject, 4f-2p exchange interaction was studied in the series of Ln/radical = 1/2 compounds [$Ln(hfac)_3(TMIO)_2$] (TMIO is a paramagnetic ligand). The antiferromagnetic coupling constants were determined as $J_{Ln\text{-}rad}/k_B$ = –12.5(4), –4.47(4), and –3.2(4) K for Ln = Gd, Tb, and Dy, respectively. The chemical trend of the exchange coupling constant was $|J_{Gd}| > |J_{Tb}| > |J_{Dy}|$ for both cases.

1. 緒言（Introduction,）

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。これまでに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。H25 より、4f-2p 系単分子磁石に関する研究を集中的に行ってきた。

【1】4f-3d 化合物：ヘテロスピンの組み合わせとして、4f-3d 系の研究も推進した。遷移金属イオン 3d を含む錯体は単分子磁石や磁気冷凍材料の応用として興味を持たれている。このような分野においては高いブロッキング温度や、高い磁化反転のエネルギー障壁を達成することを目標としており、錯体の対称性、配位子場、配位構造、異方性交換カップリングを変化させるアプローチが展開されている。

【2】4f-2p 化合物：ラジカル配位子による錯体は物質自体の新規性が高く、それらの交換相互作用を系統的に調べる研究は我々の研究以外では皆無に近い。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、±20 K 級のカップリング定数を持つ系の構築にも成功している。

2. 実験方法（Experimental procedure）

【1,2】: 4f-3d、4f-2p のヘテロスピンを有する錯体は、事前に構造解析や SQUID 磁化測定などにより同定の終了したものである。試料を金属材料研究所へ持参して、パルス磁化測定と高周波 EPR 実験に供した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

【1】: 4f-3d 化合物

4f-3d のヘテロ金属錯体の構造 [$LnCuL^3$] を図 1a に示す。希土類イオンは１０配位、銅は５配位である。配位子は非対称でありフェノキシド酸素あるいは補助配位子である硝酸イオンの酸素原子が銅と希土類イオンを架橋している。Ln = Tb の誘導体について、いくつかの周波数で EPR を測定したところ、図 1b のようなスペク

トルが描かれた。本プロットは縦軸を周波数でバイアスさせており、磁場周波数ダイアグラムとしても読めるようにしてある。ゼロ磁場におけるギャップから交換相互作用の大きさを見積もることができ、図 1b では 350 GHz に相当する、強磁性的なカップリングであることがわかる。相互作用定数はこの値から J/k_B = 2.0(2) K と求められた（スピンハミルトニアンは $H = -J(S_1 \cdot S_2)$ 型の定義とした）。同様の測定を Ln = Dy についても行った。Ln = Gd については SQUID 磁化率測定から交換相互作用を明らかにした。その結果、交換相互作用定数の原子番号依存性は $J_{Gd\text{-}Cu} > J_{Tb\text{-}Cu} > J_{Dy\text{-}Cu}$ であることがわかった（図 1c）。Gd^{3+} イオンは通常磁気異方性は弱く、単分子磁石には向かないものと認識されている。しかし、この Ln = Gd 誘導体のパルス磁化測定においては、ゼロ磁場では閉じている（保磁力ない）ものの、５T 付近の磁化過程においてヒステリシス挙動が観測された。

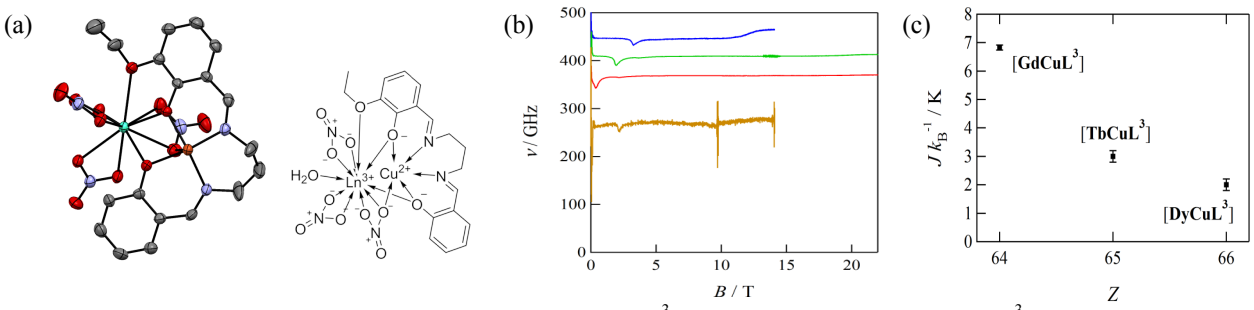


Figure 1. (a) Molecular structure of the 4f-3d specimen, [LnCuL^3]. (b) HF-EPR spectra on [TbCuL^3], measured at 4.2 K. (c) Atomic number dependence on the exchange coupling constant *J*.

【2】: 4f-2p 化合物

本系は今年度報文としてまとめたものであるが[1)]、データは昨年来の蓄積による。分子構造は図 2a に示すように TMIO と名付けられた常磁性配位子のラジカル中心の酸素原子が希土類イオンへ直接配位している。Ln-$TMIO_2$ には比較的強い反強磁性的カップリングが見出された。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（図 2b）。この関係は 4f-3d で求められた関係と類似しており、希土類分子性磁性材料における一般的な周期律を見出していると考えられる。このような傾向は、4f 不対電子の数（Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+} の順に 7, 6, 5 個）に応じて交換相互作用の寄与が増減するとして説明できる。

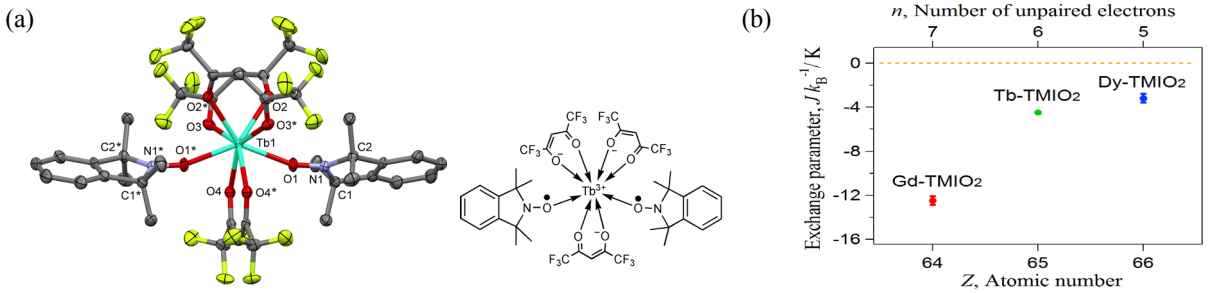


Figure 2. (a) Molecular structure of the 4f-2p specimen, Ln-$TMIO_2$. (b) Atomic number dependence on the exchange coupling constant *J*, determined by means of HF-EPR.

なお、表題の研究の探索の路線としては、現在、基底高スピン状態を有するとして分子設計されたビラジカル、トリラジカルを架橋配位子として用いた、4f-2p ヘテロスピンネットワークを合成、同定した段階にある（図３に Ln = Gd の例を示す）。この研究の目標は、これまでに解明されてきた単分子磁石に発現する性能を、２、３次元の構造体へ賦与して、高保磁力、高転移温度の磁性材料を得ることにある。これらの物性測定については、次年度の検討課題としたい。

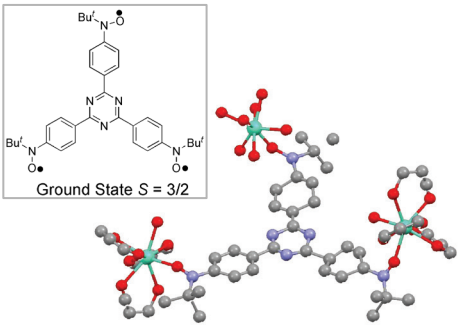


Figure 3. X-Ray structure of a repeating unit of 2D Ln-radical magnets. Structural formula of the ligand is also shown.

引用文献（Reference）

1) T. Ishida, T. Nakamura, T. Kihara, H. Nojiri, *Polyhedron* **136** (2017) 149.

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：大阪府立大学院理 細越 裕子
研究分担者：大阪府立大学院理 大塚 怜 向野 恭平 東北大金研 野尻 浩之

High-field magnetic properties of multidimensional spin network by organic radicals

Yuko Hosokoshi, Rei Otsuka[1], Kyohei Mukaino[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 organic biradicals 2,2’-biphenyl-4,4’-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl 3-oxide), its 3-fluoro- and 3,3’-difluoro- derivatives, whose intramolecular interaction are antiferromagnetic. The dihedral angle between the nitronyl nitroxide unit and its adjacent benzene ring becomes larger depending on the number of fluorine atoms. These three compounds form S = 1/2 two-dimensional honeycomb lattice with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions. The magnetization measurements at 0.5 K in pulsed high magnetic field revealed the singlet ground state of these compounds. Only the difluoro-derivative shows anomaly at low-field and near saturation region, which suggests the existence of the additional interaction within/between honeycomb plane.

The magnetization of an S = 1/2 honeycomb-like lattice was also examined, where the intramolecular and dominant intermolecular interactions are ferromagnetic. The magnetization at 0.5 K increases linearly and the slope is changed just below saturation field. The anomalous behavior suggests the existence of the competing magnetic interactions.

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 二次元蜂の巣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 3 種類の分子間磁気相互作用で連結された蜂の巣様格子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 二次元蜂の巣格子磁性体として、分子内に 2 つの S = 1/2 を含む有機ビラジカル 2,2’-biphenyl-4,4’-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl 3-oxide) (**1**)、この基本骨格の 3 位にフッ素原子を置換した(**2**), および 3,3’位に 2 つのフッ素原子を置換した(**3**) を用いた。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の二面角は、(**1**) の約 30° から、フッ素原子の数が増えるに従い増大した。結晶系は分子内に対称心を持つ $P2_1/n$ あるいは、対称心を持たない $P2_1$ であり、いずれも同様の磁気格子を形成した。分子軌道計算の結果から、分子内反強磁性相互作用と、分子間の強磁性相互作用によって形成される強磁性ー反強磁性交替鎖が、反強磁性相互作用で架橋された二次元蜂の巣格子の形成が示唆された。磁化率測定の結果、いずれも 10 - 20 K の間にブロードピークを示したのち、温度低下に伴い磁化率零に収束した。これら 3 種類の蜂の巣格子磁性体の磁気相互作用の同程度磁気状態を解明するために、強磁場磁化測定を行った。

また、分子内に含まれる 2 つの S = 1/2 間に強磁性相互作用が働く基底三重項ビラジカル(**4**) についても強磁場磁化測定を行った。単結晶構造解析の結果を元に分子軌道計算を行ったところ、3 種類の分子間磁気相互作用を持ち、分子の二次元蜂の巣格子が形成されることが示唆された。

3. 結果および考察（Results and discussion）

一連の S = 1/2 の二次元蜂の巣格子磁性体 (**1**), (**2**), (**3**) について 0.5 K で磁化測定を行ったところ、いずれも基底状態は非磁性であった。(**1**) は 14 T 以上で磁化を生じ、17.5 T で飽和することが明らかになった。(**2**) も同様の傾向を示し、12 T 以上で磁化を生じ、16 T で飽和を示した。一方、(**3**) は、6 T 以上で有限の磁化を示し、磁化は緩やかに増大し 10 T で 0.3 μ_B/f.u. に達した後、磁化は急激に増大し、約 15 T で飽和した。(**1**), (**2**) の磁化挙動は磁化率挙動と合わせ、強磁性相互作用と 2 種類の反強磁性相互作用とから成る S = 1/2 二次元蜂の巣格子として解釈できた。(**3**) は、磁化率挙動は他の 2 種類と同様であったが、磁化曲線の全貌を明らかにすることで、磁化の立ち上がりに特異的な挙動が観測された。飽和近傍の挙動も、他の 2 種類とは異なり、飽和が緩やかであった。この物質に関しては、面内次近接相互作用や面間相互作用の影響を今後検討してゆく。

一方、(**4**) について 0.5 K で磁化測定を行ったところ、磁化は直線的に増大し 10.5 T で傾きを緩やかに変え、12 T で飽和した。(**4**) の磁化率挙動からは、分子内および分子間強磁性相互作用が支配的であることが示唆されている。磁化曲線における飽和近傍の異常は、強磁性相互作用が支配的な磁気格子における磁気的な競合の存在を示唆するものである。

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。$\mathbf{1}_F$ 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) Naoki Amaya, Toshio Ono, Yuta Oku, Hironori Yamaguchi, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Hiroyuki Nojiri, Fernando Palacio, Javier Campo, and Yuko Hosokoshi: J. Phys. Soc. Jpn., **86** (2017) 074706.

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]　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], 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

The correlation between superconductivity and magnetism in U-based magnetic superconductors has attracted much attention for these two decades. Here we discuss that 5f electrons in the U-based ferromagnetic superconductors have itinerant character as observed in d-electron-based ferromagnets, and further that the ferromagnetism seems to suppress superconductivity in contrast to the antiferromagnetism.

１．緒言

磁気秩序と超伝導の共存・競合は、強相関電子系の典型問題として、古くから大きな興味を集めている。特に、1990 年代に発見されたウラン系化合物は、1980 年代に精力的に研究された希土類磁性超伝導体とは質的に異なり、ウラン元素の 5f 電子が磁性のみならず超伝導をも担っている。例えば UPd_2Al_3 の 5f 電子は、ネール温度 T_N = 14.5 K を持つ反強磁性秩序状態を形成するとともに、低温では遍歴的な「重い電子」となって超伝導状態形成に寄与する（超伝導転移温度 T_{SC} = 2 K）。本研究課題代表者らは、実験と計算により、「5f 電子は局在性と遍歴性の双方の性質を有し、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」ことを指摘した[1]。この「遍歴・局在 2 重性」に基づいた新型の超伝導発現機構（磁気励起子媒介超伝導）は、ウラン系磁性体の特徴をうまく捉えたモデルとして広く知られている。今日、長距離秩序が消失する量子臨界点（絶対零度における連続相転移点）近傍において発現する超伝導が大きな興味を集めているが、上記の超伝導メカニズムはこれとは一線を画し、量子臨界点の存在とは無関係である。2000 年以降になると、反強磁性の代わりに強磁性との共存を示すウラン系超伝導体が幾つか発見され、さらに大きな興味を集めた。例えば UCoGe に対し[2]、研究代表者らは、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]。この過程において、科研費 基盤研究（S）の支援によって整備された「ウラン系物質の物性研究の拠点」としての金研アルファ放射体実験室が重要な役割を果たしたことは周知の事実であろう。

ウラン系磁性超伝導体は（上記の他に UNi_2Al_3, UGe_2 などがある）、その中に含まれる 5f 電子が磁性を担うとともに超伝導電流も運んでいるという特殊性の故に、多くの研究者に興味を持たれている一方、放射性の核燃料元素ウランを含んでいるため、取り扱いが難しい。また、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 において見られるように（試料の質の低下とともに超伝導のみならず反強磁性も消失する[6]）、磁性超伝導の研究を遂行する上で試料の純良性が重要となってくる。（ただ、これを強調し過ぎると、研究の活性化を阻害することとなる。）

拠点化されたアルファ放射体実験室において、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。研究代表者らは 2009 年以降アルファ放射体実験室を利用して研究を行って来た。（大洗施設の共同利用を含めれば、さらに 10 年を遡ることになる。）ここで、一つの区切りとして、これまでの成果を総括する必要があるように感じる。そこで本稿では、個別の物質に関する研究成果の紹介を行う代わりに、10 年（以上）に亙って進めてきた共同研究の成果をまとめ、ウラン系磁性超伝導体の背後に潜む普遍性（磁気秩序と超伝導という２つの長距離秩序状態の相関）について議論を行う。

２．実験方法と結果

アルファ放射体実験室に設置されているテトラアーク炉を使用し、引き上げ法による高品質単結晶育成を行った。育成された単結晶に対し、粉末Ｘ線回折実験を行い、目的の結晶構造となってい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、必要に応じ、電子顕微鏡（SEM）を用いた「組成の空間依存性」の測定や、プラズマ発光分析（ICP）を用いた元素分析を行った。次に、これらの試料を放電加工機により切断し、各試料の評価を（アルファ放射体実験室に設置されている）物性測定装置（PPMS）を用いて行った。さらに、これらの単結晶試料を名大や京大などに送付し、極低温におけるマクロ物性や核磁気共鳴などのミクロ測定を行った。

図１に、d 電子系強磁性体およびウラン系強磁性超伝導体に対する「p_{eff}/p_s 対 T_c/T_0 プロット」を示す。ここで、p_{eff} は有効磁子数、p_s は飽和磁化、T_c は Curie 温度、T_0 はスピン揺らぎの特性温度である。強磁性が遍歴電子によって担われている場合、p_{eff}/p_s 対 T_c/T_0 の間に直線的関係（両対数プロット）が期待される。実際、「弱い遍歴電子強磁性体」として知られる $ZrZn_2$ や Sc_3In などの d 電子系はみな 1 つの直線上に乗る。面白いことに、UCoGe、URhGe、UGe_2 の 5f 電子系強磁性体も同じ直線の上に乗っている。これは、UCoGe の磁性も $ZrZn_2$ と同じ物理で理解可能であることを示唆する。勿論、これで全てが解明されたわけではなく、ウラン系で見られる強い磁気異方性の起源などを突き止めていくことは今後の課題として残されている。

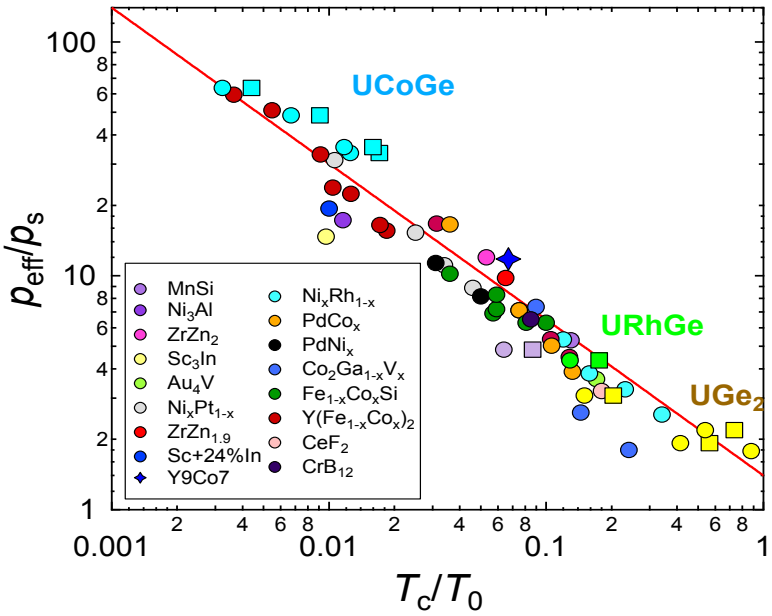


図 1. p_{eff}/p_s 対 T_c/T_0 プロット。ここで、p_{eff} は有効磁子数、p_s は飽和磁化、T_c は Curie 温度、T_0 はスピン揺らぎの特性温度を表す。遍歴的であると考えられている d 電子系強磁性体は 1 つの直線上に乗ることが知られているが、ウラン系強磁性超伝導体も同じ直線上に乗るように見える。特に、強磁性磁化 p_s の小さい UCoGe だけでなく、p_s の大きい UGe_2 が乗ることは興味深い。

図２は、超伝導転移温度 T_{sc} とスピン揺らぎ特性温度 T_0 の関係を表す。守谷らによって指摘されたように、（スピン揺らぎ媒介超伝導においては）T_0 が大きいほど T_{sc} は高くなる。ウラン系反強磁性超伝導体 UPd_2Al_3 や UNi_2Al_3 においても、他の強相関電子系超伝導体におけると同様に、$T_{sc} \propto T_0$ の比例関係を見て取ることができる［7］。これに対し、強磁性超伝導体 UCoGe、UGe_2、URhGe はこの直線から大きく外れる。単純に考えれば、強磁性秩序は超伝導を抑えるように作用する。反強磁性に対すると同じように、強磁性に対しても何らかの普遍性があるのかどうかを明らかにすることは面白い問題であろう。

ウラン系磁性超伝導体の研究は、1990 年代初頭の UPd_2Al_3 の発見以来精力的に行われてきた。静的な長距離磁気秩序を示さない URu_2Si_2 や UPt_3 などは、1980 年代から研究が続けられてきている。これらの多くは、未だに興味ある研究対象となっている。個別の問題を解決しないことには十分な理解が得られないのは言うまでもないが、全体を見渡しながら普遍性を追求していくことも重要であろう。今後の更なる発展に期待したい。

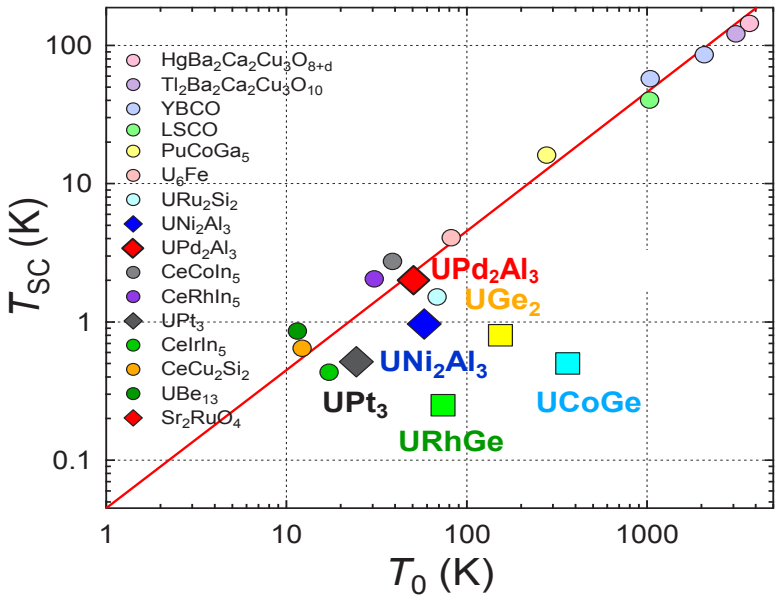


図２．T_{sc} 対 T_0 の関係［7］。T_{sc} は超伝導転移温度を表し、T_0 はスピン揺らぎの特性温度を表す。UPd_2Al_3 や UNi_2Al_3 のように超伝導と共存するのが反強磁性の場合は、他の（非磁性の）超伝導体と同じように、１つの直線上に乗るように見えるが、超伝導との共存相手が強磁性の場合（UCoGe、UGe_2、URhGe）は、直線からの大きなはずれが観測される。

引用文献

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.

7) 佐藤憲昭，三宅和正，「磁性と超伝導の物理―重い電子系の理解のために―」名古屋大学出版会（2013）及びその中に引用されている文献を参照されたい.

ナノサイズ強磁性体の磁化ダイナミクス評価と
スピンポンピングの検討

研究代表者：大島商船高専 神田哲典

Spin dynamics measurements in nano size magnets for spin injection using spin pumping

Tetsunori Koda
National Institute of Technology, Oshima College, Suo-Oshima 742-2193

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

We studied the temperature dependence of anisotropic magnetoresistance (AMR) in Pt deposited on Fe nanoparticles. We prepared the samples with an ultra thin Fe layer grown on a MgO under layer with a Pt capping layer by using molecular beam epitaxy. The AMR curves showed clear evidence that Pt showed ferromagnetic properties, presumably owing to the proximity effect at the interface of Fe nanoparticles and Pt layer. The AMR curves also showed finite coercivity at low temperature, indicating that the magnetic property of Pt is strongly influenced by the ferromagnetic state of Fe nanoparticles. We also prepared the samples for the study of magnetization dynamics and spin pumping effects in Fe nanoparticles.

1. 緒言（Introduction,）

ナノサイズの強磁性体はその磁気的なエネルギーと比較して熱エネルギーが相対的に大きくなるため、磁化の熱揺らぎが顕在化する。この熱揺らぎは例えば、磁気記録の記録ビット消失に繋がる等の工学応用上も重要な現象である。

この熱揺らぎが生じるスケールの微小強磁性体に磁場を印加すると、強磁性体内部の有効磁場方向を歳差軸とする歳差運動が誘起され、強磁性共鳴が生じることが報告されている（J.Appl. Phys. Vol91, 9276, (2002), J.Appl. Phys. Vol93, 8570, (2002)等）。我々はこの現象に着目し、ナノサイズ強磁性体/非磁性体積層膜において、熱的に誘起されたナノサイズ強磁性体の強磁性共鳴を利用した非磁性体中へのスピンポンピングを試みてきたが現在までその検出には至っていない。

そこで、本研究では熱揺らぎを利用した強磁性共鳴によるスピンポンピング技術の確立に向けて、強制的なマイクロ波印加によるナノサイズ強磁性体磁化ダイナミクスの評価及びスピンポンピングによる逆スピンホール効果の検出を通じて、微小磁性体における磁化ダイナミクス挙動を明らかにする。

また、昨年度見いだした Fe 微粒子の近接効果で生じる強磁性状態 Pt 薄膜の異方性磁気抵抗効果について、その詳細を調べることを併せて実施した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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、及び、Cu 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。試料作製中に RHEED により各層成長後の表面状態を観測し、MgO 層上に Fe が微粒子上に成長することを示唆するスポット状の回折パターンを確認している。

所属機関において、薄膜試料からフォトリソグラフィーと Ar ミリング装置を組み合わせた微細加工プロセスにより、逆スピンホール効果用の電極および高周波電極を配置した評価素子を作製した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図２に Fe 微粒子上に Pt を直接製膜した素子において、膜面内方向に印加した際の AMR 曲線の温度依存性を示す。測定温度領域において、明瞭な異方性磁気抵抗効果が観測された。100K までは角度依存性はあるものの、保磁力は確認されない。しかしながら、10K においては明瞭な保磁力が確認された。

本素子において、Fe の設計膜厚が 0.5nm であるのに対し、Pt 膜厚が 8nm と 10 倍以上厚いこと、また、成膜中の Fe 層成長後 RHEED パターンがスポット形状であることから Fe は粒状に成長することが示唆されることを考慮すると、素子を流れる電流は主に Pt 層を流れると考えられる。Fe の粒径は以前の検討から 5nm 程度であることを考慮すると、低温での変化は Fe 微粒子磁化の熱ゆらぎが抑制されて超常磁性では無く通常の強磁性になっていることを意味する。従って、Pt 層の AMR 効果は強く Fe 微粒子の磁気状態を反映すると考えられる。今後、Fe 微粒子の磁化状態と Pt の近接効果の関係を理解するために、さらに詳細な検討を実施する。

一方、Cu 層を挿入した試料においては高周波電極の不備が確認され、スピンポンピングの検出には至らなかった。高周波電極構造及び作製プロセスを検討し、特性評価を継続する。

4. まとめ（Conclusion）

Fe 微粒子/Pt 層界面で近接効果によって生じる Pt 層内の強磁性状態において、異方性磁気抵抗効果が生じることがわかった。また、異方性磁気抵抗効果の温度依存性測定から Fe 微粒子の磁気状態が Pt 層に誘起される強磁性相の特性に強く影響を及ぼすことを明らかにされた。

謝辞（Acknowledgement）

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。

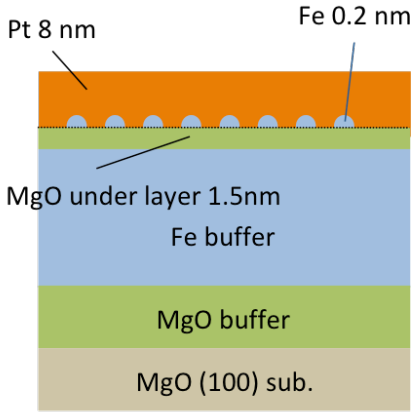


図１．試料構造の模式図

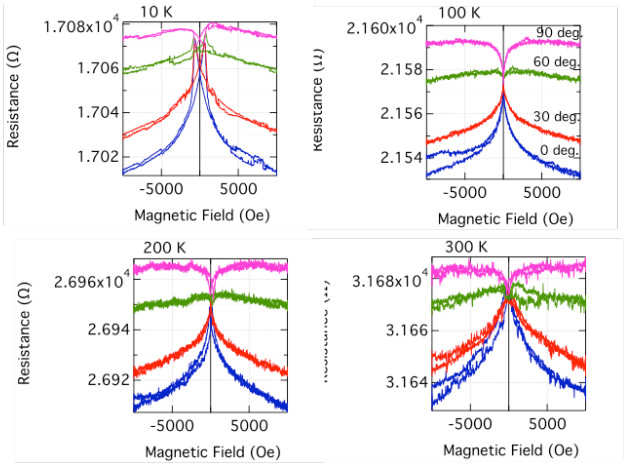


図２．試料素子の異方性磁気抵抗効果の温度依存性

単結晶状態にある非磁性酸化物/強磁性金属ヘテロ構造とその物性

研究代表者：東京大学大学院工学系研究科　千葉 大地
研究分担者：東北大学金属材料研究所　塚﨑敦

Properties of non-magnetic oxide/ferromagnetic metal heterostructures in a single crystal state

Daichi Chiba[1], Atsushi Tsukazaki[2]
[1]Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

Keywords: ultra-thin ferromagnetic metals, metal/oxide interface

Abstract

A stack structure made of ferromagnetic (FM)-metal and oxide is often used in spintronic devices. In this research, we have investigated the crystallinity and the magnetic property of ferromagnetic Co ultra-thin films with a Pt cap layer directly deposited on high quality sapphire and $SrTiO_3$ substrates. The X-ray diffraction profile and the image taken by a transmission electron microscope suggests that the sample on a sapphire substrate was almost in a single crystal state, while no clear X-ray diffraction peak from the deposited layers was observed in the sample on $SrTiO_3$ substrate. In addition, the sample on a sapphire substrate shows stronger perpendicular magnetic anisotropy and a magnetization switching caused by the spin-orbit torque was demonstrated using the sample on a sapphire substrate.

1. 緒言（Introduction）

強磁性体と酸化物の積層構造は、不揮発性磁気メモリそのものの基本構成要素(磁気トンネル接合)や、ハードディスクの磁気ヘッドとして用途で広く利用されている。これらの材料の組み合わせは幅広く試されてきたが、これまで極性表面をもつ酸化物と金属磁石の組み合わせがどのような特性を持つかはほとんど知られていなかった。しかし、申請者らのこれまでの研究により、同種の酸化物(ZnO)と金属磁石(Co)の積層構造であっても、酸化物側に電気的な極性があるときには、その極性の符号に依存して金属磁石の構造や磁気的性質が大きく異なることが明らかになった[1]。ここでもう一つ重要なことは、Si や GaAs など自然酸化膜ができてしまう基板と異なり、もともと高品質な酸化物単結晶基板そのものを下地に用いることで、例えスパッタ製膜であっても強磁性金属の膜質やその磁気特性を広く制御できることである。

申請者はこれまで磁性を電界制御することにも注力してきた[2-5]。この際、酸化物絶縁層を介して強磁性金属超薄膜に電界を印加する。これにより磁性が変化する理由は理解が進んできたが、上述のような単結晶の酸化物と金属の組み合わせによる理想的な試料において現象を見ることは、そのメカニズムの理解にとって極めて重要であると考えられる。また、近年スピン軌道トルクが高速な磁化スイッチングをもたらす手法として注目を集めている。スピンホール効果と並び、この起源の一つとしてあげられるラシュバ効果の寄与を知るためにも、このような高品質なヘテロ構造の形成は重要な意味を持つ。

本研究では、上述のようなスピントロニクス分野を支える物理現象を理解するための舞台としての、高品質な酸化物/強磁性金属ヘテロ構造を形成することを第一の目的とする。これにより舞台を整えた後、同構造で実際に電界効果やスピン軌道トルクの観測を行い、理論計算などとの比較を通して現象の理解を進めることに貢献していきたいと考えている。

2. 実験方法（Experimental procedure）

これまで ZnO 極性表面上に直接製膜した強磁性 Co 超薄膜の結晶性及び磁性を評価してきた[1]が、本年度はその他の各種酸化物単結晶基板上に製膜した Co の結晶性の同定をメインに行った。評価には X 線回折(XRD)法、原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分光(EDS)法を用いた。代表的な酸化物基板として知られるサファイア(0001)と $SrTiO_3$(100)を用い、rf スパッタ装置を用いて製膜した。製膜には Ar ガスを用いた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1(a)(b)は、0.6 nm の Co 超薄膜をそれぞれサファイア(0001)基板と $SrTiO_3$(100)基板上に直接製膜した試料のθ-2θXRD プロファイルである。図 1(c)(d)は、比較用にそれぞれ GaAs(100)、Si(100)基板上に同構造を製膜したものである。それぞれの試料は、待機暴露による Co の酸化を防ぐために、2.8 nm の Pt 層をスパッタチャンバー内で連続的に製膜し、キャップしてある。サファイヤ上の試料では、$2\theta = 40^o$ 付近に Pt の fcc(111)面からの回折ピークが明瞭に観測された。また、$2\theta = 44^o$ 付近のピークは fcc(111)もしくは hcp(0002) Co からの回折ピークの可能性がある。低角に観測される振動は thickness fringe であり、基板と Co の界面が急峻であることを示唆する。AFM 観測からは、Pt キャップ層表面は高い平坦性を有していることが分かった。一方、$SrTiO_3$ 上の試料は、サファイア同様表面平坦性は極めて高いにもかかわらず、Pt 層に起因するピークは観測されなかった。また、GaAs 上の試料においては、弱いピークが観測されたが、Si 上の試料では Pt 層に起因するピークは観測されていない。以上のことから、サファイア上の Co/Pt 構造はとりわけ高い結晶性を有していることが明らかになった。

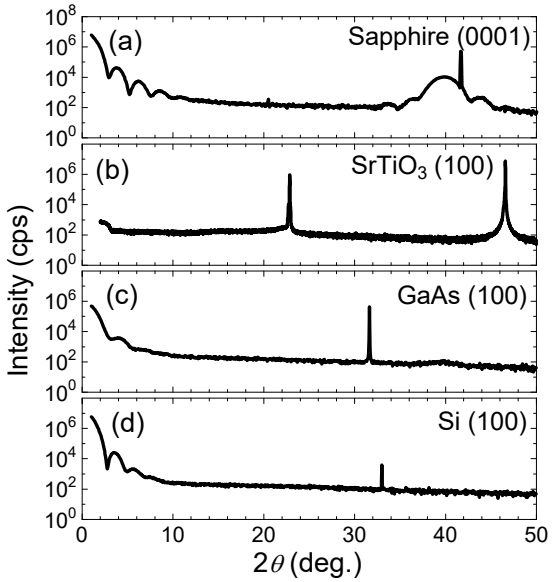


図 1 各種基板上に直接 0.6 nm の Co を製膜し、2.8 nm の Pt でキャップした構造の XRD プロファイル。

サファイア上の試料の結晶性をより詳しく調べるために、TEM 観察を行ったところ、基板と Co 層の界面は極めて急峻であることが確認された。また、Co/Pt 両層には場所により多少のドメインはあるものの、おおむね単結晶に近い結晶性を有していることが明らかとなった。しかし、EDS マップの結果によると、Co 原子の一部は Pt 層中に拡散しており、Co/Pt 界面周辺では組成が 1-2 nm 程度の距離にわたって徐々に変化している可能性があることが分かった。

図 2(a)(b)(c)は、それぞれサファイア、$SrTiO_3$、Si 上の試料の室温における磁化特性である。サファイア上の試料及び $SrTiO_3$ 上の試料[6]は、ともに膜面垂直方向が容易軸であるが、サファイア上の試料では矩形のヒ

ステリシスが観測されており垂直異方性が高いことが分かる。一方で、Si 上の試料は磁化が観測されず、少なくとも室温では Co が強磁性状態にないことが分かる。垂直磁気異方性の起源としては、Co/Pt 界面における Co 3d-Pt 5d の軌道混成による Co の軌道磁気モーメントの増大が挙げられる[7]。また、基板上の酸素原子と Co との O-Co ボンディング[8]もその起源の一つの可能性がある。詳細は省くが、単位面積当たりの磁気異方性エネルギーの Co 膜厚依存性から、サファイア上の試料におけるこれら界面磁気異方性の総和は、各種半導体基板上に Pt 下地層を介して Co を製膜した過去の報告より比較的大きいことが確認された。また、スピン軌道トルクによる磁化スイッチングの観測にも成功している。

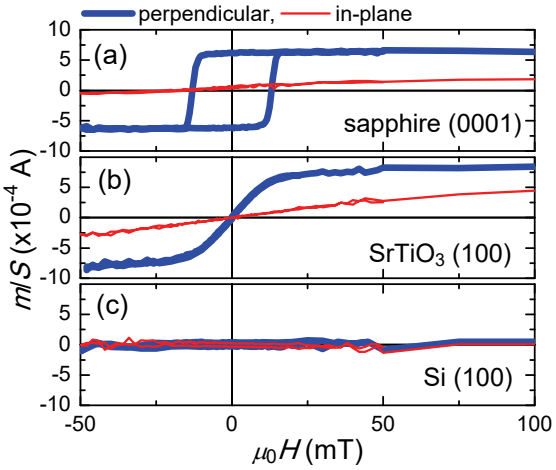


図 2 各種基板上に直接 0.6 nm の Co を製膜し、2.8 nm の Pt でキャップした構造の室温における磁化特性。

4. まとめ（Conclusion）

サファイア上に直接製膜した Co 超薄膜＋Pt キャップ構造は、高い結晶性と強い垂直磁気異方性を有することが確認された。スピン軌道トルクの研究はこれまでアモルファスや多結晶での報告がほとんどであるが、今後当該構造を用いて、結晶の対称性を反映したスピン軌道トルクや、ラシュバ寄与などを調査していきたいと考えている。

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・塚﨑敦教授研究室のメンバーの方々に心から御礼を申し上げたい。試料の製膜は東京大学大学院工学系研究科千葉研究室の笹川裕矢氏(現生産技術研究所)によって行われた。また本研究の一部(TEM・EDS 観察)は、東京大学総合研究機構の柴田直哉教授の協力を受けて行われた。

引用文献（Reference）

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

[2] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, *Nature* **408**, 944 (2000).

[3] D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura, and H. Ohno, *Science* **301**, 943 (2003).

[4] D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani, F. Matsukura, and H. Ohno, *Nature* **455**, 515 (2008).

[5] D. Chiba, S. Fukami, K. Shimamura, N. Ishiwata, K. Kobayashi, and T. Ono, *Nat. Mater.* **10**, 853 (2011).

[6] S. Nakazawa, A. Obinata, D. Chiba, and K. Ueno, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 062406 (2017).

[7] N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Iio, T. Katayama, M. Nývlt, and Y. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5229 (1998).

[8] A. Manchon, C. Ducruet, L. Lombard, S. Auffret, B. Rodmacq, B. Dieny, S. Pizzini, J. Vogel, V. Uhlíř, M. Hochstrasser, and G. Panaccione, *J. Appl. Phys.* **104**, 043914 (2008).

Ni-Co-Mn-In ホイスラー合金のメタ磁性転移の研究

研究代表者：阪大先端強磁場 鳴海康雄

Metamagnetism of Ni-Co-Mn-In Heusler alloy

Yasuo Narumi
Center for Advanced High Magnetic Field Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043

Keywords: Metamagnetism, Heusler alloy, XMCD

Ni-Co-Mn-In Heusler alloys have been investigated by means of magnetization and x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements under pulsed high magnetic fields. In the magnetization processes of poly-crystal of $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ up to 29 T at 4.2 K, metamagnetic transitions around 26 T and 16 T in the field-increasing and field-decreasing runs have been observed, respectively. As temperature increases, the transition magnetic fields decrease and finally approach almost zero around 320 K. The obtained temperature dependence is qualitatively consistent with the previous result reported by Ito *et al.* [1], although the absolute values of the critical magnetic fields and temperatures are slightly higher than those of the previous report. In order to evaluate absolute values of Ni, Co and Mn element specific magnetizations, energy dependences of XMCD are planned. A new design of a vertical type pulse magnet and a cryostat for 50 T synchrotron and neutron experiments has been discussed.

1. 緒言（Introduction,）

Ni_2MnGa ホイスラー合金は [2]、マルテンサイト相において強磁性を示す形状記憶合金として良く知られている。一方、Ni-Mn-In ホイスラー合金に少量の Co を添加した Ni-Co-Mn-In 合金は、変態温度より高温の母相において強磁性を示し、低温側のマルテンサイト相において磁化が減少して反強磁性もしくは常磁性となる逆の特性を示す。このマルテンサイト相の Ni-Co-Mn-In 合金に磁場を印加すると、大きな構造歪みをともなったメタ磁性転移が観測された [3]。この研究によって、これまでは温度や圧力によってのみ制御可能と考えられていたマルテンサイト変態を起源とする形状記憶効果が、磁場によっても制御可能であることが初めて示された。しかし、典型的な磁性元素である Co の添加によってマルテンサイト相の磁化が減少する逆マルテンサイト変態の機構については未解明の問題である。本研究では、パルス強磁場を用いた $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ 多結晶合金に対するバルクの磁化測定と、最近我々が開発した軟 X 線磁気円二色性(XMCD)を利用した分光学的元素選択磁化測定によるメタ磁性転移の観測を通して、逆マルテンサイト変態の電子レベルでの機構解明を目指している。

軟 X 線のエネルギー領域には 3d 軌道や 4f 軌道を終状態とする内郭遷移が存在する。本研究で用いる XMCD 測定では、元素および電子軌道毎に異なる内郭遷移のエネルギーにおいて左右円偏光を用いた X 線吸収強度の差分を測定する事で、元素および電子軌道に由来するスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを個別に評価することができる。Ni-Co-Mn-In 合金では 3 種類の 3d 遷移金属元素が含まれているが、個々の元素の磁気特定を元素の存在比を考慮して足し合わせただけでは、Ni サイトの一部を Co に置換することでマルテンサイト相における磁化が減少する機構を説明することは出来ない。そのためにも軟 X 線領域での XMCD 測定を駆使して、各 3d 遷移金属元素それぞれがどのようにマクロな磁気特性に関わっているのかを知ることは非常に重要である。さらに、X 線吸収分光(XAS)測定では価数状態を評価することも可能であるため、相変態の際に同時に起こる電気伝導度や構造変化の機構解明にもつながると期待できる。

これまでに行った XMCD 測定によって、Ni、Co、Mn の各磁性元素がメタ磁性転移に関与していることは確認しているが [4]、磁気モーメントの絶対値の決定に必要な XMCD と XAS のエネルギー依存性の測定が、マシンタイムの都合上、未だ実現できていない状況にある。残念ながら、2017 年度の放射光実験の課題申請も不採択となったため、本報告では、放射光実験を補完する実験として行ったバルクの磁化測定について報告する。また、強磁場放射光・中性子実験で用いる予定の新しい横磁場パルスマグネットの開発に関して行った議論の詳細について述べる。

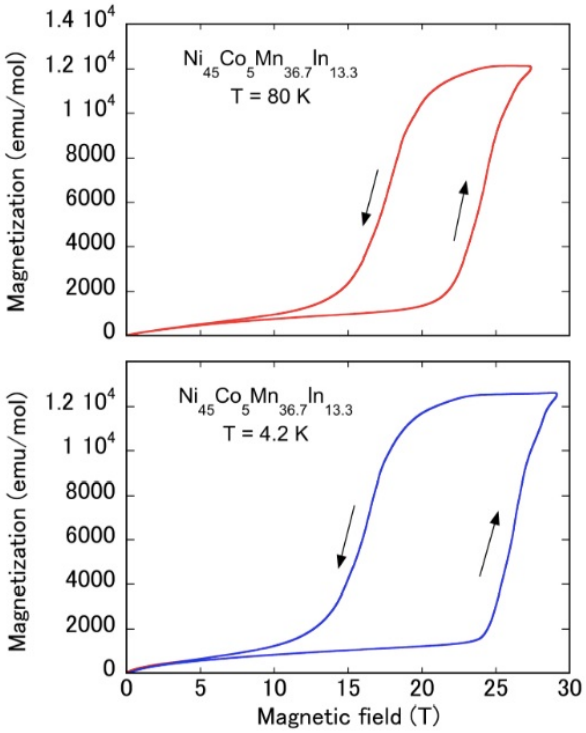


図 1 Ni-Co-Mn-In多結晶合金の4.2 K(青線)と80 K(赤線)における強磁場磁化過程。

2. 実験方法（Experimental procedure）

実験で用いた試料は高周波溶解炉によって作製した $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ 多結晶合金である。バルクの強磁場磁化過程の測定は、東北大金研の野尻研究室に設置されているパルス強磁場発生装置を用いて行った。磁化の検出はピックアップコイルを用いた誘導法を用いて、試料はヘリウムガスを介した液体ヘリウムもしくは液体窒素からの熱伝導で冷却している。

3. 結果および考察（Results and discussion）

バルク磁化測定　図 1 に、温度 4.2 K と 80 K にて行った強磁場磁化測定の結果を示す。4.2 K の磁化過程では、磁場の上昇時に約 26 T にて磁化の急激な立ち上がり‘メタ磁性転移’が観測され、30 T に向かって緩やかに飽和する傾向が見られた。一方で、磁場下降時には約 16 T で磁化は急激に減少した。約 10 T という非常に大きなヒステリシスは、$Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ のメタ磁性転移が構造変化を伴った 1 次相転移であることを反映した結果である。また、80 K での磁化測定から、温度の上昇によってこのヒステリシスは小さくなることがわかった。別の試料片を用いた磁化測定、および XMCD 測定から、より高温においてはさらなるヒステリシスの縮小と転移磁場の低磁場側へのシフト、そして約 320 K でゼロ磁場に向かう振る舞いが観測されており [4]、今回の実験は、その温度依存性を良く再現する結果となっている。なお、伊藤ら [1]が報告している転移磁場の温度依存性とは定量的には差異、例えば本研究では 80 K の磁場上昇時のメタ磁性転移磁場が 24 T であうのに対して伊藤らの研究では 9 T、が見られるが、その原因は熱処理条件の違いに依るものであることがわかっている。

マグネット開発　平角銅銀合金線を 10 層重ねた多層コイルを基本構造とする旧来の放射光・中性子実験用横磁場パルスマグネットは、最大 40 T の磁場を発生することができる。これらのマグネットが一般的な縦磁場ソレノイドマグネットと異なる特徴として、コイル長が短く（約 50mm）扁平した構造であること、電極の小型化のために偶数層コイルであることが挙げられる。これにより散乱実験に必要な散乱角を確保している。ただし、偶数層コイルでは電位差の高い電極が近接することによる絶縁破壊がマグネットの信頼性に対する不安要素であった。そこで、今回新たに絶縁破壊に強い奇数層化した 11 層のパルスマグネットとその変更に必要となる試料を冷凍機冷却とするクライオスタットの設計を行った。この設計を元にして、今後 50T の磁場領域をカバーする中性子・放射光実験装置の開発を進める予定である。

4. まとめ（Conclusion）

パルスマグネットを用いた強磁場磁化測定により、$Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ 多結晶合金のメタ磁性転移を観測した。この結果は、XMCD 測定によって観測された Ni, Co, Mn それぞれの元素選択磁化の磁場依存性の振る舞いと良く一致している。今後、メタ磁性転移磁場以上の磁場誘起相における XMCD と XAS のエネルギー依存性を測定し、その結果から各元素のスピンおよび軌道磁気モーメントの大きさを定量的に評価することで、逆マルテンサイト変態とメタ磁性転移の微視的メカニズム解明につながる研究を進める予定である。

次世代の放射光・中性子実験用パルスマグネットとクライオスタットの設計に関する議論を行って、最大 50T の磁場領域をカバーする簡便で安定した強磁場放射光実験の実現につながる重要な成果を得た。

謝辞（Acknowledgement）

パルス強磁場磁化測定の実施に際して支援頂いた磁気物理学研究部門・野尻研究室に感謝する。実験に用いた Ni-Co-Mn-In ホイスラー合金を提供頂いた新素材共同研究開発センターの梅津准教授と工学研究科の貝沼教授らに感謝する。

引用文献（Reference）

1) W. Ito, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **92**, 021908 (2008).
2) K. Ullakko *et al.*, Appl. Phys. Lett., 69, 1966 (1996).
3) R. Kainuma *et al.*, Nature(London) 439, 957 (2006).
4) 鳴海康雄 他, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 23pWL-9

3 元系ウラン化合物の物質探索

研究代表者：金沢大理工　大橋政司
研究分担者：金沢大自然 大橋康平, 前田加衣
東北大金研 山村朝雄

Exploring materials of uranium ternary compounds

Masashi Ohashi[1], Kohei Ohashi[1], Kae Maeta[1], Tomoo Yamamura[2]
Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192
[1] Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Ferromagnetism, Superconductivity, μ-SQUID Magnetometer, Point-Contact Spectroscopy

We attempted to grow $UNiX_2$ ternary compounds by the arc melting method. $UNiC_2$ and $UNiGe_2$ may not melt congruently because both compounds contain impurity phases. $UNiC_2$ crystallizes into the tetragonal $UCoC_2$-type structure with space group P_4/nmm [1], the annealed sample consists of $UNiC_2$ and U_2NiC_3 as the main and secondary phases, respectively. The lattice constants were obtained to be a = 3.512 Å, c = 7.339 Å. $UNiC_2$ may be a paramagnet because the magnetic susceptibility shows one maximun at T_N = 57 K where the antiferromagnetis transition occurs in U_2NiC_3 secondary phase[2]. $UNiGe_2$ also contains two phases. We assumed that primary phase is isostructural to $UNiSi_2$ that crystallizes into the orthorhombic $CeNiSi_2$-type structure with the space group of Cmcm [3]. On the other hand, it is reasonable to assume that UNi_2Ge_2 exists in the compound as secondary phase. The unit cell volume tends to increase as increasing the anomic number of X (C, Si, Ge). It comes from the fact that the atomic radius of X becomes larger as the atomic number becomes larger. The temperature dependence of the magnetic susceptibility of $UNiGe_2$ shows two peaks at T_N=45 K and $T_{N'}$= 65 K. Taking an account that UNi_2Ge_2 secondary phase exists in the compound, $UNiGe_2$ is an antiferromagnet below T_N while $T_{N'}$ may come from the antiferomagnetic order of UNi_2Ge_2 [4]. At 5 K, the slope of the magnetization curve increases as increasing the magnetic field up to 5 T, indicating the presence of a metamagnetic transition. The residual magnetization remains on the magnetization curve at 5 K, which may come from a week ferromagnetism of UNi_2Ge_2 at low temperature.

1. 緒言 (Introduction)

4*f* および 5*f* 電子を含む化合物の中には電子スピンに起因する巨大磁気抵抗や巨大磁歪をもつものがあり、その大きさは圧力で容易に制御できる。特に磁気転移温度が低い物質では RKKY 相互作用や近藤効果、および結晶電場効果等の競合がみられる。本研究では RKKY 相互作用と近藤効果、もしくは強磁性相関と反強磁性相関が拮抗した系を探索する。その近傍で温度・圧力・

磁場といった外部パラメーターを制御することによって新しい電子相や、圧力誘起量子相転移の探索する事が目的である。本研究では特に U-Ni-X(X=C,Si,Ge)に注目し、これまで報告例の少ない新物質 $UNiC_2$, $UNiGe_2$ の合成を試みた。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

原料金属を目標の組成になるように電子天秤で秤量し、アーク溶解でインゴットを作成した。アーク溶解はモノアーク炉を用いて Ar 雰囲気下で行った。合金溶解時に合金の組織を均一化させるためにインゴットを数回反転させて溶解する作業を繰り返した。作成した試料は不純物除去のため真空封入し熱処理を行った。作成した試料及び熱処理を行った試料は粉末 X 線回折測定により相同定を行い、また走査型電子顕微鏡(SEM)にて組織観察及び試料の組成分析を行った。またカンタムデザイン社の MPMS により磁化測定を行った。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

$UNiC_2$ は空間群の正方晶である事が知られているが[1]、C の融点が高いためアーク溶解時に溶け残りやすく、これまで純良な結晶が得られていなかった。本研究では C の仕込み量を多めにする、全体の質量を 1g 程度に抑えるなどの工夫を行った。しかしながら X 線回折パターンや SEM の組成分析からは主相の $UNiC_2$ の他に U_2NiC_3 が不純物として残る事が示唆され、これは熱処理によっても完全に除去することはできなかった。今後は仕込み量や熱処理温度など詳細に検討する必要がある。磁化測定を行ったところ T_N = 57 K で反強磁性相転移が観測されたが、これは U_2NiC_3 によるものである[2]。

$UNiGe_2$ は未だに結晶構造が決まっていない。本研究では $UNiSi_2$ と同じ[3]、空間群 Cmcm の斜方晶であると仮定して結晶構造解析を行った。SEM の組成分析によると均一な試料が出来ているように見えるが、X 線回折パターンによると不純物相として UNi_2Ge_2 が残っているようである。磁化測定を行ったところ T_N=45 K と T_N'= 65 K で反強磁性相転移が観測されたが、後者は UNi_2Ge_2 の相転移と考えられる[4]。一方 T_N 以下の低温では ZFC と FC の測定結果に差異が見られており、$UNiGe_2$ は単純な反強磁性では無いことが示唆される。実際、 5K での磁化曲線は小さなヒステリシスループやメタ磁性的な振る舞いが観測された。

4. まとめ (Conclusion)

$UNiGe_2$ については、本研究で初めて多結晶育成に成功した。$UNiSi_2$ と結晶構造は同じであるものの T_N =45K の反強磁性体であり、両者の違いに興味が持たれる。単結晶を育成する事により様々な物性測定が可能となり、磁気異方性や電子構造などが明らかになっていくと思われる。$UNiC_2$ は空間反転対称性の無い結晶構造を有する U 化合物として数少ない例であり、純良な結晶が得られれば同様な構造を持つ Ce 化合物及び非従来型超伝導体との比較など研究の進展が期待出来る。

引用文献 (Reference)

[1] M.H. Gerss and W. Jeitschko, Mat. Res. Bull., 21 (1986), 209.

[2] T. Vomhof, R. Pottgen and W. Jeitschko, Journal of Alloy and Compounds, 196 (1993) 173.
[3] A. Iandelli and A. Palenzona, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 2 (1979), 1.
[4] Y. B. Ning, J. D. Garret, C. V. Stager and W. R. Datars, Phys. Rev. B 46 (1992) 8201.

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

The spin Seebeck effect (SSE) can generate electricity by a simple bilayer of metal and ferromagnet. To make the SSE into practical use, we will study magnetic excitations in various ferromagnetic garnets and frustrated quantum spin systems. The last year, we found that the magnetic relaxation rates both in ferromagnet and metal are important to resolve a discrepancy between theory and experiment regarding temperature-dependence of spin Seebeck signal. Motivated by this, we study magnetic excitations in a bilayer of an antiferromagnetic (AF) insulator and a correlated metal, in which double occupancy is forbidden. The effective action of the AF spin wave in the AF insulator is derived within the second order of interplane hopping. The electron correlation in the correlated metal is treated by the Gutzwiller approximation, which renormalizes the hopping integrals. The linewidth of the AF spin wave excitations originates from particle–hole excitations in the correlated metal. By increasing the correlation effect, the linewidth at low energies increases. The present results will also be useful for bilayers of a metal and ferrimagnet.

１．はじめに

スピンゼーベック効果とは、強磁性体と金属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物理現象である。齊藤英治教授のグループにより発見されたこの現象は、単純な積層構造で熱電変換が可能になるところに利点がある。廃熱利用の観点からも、この物理現象に対する社会的期待は大きい。スピンゼーベック効果が実用化されるために、高効率なスピン流生成(効率的に磁気の流れを生み出すこと)が必要条件の一つとして挙げられる。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研究を進めている。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ている。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を達成しうる磁性体の磁気励起の理解と新たな材料発見を目指している。

２．研究経過

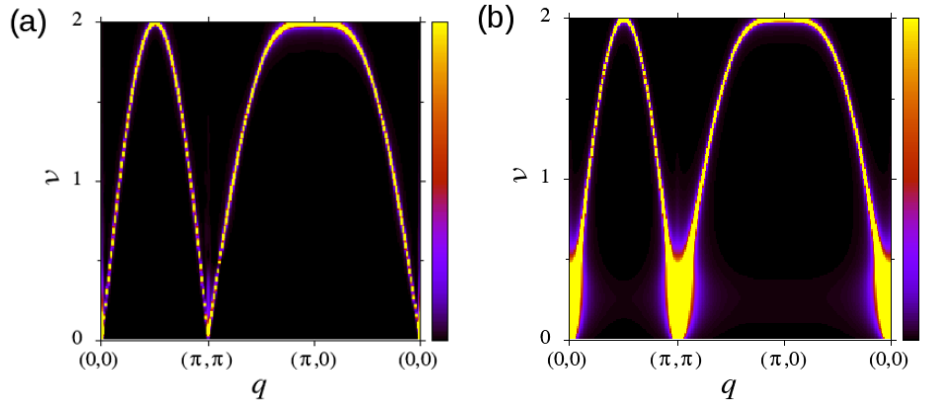
昨年度の研究から、スピンゼーベック効果の磁場や温度依存性を定量的に評価する上で、強磁性体および金属中のスピン緩和の重要性が明らかとなった。強磁性体を高温側とし金属層から放熱すると、強磁性体中でスピン流が生成され金属中に注入される。金属中のスピン流は逆スピンホール効果により電流に変換され、電圧として観測される。温度勾配により生成されるスピン流は、磁気緩和を無視すると、磁性体中のマグノンの温度分布で理解される [1,2]。従って、温度が上がれば生成されるスピン流は増加する。また、温度を一

定に保って磁場を増やすと、マグノンの分散関係がギャップを持つために、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、この描像では測定結果と理論計算の結果が、温度の上昇と共に一致しなくなる[3]。昨年度の研究で、この食い違いが強磁性体と金属の両方の磁気緩和を考慮することで解消され得ることを示した。そこでは、強磁性体および金属が単独で存在するときの磁気励起スペクトルを用いた。いま考えているのは、強磁性体と金属の接合系である。この場合、二つスペクトルの単純な畳み込みで良いのか。

３．研究成果

接合界面にはバルクと異なる電子状態が現れうる。それでは、接合系における磁気励起はどうなるのか。そこで、反強磁性体と強相関金属の二層系を考えることにした。反強磁性体層のスピン波励起スペクトルが、強相関金属層の電子相関と共にどう変わるのかを調べた。反強磁性体を設定したのには、二つの理由がある。一つは、イットリウム鉄ガーネット(YIG)が、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り、反強磁性体はその極限の一つとみなせる点である。もう一つは、銅酸化物高温超伝導体で、強相関金属と反強磁性絶縁体との接合系が実現しうる点である。特に、単位胞内に複数の CuO_2面を持つ多層系銅酸化物高温超伝導体において実現している可能性がある。ここでは反強磁性絶縁体の結果を示すが、同様の結果が YIG などのフェリ磁性体に対しても期待できる。

モット絶縁体(反強磁性)とドープされたモット絶縁体(金属)の２層系を考える。そして、反強磁性層のスピン波に対する自己エネルギーを、層間の飛び移り積分２次の範囲で求めた。金属層の電子相関はグッツヴィラー近似で扱う。その結果、金属層で電子相関が効く場合には、下図のようにスピン波の線幅が大きく増大する可能性があると分かった(下図) [4]。電子相関により重くなった電子系の磁気励起は、小さなエネルギー幅に大きな状態密度を持つことになる。このため、強相関金属と接した磁性絶縁体の磁気励起は、低エネルギー領域においてスペクトルの線幅が広がる。つまり、コヒーレンスが失われることになる。コヒーレンスが悪くなることは、効率的にスピン流を生成することを妨げる。ここでは強相関金属を考えたが、界面の乱れを減らすことの重要性を示唆しているとも考えられる。



(a) 金属層の電子相関が無いとしたときの、反強磁性絶縁層のスピン波励起スペクトル，(b) 金属層に電子相関を取り込んだ場合のスペクトル [5]

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が必要である。そこで、モット絶縁体(反強磁性)とドープされたモット絶縁体(金属)の２層系を考え、反強磁性層のスピン波の励起スペクトルの計算を行った。そして、金属層で電子相関が効く場合

には、スピン波の線幅が大きく増大する可能性があると分かった。今後は、非弾性中性子散乱実験の結果を詳細に研究して、マグノン緩和のエネルギー依存性、温度依存性、磁場依存性などを明らかにして行きたい。また、偏極中性子を用いた非弾性散乱実験結果についても詳しく調べたい。

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] スピンゼーベック効果で用いられる強磁性体は、金属と絶縁体の両方で可能である。ここでは、強磁性絶縁体を想定する。イットリウム鉄ガーネット(YIG)は、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。

[3] T. Kikkawa et al., Phys. Rev. B **92**, 064413 (2015).

[4] M. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 124705 (2017).

加工熱処理 FeCo 過剰型磁歪合金の磁区形態と磁気バルクハウゼン応力センサ信号との相関性

研究代表者：横浜国立大学 中尾航
研究分担者： 横浜国立大学大学院　木村奈津子，山崎貴大
職業能力開発総合大学校　山浦真一
東北大学　マイクロシステム融合研究開発センター　古屋泰文

Correlation between the magnetic domain morphology of the heat-treated magnetostrictive Fe-Co rich alloy and magnetic Barkhausen stress sensor signals

Wataru Nakao[1], Natsuko Kimura[1], Takahiro Yamazaki[1], Shin-ichi[2] and Yasubumi Furuya[1, 3]
[1]Department of Materials Science and Engineering, Yokohama National University, Yokohama 240-8501
[2] The Polytechnic University of Japan, Kodaira, Tokyo 187-0035
[3] Micro System Integration Center, Tohoku University, Sendai 980-0845

Keywords: Magnetostriction, Barkhausen noise, domain wall dynamics, force sensor, Fe-Co alloy wire

We demonstrated that stress/ strain damage dependence of Barkhausen noise (BHN), which is a discontinuous magnetic signal generated in Fe-Co type magnetostrictive alloy wire. In this study, we investigated the mechanism of BHN generation from a metallographic viewpoint. As a result, we revealed that BHN signal linearly increased linearly with high accuracy linearly with stress application, and BHN signal gradually decreased as internal damage (dislocation density) increased. With this high-sensitivity force detection technology, we make it possible to predict fatigue life of the target structure in which this material is embedded, by measuring BHN that varies according to a change in material fatigue state (damage degree) before cracks occur in real time.

１．緒言 (Introduction)

構造物の安全性と信頼性を確保するためには，構造体の劣化損傷を検知するだけでなく，き裂発生前の微小変形や操業稼働中の応力変動をリアルタイムで把握・診断するセンシング技術が必要不可欠である。近年注目される力学的センサの一つに，鉄鋼構造体における磁気的な物理現象を利用した磁気バルクハウゼンノイズ法[1]が挙げられる。バルクハウゼンノイズ（BHN）とは，鉄などの強磁性材料に変動磁場を印加した際に，材料内の磁壁移動のピン止め現象により生じる不連続な磁気ノイズであり，検出コイルによって微小な電圧パルスとして計測される。このとき，磁気モーメントの集合体である磁区構造変化や磁壁移動の容易度は，微小な格子ひずみや結晶粒度，不純物などの内的要因[2]や，印加磁場の強度分布，周波数，負荷応力などの外的要因[3]に大きく依存する。これらの性質を利用して，現在，強磁性材料の応力，塑性変形，サイクル疲労などの非破壊評価手法への適用が検討されている[4]。

強磁性材料の中でも，磁気弾性効果の優れる材料は磁歪材料と呼ばれる。磁歪 (Magnetostriction) とは、磁化過程においてミクロ的磁気モーメント（磁区、ドメイン）の移動に伴い、わずかな歪を発現する現象であることから，磁歪材料は上記したような内的要因および外的要因に大きな依存性を示すことが知

られる。これまでの研究から Co 過剰型 FeCo 磁歪合金が比較的優れた磁歪特性や機械的特性を有することを確認しており，振動発電体やトルクセンサへの応用を目指して研究を進めてきた[5,6]。

しかしながら，既往の研究では，特定の磁化条件下における BHN 特性の微細組織・応力依存性の報告[2,3]にとどまっており，磁歪特性を加味した BHN 発生要因やその磁壁挙動は十分に明らかになっていない。そのため，任意の材料形状や物性，磁化条件下でも適用可能な BHN 発生機構の解明と有効な活用方法の検討が求められる。

そこで本研究では，バルクハウゼンノイズ信号を活用した応力センサへの適用に向けた基礎的な検討として，磁歪特性を考慮した BHN の発生機構の解明及び，BHN 特性の応力・ひずみ損傷依存性から微視的材料組織の最適化を目指す。具体的には，応力付加時でのバルクハウゼンノイズ測定が可能な，計測システムの構築および，その波形データから，応力・歪センサとして有用なバルクハウゼンノイズ信号の抽出・解析手法の検討を目標とする。

２．実験方法 (Experimental procedure)

試験片は引抜き加工を施した直径 1mm の $Fe_{30}Co_{70}$ 磁歪合金ワイヤであり，100 mm の長さとなるように切断した。なお，伸線加工時に導入された結晶内部のミクロな残留応力（＝格子ひずみ）除去を行うため，420ºC での 24 時間保持・炉冷により焼なまし熱処理を施した。このとき，表面酸化を防ぐため，試料片を石英管に真空封入した状態で焼成を行った。

バルクハウゼンノイズの計測においては，試験片を引張試験装置（島津製作所製 AG-5kN）に固定し，試験片の長手方向に対して 0 MP-150 MPa の引張応力を負荷した状態で各測定を行った。

磁化条件に関しては，サンプル外周部に設置した励磁コイル（5000 巻）へ三角波形状の交流電圧（電流）を印加することで，印加磁場の時間変化（dH/dt）が一定となるように，試料を磁化させた。このとき，微細組織の影響をより明確にするため，印加電圧の周期は 0.5s と極めて小さく，また，磁歪現象を確認するため，磁界強度は材料内部の磁化が回転磁化領域なるように H_{max}= 2.16mT(V_{max}= 8 V)と調整を行った。また，検出コイルに生じた誘導起電圧をアンプによる増幅（40dB），パスフィルターによる特定周波数の BHN 信号の抽出，アナログ計測器（キーエンス NR-HA08）による信号測定を行った。

最後に，これらの波形に対して高速フーリエ変換及びウェーブレット変換による周波数解析を行い，得られた出力電圧の時間軸波形および周波数軸波形から，BHN 出力電圧の実効値（RMS）を算出し，その応力依存性に関する調査を行った。

３．実験結果 (Experimental procedure)

得られたバルクハウゼンノイズ信号の波形から，高磁場領域におけるミクロな磁歪挙動とバルクハウゼンノイズの相関が明らかになった。さらに，熱処理によって本試験片の結晶粒が微細化され，保磁力の原因となる残留歪みや転位が少ないほど，バルクハウゼンノイズ信号の実効値が増大したことを確認した。さらに，これらの試験片を用いて応力依存性を評価したところ，良好な感度および線形性を得られたことから，広範な応力範囲を有する力センサとして期待できることが示された。

同様に，繰り返し荷重を与えた際に，材料内部の損傷（転位密度）の増加に伴い，バルクハウゼンノイズ信号が徐々に減少することを明らかにした。さらに，バルクハウゼンノイズ信号は磁化過程のフェーズによって，異なる周波数成分を有し，特に，低磁界範囲では，高周波成分を有する 180º 磁壁の移動，

一方, 飽和磁化近傍では, 高周波成分を有する 90º 磁壁移動に起因したピンニング現象であると推察した。

４．まとめ (Conclusion)

本研究は，強磁性材料内で発生する微視的な磁気信号であるバルクハウゼンノイズに着目することで，近年新しく開発した強加工 Fe-Co 系磁歪合金ワイヤを用いた高感度力ンシングに向けた，応力・歪み損傷センサの開発及びその高感度化，さらには，微視組織学的視点からバルクハウゼンノイズの発生機構の解明を目標とした。その結果，バルクハウゼンノイズ信号が応力印加に伴い，精度良く線形的に増加すること，さらには，材料内部の損傷（転位密度）の増加に伴い，バルクハウゼンノイズ信号が徐々に減少することを明らかにした。

以上より，き裂発生前後における材料疲労状態（損傷度）の変化によって変化するバルクハウゼンノイズのリアルタイム計測を行うことよって，本材料を埋設した対象構造体の疲労寿命予測が可能であることが示唆された。今後，バルクハウゼンノイズの発生メカニズムを予測式とともに構築し，発生要因である微視組織因子および，その磁区形態・磁壁ダイナミクスとの相関を追求していく。

謝辞（Acknowledgement）

本研究を遂行するにあたり，東北大学金属材料研究所　千葉晶彦教授、山中謙太助教授，さらには，新素材開発施設の教職員皆様には助言等、ご指導と装置利用の快諾を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

引用文献（Reference）

1) Y. Furuya, Nondestructive material evaluation by Barkhausen noise analysis, J. Japan Welding Soc. 64, 2 (1995) 120125.
2) S. Yamaura, Y. Furuya and T. Watanabe, The effect of grain boundary microstructure on Barkhausen noise in ferromagnetic materials, Acta Mater. 49, 15 (2001) 30193027.
3) T. Okazaki, T. Ueno, Y. Furuya, M. Spearing and N.W. Hagood, Detectability of stress-induced martensite phase in ferromagnetic shape memory alloy Fe30.2at%Pd by Barkhausen noise method, Acta Mater. 52, 17 (2004) 51695175.
4) H. Sakamoto, M. Okada and M. Homma, Theoretical analysis of Barkhausen noise in carbon steels, IEEE Trans. Magn. 23 (1987) 22–36.
5) T. Yamazaki, T. Yamamoto, Y. Furuya and W. Nakao, Magnetic and magnetostrictive properties in heat-treated Fe-Co wire for smart material/ device, Mech. Eng. 5, 2 (2018).
6) Y. Furuya, N. Kimura, T. Yamamoto, T. Kubota and S. Yamaura, Development of Smart/sensor Actuator Device based on the Material-functions of the Newly Developed Co-rich Magnetostrictive Alloys, Proc MRSJ-2015 24, 1 (2015) A3-010-004.

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 芳野 遼 東北大金研 宮坂 等、高坂 亘

Guest-responsivity of redox active coordination polymers

Masaaki Ohba[1], Haruka Yoshino[1], Wataru Kosaka[2], Hitoshi Miyasaka[2]

Graduate School of Science, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

[1]Graduate Student, Graduate School of Science, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

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

Keywords: coordination polymer, metal-organic frameworks, spin crossover, guest responsivity, clathrate

Abstract: Alkane clathrates of Hofmann-type coordination polymer {Fe(pz)[Pt(CN)$_4$]G} (**1_G**: pz = pyrazine, G = alkanes) were prepared. Compound **1** having a 3-D pillared-layer-type structure extended by Pt-CN-M and Fe-pz-Fe linkages could accommodate alkane molecules in the pore, except for methane, at room temperature. In situ magnetic measurement under alkane atmosphere revealed that alkanes stabilized the high-spin state of Fe(II) in the framework of **1** at room temperature. These alkane clathrates showed different spin transition behavior, which was discussed with the size and shape of alkanes. Alkane clathrates of a redox active Hofmann-type coordination polymer {Ru(pz)[Ni(CN)$_4$]} (**2**) were also prepared.

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、目的に応じてその構造や機能を合理的に設計することが可能である [1)]。我々は、多孔性配位高分子の細孔機能と骨格構造の物性の連動による特異なゲスト応答性の発現を目指した研究を展開しており、これまでに室温域でスピン転移を示す磁気双安定な多孔性配位高分子 {Fe(pz)[Pt(CN)$_4$]} (**1**: pz = pyrazine; Fig. 1) が、ゲスト吸着により骨格のスピン状態を可逆的に変換可能であることを明らかにした [2-6)]。この化合物は、Pt–CN–Fe 結合で展開された二次元シート構造を Fe–pz–Fe 結合で連結した三次元ピラードレイヤー型構造を形成しており、骨格内にはゲスト分子との相互作用部位として pz と配位不飽和な $[Pt(CN)_4]^{2-}$ が細孔を取り囲む形で配置されている。この細孔には様々なゲスト分子を取り込むことが可能であり、ゲスト分子の大きさや形状が Fe–pz 結合に影響することで、Fe 周りの配位子場の変化を通して Fe のスピン状態が変化する。このゲスト応答性には骨格内の pz および Pt とゲスト分子との相互作用が不可欠であり、相互作用の弱い O_2, N_2, CO_2 などの気体分子はスピン状態に影響しない。今回は、pz との C-H···π 相互作用を通したスピン状態への影響を期待して、アルカン (C_nH_{2n+2}; n = 1 − 8) をゲスト分子として導入した。アルカンは鎖の長さにより細孔内における運動性および配列が変わるため、その包接体では、細孔内の運動に連動して磁気挙動が大きく変化することも期待される。また、**1** の類縁体であり、酸化還元活性な {Ru(pz)[Ni(CN)$_4$]} (**2**) についても、同様にアルカンの導入を検討した。

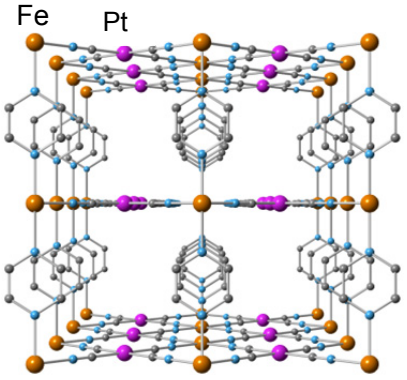


Fig. 1 {Fe(pz)[Pt(CN)$_4$]} (**1**) ピラードレイヤー型多孔性構造

2. 実験方法（Experimental procedure）

合成：化合物 **1** を既報 [2] に従って合成し、液体のアルカン($n = 6 \sim 8$) の場合は、加熱真空処理によりゲストフリー体とした **1** にアルカンを蒸気拡散させることで包接体を得た。気体のアルカン($n = 1 \sim 4$) の場合は、ゲストフリー体 **1** を室温で 100 kPa のガスとともに封入した。化合物 **2** の合成では、まず窒素雰囲気下で $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (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、この溶液に $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (0.3 mmol) の水溶液 (10 mL) を滴下すると、$\{Ru^{II}(pz)[Ni^{II}(CN)_4] \cdot 2H_2O \cdot 0.5EtOH\}$ を赤褐色の沈殿として得た。この沈殿を濾取し、120 °C で 6 時間真空乾燥することで、ゲストフリー体 $\{Ru^{II}(pz)[Ni^{II}(CN)_4]\}$ (**2**) を得た。

In situ 磁化率測定：SQUID のサンプルロッドを吸着測定装置 BEL-mini と接続して、300 K において 100 kPa のアルカンガスを導入した。ガス圧をモニターしながら、室温におけるガス吸着に伴う磁化率の時間変化、および 100 – 400 K の温度範囲で磁化率の温度変化を測定した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

298K で **1** のアルカンの等温吸着の測定から、メタン以外のガスは 1 ユニットあたり約 1 分子吸着されることを確認した。また、298K においてアルカン雰囲気下で磁化率の in situ 測定を行うと、**1** はアルカン吸着に伴って LS 状態 (反磁性) から HS 状態 (常磁性) への急激な変化を示した (Figs. 1 and 2)。このアルカン包接体の磁気挙動を磁化率の温度依存測定から追跡した結果、内包するゲスト分子によって全く異なる多段階の磁化率の変化が観測された。液体のアルカン包接体は、いずれも二段階のスピン転移を示し、スピン転移温度はアルカンのサイズが大きくなるほど低くなった。粉末 X 線回折より、大きなアルカンほど格子を拡張させて HS 状態を安定化していることが確認された。

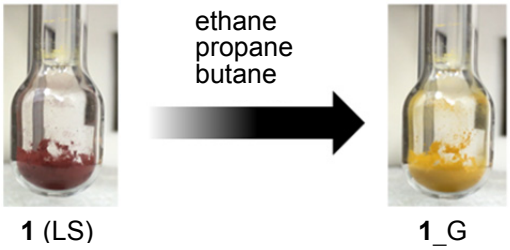


Fig. 1 アルカン吸着による **1** の色調変化

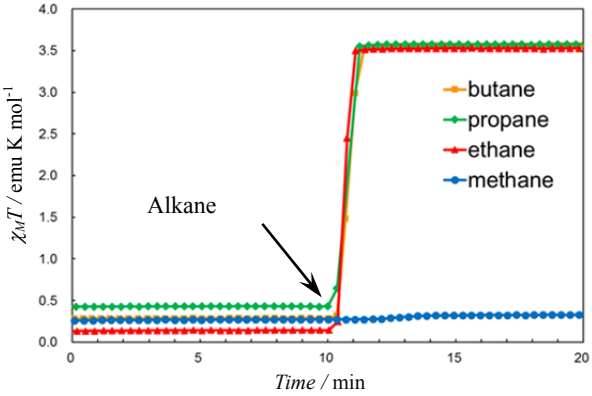
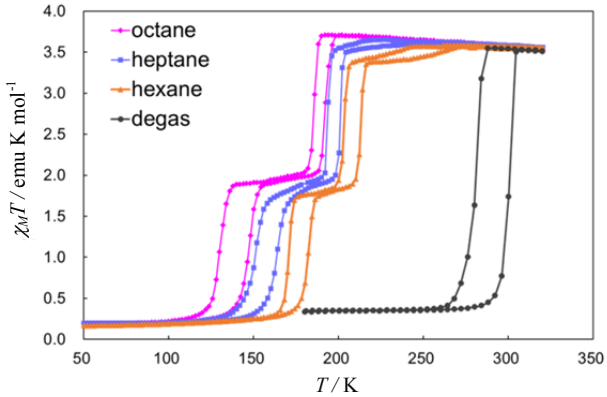


Fig. 2 in situ 測定によるアルカン吸着に伴う **1** の磁性の時間変化



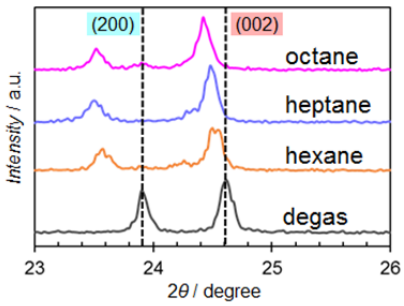


Fig. 3 アルカン包接体（$n = 6$ - 8）の磁気挙動と粉末 X 線回折パターン

一方、気体のアルカン包接体の磁気挙動は、液体の場合と全く異なっていた。室温で 100 kPa の気体と封入して磁化率の温度依存を測定した結果、Fig. 4 に示すように、メタンを除いてゲストフリー体とは異なるスピン転移挙動を示した。特にプロパンの場合は、LS 状態からの昇温過程において、一旦増加した磁化率が減少し、再度増加する異常な挙動が観測された。この挙動については、温度変化による吸着量の変化および細孔内におけるゲスト分子の配列変化が関係していると推測される。今後、温度変化とともにガス圧変化をモニターすることで、吸着量とスピン状態変化の相関を明らかにする。化合物 2 についても同様にアルカン包接体は合成できたが、今回は測定系の問題で伝導性の評価には至らなかった。

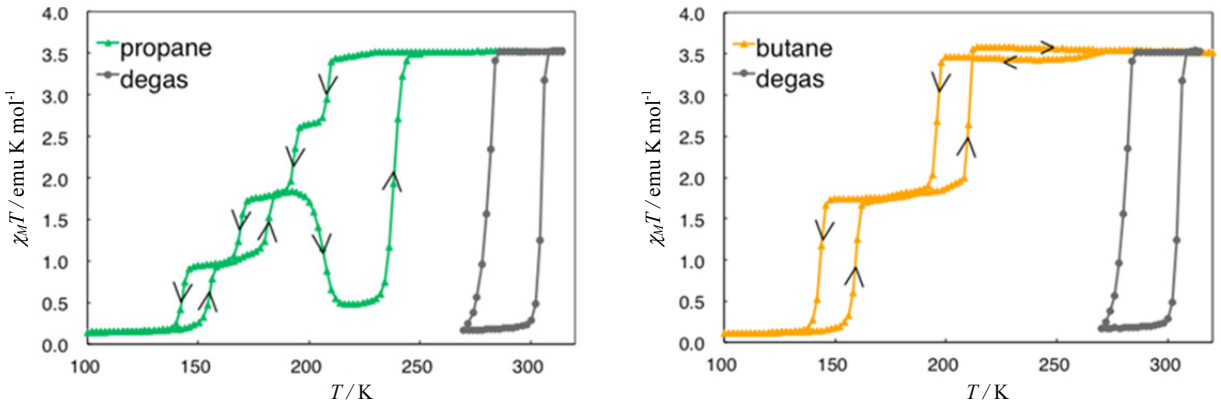


Fig. 4 アルカン包接体（n = 3, 4）の磁気挙動

4. まとめ（Conclusion）

多孔性配位高分子 {Fe(pz)[Pt(CN)$_4$]} (**1**) のアルカン包接体の磁気特性を系統的に調べた結果、アルカン分子に依存したスピン転移挙動が観測された。液体のアルカンの場合は、基本的には分子サイズが磁気挙動に影響し、サイズが大きいほど格子を拡張して HS 状態を安定化し、スピン転移温度を低下させた。気体のアルカンの場合は、液体の場合とは異なるスピン転移挙動が観測され、その変化はガス吸着量の温度変化にも関連付けられた。今後は、in situ 測定系を改良して、磁化率とガス圧を同時測定することで、その相関を明らかにしていく。また、化合物 **2** の系についても、ガス雰囲気下の電導度測定により、スピン状態と電導度の相関を調べていく。

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.

高スピン偏極ホイスラー合金を用いた超伝導スピントロニクス素子に関する研究

研究代表者：鹿児島大院理工 重田 出
研究分担者：東北大金研 窪田崇秀 高梨弘毅

Study on superconducting spintronic devices using highly spin-polarized Heusler alloys

Iduru Shigeta[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, superconductor, spin polarization, epitaxial contact, Andreev reflection spectroscopy

We investigated the spin polarization *P* of Co-based Heusler alloy Co_2FeSi by epitaxial contact Andreev reflection (ECAR) spectroscopy using epitaxially grown superconductor NbN and Heusler alloy Co_2FeSi layered devices. Ferromagnetic Co_2FeSi possesses the highest Curie temperature ($T_C \approx 1100$ K) and the largest spontaneous magnetic moment ($p_s \approx 6\ \mu_B$) in the class of Heusler alloys. The ECAR measurements revealed that the *P* value of Co_2FeSi was 54±2% with a finite barrier parameter *Z*, indicating that an intrinsic *P* value in ECAR spectroscopy would exceed reported values in point-contact Andreev reflection spectroscopy. We therefore established not only the epitaxial integration of ferromagnetic Co_2FeSi with superconductor NbN on an MgO substrate but also the fabrication and evaluation techniques of their ECAR devices. This highly versatile superconducting spintronic system enables fundamental superconducting spintronic studies, and it is also a candidate for practical superconducting spintronic devices.

1. 緒言（Introduction,）

超伝導スピントロニクス素子の実現のためには，スピン注入源として，超伝導体と格子ミスマッチの小さい高スピン分極電極材料が必要不可欠である。その有力な候補として，高スピン分極率を有する Co 基ホイスラー合金がある [1-3]。Co 基ホイスラー合金は超伝導体 NbN とともにエピタキシャル成長するために，スピン選択的なオーミック接合の形成することが可能である [4]。それゆえに，低消費電力かつ高速なスピンジョセフソン接合 [5]や超伝導スピントランジスタ [6]のような実用的な超伝導スピントロニクス素子への応用が考えられる。しかしながら，エピタキシャル成長させた超伝導体 NbN と Co 基ホイスラー合金の多層膜やそれらの素子の報告はほとんどない。超伝導体 NbN は高い超伝導転移温度（$T_c \approx 16$ K）と短いコヒーレンス長（$\xi(0) \approx 5$ nm），長い磁場侵入長（$\lambda(0) \approx 200$ nm）をもつ第二種超伝導体であり [7,8]，Co 基ホイスラー合金 Co_2FeSi はホイスラー合金の中で最も高いキュリー温度（$T_C \approx 1100$ K）と最も大きな磁気モーメント（$p_s \approx 6\ \mu_B$）をもつ [9]。

そこで本研究では，エピタキシャル成長させた NbN/Co_2FeSi/Au 構造の三層膜の結晶構造や磁気特性，輸送特性ばかりではなく，エピタキシャル接合アンドレーエフ反射(ECAR)素子のスピン分極率を調べた。我々は，NbN/Co_2FeSi 構造の素子を作製し，ECAR 分光法を用いて Co_2FeSi のスピン分極率を評価した [10]。

2. 実験方法（Experimental procedure）

NbN/Co_2FeSi 構造のエピタキシャル成長させた薄膜は，1×10^{-7} Pa 以下のベース圧力の超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いて成膜した。超伝導薄膜 NbN は，Ar と N_2 の混合ガス中での反応性スパッタ法により MgO 基板上に室温成膜した。次いで，Co_2FeSi 薄膜を室温にて成膜した後，結晶規則度を促進させるために 450°C の温度で熱処理を施した。NbN と Co_2FeSi の膜厚はそれぞれ 100 nm と 5 nm に制御した。最後に，保護層として 3 nm の金薄膜を成膜した。作製した三層膜は，電子ビーム描画装置と Ar イオンミリング装置を用いて，ピラー形状の面直通電型(CPP)素子に加工を施した。円形状のピラーの直径は 60 nm から 4 μm で変化させた。NbN/Co_2FeSi 構造の ECAR 素子の微分コンダクタンス$G(V)$は交流変調法を用いて測定した。規格化微分コンダクタンス$G(V)/G_N$は，ホイスラー合金 Co_2FeSi の伝導的な *sp* 電子のスピン分極率 *P* を評価するために，フィッティングパラメータとして，Co_2FeSi のスピン分極率 *P* と NbN の超伝導ギャップ Δ，スペクトルのブロードニング因子 ω，界面の無次元ポテンシャル Z を含む拡張 Blonder-Thinkham-

Klapwijk (BTK)理論を用いて解析を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

NbN/Co_2FeSi/Au 三層膜の結晶構造解析は，室温での X 線回折(XRD)と反射高速電子回折(RHEED)の測定により評価を行った。図 1 の NbN/Co_2FeSi/Au 三層膜の $2\theta/\theta$ プロファイルは，NbN 層が単相であることを示している。図 2 は NbN(002)のロッキングカーブである。低い超伝導転移温度T_cをもつ異なった窒素濃度の NbN 薄膜と比較して，図 2 の半値全幅(FWHM)の値 1.55°は MgO 基板上にエピタキシャル成長した NbN(001)の歪が相対的に小さいことを示している[11]。ここで，図 1 中に Co_2FeSi と Au の回折ピークが観測されてない理由は，それらの層の膜厚が数 nm であるために X 線回折装置の検出限界を超えているからである。したがって，Co_2FeSi 層の結晶構造とその結晶規則度は，Co_2FeSi[100]方向とCo_2FeSi[110]方向の Co_2FeSi 表面の RHEED 像から評価した。Co_2FeSi[110]方向の RHEED 像において，高い結晶規則度の $L2_1$ 構造に起因する超格子反射線が観測された。XRD 回折パターンと RHEED 像の実験結果から，MgO(001)[100]|NbN(001)[100]|Co_2FeSi(001)[110]の関係でエピタキシャル成長をしていることが確認できた。

NbN/Co_2FeSi/Au 三層膜の室温における磁化曲線$M(H)$は，振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定した。室温では Co_2FeSi 層が強磁性体であり，一方で NbN 層と Au 層は常磁性体であるために，NbN/Co_2FeSi/Au 三層膜の磁気特性は強磁性体である Co_2FeSi 層の特性を反映している。図 3 は 5 nm の Co_2FeSi 層を有する NbN/Co_2FeSi/Au 膜の$M(H)$曲線である。Co_2FeSi[100]方向と Co_2FeSi[110]方向に磁場を印加したところ，磁化は 100 Oe でほとんど飽和し，飽和磁化 M_sは 1200 emu/cm^{3}と見積もることができた。この値は Co_2FeSi バルクの値に匹敵し，Slater-Pauling 則から予想される自発磁気モーメント$p_s = 6\ \mu_B$とも一致する。結晶磁気異方性は小さいが，磁気容易軸は Co_2FeSi[100]方向であり，保持力 H_cは 27 Oe であることが明らかになった。

素子に加工する前に，NbN/Co_2FeSi/Au 三層膜の電気抵抗率$\rho(T)$を 4.2 K から 300 K の温度範囲および 17 T までの強磁場下で測定した。NbN/Co_2FeSi/Au 三層膜に対して平行に磁場を印加した場合の電気抵抗率の温度依存性$\rho(T)$を図 4 に示す。図 4 からわかるように，超伝導転移温度T_cは磁場の増加とともに単調に減少したが，超伝導転移幅 ΔT_cはほとんど変化しなかった。また，20 K での常伝導状態の抵抗率$\rho_{20\,K}$は 69.2 $\mu\Omega$·cm であり，残留抵抗比(RRR)は 1.12 であった。さらに，T_cはゼロ磁場において常伝導状態から超伝導状態へ相転移するときに抵抗率が 1/2 になる温度として定義し，$T_c = 16.3$ K であった。室温成膜した NbN 薄膜の過去の報告と比較すると，この値はほぼ最大のT_cであることが明らかになった。

上部臨界磁場$\mu_0 H_{c2}(T)$は$\rho(T)$の測定結果から評価した。薄膜に平行と垂直の二方向に磁場を印加した場合の NbN/Co_2FeSi/Au 三層膜の上部臨界磁場$\mu_0 H_{c2}^{\parallel}(T)$と$\mu_0 H_{c2}^{\perp}(T)$を図 4 の挿入図に示す。磁場を平行に印加した場合，ΔT_cがほとんど変化せずにT_cは減少した。一方で，磁場を薄膜に垂直に印加した場合，ΔT_cが増加しながらT_cは急激に減少した。そのような異方性は，面直磁場中での磁束の運動が寄与する薄膜の二次元性に起因すると考えられる。0 K での上部臨界磁場$\mu_0 H_{c2}(0)$は Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)型の関数として次式で決定できる[12]。

$$\mu_0 H_{c2}(T) = \mu_0 H_{c2}(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\alpha}\right]^{\beta},$$

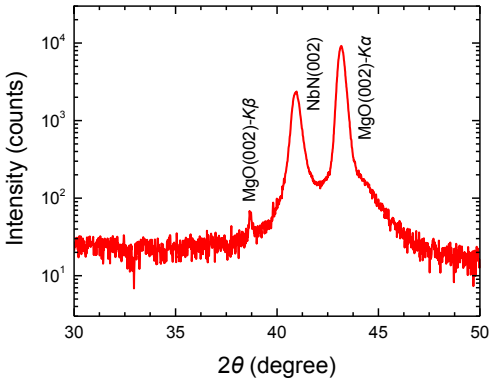


図 1 Co_2FeSi/NbN/Au 三層膜の $2\theta/\theta$ プロファイル

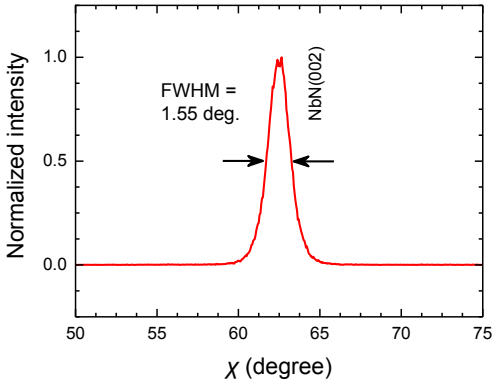


図 2 NbN(002)のロッキングカーブ

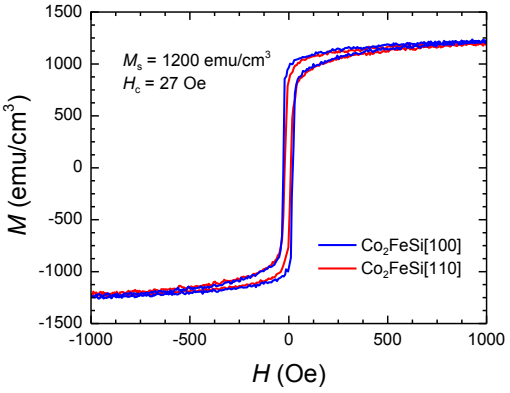


図 3　Co_2FeSi/NbN/Au 三層膜の *M-H* 曲線

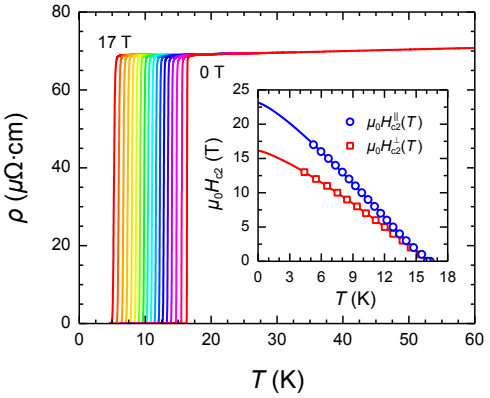


図 4　強磁場中での電気抵抗率$\rho(T)$の温度依存性

ここで，α と β はフィッティングパラメータである。上部臨界磁場$\mu_0 H_{c2}^{\parallel}(T)$と$\mu_0 H_{c2}^{\perp}(T)$の解析から，印加磁場が平行の場合には$\mu_0 H_{c2}^{\parallel}(T)$，$\alpha = 1.26$，$\beta = 1.09$，また，印加磁場が垂直の場合には$\mu_0 H_{c2}^{\perp}(T)$，$\alpha = 1.26$，$\beta = 1.00$という値が得られた。NbN 層の膜厚$d_{\mathrm{NbN}}$が 100 nm であることと，そのコヒーレンス長$\xi_{\mathrm{NbN}}(0)$が約 5 nm であることを考慮すれば，NbN/Co_2FeSi/Au 三層膜の超伝導性は三次元的であることが期待される。実際，三次元領域 [13]では$\alpha = 1$と$\beta = 1$に対応する式である

$$\mu_0 H_{c2}(T) \propto 1 - \frac{T}{T_c},$$

が，両方の印加磁場方向でほぼ成り立っていることが明らかになった。

強磁性ホイスラー合金 Co_2FeSi のスピン分極率は，NbN/Co_2FeSi 構造の ECAR 素子を用いて評価した。原子レベルで制御された界面をもつECAR素子の微分コンダクタンス$G(V)$は，ECAR分光法によって測定した。ピラーの直径が60 nm から 1 μm の素子を測定し，100 nm 未満の素子で$G(V)$を得ることができた。ピラーの直径の増加とともにそれらの素子抵抗が減少するため，ピラーの直径が大きな素子に関しては，超伝導ギャップ Δ を超えるバイアス電圧を印加することが困難であった。拡張 BTK 理論で解析できた ECAR 素子に関して，典型的な素子抵抗は 10 Ω であった。4.2 K における NbN/Co_2FeSi 構造の ECAR 素子の規格化微分コンダクタンス$G(V)/G_{\mathrm{N}}$の解析結果を図 5 に示す。図 5 からわかるように，実験データはディップ構造の領域を除いて拡張 BTK 理論と良く一致している。ピーク構造とディップ構造はそれぞれ 2.33 mV と 4.13 mV で観測された。次いで，それらの構造の起源を調べるために$G(V)$の温度依存性も測定した。図 5 と同じ ECAR 素子に関して，温度とバイアス電圧を変数にした$G(V)/G_{\mathrm{N}}$の強度を図 6 に示す。ピーク構造とディップ構造はともにT_c以下で消失したことから，これらの構造は超伝導性に起因していることが明らかになった。したがって，ピークは超伝導ギャップ Δ に対応し，さらに，ディップは超伝導臨界電流効果に起因する可能性が示唆される。

図 5 の拡張 BTK 理論の解析から，フィッティングパラメータとして P = 55%と Δ = 2.00 meV，ω = 0.24 meV，Z = 0.57

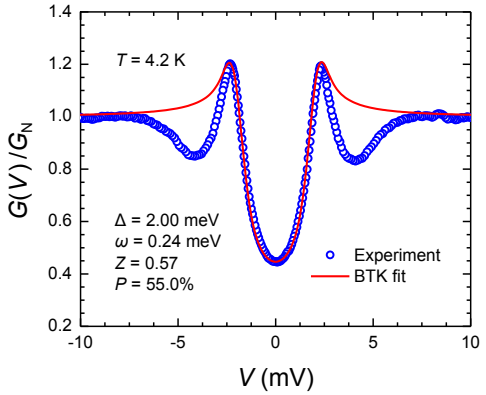


図 5　規格化微分コンダクタンス $G(V)/G_{\mathrm{N}}$ の解析結果

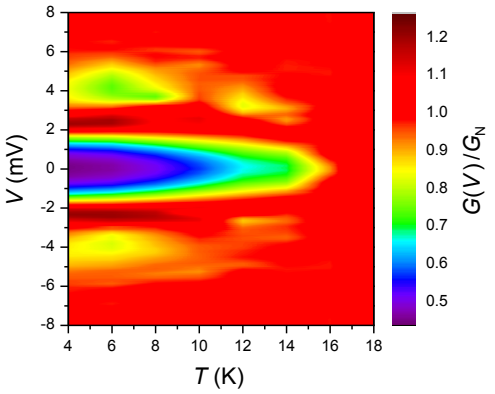


図 6　温度とバイアス電圧を変数にした$G(V)/G_{\mathrm{N}}$の強度

という値が得られた。点接触型アンドレーエフ反射(PCAR)分光法では，$P(Z)$曲線において$Z = 0$に外挿することによって本質的なスピン分極率を導出することが一般的な方法であるが，我々の ECAR 分光法では微分コンダクタンス$G(V)$の形状には再現性があり，スペクトルの形状にほとんど変化がなかった。そこで，微分コンダクタンス$G(V)$の解析から得られたスピン分極率 P の平均値$\langle P\rangle$を見積もったところ，$\langle P\rangle = 54 \pm 2\%$という値が得られた。PCAR 分光法から見積もられた Co_2FeSi のスピン分極率は 49%から 55%の範囲の値が報告されているが，ECAR 分光法における Co_2FeSi の本質的なスピン分極率の値は PCAR 分光法の値を超えることが期待される。その理由は(1) 一般的に，スピン分極率 P が Z の減少とともに単調に増加する。(2) 超伝導体と強磁性体の界面において原子レベルで制御されている ECAR 分光法では，理想的な界面状態での本質的なスピン分極率が得られるためである。ここで注意すべきこととして，ECAR 分光法において有限の Z の値が得られたことは，Co_2FeSi 層の結晶規則度を促進するために行った熱処理が原因で，NbN/Co_2FeSi 界面におけるわずかな相互拡散を示唆しているのかもしれない。加えて，過去の報告から，価電子数の異なる元素置換によるフェルミレベルのチューニングによって Co_2FeSi のハーフメタル性を実現可能であることがわかっている [14]。実際，$Co_2Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si$ の CPP-GMR 素子に関して，室温で大きな MR 比が観測された [2,3]。それゆえに，Co_2FeSi ベースの四元系ホイスラー合金は，超伝導スピントロニクスのハーフメタル電極として有望である。

4. まとめ（Conclusion）

我々は，MgO 基板上に Co 基ホイスラー合金 Co_2FeSi が超伝導体 NbN とともに，高品質な磁気特性と超伝導性を保ったままエピタキシャル成長することを証明した。エピタキシャル成長させた NbN/Co_2FeSi/Au 三層膜に微細加工を施すことによって原子レベルで制御された NbN/Co_2FeSi 構造の ECAR 素子を作製した。ECAR 分光法により，有限の Z 値をもつスピン分極率の平均値として$\langle P\rangle = 54 \pm 2$が得られた。これは ECAR 分光法の本質的なスピン分極率 P の値が PCAR 分光法によって報告されている P の値よりも大きいことを示唆している。高スピン分極ホイスラー合金と超伝導体を組み合わせた系は，超伝導スピントロニクスの基礎研究のために重要である。Co 基ホイスラー合金のスピン分極率 P や自発磁化 p_s，キュリー温度 T_C は，それらの構成元素の置換によって制御することが可能であるため，この自由度の高い超伝導スピントロニクスの系は実用的なスピントロニクス素子の有力な候補である。

引用文献（Reference）

1） H.-x. Liu, T. Kawami, K. Moges, T. Uemura, M. Yamamoto, F. Shi, and P. M. Voyles, J. Phys. D: Appl. Phys. **48**, 164001 (2015).

2） J. Sato, M. Oogane, H. Naganuma, and Y. Ando, Appl. Phys. Express **4**, 113005 (2011).

3) Y. Sakuraba, M. Ueda, Y. Miura, K. Sato, S. Bosu, K. Saito, M. Shirai, T. J. Konno, and K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. **101**, 252408 (2012).

4) D. Kumar, P. C. Joshi, Z. Hossain, and R. C. Budhani, Appl. Phys. Lett. **102**, 112409 (2013).

5) K. Senapati, M. G. Blamire, and Z. H. Barber, Nat. Mater. **10**, 849 (2011).

6) J. Linder and J. W. A. Robinson, Nat. Phys. **11**, 307 (2015).

7) A. Shoji, S. Kiryu, and S. Kohjiro, Appl. Phys. Lett. **60**, 1624 (1992).

8) Z. Wang, A. Kawakami, Y. Uzawa, and B. Komiyama, J. Appl. Phys. **79**, 7837 (1996).

9) S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, Phys. Rev. B **72**, 184434 (2005).

10) I. Shigeta, T. Kubota, Y. Sakuraba, C. G. Molenaar, J. N. Beukers, S. Kimura, A. A. Golubov, A. Brinkman, S. Awaji, K. Takanashi, and M. Hiroi, Appl. Phys. Lett. **112**, 072402 (2018).

11) I. Shigeta, Y. Sakuraba, S. Kimura, K. Koyama, K. Watanabe, K. Takanashi, and M. Hiroi, J. Magn. Soc. Jpn. **37**, 222 (2013).

12) B. Kang, H.-J. Kim, M.-S. Park, K.-H. Kim, and S.-I. Lee, Phys. Rev. B **69**, 144514 (2004).

13) A. A. Armenio, C. Cirillo, G. Iannone, S. L. Prischepa, and C. Attanasio, Phys. Rev. B **76**, 024515 (2007).

14) Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Hirayama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, S. Li, Y. K. Takahashi, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **104**, 172407 (2014).

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：物質・材料研究機構 三谷 誠司

Development of novel spin-orbit effect in magnetic metal heterostructures

S. Mitani
National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

Keywords: magnetic heterostructure, surface and interface, perpendicular magnetic anisotropy, spin-orbit coupling, Rashba effect

Perpendicular magnetic anisotropy was studied for magnetic heterostructures such as Fe/MgO and Ni/Au, in order to develop new and large “interface” perpendicular magnetic anisotropy. Highly oriented structures with (001) and (111) stacks were successfully obtained for Fe/MgO and Ni/Au, respectively. While the Fe/MgO films with specific underlayers and/or capping layers showed definite perpendicular magnetic anisotropy, the Ni/Au films did not show any perpendicular magnetization. The former results suggested that the underlayer and/or the capping layer play an important role for the appearance of perpendicular magnetic anisotropy in the Fe/MgO(001) structures. On the other hand, a theoretical analysis showed that further modification is needed for perpendicular magnetic anisotropy occurring in the Ni/Au structures.

1. 緒言

磁性金属/酸化物界面の垂直磁気異方性[1,2]は、磁気ランダムアクセスメモリ（MRAM）への応用等において大きな注目を集めている。特にCoFeB/MgOという既存材料において垂直磁化が実現できることは、実用化を促進する意味で意義深い。一方で、CoFeB/MgOよりも優れた特性を示す材料を創出し、次世代MRAMに役立てるという研究開発も活発に行われている。高集積化や高速動作のために種々の材料の検討が進められている。また、界面垂直磁気異方性は大きな電界効果[3,4]を示し得るため、電圧トルクMRAMと呼ばれる新規メモリの開発においても重要性を有している。

本研究では、Fe/MgO 積層膜、Ni/Au積層膜など種々の試料を作製し、界面磁気異方性について調べた。Fe/MgO系では非常に大きな異方性が得られる可能性があり[2]、材料開発上、種々の改良研究が重要である。Ni/Auでは、Rashba効果に起因する新規機構による垂直磁気異方性発現の可能性が議論されている[5]。その性格上、垂直磁気異方性に大きな電界効果が期待され、基礎および応用の両面から興味が持たれる。

2. 実験方法

高周波マグネトロンスパッタ装置を用い、Fe/MgOやNi/Au積層膜を作製した。前者には熱酸化シリコン基板を用い、後者にはサファイヤ基板を用いた。それぞれ適切なバッファー層を設けることで、Fe/MgOに関しては(001)配向を、Ni/Auに関しては(111)配向を実現した。これらの結晶配向は、反射高速電子線回折のその場観察によって評価した。

基本的な磁気特性は振動試料型磁力計を用いたが、試料間もばらつきの問題もあるため、傾斜膜試料も作製し、金属材料研究所の磁気光学効果測定装置による評価も行った。Fe層を傾斜膜にした場合には、Fe層厚依存性を極めて詳しく評価することができる。

3. 結果および考察

Fe/MgO系の試料では、Fig.1に示すように、適切なFe層厚において垂直磁気特性が得られた。これらの結果においては、下地膜の種類と厚さ、および、キャップ膜(上部層)の種類と厚さによって、垂直磁気異方性の大きさが様々に変化した。一定の系統性を示しており、下地層やキャップ層の役割の

重要性を示す結果となったが、微視的な機構については現在も明らかになっていない。キャップ層については、MgO中の過剰な酸素を吸収する役割が示唆されており、今後、検証を進めていく予定である。

Ni/Au系の試料では、明確な垂直磁気異方性は観測されなかった。ただし、作製した試料に弱い垂直磁気異方性が存在する可能性は残されており、今後、試料の改良を進めていく。具体的には、理論で予想されている垂直磁化膜では価電子数がNiより少なく、NiをNiFeに置き換えていく必要があると考えられる。Ni/Au系の垂直磁気異方性は、Rashba分裂に起因するものであるため、作製した薄膜試料にRashba分裂が生じているかどうか？（少なくとも、その痕跡があるかどうか？）について、今後検討していく必要がある。

4. まとめ

Fe/MgO 系および Ni/Au 系の積層膜を作製し、その界面垂直磁気異方性について調べた。Fe/MgO 系では、下地層およびキャップ層の種類と厚さによって垂直磁気異方性が変化し、適切な条件の元では、明確な垂直磁化膜が得られた。Ni/Au 系試料では、Rashba 分裂の垂直磁気異方性への寄与が期待され、興味が持たれるが、現時点では明瞭な垂直磁化膜を得るには至らなかった。

謝辞

磁気光学効果（カー効果および楕円率）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、装置使用に加えて研究討論頂けたこと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, Nat. Mater. **9**, 722 (2010).

2) 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).

3) Y. Shiota, T. Nozaki, F. Bonell, S. Murakami, T. Shinjo and Y. Suzuki, Nat. Mater. **11**, 39 (2012).

4) Z.C. Wen, H. Sukegawa, T. Seki, T. Kubota, K. Takanashi and S. Mitani, Sci. Rep. **7**, 45026 (2017).

5) J. Inoue, Y. Miura and S. Mitani, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 235001 (2017).

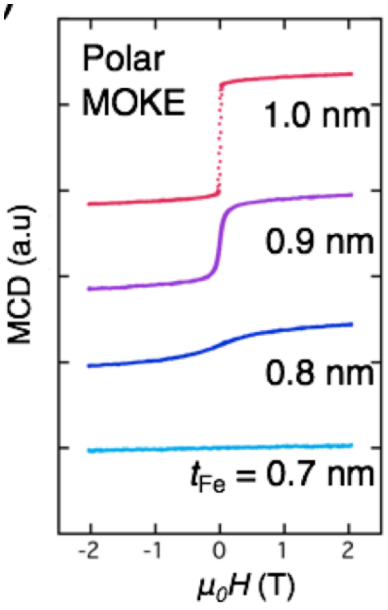


Fig. 1. Fe/MgO 積層膜の磁化過程（膜面垂直方向）の Fe 層厚依存性の例.

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, uranium compound

We found an anomalous contribution to the specific heat near the quantum phase transition point of $U(Co_{1-x}Os_x)Al$ ($x = 0$, 0.002, 0.005, 0.010 and 0.020) system. It is probably associated with the non-Fermi liquid behavior previously observed in the electrical resistivity ρ. We estimated the nuclear contribution of the specific heat C_{nuc} and derived the electronic specific heat $C_e = C - C_{nuc} - C_{ph}$, where C_{ph} is the phonon contribution. The temperature dependence of C_e cannot be explained by the spin fluctuation theory, as well as the canonical Fermi liquid theory. Our result highlights an unusual quantum phase lying on the paramagnetic state in the proximity to the border of ferromagnetism.

1. 緒言（Introduction）

磁気秩序が消失する点の近傍では、熱ゆらぎによる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。遍歴強磁性体の転移温度 T_C は、図 1 のように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こと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。連続相転移が絶対零度に落ち込む点（量子臨界点）近傍の物性が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（量子相転移点）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。H28 年度は、この系の相図を交流帯磁率等を用いて明らかにし、さらに、P_c 近傍の常磁性領域で、電気抵抗にスピンゆらぎの理論では説明できない非フェルミ液体の振る舞いがみられることを示した。これらを受けて H29 年度は、この非フェルミ液体状態の起源を明らかにすることを目的として研究を行った。

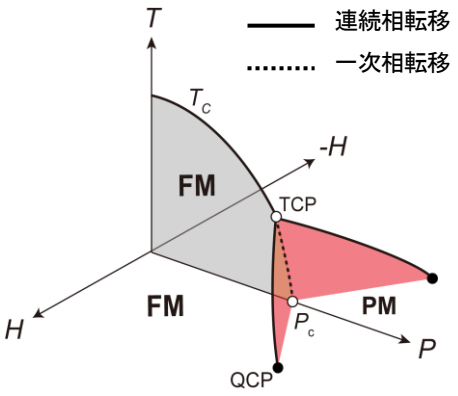


図 1 遍歴強磁性体の三次元相図

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。すべての試料は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。H29 年度は、新たに極低温比熱測定（準断熱ヒートパルス法、$H \parallel c$, 0.2 ~10 K）を行った。

3.結果および考察（Results and discussion）

図 2 に $U(Co_{1-x}Os_x)Al$ ($x = 0, 0.002, 0.005, 0.010, 0.020$)の比熱 C/T の温度依存性を示した。$x = 0.005$ には、強磁性転移に伴う比熱のブロードなピークがみられる。その他の濃度は図中の温度域で相転移は起こらないため、おおまかには $C/T \propto T^2$ の振る舞いである。1 K 以下の低温にみられる C/T の増大は、主に ^{59}Co 原子核の核四重極モーメントの寄与と考えられる。電子比熱係数は、$x \leq 0.002$ (約 73 mJ /K^2 mol) と, $x \geq 0.005$ (約 60 mJ /K^2 mol) との間で不連続に変化し、常磁性から強磁性への基底状態の変化を反映している。

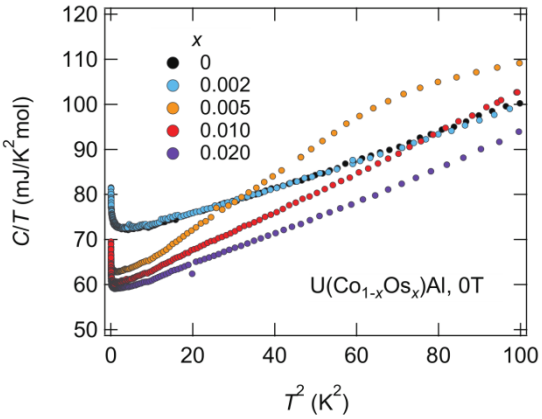


図 2　$U(Co_{1-x}Os_x)Al$ の比熱

次に、電気抵抗の非フェルミ液体の振る舞いに対応する成分を調べるため、以下のような解析を行った。一般に、1 K 以下において格子比熱 C_{ph} は無視できるため、金属の比熱に寄与するのは電子比熱 C_e と核比熱 C_{nuc} のみとなる。したがって、通常は $C/T = \gamma + \delta/T^3$ (γ: 電子比熱係数、δ/T^2: 核比熱) の温度依存性となるはずである。$U(Co_{1-x}Os_x)Al$ の比熱に対し、この式でフィッティングを試みた結果が図 3 である。0 T においては、基底状態が強磁性の $x \geq 0.005$ では比較的よくフィッティングできたのに対し、基底状態が常磁性の $x \leq 0.002$ ではフィッティングが不可能であった。すなわち、$x \leq 0.002$ のゼロ磁場においては仮定した式が適切でなかったといえる。この場合、核比熱が特別な温度依存性をもつとは考えにくいため、電子比熱が $C = \gamma T$ とは異なる温度依存性をもつものと考えられる。図に示したように、$x \leq 0.002$ においても、1 T の磁場下ではフィッティングが可能となるため、0 T における電子比熱の異常は、電気抵抗にみられた非フェルミ液体の振る舞いに対応するものと推測される。

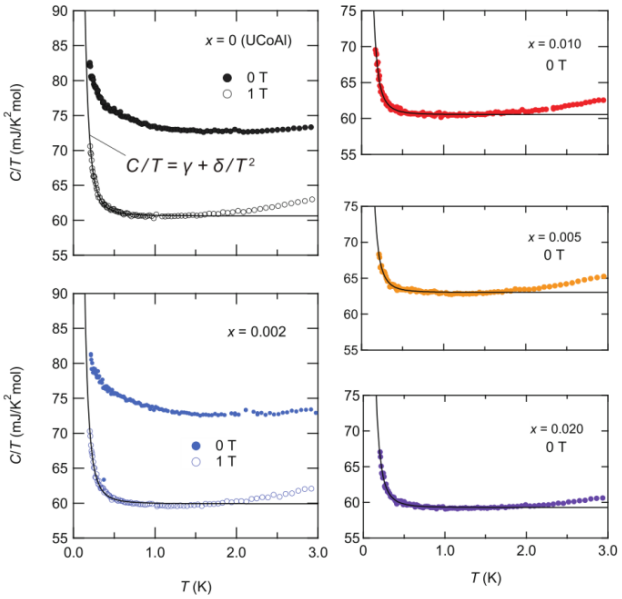


図 3　$U(Co_{1-x}Os_x)Al$ の C/Tに対するフィッティング（実線）

さらに、電子比熱の温度依存性を調べる試みを行った。0 T における ^{59}Co と ^{27}Al原子核の核四重極モーメントに由来する核比熱 C_q を、UCoAl に対する NQR 実験[2, 3]の結果を用いて定量的に見積もることで、1 K 以下の電子比熱を取り出した（図 4)。図に示したように、電子比熱の温度依存性はスピンゆらぎの理論[1]で提案されている温度依存性には当てはまらず、電気抵抗にみられた非フェルミ液体の振る舞いと同様、既存の理論では説明できないものであることがわかった。

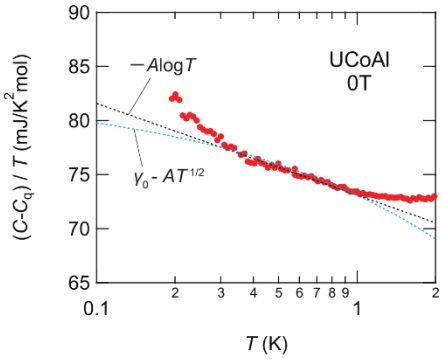


図 4　$C_e/T=(C-C_q)/T$ の温度依存性と、スピンゆらぎの理論（破線）との比較

4. まとめ（Conclusion）

遍歴電子強磁性体の量子相転移現象を明らかにするため、$U(Co_{1-x}Os_x)Al$ 系の非フェルミ液体現象に着目し、極低温比熱測定を行った。その結果、電気抵抗の非フェルミ液体的な振る舞いと対応する、電子比熱の異常があることを明らかにした。また、核比熱を定量的に計算し、電子比熱を見積もることを試みた。核比熱を差し

引いて得た電子比熱は、既存のスピンゆらぎの効果を取り入れた理論では説明できない温度依存性を示すことが分かった。電子比熱のこの温度依存性の原因を明らかにするとともに、引き続き、非フェルミ液体状態の起源を探る研究が望まれる。

引用文献（Reference）

[1] 守谷亨, 磁性物理学　朝倉書店.

[2] Y. Iwamoto, K. Ueda, T. Kohara, A. V. Andreev, L. Havela and J. Sechovsky, J. Magn. Magn. Mater. **234**, 207-212 (2001).

[3] K. Karube, T. Hattori, S. Kitagawa, K. Ishida, N. Kimura and T. Komatsubara, Phys. Rev. B **86**, 024428 (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、月足麻美、熊大理　小松丸裕輝

Magnetoresistance of Graphene Hybrid

Shinya Hayami, Manabu Nakaya[1], Asami Tsukiashi, 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

Graphene (rGO) based hybrid materials exhibiting electrical conductivity and spin crossover (SCO) behavior are reported. The non-conductive $[Fe(qnal)_2]_n$GO (**1·GO**) and $[Fe(qsal)_2]_n$GO (**2·GO**) hybrids have been prepared by employing the electrostatic interaction between the negatively charged graphene oxide (GO) nanosheet and the respective iron(III) complex cations in $[Fe(qnal)_2]^+Cl^-$ and $[Fe(qsal)_2]^+Cl^-$. The conductive $[Fe(qnal)_2]_n$rGO (**1·rGO**) and $[Fe(qsal)_2]_n$rGO (**2·rGO**) hybrids were obtained by thermal reduction of **1·GO** and **2·GO**. **1·GO** and **1·rGO** exhibit SCO behavior, and **1·rGO** also shows a light-induced excited spin state trapping (LIESST) effect. Thus, in **1·rGO** the electrical conductivity of rGO and the SCO behavior of $[Fe(qnal)_2]^+$ coexist in a single structure. We propose that the observed cooperativity for the rGO nanosheet-bound iron(III) $[Fe(qnal)_2]^+$ SCO material occurs through formation of large domains *via* π–π stacking between the graphene skeleton and the $[Fe(qnal)_2]^+$ cations.

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

スピンクロスオーバー鉄(III)錯体、$[Fe(qnal)_2]_n$GO (**1·GO**)および$[Fe(qsal)_2]_n$GO (**2·GO**)の合成を行い、錯体のX線回折および磁化率測定などを行った。また、光照射下での磁化率測定を行った（引用4）。

3. 結果および考察

合成したハイブリッド錯体**1·GO**および**2·GO**は、温度に依存したスピンクロスオーバー挙動を示した。またこれら還元前のGOハイブリッドは、絶縁体であった。またPXRDの結果より配向性を保ったまま膜化することに成功し、これらのハイブリッド錯体を還元することにした。**1·GO**および**2·GO**を還元後、**1·rGOおよび2·rGO**を得ることができた。これらも同様に温度に依存したスピンクロスオーバー挙動を示した。また、**1·rGOおよび2·rGO**は、伝導性を示した。これらは還元することでSP^2ドメインが広がり、伝導性を示したことが分かった。また光照射下で光誘起スピン転移現象も観測され、還元後は錯体分子がrGO上でより大きなドメイン形成をしていることが分かった。

4. まとめ

本研究では、スピンクロスオーバーを示すハイブリッド錯体**1·GO**および**2·GO**の合成、また還元後の**1·rGOおよび2·rGO**の合成に成功した。ハイブリッド錯体**1·GO**および**2·GO**ではスピンクロスオーバー特性を示し、ハイブリッド錯体**1·rGOおよび2·rGO**では伝導性を示した。今後、ハイブリッド錯体において伝導性と磁性の相関物性に関する研究を進る。

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) 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).

配位子搭載型ソフトマテリアルによる特定三価ランタノイドイオン ならびに価数の異なるウランイオンの選択的吸着挙動の解明

研究代表者：アイダホ国立研究所　中瀬正彦
研究分担者：東北大金研　山村朝雄

Absorption study on specific trivalent lanthanide and valence-different uranium ions by ligand-immobilized soft materials

Masahiko Nakase[1], Tomoo Yamamura[2]
[1]Aqueous Separation and Radiochemistry Department, Idaho National Laboratory, Idaho Falls, Idaho, 83401, United States
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: hydrogels, adsorbent, ion recognition, uranium, thorium

Treatment of spent nuclear fuels (SNFs) generated from nuclear reactors produces high level liquid wastes (HLLWs). Separation of highly radioactive nuclei from HLLWs can significantly minimize the radiotoxicity and the spaces needed for final geometrical disposal. Recovery of reusable actinide such as uranium and plutonium and separation of minor actinide (MA) from lanthanide are keys for the treatment of SNFs. To develop selective adsorbents for such f-element separations, general adsorption behaviors of hexavalent and tetravalent actinide (U(VI) and Th(IV)) and trivalent lanthanide by some of the ligand-immobilized soft materials (gels) were implemented. The effect of acid concentration, contact time, temperature on adsorption were systematically surveyed.

１．緒言（Introduction）

核燃料サイクルの可否に関わらず，既存の使用済み核燃料の再処理による環境負荷低減と安定な最終処分は重要である．従来の核燃料再処理(例えば PUREX 法)ではウランとプルトニウムの分配が行われ，その際に発生する高レベル廃液(HLLW)には多種多様な化学種が含まれているが他の廃液とともにホウケイ酸ガラス中に固化して深地層処分がなされる計画である．HLLW には多様な化学種と同位体が含まれており，放射性廃棄物の減容化，最終処分場に必要なスペースのコンパクト化のために，少量でも放射毒性の高いアクチノイドを分離して高速炉や加速器で核変換することが検討されている．アクチノイド元素を化学的性質の似たランタノイド元素から効率的分離することで使用済み核燃料の放射毒性を大幅に低下させることが出来ることに加え，放射線量の低い特定ランタノイド(例えばジスプロシウム)や白金族元素を選択的に分離できれば有用貴金属回収も同時に行えることになる．また，原子力以外でも都市鉱山など工業的に特定ランタノイドを選択的に回収できる技術・材料は有用である．このため，申請者はアクチノイドとランタノイドを含めた f 元素分離系に適した配位子と吸着材の開発を進めてきた．本研究では配位子に重合性官能基を付加し，感温性を有する単量体と共重合することで化学的に三次元高分子鎖に取

り込ませたソフトマテリアル(ハイドロゲル)試料を合成して用いた．配位子をソフトマテリアルに取り込むと，吸脱着に種々の因子が絡む複雑系となる(**Figure 1**)．溶媒抽出のように有機溶媒の放射性二次排液の生成がなく，化学的に固定しているため配位子溶出が抑制される．また様々な特性を有する担体に取り込むことで配位空間を制御して得意なイオン認識と分離が可能と考えた．

これまで，種々の配位子やソフトマテリアルを合成し，錯体構造と配位強さ，イオン認識性の相関について研究してきた(**STEP1**)．この知見に基づき，本研究では種々の条件と試料での吸着挙動の理解を進めた(**STEP2**)．試料の化工物性やその他の諸因子を吸着挙動の観点から整理し，高度な f 元素イオン認識（特定ランタノイド認識，価数の異なるアクチノイド認識）・分離用ソフトマテリアルを開発する(**STEP3**)．ランタノイドは基本的に溶液系では 3 価が安定だが，アクチノイドは様々な価数を取りうる．同じ価数のアクチノイドは似た性質を示すことが多いため 6 価と 4 価のアクチノイドに対する吸着挙動は，その他のアクチノイド元素の吸着挙動を推算するときに有用である．そこで，本研究では種々の配位子を搭載したソフトマテリアルに対する 6 価ウラン，4 価トリウムの吸着挙動を系統的に調査した．

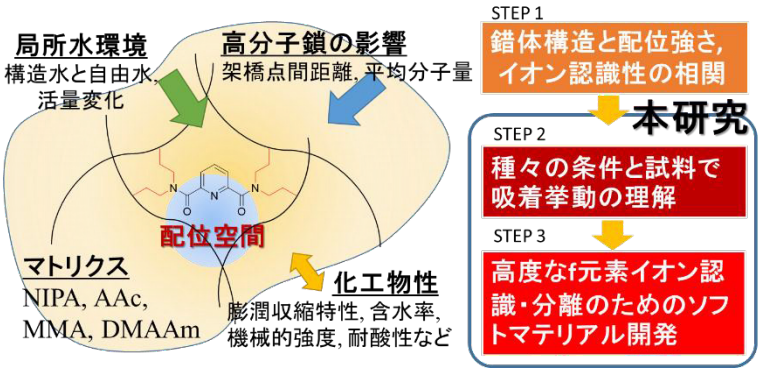
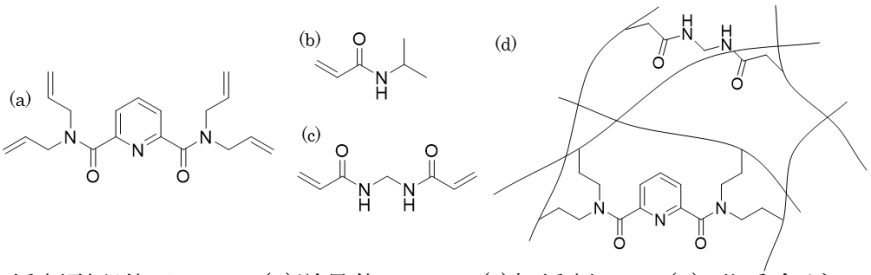


Figure 1. 配位子搭載ソフトマテリアルによる配位空間制御と研究の流れ

２．実験方法（Experimental procedure）

＜試料の準備＞

配位子搭載型のソフトマテリアルは，臨界温度(条件により変化するが，37℃程度)を境に膨潤状態と収縮状態が変化する，*N*-isopropyl acrylamide (NIPA)と *N,N'*-methylenebisacrylamide (BIS)を一定割合で加えた上で重合性官能基を有する配位子と共に重合した．ゲルの概念図と搭載した配位子を **Figure 2, 3** に示す．本研究では 4 種の重合性官能基付き配位子；(a)*N,N,N',N'*-tetraallylpyridine-2,6-dicarboxamine (**PDA**), (b)*N*-allyl-*N*-Tollyl-phenanthroline dicarboxylic acid (**PTDA**), (c)*N,N*-diallylalkylamide (**DAA**), (d) *N,N*-bis(2-ethylhexyl)alkylamide (branched-chain monoamide, **BAMA**)を新規合成しゲルに搭載し，そのアクチノイド(6 価ウラン，4 価トリウム)の吸着挙動を調査した．なお，単量体，架橋剤と配位子の割合，重合条件は最適化していない．サンプルは既報のように準備した[1]．単量体，架橋剤，配位子を DMF に溶解し，重合開始剤の 2,2'-Azoisobutyronitrile (AIBN)を所定の割合加えて窒素バブリングを行い，65-70℃のサンドバスで 24 時間かけて重合させた．重合後ゲルを乳鉢で粉砕した後に純水を用いて洗浄，遠心分離を繰り返し，真空引きしたデシケーター内でゲルを充分に乾燥させた．ふるい等による分級は行っていない為，ある程度の粒子径，表面積のばらつきが存在する．ウランサンプルは U_3O_8 を種々の操作で $UO_2(NO_3)_2$, UO_4, UO_3 を経て規定濃度の硝酸ウラニル溶液を調整し，濃度は ICP-AES (Shimadzu, ICPS-7500)で計測した．トリウムサンプルは硝酸トリウム水和物ならびに金属トリウムを溶解させて調整した．硝酸溶液は関東化学の濃硝酸試薬特級と蒸留水を用いて規定濃度に調整して用いた．



F igure 2 (a) 架橋剤型配位子 PDA, (b)単量体 NIPA, (c)架橋剤 BIS, (d) 共重合ゲルの概念図.

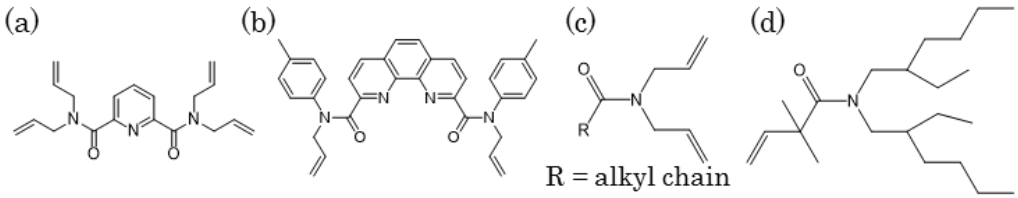


Figure 3 搭載した配位子の構造 ; (a) PDA, (b)PTDA, (c)DAA, (d) BAMA.

＜実験手法＞

6 価ウラン(UO_2^{2+}), 4 価トリウム(Th^{4+})を用いて吸着に及ぼす酸濃度依存性, 温度依存性, 振とう時間依存性, 吸着等温線を取得した. **Table 1** に実験条件をまとめた. 約 3 mg の乾燥ゲルを蓋付きプラ容器に秤量し, 1 mL の金属イオン入り硝酸溶液を加え, 所定時間振とうした. 吸着後, 使い捨てルアーロックシリンジにフィルタとテフロン針を装着してバイアルに吸着液 0.5 mL をバイアルに取り分けた. これをホットプレートで蒸発乾固し, 10 ppm の Y 溶液(内標準)を含む 1 mol/L 硝酸水溶液, 4.5 mL の 1 mol/L 硝酸水溶液を加えて ICP-AES 計測を行った.

Table 1

Temp. [℃]	Dry gel [mg]	Solution [mL]	HNO_3[M]	Metal [ppm]	Contact time
5, 25, 40	3	1	0.001 - 6	10 – 2000	30 sec – 24 h

3．結果および考察（Results and discussion）

＜吸着の酸濃度依存性ならびに吸着の温度依存性＞

Figure 4 に 6 価ウランならびに 4 価トリウム吸着に及ぼす酸濃度と温度依存性を示す. ウランについては PTDA ゲルでは強い温度依存性が見られず, PDA ゲルと BAMA ゲルは温度が高いほど吸着する傾向が見られた. 吸着量の非線形的な変化はゲルの体積相転移の臨界温度がおよそ 37 度付近にあり, ゲル中の新疎水性が不連続に変化するためと考えられる. NIPA/BIS ゲルは硝酸濃度が高いほど膨潤は鈍るため既往研究では大きな膨潤収縮が見られる pH 領域での吸脱着研究が報告されている[2-5]. 今回実際の高レベル廃液と同等の 3-4M の硝酸でもアクチノイド吸着の温度依存性が確認された. **Figure 5** にトリウム吸着試験の結果を示す. PTDA ゲルでは硝酸イオン濃度に対して吸着量に極大値が見られた. PDA ゲルでは極大値が見られず, ウランと逆に低温ほどトリウムが吸着された. BAMA ゲルはトリウムを吸着しなかった. 温度が 40℃の時は何れのゲルでもトリウムを殆ど吸着しなかった. この現象の詳細は調査中だが配位子搭載型ゲル中の親疎水性が錯形成に影響している可能性がある. PTDA と PDA ゲルではウランは疎水的な環境が, BAMA ゲルではウランは親水的な環境が錯形成に適すると考えられる. 以上から, BAMA ゲルをトリウムサイクルにおける再処理で用いた場合, トリウムとウランの溶液からウランのみを

40℃で吸着し, 5℃でウラン回収可能な分離プロセスの構築可能性がある.

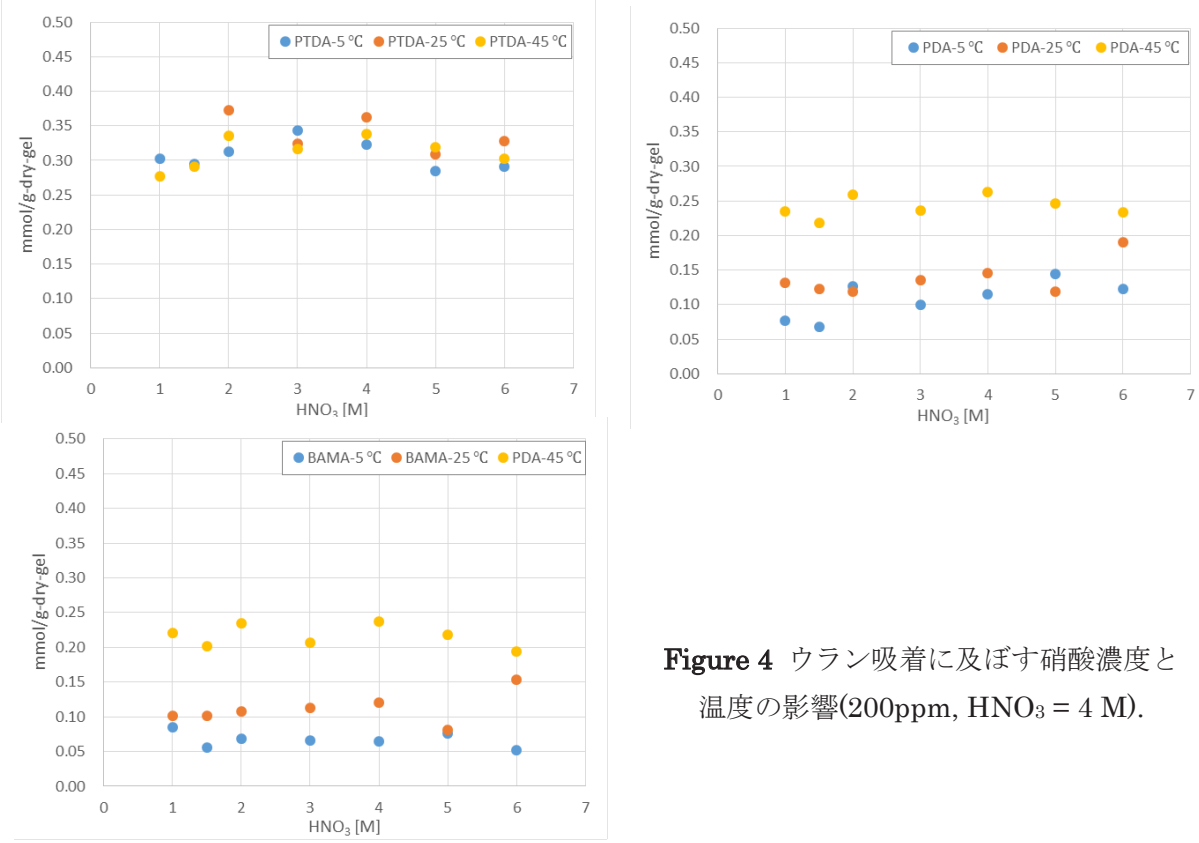


Figure 4 ウラン吸着に及ぼす硝酸濃度と温度の影響(200ppm, HNO_3 = 4 M).

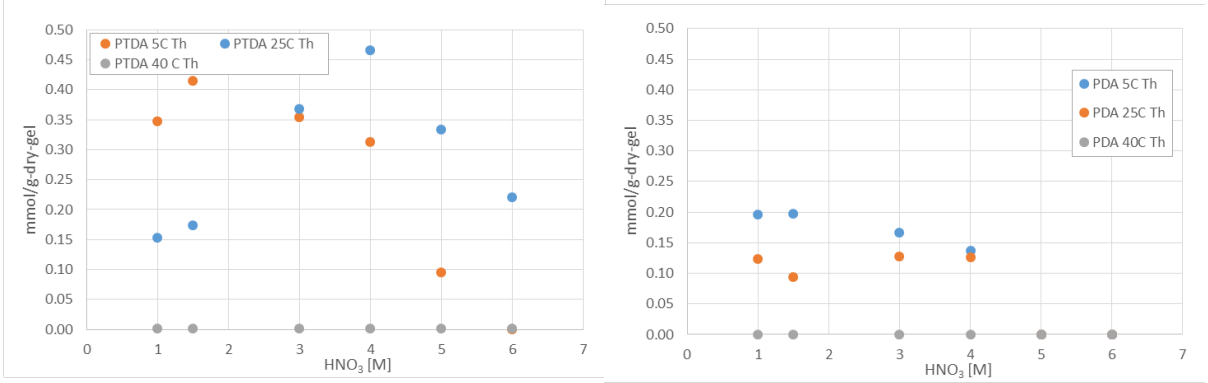


Figure 5 トリウム吸着に及ぼす硝酸濃度ならびに温度の影響.

＜振とう時間依存性＞

金属イオン濃度はウランとトリウム共に 200ppm, 硝酸濃度が 4 mol/L, 25℃の条件で振とう時

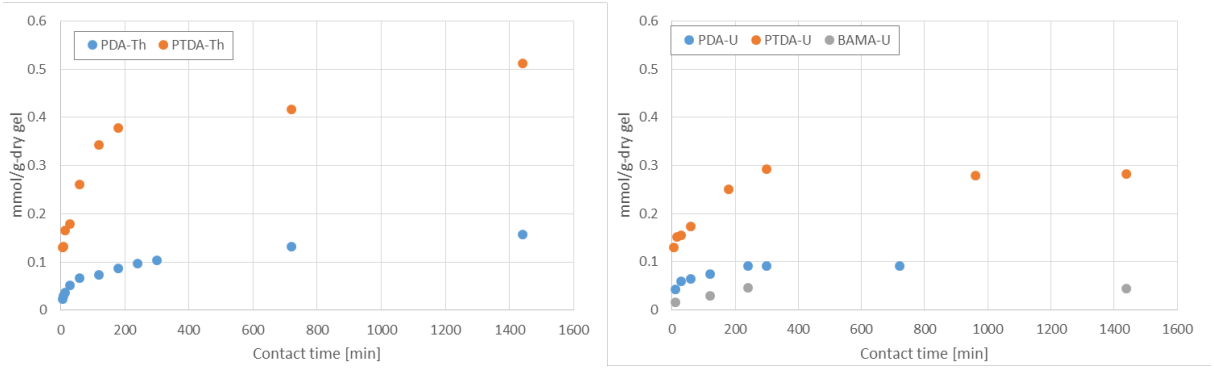


Figure 6 ウラン, トリウム吸着に及ぼす振とう時間の影響 (25℃, 200 ppm, HNO_3 = 4 mol/L).

間依存性を調べた．その結果を **Figure 6** に示す．ウランでは酸濃度依存性における抽出序列と同様に，PTDA ゲル ＞ PDA ゲル ＞ BAMA ゲルの順に抽出速度が速く，どのゲルでも約 5 時間の振とうで吸着平衡に達した．中性配位子を搭載して高い酸濃度で吸着しているため速い吸着挙動が見られたと考えられる．トリウムについても吸着速度が PTDA ゲル ＞PDA ゲルとなった．24 時間振とうでもまだ若干吸着平衡に到達していないようだった．BAMA ゲルではトリウムを殆ど吸着せずに振とう時間依存性試験を行っていない．

＜吸着等温線＞

吸着等温線をウラン，トリウムについて，25℃，硝酸濃度 4mol/L の条件で取得した結果を **Figure 7** に示す．既往研究では，NIPA ゲルに配位子を取り込ませたゲルでは Eu, Cd, Cu についてラングミュア様式の吸着挙動が見られているため，本研究でも予備的にラングミュアプロットを行った．しかし，NIPA 自体がウランを吸着する可能性が示唆され，全ての吸着点が等価であるというラングミュア様式の吸着では正しい物理現象を捉えられていない可能性がある．そのため詳細は今後更に系統的な吸着実験を繰り返し値の妥当性の評価を行う必要がある．

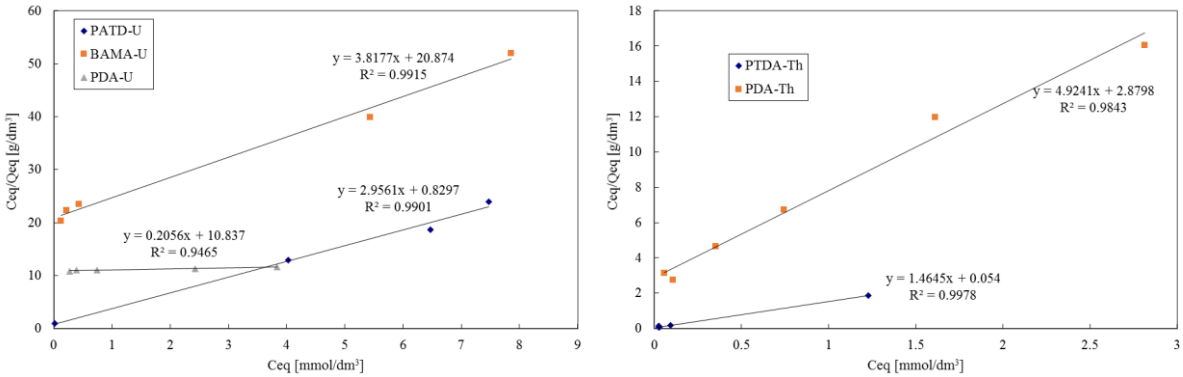


Figure 7 各種の配位子搭載型ソフトマテリアルによるラングミュアプロット (25℃, 4 mol/L 硝酸)； (1)ウラン, (2)トリウム.

＜ウラン，トリウム吸着に及ぼす DAA 系配位子の側鎖長による影響＞

Figure 3 に示す DAA について，その側鎖長の異なるもの直鎖の代わりにイソプロピル(*ip*)，ターシャリーブチル(*tb*)を付加したものを合成してゲルに搭載した．溶媒抽出では，側鎖長や構造が異なると分配比や分離係数が変動することが知られており，このような配位子をゲルに取り込んだ場合のアクチノイドの吸着挙動が見られるかに興味がもたれた．**Figure 8** にウランの吸着実験結果を示す．実験データがばらついたが，傾向としては側鎖長が長くなるほど吸着が促進され，特に 2 M 硝酸時にその傾向が顕著

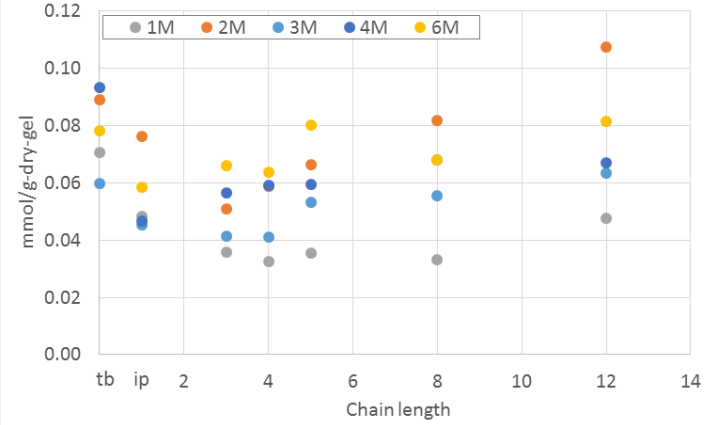


Figure 8 DAA gel のウラン吸着に及ぼす配位子側鎖長の影響 (25℃, 200 ppm).

だった．同じ側鎖長では，酸濃度が高いほどウランが吸着される傾向を得た．DAA は中性配位子であるため溶媒抽出では酸濃度が高いほど高い分配挙動を示すが，酸濃度が高すぎると搭載している配位子が脱離，壊れることで性能が劣化する可能性が考えられる．*tb* や *ip* の枝分かれ構造を有する DAA は溶媒抽出では長鎖アルキルを有するものより低い抽出性能を示す．一方でゲルに取り込むと有機相への配位子や錯体の溶解度が問題なくなることもあり，本来の錯形成性能が生かされた可能性がある．トリウムでは何れの DAA ゲルでも殆ど吸着されなかった．一方でモノアミドだが側鎖構造の異なる BAMA ゲルがトリウムを吸着したのは,側鎖がアクチノイドとの相互作用、錯形成空間への影響(立体障害など)を及ぼしていることが考えられる．

４．まとめ（Conclusion）

幾つかの重合性官能基搭載型配位子(PTDA, PDA, DAA, BAMA,を新規合成し，NIPA, BIS と共に共重合したゲル吸着剤を用いてウランとトリウムでの吸着実験を実施し 6 価ウランと 4 価トリウムの吸着挙動が把握した．これにより他のアクチノイドの吸着挙動の推察も可能となる(例えば、6 価のウランを吸着する条件､サンプルでは他の 6 価のアクチノイドも吸着される可能性が高い)．今回，実際の高レベル廃液と同等の硝酸イオン濃度でもアクチノイドを吸着し，速い抽出カイネティクスを確認した．また，BAMA gel については 40℃で 6 価ウランを 4 価トリウムから吸着分離し，低温で吸着した 6 価ウランを回収するトリウムサイクルにおける再処理に適用できる可能性がある．吸着等温泉についても今後系統的な吸着試験を行って得られたデータの妥当性や吸着モデルについて検討が必要である．ウランとトリウムを優先して吸着実験を行ったためランタノイドを用いた実験が未実施であるので，今後実施したい．アクチノイドの吸着が確認されたので，搭載配位子の構造や単量体の種類とそのとの量論比，重合手法や重合条件の最適化とともに種々の分析化学的手法を組み合わせることで吸着挙動との相関を明らかにしたい．得られる知見を総合して本吸着材の高度化を目指す．

引用文献（Reference）

１）M.Nakase et al, Extended X-ray absorption fine structure study on gel/liquid extraction of f-block elements, Progress in Nuclear Science and Technology, 2017, (resubmitted after review)

２）K.Takeshita, Thermal-swing extraction of Cd(II) by thermosensitive gel crosslinked with nitrogen-donor ligands, J. Chem. Eng. Jpn. 36, 2003, pp.1253-1258.

３）K.Takeshita et al, Thermal-swing extraction of cadmium(II) by thermosensitive polymer gel crosslinked with encapsulating hexadentate ligand, Chem. Lett. 36, 2007, pp.1032-1033.

４）Y.Inaba et al., Thermoresponsive extraction of cadmium(II) ions by poly(TPEN–NIPA) gels. Effect of chain length and branched spacer structure on gel formation and extraction behavior, Polym. J. 43, 2011, pp.630-634.

５）K.Takeshita et al., Separation of Americium(III) and Europium(III) by thermal-swing extraction using thermosensitive polymer gel, Prog. Nucl. Energ. 50, 2008, pp.466-469.

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、山田　将大、小西　龍之助

Magnetic Measurements for Bistable Soft Materials

Ho-Chol Chang,[a] Takeshi Matsumoto,[a] Mayumi Chida[a], and Shota Yamada[a]
[a]1-13-27, Kasuga, Bunkyoku, Tokyo, 112-8551, Japan

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

Valence tautomerism (VT) has been known as a representative molecule-based bistability that involves a reversible intramolecular electron transfer within two tautomers that differ in charge distribution under equilibrium conditions. All of reported VT interconversion of Co complexes with O_4N_2 coordination environments occur between a tautomer *ls*-[Co(III)(SQ)(Cat)$(L)_2$] with each one semiquonato (SQ) and catecholato (Cat) bound to a *low-spin* Co(III) and a tautomer *hs*-[Co(II)$(SQ)_2$ $(L)_2$] bearing two SQ ligands coordinated to a *high-spin* Co(II). Although a huge number of VT complexes have been reported so far, no report on the isolation of a third tautomeric form, *ls*-[Co(II)$(SQ)_2(L)_2$], with two SQ ligand coordinated to relatively rare *low-spin* Co(II). Herein we report the first synthesis and characterization of the third tautomer that unexpectedly demonstrates thermal-induced spin crossover and pressure-induced VT around room temperature.

1. 緒言（Introduction,）

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）。[1,2] 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。[3-8] これまでに報告されているジオキソレン配位子を二つ有するコバルト錯体における VT 変換は全て上記の二つの互変異性体間で生じているのに対し、*ls*-[Co^{III}]に対し電子移動のみ生じた場合に形成される SQ を二つ有する *ls*-[Co^{II}]の単離例は無い。本研究では、Shultz らにより報告された[Co(3,5-DTBQ)$_2$(4-CNpy)$_2$] (**35-[Co]**, 4-CNpy = 4-cyanopyridine)[9] の構造異性体である[Co(3,6-DTBQ)$_2$(4-CNpy)$_2$] (**36-[Co]**, 3,6-DTBSQ = 3,6-di-*tert*-butyl semiquinonato)を合成したところ、*ls*-[Co(II)] (Fig. 1 中)の単離に成功すると共に興味深い熱及び圧力応答性を見出した。

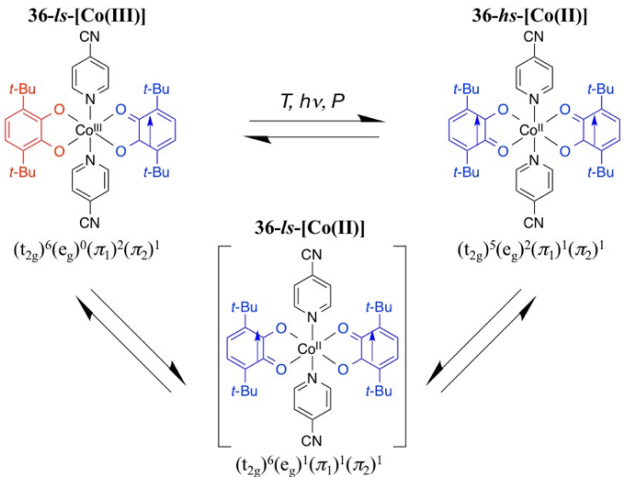


Fig. 1 三種の VT 異性体とその相互変換

2. 実験方法（Experimental procedure）

既報に従い、[10] 3,6-DTBBQ (3,6-di-*tert*-butyl benzoquinone)を合成した。3,5-DTBBQ (3,5-di-*tert*-butyl benzoquinone)及び 3,6-DTBBQ に対し 0.25 当量の $Co_2(CO)_8$ 及び当量の 4-CNpy を加え、トルエン中で三時間加熱還流した。得られた濃緑色溶液を濃縮しろ過後、ヘキサンで洗浄することで **35-[Co]**及び

36-[Co]をそれぞれ青色及び緑色結晶として収率 35 及び 27%で得た。偏光顕微鏡(POM)、磁化率測定、X 線回折測定(XRD)、UV-vis-NIR 及び IR 吸収スペクトル測定等により物性を調べた。また **36-[Co]**に対して油圧式プレス機を用いて 160 MPa (10 分)下で圧力印加を行った。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. 結果および考察（Results and discussion）

錯体 **35-[Co]**は Shultz らの報告例通り、室温で 35-*hs*-[Co(II)] (暗青色結晶)を形成し、100 K で急峻な磁化率変化を伴いながら、35-*ls*-[Co(III)] (紫色結晶)へと可逆的な熱誘起 VT を示した。VT 前後の構造はそれぞれ 95 K (35-*ls*-[Co(III)])及び 143 K (35-*hs*-[Co(II)])における単結晶構造解析により確認されている。

一方、93 K において緑色結晶である **36-[Co]**の Co–O 及び Co–N 結合長はそれぞれ 1.867(3), 1.950(4) Å であると共に、95 K における磁化率が 0.434 cm^3 K mol^{-1} であることから Co 中心は *ls* 型であることが示唆された。また 300 K においても磁化率が 0.568 cm^3 K mol^{-1} である事に加え、*ls*-[Co(III)]に特徴的な原子価間電荷移動遷移(IVCT)を示さないことから (Fig. 2a)、これまでに報告例の無い 36-*ls*-[Co(II)]の形成が確認された。興味深いことに 36-*ls*-[Co(II)]は 300-380 K において緑色を保持する一方、磁化率が可逆的に温度と共に変化した (Fig. 3)。またこの温度域で IVCT バンドは観測されなかったことから (Fig. 2b)、36-*ls*-[Co(II)]と 36-*hs*-[Co(II)]間の熱誘起スピン平衡(SCO)を発現することが明らかとなった。

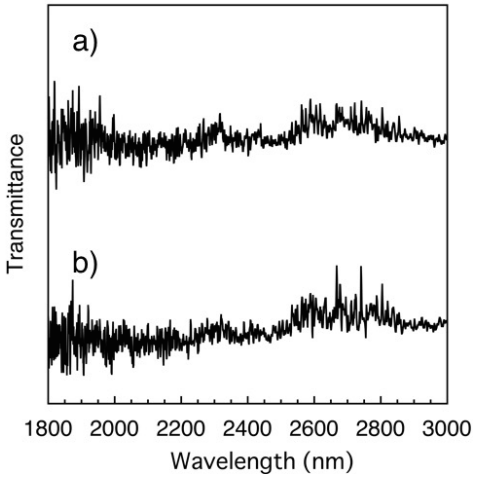


Fig.2 36-[Co]の a) 300 及び b) 360 K の吸収スペクトル

更に 36-*ls*-[Co(II)]は室温下 160 MPa の圧力印加により緑色結晶から 2650 nm に IVCT バンドを示す紫色結晶へと変化した。この事は、36-*ls*-[Co(II)]から 36-*ls*-[Co(III)]への圧力誘起 VT を意味する。この 36-*ls*-[Co(III)]は 360 K までの加熱により紫色から緑色へと磁化率の緩やかな変化を伴いながら可逆的に変化した (Fig. 3)。この際、36-*ls*-[Co(III)]の IVCT バンドは加熱により減少をしたことから、36-*ls*-[Co(III)]から 36-*hs*-[Co(II)]への熱誘起型 VT を発現することが確認された。

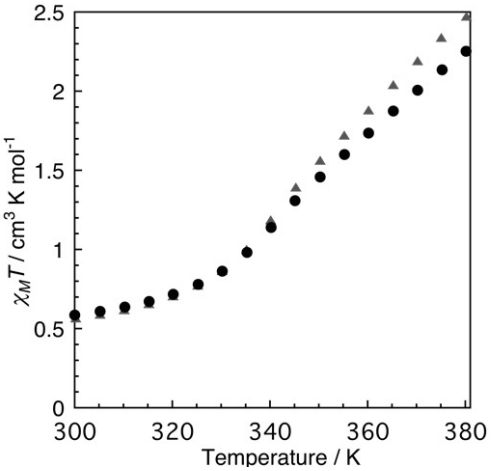


Fig.3 36-*ls*-[Co(II)](▲) 及び 36-*ls*-[Co(III)](●)が示す磁化率の温度依存(加熱過程)

以上観測された 36-*ls*-[Co(II)]の形成には結晶格子が重要な役割を果たす。構造解析の結果から、格子内には CH···π 相互作用による二次元格子が構築されており、この格子内に 4-CNpy が収納されるように理想的な六配位八面体構造から大きく歪んでいることが明らかとなった。この構造歪みが 36-*ls*-[Co(II)]の形成の主因であることが示唆されている。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では 3,6-DTBQ を導入した新規 VT 錯体を合成し、これまでに報告例の無い、36-*ls*-[Co(II)]の単離とその熱誘起スピン平衡及び、圧力及び熱誘起 VT 特性を明らかにした。以上の結果は、三つの異なる互変異性体間を室温、定圧で相互変換しうる分子系として興味が持たれる。今後はその詳細な機構や化学的因子による新しい分子状態変換システムの構築を目指す。[11-13]

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) R. M. Buchanan and C. G. Pierpont: J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 4951.
2) C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson, M. Verdaguer: Inorg. Chem. **35** (1996) 2846.
3) D. Kiriya, H.-C. Chang, A. Kamata, S. Kitagawa: Dalton Trans. (2006) 1377.
4) D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 5515-5522.
5) D. Kiriya, H. C. Chang K. Nakamura, D. Tanaka, K. Yoneda, S. Kitagawa: Chem. Mater. **21** (2009) 1980.
6) D. Kiriya, K. Nakamura, H.-C. Chang, S. Kitagawa; Chem. Comm. (2009) 4085.
7) D. Kiriya, K. Nakamura, S. Kitagawa, H. C. Chang: Chem. Comm. **46** (2010), 3729.
8) D. Kiriya, H. C. Chang: Eur. J. Inor. Chem. (2013) 642.
9) R. D. Schmidt, D. A Shultz, J. D. Martin: Inorg. Chem. **49** (2010) 3168.
10) I. S. Belostotskaya, N. L. Komissarova, É. V. Dzhuaryan, V. V. Ershow: B. Acad. Sci. USSR Chem. Sci. **21** (1972) 1535.
11) M. Wakizaka, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, H.-C. Chang: Chem. Eur. J. **23** (2017) 9919.
12) T. Ito, T. Matsumoto, M. Wakizaka, H.-C. Chang: Eur. J. Inorg. Chem. (2017)3498.
13) Y. Nakamura, T. Matsumoto, Y. Sakazume, J. Murata, H.-C. Chang: Chem. Eur. J. (2018) in press.

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　角倉優雅 鷹野陽弘 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. We have performed positron annihilation measurements, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry (DSC) experiments in order to clear the local structure related with open volume depending on cooling rate in $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ BA alloys. Cooling rate was treated as the function of the casting diameter. We found that glass transition temperature has relation with the cooling rate. Also, the positron lifetime, which has the correlation with the size of open-volume, depends on it.

1. 緒言（Introduction,）

３元系以上の化合物合金のうち、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。一般的に非晶質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。一方で、非晶質状態は長周期の規則性を有しない事から、このような状態変化や材料特性を結晶格子の観点から論じる事は困難である。我々は格子を形成する原子位置ではなく非晶質として内包される空隙の変化の視点でこれらを議論してきた。その中で、同じ非晶質であっても構造緩和などによって特性が変化することから、非晶質状態になんらかの違いがあることが示唆されている。本研究においては、非晶質状態を形成する際の冷却速度による空隙の違いや局所構造、特性との関連性について検討した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

共晶組成の $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 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。この際に冷却速度は厳密に測定不可能であるため、鋳型のサイズを直径 3mm から 12mm まで変える事により冷却速度に関連するパラメータとした。また、より速い冷却による試料として単ロールおよび双ロールによるリボン状試料も作成した。測定試料は各直径の試料を厚さ 0.5mm 程度の円盤状に切り出して各種測定を行った。測定は DSC 測定により T_g(ガラス転移温度)や T_X(結晶化温度)の測定、X 線回折、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。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に各種サイズで作成した急冷合金の XRD 測定結果を示す。この図ではいずれも結晶のピークは確認できず、これまで報告されている通り共晶組成のこの合金では 12mm まで均質な非晶質合金が得られている事がわかる。そのため、材料全体における非晶質の明確な違いは確認できないが、アモルファスを示すブロー

ドピークの半値幅がリボン材のほうがバルク材にくらべ先鋭化していた。X 線回折では非晶質の状態についてこれ以上の言及はできないが、同じ非晶質でも冷却測度によって何らかの違いが生じている事を示唆している。実際に熱量測定を行うと、ガラス形成能を示す ΔT_x がバルク材の方がリボン材に比べ全体的に 10K 以上高い値を示した。この値は過冷却液体領域の広さを示しており、ゆっくりと冷却した方が過冷却液体の温度範囲が広くなっていることを意味する。また、密度についてもバルク材で 7.18～7.20g/cm^3、リボン材は 7.05 g/cm^3 と異なる値を示しており、内包される空隙量が急冷速度によって異なっている事が予測される。そこで、これらの合金内部の局所構造について比較してみた。各種試料の陽電子寿命の値を比較すると、いずれのバルク材もリボン材に比べ僅かではあるが全体的に 10psec 弱程度低い値を示した。この値は合金中に閉じ込められた空隙のうち、陽電子により検出される原子空孔程度のサイズの空隙サイズに対応する。すなわち、バルク材の方がリボン材に比べて内包している空隙のサイズが小さい事を示しており、全体的な密度の違いに見られる非晶質の状態の違いと良く一致している。このときの空隙周囲の局所構造については、陽電子消滅同時計数ドップラーの比率曲線（図２）で見る限り根本的な基本構造の違いは確認できなかった。

4. まとめ（Conclusion）

共晶組成の Zr-Cu-Al 三元系非晶質合金の非晶質状態は急冷速度に依存することがわかった。この依存性は、主に冷却時に閉じ込められる原子サイズの空隙サイズの違いとしてあらわれ、空隙周囲に存在する短範囲規則構造には大きくは影響していないことがわかった。このような空隙サイズの違いが過冷却温度の広さなどに影響している可能性が示唆された。一方、このような冷却測度依存性は空隙以外の領域でも生じている可能性もあり、今後は空隙とは独立した領域での規則構造を X 線微細構造解析などによって調べる必要がある。

謝辞（Acknowledgement）

本研究を実施するにあたり、共同研究先の今野研究室スタッフの皆さんに感謝致します。また、試料作成には東北大金研加藤秀実教授および和田武准教授にもご協力頂きました。

利用機器名（List of equipments used）

示唆熱測定装置(DSC)

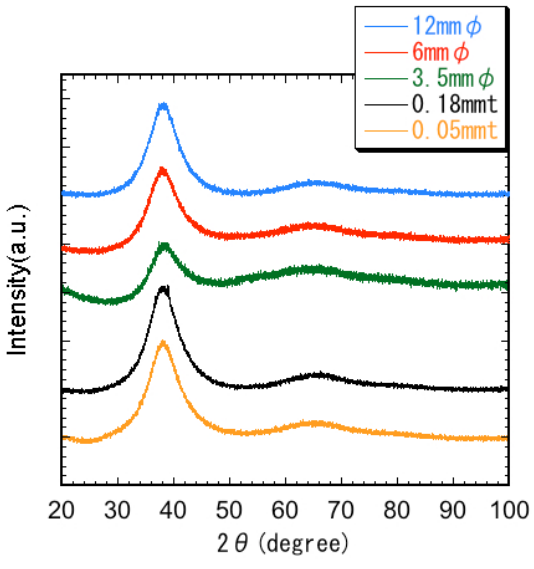


図 1　鋳込みサイズの異なる冷却により作成した試料の XRD プロファイル

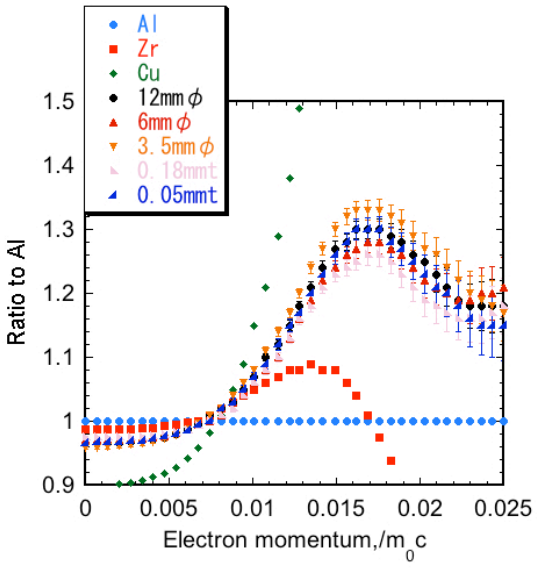


図 2　鋳込みサイズの異なる冷却により作成した試料の CDB スペクトル

「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. We attempted to preparing the structural model of quasicrystalline B. Crystal models of two basic lattices of α- and β-rhombohedral type were prepared and energy calculation was performed. Similarly, a structural model of α- and β-rhombohedral type 1/1 approximant crystal was created and energy calculation was performed. As a result, β-rhombohedral type 1/1 approximant crystal has lower energy than metastable α-tetragonal boron, i.e. the approximant and quasicrystal can be realize as a metastable phase. Using "Electrostatic Levitation" technique combined with rapid quenching from the supercooled state, we have searched semiconducting quasicrystal boron. We found α-tetragonal peaks and some unknown peaks in both X-ray and electron diffraction measurements but not approximant nor quasicrystal peak.

1. 緒言（Introduction）

準結晶は、結晶には許されない 5 回、10 回などの回転対称性を持ち、周期性を持たない固体である。1984 年のシェヒトマンらによる準結晶の発見[1]から、今日までに百種類以上の準結晶が報告されてきた。しかし、表 1 に示すように、それらは全て金属または半金属である。そのため、半導体または絶縁体の準結晶が存在するか否かは固体物理学の基本的な問題となっている。

Al 系の正二十面体準結晶は Al_{12} 正二十面体クラスター

表 1

固体の構造と電気的性質による分類

		結晶	準結晶	アモルファス
金属結合	金属	Al, Cu, Fe 真鍮 ジュラルミン	Al-Mg-Zn Cd-Yb Al-Cu-Fe Al-Pd-Re	Au-Si, Pd-Si-Cu Zr-Be-Ti-Cu-Ni 金属ガラス
	半金属	As, Sb, Bi グラファイト		
共有結合 イオン結合	半導体	Si, Ge, B GaAs, ZnSe	（半導体超格子） ？	Si, Ge, B, As_2S_3 カルコゲナイドガラス
	絶縁体	酸化物 ポリマー	（ポリマー） （シリカ）	酸化物ガラス ゴム

によって構成されている。一方、ボロンは、B_{12}正二十面体クラスターによって構成される様々な半導体の同素体を持つ。さらに、ボロン化合物の中には、正二十面体と同様に周期性と共存できない対称性を持つ正五角形クラスターを持つものもあり、我々は、ボロン系の新規の近似結晶および準結晶を報告して来た[2, 3]。しかし、半導体の準結晶は未だに見つかっていない。

近年、我々は、Si, C, Ge とは異なり、ボロンが液体状態でも共有結合性を失わないことを報告した[4]。さらに、液体ボロンは過冷却温度域において温度を下げると粘性が大きく上昇することも報告した[5]。これは Al 系準結晶が生成する際にも見られる現象であり、第一原理シミュレーションによって過冷却状態においては正 20 面体クラスターの一部分が生成していることが分かっている[6]。また、準結晶は、液体急冷などによる準安定相として、より多くの組成で生成する。

本研究では、過冷却液体急冷を用いて、半導体になることが期待される準結晶ボロンを作製することを目的とした。

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）

3 次元準結晶は異なる 2 種類の菱面体(prolate, oblate)から構成される。ボロンは、α 菱面体晶ボロン（α -prolate、原子数 12）と β 菱面体晶ボロン（β -prolate、理想原子数 105）を安定同素体としてもつ。これらに対応する α -oblate（原子数 9）および β -oblate（原子数 48）のモデルを作製し、第一原理計算により構造最適化を行い凝集エネルギーを求めた。なお、α -oblate ではクラスター間の距離が近くなり干渉するため、近接する 3 原子を取り除いた構造とした。準結晶では prolate と oblate とが $\tau : 1 = 1.618\cdots : 1$ で存在するが、1/1 近似結晶では $5/3 : 1 = 1.666\cdots : 1$ で存在し、かなり近い。また Al の多くの系で、準結晶と 1/1 近似結晶が近い組成で存在している。そこで、α 、β それぞれについて 1/1 近似結晶のモデルを作製し、凝集エネルギーを計算して比較を行った。その結果、β 型の 1/1 近似結晶は、準安定相として実現している α 正方晶よりも安定であり、β 型の 1/1 近似結晶や準結晶が、準安定相として実現できる可能性がある。

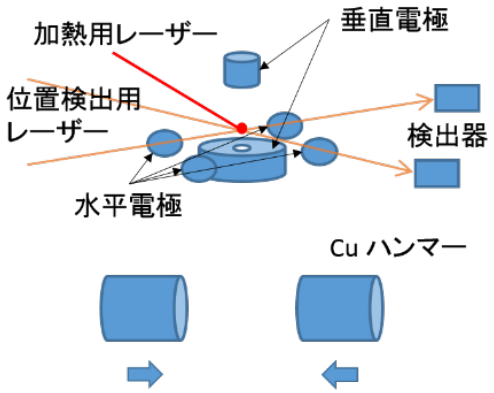


図 1 静電浮遊、液体急冷装置

準結晶の多くは、液体急冷により準安定相として発見されてきた。本研究においてもボロンを液体急冷することにより準結晶の作製を目指した。また本研究では、正 20 面体クラスターの一部分が生成した過冷却液体からの急冷を目的として、冷却時の核生成を遅らせるために静電浮遊法を用いた。

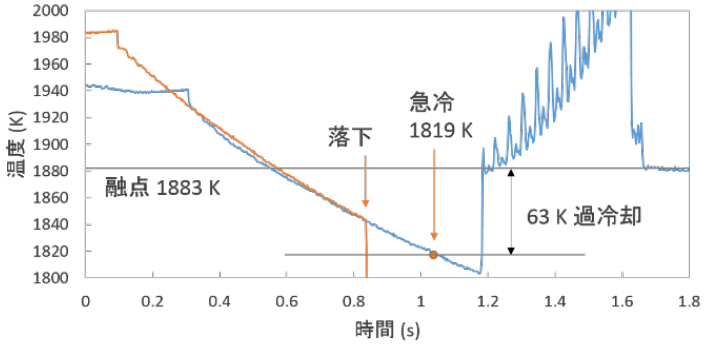


図 2 急冷時の温度変化

図 1 に本研究で用いた静電浮遊および過冷却液体急冷装置の模式図を示す。この装置は真空チャンバー(10^{-5} Pa)の中に置かれている。加

熱用レーザにより試料を加熱しチャージアップさせ、垂直方向に電場を印加することにより試料を浮遊させる。試料の位置は 2 組の位置検出用レーザによって検出される。水平および垂直方向の電場の大きさを PID 制御によりコントロールし、試料を空中に静止させた。試料の温度は放射温度計により測定した。急冷装置は静電浮遊装置の真下にあり、電場の印加をやめ落下させた試料を Cu ハンマーによって左右から挟むことにより急冷を行った。

試料はβ菱面体晶ボロンのチャンクを原料とし、これを 20 g 程度となるように砕き、アーク溶解によって直径 2 mm 程度の球状試料を作製した。この試料を静電浮遊させ過冷却液体急冷を行い、直径 10 mm、厚さ 30-50 μm 程度の薄片状試料を得た。

図 2 に急冷を行った際の温度変化のグラフを示す。試料を落下させてから急冷を行うまでの時間を考えると、およそ 64 K 過冷却した状態で急冷を行ったことが分かった。

急冷したボロンにはβ菱面体晶だけでなくα正方晶も含まれていることが明らかとなった。このα正方晶は今までナノベルトとしてしか生成されておらず、準安定構造が過冷却液体急冷によって生成したといえる。生成したα正方晶ボロンの格子定数は a = 8.90 Å, c = 5.16 Å であった。a については報告されている値の範囲の中にあったが、c は今まで報告されたどの値よりも 1-2 %程度大きかった。エネルギー計算によるとβ型 1/1 近似結晶はα正方晶よりも安定であるが、今回の実験では 1/1 近似結晶や準結晶を発見することはできなかった。また、XRD および TEM 観察では、それぞれ既知の構造では説明できないピークおよび回折パターンを得た。これらがどのような構造によるものかは分かっておらず、今後の課題である。

4. まとめ（Conclusion）

エネルギー計算により、準結晶に近い構造を持つ 1/1 近似結晶ボロンは、実在する準安定構造よりも安定なものもあり、準結晶も含めて、準安定相として生成する可能性があることを示した。

静電浮遊法を用いることにより、融点から 64 K 過冷却した状態のボロンを急冷した試料を得た。この試料の中にβ菱面体晶だけでなく、通常生成しないα正方晶が含まれていることが分かったが、1/1 近似結晶や準結晶は発見できていない。既知の構造では説明できない XRD および電子線回折パターンが得られており、これがどのような構造によるものなのかは今後の課題である。

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).

金属ガラスの熱的歪みによる若返りの構造学的探求

研究代表者：熊本大院先端 細川 伸也
研究分担者：東北大金研 加藤　秀実

Structural investigations on rejuvenations by the thermal strain in metallic glasses

Shinya Hosokawa, Hidemi Kato[1]
Department of Physics, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, rejuvenation effects, partial structures

Recently, much attention has been achieved on the rejuvenation behaviors in metallic glasses. Among them, it was found that repeated thermal changes induce this effect. In a glass, shear forces are induced between the parts with large and small volume changes by repeated temperature changes, and there a rejuvenation happens. An anomalous x-ray scattering experiment was performed on amorphous $Gd_{65}Co_{35}$ alloy to find the rejuvenation effect in the partial structural point of view. In the differential structure factors, $\Delta_k S(Q)$, a prominent rejuvenation effect is observed around the Co atoms, while almost no effect is seen around the Gd atoms. We discuss the relation between the structural inhomogeneity and thermal rejuvenation (thermal relaxation) of a metallic glass.

1. 緒言（Introduction）

最近注目されている金属ガラスの若返り効果で、試料の温度を何度も繰り返して変化させることによって引き起こされる現象があることがわかってきた。Ketov らによる解釈[1]では、ガラスが不均質であれば熱膨張率の分布を生じるので、温度変化を繰り返すことで、大きく体積変化を起こす部分とそうではない部分の間にせん断が生じ、この部分に若返り（不均質化）を引き起こす。そのため、不均質性の大きなガラスほど、その効果は大きいとされる。このロジックの正当性については、さまざまな議論がなされている。

申請者が共同研究を申請する非平衡物質工学研究部門では、$Gd_{65}Co_{35}$ 金属ガラスについて構造緩和の研究が精力的に行われ、顕著な β 緩和ピークが実験的に観測されているために、大きな不均質性が予想されている[2]。本研究では、金属ガラスの構造不均質性と熱的若返り・緩和現象の関係を部分原子配列の観点から、X 線異常散乱法によって詳しく検討を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$Gd_{65}Co_{35}$ 金属ガラス試料は、融体からスプラット・クエンチ法によって急冷することによってリボンを作製した。この系について、室温と液体窒素温度間での温度変化サイクルを 40 回繰り返した。X 線異常散乱実験は、フランス・グルノーブルにある放射光施設 ESRF の BM02 ビームラインで、代表者らが開発した検出システム[3]を用いて行った。Gd L_{III} 吸収端（7.243 keV）および Co K 吸収端（7.709 keV）より 20 eV および 200 eV 低いエネルギーの入射 X 線を用いて散乱実験を行い、そのコントラストより差構造因子$\Delta_k S(Q)$を求めた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

$Gd_{65}Co_{35}$ 金属ガラス試料について、X 線異常散乱実験の結果を Fig. 1 に示す。左図が Gd L_{III} 吸収端（7.243 keV）付近、右図が Co K 吸収端（7.709 keV）付近で求めた差構造因子$\Delta_k S(Q)$を示す。赤線が温度サイクルを繰り返した試料、黒線が急冷しただけの試料の結果である。図からわかるように、Gd のまわりの原子構造は、温度変化サイクルを繰り返しても変化するように見えないが、Co のまわりでは、特に Q の小さな領域で大きな変化が起こり、Co-Co の中距離構造に温度変化サイクルによる大きな変化が起こっている。

今後、これらの実験結果を用いて、逆モンテカルロ計算を行って、部分構造因子 $S_{ij}(Q)$、部分動径分布関数 $g_{ij}(r)$、および 3 次元原子配列を求める。この結果より、部分原子構造から不均質性の構造学的様相を探求し、若返り効

果との関連を精査する。

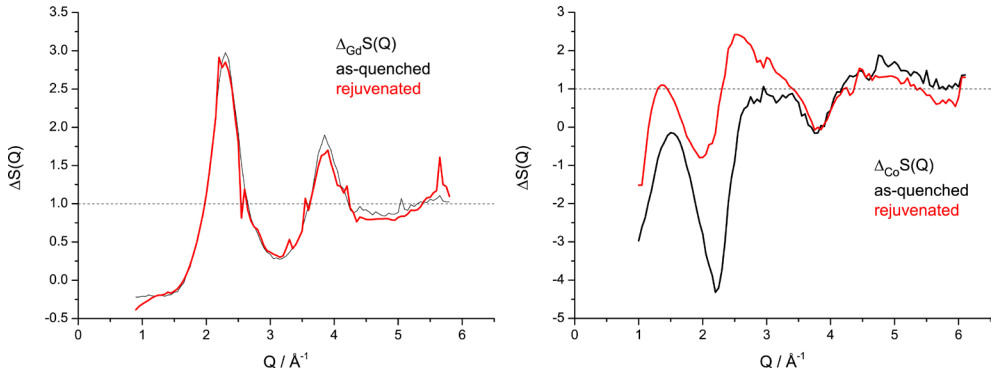


Fig. 1 The $\Delta_k S(Q)$ functions close to the Gd L_{III} (left) and Co K (right) on the as-quenched (black) and rejuvenated (red) amorphous $Gd_{65}Co_{35}$ metallic alloys.

4. まとめ（Conclusion）

温度変化を繰り返すことで引き起こされると考えられている、若返り（不均質化）を引き起こす $Gd_{65}Co_{35}$ 金属ガラスを対象として、X 線異常散乱実験を ESRF の BM02 ビームラインで行った。得られた差構造因子$\Delta_k S(Q)$より、Gd のまわりの原子構造は、温度変化サイクルを繰り返しても変化するように見えないが、Co のまわりでは、特に Q の小さな領域で大きな変化が起こり、Co-Co の中距離構造に温度変化サイクルによる大きな変化が起こっている。今後、これらの実験結果を用いて、逆モンテカルロ計算を行って、部分原子構造から不均質性の構造学的様相を探求し、若返り効果との関連を精査する。

謝辞（Acknowledgement）

AXS 実験は、ESRF の BM02 ビームラインで行った（課題番号 HC-3438）。

引用文献（Reference）

1) S. V. Ketov et al.: Nature **524**, 200-203 (2015).
2) 山崎由勝、博士論文（東北大学、2016）
3) S. Hosokawa et al., Eur. Phys. J. Special Topics **208**, 291 (2012); Z. Phys. Chem. **230**, 313 (2016).

単相Zr基バルク金属ガラスの引張塑性変形挙動に及ぼす 低温熱サイクル負荷と表面欠陥の影響ならびにそれらの機構の解明

研究代表者：宇部高専 藤田 和孝
研究分担者：宇部高専 山崎 由勝　木佐木 知裕　兵庫県立大学大学院工学研究科 山崎 徹
東北大金研 加藤 秀実

Effects of Low Temperature Thermal Cycling and Surface Flaw on Tensile Plastic Deformation, and Clarification of The Mechanisms in Zr-based Bulk Metallic Glass

Kazutaka Fujita[1], Yoshikatsu Yamazaki[1], Chihiro Kisaki[2], Tohru Yamasaki[3] and Hidemi Kato[4]
[1]Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology(NIT), Ube College, Ube 755-8555
[2]Advanced Production System Engineering Course student, NIT, Ube College, Ube 755-8555
[3]Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himegi 651-2197
[4]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: bulk metallic glass, low temperature thermal cycling, casting diameter, micro drill holes, ductility

The effect of many low temperature thermal cycles and micro drill holes in the specimen of BMG with and without high viscosity composition, which showed improvement of plastic deformation, on ductility were investigated. As the result, low temperature thermal cycling on high viscosity BMG promoted aging, but some tensile plastic deformation occurred in tensile test. From this, it is suggested that, by repeating the thermal cycle, a localized small damage area like as fatigue one was formed even after aging.

When artificial defects are applied to the surface of the BMG specimen, the plastic strain was at most 0.5% or less, on the other hand the fatigue limit generally drastically decreases. Therefore, artificial defect is not recommended as a high ductility method.

1. 緒言（Introduction,）

バルク金属ガラスの破壊はせん断帯で生じる。特に単相材の引張・圧縮破壊試験で生じる塑性変形は主として一つの貫通したせん断帯上で過冷却液体を介し供試材が剛体的にすべることにより発生することを観察してきている[1)]。加えて、最近申請者らの研究グループで開発したせん断帯発生中にナノ準結晶が発生成長すると見られるバルク金属ガラスでは、過冷却液体の粘度が高く、引張試験中に若干の加工硬化する塑性変形（塑性ひずみ約 0.3%）と塑性変形中の応力ひずみ線図に明瞭な多数のセレーション（全塑性ひずみ約１％）が確率 40%程度で発現した[2)]。しかし、このような現象は、作製後 1 年程度経過した材料では発現せず、本材料において、老化（緩和化）が起きていることが想定される。

そこで本研究では、最近注目されている低温熱サイクルによる若返り（未緩和化）[3)]が起こるか、また、未だ確認されていないその多数回（1000 回程度まで）の繰返し疲労効果を確認する。さらに、老化したと見られる一部の試験片表面に直径150μmのドリル穴(アスペクト比１)を設けたところ、せん断帯の発生・成長・停止が生じた。これは、金属ガラスが、ノッチ先端から多くのせん断帯を発生し高い破壊靭性を示すことと類似しており、ドリル穴の効果を詳細に検討する。また、それらのメカニズムを検討する。

2. 実験方法（Experimental procedure）

実験材料は、申請者らの研究グループで開発したせん断帯発生中にナノ準結晶析出誘発元素を含む高粘度過冷却液体バルク金属ガラス $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$（Au 添加材）[2)]と、Au を含まない基になった亜共晶金属ガラス $Zr_{66.5}Cu_{18.5}Ni_5Al_{10}$(Au 無添加材)[4)]とし、東北大学金属材料研究所非平衡物質工学研究部門/担当：加藤秀実教授実験室で同教授指導の下、アーク溶解傾角鋳造法で作製した。鋳込径は、低温熱サイクル付与では 3.5mm、マイクロドリルによる欠陥付与では 4.0mm とした。試験片平行部寸法は、直径 0.8mm、平行部長さ 2.3mm であり、最終仕上げは研磨紙（#2000）で軸方向に行っ

た[1]。

引張試験は、剛性の高い電気油圧サーボ式疲労試験機（島津製作所）を用い常温大気中において、ひずみ速度 3×10^{-5}～3×10^{-3} [s^{-1}]の変位制御下で実施した。せん断帯の観察に用いる走査型電子顕微鏡 SEM は主に日立製作所製 S-4300 を用いたが、より高倍率での観察が必要な際にはエリオニクス製 ERA-9000（分解能 1nm）を用いた。熱量測定には PerkinElmer 製 DSC8500 を用いた。

低温熱サイクルの付与は、宇部高専で液体窒素（約-200℃）とエタノール（20℃）間を自動で往復する装置を作製し、加工した試験片に対して実施した。浸漬時間はいずれも 1 分で、移動時間は約 5 秒である。繰返し回数は 10 回、100 回、1000 回（約 36 時間）とした。人工欠陥は、素材径 φ4 [mm] から作製した試験片平行部に直径 100 [μm]、アスペクト比 1 のドリル穴を 90° ごとに（a）1 列穴数 4 個、（b）2 列穴数 8 個、列間隔 1mm の 2 種類をマシニングセンタを用いて導入した。1 列ばかりでなく 2 列の穴を設けたのは、せん断帯発サイトを増やし、塑性ひずみの増加を狙ったものである。

3. 結果および考察（Results and discussion）

3. 1 低温熱サイクル付与

Au 添加材、Au 無添加材についてそれぞれ低温熱サイクル 10、100、1000 回繰返し引張試験を行なった結果、Au 添加材の 1000 サイクルで 4 本中 1 本、Au 無添加材の 10 サイクルで 4 本中 1 本で僅かではあるが塑性変形を示し、他の条件では塑性変形を示さなかった。**Fig.1** に塑性ひずみを示した σ-ε 線図を示す。Au 添加材 1000 サイクルでは引張強度 σ_B は 1.63 [GPa]、塑性ひずみ ε_p は 0.081%、Au 無添加 10 サイクルでは 1.63 [GPa]、塑性ひずみ ε_p は 0.071%であった。

以前に作製した同一材について、低温熱サイクルを付与しない As-cast 材、30 回（Au 添加材のみ）、60 回付与したものの DSC 測定結果から求めた緩和エンタルピーを **Fig.2** に示す。これより Au 無添加材では 60 回を付与した材料のほうがより高エネルギーを示し未緩和な状態になり、約 1.2 倍緩和エンタルピーが大きいことが分かった。また、Au 添加材では Au 無添加とは逆にサイクル数が増加するほど緩和状態になり、As-cast 材と比較して 60 回サイクルを付与した材料の緩和エンタルピーは約 0.7 倍と小さくなることが分かった。これは、Au 添加材では、準結晶が析出し易いこと、また初期の緩和エンタルピーが小さいことが考えられる。

これらの実験結果より、塑性変形を示した Au 添加材 1000 サイクルは DSC の結果から緩和状態になっていると推定され、Au 無添加 10 サイクルでは緩和エンタルピーはほとんど変っていないと考えられるが、引張試験においてはいずれの場合も僅かに塑性変形を示すものが見られた。従来、無添加材の場合には全く塑性変形は見られず、10 サイクルがせん断帯の発生・進展・停止を誘発したことが考えられる。また、今回の実験では緩和したと考えれる Au 添加材が塑性変形を示していることから、緩和と塑性変形の関係を再検討とする必要があると思われる。例えば、このような熱サイクルを繰返すことで、老化しても局所的にせん断帯が入りやすくなる微小な疲労損傷域のようなものが形成されている可能性が示唆され、今後、試験本数を増やし、検討する必要がある。

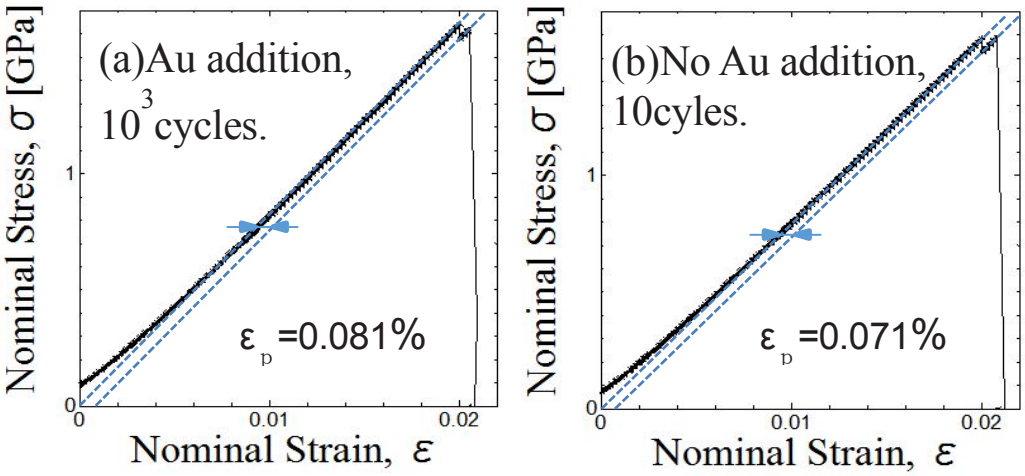


Fig.1 σ-ε diagram in the low temperature thermal cycling BMG.

3.2 マイクロドリルによる欠陥付与

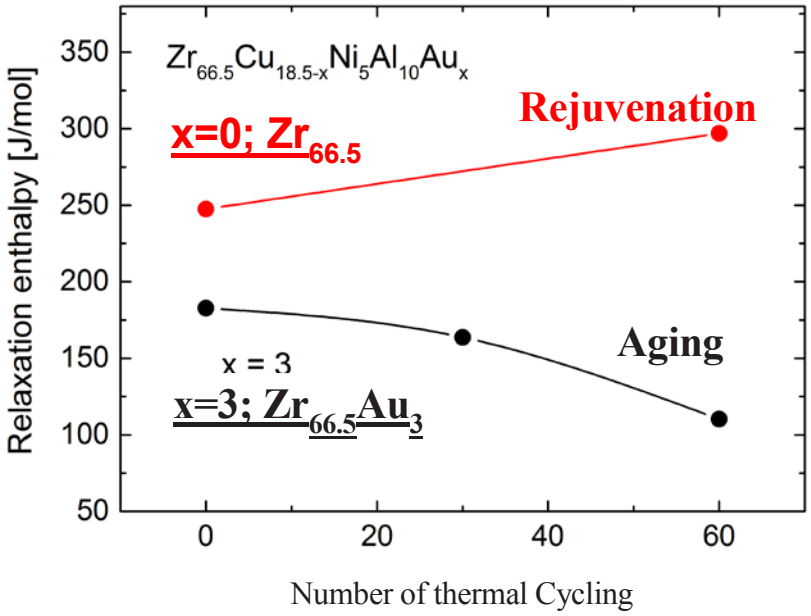
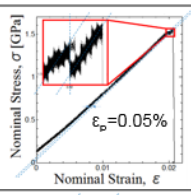
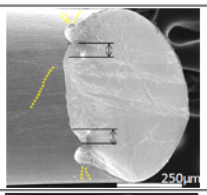
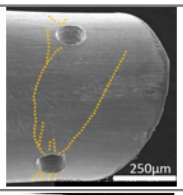
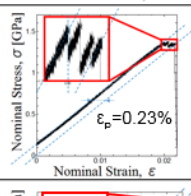
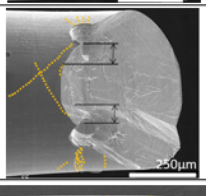
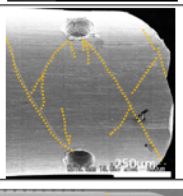
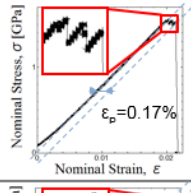
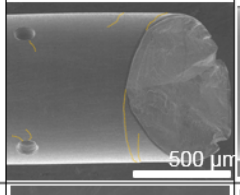
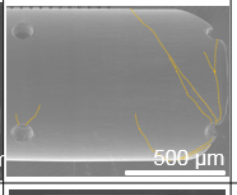
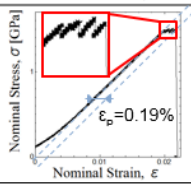
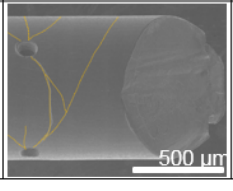
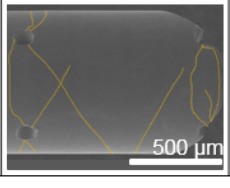


Fig.2　Changes in relaxation enthalpy during thermal cycling.

σ-ε 線図、SEM での試験片表面観察、塑性ひずみの平均値のまとめを **Table 1** に示す。試験片本数 3～4 本の平均の引張強度 σ_B は（a）1 列穴数 4 個の Au 添加材では 1.56 [GPa]（最大 1.58 [GPa]）、Au 無添加材では 1.43 [GPa]（最大 1.49 [GPa]）、（b）2 列穴数 8 個の Au 添加材では 1.56 [GPa]（最大 1.57 [GPa]）、Au 無添加では 1.50 [GPa]（最大 1.50 [GPa]）であった。平均の塑性ひずみ ε_p は（a）1 列穴数 4 個の Au 添加材では 0.035%（最大 0.05%）、Au 無添加材では 0.105%（最大 0.23%）、（b）2 列穴数 8 個の Au 添加材では 0.092%（最大 0.17%）、Au 無添加材では 0.106%（最大 0.19%）であった。1 列

Table 1 Relationship between artificial defect, stress-strain diagram, SEM image and plastic strain.

人工欠陥	組成	応力ひずみ線図（最大の塑性ひずみでの）	SEM画像		せん断帯		塑性ひずみε_p [%]
			破断面	逆破断面	長さ	数	
a 1列	$Zr_{66.5}Au_3$				短	少	0.035（4本の平均値）
	$Zr_{66.5}$				長	多	0.105（4本の平均値）
b 2列 1mm	$Zr_{66.5}Au_3$				短	少	0.092（3本の平均値）
	$Zr_{66.5}$				長	多	0.106（3本の平均値）

ばかりでなく 2 列の穴を設け、せん断帯発サイトを増やし、塑性ひずみの増加を狙ったが、その明確な効果は見られなかった。

① Au 添加材と無添加材の比較

Au 添加材、無添加材ともに 1 列穴数 4 個では 4 本中 3 本、2 列穴数 8 個では 3 本中 2 本が塑性変形を示し、多くのせん断帯とセレーションが観察された。また、**Table 1** の SEM 画像よりせん断帯の多くはドリル穴の周辺から発現しているように見られ、Au 添加材の方が無添加材と比べ、せん断帯の数が少なく、長さが短い傾向を示した。このため、平均塑性ひずみは Au 無添加材の方が添加材よりも、若干塑性ひずみが大きくなったものと考えられる。ドリル穴のような応力集中源からせん断帯が発現する場合は、平滑材の場合に比べ、本来せん断帯の発生数は多いと思われるが、Au 添加材では無添加材と比べ、穴加工時にナノ準結晶が析出し、せん断帯の発生・成長が抑えられ、その後の成長速度も抑えられた可能性が考えられる。

② 1 列穴数 4 個と 2 列穴数 8 個の比較

Table 1 の SEM 画像より、1 列穴数 4 個に比べ 2 列穴数 8 個の方がせん断帯の長さは変わらないものの、数が増えていることがわかる。また塑性ひずみの平均値は 1 列穴数 4 個に比べ 2 列穴数 8 の方が、若干大きくなる傾向を示し、塑性ひずみの大小と対応している。

しかしながら、塑性ひずみは最大でも 1 列穴数 4 個の Au 無添加で $\varepsilon_p = 0.23\%$であった。他の研究者によるレーザー加工 [5]やインプリント法 [6]を用いて、表面欠陥の大きさ、配置等を種々に変えた結果においても、塑性ひずみは最大でも、いずれも 0.5%程度と小さく、本結果と大差はない。高強度材に人工欠陥を付与すると、一般に引張強度は僅かに低下し、耐久比は欠陥が 1 μm 程度と小さくとも 20%程度、数十 μm では数十%低下することが知られており、このダメージの方が大きく、BMG に人工欠陥を付与し、高延性化を計ることは推奨できない。

4. まとめ（Conclusion）

準結晶析出誘発作用のある Au 添加 BMG 材では、低温熱サイクル付与は老化を促進したが、引張試験では一部、若干の塑性変形を生じた。これより、熱サイクルを繰返すことで老化しても、局所的にせん断帯が入りやすくなる微小な局所疲労損傷域のようなものが形成されている可能性が示唆された。BMG 試験片表面に人工欠陥を付与しても塑性ひずみは高々0.5%以下であり、一方、疲労限度は大幅に低下することから、人工欠陥付与は高延性化法としては推奨できない。

引用文献（Reference）

1) Y. Yokoyama, K. Fujita, A.R. Yavari and A. Inoue: PML 89 (2009) 322-324.
2) K.Fujita, T.Yamasaki et al.: Abstract of RQ15, p.92, 24 Aug. 2014, Shanghai, China.
3) S.V.Ketov, Y.H.Sun, S.Nachum and A.L.Greer et al., : nature14674, Nature524, 200–203. (13 August 2015)doi:10.1038
4) 吉田展之、藤田和孝、横山嘉彦、木村久道、井上明久：日本金属学会誌、71 (2007) 730-735.
5) M. Gao, J. Dong, Y. Huan, Y.T Wang & Wei-Hua Wang: Scientific Reports | 6:21929 | DOI: 10.1038/srep21929.
6) S. Scudino, B. Jerliu, S. Pauly, K.B. Surreddi, U. Kuhn and J. Eckert: Scripta Mater 65 (2011) 815-818.

サファイヤ基板上アルミン酸亜鉛薄膜の成長における面方位依存性

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 1000ºC. 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

殺菌や浄水などの分野では、主に水銀の輝線を 用いた紫外光源が使用されているが、近年、環境 への配慮の観点から､水銀フリー､レアアースフ リーの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､殺菌などの分野において大面積での発光を必要とする場合に、点光源である LED は二次元配列にする必要がある。また単位出力当たりのコストがロングアーク型放電ランプに比べて、~2 桁高いといった課題が残されている。そこで、新規紫外発光デバイスとして、電界放出型 ランプ（Field Emission Lamp、FEL と略）の研究が進められている。FEL は面型発光型デバイスであり、水銀フリー、低コストなどの利点があることから大変注目を集めている。研究室では、殺菌などの分野における水銀ランプの代替となる FEL に用いるための深紫外発光 $ZnAl_2O_4$ 蛍光体に着目し､物性の解明を行っている。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、$ZnAl_2O_4$ の基本的な光学物性を評価することは困難であった。そのため $ZnAl_2O_4$ を薄膜化することにより 評価が可能になると考え作製を試みたが、組成が 不均質であることや膜と基板の界面が不明瞭であり評価が困難であった。そこで本研究では $ZnAl_2O_4$ 薄膜の高品質化の方法を模索した。

2.　実験方法

本研究では、ZnO の Sapphire 基板への熱拡散により $ZnAl_2O_4$ を作製した。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。またキャップ層として ZnO 上に α-Al_2O_3 をスパッタリング法で堆積させた。基板には c 面、a 面、m 面 Sapphire 基板を使用した。作製条件は、Ar 希釈 O_2 ガス (25%O_2+Ar、40 sccm)、高周波投入電力を 150 W(ZnO)、300 W(α-Al_2O_3)、スパッタリングガス圧力を 15 Pa とし、それぞれの膜厚を ZnO は 150 μm、α Al_2O_3 は 10 nm とした。アニールは 1000、1050 ℃で 0～200 時間行った。これらの条件で作製した $ZnAl_2O_4$ 薄膜を X 線回折測定 (XRD)、電子線励起発光測定 (CL)、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により評価した。

3. 結果と考察

Fig.1 に、c 面基板において 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、アニール時間の増大に伴い $ZnAl_2O_4$ (333)の選択的な成長が確認された。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.2 に、Fig.1 で示した試料の励起電圧 2 kV における CL スペクトルを示す。$ZnAl_2O_4$ 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、発光強度は向上した。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、長時間のアニールによる $ZnAl_2O_4$ 薄膜の再蒸発が原因と考えられる。Fig.3 に、$ZnAl_2O_4$ の発光強度が著しく低下した 200 時間アニール試料の加速電圧 2～10 kV におけるCL ピークのプロット示す。加速電圧 8 kV 付 近で $ZnAl_2O_4$ の発光強度に飽和傾向が確認された。100 時間アニールした試料では同様な飽和傾向は確認されなかった。このことから、長時間のアニールによって $ZnAl_2O_4$ 膜厚が減少し、電子線が基板へ到達したと考えられる。また、FE-EPMA による断面の元素分布を調べたところ、100 時間アニールした試料では 800 nm 程度の $ZnAl_2O_4$ 膜が形成されたと考えられ、200 時間の試料では 150 nm であり、膜厚の減少が確認された。Fig.4 に、c 面、a 面、m 面基板を用いて 1000 ℃･100 h のアニール条件で作製した $ZnAl_2O_4$ 薄

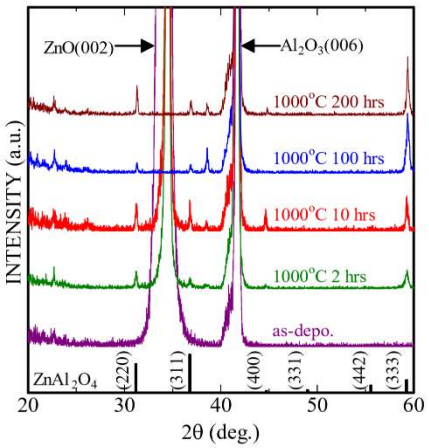


Fig.1 XRD patterns of $ZnAl_2O_4$ thin films before and after annealing for several hours.

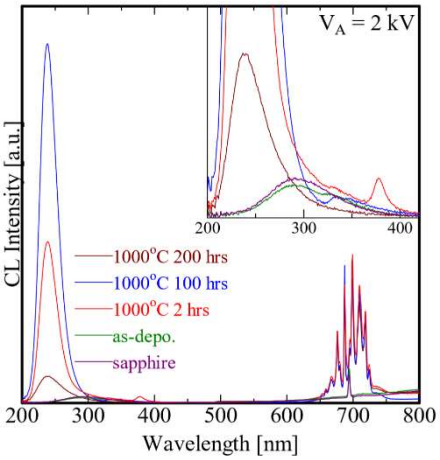


Fig.2 CL spectra of the films after annealing for several hours, and the emission intensity of $ZnAl_2O_4$ (239 nm) and ZnO (378 nm) phase (the insert).

膜の XRD パターンを示す。いずれの基板においても $ZnAl_2O_4$ の回折ピークが現れ、多結晶 $ZnAl_2O_4$ が形成されていることが確認され た。a 面においては ZnO の回折ピークが現れていることから ZnO が残留していることが確認された。a 面では c 面同様に $ZnAl_2O_4$ (333)の優先的成長が確認され、m 面では $ZnAl_2O_4$ (220)の優先的成長が確認された。 Fig.5 に、Fig.4 に示した試料の励起電圧 10 kV における CL スペクトルを示す。いずれの基板に おいても 240 nm 付近に $ZnAl_2O_4$ の深紫外発光が 確認された。また、a 面基板の試料において 320 ～400 nm に発光の肩が現れた。これは ZnO が残留していることによる影響だと考えられ、ZnO : Al 由来の発光ではないかと予想される。a 面基板の試料は結晶性に対して発光強度が低い
ことが確認された。断面 FE-SEM による膜厚測定では、a 面基板の試料は他と比較すると膜厚が非常に薄いことから、ZnO の a 面基板への熱拡散が他の面と比較して遅いと考えられる。

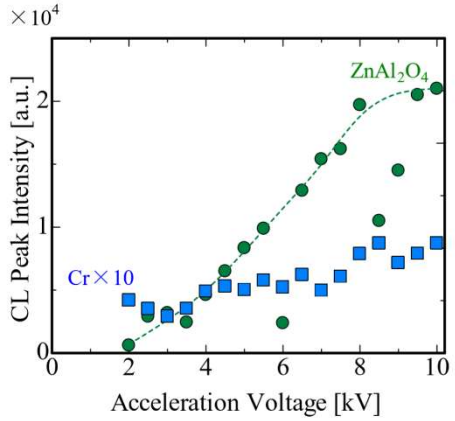


Fig.3 Peak plots of CL spectra vs, acceleration voltage of $ZnAl_2O_4$ films by annealing in 200 hours.

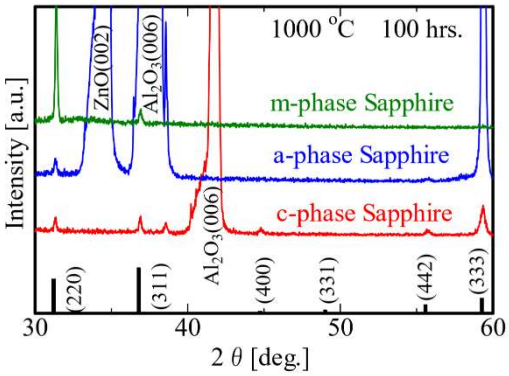


Fig.4 XRD patterns of $ZnAl_2O_4$ thin films on Sapphire substrate of c-,a- and m-plane.

4. まとめ

ZnO を Sapphire 基板へ熱拡散させることで $ZnAl_2O_4$ 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。アニール時間の 増加に伴い発光強度が増加したが、過度なアニールでは $ZnAl_2O_4$ 薄膜の再蒸発によって膜厚が減少することが確認された。Sapphire 基板の面方位依 存性では、a 面基板を用いることで結晶性の良い $ZnAl_2O_4$ 薄膜が作製された。しかし、Zn の a 面基 板への熱拡散が遅いために ZnO が残留していることが確認された。以上のことより、高品質 $ZnAl_2O_4$ 薄膜を作製するためには、各面方位基板 におけるアニール条件を最適化する必要があると考えられる。

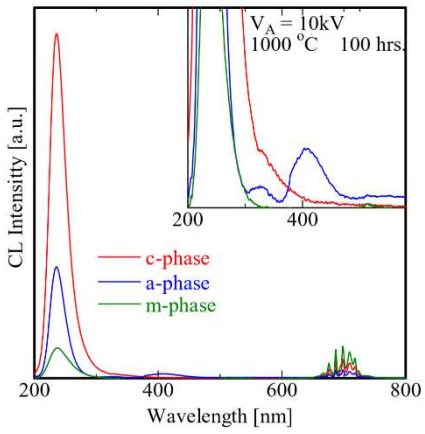


Fig.5 CL spectra of the $ZnAl_2O_4$ films on Sapphire substrate of c-, a- and m-plane.

謝辞

本研究遂行に当たり、東北大学金属材料研究所 先端結晶工学研究部教授 吉川彰先生、同研究部

助教山路晃広先生、並びに同研究室究部 吉川研究室 黒澤俊介先生に、有用な助言をご教授いただきました。ここに感謝申し上げます。

ペロブスカイト型酸化物薄膜の結晶配向成長および分極反転機構の解明

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

Perovskite-type ferroelectric thin films of $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) were fabricated on crystalline $Ca_2Nb_3O_{10}$ (CN) nanosheet templates for preferential crystal growth of PZT unit cells. Polar-axis-oriented PZT films with enhanced remanent polarization (P_r) were obtained on CN nanosheets supported on stainless steel substrates whereas nonpolar-axis-oriented films with lower P_r on CN nanosheets supported on Si wafers, which mainly depends on thermal stress between PZT films and substrates applied during the film-processing process. The nonpolar-axis-oriented films with thicknesses as large as approximately 1000 nm exhibited precipitous increment of P_r during voltage application which can be explained by domain switching behavior of PZT (001)/(100) with tetragonal symmetry.

1. 緒言

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より、感圧センサーや圧電アクチュエータ、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。これらの材料はその材料物性(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その材料物性の大幅な向上が期待される。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)を用いた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。それゆえ近年、実用性の観点から汎用性の高い Si ウェハ、金属、ガラス等の基板種上での結晶配向性材料の合成手法が検討・報告され [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。

我々はこれまでに単結晶ナノシートからなる結晶質テンプレートを用いたペロブスカイト型強誘電体薄膜の選択的結晶成長とそれらの分極特性の評価に関する研究を推し進めてきた。それらの過程において、熱応力印加による結晶配向方位ならびに分極特性の制御ならびに印加電場に対する自発分極の非線形的変化など、従来のバルク材料や多結晶質膜では認められない特異的な挙動が観察されたため、本報告ではそれらの調査結果について報告する。

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$Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) の薄膜材料を堆積し、それらの結晶構造および微細構造を観察した。擬ペロブスカイト型結晶質ナノシート(001)$Ca_2Nb_3O_{10}$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PZT薄膜を作製することで評価用試料を準備した。

3. 結果および考察

(001)$Ca_2Nb_3O_{10}$ナノシート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、薄膜材料堆積プロセスの過程で発生する熱応力に依存した結晶配向性の相違が発生し、単結晶 Si や SiO_2 glass などの基板上では PZT(100)、SUS 基板上では PZT(001)の選択配向性を有した薄膜試料をそれぞれ作製することができた。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 像の評価結果から既に判明している。

これらの薄膜試料における分極特性を評価するため、膜厚約 300 nm の薄膜試料で分極－電場(*P*-*E*)ヒステリシスループの測定を実施したところ、基板面方位に分極軸(c 軸)が選択的に配向した PZT(001)配向薄膜では約 50 μC/cm^2 の巨大な残留分極(P_r)値が確認されたが、基板面内方位に分極軸が配向した PZT(100)配向薄膜では約 10 μC/cm^2 程度の低い P_r のみが測定された。PZT 薄膜中での分極軸の配向方位がその分極特性に対して支配的な影響を及ぼし、分極軸が電場印加方位と同方向に整列した PZT(001)配向薄膜で比較的に大きな分極特性が得られたものと予想される。しかしながら、約 1000 nm の比較的に大きな膜厚を有する薄膜試料で同様の評価を実施したところ、PZT(001)配向薄膜では膜厚 300 nm の試料と類似の結果が得られた一方、PZT(100)配向薄膜では約 400 kV/cm の中規模な電場印加により約 10 μC/cm^2 から 40 μC/cm^2 へと P_r 値が突発的に増大した [3]。これは PZT 薄膜における結晶配向ドメインのスイッチングに伴った現象と推察され、基板面内方位に対して分極軸が配向した PZT の単位格子が電場印加領域において面外方位へ分極軸を配向させる形に再配列したものと予想される。

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を利用することで各種基板上に結晶配向性ペロブスカイト型酸化物 PZT 薄膜を堆積し、熱応力を利用した PZT 薄膜の結晶配向性の制御を試みると同時に、それらが薄膜材料の分極特性に及ぼす影響について調査した。その結果、基板種に依存した熱応力の印加により(001)および(100)配向性正方晶 PZT 薄膜材料をそれぞれ作製することに成功した。そして、これらの結晶配向性の相違は薄膜材料の分極特性にも大きな影響を及ぼし、分極軸が基板面方向に対して整列した PZT(001)配向膜膜では特に巨大な残留分極の発現が確認された。また、膜厚の比較的に大きな薄膜試料においてはバルク材料に類似した分極ドメインスイッチングの挙動をあわせて観察することに成功した。これらの結果は、各種ペロブスカイト型酸化物強誘電体材料において結晶配向性の制御に基づいた材料物性の発現を議論する上で重要な検証データとなりえる。

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, D. Ichinose, T. Shiraishi, H. Shima, T. Kiguchi, A. Akama, K. Nishida, T. J. Konno and H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 10PF10-1-5 (2017).

薄膜技術を駆使したパラジウム水素化物の常圧下超伝導の創出

研究代表者: 東京工業大学 物質理工学院 清水 亮太
研究分担者: 東京工業大学 物質理工学院 一杉 太郎、杉山 一生、笹原悠輝

Emergence of superconductivity in Palladium hydride using thin-film growth technology

Ryota Shimizu, Taro Hitosugi, Issei Sugiyama, Yuki Sasahara
School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

Keywords: metal hydride, palladium, epitaxial growth, reactive magnetron sputtering, physical properties

We investigated the fabrication of palladium hydride (PdH_x) thin films using epitaxial growth technique, aiming for the emergence of superconductivity in atmospheric conditions. We deposited PdH_x thin films using reactive magnetron sputtering, which allowed us to obtain TiH_2 and MgH_2 epitaxial thin films. On oxide substrates such as MgO, $SrTiO_3$ and $MgAl_2O_4$, only metallic Pd thin films with relaxed structures were obtained. In contrast, using Au/Cr/MgO(100) epitaxial thin film substrates, we obtained tensile Pd films with the thickness of 2-6 nm. These results suggest that metal/metal interfaces are a key to control the PdH_x structure. Subsequently, the hydrogenation of Pd films were attempted with 4%-H_2/He gases of 1 atm during resistance measurements. We observed the increase of resistance by 18% in a 10-nm-thick Pd film after gas dosing, indicating a potential application to a hydrogen gas sensor.

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)が報告され[1]、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。とりわけ、Pd の水素化物(PdH_x)は電気化学的に水素を挿入したバルク材料で 11 K の超伝導[2]が報告されているだけでなく、高温からクエンチした状態では 60 K まで転移温度が上昇することが示唆されており[3]、準安定状態の水素化物物性として関心が高い材料である。そこで本研究では、これまで我々が取り組んできた金属水素化物薄膜のエピタキシャル成長技術[4-6]を駆使し、薄膜技術を用いた準安定状態の達成を目指し、PdH_x のエピタキシャル成長と物性評価を試みた。

2. 実験方法

PdH_x 薄膜の作製は、2 インチの金属 Pd をターゲットとした反応性マグネトロンスパッタ法を用いて行った。基板には、酸化物基板(MgO、$SrTiO_3$、$MgAl_2O_4$)、金属エピタキシャル薄膜基板(Au/Cr/MgO(100))を用いた。基板温度(T_s)、アルゴン分圧(P_{Ar})、水素分圧(P_{H2})、投入電力はそれぞれ室温-300°C、1-3 Pa、0-3 Pa、10-25 W(DC)とした。作製した薄膜の結晶性をX線回折(XRD)で評価し、電気抵抗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。

3. 結果および考察

3.1 PdH_x のエピタキシャル成長

T_s=室温、P_{Ar} = 2 Pa、P_{H2} = 2 Pa として、酸化物基板上に作製した薄膜の XRD パターンを図 1 に示す。どの基板の上でも Pd の回折のみ観測され、水素化物相は確認されなかった。

続いて、P_{Ar} = 2 Pa、P_{H2} = 2 Pa として基板温度依存性(T_s = 室温 – 300°C)を調べた。基板温度上昇につれ、200°C 付近から Pd がエピタキシャル成

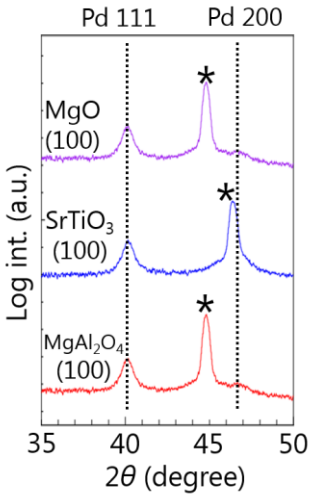


図 1: 室温にて得られた PdH_x 薄膜の XRD パターンの基板依存性。

長することがわかった。しかしながら、水素化はなされておらず、結晶性の向上による水素化相の安定化はおこらなかった。以上のことから、得られた薄膜の構造は Pd の熱力学的な特性に支配されていることが示唆される。また、仮に成膜時に水素化がなされていたとしても、水素化平衡においては室温以上の基板温度で水素が抜けてしまうことも考えられる。今後は低温での蒸着も検討する方針である。

上記の薄膜は全てバルクの Pd 格子(fcc 格子、a = 0.389 nm)と同一の面間隔を有する薄膜であった。そこで、Pd 自体に引張ストレインを導入することで PdH_x 相(岩塩型、a = 0.404 nm)を安定化できないかと考え、金属同士の界面における引張ストレインの導入を期待し、Au/Cr/MgO(100)エピタキシャル薄膜基板を用いて成膜を行った。なお、Au の結晶は fcc 構造(a = 0.408 nm)をとる。その結果、T_s = 100-200°C の範囲で、膜厚が 10 nm より小さな領域において Pd 格子に歪みを導入することに成功した(図 2)。また、膜厚を薄くするにつれて面直の面間隔は短くなり、2.5 nm の膜厚ではより引張ストレインの影響を受けていることを見出した。今後は、この引張ストレインを受けた Pd 極薄膜を用いて、電気化学的な水素の脱挿入による電気抵抗の変化を検討する予定である。

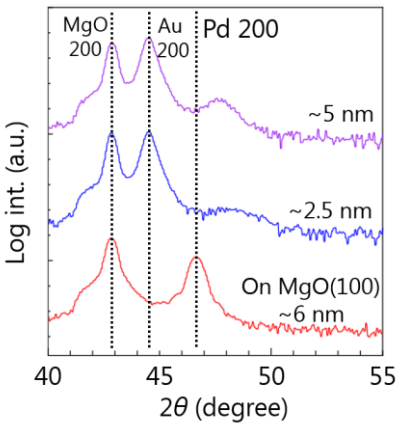


図 2 : Au/Cr/MgO(100)エピタキシャル薄膜基板を用いて作製した Pd 薄膜の XRD 回折パターン。T_s = 150°C。膜厚が 10 nm 以下で、引張ストレインの導入に成功した。酸化物基板(MgO)では引張ストレインの効果は見られない。

3.2 PdH_x 薄膜の電気抵抗測定

PdH_x の直接合成は難しいことがわかった。次なる方策として、成膜後に水素雰囲気にさらすことで水素化物相に変化させることを考えた。具体的には、低温に保つことが可能な電気抵抗測定装置中に、4% の H_2 ガスを混合した H_2/He ガスを 1 気圧導入して水素導入を狙った。室温において 1 気圧 H_2/He ガス雰囲気に曝した際の 10 nm、240 nm の Pd 薄膜の電気抵抗変化を図 3 に示す。膜厚の薄い Pd の方がより水素化が促進されており、18%の電気抵抗の変化を観測した。電気抵抗の変化率から見積もられる水素量としては、$PdH_{0.15}$(10 nm)、$PdH_{0.10}$(240 nm)であった。この抵抗変化については、薄膜型水素センサーなどへの応用が期待される。

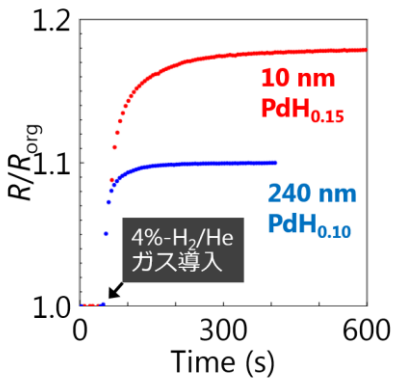


図 3 : 1 気圧の 4%-H_2/He 混合ガスを導入した際の Pd 薄膜の抵抗変化。膜厚が薄い方が変化が大きく、室温にて 18%の抵抗変化を観測した。

続いて、この水素含有 Pd 薄膜の電気抵抗の温度依存性を測定した。すると 80 K 近傍でヒステリシスを伴う肩構造を観測した。この現象はガラス転移との報告もあり[7]、水素が確かに Pd 中に含まれていることを示している。しかしながら、水素の含有量が少ないためか超伝導転移は観測されなかった。また、Au/Cr/MgO(100)基板上に作製した引張ストレインを有する Pd 薄膜についても同様の抵抗測定を行ったが、下地の Au の電気抵抗があまりに小さいために Au 側の伝導のみを観測し、Pd 本来の有意な挙動を確認することができなかった。

4. まとめ

本研究では、準安定な Pd の水素化物について、エピタキシャル薄膜作製技術を用いて作製することを目指し、反応性マグネトロンスパッタ法による直接合成と成膜後の水素化について検証した。その結果、Pd へのストレイン導入は金属-金属界面近傍において有効であり、それ以外の環境では Pd の熱力学特性が構造を大きく支配していることがわかった。また、成膜後の水素雰囲気曝露による水素化は有効であり、18%の抵抗変化を観測し、水素センサーへの応用が期待される。

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・ターゲット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。また、本研究は科研費(基盤 A、萌芽研究、新学術領域「3D 活性サイト科学」)、JST さきがけ、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]: A. P. Drozdov *et al*., Nature. **525**, 73 (2015).
[2]: T. Skoskiewicz, Phys. Status Solidi A **11**, K123 (1972)
[3]: H. M. Shed *et al*., arXiv 1608.01774 (2015).
[4]: H. Oguchi, S. Orimo, T. Hitosugi *et al*., Appl. Phys. Lett. **105**, 211601 (2014).
[5]: H. Oguchi, S. Orimo, T. Hitosugi *et al*., APL materials **3**, 096106 (2015).
[6]: R. Shimizu, H. Oguchi, S. Orimo, T. Hitosugi *et al*., APL materials **5**, 086102 (2017).
[7]: H. Akiba et al., Phys. Rev. B **92**, 064202 (2015).

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

研究代表者:宇都宮大工 山本 篤史郎[1]
研究分担者:宇都宮大(院) 青木 拓也 塩田 諒介 小池 叡史 吉田 剛之

Dissimilar welding of Al alloys and 3d transition metals through local melting and supercooling

Takuya Aoki[1], Tokujiro Yamamoto[1], Ryosuke Shioda, Eishi Koike, Tsuyoshi Yoshida
Graduate Student, Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585 [1]Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585

Keywords: dissimilar welding, local melting, supercooling, rapidly quenching

SUS304 steel plate and CP-Ti plate were spot-welded by using metal foils as insert materials. Clads of Zr, Cu, and Al foils were inserted between the SUS304 steel plate and Ti plate to enhance supercooling in the nugget. Few cracks introduced in the nugget when the welding time was 0.25s, while cracks were found everywhere in the nugget when the welding time was 0.55s. Furthermore, the ZrCu B19' martensite was found in the nugget, implying that the nugget was rapidly quenched during welding. It is considered that small change in the density upon crystallization from the Zr-Cu-Al supercooled liquid into the ZrCu B2 phase, which is the parent phase of the ZrCu B19' martensite phase, suppresses the introduction of cracks 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進んでいる．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種金属接合が不可欠となる．現在，摩擦攪拌接合などを用いた様々な異種金属接合について研究開発が進んでいるが，接合材料に応じて特殊な設備が必要となるなど，広く実用化される上で障害がある．そこで本研究では，自動車製造ラインで自動化さ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

SUS304 板材と Ti 板材の間にインサート材を挟み，大気中で抵抗スポット溶接機で接合を試みた．接合部の組成が過冷却能の高い $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金となるように，インサート材には Zr，Cu，Al の各箔材を積層したものを用いた．接合条件は，溶接電流 385A，加圧 600N とし，溶接時間を試料 A は 0.25s，試料 B は 0.55s とした．接合部の断面観察ならびに分析を走査電子顕微鏡（SEM），電子プローブマイクロアナライザー（EPMA），X 線回折装置（XRD）で行った．

3. 結果および考察

試料 A，B の接合部の断面組織を図 1 に示す．接合時間が短い試料 A の法が接合ナゲット部が小さかった．また，各試料の接合部断面で最も面積の広い相の組成を表 1 に示す．接合時間が 0.25s と短い試料 A の接合部には，若干の Fe と Al が混入した ZrCu 相が存在した．この断面にはクラックは観察されなかった．一方，接合時間が 0.55s と長い試料 B の接合部は Ti と Fe の濃度が高く，多数のクラックが導入されていた．

試料 A について SEM 組成像を詳細に観察すると，図 2 に示すように ZrCu 相にマルテンサイト双晶が生じている部分が数カ所あった．マルテンサイト変態は無拡散変態であるため，本来，組成像では双晶は観察できないが，今回はたまたま，双晶の結晶方位の違いが反射電子線の強度に差を生じたと考えられる．試料 A の断面の XRD パターンを図 3 に示す．接合部が試料面に占める割合が小さいため，接合に用いた板材とインサート箔材の回折ピークが大きく，ZrCu 相ならびにそのマルテンサイトである B19'相の回折ピークは見られなかった．

試料 A の接合部で最も体積分率の大きな相は B2 型構造をもつ ZrCu 相である．Zr-Cu 二元系状態図によると ZrCu 相は高温相であり，徐冷すると 715℃で Zr_2Cu 相と Zr_7Cu_{10} 相に分離する．しかし，図 2 に示した通り，ZrCu 相は B2 相から B19"相へ

のマルテンサイト変態が生じていることから，試料 A の接合部は急冷されたことがわかった．

Zr-Cu-Al 三元系合金では，$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 近傍の組成域では急冷によって金属ガラス相を生じるなど，過冷却能が高いことが知られている．また，ZuCu 相は体心立方構造に類似の B2 型構造で充填率が低く，その密度は同じ組成の液体に近い[1]．したがって，接合部が過冷却されて結晶化開始温度が低下し熱膨張率の差によって生じる残留応力が低下したことと，結晶化に伴う密度変化が小さいことが，接合部にクラックが生じるのを抑制したと考えられる．

4. まとめ

SUS304 板材と Ti 板材の間に Zr, Cu, Al の各箔材を積層したインサート材を挟んで抵抗スポット溶接を行い，接合ナゲット部合金系の過冷却能の向上を試みた．その結果，接合時間が 0.25s と短く接合時の発熱量が小さい試料 A では，クラックはほとんど観察されず，また，ナゲット部には急冷によって生じうる ZrCu B19'マルテンサイト相が観察された．一方，接合時間が 0.55s と長い試料 B のナゲット部はほぼ単一の相からなり，多数のクラックが生じた．今後，接合強度の評価を行う．

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．

引用文献

1) T. Yamamoto, Y. Yokoyama, T. Ichitsubo, H. Kimura, E. Matsubara, A. Inoue, J. Mater. Res. **25** (2010) 793-800.

表 1 接合ナゲット部の主相の EPMA 組成分析結果(at.%)．

試料	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr
A	0.9	0.1	0.4	2.7	0.7	49.1	46.0
B	0.9	27.9	10.3	38.2	4.2	9.4	9.1

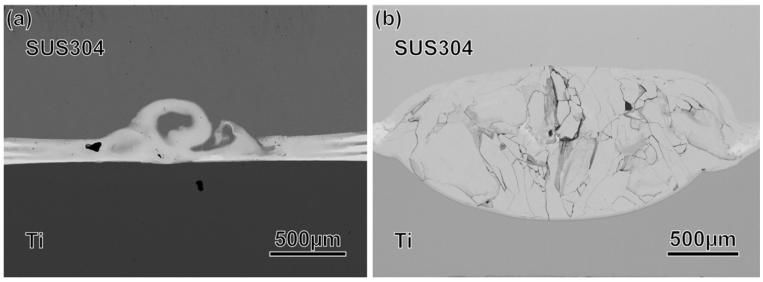


図 1 Zr, Cu, Al の各箔材を積層したインサート材を用いて抵抗スポット溶接を行った SUS304 板材と Ti 板材の断面 SEM 組成像. (a) 試料 A: 接合時間 0.25s, (b) 試料 B: 接合時間 0.55s.

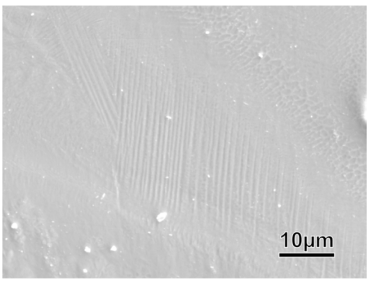


図 2 試料 A の接合ナゲット部に観察された ZrCu B19' マルテンサイト相の双晶.

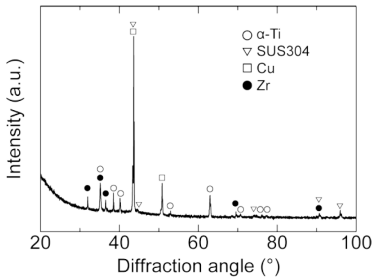


図 3 試料 A の接合ナゲット部を含む XRD 図形. 接合部が小さいため，接合に用いた板材と箔材の回折ピークのみ観察された.

トリウム 229 原液の調製

研究代表者：東北大 ELPH 菊永 英寿
研究分担者：日本原子力機構 塚田 和明 安田 健一郎 理研 山口 敦史 羽場宏光
阪大院理 笠松 良崇 重河 優大 安田 勇輝 福島県立医大 鷲山 幸信 東北大金研 山村 朝雄

Preparation of a stock solution of thorium-229

Hidetoshi Kikunaga, Kazuaki Tsukada[1], Kenichiro Yasuda[1], Atsushi Yamaguchi[2], Hiromitsu Haba[2], Yoshitaka Kasamatsu[3], Yudai Shigekawa[3], Yuki Yasuda[3], Koshin Washiyama[4], Tomoo Yamamura[5]
Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826
[1]Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1192
[2]RIKEN, Wako 351-0198
[3]Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043
[4]Fukushima Global Medical Science Center, Fukushima Medical University, Fukushima 960-1295
[5]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Th-229, Ac-225, stock solution, isotopic ratio, chemical separation

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 for alpha immunotherapy. Th-229 stock solution is indispensable to advance these studies. We are planning to prepare a stock solution of Th-229 from a U-233 sample which was in storage for over 20 years. In this work, a Th-229 fraction was separated from the U-233 sample and purified by anion-exchange resin column methods. The quantification of Th-229 in the fraction was carried out by α-particle spectrometry. As the results, it is found that the stock solution is containing approximately 340 kBq (~ 47 μg) of Th-229.

1. 緒言

質量数 229 のトリウム（Th-229，$T_{1/2}$ = 7932 y）は現在知られている限り最も低い励起状態（Th-229m)を持つ原子核であり，その励起エネルギーは 7.8±0.5 eV [1]と報告されている。この Th-229m は 「固体“原子核“時計への応用」などの可能性から注目を集めており，盛んに研究されている核種である。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）が含まれており，これらの核種をミルキングで定期的に製造[2]することができる Th-229 の需要は増している。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，その原料として Th-229 の価値はますます高まる。

多量の Th-229 を得るには，十分に娘核種を成長させた多量の U-233 から化学的に分離する方法が一般的である。しかし，通常 U-233 試料には不純物として U-232 が含まれており，その量次第では Th-229 試料に混入する Th-228（$T_{1/2}$ = 1.9 y）の放射能が無視できなくなる。そこで昨年は，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 U-233 試料を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，そこに含まれる不純物 U-232 の存在比を測定した。その結果，この U-233 試料に含まれる U-232 量は 0.226(2) ppm と非常に低く，高品質な Th-229 試料が得られることが分かった[3]。本年度はこの U-233 試料からトリウム同位体を分離・精製して α スペクトロメトリーにより，同位体比測定および定量を行ったので報告する。

2. 実験方法

U-233 から Th-229 を分離したスキームを Fig. 1 に示す。約 630 mg の U-233 を含む試料を 9 M HCl 溶液系に調製して，その 1/4 ずつをそれぞれ，陰イオン交換樹脂カラム(Muromac 1x8, 100-200 mesh, 10 mL)に着点した。カラムに 9 M HCl, 40 mL 流すことで Th-229 を溶離し，4 カラム分集めて蒸発乾固した。その残さを再び 9 M HCl 溶液系に調製して，ウラン同位体を完全に取り除くために，再び陰

イオン交換樹脂カラム(Muromac 1x8, 100-200 mesh, 1 mL)を通した。溶離液を蒸発乾固して，残さを 8 M HNO_3 溶液系に調製した後，陰イオン交換樹脂カラム(Muromac 1x8, 100-200 mesh, 1 mL)に着点した。ウラン同位体以外に含まれる不純物を除去するため 8 M HNO_3, 4 mL でカラムを洗浄し，トリウム同位体は 2 M HCl, 5 mL で溶離した（Th-229 原液）。塩酸系陰イオン交換樹脂カラムに吸着しているウラン同位体は 4 カラム容量の 0.5 M HCl で溶離して保管した。

得られた Th-229 原液のトリウム同位体比を測定するため，Th-229 原液の 1/1000 を分取して，Sm 10 μg およびアンモニア水を加えて水酸化サマリウム共沈法[4]で同位体測定用 α 線源に調製した。また，Th-229 原液に含まれる Th-229 を定量するために，Th-229 原液の 1/1000 をガラス板上に蒸発乾固して，定量用 α 線源を調製した。両線源とも 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 Si 検出器 (100 mm^2)，4096 ch の波高分析器を用いて行った。

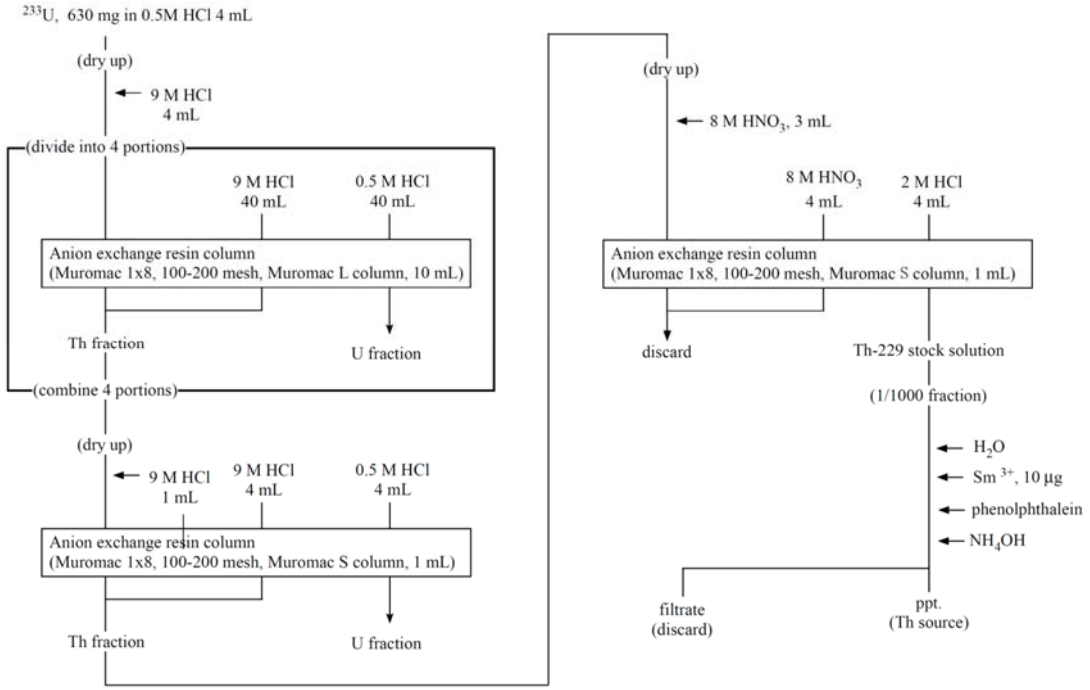


Fig. 1. Th-229 化学精製スキーム

3. 結果

得られた同位体測定用 α 線源スペクトルの例を Fig. 2 に示す。Th-229 および Th-228，化学分離後に成長した Th-229 および Th-228 の娘核種である Ac-225 および Ra-224 由来のピークが確認できる。Th-229 および Th-228 のピークは明確に分かれており，それぞれのピーク面積から求めた Th-228/Th-229 放射能比は 0.21，Th-228/Th-229 原子数比は 5.1×10^{-5} であった。これは昨年求めた U-232 存在量 0.226 ppm の U-233 試料から Th-229 を約 23 年成長させたときの比に一致する。

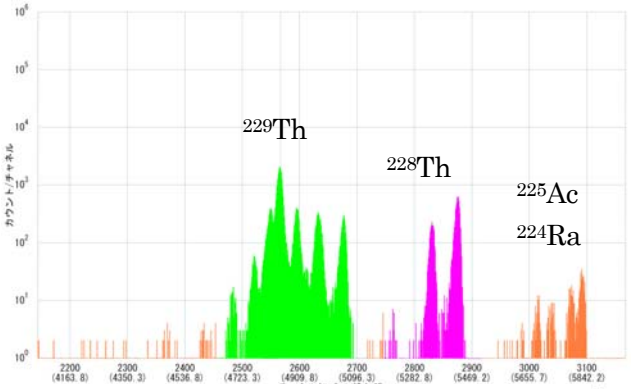


Fig. 2. 精製 Th 同位体の α スペクトルの例

定量用 α 線源の α スペクトロメトリーより，得られた原液中に含まれる Th-229 量は約 340 kBq (~ 47 μg)と求められた。この Th-229 原液は IMR の共同利用・共同研究を通して利用される予定である。

引用文献（Reference）

[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] 東北大・金研・共同研究報告書(2017). [4] H. Kikunaga et al., Appl. Radiat. Isot. 67, 539 (2009).

新規磁歪材料の探索および特殊形状加工に関する研究

研究代表者：（一財）電力中央研究所 伊藤 雅彦

Development of new magnetostriction materials and its shape control

Masahiko Ito
Central Research Institute of Electric Power Industry, Yokosuka 240-0196

Keywords: magnetostriction, iron gallium alloy, μ-PD method, crystal growth, vibration energy harvester

Iron-gallium alloys were fabricated by the μ-PD (micro pulling down) method and the influence of crystal growth rate on material qualities and magnetostrictive properties of iron-gallium alloys were investigated. At the growth rate of 0.5 to 5.0 mm/min, the growth rate did not affect the material quality. So, it was confirmed that materials with large magnetostriction could be fabricated even at high speed growth. We also investigated the magnetostrictive properties when a small amount of the third element is added to the iron-gallium alloys. It was confirmed that relatively large magnetostriction of 292 ppm occurred in the polycrystalline iron-gallium sample added with small amount of lead (Pb).

1. 緒言（Introduction,）

近年、IoT（モノのインターネット）技術の進展により、社会インフラや工場設備の状態監視の高度化、省力化を目的とした無線センサシステムの開発が期待されている。多量の無線センサを活用する場合、その電源の確保が問題となる。電源ケーブルを敷設する場合は、複雑な配線で設備が繁雑になる恐れ、多数のケーブルを敷設するスペースの問題、センサの設置場所が制限される恐れが考えられる。また、電池を用いた場合には交換作業に大きな労力がかかり、多数の使用済み電池の廃棄が発生する等の問題が生ずる。このため多量のセンサ利用時には、長期間メンテナンスフリーで自立して発電し、無線センサシステムに電源を供給できるデバイスをシステム内に組み込むことが望ましい。

こうしたなか、近年、磁歪効果を持つ合金材料（磁歪材料）を用いて設備の振動から電力を生み出す振動発電素子が注目されている[1]。磁歪材料は、従来の振動発電材料である圧電素子などと比較し、延性材料であるため材料の耐久性が高く機械加工が容易である。また、磁歪振動発電素子は、内部抵抗が小さいため電源として使いやすい等のメリットがある。2000 年に米国海軍研究所にて開発された鉄-ガリウム合金[2]は磁歪材料として優れた特性を持ち、その大型単結晶作製技術の開発や、鉄-ガリウム合金を用いた磁歪振動発電素子の開発が先行して進められている[3, 4]。しかしながら、磁歪材料の積極的な研究開発を実施している機関はまだ少数であり、素子の高効率化，低コスト化などを目指した材料開発は端緒に着いたばかりとしか言えない。IoT 機器用電源としての磁歪式振動発電素子の実現には、鉄-ガリウム合金の特性向上あるいは鉄-ガリウム合金を大きく上回る特性を持つ新規材料の探索・開発を行うことが必要である。

磁歪材料の特性向上には、その材料の作製条件，品質等が磁歪物性にどのように影響するのかを明らかにすることが求められる。また、新たな磁歪材料の探索には様々な組成の合金単結晶を短期間で効率的に作製する技術が必要不可欠である。さらには、現状の大型単結晶作製技術では、IoT 機器用の小さなデバイスサイズに加工する際に切断による材料のロスが大きく、最終的な製品の価格を高止まりさせる懸念があることから、二アネットシェイプの材料育成が望まれる。そこで我々は、短時間で単結晶材料の作製が可能かつ二アネットシェイプの材料作製が可能な引下げ法（μ-PD 法）に注目し、鉄-ガリウム合金の作製にμ-PD 法を適用する技術を開発した[5, 6]。本研究ではμ-PD 法の結晶成長速度が鉄-ガリウム合金の材料品質と磁歪物性に与える影響、および鉄-ガリウム合金に第三元素を微量添加した場合の磁歪特性について検討を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

鉄-ガリウム合金および第三元素を添加した試料の作製には、高周波誘導加熱型のμ-PD 装置を使用した。原料には純度 99.9%の Fe 粉末と 99.9%Ga 粉末及び Sn 粉末(99.99%), In 粉末(99.99%), Cu 粉末(99.99%), Ce 粉末(99.9%), Pb 小片(99.999%)を用いた。坩堝はアルミナ製またはカルシア製とし、坩堝下部に開けた 1.5 mm×5 mm の孔より材料を引き下げることにより試料作製を行った。種結晶には[100]方位の鉄基合金単結晶を用いた。原料粉末を坩堝に充填後、結晶成長チャンバの真空引きを行い、次いで $Ar+H_2$ ガスによりチャンバ内雰囲気を置換し、結晶成長時には $Ar+H_2$ ガスを 0.4 l/min.流した条件とした。結晶成長速度は 0.5～5.0 mm/min.である。

作製した試料の組成分析には誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)及び電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)を使用した。電解研磨により表面処理後に走査型電子顕微鏡(SEM)により表面状態の観察を実施し、結晶方位の同定には電子線後方散乱回折法(EBSD)を用いた。磁歪測定は試料にひずみゲージを貼り付け、試料振動型磁力計(VSM)にて結晶成長方向に対して垂直および水平に±5000 Oe の磁場をかけてひずみ量を測定することにより行なった。

3. 結果および考察（Results and discussion）

成長速度依存性

鉄-ガリウム合金を 0.5～5.0 mm/min.の成長速度にて作製し、結晶性と磁歪の大きさについて確認を行った。図 1 に各サンプルの逆極点図を、表 1 に成長速度，Ga 濃度，磁歪の関係を示す。得られた試料はいずれも単結晶ではなく、数百μm～数 mm サイズの結晶粒が結晶成長方向に概ね[100]に配向した多結晶となっていた。結晶粒の大きさは成長速度が速くなるにつれ小さくなる傾向が見られた。磁歪は、大きなものでは単結晶材料[3]と同等の 200 ppm 以上が観測された一方、方位の異なる結晶粒を含んだサンプル、特に [111]方向に近い結晶粒を含んだ No.3(2.0 mm/min.)においては小さくなった。しかしながら、磁歪と成長速度との明確な相関は見られず、今回検討した 0.5～5.0 mm/min.の成長速度条件の範囲では結晶成長初期に方位制御を十分に行なえば、いずれの成長速度においても十分な磁歪を有するサンプルが作製可能であることが示唆された。

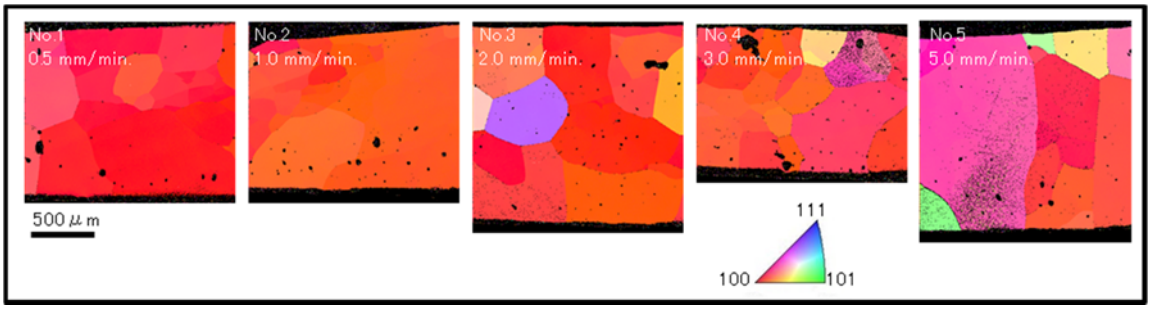


図 1　μ-PD 法作製鉄-ガリウム合金の結晶成長方向における逆極点図

表 1　各鉄-ガリウム合金試料の成長速度，Ga 濃度，磁歪特性

Sample No.	成長速度 [mm/min.]	Ga 濃度[at.%]	磁歪 3/2λ[ppm]
1	0.5	16.9	206
2	1.0	14.0	268
3	2.0	14.7	131
4	3.0	14.2	249
5	5.0	14.0	170

第三元素の添加効果

第三元素を添加した各試料の結晶成長条件、分析組成、磁歪を表 2 に示す。Sn, In, Cu を添加した試料では磁歪の増加は確認されなかった。Ce の添加については原料が結晶成長条件において非常に

酸化され易く、成長チャンバ内の僅かな残留酸素により結晶成長前に全て酸化セリウムとなってしまう事から、鉄-ガリウム合金中に Ce 添加したサンプルを作製することができなかった。希土類元素の微量添加は鉄-ガリウム合金の磁歪を大きくする効果があると近年報告されており[7]、Ce を添加できる結晶成長条件の確立は今後の課題である。一方、Pb を添加した試料においては 292 ppm という比較的大きな磁歪が観測された。同試料と全く同じ条件で作製した第三元素の添加の無い鉄-ガリウム合金の磁歪は 120～170 ppm 程度であることから、Pb 添加が磁歪の増大に一定の効果を示していると考えられる。これは Pb が Fe, Ga に対し大きな金属結合半径を有していることにより、合金中の結晶格子の局所的な歪みを増加させた影響ではないかと推察している。Pb の添加効果は磁歪式振動発電素子としての性能向上にも寄与できる可能性があると期待できることから、今後は Pb 添加試料のより詳細な分析を実施していく予定である。

表 2　第三元素を添加した鉄-ガリウム合金の結晶成長条件、組成および磁歪

Sample	結晶成長条件	分析組成	磁歪 3/2λ[ppm]
Fe-Ga-Sn(1)	成長速度 5 mm/min.	Fe-16.4%Ga-0.16%Sn	99
Fe-Ga-Sn(2)	Floating zone 法にて別途作製	Fe-7.7%Ga-1.4%Sn	117
Fe-Ga-Sn(3)	Floating zone 法にて別途作製	Fe-16.3%Ga-1.5%Sn	203
Fe-Ga-In	成長速度 5 mm/min.	Fe-16.4%Ga-0.02%In	80
Fe-Ga-Cu(1)	Floating zone 法にて別途作製	Fe-13.1%Ga-1.32%Cu	224
Fe-Ga-Cu(2)	成長速度 5 mm/min.	分析未実施 （原料組成 Fe-19.8%Ga-1.5%Cu）	207
Fe-Ga-Ce	—	—	—
Fe-Ga-Pb	成長速度 5 mm/min.	分析未実施 （原料組成 Fe-20%Ga-0.1%Pb）	292

4. まとめ（Conclusion）

μ-PD 法で作製した鉄-ガリウム合金の成長速度依存性を検討した結果、0.5～5.0 mm/min.の成長速度においては磁歪と成長速度との明確な相関は見られず、高速成長においても大きな磁歪を有する材料が作製可能であることを確認した。また、鉄-ガリウム合金に微量の Pb を添加した多結晶体の試料において比較的大きな磁歪が発生することを確認した。これは Pb の大きな金属結合半径が結晶格子の局所的な歪みを増加させたためだと推察している。

謝辞（Acknowledgement）

本研究成果は、東北大学金属材料研究所における共同研究（17K0009）によるものであり、本研究を遂行するにあたりご協力頂きました東北大学金属材料研究所　吉川 彰教授、未来科学技術共同研究センター　鎌田 圭准教授、多元物質科学研究所　鈴木 茂教授、藤枝 俊助教、川又 透助教に深く感謝いたします。

引用文献（Reference）

1) 上野敏幸, 日本 AEM 学会誌, **22** (2014) 368.
2) A.E. Clark, J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel, IEEE Trans. Mag., **36** (2000) 3238.
3) S. Fujieda, S. Suzuki, A. Minato, T. Fukuda, T. Ueno, IEEE Trans. Mag., **50** (2014) 2505204.
4) T. Ueno, J. Appl. Phys. 117 (2015) 17A740.
5) M. Ito, K. Kamada, A. Yoshikawa, T. Kawamata, S. Fujieda, S. Suzuki, T. Minamitani, T. Ueno, J. Alloys Compd. **731** (2018) 898.

6) 磁歪材料の製造方法, 特願 2017-109769
7) Y. He, C. Jiang, W. Wu, B. Wang, H. Duan, H. Wang, T. Zhang, J. Wang, J. Liu, Z. Zhang, P. Stamenov, J.M.D. Coey, H. Xu, Acta Materialia **109** (2016) 177.

太陽電池用シリコンバルク多結晶の結晶粒微細化メカニズムに関する研究

研究代表者：名古屋大学大学院工学研究科 宇佐美 徳隆
研究分担者：名古屋大学大学院工学研究科　村松　哲郎 羽山　優介

On the mechanism to realize fine crystal grains in multicrystalline silicon ingot for solar cells

Noritaka Usami, Tetsurou Muramatsu[1], Yusuke Hayama[1]
Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603
[1]Graduate Student, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

Keywords: nucleation, multicrystalline silicon, Voronoi diagram, solar cell

High-performance multicrystalline silicon (mc-Si) with fine crystal grains is becoming popular as a material for solar cells. For further improvement of the crystal quality, more precise control of nucleation is required. However, nucleation sites are unclear because it is difficult to directly observe nucleation process on the bottom of the crucible. To analyze nucleation sites of mc-Si, we attempted to utilize Voronoi diagrams. Voronoi diagram divides a plane into regions based on the distance to generating points which are arbitrarily arranged, and could reproduce grain distribution by assuming simultaneous nucleations and isotropic grain growth at the same rate. Since these assumptions are not realistic, nucleation and crystal growth behavior must be carefully considered to reproduce actual grain distribution. An *in situ* observation system was utilized to experimentally determine the anisotropy of melt growth of Si. The results were utilized for weighted Voronoi diagrams to analyze nucleation sites of mc-Si.

1. 緒言（Introduction,）

多結晶 Si 太陽電池の材料として近年普及が進むハイパフォーマンス多結晶 Si（HP mc-Si）では、結晶粒の微細化により低転位密度を実現する。我々のグループが提案した Si ビーズ核形成層を用いて結晶粒微細化を図る Single Layer Silicon Beads (SLSB)法 [1)]では、従来の製造法よりも生産性の向上が期待される一方、結晶粒微細化が不十分である点が課題である。

これまでの研究で、SLSB 法の凝固初期段階における冷却速度や、Si ビーズ径を変化させることで平均的な結晶粒径が変化することを明らかにした [2)]。しかし、結晶粒微細化の効果は従来の HP mc-Si 製造法と比較すると限定的である。さらなる結晶粒微細化には、核形成過程のより精密な制御が必要であるが、核形成が具体的にどこで起こるのかさえ不明である。我々は、核形成サイトを解析する手法として、ボロノイ図に着目した。理想的な条件下での結晶粒分布は、核形成サイトを母点とするボロノイ図となるためである。

本研究では、東北大金研・藤原研究室が独自開発した結晶成長過程のその場観察装置を利用して、成長速度の異方性をボロノイ図の作成アルゴリズムに取り入れるための基礎データを取得した。得られた結果をベースに、核形成・成長過程の挙動を重みとして設定した重み付きボロノイ図を作成し、実験結果と比較することで多結晶 Si インゴットの核形成サイトの解析を試みた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

その場観察用の試料として、ウェハ面がそれぞれ(100)、(110)、(111)面である 3 種類の単結晶 Si ウェハを用いた。それぞれのウェハを 5 × 5 × 0.2 mm^3 に切断した後、50 %HF 水溶液に 5 分間浸漬することで、表面の酸化膜を除去した。次に、異なる方位を有する試料が隣接するようにして、10 × 20 × 10 mm^3 のルツボの底部に配置した。さらに、ルツボ底面に対して水平方向の成長速度の測定を可能にするために、試料の上に 10 × 20 × 0.2 mm^3 のガラス板を配置した。

このルツボをその場観察炉のルツボ台上に設置し、真空引きした後、炉内を Ar ガスで満たした。次に、その場観察炉の上面に設置された観察窓からカメラを用いて観察しつつ炉内温度を上昇させることで、試料の一部のみを溶融させた。その後、速やかに炉内温度を降下させることで、溶融せずに残存した試料の部位から徐々に凝固

させ、結晶成長過程をカメラで撮影した。本実験では、温度差が小さいと考えてよい隣接するウェハの、隣接する成長面の成長速度を測定した。また、温度分布のばらつきが拡大する前に測定をするために、隣接する成長面同士のファセットの形成が確認されてからの 10 秒間を測定時間とした。この実験を複数回繰り返すことで、(100)試料と(110)試料、(110)試料と(111)試料、(111)試料と(100)試料の組み合わせの結晶成長過程を同時に観察し、成長速度を比較した。

また、SLSB 法により成長させた多結晶 Si インゴットの底部からウェハを切り出し、SEM-EBSD を用いて、結晶方位解析を行った。各結晶粒の重心点を母点とし、結晶粒ごとの核形成タイミングのずれと、成長速度の異方性を加味した重み付きボロノイ図を作成した。核形成タイミングは各結晶粒の面積から推定し、成長速度の異方性は結晶方位を基に、Si の成長形を考慮して算出した。さらに、結晶粒分布との一致率（結晶粒分布と領域が等しいピクセル数÷画像の総ピクセル数）が高くなるように、各領域の母点の位置と核形成タイミングの微小変化を繰り返すことで、元の結晶粒分布をより高い精度で再現することができる重み付きボロノイ図を求めた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に結晶成長過程の様子を示す。ウェハごとに異なる角度のファセット面が形成され、そのファセット面を維持しながら成長する様子が見て取れる。同一試料の異なる成長面間の角度は(100)試料で約 90°、(110)試料で約 109°と約 123°、(111)試料で約 120°であった。これらの角度は、(111)面によって囲まれた正八面体の、ルツボ底面における断面の各頂点の角度とほぼ一致している。したがって、最も成長速度が遅い(111)面を成長面として結晶成長が進んでいることが確認できる。また、同時に成長させた隣接する試料の、隣接する成長面の成長速度を比較すると、(100)試料と(110)試料、(110)試料と(111)試料、(111)試料と(100)試料のすべての組み合わせにおいて大きな差異は見られなかった。以上より、本実験では、(111)面の成長速度は結晶粒の方位に関わらず等しいとみなして重み付けボロノイ図を作成した。

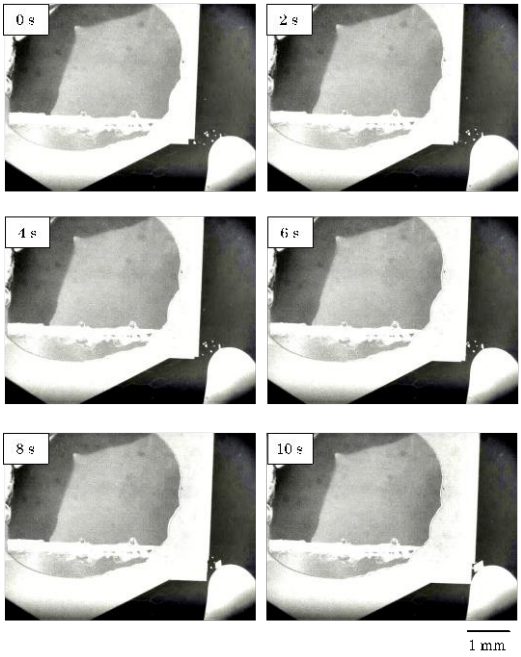


図 1 結晶成長過程のその場観察結果の一例

図 2 に、(a)多結晶 Si インゴット底部の結晶粒分布、(b)緩和法適用前、(c)適用中、(d)適用後の重み付きボロノイ図を示す。また、図 2(b)、(c)、(d)の上部に図 2(a)との一致率を示す。図 2(b)、(c)、(d)における赤点は母点の位置を、(c)、(d)における黒点は緩和法適用中の母点の移動の軌跡を示している。緩和法適用前でも、結晶粒の面積から推定される核形成タイミングのずれを重みとして設定しているため、一致率は 79.83 %と比較的高い値となった。この重み付きボロノイ図を初期条件として緩和法を適用することで、10 周後には一致率は 87.73 %に上昇した。その後さらに計算を続けることで、最終的に一致率は 88.45 %まで向上し、細部を除く大部分で元の結晶粒分布と一致した。これは、この重み付きボロノイ図がルツボ底部における核形成・成長過程の挙動をよく再現しており、各領域の母点の位置が、各結晶粒の核形成サイトとおおよそ一致していることを示している。本研究では、重みとして核形

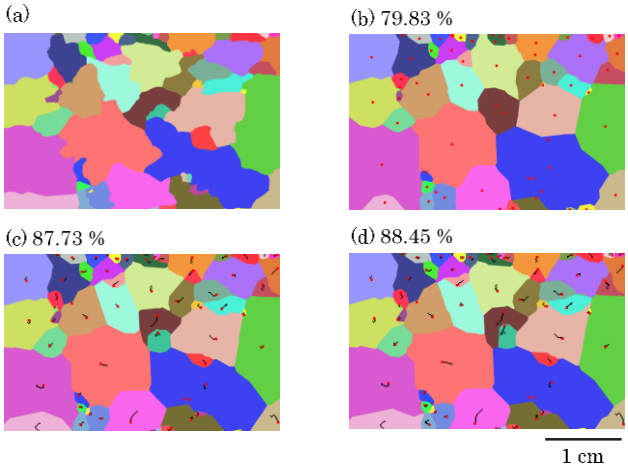


図 2 多結晶 Si インゴット底部の結晶粒分布、
(b)緩和法適用前、(c)適用中、(d)適用後の重み付きボロノイ図

成タイミングのずれと成長速度の異方性を考慮したが、実際の核形成・結晶成長過程の挙動をより正確に反映した重みを設定することにより、さらに高い精度で核形成サイトを求めることができると考えられる。さらに、求めた母点の位置と、ルツボ底部の核形成層との比較により、核形成層の凹部において優先的に形成される核が粗大な結晶粒へと成長することで、微細化を妨げ得ることを解明した。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、核形成タイミングのずれと成長速度の異方性を加味した重み付きボロノイ図を作成した。さらに、重み付きボロノイ図によって多結晶 Si インゴット底部の結晶粒分布を高い精度で再現し、核形成サイトに対応すると思われる母点の位置を求めることに成功した。その結果から、核形成層の凹部における核形成により結晶粒が粗大化し得ることを解明した。この知見をベースに、より微細な結晶粒を有する高品質な多結晶 Si の創製が期待される。

謝辞（Acknowledgement）

本研究は、結晶物理学研究部門・藤原航三教授、前田健作助教との共同研究として実施されました。ここに謝意を表します。

引用文献（Reference）

1) G.Anandha babu, I.Takahashi, S.Matsushima, and N.Usami, J. Cryst. Growth **441**, 124-130 (2016).
2) T. Muramatsu, I. Takahashi, G. Anandha babu, and N. Usami, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 075502/4pages (2017).

擬似位相整合による紫外・真空紫外域波長変換素子の開発

研究代表者：大阪大学レーザー科学研究所猿倉 信彦
研究分担者：　大阪大学レーザー科学研究所　清水 俊彦 山ノ井 航平 南 佑輝
ムイ ヴィエト ロン メルヴィン ジョン エンピゾ　渡邉 淳

UV light generation by a quasi-phase-matched Lithium Tetraborate crystal

Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi, Yuki Minami,
Nobuhiko Sarukura , John F. Empizo, Mui Viet Luong
Institute of Laser Engineering, Osaka University
Yamadaoka 2 - 6, Suita, Osaka 565-0871

Keywords: quasi-phase-match, Tetraborate crystal , UV light

Most quasi-phase matched crystals are ferroelectrics and opaque in the ultraviolet region (UV). BBO and CLBO crystals are commonly used to generate coherent light for this spectral range. In order to realize deep ultraviolet laser light source with high efficiency, non-ferroelectric quasi-phase matched crystals can be fabricated. One such example is LB4, which is paraelectric, but is also extremely difficult to create inverted structures using conventional methods. Therefore, a periodic twin crystal of lithium tetraborate (Li2B4O7:LB4) was developed using a new method. The wavelength conversion was confirmed using Nd:YAG (1064nm) and Ti:Sapphire (870nm) excitations, and the results were compared with conventional bulk crystal. This study reveals that LB4 crystal can be used as a nonlinear optical medium for sixth harmonic generation of the Nd:YAG laser .

1. 緒言（Introduction,）

申請者はこれまでに、短波長域の光学材料の開発を行ってきた。ＬＢ４についてはＶＵＶ波長変換用大型結晶の開発に成功している。またＶＵＶ領域まで達する広いバンドギャップを持つフッ化物材料に関し、真空紫外域まで対応したストリークカメラ等の独自装置に開発も含め、他の研究者や関連企業と連携し成果をあげている。最近の成果では、LiCaAlF6、YLiF4 といった材料の特性評価を行っている。これらは短波長での透過性に優れることが分かっており、実際にフッ化物を素材としたレンズなどの光学素子を開発している。

短波長光は学術分野だけではなく産業界、医療、環境と様々な領域での需要が高まっている。一方で、ＤＵＶ光源は水銀規制により、従来の水銀ランプに代わる手軽な短波長光源が求められている。ＶＵＶ光源については従来気体媒質によるものや大型光施設によるものが使われてきたが、小型で安定な装置も求められている。近年のＫＢＢＦ結晶による波長変換や、フッ化物によるＶＵＶ発生は実験室レベルで十分に扱え、固体であることから制御性・安定性が高い。特に、波長変換は従来品のレーザー装置に追加するだけで短波長光が得られ、固体媒質ならば安定で取り扱いが自由度が高い。しかし、ＶＵＶでの波長変換を目指す場合、固体媒質が限られたものになる。一方、ＱＰＭは分極反転構造を工夫することで、従来の複屈折による波長変換では実現できなかった高い変換効率を実現でき、材料も自由度が広がる。申請者はＫＴＰ結晶を用いたＱＰＭの研究も行っており、ここに着目した。そこで、ＱＰＭでＤＵＶ・ＶＵＶ発生の実現が可能ではないかと推測し、この研究計画を立ち上げた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

周期構造を作成するために、従来の手法ではなく東北大学金属材料研究所の手法を用いて新たな作成方法で試みた。周期計算は独自に作成したセルマイヤー方程式を元に計算した。方法は白金ヒーターを軸の異なる板状結晶に貫通させ融解させ、その後ヒーターを反転軸方向に引っ張ることにより反

転領域を形成させる方法である。実際に周期 100μm の種結晶を作成しμ-PD で育成を行い、作成した結晶を図１に示す。

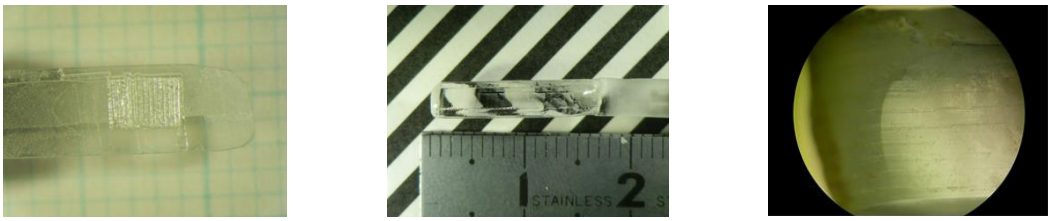


図１ 左: 作成した種結晶 中央: μ-PD 育成 右: 顕微鏡による周期構造確認

3. 結果および考察（Results and discussion）

作成した分極反転構造ＬＢ４を非線形光学素子として使用し、ＤＵＶ光を発生させる。基本波と Nd:YAG 及び Ti:Sapphire レーザー装置を使用し、高調波のの発生によりＵＶ光発生を行った。レーザーを入射した結果、Nd:YAG 及び Ti:Sapphire での SHG が確認できた。得られたスペクトルを図２に示す。

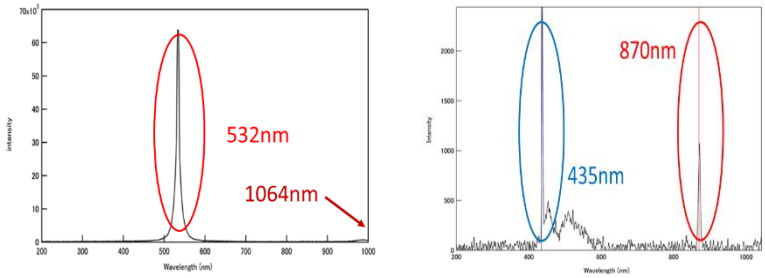


図２ 左: Nd:YAG レーザーの SHG 右: Ti:Sapphire レーザーの SHG

周期構造を持つ LB4 による高調波発生に成功した。常誘電体での擬似位相整合に成功し、将来的に、周期をより短くすることにより、紫外や深紫外の発生が可能となり、高効率の紫外発生デバイスとして期待できる。

4. まとめ（Conclusion）

周期的な分極反転構造素子による深紫外光（ＤＵＶ）・真空紫外（ＶＵＶ：２００ｎｍ以下）の発生ができる新しい波長変換素子を開発することである。本研究は全固体による小型短波長光源への適用が可能な技術開発である。現在研究室サイズで利用可能なＶＵＶ光源は長波長光の波長変換によるものが主流である。しかし、波長変換媒質はこの波長域では固体のものはほとんど存在しない。近年開発された KBe2BO3F4（ＫＢＢＦ）は 156nm の光の発生が観測されており、最短波長の波長変換非線形結晶として知られている。しかし、結晶作成の困難さから大型化が難しいという問題点もある。本成果により、新たな非線形光学結晶の可能性を見出すことに成功した。

謝辞（Acknowledgement）

本研究にあたり特に材料面で東北大学金属材料研究所に協力いただきました。ここに御礼を申し上げます。

圧縮型バンド構造改質フッ化物による新規短波長光材料開発

研究代表者：　大阪大学レーザー科学研究所 清水 俊彦
研究分担者：　大阪大学レーザー科学研究所　山ノ井 航平南 佑輝　猿倉 信彦
ムイ ヴィエト ロン メルヴィン ジョン エンピゾ　アグルト バダッド　カニラ

Optical study of band-modified Fluorides by compression

Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi, Yuki Minami,
Nobuhiko Sarukura , John F. Empizo, Mui Viet Luong
Institute of Laser Engineering, Osaka University
Yamadaoka 2 - 6, Suita, Osaka 565-0871

Keyword: ultraviolet, band calculation, fluoride crystal, shock compression

Fluoride is one of fluorides and applied for scintillators, lens or host materials of laser medium in short wavelength region because of its wide-bandgap. In particular, Ce-doped fluoride has been actively researched for the most expected ultraviolet laser medium over the past 20 years. By noticing these accumulated studies and possibilities of fluoride in shortwavelength region, we tried to make a new optical device using band-modified fluoride crystals by compression. In this study, we prepared experimental systems in the laboratory for measurement of luminescence corresponds to the band-gap from fluoride crystals. In addition, calculation for band structure of some fluoride materials has also done. For the development of optical device, solid state materials are required rather than formless materials. In addition, for bandgap engineering of optical materials, optical axis dependence of optical properties is important for biaxial crystals such as fluoride.

1. 緒言（Introduction,）

真空紫外光は短波長・高光子エネルギーといった性質から、リソグラフィ技術や殺菌、表面改質、材料科学等多岐に渡って応用されている。しかし現在利用されている光源は放電管、ガスレーザー、放射光、高次高調波であり、コンパクトかつ高効率・高出力な固体媒質光源が常に求められている。固体材料においてはその吸収波長がバンド間のエネルギーにより決まるため、短波長材料としては広いバンドギャップを持つものが求められる。従来、バンドギャップを制御する（バンドギャップエンジニアリング）手法としては物質の組成比をコントロールすることで格子間隔を歪ませてバンドギャップを変化させている。一方で、材料を高圧で圧縮することでも格子構造を変化させることができる。この場合の利点は組成を変化させることなく、バンドギャップエンジニアリングが可能になるという点にある。さらに、光学材料に用いられる複雑な組成を持つ材料は圧力によって多彩な結晶相を持つこともあり、種々の用途に適した材料探索のためには、これらの相のトランジェントなダイナミクスを調査することが必要となる。本申請課題は、マイクロＰＤ法によりこれらのフッ化物結晶を製作し、レーザー衝撃圧力印加による物質の格子構造変化及びバンド構造の変化を追跡する事で、真空紫外光のバンドギャップを持つ可能性のある材料探索を行う。そして、光学特性調査を行い、真空紫外デバイス（真空紫外発光ダイオードや高速応答シンチレーター）への応用を目指す。

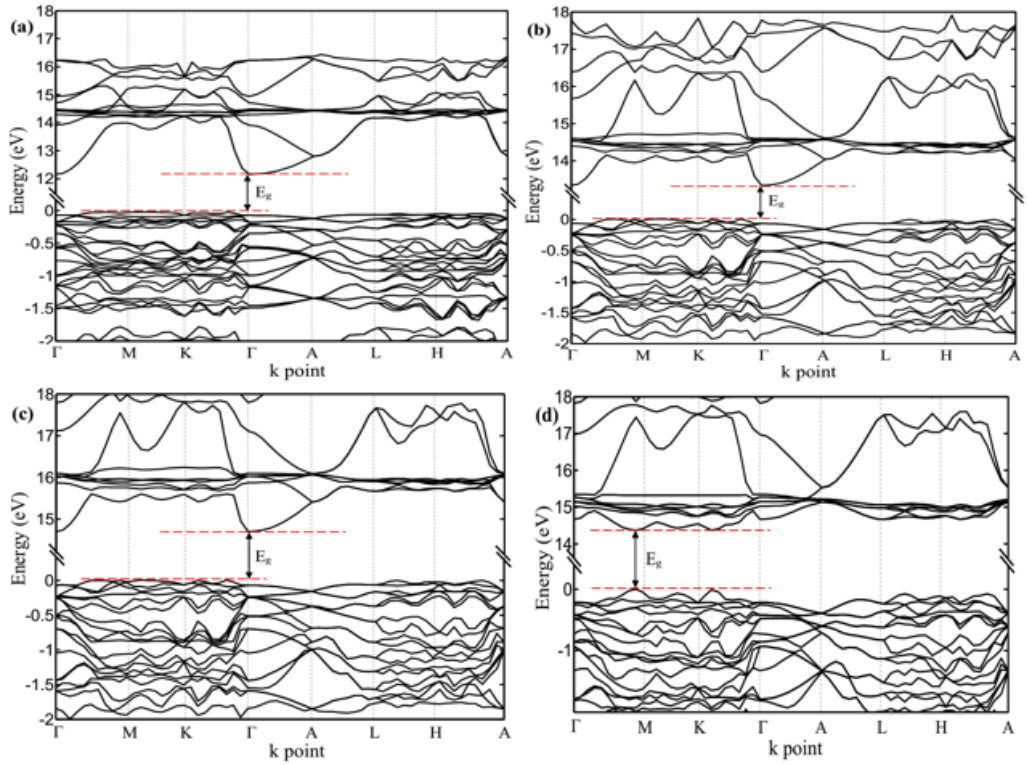
2. 実験方法（Experimental procedure）

バンド計算と光学計測の両方の側面から調査・研究を進めた。

マイクロＰＤ法により製作された様々な種類のフッ化物結晶をＴｉＳレーザー、ＹＡＧレーザーの高調波を励起光源とし、その発光波長と発光寿命の計測を行うことを当初計画として立てていたが、実際に LiCaF4 と YLiF4 のバルク結晶などの発光計測において、非圧縮状態での発光が十分に観測できなかったため、計測法の再検討を行った。

また、変化した光学特性とバンド計算を将来的に比較できるようにするため、バンド計算において

は、既に昨年度から進めている、第一原理計算をもとに、新たな材料も含め検討を進めた。非圧縮状態では具体的には発光遷移はどの原子の準位間で起こるかはバンド計算により分かっている物が多い。その原子の位置が圧縮により変わりうるか確認することを目指した。その他の材料へも計算を行い（技術蓄積のあるフッ化物を中心）、有望な候補材料があればそれを圧縮実験へ使用できるか検討した。研究に使用するフッ化物材料については東北大吉川グループと協力して議論を行った。



図：検討に使用した我々で計算したフッ化物のバンド構造変化：(a)から(d)になるにつれ高圧

3. 結果および考察（Results and discussion）

LiCaF4 や YLiF4 のバルク結晶をＴｉＳレーザー、ＹＡＧレーザーの高調波を励起光源とし第一段階として非圧縮状態での基準となる発光計測を試みたが、十分な発光強度は得られなかった。圧縮状態での観測は装置系が複雑となるため、また、バンドの変化は初期ではそれほど大きくはないと計算上は考えられるため、実験系の再検討を行った。F2 レーザーの使用も考え、特に高出力の W 級 F2 レーザーの立ち上げ等も行った。

バンド計算としては既に計算を行っている LiCaF4 や YLiF4 に加え、別のフッ化物材料（論文準備中）に関しても計算を進めた。今後、この別材料に関しても圧縮によるバンド変動があるかどうか、考察を加えていく予定である。

4. まとめ（Conclusion）

圧縮による新しい材料開発･評価手法が確立すれば将来的には次世代のシンチレーターやレーザー材料として科学・産業界に有用である。今後は、引き続きバンド計算と光学計測を行い、それぞれの結果を関連付けて考察できるようにする予定である。

謝辞

本研究にあたり特に材料面で東北大学金属材料研究所吉川先生に協力いただきました。ここに御礼を申し上げます。

フッ化物による真空紫外レンズ・プリズム材料開発

研究代表者：阪大レーザー研 Empizo Melvin John Fernandez
研究分担者：阪大レーザー研 清水 俊彦 山ノ井 航平 南 佑輝 猿倉 信彦

Development of VUV lenses using fluorides

Melvin John F. Empizo[1], Toshihiko Shimizu[1], Kohei Yamanoi[1], Yuki Minami[1], and Nobuhiko Sarukura[1]
Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871
Keywords: Fluorides, Achromatic lens, VUV

Vacuum ultraviolet (VUV) light sources have recently been found to be of great important in various applications such as in medicine, semiconductor industries, and environmental science. For these applications, reflective optics are typically used due to the few available VUV transparent materials. However, for diagnostic imaging, for example, normal incidence optics are adopted to avoid spatial dispersion leading to the reduction of the reflectance. In this regard, we report possible designs of VUV lenses based on $LiCaAlF_6$, $BaLiF_3$, MgF_2, CaF_2 and LiF crystals. Since the aberration should be addressed in using a dioptric system, the chromatic and spherical aberrations caused by the materials' refractive indices are also investigated by considering the lens thickness and gap and by implementing Harting's formula and ray tracing method. In addition, we have found an optimum lens design by calculating their Abbe numbers from 150 to 300 nm as an index of the chromatic dispersion. Our results suggest that a novel dioptric system in the VUV region can be designed using achromatic lenses based on different fluoride crystals.

1. 緒言（Introduction）

真空紫外線や深紫外線は、① 半導体製造におけるフォトリソグラフィ技術 ②クリーンプロセス中の洗浄液検査 ③核融合プラズマの診断計測など、産業界から学術分野で多岐に渡る応用が期待されている。現状、真空紫外線のイメージング計測には、反射型光学系が用いられるが、光学系が複雑となり視野が狭く暗いといった課題を抱えており、透明光学材料による屈折型光学系（レンズ）のニーズは高い。申請者らは、これまで実用化されていない「真空紫外色消しレンズ」を、東北大との共同研究で作製したフッ化物結晶[1] [2]を用いる事で達成できる事を提案した。そこで、本研究では、この色消しレンズを用いた顕微鏡対物レンズの開発を目的とし、レンズ材料選定、レンズ設計・開発、に至るまで、統合的に研究を進めた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

特に、紫外線のような短波長領域の場合、候補となる透明光学材料の数が限られる上、それら材料を組み合わせた色収差の補正が非常に重要な問題となってくる。そこでまず、色収差補正の検討の為に、複数のフッ化物材料（$LiCaAlF_6$, $BaLiF_3$, MgF_2, CaF_2, LiF）について、真空紫外領域における独自の abbe 数を計算した。その後、Harting の式と光線追跡によって、色収差の少ない組み合わせを検討した。最終的にレンズの厚みや 2 枚のレンズの間隔を考慮した上でベンディングによる球面収差の補正を行い、色収差および球面収差の和が最小となる設計を行った。本設計は高 N.A.レンズを目標とするため、色収差に加えて球面収差も評価項目とした。このように、顕微対物レンズとしての基礎設計を纏めた後、光学材料と共同で本設計を検討し作製を試みた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

まず、$LiCaAlF_6$, $BaLiF_3$, MgF_2, CaF_2, LiF の紫外線領域における abbe 数を計算した。なお、abbe 数については、150, 225, 300 nm の 3 波長において定義し、各材料の Sellmerier 式により算出した。これら材料の全ての組み合わせについて、上記の手法で色収差および球面収差の最適化を行った結果、あ

る特定の組み合わせにおいて最小の収差をもつ事を明らかにした。この組み合わせで、焦点距離 300 mm、口径 30 mm で設計した場合の、各波長における焦点距離を図 1、各波長における球面収差について図 2 に示す。この結果に基づき、光学材料メーカーと協力し顕微対物レンズの本設計を行い、更に研磨加工を依頼した。しかし、実際の研磨担当者の話によると、依頼した 2 結晶のうちの 1 つは研磨中にひび割れがしばしば発生する程、研磨が非常に難しい為、出来上がりの表面精度も現段階では顕微対物レンズグレードの仕上がりとはならなかった。この課題は、研磨機器や研磨剤の改良により解決可能と考えられる。

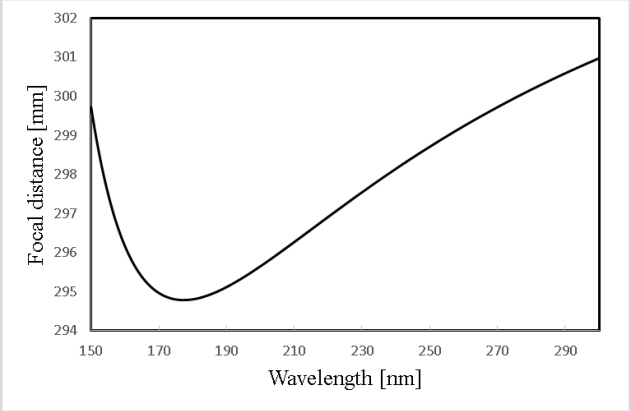


図 1　色消しレンズの各波長における焦点距離

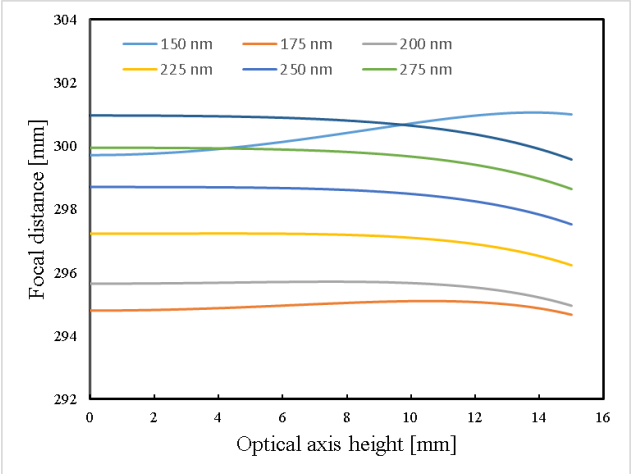


図 2　色消しレンズの各波長における球面収差

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、真空紫外顕微対物レンズの開発を目的として、候補となる透明材料について各組み合わせの色収差および球面収差を評価し、実際の顕微対物レンズとしての設計を行った。特定材料の研磨の困難さにより、今回は実用に耐えうるレンズ試作機の作製には至らなかったが、本成果は真空紫外領域での高精度イメージングの実現を示唆している。

謝辞（Acknowledgements）

本研究において、特にフッ化物材料の提供およびそれらの光学特性調査について多大なるご支援頂きました東北大学 金属材料研究所 先端結晶工学研究部 吉川彰 教授に、深く感謝致します。

引用文献（References）

[1] K. Shimamura et al., *J. Alloys Compd.* **343**, 204 (2002).

[2] A. Bensalah et al., *J. Alloys Compd.* **348**, 258 (2003).

複合構造を有する新規熱電材料の開発

研究代表者：産総研 荻野　拓
研究分担者：東北大金研 吉川彰 東北大 NICHe 横田有為、鎌田圭

Development of thermoelectric materials with complex structure

Hiraku Ogino, Akira Yoshikawa[1], Yuui Yokota[2], Kei Kamada[2]
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, 305-8568
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577
[2]New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: single crystal, eutectic, thermoelectric,

In this study, we have investigated the effect of eutectic structure on thermoelectric materials. $SrTiO_3$(STO)/TiO_2(TO) eutectic fibers were grown by one-dimensional pulling down method (so-called μ-PD method). Crystalline fibers with STO/TO eutectic structure with columnar texture (rod and matrix) were successfully grown by the optimization of growth conditions. Diameter of TO rod can be controlled by the growth speed of the eutectic from around 1 ~ 10 μm. Seebeck coefficient of the Nb:STO/TO was slightly larger than that of reported value of single crystalline Nb:STO, indicating that eutectic structure does not degrade the thermoelectric properties of the compounds.

1. 緒言（Introduction）

火力発電所や自動車等における未利用の排熱を電気に直接変換することができる熱電材料は、エネルギーの有効利用のために必要とされており、その性能向上(変換効率の向上)が要求されている。熱電材料の開発において、熱から電気への変換効率を表す無次元性能指数 ZT は、$ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$ [S:ゼーベック係数、σ:電気伝導度、κ:熱伝導率、T:温度]で表される。ゼーベック係数は物質固有の値であるため、ゼーベック係数が大きい材料において、いかに大きな電気伝導度σと小さな熱伝導率κを達成するかが ZT の増加に重要となるが、通常のバルク体では電気伝導度と熱伝導率は正の相関関係にあり、独立に制御することは困難である。　その中で、低次元材料による量子閉じ込め効果で性能指数が大幅に向上することが理論的に予想され、2 次元量子井戸やナノワイヤーにおける性能指数の向上が積極的に行われている。さらに、ナノコンポジット材料において格子振動による熱伝導が低減可能であることが理論的に示され、ナノ粒子を用いて作製したナノ構造化バルク材料で電気伝導度の向上と熱伝導率の低減による ZT の向上が報告されている。つまり、ナノレベルで低次元化された熱電材料は量子閉じ込め効果により、ナノ構造制御された熱電材料は、フォノンとキャリアの平均自由行程の中間のサイズで粒界をもち、電気伝導を阻害せずフォノンを散乱することで、大幅な ZT 向上が可能である。そこで本研究では、このようなナノ構造を実現する手段として、共晶体の自己組織化を利用することを検討した。共晶組成融体を一方向凝固した場合、特徴的な微細構造が形成され、既にシンチレータや高強度材料として実用化されている[1,2]。そこでこの構造を熱電材料に適用し、伝導性を維持したまま熱伝導率を低減できれば、高い熱電特性が期待できる。そこで今回は、$SrTiO_3$(STO)/TiO_2(TO)系共晶ファイバーの作製、及び作製条件による共晶組織制御を行った。

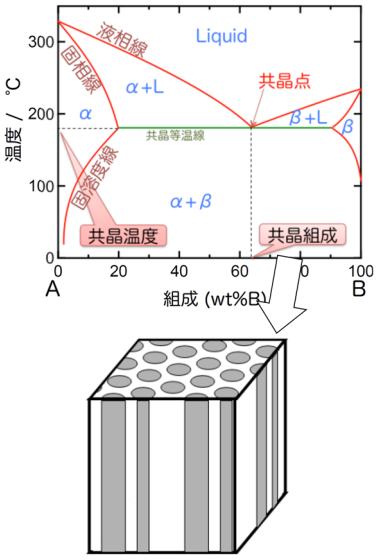


図 1　共晶体相図及び共晶組織の概念図

2. 実験方法（Experimental procedure）

試料合成はμ-PD 法により行った。出発原料を、共晶組成となる仕込み組成比 Sr:Ti = 20：80 (STO：TO = 40：60)に秤量・混合し、

複数回仮焼した。その後μ-PD 装置により融液状態から一方向凝固を行い共晶結晶を作製した。μ-PD 法はファイバー状の単結晶や共晶体材料を高速で作製可能な手法であり、1 日に 1 組成の共晶体構造熱電材料を作製することで、大規模な材料探索を実現するとともに、様々な育成条件で共晶体構造の制御を行った。キャリア量の制御のため Nb、Pr、La を添加した Nb 添加 STO/TO、Pr 添加 STO/TO、La 添加 STO/TO に関しても作製を行った。

生成相の評価は XRD 装置を用いて行い、生成相の確認と格子定数の算出等を行った。試料の内部組織評価は走査型電子顕微鏡(SEM)で、各相の相分析・組成分析はエネルギー分散型分光分析(EDX)および電子プローブ微小部分析(EPMA)によって行った。また物理特性評価装置(PPMS)を用いて抵抗率測定を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

作製した STO/TO 共晶体結晶を図 2 に示す。Ir 坩堝内の原料溶融後、ダイ底面に濡れ広がった融液を下方向に引き下げることでファイバー状の共晶体試料を作製した。キャリアドープのため Nb を添加した STO/TO に関しても同様に試料の結晶引き下げを行い、さらに成長条件を最適化することで安定した形状での試料作製に成功した。無添加試料の XRD 測定結果を図 3 に示すように、試料は STO および TO のみで形成されており、不純物は存在しないことが分かった。図 4 に STO/TO の育成方向に垂直な断面の SEM 像を示す。白色の STO マトリックス相中に黒色の TO 相が均一に分散している共晶体構造が確認できた。この構造は試料全体で均一に広がっており、また成長方向のどの部分でもほぼ同一の組織が確認できた。TO は角柱状に分布しており、STO との配向関係が確認できた。また成長方向に並行な断面を観察した結果、マトリックスの STO 相中に成長方向に伸びた TO 相がロッド状に分布していることが分かった。ただし、形状が不均一な部分も比較的多く確認され、更なる内部組織の均一化にはより最適な育成条件の確立が必要であることも分かった。作製した試料のゼーベック係数を評価したところ、300 K で約-400 μV / K、100 K で-350 μV / K と、単結晶 Nb:STO より若干高い値が観測された。この値は今回の実験ではドープした Nb 量が少なく、キャリア量が低いためと考えられるが、いずれにせよ共晶構造を利用すれば、STO の熱起電力を低下させずにナノ構造を形成できることが分かった。

4. まとめ（Conclusion）

熱電材料の特性向上のため、共晶体の組織の利用を検討した。μ-PD 法により STO/TO 共晶ファイバーを作製し、目的の組織が形成できることを確認した。また TO 相は育成方向にロッド状に分布していること、試料全体で均一であることも分かった。試料のゼーベック係数は単結晶よりやや高く、共晶組織は熱起電力を低下させないことが分かった。今後は他の物性評価や、組成・成長条件の最適化により、高い特性を持った熱電材料の開発を目指す。

引用文献（Reference）

[1] A. Yoshikawa, et al., J. Cryst. Growth 215 (2000) 67.
[2] N. Yasui, et al., Adv. Mater. 24 (2012) 5464.

図 2. μ-PD 法で作製した STO/TO 共晶体。(a) 無添加、(b) Nb 添加。

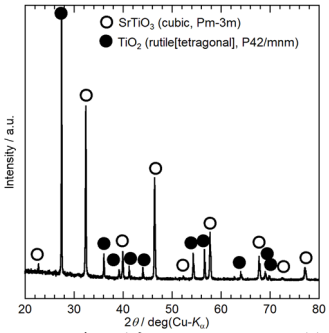


図 3. 無添加 STO/TO 共晶体の粉末 XRD 測定結果。

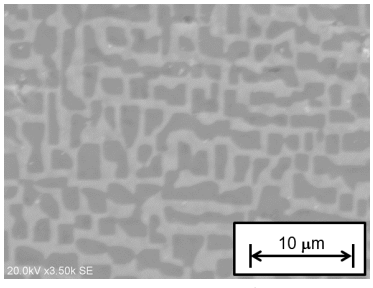


図 4. Nb:STO/TO の育成方向に垂直な面内の SEM 像。

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　未来科学技術共同研究センター　黒澤俊介

研究分担者：東北大学　金属材料研究所　山路　晃広

Development of scintillation filer for neutrinoless double beta decay experiment

Yoshiyuki Fukuda, Shunsuke Kurosawa[1], Akihrio Yamaji[2], 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 a crystal fiber of Nd:CaF_2 and NdF3 crystal grown by the micro-pulling down method and Vertical Bridgeman method.

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（0νββ）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、その結晶を東京大学宇宙線研究所で行われている暗黒物質探査実験である XMASS 実験でも使用している真空紫外領域に感度のある光電子増倍管に接着し、ガンマ線の後方散乱法を用いて 1MeV 相当の単色エネルギーの電子を観測し、発光量やエネルギー分解能の Nd 濃度依存性を昨年から測定している。測定のセットアップおよび写真を図１の通りである。

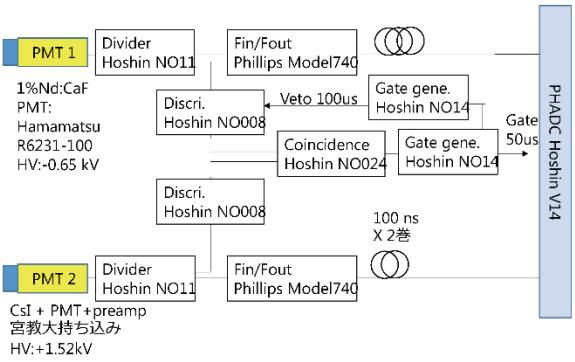


図 １　後方散乱ガンマ線による性能評価測定のセットアップ

さらに、今後の大型化を見据えて、当該年度は長いファイバーの育成、大型結晶について、マイクロ引き下げ法ないしはブリッジマン法を用いて、育成を試み、育成準備の難易度等を評価した。

３．結果および考察（Results and discussion）

図１によるセットアップでの実験は、長期の測定になることから、現在も引き続き測定を行っている。また、マイクロ引き下げ法により Nd:CaF_2 ファイバーの育成に成功したほか、立方晶の CaF_2 よりも育成が難しい三方晶の NdF_3 の育成に試みた。なお、CaF2 についてはアニール法によって比較的容易に育成が可能であることが分かっている。図２には、育成に成功した結晶を載せる。図３のように、NdF_3 でも育成が可能なことが分かった。今後は、引き続き、長期測定を続けてゆくとともに、二重ベータ崩壊実験用の新規結晶の開発を進めてゆく。

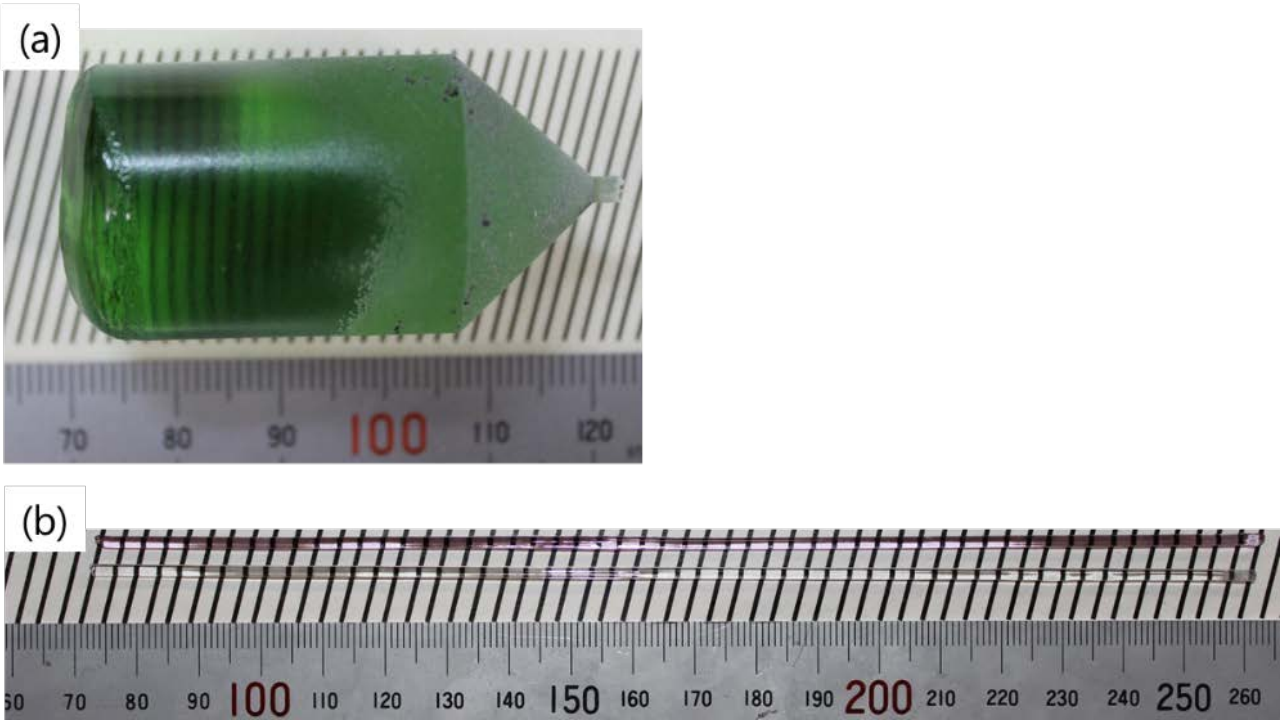


図２　育成した NdF_3 結晶（a）および Nd 添加 CaF_2 結晶（b）

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] “Discrimination of Cherenkov light in Liquid Scintillator for Neutrinoless Double Beta Decay Experiment”, Y. Fukuda,Y.Kamei,　Narengerile, A. Obata, S.Moriyama, I.Ogawa, T.Gunji, S.Tsukada, and R.Hayami, 宮城教育大学紀要 **52** 139-147 (2017).

[2] “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)

[3] “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)

[4] “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).

[5] “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).

[6] “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)

[7]”Crystal Growth and Scintillation Properties of Fluoride Scintillators”, S.Kurosawa, T.Yanagida, Y.Yokota, and A,Yoshikawa, IEEE TNS **59** 2173-2176 (2012)

ニオブ含有酸化物の晶出機構の研究

研究代表者：信州大工 太子 敏則
研究分担者：信州大工 後藤美寿々 星野樹　東北大金研 宇田聡

Study on crystallization mechanism of Nb-containing oxide crystals

Toshinori Taishi[1], Misuzu Goto[1], Miki Hoshino[1], Satoshi Uda[2]
[1]Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 380-8553
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Crystal growth, Oxide, Niobium, Ferroelectricity, Complete solid solution

Nb-containing oxide materials, such as $LiNbO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$ and $K_{1-x}Na_xNbO_3$ have interesting piezoelectric or ferroelectric properties and have been widely applied to various devices. In the present study, growth and characterization of $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (KNN) crystals, complete solid solution of $KNbO_3$ and $NaNbO_3$ are investigated. The crystal growth is conducted in Shinshu University, and evaluation and crystallization mechanism are investigated in IMR, Tohoku University. On the study in 2017, KNN crystals were grown by directional solidification, and structure and composition of grown crystals were analyzed.

1. 緒言（Introduction,）

Nb を含む酸化物結晶には興味深い物理的性質を有しているものが多い。例えばニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）は圧電体であり圧電素子、表面弾性波素子等に利用されている。ニオブ酸カリウム（$KNbO_3$）は圧電定数が大きく鉛系強誘電体の代替材料として注目されており、ニオブ酸ナトリウム（$NaNbO_3$）は反強誘電体である。また、$KNbO_3$ と $NaNbO_3$ は全率固溶混晶[1]となり、組成を変えることによって圧電特性を制御できる。

これらの単結晶を融液から成長する際に、融液組成の制御が結晶の高品質化および圧電特性にきわめて重要となる。$KNbO_3$-$NaNbO_3$ 混晶を成長する場合の組成比に対する初晶など不明な点が多く、研究の余地が多く残されている。

本研究は、これらのニオブ含有酸化物の晶出機構を解明することを目的とする。平成 29 年度は $NaNbO_3$ および $KNbO_3$-$NaNbO_3$ 混晶（以下 KNN とする）に対して検討を行う。

2. 実験方法（Experimental procedure）

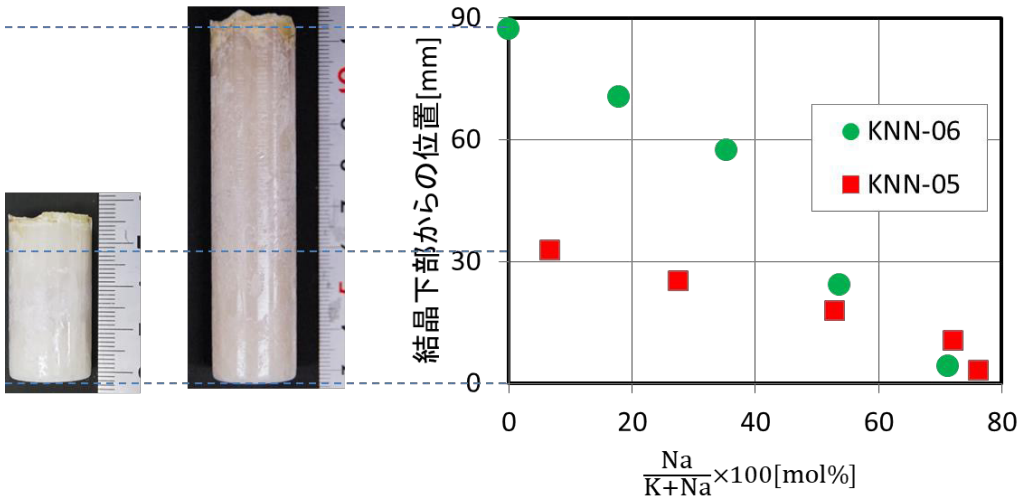
信州大学において、$KNbO_3$-$NaNbO_3$ 混晶成長に必要な原料の作製を行った。まず、化学量論組成の $KNbO_3$ と $NaNbO_3$ を作製し、これらの組成比を変えて信州大学が所有するボールミル、仮焼用高温炉などを用いて KNN 原料を作製した。次に、信州大学所有の垂直ブリッジマン法結晶育成炉を用いて、白金るつぼ中で KNN 結晶の一方向凝固実験を行った。得られた結晶の組成を EPMA により、結晶構造を XRD により評価した。

東北大学宇田研究室において、原料粉末や結晶の溶融固化の状態のその場観察による初晶の有無や示差熱分析を実施し、KNN 結晶の溶融固化現象を評価する。最終的には、各組成に対する初晶について系統的に調べ、状態図に反映させ、その晶出機構を議論する

3. 結果および考察（Results and discussion）

Fig.1(a)に一方向凝固により育成した長さが異なる 2 本の結晶の写真を示し、(b)に EPMA により評価した結晶の各部分に対応する(K+Na)組成に対する Na 組成比を示す。Na 組成比は最下部において約 80mol%であり、結晶上部に行くにつれて減少し、最終的に Na は検出されなくなった。その変化の度合いは、結晶の長さが短くなることで急峻

となった。一方、XRD の結果から結晶の各部は KNN と同じペロブスカイト構造を示しており、これらの部分には異相が存在していないことがわかった。これらのことから、KNN 結晶は KTN[2]のように異相晶出を伴うことなく、$KNbO_3-NaNbO_3$ の状態図[1]に従って晶出し、傾斜分布を有していることがわかった。また、種結晶を用いることにより、単結晶を得ることにも成功した。現在、この結晶の様々な部位から試料を切り出し、信州大学にて圧電特性を評価するとともに、東北大学宇田研究室所有の示差熱分析装置を使用して、融点、凝固点、異相の有無を評価している。



(a) 育成した結晶の写真　　(b) EPMA 測定による Na 組成の分布

Fig. 1　原料の重量を変えて一方向凝固により得られた KNN 結晶と結晶中の Na 組成分布

4. まとめ（Conclusion）

平成 29 年度に信州大学で KNN 結晶の一方向凝固による結晶育成を試み、組成の傾斜分布を有する KNN 結晶を得ることに成功した。この結晶の晶出機構や圧電特性などについては、現在評価中であり、平成 30 年度中にデータが出揃う予定である。

謝辞（Acknowledgement）

本研究の遂行にあたり、融液のご助言をいただきました東北大学金属材料研究所宇田研究室の岡田准教授、野澤助教に感謝申し上げます。

引用文献（Reference）

[1] J-F Li et al., J. Am. Ceram. Soc., **96** (2013) 677-3696.
[2] 太子敏則他, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-H112-5, 2016.

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

Influence of interparticle interaction on the crystallization and impurity exclusion processes in colloidal systems

Junpei Yamanaka, Akiko Toyotama, Tohru Okuzono
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.

Colloids are useful models to study the crystallization in general. In this study we have investigated crystallization of charged colloids in the presence of polymer, due to depletion interaction. This year we examined the following two themes. (i) Depletion interaction due to small particles: we found that charged polystyrene particles crystallize in the coexistence of smaller particles, because of depletion attraction. This system is simpler than the particle + linear polymer mixtures, because conformation change of the depletants is negligible. (ii) 3D crystallization of density matched colloids (polystyrene particles + sodium poly(acrylic acid)). By employing heavy water + light water mixtures, we prepared density matched polystyrene colloids. Under the condition where the gravitational sedimentation could be ruled out, we observed 3D crystallization processes by confocal laser scanning microscopy. Facetted crystals were formed when the depletion attraction was sufficiently strong, as observed for atomic and molecular crystals.

１．緒言

サイズの揃ったコロイド粒子は、適切な条件を選ぶと、分散媒体中で規則正しく配列し、「結晶」構造を形成する。粒子間に働く相互作用が剛体球反発のみの場合は、結晶化に粒子体積分率 ϕ が 0.5 以上の条件が必要である。また荷電したコロイド系では、粒子間に静電的な反発力が働くため、非常に希薄な条件（ϕ ～ 0.001）でも結晶化することが知られている。

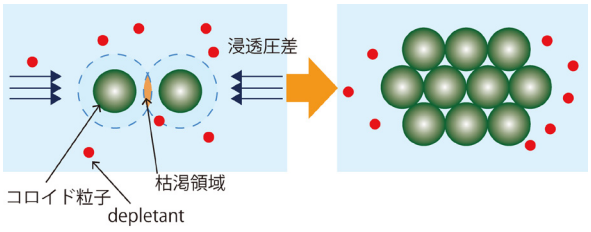


図１. 枯渇引力によるコロイド系の結晶化の模式図

我々はこれまで６年間わたり、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検討した。また、当該研究の過程で、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明らかになり、平成 27 年度より、引力系コロイドの結晶化検討を開始した。そのさいコロイド粒子は顕微鏡観察が可能な、直径 500nm ～１μm のポリスチレンやシリカの微粒子を用い、その希薄分散系に線状高分子を添加して生じる「枯渇引力」(depletion attraction)を利用した。本研究課題は平成 27 年度より開始し、29 年度が最終年度である。これまでは実験系として、線状高分子（ポリアクリル酸ナトリウム塩など）を用いてきたが、29 年度は一層単純な系として、第二成分の粒子を添加物（depletant）に用いた。また、重水／軽水の混合系を利用して粒子の比重マッチングを行い、３D 系の成長過程を顕微鏡観察した。

２．実験方法

市販または研究室で合成した蛍光ポリスチレン粒子（直径 200 nm ~ 500 nm）を用いた。半透膜を用いたガラス製膜浸透圧計を作製し用いて、25°C で浸透圧測定を行った。共焦点レーザー走査型顕微鏡(LSM、Nicon 社、C2)を用いて、結晶構造のその場・実時間観察を行った。

３．結果および考察

1:微粒子を depletant として用いた系の結晶化挙動

線状高分子の形状は、高分子濃度や塩濃度等の実験条件により異なるため、一層単純なモデルとして、形状変化の無視できる微粒子を depletant に用いた検討を開始した。サイズの異なる２種類のポリスチレン粒子の混合系で、枯渇引力による結晶化が生じることを見出した。Depletant に蛍光ポリスチレン粒子を用い、顕微鏡観察により輝度分布を決定することで、枯渇引力の駆動力である浸透圧の空間分布を定量化した。浸透圧と粒子の関係を、バルク試料の浸透圧測定により決定し、浸透圧の絶対値を評価した。本成果に関する投稿論文を、現在準備中である。

2:バルクでの結晶化検討

２８年度までは、コロイドの媒体として純水を用いた。このとき、ポリスチレンの比重（1.05）は水より僅かに大きいため、粒子は沈降により試料セル底面に濃縮されて過飽和度が増すことで、不均一核生成により結晶が生成した。今年度は３次元的な結晶形状を観察するために、重水／軽水 1:1 混合系を用い、比重マッチングを行った。ポリスチレン粒子＋ポリアクリル酸ナトリウム塩系を対象に、結晶の経時変化を観察した結果、粒子間引力が十分強いとき、明瞭なファセットを持つ多面体結晶が生成することを見出した（図２）。一方、相互作用が弱いとき、結晶は液滴状の外観になった。この挙動は、原子・分子結晶と共通しており、結晶形態と実験条件の関係について、継続して検討している。

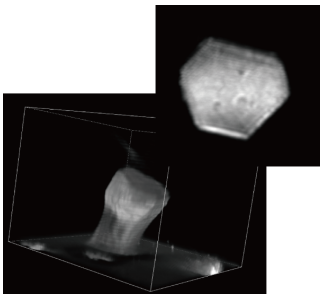


図 2. バルクで成長した３次元コロイド結晶の共焦点レーザー顕微鏡像

本期間の共同研究について、東北大学金属材料研究所 宇田教授、野澤助教らにより下記の論文が発表された。また、PCT 出願していた特許１件が、指定国移行により米国において出願された（JST の助成による）。

[論文発表]

”Step Kinetics Dependent on the Kink Generation Mechanism in Colloidal Crystal Growth ”, J. Nozawa, S.Uda, S. Guo, A.Toyotama, J.Yamanaka, J.Okada, H. Koizumi, *Crystal Growth and Design*, accepted

”コロイド結晶における 2 次元核形成過程” 野澤純，郭素霞，胡素梦，豊玉彰子, 山中淳平, 小泉晴比古，岡田純平，宇田聡.*日本結晶成長学会誌*, **2017**, 44, 96-102.

”Two-Dimensional Nucleation on the Terrace of Colloidal Crystals with Added Polymers.”, J. Nozawa, S. Uda, G. Suxia, S. Hu, A. Toyotama, J. Yamanaka, J. Okada, and H. Koizumi, *Langmuir* **2017**, 33, 3262–3269.

[国際特許出願]

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 PCT/JP2015/083862
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
US Application No. 15/534932 として米国特許出願

４．まとめ

本共同研究課題は、27 年度から３年間にわたり実施したものであり、枯渇引力を用いたコロイド結晶成長モデル系を構築できた。特に 29 年度は、第二の球状粒子を depletant として添加した場合も、高分子系の場合と同様に、結晶が生成することを見出した。また、沈降の影響を排除した実験条件下での顕微鏡観察により、粒子間引力が十分強いとき、結晶は明瞭なファセットを示すことが明らかになった。これらは原子系の挙動と類似しており、モデル系として活用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。

高温用ランガサイト系圧電単結晶ＣＮＧＡＳの育成と評価

研究代表者：富山県大工 唐木 智明
研究分担者：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, Yuji Ohashi[1], Akira Yoshikawa[1]
Department of Intelligent Systems Design Engineering, Toyama Prefectural University, Toyama 939-0398
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Piezoelectric crystal, high-temperature application, crystal growth, electric resistivity, Cole-Cole plot

Langasite-family single crystals $Ca_3NbGa_{3-x}Al_xSi_2O_{14}$ (CNGAS) (x=0–1.7) were grown at 1360–1390 ºC by a Czochralski technique along the x-axis and the pulling rate was 1.0 mm/h. x-plates were cut out for measurements of complex dielectric permittivity $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - j\varepsilon_2(\omega)$ in a temperature range from room temperature to 600 ºC at a frequency range from 0.1 Hz to 20,000 Hz using a Novocontrol Technologies' low frequency analyzers. When the temperature was higher than 350 ºC, $\varepsilon_1(\omega)$ showed a strong frequency dependency and $\omega\varepsilon_0\varepsilon_2(\omega)$ was almost frequency-independent. The $\omega\varepsilon_0\varepsilon_2(\omega)$ was an alternating conductivity and showed same behavior as the loss tangent. Around 400 ºC the specimens (x=0.3 and 1.5) showed semicircle curves (Cole-Cole plot) in complex impedance plane (z_2 versus z_1). The results indicated that an unknown ion or defect caused the alternating conductivity leading to the large dielectric loss near 400 ºC. Further investigation is required to identify the origin (what kind ion or defect) of the alternating conductivity.

1. 緒言（Introduction,）

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]。本研究グループの先行研究では、CNGS 中一部の Ga をAl で置換した $Ca_3NbGa_{3-x}Al_xSi_2O_{14}$(CNGAS、$x$=0.2–1.7) 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、実用に必要な抵抗率の最低限とされる$10^{10}\Omega$・cm の温度は、x=0.2 の310℃からx=1.0 の450℃、さらに x=1.5 の545℃に改善された[12]。しかしながら、高温絶縁抵抗率が3 桁ほど向上したにもかかわらず、誘電損失は殆ど改善されていない。本研究では、低周波の誘電特性と温度の関係を調べ、誘電損失の原因を探る。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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。調合した原料をよく混合してから 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。育成された CNGAS (x=0.3, 1.5)の圧電単結晶試料を厚み約 1.3mm の x-cut に切り出し、ミニスパッタで両面に Pt 電極を形成した。 600℃に加熱・保温してから 150℃まで温度を下げながら 50℃毎に Novocontrol Technologies 社の low frequency analyzers を用いて 0.1 Hz から 20,000 Hz の複素誘電率 $\varepsilon^*(\omega)= \varepsilon_1(\omega) - j\varepsilon_2(\omega)$を測定した。それぞれの実部と虚部を分けて、複素インピーダンス平面プロット（Cole-Cole Plot）をした。

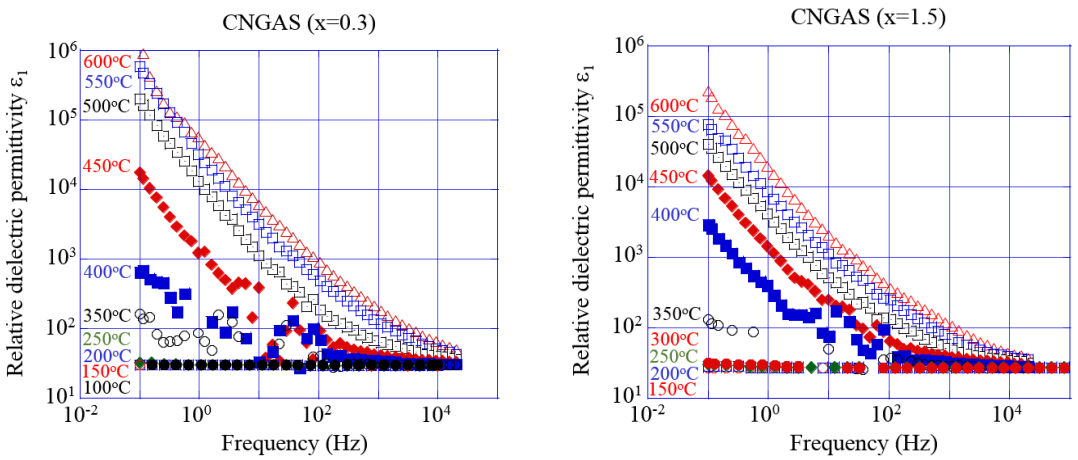


図 1　CNGAS の実部誘電率の温度と周波数特性

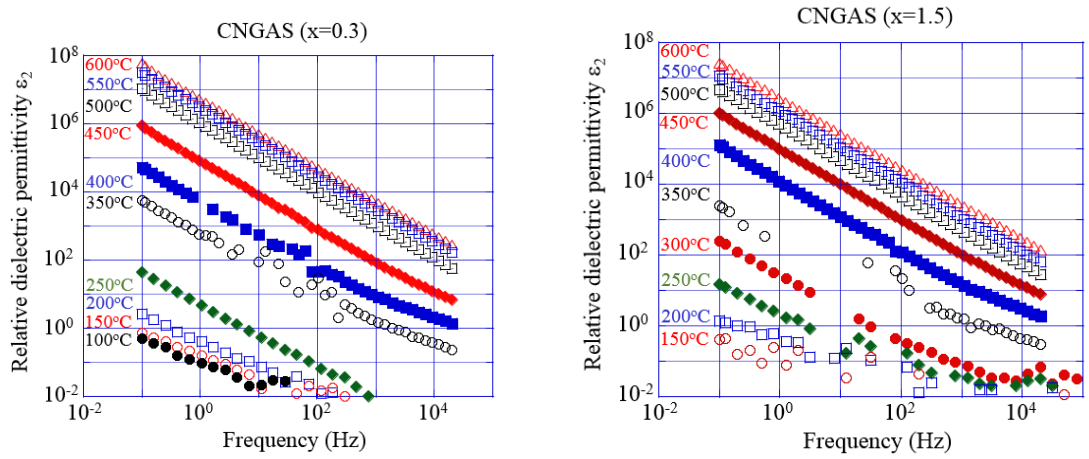


図 2　CNGAS の虚部誘電率の温度と周波数特性

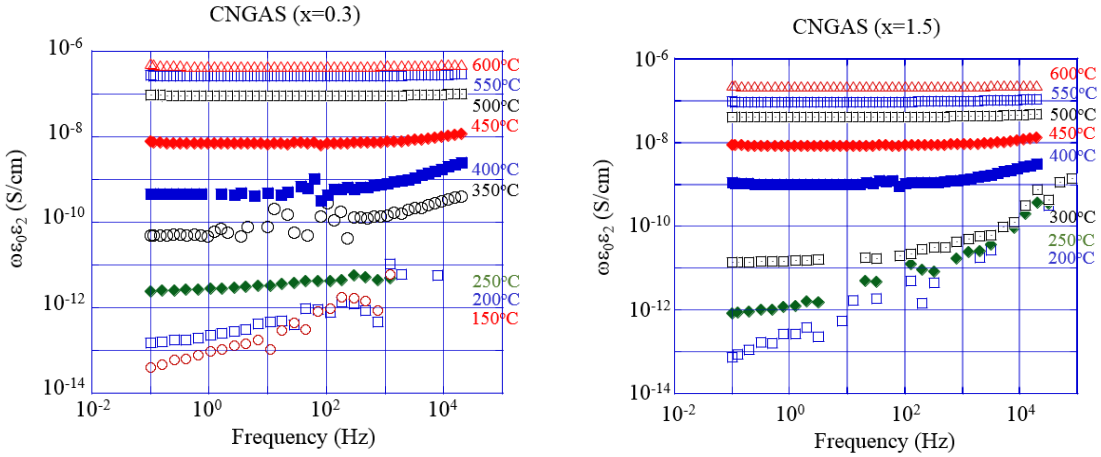


図 3　CNGAS の交流伝導率の温度と周波数特性

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に示すように、室温では $\varepsilon_1(\omega)$がほぼ一定であり、350 °C 以上になると $\varepsilon_1(\omega)$が上昇し、周波に強く依存した。高周波になるほど室温の $\varepsilon_1(\omega)$に近づく。図 2 に示す $\varepsilon_2(\omega)$は周波数と逆数関係であり、各温度での $\omega\varepsilon_0\varepsilon_2(\omega)$がほぼ定数である。その値が交流伝導率に相当する（図 3）。周波数 f = 0.1 Hz の

値と温度の関係をプロットした交流伝導率を図 4 に示す。これらは誘電損失と同じ傾向である[12]。 CNGAS (*x*=0.3)試料の 450ºC の Cole-Cole プロットを図 5 に示す。CNGAS (*x*=1.5)試料も同様で、ほぼ半円を描くことが分かった。以上の結果により、直流絶縁抵抗とは別に、温度が 400ºC 以上になるとどれかのイオン或いは欠陥が電界に誘導され、交流的な伝導率が上昇し始める。抵抗率に換算すると、約 10^8 Ω・cm 程度であり、同温度での直流抵抗率より低かった[13]。

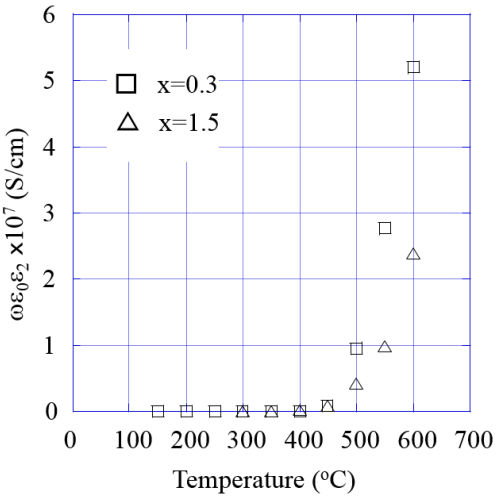


図 4　周波数 f = 0.1 Hz の交流伝導率

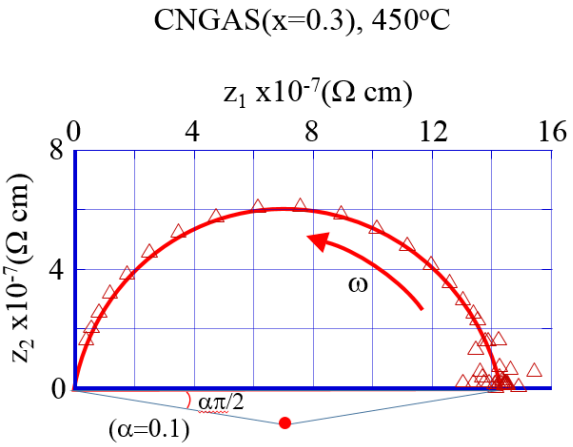


図 5　CNGAS (*x*=0.3)試料の Cole-Cole プロット

4. まとめ（Conclusion）

ランガサイト系単結晶 CNGAS(*x*=1.5)は直流抵抗率 10^{10} Ω･cm になる温度が 545 ºC に改善された。複素誘電率　ε*(ω)の分析により、誘電損失は交流的な抵抗値と関連し、直流絶縁抵抗と別のメカニズムである。しかし、どのイオン或いは欠陥が原因か、そのメカニズムと改善の方法についてはさらなる研究が必要となる。本研究で開発した CNGAS(*x*=1.5)単結晶は十分な高温直流絶縁抵抗率を持ち、デバイス試作に価値がある。

謝辞（Acknowledgement）

中国北京工業大学教授 買文旭氏の協力に感謝する。

引用文献（Reference）

1) A. A. Kaminskii, I. M. Silvestrova, and G. A. Denisenko, Phys. Status Solidi A **80** (1983) 607.
2) A. B. Ilyaev, B. S. Umarov, L. A. Shabanova, et al., Phys. Status Solidi A **98** (1986) K109.
3) T. Karaki, R. Sato, M. Adachi, J. Kushibiki, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 6721.
4) T. Karaki, T. Lv, M. Adachi, Y. Ohashi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 09LD09.
5) H. Fritze, H. L. Tuller, G. Borchardt, and T. Fukuda, MRS Proc. **604** (1999) 65.
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** (2006) 239.
8) I. H. Jung, T. Fukuda, and K. H. Auh: J. Electroceram. **13** (2004) 471.
9) S. Zhang, A. Yoshikawa, K. Kamada, E. Frantz, et al., Solid State Commun. **148** (2008) 213.
10) H. Takeda, S. Tanaka, T. Nishida, et al., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **31** (2006) 11.
11) H. Takeda, J. Yamaura, T. Hoshina, and T. Tsurumi, J. Ceram. Soc. Jpn. **118** (2010) 706.
12) T. Karaki, M. Kobayashi, S. Song, T. Fujii, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **54** (2015) 10ND07.
13) 唐木 智明、小林 正和、大橋 雄二、吉川 彰：2016 東北大金研共同研究報告書。

結晶シリコン太陽電池モジュールの電圧誘起劣化の結晶欠陥解析に基づく原理解明

研究代表者：北陸先端科学技術大学院大学 大平 圭介
研究分担者：東北大学金属材料研究所 大野 裕、名古屋大学未来社会創造機構 沓掛 健太朗
北陸先端科学技術大学院大学　山口 世力、小松 豊

Mechanism clarification of the potential-induced degradation of crystalline silicon photovoltaic modules based on crystal defect analysis

Keisuke Ohdaira[1], Seira Yamaguchi[1], Yutaka Komatsu[1], Yutaka Ohno[2], Kentaro Kutsukake[3]
[1]Japan Advanced Institute of Science and Technology, Nomi 923-1292
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya University, Nagoya 464-8601

Keywords: potential-induced degradation, crystalline silicon solar cell, photovoltaic module, stacking fault, sodium

We have investigated the potential-induced degradation (PID) of n-type crystalline Si photovoltaic modules. Under a negative bias application, n-type crystalline Si photovoltaic modules show first rapid short-circuit current density (J_{sc}) and open-circuit voltage (V_{oc}) reductions, followed by a reduction in fill factor. Further V_{oc} and FF reductions are seen under further longer PID stress. The first and second PID can be recovered by applying a positive bias, whereas the performance of the module does not recover after the third degradation. These phenomena are different from those observed in p-type crystalline Si PV modules. The introduction of sodium atoms into the Si cells are confirmed after the PID tests. Difference in the interaction between sodium atoms and stacking faults depending on the types of crystalline Si is also confirmed.

1. 緒言（Introduction）

大規模太陽光発電システムにおいて、太陽電池モジュールの接地されたフレームとセルとの間の高電位差に起因して発電特性が劣化する、電圧誘起劣化(potential-induced degradation: PID)の問題が顕在化している。世界各地で大規模太陽光発電所の建設が相次いでいる現状において、PID の対策は急務であり、学問的見地からの抑止策の提案が求められている。PID のメカニズムとして、特に p 型結晶 Si ウェハを用いた汎用の太陽電池モジュールについては、ある程度原理解明が進んでおり、モジュールのカバーガラスなどから結晶 Si 太陽電池セル内に侵入し積層欠陥に面状に析出した Na が、表面 n 型エミッター層を貫く導電経路となり、曲線因子を低減させることで変換効率が低下することが知られている [1)]。一方、n 型 Si ウェハを用いた太陽電池モジュールにおいては、PID の発現は確認されるものの、導電経路形成による劣化とは異なる現象が見られている [2)]。この原因として、Si セル内での Na の分布や存在形態が異なる可能性が考えらえる。そこで本研究では、n 型結晶 Si 太陽電池モジュールの PID 現象、および回復現象のさらなる解明とともに、Si セル内の Na の分布、Na と積層欠陥の相互作用に Si の極性が与える影響について調査を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

20×20 mm^2 の窒化 Si(SiN_x)/二酸化 Si(SiO_2)積層パッシベーション構造をもつ n 型結晶 Si セルを白板強化ガラス/エチレン･酢酸ビニル共重合体(EVA)/セル/EVA/バックシートの順に重ねてラミネートし，モジュールを作製した。温度 85 °C、湿度<2%RH の環境下で、カバーガラス表面に設置した Al

板を基準としてセル側に−1000 V を印加することにより、PID 試験を行った．PID 試験による劣化を確認した後、PID 試験と同じ環境下で、Al 板を基準としてセル側に +1000 V を印加することにより、回復試験を行った。また、各劣化および回復の段階におけるセル中の Na の分布を、二次イオン質量分析(SIMS)により評価した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に、PID 試験前後および回復試験後の 1 sun 光照射下での *J*–*V* 特性を示す。PID 試験時間は(a)120 秒、(b)12 時間、(c)480 時間で、それぞれ、短絡電流密度(J_{sc})および開放電圧(V_{oc})が低減する第 1 の劣化、曲線因子(FF)が低減する第 2 の劣化、V_{oc} と FF のさらなる低減を引き起こす第 3 の劣化を示す [3]。回復試験時間は事前の劣化試験の時間と同じに設定した。120 秒劣化させた試料に対して回復試験を行うと、劣化は完全に回復した。これは、表面 SiN_x 膜中に蓄積した正電荷の放出によると考えられる [2]。12 時間劣化させたモジュールにおいても、劣化はほぼ完全に回復した。これは、SiN_x 膜からの正電荷の放出とともに、pn 接合の空乏層に導入された Na の外方拡散に起因すると考えられる。一方、480 時間劣化させた試料に対して回復試験を行った場合には、わずかにしか回復しなかった。これは、長時間 PID 試験によってセルの奥深くに拡散した Na は回復試験後も Si 内部に残存し、この残存した Na が再結合中心として働くためと考えられる。これらの結果は、回復の程度が劣化の程度に強く依存することを示唆する。以上の結果の他、劣化後のセルの *J*–*V* 特性における superlinear な関係も観察されており [3]、p 型結晶 Si とは異なる PID 現象が起きることを長時間 PID 試験においても確認した。

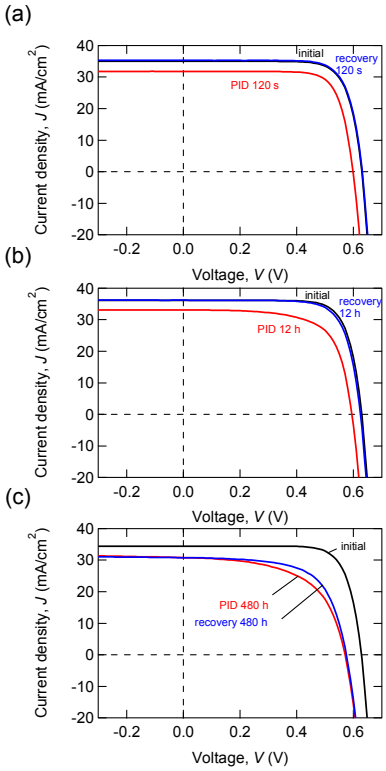


図 1 PID 試験前後および回復試験後の 1 sun 光照射下での *J*–*V* 特性

図 2 に、各劣化および回復段階の n 型結晶 Si セル中の Na 原子の SIMS プロファイルを示す。PID 試験後のモジュールのセル内の Na 濃度は PID 試験なしのモジュールのセル内と比べて高く、第 3 の劣化後のモジュールのセル内の Na 濃度は、第 2 の劣化後のモジュールのセル内よりもはるかに高い。これは、PID 試験により、Na がセル内に導入され、長時間 PID 試験により、さらに多数の Na がセル内に導入された可能性を示唆する。また、第 2、第 3 の劣化後に回復試験を行ったモジュールのセル内の Na 濃度は、各劣化後の Na 濃度よりも低くなっている。これは、回復試験により、Na がセル内から外方拡散した可能性を示唆する。

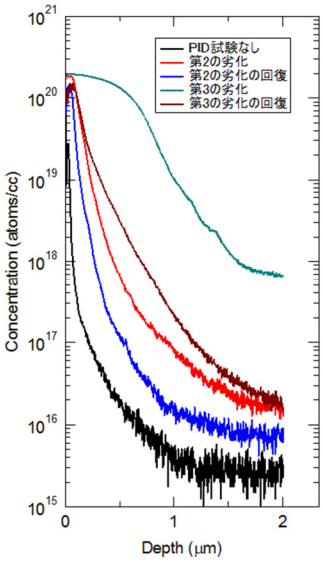


図 2 各劣化および回復段階での n 型結晶 Si 太陽電池中の Na 原子の SIMS プロファイル

これらの結果の他、Si 中の積層欠陥と Na の相互作用について、p 型結晶 Si 中と n 型結晶 Si 中で違いがあることも明らかとなっており [4]、使用する Si 基板の極性により PID の挙動に差異が見られることとの相関も得られた。

4. まとめ（Conclusion）

n 型および p 型結晶 Si 太陽電池の PID の挙動に関し、デバイス特性、セル内の Na 分布、積層欠陥と Na の相互作用という複数の側面からその違いを明らかにした。

引用文献（Reference）

1) V. Naumann, D. Lausch, A. Hähnel, J. Bauer, O. Breitenstein, A. Graff, M.Werner, S. Swatek, S. Großer, J. Bagdahn, and C. Hagendorf, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **120**, 383 (2014).

2) S. Yamaguchi, A. Masuda, and K. Ohdaira, Appl. Phys. Express **9**, 112301 (2016) .

3) Y. Komatsu, S. Yamaguchi, A. Masuda, and K. Ohdaira, Microelectronics Reliability **84**, 127 (2018).

4) 大野裕、森戸春彦、沓掛健太朗、米永一郎、横井達矢、中村篤智、松永克志、第 65 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集、18p-D101-5.

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

The improvement in water dispersibility and the photostability of folic acid (FA) was achieved by the combinatorial processes of wet beads-milling and freeze-drying with transglycosylated naringin (naringin-G). The median particle size of bead milled FA with naringin-G was markedly decreased as time passing, and eventually reached below 100 nm after milling for 300 min. The freeze-dried FA formulation after bead milling with naringin-G exhibited a clear state in the re-dispersed water, and nearly unchanged in particle size distribution. The median particle size of freeze-dried FA formulation with naringin-G was maintained below 100nm. Freeze-dried FA formulations after beads milling showed rapidly improvement in the release rate compared with untreated FA in pH1.2 buffer solution. The release rate of freeze-dried FA formulation with naringin-G exhibited at least 5-fold enhancement than that of untreated FA. FA formulation with naringin-G would be stable in room condition (500lx) for 3 days in liquid state. Naringin-G prevented the photodegradation of FA by the antioxidant effect and scavenged radicals. These findings indicated that freeze-dried FA formulation with naringin-G could improve its water-dispersibility and photodegradation, by the effect of naringin-G as dispersant, cryoprotectant, and antioxidant.

1. 緒言（Introduction,）

葉酸は生体機能を正常に保つために欠かせない化合物である。妊娠初期における葉酸摂取が胎児の神経管閉鎖障害の発生を低減化すると報告[(1)]されており、特に妊婦に対し栄養補助食品による葉酸摂取が推奨されている[(2)]。しかし、葉酸の溶解性は pH に依存し、弱酸性化合物であるため、低 pH 領域における溶解性の低下が問題となる。そのため、胃内での溶解性を維持し、吸収性を上昇させることが困難である。さらに、葉酸は酸素共存下において光により容易にラジカル分解することが知られている。これら問題点を改善するため、酵素処理技術により糖を転移させた糖転移化合物である糖転移ヘスペリジン、糖転移ナリンジンに着目した。糖転移化合物は、難溶性化合物の溶解性を改善し、抗酸化作用を有することが知られている。本研究では、糖転移ヘスペリジン、糖転移ナリンジンを粉砕助剤として使用し、湿式ビーズミル粉砕による葉酸の微粒化を行うことで葉酸の溶解性及び光安定性改善を目指した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

2.1 試料

葉酸 (Folic acid: FA)は 6-methylpterin、p-aminobenzoic acid、glutamic acid の 3 つの構造式から成る化合物である。添加剤として糖転移ヘスペリジン (α-glucosyl hesperidin: Hesperidin -G)、糖転移ルチン(α-glucosyl rutin: Rutin-G)および糖転移ナリンジン(α-glucosyl naringin: Naringin-G)及び粉砕助剤として汎

用されている Poly vinylpyrrolidone (PVP) Kollidon K30 を使用した。

2.2 湿式ビーズミルによる葉酸微粒子の作製

ビーズミルによる湿式粉砕機として Ultra Apex Mill(寿工業社製)(Fig .1)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、葉酸 1 mg/mL に対して各種糖転移化合物および水溶性高分子の PVP-K30 を 10 mg/mL 添加し、湿式粉砕を行った。葉酸の経時的な粒子径変化は動的光散乱法を用いて評価した。粉砕後の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及び再分散時の溶解性を評価した。また、凍結乾燥製剤を再分散させた溶液を用いて葉酸の光安定性試験を行った。

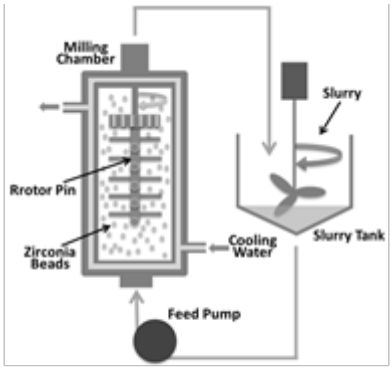


Fig. 1 Schematic of bead milling process.

3. 結果および考察（Results and discussion）

3.1 湿式ビーズミル粉砕中の葉酸メジアン粒子径の経時変化

Fig. 2 に湿式粉砕中の FA メジアン粒子径の経時変化を示す。FA 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 FA 粒子が凝集したと考えられる。また PVP を使用した湿式粉砕においても 100 nm 付近まで粒子径減少後、粉砕時間の経過とともに FA 粒子径が増大した。一方、各種糖転移化合物を添加したものについては、100nm に達した後も粒子径の減少が認められた。特に、Naringin-G 共存下での湿式粉砕により、葉酸の平均粒子径は約 50 nm 以下まで減少した。

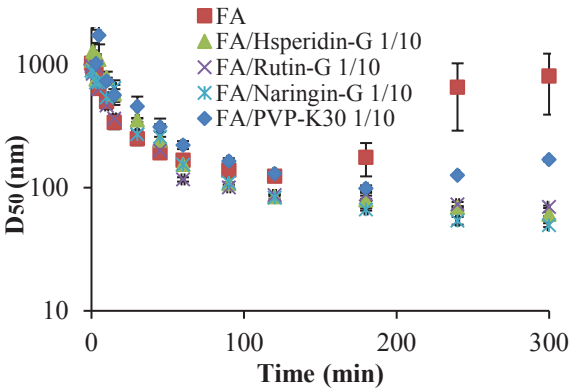


Fig. 2 Changes in median particle size during bead milling.

Table 1 Mean particle diameter of milled slurry after 24 h storage and resuspended freeze-dried powders

Samples	Milled slurry (nm)	Re-suspended freeze-dried powders (nm)
Untreated FA	1290 ± 126	-
Beads milled FA	808.2 ± 416.5	2734 ± 1255
FA/PVP-K30	169.0 ± 6.0	2921 ± 695
FA/Hsp-G	69.9 ± 1.6	81.0 ± 3.8
FA/Nrg-G	49.7 ± 1.8	58.9 ± 1.1

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。Hsp-G、Nrg-G を添加した懸濁液を室温下で 1 日保存した溶液において FA ナノ粒子が凝集することなく、粒子径を維持していた。さらに凍結乾燥製剤を再分散させた水溶液において、FA 単体及び PVP を添加した条件では、粒子の著しい凝集が認められたのに対し、Hsp-G、Nrg-G を添加した条件では凝集を認めず、ナノ粒子の再分散性に優れていた。

3.2 胃内環境における葉酸の溶出性評価

凍結乾燥した葉酸製剤について PXRD を用いて構造評価したところ PVP および Naringin-G いずれを使用した製剤も粉砕時間に応じて Bragg peak 強度の減少が観察された(**Fig. 3**)。これは粉砕により葉酸製剤のナノ結晶化や歪の蓄積および非晶質化が進行していることを示している。FA/PVP(1:10) 凍結乾燥製剤を再分散させた溶液においては、FA 粒子の凝集が認められ、PVP の分散剤としての効果は認められなかった。一方、FA/Naringin-G (1:10) 凍結乾燥製剤を再分散させた溶液においては、FA 粒子は凝集することなく 100nm 以下の粒子径を維持した。SAXS による評価の結果、FA/PVP(1:10) 凍結乾燥製剤では散乱強度プロファイルにより、PVP の凝集が示唆される。一方、FA/Naringin-G (1:10) 凍結乾燥製剤では PVP で認められたような凝集傾向は認められなかった。

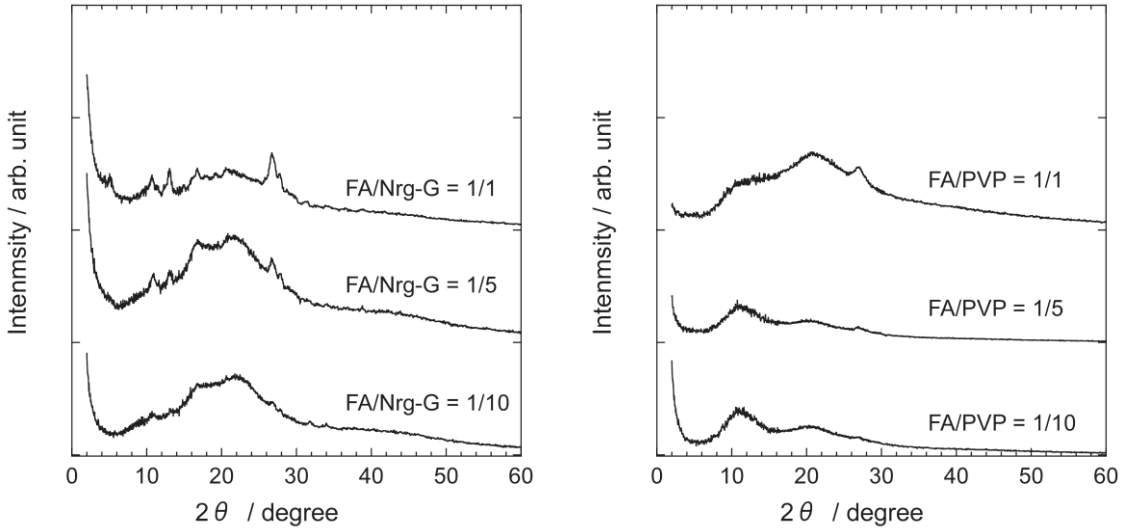


Fig. 3 Powder X-ray diffraction patterns of bead-milled folic acid with (a) naringin (b) PVP.

3.3 胃内環境における葉酸の溶出性評価

Fig. 4 に溶出試験第 1 液に対する FA の溶出性について評価した結果を示す。湿式粉砕を行ったいずれの製剤においても物理的混合物と比較して、溶出性の改善が認められた。特に Nrg-G を使用した製剤において、溶出試験開始約 30 分で仕込み量が全量溶解し、著しい溶出性の改善が確認された。これは、Noyes-Whiteney 式で表されるように粉砕による粒子径減少により、粒子の比表面積が増大したため、ナノ粒子表面から葉酸の溶出速度が大幅に改善されたと考えられる。

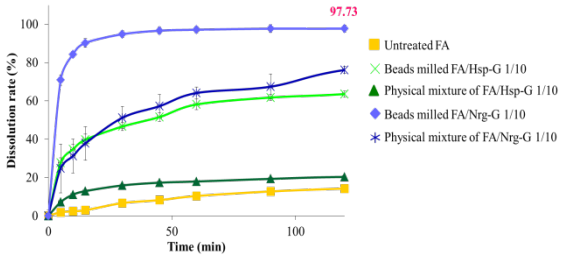


Fig. 4 Dissolution profile of freeze-dried samples and physical mixtures in JP 1st fluid.

3.4 葉酸の室内環境下における光安定性

FA 原末は光照射 2 日目には FA 残存率が 20 %以下まで低下し、3 日目には完全に分解していたのに対し、糖転移化合物を添加した条件では光照射 3 日目においても約 80 %の FA 残存率が示された。

光分解抑制のメカニズムは、Hsp-G、Nrg-G が有する抗酸化作用により液中でラジカルを捕捉し、FA のラジカル分解を抑制したと考えられた。

4. まとめ（Conclusion）

高分子に比べても、再分散性が高く粉砕助剤として、糖転移化合物は有効であった。胃内 pH1.2 においても溶解度原末に比べて高く、溶解性が改善された。さらに、糖転移化合物の抗酸化作用を利用して、光に不安定である葉酸についても光安定性を改善できた。

引用文献（Reference）

1) Donnelly, JG: Folic acid. Crit. Rev. Clin. Lab. Sci. 2001, 38, 183-223
2) Molly, AM., Scott, JM.,Folates and prevention of disease, Public Health Nutr. 2001, 38, 183-223.

プロトン伝導体ビビアナイト(藍鉄鉱)とメタビビアナイトの結晶構造解析

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

Crystal Structural Analyses of Proton Conductor Vivianite and Metavivianite

Akira Yoshiasa[1], Akihiko Nakatsuka[2], Kazumasa Sugiyama[3], Hirsoshi Arima[3]
[1] Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555
[2] Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: hydrogen atom positions, proton conductor, crystal structure, single crystal XRD

The knowledge about the atomic level structure, thermal vibration and chemical bonding characters is required because of the elucidation of the physicochemical property and the high functionality for advanced materials. We report the recent results on the natural proton conductor and newly discovered minerals. The famous minerals of vivianite [$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$] and prosopite [$CaAl_2F_4((OH)_{4-x}F_x)$] have complex crystal structures with hydrogen atoms. We refined the atomic coordinates of all the atoms including hydrogen atoms. It is known that some hydrous minerals show unique crystallographical features such as the locally concentrated deformation and characteristic changes in the electron orbits. We investigated the unique bonding among the cation, water molecules and hydroxyl groups. It can be seen that there are various proton conduction paths. The protons could be moving around the polyhedra through vacancies. It can also be interpreted that the faster oxidation reaction observed especially in vivianite as a color change is caused by proton conduction. The reaction of $Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \square_{vacancy}$ is initiated when the Fe^{2+} ion in one of the minerals in this group is oxidized partially. Desorption of hydrogen would happen through the specific space.

1. 緒言(Introduction,)

超イオン導電体など複雑で多様な結晶構造を有する先端材料や新規化合物の精密構造解析を行い、結晶化学的な詳細と物性発現機構との関連性を解明することは、新規かつ新特性を示す物質材料の開発には欠かすことのできない基礎研究である[1-8]。さらに、含水鉱物である藍鉄鋼(vivianite)などの天然物の中には、結晶化学的に特異挙動が実験的に観測できる系も多く発見されており興味深く、最新の技術・解析法を駆使することで、公表データの更新と高精度化が可能となり、構造物性科学に大きな進展を与えることができると考えられる。今回、多種の物質の研究を行った中から、一例として天然含水鉱物 vivianite [$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$] と prosopite [$CaAl_2F_4((OH)_{4-x}F_x)$]についての研究詳細を主に報告する。

2. 実験方法(Experimental procedure)

vivianiteとprosopite、及び関連鉱物の含水複合酸化物の詳細を知るために、精密な結晶構造解析や局所構造解析を金研のイメージングプレートを搭載した各種X線回折装置により実施した。空間群決定と水素位置、水素結合の詳細を明らかにし、水素結合のドナー・アクセプター関係や3次元的に繋がるプロトン伝導経路と導電機構の議論を目指した[6,7]。含水鉱物には、インコメンシュレート相などの報告もあり、ランダム性と相変化においても不明瞭なことが多い。Vivianiteは酸化が進むと低対称のmetavivianiteに変化し、最終的に不規則構造を経て、非晶質化する。水素が拡散することで起こるプロトンのランダム性とフレームワークの乱れとの関連性も調査した(図1)。今回の研究プロジェクトでは、vivianiteとprosopite、及び関連鉱物群の詳細構造を原子レベルで明らかにすることによって、水素原子の拡散機構や物性発現の原理を知る上で興味深い結果が得ることができた。差フーリエ法により観測された水素原子位置の詳細を図2に示す。

天然産鉱物結晶の単結晶構成を熊本大学設置の各種高圧高温育成装置により育成した。精密構造解析用に単結晶は真

球に整形し、各種補正を厳密化する実験を行った。回折強度データを120°までの高角・広範囲で獲得し、*R* 因子が0.01から0.03の高精度の精密化に成功した。図3に共同研究にて行ったHfO2試料の格子定数と体積、c/a比の温度変化を示す。正方晶―立方相転移では体積変化にとびはなく、連続的に熱体積膨張が観察される。この転移は、転移前の前駆現象が観測観測される。

3. 結果および考察(Results and discussion)

奈良県登美ケ丘産 vivianite Fe3(PO4)2･8H2O (a=10.1518(6), b=13.4327(7), c=4.7005(3), β=104.692(2), V=620.03, Z=4, 空間群 C2/m)の X 線単結晶構造精密化を行った。金研設置の単結晶構造解析システム RAPID により測定し、原子座標及び水素原子座標位置を決定した。稜共有した八面体 M2O6(H2O)4 二量体と頂点を共有した単独の MO2(H2O)4 八面体が PO4 四面体によって結び付けられている。特異な水分子-陽イオン間距離、構造歪等を他の藍鉄鉱グループ間での結晶化学的な比較を行った。この構造グループの独特な水分子-陽イオン結合距離は M 席の占有元素で系統的な変化を示す。藍鉄鉱グループは空気中で起こる早い遷移金属 M の酸化反応(瞬く間に色が変化する)は、層間の水素原子よる電荷移動により M 席イオンの酸化反応、$M^{2+} + H_2O \leftrightarrow M^{3+} + (OH)^-$、が起こることによる。この酸化反応は速いプロトン伝導に起因している。研究代表者は、これらの興味ある物質群のボンド・バレンス計算を実施することによって、含水鉱物での水素伝導経路が1次元、2次元および3次元と多様性があることに着眼した。本研究では、本物質群の持つ優れた特性を各種のデバイス等に応用するため、主として陽イオンの結合状態および水素位置に関する詳細な結晶学的データの獲得を目指している。

プロソパイトは無色の鉱物で、含有する微量遷移金属イオンにより淡青緑色や淡赤色などバラエティーに富んだ色をもつ水酸化物フッ化物である。水素結合の詳細やFとOHの固溶関係やその規則・不規則性など結晶化学的に興味深い点が多いにもかかわらず、構造の詳細が明らかにされていなかった。Pudvkina et al. (1973) により構造解析が行われているが、水素結合や陰イオンの席選択制、関連鉱物との比較など等不明な点が残されていた。今回、組成変動を検討するため、科学博物館所有試料等各地のプロソパイト(化学組成 CaAl2F8-x(OH)x x=4～5,空間群:C2/c)の F を含めた化学分析を EPMA にて行った結晶構造精密化を金研設置単結晶構造解析システム(RAPID)により行った。これまで不明であった水素位置を差フーリエ法により確定し、座標位置を決定した。得られた構造を図2に示す。また Bond-valence 法によって電荷バランスと水素結合関係を明らかにした。この構造は、2種類の Al(F,O)6 八面体と1種類の Ca(F,O)7多面体により構成されている。F が主に占有する2種類の F1、F2 席は OH の置換がわずかであるが確認される。一方2種類の OH 席は F の置換は認められなかった。O1H1 基は O2 がアクセプターであり、O2H2 基は F2 がアクセプターである。H(1)…O(2)は 2.057(1)Å、<O1-H(1)…O(2)は 155.8(1)°、また、H(2) …F(2)は 1.977(1)Å、<O2-H(2)…F(2)は 152.6(1)° である。いずれも代表的な水素結合が確認できた。Bond-valence 法による計算結果も妥当なものであった。この構造は F と OH が基本的に規則配列しているもので、理想的には CaAl2F4-x(OH)4+x のように化学式が表せる。 [101]方向に平行に連続なプロトン電導の経路となるトンネル構造を有している(図 2)。プロトン導電性に大きな1次元異方性があると確認できた。

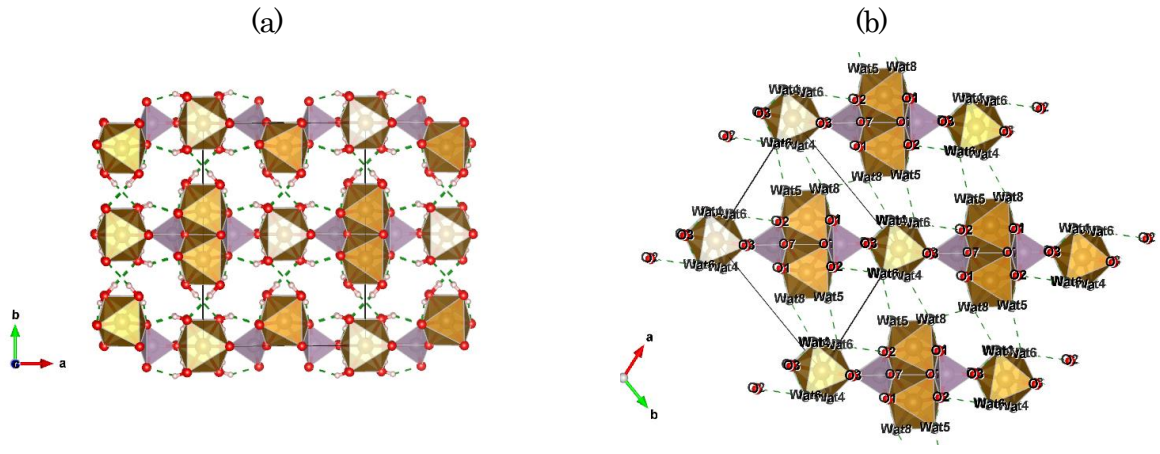


Fig.1 (a)水素原子を含めた構造精密化に成功した vivianite の結晶構造。水素結合を破線で示している。 (b)酸化が進むと低対称化し metavivianite に変化する。さらに酸化が進むと非晶質化が起こる。

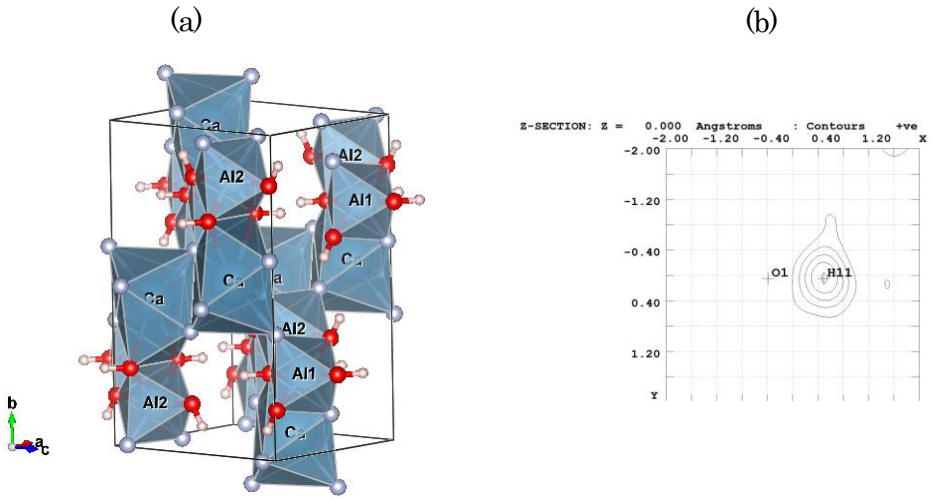


Fig.2 (a)水素原子を含めた構造精密化に成功した prosopite の結晶構造。 (b)差フーリエ法により可視化した水素原子の電子密度分布。

高いプロトン導電性を有する含水鉱物では、プロトン席が連続した経路状の規則配列、水分子-水酸基とプロトンが着-離脱を行える構造的融通性、プロトン席の欠陥を伴うなど超イオン導電体特有の構造特性をもっている。藍鉄鋼、プロソパイト、レグランダイトやパラアダム石、アダム石、ストラシミ石、スペンサー石、タルブット石などこれらの物質群では、明確なプロトン伝導経路(トンネル構造)を有している。また多様な水素結合様式を構造中に有することが、伝導拡散の際に起こる構造緩和と密接に関係すると考えられ、水素結合様式の詳細研究は、水素の関与する物質の反応プロセスを知ることにも繋がる。関連結晶では$M(F,O)_6$陽イオン八面体席が稜や頂点を共有してフレームの一部を形成する。稜共有により、M-M距離は伸長しO-O共有稜は収縮する。しかし、特異な水素結合により、このポーリング則を破ったような異常な多面体歪や電荷バランスの不均衡が観測される。特にプロトン経路に多様性がある含水鉱物の構造解析では、局所構造の違いによるプロトン伝導や拡散に対するレスポンスの違いや共有稜間の陽イオン-陽イオン反発の緩和の効果など、物性解釈に繋がる有用な結果が得られた。超イオン伝導現象は古典論で扱えることを報告してきたが、プロトン伝導性は量子効果が観測され、低温域での観測や相転移近傍の変化や、動力学的効果など実験的観測に繋げてゆく。

3. まとめ(Conclusion)

天然産プロトン導電体vivianiteとprosopiteには局所配位環境の異なる多様なプロトン席や水素結合様式が観測される。超イオン導電現象の一つとしてプロトン導電性の多様性と物性発現機構解明の構造研究を追行できた。天然産鉱物から良質な単結晶の探索や圧力をコントロールした単結晶合成実験、水素原子位置の回折法による決定、結合電荷計算による電荷バランスの確認、第一原理計算による電子軌道等の計算など、複雑で多様な誘導構造解析、新規物質創成の基盤研究を進めている。ここでは複合酸化物フッ化物中の水素位置、陽イオン席の歪みを中心に述べてきた。本物質群では、多様な水素結合様式を構造中に有する特徴が、伝導拡散に伴う局所構造変化を緩和し、結果として高いプロトン伝導をもたらす要因となることを明らかとすることができた。今後は、この成果に基づき、過剰水素添加や水素欠損などの条件も操作することで、新規有用デバイス創作に向けた研究へと展開したい。そして、このような結晶のランダム性・不均一性の構造評価が、伝導ダイナミクスの理解に大きく貢献できると考えている。

蛍石型の超イオン導電体であるジルコニアやハフニア、ペロブスカイト型の$SrZrO_3$、スピネル型の新鉱物候補結晶等の関連した物質群の構造情報を高温・高圧下でのその場観察等によっても研究成果を得ることができている。これら、精密構造情報や分光法による電子状態等の情報獲得には、結晶性の良い単結晶試料の選別や不規則構造、ランダム構造の決定など、結晶学的知識と評価方法が不可欠である。金研所有の最先端装置を用いた先端科学者との共同研究を今後も継続し、超高圧や超重力、衝撃圧縮、パルスパワー利用などユニークな手法による合成・育成法を併用して、未知物質発見や優れた特性発現の本質解明に努めたいと考えている。

引用文献（Reference）

1) Determination of elastic constants of single-crystal chromian spinel by resonant ultrasound spectroscopy and implications for fluid inclusion geobarometry. Kenya Ono, Yuya Harada1, Akira Yoneda, Junji Yamamoto, Akira Yoshiasa, Kazumasa Sugiyama, Hiroshi Arima, Tohru Watanabe. Phys. Chem. Minerals (2017) DOI 10.1007/s00269-017-0912-3
2) 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
3) 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
4) 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
5) 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
6) 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
7) 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.
8) 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

温度をパラメータとした Ca-Ge-O-H 系正方晶ハイドロガーネットの単結晶 X 線構造解析

研究代表者：山口大院創成　中塚 晃彦

研究分担者：熊本大院自然　吉朝 朗　東北大金研　杉山 和正　奥部 真樹　有馬 寛

Akihiko Nakatsuka, Akira Yoshiasa[1], Kazumasa Sugiyama[2], Maki Okube[2], Hiroshi Arima[2]

Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611

[1]Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

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

Keywords: hydrogarnet, $CaGeO_3$ high pressure garnet phase; single crystal X-ray diffraction; hydrogen bonding

The single crystal of a tetragonal hydrogarnet derived from $CaGeO_3$ garnet (space group $I4_1/a$) was successfully synthesized at 3 GPa and 1273 K under the presence of H_2O component. In this study, we performed the single crystal X-ray diffraction analyses of this compound in the range of 98 to 373 K. The refined occupancies at 298 K yielded a composition of $CaGe_{0.88}\square_{0.12}O_{2.52}(OH)_{0.48}$. The position of H atom was determined from the residual electron density distributions at 298 K, and successfully refined by least-squares method. The resulting distances between the H atom and adjacent O atoms are O6–H = 0.76(4) Å and H···O3 = 2.39(4) Å. Although the latter distance is close to the maximum allowance for possible hydrogen bond, the thermal vibration behavior of O3 atom indicates that it surely interacts with H atom. Thus, a weak hydrogen bond is formed between H and O3 atoms. In future, we will examine the atomic displacement behavior of H atom from the results of variable-temperature structure refinements.

1. 緒言

最近我々は、高圧安定相である $CaGeO_3$ 正方晶ガーネットが容易に水酸化し、ハイドロガーネットを形成することを見出した。 ハイドログロシュラーに代表されるように、これまでに報告されているハイドロガーネットのほとんどが立方晶であるのに対して、このハイドロガーネットは正方晶であり、低対称性をもつという点において、特異なハイドロガーネットである。この $CaGeO_3$ 正方晶ガーネットの水酸化は、$GeO_4 \leftrightarrow (OH)_4 + \square$（□：空孔）の置換、すなわち、4 配位 Ge イオンの欠損と同時にそれに配位していた酸素原子が OH 基と置換することによって起こり、生成したハイドロガーネットの一般式は $CaGe_{1-x/4}\square_{x/4}O_{3-x}(OH)_x$ と表わすことができる。このハイドロガーネットの水素位置を特定し、OH 基の席選択性を明らかにすることは、ハイドロガーネットの水酸化メカニズムの解明に重要な情報を与えうる。

このような背景のもと、貴研究所での 2014 年度共同利用研究において、我々は $x = 0.393$ の組成をもつ単結晶試料を合成し、X 線構造解析を行ったが、この試料では水素量が少ないため、水素位置や水素結合の詳細に関して不明な点が多かった。そこで本研究では、新たに水素量のより多い単結晶試料を合成し、その単結晶 X 線構造解析から水素位置と水素結合の詳細を明らかにすることを目的とする。さらに、水素の原子変位挙動などの詳細な構造情報を得ることを目的とし、この試料の温度変化実験も試みた。

2. 実験方法

出発物質として $Ca(OH)_2$、GeO_2 を用い、$CaCl_2 \cdot nH_2O$ フラックスと混合し、金カプセルに封入した後、キュービックアンビル型高圧発生装置を用いて高温高圧下で単結晶合成実験を行った。3 GPa・1273 K で 6 時間保持した後、973K まで 11 時間で除冷し、その後急冷した。4 軸型 X 線回折装置を用いて、急冷回収した単結晶試料の X 線回折強度測定を行った。MoKα 線（λ = 0.71069 Å）を用い、$2° \leq 2\theta \leq 80°$の領域において 98～373 K の温度範囲において測定を行った。回折強度データに対して、

Lp 補正、吸収補正（ψ-scan）、消衰補正を行った。構造精密化には、$F_o > 3\sigma(F_o)$の精度をもつ独立反射を用い、完全マトリックス最小二乗法プログラム SHELXL2014[1] を用いた。

3. 結果および考察

室温（298 K）での席占有率の精密化の結果、今回の単結晶試料の組成は $CaGe_{0.88}\square_{0.12}O_{2.52}(OH)_{0.48}$ と求まった。これは、過去に報告した試料よりも多い水素量をもつ。また、O6 酸素のみによって配位されている 4 配位 *Z*2（Ge）席のみが Ge 欠損し、ほぼ完全な空サイトになっていることがわかった。これは、O6 酸素がほぼ完全に OH 基と置換しているとことを示している。差フーリエ法によってその水素位置を決め、最終的には最小二乗法による水素位置の精密化に成功した。その結果、隣接する酸素原子との距離は O6–H = 0.76(4) Å，H···O3 = 2.39(4) Å であった。後者は水素結合可能な距離のほぼ上限にあたるが、ドナー酸素である O6 と同様に、O3 の変位楕円体も非常に大きく、ほぼ水素原子が位置する方向に圧縮され、残りの酸素と比較してかなり扁平な形をしている。これは水素との相互作用の結果と考えられ、弱いながらも H と O3 の間で水素結合が存在しているものと考えられる。また、温度変化実験の結果、まだ水素の原子変位挙動に関する情報の獲得には至っていない。

4. まとめ

3 GPa・1273 K の高圧高温下で $CaGe_{0.88}\square_{0.12}O_{2.52}(OH)_{0.48}$ の組成をもつハイドロガーネットの単結晶合成に成功した。これは、過去に報告したものよりも多い水素量をもつ。この試料の単結晶 X 線構造解析を行い、室温（298 K）における水素位置の精密化に成功し、水素結合状態の詳細が明らかになった。今後、温度変化実験で得たデータに基づいた解析を進め、水素の原子変位挙動に関する情報の獲得を目指す予定である。

引用文献

1) G. M. Sheldrick: Acta Cryst. C**71** (2015) 3.

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: Martian meteorites, olivine, shock metamorphism, Fe-XANES

Abstract: Mineralogical study of Martian meteorites show that brown olivine in shergottites is heterogeneously darkened and darkened areas contain iron metal nanoparticles. In TEM observation, the iron nanoparticles are present within domain-like areas of olivine and no SiO-rich phases are observed around iron metal. Fe-XANES analysis reveals that brown olivine contains non-negligible Fe^{3+} compared with colorless olivine, indicating that iron nanoparticles formed by a disproportionation reaction. However, no iron nanoparticles are associated with high-pressure minerals of olivine such as ringwoodite. Therefore, we consider that back-transformation of olivine is another essential factor for the formation of iron nanoparticles in a shock event. The most different point in the shock histories between shergottites with/without brown olivine is post shock heating. Components of shock melt veins (vesicles, quench crystals, etc.) and the absence of high-pressure phases in shergottites with brown olivine indicate that they had high post shock temperature (>900 ºC) while the post shock temperature was low (<600 ºC) in shergottites without brown olivine. Therefore, the presence of brown olivine could be an indicator for the meteorites which experienced transformation of olivine and back-transformation of the high-pressure phase due to high-pressure (50-60 GPa) and high post shock temperature (>900 ºC).

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。火星隕石でも同様であるが、火星隕石は黒色化したカンラン石を普遍的に含んでいるのが大きな特徴である。カンラン石の黒色化は強い衝撃変成作用によりカンラン石中に晶出した鉄ナノ粒子が原因であり、これまで主に Northwest Africa (NWA) 2737 という火星隕石（シャシナイトに分類）を用いて、黒色化過程や条件を制約する研究が行われてきた（Treiman et al., 2007; Van de Moortèle et al., 2007; Bläß et al., 2010）。しかし NWA 2737 は複数回の衝撃を受けた可能性が指摘されており（Bogard and Garrison, 2008）、単純な衝撃履歴を持つと考えられ、火星隕石最大のグループであるシャーゴッタイト中に見られるカンラン石の黒色化過程・条件は NWA 2737 のものとは異なる可能性がある。近年、隕石の衝撃ステージ分類においてカンラン石の黒色化が指標として注目されているが（Fritz et al., 2017）、その形成過程・条件が NWA 2737 に基づいていることは問題であり、シャーゴッタイト火星隕石を用いて形成過程・条件をより正しく制約する必要がある。そこで、本研究ではシャーゴッタイト火星隕石中のカンラン石について、電子顕微鏡（SEM, TEM）や放射光 Fe-XANES、ラマン分光分析により詳細に観察・分析を行い、黒色カンラン石の形成過程・形成条件の制約を行った。それらの結果から火星隕石の衝撃温度圧力履歴を明らかにし、シャーゴッタイト火星隕石が経験した衝撃イベントの描写、火星隕石の起源の制約を試みた。

２．結果および考察 (Results and discussion)

観察の結果、シャーゴッタイト中のカンラン石は均一に着色している NWA 2737 とは異なり、非常に不均一に着色していた。黒色領域は細い溶融脈を伴っており、不均一な着色は不均一な温度上昇（>1480-1600 ºC）を反映していると考えられる。また黒色カンラン石を含むシャーゴッタイトは斜長石がガラス化（>20-35 GPa）しているにも関わらず高圧鉱物を含まないため、衝撃後も高温が保たれ、高圧鉱物を残さない（>900 ºC）温度履歴を辿ったと推測された。高エネ研 BL-4A での放射光 Fe-XANES 測定の結果、黒色領域は透明領域に比べ有意に高い Fe^{3+}を含んでおり、TEM 観察でナノ粒子の周囲に Si や O に富む相が見つからないことから、鉄ナノ粒子は不均化反応により形成されることが示唆された。また、黒色化領域に見られる細溶融脈の形成から概算される衝撃圧継続時間は～40 ms であった。黒色カンラン石が経験した温度圧力履歴（>1480-1600 ºC、20-35 GPa）から、黒色領域は高圧相転移→逆相転移を経験している可能性があり、相

転移速度の計算でもそのような高圧相転移は可能である。その場合、高圧相は黒色カンラン石に見られる特徴（ラマン分光分析で見られる特異なラマンシフト、Fe^{3+}の存在、ラメラ状組織の形成）を上手く説明できる。検証のために、黒色カンラン石を含まないシャーゴッタイトにおいて、衝撃溶融脈の周囲のカンラン石で高圧相転移→逆相転移を経験した可能性がある領域を観察すると、その領域は着色しており鉄ナノ粒子も含んでいた。これらの結果から、カンラン石の黒色化には高圧相転移及び直後の逆相転移が達成される温度圧力履歴が必要であることが示された（図１）。

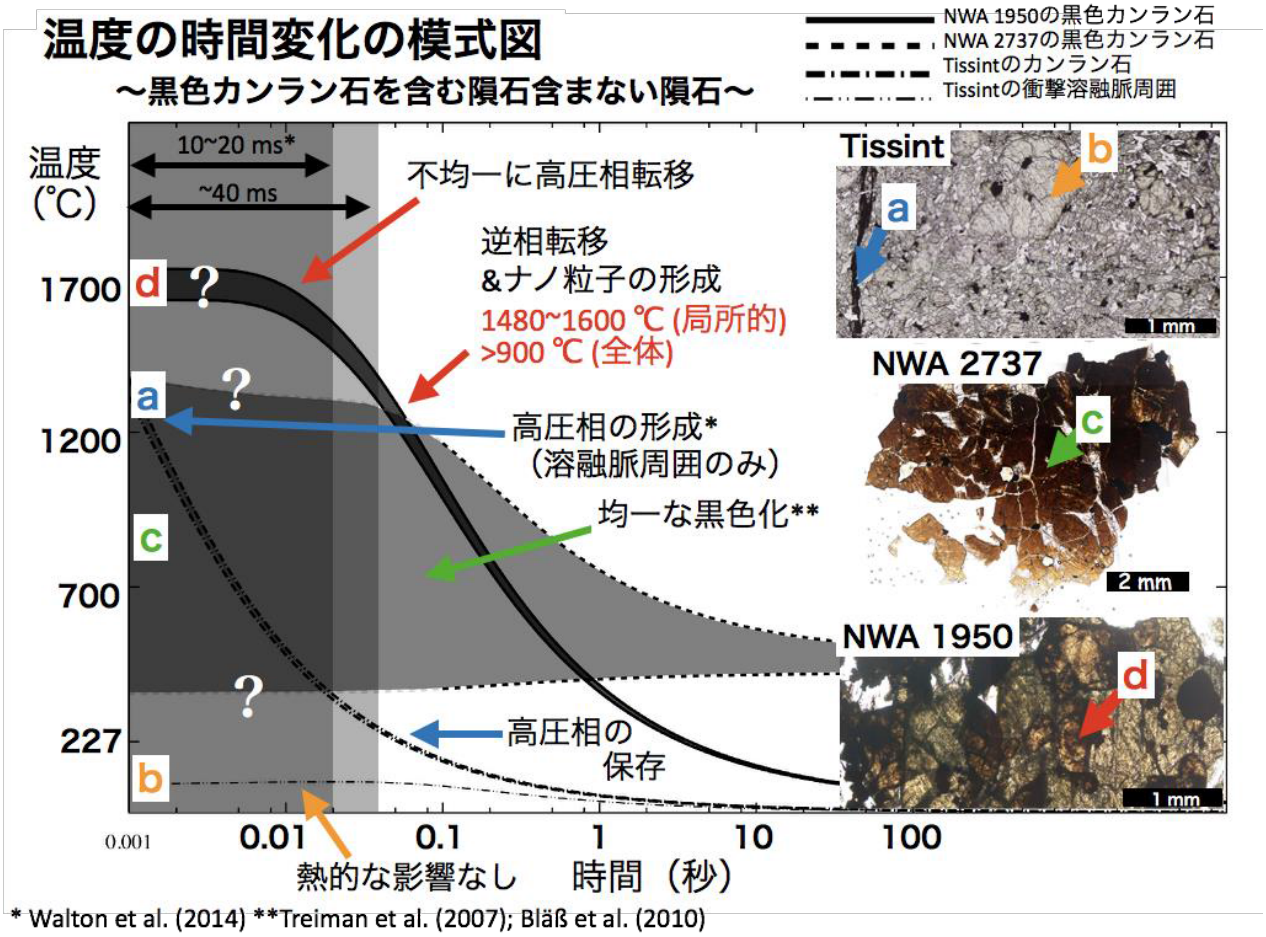


図１　黒色カンラン石を含む火星隕石、含まない火星隕石、NWA 2737 シャシナイトの模式的な温度履歴

このように、黒色カンラン石を含む火星隕石は高い衝撃圧を経験したにも関わらず高圧鉱物を含んでいなかった。これは従来衝撃ステージ分類の指標とされてきた高圧鉱物が、その単純な有無だけでは指標として十分ではなく、その形成と消失の速度論的効果を考慮する必要があることを示している。一方で、これまで衝撃ステージ分類の指標として用いられてきた高圧鉱物を含むＬコンドライトは、衝撃圧継続時間の長い、特異な一つの巨大衝突イベントを記録していたと考えられる。

３．まとめ（Conclusion）

- ✓ シャーゴッタイト中の黒色カンラン石はカンラン石が高圧相転移を経て逆相転移する間の不均化反応で形成されることが明らかになった。
- ✓ 黒色カンラン石を含む火星隕石は衝撃残留熱が高いために、高圧相が残存できないが、高圧鉱物を含む隕石よりも強い衝撃圧を受けている。
- ✓ 黒色カンラン石は高い衝撃圧（>40-56 GPa）、高い残留熱（>900℃）を経験した隕石の指標となる。

引用文献（References）

Treiman, A. H. et al. (2007) *Jour. Geophys. Res.*,112:E04002.; Van de Moortèle, B. et al. (2007) *Earth Planet. Sci. Lett.*, 262:37-49.; Bläß U. W. et al. (2010) *Earth Planet. Sci. Lett.*, 300:255-263.; Bogard D. D. and Gallison D. H. (2008) *Earth Planet. Sci. Lett.*, 273:386-392.; Fritz J. et al. (2017) *Meteorit. Planet. Sci.*, 52:1216-1232.; Walton E. L. et al. (2014) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 140:334-348.

有機配位子による 5 f 電子系元素のイオン認識メカニズムの解明

研究代表者：原子力機構 矢板 毅
研究分担者：東北大金研 山村 朝雄、原子力機構 小林 徹　土井 玲祐　鈴木 伸一

Elucidation of ion recognition mechanism of 5f-elements by organic ligands

Tsuyoshi Yaita[1], Tomoo Yamamura[2], Tohru Kobayashi[1], Reisuke Doi[1], Shinichi Suzuki[1]
1Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University

Keywords: Actinide, Uranium, Separation, Structure, Crystallography

Preparation on crystallography for uranium(IV)-PTA complex was performed to elucidate theoretically coordination dynamics between actinide and N-donor materials in solution system. To date, unfortunately any suitable crystal for x-ray analysis has not been obtained; therefore, we measured solution structure preliminary by using XAFS at the BL22XU of SPring-8. The XAFS spectrum indicated that two PTA coordinates to U(IV) with tridentate fashion through oxygen and nitrogen.

1. 緒言（Introduction,）

アクチノイドと窒素を含むソフトドナー系配位子との相互作用の本質を解明することは、高レベル廃液の処理処分の観点で極めて重要である。これまで、窒素ドナー系と三価ランタノイドからの共有結合性の利用による分離、またその結合特性を解明するための実験、理論解明など多くの研究報告がある。しかしながら、構造および電子状態の挙動に着目した錯形成ダイナミクスに関する研究例はほとんどない。そこで近年我々のグループでは、ms オーダーの時間分解を有する分散型 XAFS システムを駆使して、４価ウランと窒素ドナー系配位子との相互作用について、構造および電子状態変化の観点からその反応特性解明を実施した。　その結果、構造的な平衡状態と電子状態的な平衡状態の間には、なんらかの原因によるタイムラグが発生し、その結果、この相互作用が系として電子状態が平衡に達するのは非常にかなりの時間を必要とすることがわかった。この現象については、ウランとの錯形成において、安定錯体と比べ、構造的には大きな違いものの、化学結合状態として異なる一つの準安定状態が存在し、この準安定状態にある中間体を介することが、電子状態的な平衡に到達する時間の遅れにつながるのではないか？という仮説を立てている。そこでは本研究は、まずウランとソフトドナー系配位子との錯形成ダイナミクスに関する知見を得るため、単結晶構造解析を実施することを試みた。この基本構造を抑えることにより、配位子の配位様式などいくつかのコンフォメーションについて検討し、準安定状態についての情報を得ることを考えている。

2. 実験方法（Experimental procedure）

実験はウラン（IV）および PTA（N-alkyl-N-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide）との比を 1:2 の割合で混合し、アルコール溶液中からの単結晶の作成を試みた。また、この混合溶液における溶液錯体に関する XAFS スペクトルの測定を SPring-8 の BL22XU において実施した。

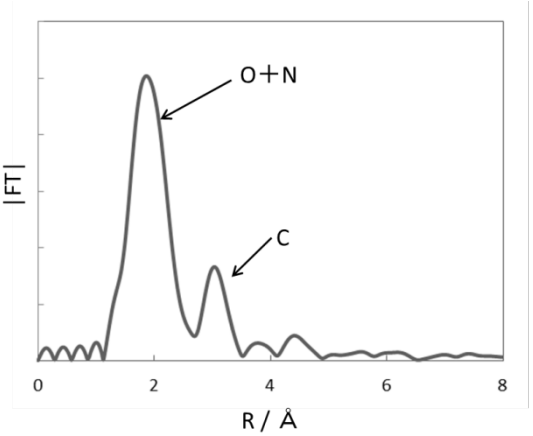


Figure 1. U(IV)とPTAを混合した溶液のEXAFS動径構造関数

3. 結果および考察（Results and discussion）

ウラン（IV）および PTA を混合したアルコール溶液からの単結晶の作成を試みたが、現段階までに良好な結晶を得ることができなかった。そこで予備実験として、これらの混合溶液における溶液錯体に関する XAFS スペクトルの測定を実施した。その結果の一部が Figure 1 に示した EXAFS

の動径構造関数である。この EXAFS 動径構造関数では 2.0Å付近に大きな 1 つのピークと、3.0Å付近にそれよりは小さいもう一つのピークが観察された。2.0Å付近の第一ピークは金属イオンの内圏に直接配位子した PTA の酸素原子および窒素原子に由来し、また、3.0Å付近の第二ピークは PTA の配位元素に隣接する炭素原子の存在に由来すると考えられる。これにより、PTA は、酸素および窒素による三座配位子として働き、およそ２分子が配位子していることがわかった。

4. まとめ（Conclusion）

今回の実験では、単結晶構造解析に適した結晶を得ることはできなかったが、XAFS 実験により溶液錯体の配位構造に関する情報を得ることができた。今後、U（IV)-PTA 錯体の単結晶構造解析を実施し、得られた構造を参考に理論解析を進め、準安定状態の存在の確認、あるいはもっと合理的なモデルについて検討を進める予定である。

フェムト秒レーザー誘起周期構造の結晶状態評価

研究代表者：名工大　宮川 鈴衣奈
研究分担者：東北大金研　大野 裕，名工大　後藤 兼三，吉川 秀亮，追分 弘嗣

TEM observation on femtosecond-laser-induced periodic structures

Reina Miyagawa[1], Yutaka Ohno[2], Kenzo Goto[1], Shusuke Yoshikawa[1], Hirotsugu Oiwake[1]
[1]Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology
Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

Keywards: femtosecond laser, nanostructures, semiconductors

Abstract

We observed the femtosecond-laser-irradiated sapphire substrates using transmission electron microscope (TEM). In the case of irradiation at same laser peak intensity, the sapphire substrate was deeper-ablated at a lower laser repetition frequency and a higher laser average intensity. Fine Laser Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) with 300 nm periodicity were formed on the sapphire substrate at 1000 kHz and 6 W. The periodic structures kept single crystalline but were generated high density defects, especially threading dislocation along c-plane. The crystalline state was totally different from the case of SiC and Si. We will identify the critical origin of the crystalline state and the periodicity.

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，光デバイスや高出力・高周波パワーデバイスへの応用に有用である．デバイスの高性能化や微細化が進む中，材料物性を活かしたデバイス実現のためには，基板の表面処理技術の向上やプロセス工程における材料損失の低減が重要である．近年，超短パルスレーザーが安定して発振するようになり，被照射材料への熱的ダメージを抑制できることから，金属加工，半導体プロセスなど幅広く導入されている．実際，デブリや熱影響部（Heat Affected zone: HAZ）の低減などが報告されているが[1]，原子レベルでのミクロな影響は詳細に調べられていない．また，半導体や金属膜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構造が形成されることが報告されており[2-4]，中でもレーザー波長の 1/2 以下の周期をもつ構造は Fine LIPSS と呼ばれている．Fine LIPSS の形成メカニズムは，表面プラズモンポラリトンの励起，パラメトリック崩壊過程，第 2 次高調波発生などが提唱されているが，実際にはこれらの効果が相互に作用し合っている可能性が高い．形成メカニズム解明のため, 平成 28 年度の共同利用での TEM 観察により, SiC に形成した Fine LIPSS の結晶状態を調べた. その結果, 周期構造のコア領域は下地基板からの延長で結晶状態を維持しており, その表面は約 20nm 厚さのアモルファス層で覆われていることを明らかにした (図 1) . この結果から, Fine LIPSS は原子の再配列ではなく周期的なエッチングで形成された可能性が高いと考える．他の材料に形成した Fine LIPSS の結晶状態を調べることで，Fine LIPSS の周期や結晶状態は被照射材料のどのような物性に起因しているのかを明らかにし，応用に応じた所望の構造形成を制御可能にすることを目指す．本研究では，サファイア基板にフェムト秒レーザーを照射し，その結晶状態を調べた．

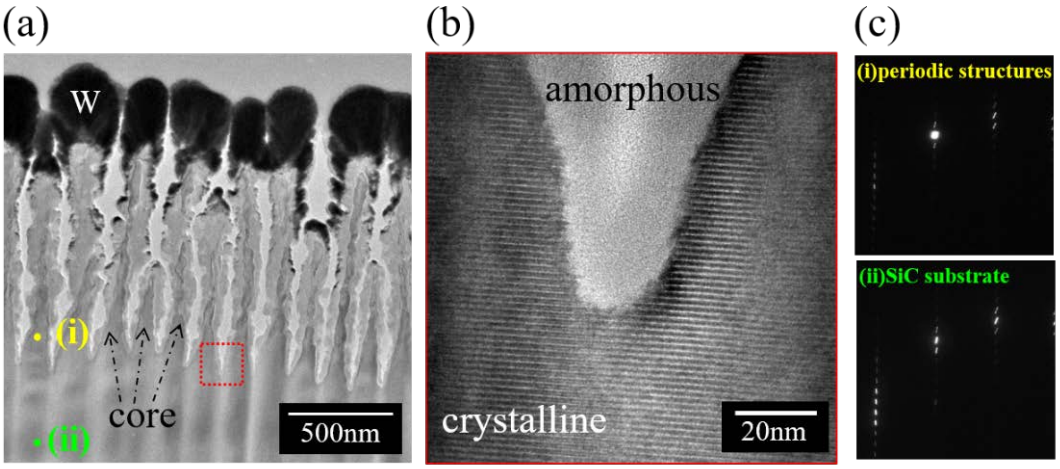


図 1.　SiC 基板に形成した Fine LIPSS の TEM 像
(a) 明視野像，(b) 高分解像，(c) 回折パターン

2.実験方法（Experimental procedure）

サファイア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．集光レンズを用いて集光した焦点付近で，サファイア基板表面にスキャン照射した．焦点距離が2 cmの集光レンズを用いた場合，集光位置でのレーザービーム径は約3 μmである．レーザー照射後に，アセトン，フッ酸，純水，IPAにより基板洗浄を行った後，TEM観察時のチャージアップ防止のため約5 nmのPtを蒸着した．作製した試料をFIB加工し，TEM観察を行った．FIB加工はJEM-9320FIB（JEOL）を使用し，Cデポジション後にGaイオンビームを用いて加工した．TEM観察は，東北大学金属材料研究所のJEM-2000FX（JEOL，加速電圧 200 kV）で行った．

3.結果および考察（Results and discussion）

焦点距離 2cm の集光レンズを用いて集光し，スキャン照射したサファイア基板の表面 SEM 像を図 2 に示す．レーザーの平均光強度，繰り返し周波数はそれぞれ，図 2(a) 100 kHz, 600 mW, 図 2(b) 1000 kHz, 6 W であり，ピーク出力はいずれも約 192 TW/cm^2 である．図中に E で示した方向は，レーザーの偏光方向である．同ピーク出力での照射だが，(b)の高繰り返し周波数での照射により形成した Fine LIPSS の方が周期の規則性があり，(a)は周期性が乱れていることが分かる．これは，SiC 基板など他の材料の場合でも同様の結果が得られている[5]．(b) 1000 kHz，6 W で照射して形成された Fine LIPSS は，レーザーの偏光方向に垂直に，約 300 nm の周期で形成された．

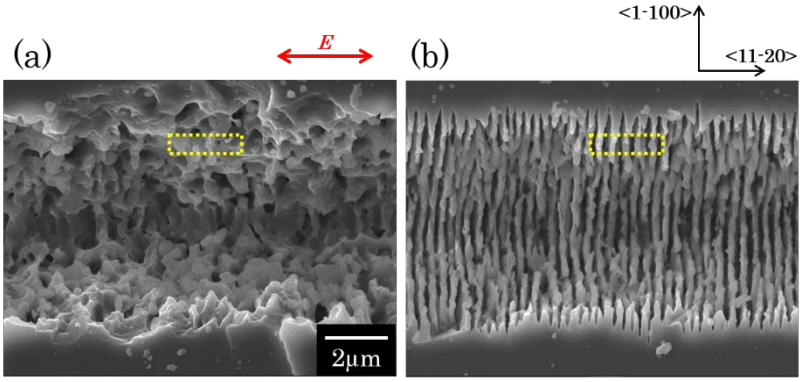


図 2.　サファイア基板上 Fine LIPSS の SEM 像
(b) 100 kHz, 600 mW，(b) 1000 kHz, 6 W

図 3 に 100 kHz，600 mW で照射したサファイアの TEM 観察結果を示す．TEM 観察領域は，図 2(a)の図中に四角で示した領域からの切り出しである．図 3(a)は明視野像，図 3(b)は図 3(a)中の四角領域の暗視野像で，回折方向は c 軸方向である．表面から約 2μm 深さまではアモルファス，その下の約 1.5μm は欠陥を多く含む結晶質な領域，それ以深は基板と同程度の結晶質であることが分かる．アモルファス領域と欠陥を含む結晶質の領域には，空洞が発生していることも分かる．また，空洞周辺部は，多結晶質なナノ粒子が多く存在

している．これらの観察結果から，レーザー照射により一度溶解し，再度固化した可能性がある．

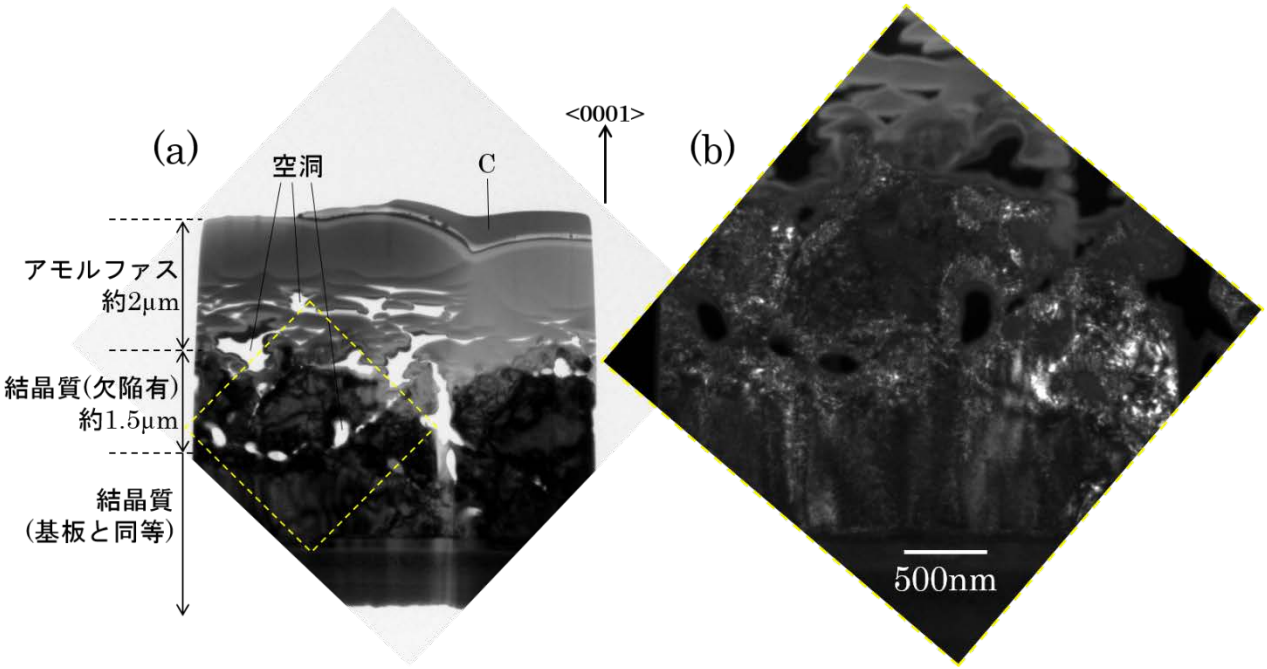


図 3.　レーザー照射（100 kHz, 600 mW）したサファイア基板の TEM 像
(a) 明視野像，(b) 暗視野像

図 4 に 1000 kHz，6 W で照射したサファイアの TEM 観察結果を示す．図 4(a)は低倍率の明視野像，図 4(b)は図 4(a)中の四角領域の周期構造部の明視野像，図 4(c)は図 4(b)と同じ領域の暗視野像で回折方向は c 軸方向である．周期構造を形成している深さより深い領域では，元の基板と同程度の結晶質を維持していることが分かる．周期構造部では，単結晶質は維持しているものの高密度の欠陥が発生している．多種の欠陥が発生しているが，中でも c 面内方向に形成された転位は高密度で発生している．ただし，SiC に形成した Fine LIPSS と異なり，周期構造の表層のアモルファス層は形成されていなかった．今後，高分解 TEM 観察や他の手法での評価を行い，転位が発生する過程を明らかにすると同時に，材料による結晶状態の違いが何に起因しているのかを解明していく．

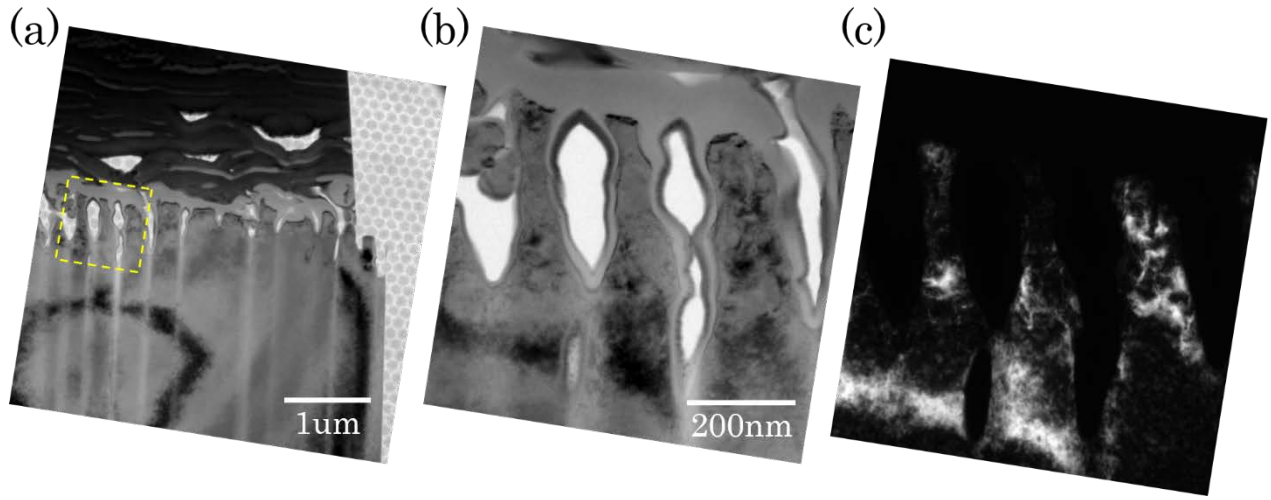


図 4.　レーザー照射（1000 kHz, 6 W）したサファイア基板の TEM 像
(a) 明視野像，(b) 高倍率明視野像，(c) 高倍率暗視野像

4.まとめ（Conclusion）

フェムト秒レーザーを照射したサファイア基板の結晶状態を把握することを目的とし，TEM 観察を行った．同ピーク出力で照射した場合でも，低繰り返し周波数，高平均光強度の方が深くアブレーションされ，結晶質が破壊されてアモルファス状態になることが分かった．サファイア表面に形成される Fine LIPSS は，約 300 nm 周期でレーザーの偏光方向に垂直に形成され，周期構造部は単結晶質を維持しているものの高密度の欠陥が発生していることが明らかになった．また，表層にアモルファス層は形成されていなかった．

今後は，高分解 TEM 観察で詳細な結晶状態を把握し，欠陥形成過程を理解する．同時に，他の材料での LIPSS 形成や結晶状態を調べ，Fine LIPSS の周期や結晶状態は被照射材料のどの物性に起因しているのかを明らかにし，応用に合わせた結晶状態や周期の自在制御を目指す．

引用文献（Reference）

[1] B. N. Chichkov *et al.*: Appl. Phys. A 63 (1996) 109.

[2] G. Miyaji *et al.* Opt. Express 16 (2008) 16265.

[3] A. Borowiec *et al*. Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4462.

[4] 橋田昌樹他: レーザー研究 43, 11 (2015) 725.

[5] R. Miyagawa *et al*.: Int’l Symp. Adv. Sci. and Tech. Si Mater. 7 (2016) 276.

温度変化に伴う変調構造鉱物の構造変化に関する研究

研究代表者：東北大院理 栗林 貴弘
研究分担者：東北大院理 折尾 寛太 東北大総学博 長瀬 敏郎 東北大金研 杉山 和正

Structural variations of minerals having modulated structure with increasing temperature

Takahiro kuribayashi[1], Kanta orio[2], Toshiro Nagase[3], Kazumasa Sugiyama[4], Hiroshi Arima[4]
[1]Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578
[2]Graduate Student, Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578
[3]The Tohoku University, Museum, Tohoku University, Sendai 980-8578
[4]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Nosean, sodalite group minerals, modulated structure, high-temperature

Single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD) experiments on unmodulated nosean were conducted at ambient and several high-temperature conditions. Unmodulated nosean was first found in this study. The distribution of X-ray reflection intensity of unmodulated nosean indicates that its space group is *P*23 not *P*43*n*, which is written in general textbooks. The characteristic structural property of this unmodulated nosean is that the distribution of Al and Si atoms in tetrahedral framework is perfectly disordered although other reported sodalite minerals have Al-Si ordered structures. As a result of in-situ high-temperature experiments, the thermal response of the lattice constant (*a*) of unmodulated nosean obviously changed at around 500 ºC.

1. 緒言（Introduction,）

本研究で対象とする sodalite グループ鉱物は 4 種の鉱物(sodalite, nosean, haüyne, lazurite)で構成されている。(Al, Si)O_4 四面体で形成される籠状のフレームワーク構造を特徴とし、同様な籠状のフレームワーク構造を持つ鉱物にゼオライト(沸石)グループがある。Sodalite グループ鉱物では、sodalite を除いた 3 種の鉱物において、X 線や電子線を用いた研究から衛星反射が確認されることから変調構造の存在が示唆されている。変調構造の要因については、1)籠中の陽イオンや分子の分布様式、および 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きている(e.g. Saalfeld, 1961; Taylor, 1968; Tsuchiya and Takèuchi, 1985; Hassan and Buseck, 1989; Xu and Veblen, 1995)。一方、我々は、これまでの共同研究での変調を持つ haüyne に対する高温実験の結果から、変調構造を引き起こす要因として、フレームワーク構造中の Si-Al の分布様式が本質的な原因であることを新たに示した(Kuribayashi et al., 2018)。そこで、次のステップとして、sodalite グループ鉱物の変調構造が同様のメカニズムによって説明できるかを確認するために nosean に対して高温実験を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究では、sodalite グループ鉱物の一つである nosean, 理想化学式: $Na_8Al_6Si_6O_{24}(SO_4 \cdot H_2O)$に着目した。ノゼアンに関しては、これまで変調構造を持つもののみが報告されていたが、変調構造を持たないノゼアン試料が初めて発見された。本研究では、この変調構造を持たないノゼアン試料に対して、常温における結晶構造の解析、ならびに温度変化に対する応答特性について精査した。常温での回折実験は、理学研究科設置のイメージングプレート(IP)型 X 線発生装置(Rigaku, R-Axis IV++)を用いた。出力 50 kV, 80 mA、振動幅 1°、露出時間 3 分/枚の条件で 360 枚の振動写真を撮影し、構造解析用の強度データを収集した。結晶構造の精密化は、SHELXL97 および WinGX を用いて行った(Scheldrick and Schnneider, 1997; Farrugia, 1999)。

高温実験は、金属材料研究所に設置されている四軸型 X 線回折計(Rigaku, AFC-7R)に吹き付け型高温発生装置をセットして 750 度までのその場加熱回折実験を行なった。また、あわせて前述の IP 型 X 線発生装置と馬蹄形型のヒータユニットによる加熱実験を行い、回折パターンを画像として観察した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

3-1. 常温における結晶構造

X 線回折で変調構造を示さない試料の電子線回折像にも変調構造に起因する回折ピークは観察されていない。収集した X 線回折強度データ($I_o > 2\sigma(I_o)$)の強度分布を精査した結果、*n*-glide に起因する *hhl* (*l*:奇数)の回折強度が観察された。また、格子タイプの消滅則も存在しなかったため、空間群として、*P*23, *Pm*3*m*, *Pm*3, *P*432 及び $P\bar{4}3m$ の 5 つの候補が示唆された。各空間群に対する解析から *P*23 が妥当であると判断され、構造パラメータの精密化の結果、*R*1 = 6.57 %, *wR*2 = 18.57 %, GooF = 1.162 の精度で解析に成功した。結晶構造を図 1 に示す。フレームワークを構成する 2 つの四配位席(T1, T2)の、平均結合距離(T-O)はどちらも 1.670 Å であった。この値は各四面体席における Si:Al の分布が、ほぼ 50:50 の割合で統計分布していることを示している。一方、sodalite や変調構造を持たない haüyne (Hassan & Grundy, 1991) では、2 つの四面体席は、Si と Al がそれぞれ単独で占有することが報告されており、各席の平均結合距離は、1.60 Å と 1.74 Å である。変調構造を持たない haüyne の場合とも、本研究の結果は大きく異なっている。

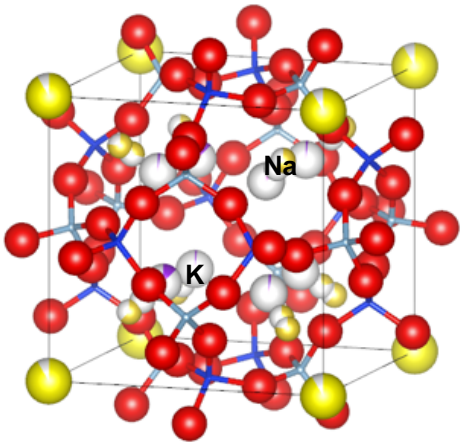


図 1 変調を示さない nosean の構造図。硫酸基の酸素は省略。青、薄青: (Al, Si)、赤: 酸素、黄: 硫黄。

3-2. 温度応答特性

変調構造を持たない nosean の格子定数(*a*)の温度変化を、Taylor (1968) により報告された結果とともに図 2 に示す。500 度付近までは、変調構造を持たない nosean の格子定数の熱膨張率は、500 度付近を境界として明確な変化が生じている。また、500 度以降では、熱膨張率は、図中の他の試料でほぼ等しくなる傾向が示された。変調構造を持つ haüyne で観察されたような熱膨張率の変化温度の前後において、回折像の変化は観察されなかった。

Hassan et al. (2004)は、sodalite グループ鉱物の温度変化に対する応答は、フレームワークの変形(四面体の回転)と密接に関係すると報告しており、これに従えば、変調構造を持たない nosean の他よりも若干大きい熱膨張率は、フレームワークの変形のしやすさを反映していると考えられる。このことは、四面体席における Al-Si の無秩序配列に伴って四面体形状が統一されることでフレームワークの変形を促進することを示している。

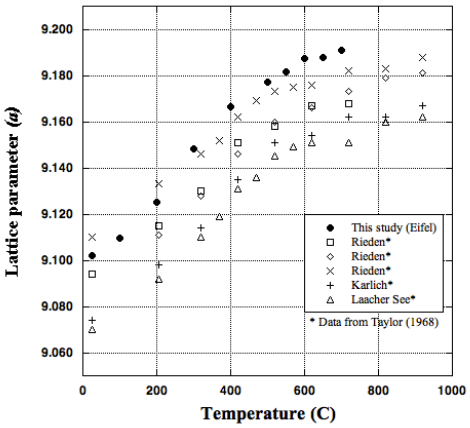


図 2 温度変化に伴う格子定数の応答

4. まとめ（Conclusion）

初めて発見された変調構造を持たない nosean の単結晶 X 線回折実験と結晶構造の解析を行い、従来報告されている空間群とは異なる空間群 *P*23 であることがわかった。変調構造を持たない nosean の温度に対する応答特性の一つは、他の nosean 同様、およそ 500 度付近で熱膨張率が明確に変化することである。また、500 度までの熱膨張率は他のものと比べて僅かに大きいようであり、Si:Al の分布様式と関係すると考えられる。500 度以降では、熱膨張率は他のものと差はない。

謝辞（Acknowledgement）

金属材料研究所有馬寛博士には高温実験の試料準備ならびに実験遂行に際し、多大なご助力をいただいた。

引用文献（Reference）

[1] Saalfeld, H. (1961) *Zeit. Kristal.*, **115**, 132-140. [2]Taylor (1968) *Mineral. Mag.*, **36**, 761-769. [3] Tsuchiya, N. & Takèuchi,

Y. (1985) *Zeit. Kristal.,* **173**, 273-281. [4] Hassan, I.& Buseck, P.R. (1989) *Can. Mineral.*, **27**, 173-180. [5] Xu, H. & Veblen D. R. (1995) *Am. Mineral.*, **80**, 87-93. [6] Kuribayashi, T., Aoki, S. & Nagase, T. (2018) *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **113**, 51-55. [7] Scheldrick & Schnneider (1997) *Meth. Enzymo.*, **277**, 319-343. [8] Farrugia (1999) *J. Appl. Cryst.*, **32**, 837-838. [9] Hassan, I. & Grundy, H. D. (1991) *Can. Mineral.*, **29**, 123-130. [10] Hassan, I., Antao, S. M. & Parise, J.B. (2004) *Mineral. Mag.*, **68**, 499-513.

二価金属共添加 Ce 含有ガーネットシンチレータの特性改善の機構解明

研究代表者：山形大理 北浦　守
研究分担者：山形大理 八木橋　亨，大西彰正　東北大 NICHe 鎌田　圭，黒澤俊介

Elucidation of improvement of scintillation properties for cerium-doped garnet crystals by cooping of divalent cations

Mamoru Kitaura, Toru Yagihashi, Akimasa Ohnishi, Kei Kamada[1], Shunsuke Kurosawa[1]
Faculty of Science, Yamagata University, Yamagata 990-8560
[1]New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: Scintillator, Ce:GAGG, Mg^{2+} codoping, lattice imperfections

We have investigated Mg^{2+} codoping effect on lattice imperfections by using thermally-stimulated luminescence (TSL), Ce L_3 X-ray absorption near edge structure (XANES), and positron annihilation lifetime spectroscopy (PAS) fine structure. The TSL glow peaks disappear by Mg^{2+} codoping. XANES spectra exhibits the enhancement of Ce^{4+} ions due to Mg^{2+} codoping. The slower component in PAS spectra is weakened when Mg^{2+} ions are codoped. The present results demonstrate that Mg^{2+}codoping is effective for the suppression of lattice imperfections such as cation vacancies.

1. 緒言（Introduction,）

多元系酸化物の中でも、Ce:$Lu_3Al_5O_{12}$ (Ce:LuAG)や Ce:$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Ce:GAGG)などのセリウム含有ガーネット結晶は発光収量が高く発光寿命が短い特性を有する高性能なシンチレータである。最近、Ce:GAGG 結晶に極少量のマグネシウムイオンを共添加すると、発光収量をほぼ一定に保ったまま発光寿命を半分程度にまで短くできることが報告された[1]。無数の組み合わせから新たな材料を探すことなく単純な共添加によって劇的な特性改善を実現したのは特筆すべき結果である。我々のグループでは、Ce:GAGG 結晶の特性改善を図るために、光励起状態で過渡的に現れる電子捕獲中心の正体を調べてきた。その結果、電子捕獲中心による過渡吸収帯を赤外域に観測し、酸素空格子を含む複合欠陥に起因することを明らかにした[2]。また、マグネシウムイオンを共添加すると複合欠陥が抑えられることを見出した。一方，Ce:LuAG ではマグネシウムイオンを共添加すると発光寿命が変化せずに発光収量が増大する。マグネシウムイオンの共添加効果は Ce:GAGG と Ce:LuAG で対照的であり，その原因は今もなお明らかではない。本研究では，Ce:LuAG においてマグネシウムイオンの共添加効果の原因を分光学的手法により調べた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

実験に用いた Ce:LuAG はマイクロ引き下げ法で育成した。セリウムイオンの添加量は仕込みで 0.5mol%であった。育成した結晶の二面を光学研磨して実験に用いた。熱発光スペクトルは，10K で紫外光照射を行った後に残光が消光するのを待ち，5K/min の一定の昇温速度で測定した。セリウムイオンの L3 端 X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルは九州シンクロトロン光研究センターのビームライン BL15 で室温で測定した。陽電子消滅寿命スペクトルは，^{22}Na 線源から生じたガンマ線(1.27MeV)をスタート信号として，試料内部で生じた陽電子の対消滅で生じたガンマ線(5.11keV)をストップ信号として測定した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

熱発光グロー曲線の測定結果を図 1 に示す。Ce:LuAG では 100-200K において熱発光が生ずる。マグネシウムイオンを共添加すると熱発光はほぼ消失する。この特徴は Ce:GAGG とよく一致し，マグ

ネシウムイオンが結晶欠陥の抑制に有効に作用することを示す。マグネシウムイオンはセリウムイオンの価数の変化にも関係することが指摘されている[3]。これを確かめるために，Ce:LuAG において Ce L3 端 XANES スペクトルを測定した。その結果を図 2 に示す。マグネシウムイオンを共添加すると 5730eV 近傍において明確な変化が見られる。これは四価セリウムイオンの増加によると考えられ，先行研究とよく一致する。四価セリウムイオンが増加してもなお発光強度が増加するのは，マグネシウムイオンの共添加によって結晶欠陥が抑制されるためである。マグネシウムイオンの共添加によって抑制される結晶欠陥はなにか？この問に答えるために，陽電子寿命スペクトルを解析した。その結果を表 1 に示す。陽電子消滅寿命は 2 つの指数減衰関数を用いて再現できた。第一成分は結晶中での陽電子の対消滅によると考えられる。第二成分はカチオン空孔に局在した陽電子の対消滅に由来すると考えられる。マグネシウムイオンを共添加すると第二成分の積分強度が相対的に減少する。この結果は，マグネシウムイオンを共添加するとカチオン空孔が減少することを示す。陽電子の寿命はマグネシウムイオンを共添加すると長くなる。カチオン空孔のサイズが大きくなるためと思われる。

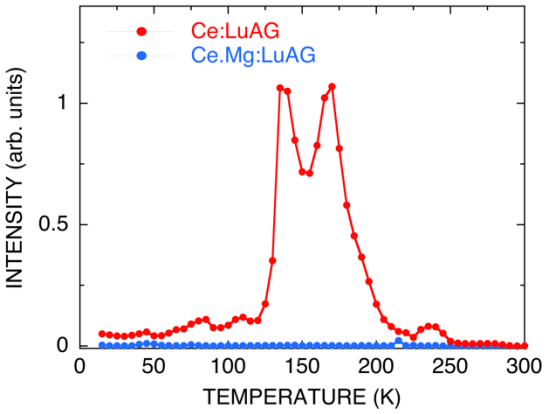


図 1: Ce:LuAG と Ce,Mg:LuAG の熱発光グロー曲線.

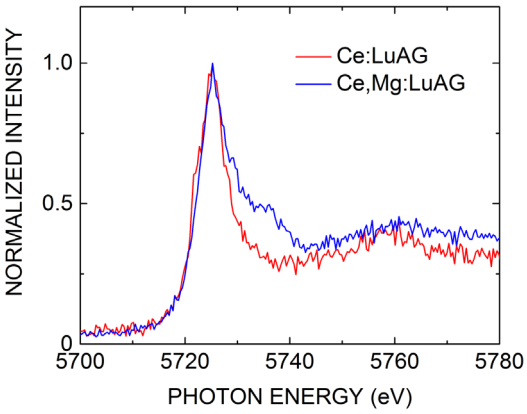


図 2: Ce:LuAG と Ce,Mg:LuAG の Ce L3 端 XANE スペクトル.

表 1: Ce:LuAG と Ce, Mg:LuAG の陽電子消滅寿命解析の結果.

	Lifetime **(ps)**	Intensity **(%)**	Lifetime **(ps)**	Intensity **(%)**
Ce:LuAG	153	52	254	48
Ce,Mg:LuAG	164	88	289	12

4. まとめ（Conclusion）

Ce:LuAG シンチレーター結晶においてマグネシウムイオンの共添加効果を調べた。マグネシウムイオンの共に添加は結晶欠陥を抑制しセリウムイオンの価数変化を引き起こすことを明らかにした。セリウムイオンの価数変化は発光量を減少させるので，マグネシウムイオンの共添加による発光量の増加は主として結晶欠陥の抑制に起因すると考えられる。

謝辞（Acknowledgement）

本研究の実施に際し，先端結晶工学研究部門の吉川 彰教授には結晶育成において格別のご配慮を賜りました。この場を借りて御礼申し上げます。

引用文献（Reference）

[1] M. Kamada *et al*. Opt. Mater. **41**, 63 (2015).

[2] M. Kitaura *et al*. APEX **9**, 072602 (2016).

[3] M. Nikl et al. Cryst. Growth Des. **14**, 4827 (2014).

次世代酸化物メモリー材料の開発と評価

研究代表者:物材機構　陳君
研究分担者:物材機構　関口隆史、衣瑋　　東北大金研　伊藤俊、松田秀幸

Investigation of novel oxide materials for next generation memory device

Jun Chen, Takashi Sekiguchi, Wei Yi, 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: $SrTiO_3$, GaN, dislocation, oxygen vacancy

Nowadays, novel oxide and nitride materials have begun to attract attentions in future electronics. Compared with Si, there is a lack of knowledge of defects in oxide and nitride materials. In this study, we have studied the impacts of dislocations in resistive switchable $SrTiO_3$ single crystal by electron-beam-induced current (EBIC), cathodoluminescence (CL) and transmission electron microscopy (TEM). The effects of dislocations and stacking faults in GaN materials have also been investigated.

1. 緒言（Introduction）

Oxide materials with resistance switching properties are expected to be utilized for next generation of memory. The switching is attributed to the migration of oxygen vacancy. The presence of dislocations may affect the motion of oxygen vacancy. However, the role of dislocations and its interaction with oxygen vacancy are still unclear. For this purpose, the typical proverskite $SrTiO_3$ has been chosen for the investigation.

GaN as one candidate for power device, the study of killer defects is of great importance for improving the performance of devices. For GaN grown by various methods, it may contain defects such as point defects, dislocations, and stacking faults. A comprehensive study including structural, electrical and optical characterization of crystal defects and impurities is needed.

2. 実験方法（Experimental procedure）

For the resistance switching oxides $SrTiO_3$, EBIC and CL were used for the electrical and optical characterization of dislocations in $SrTiO_3$. The character of dislocations is analyzed by TEM. On the other hand, dislocations and stacking faults in GaN have been studied by CL. The structure of stacking faults in GaN has been analyzed by TEM with focus ion beam (FIB) sample method.

3. 結果および考察（Results and discussion）

Figure 1 shows the CL and TEM images of dislocations and dislocation loops in $SrTiO_3$. Enhanced oxygen vacancy related blue emission has been detected from some dislocations and loops. It is indicated that dislocations act as

gettering site of oxygen vacancy. The contrast of dislocations in CL image did not change after annealing either in air or in vacuum. It suggested that the diffusion of oxygen vacancy is not significantly affected by dislocations.

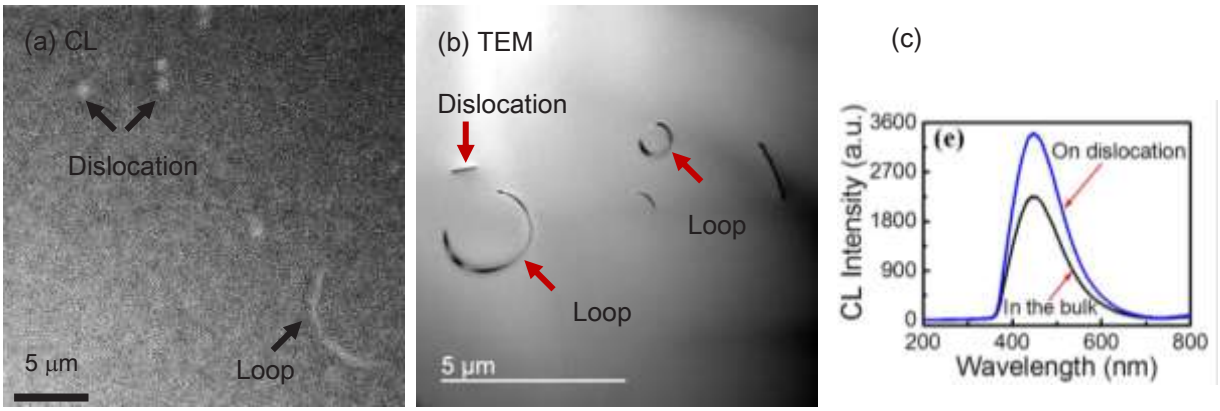


Figure 1 Interaction of dislocation and oxygen vacancy in $SrTiO_3$. (a) Monochromatic CL image taken at 447 nm; (b) Bright field TEM image; (c) CL spectrum taken at dislocation and at background region.

We also observed stacking faults in GaN and correlate the luminescence properties of stacking faults with respect to the structure of stacking analyzed by TEM. CL study has found different emission energy from different types of stacking faults. There is a strong variation of emission energy in type II stacking faults. The origin is still under study.

4. まとめ（Conclusion）

In summary, the correlation between oxygen vacancy and dislocations in $SrTiO_3$ has been investigated based on CL and TEM observation. The blue emission originated from oxygen vacancies is observed at some dislocations and loops at room temperature. However, the diffusion of oxygen vacancies from dislocations is difficult to occur.

謝辞（Acknowledgement）

We are grateful to Mr. Ito and Prof. Matsuda for their great support of this collaboration study and TEM observation of $SrTiO_3$ and GaN samples in Tohoku University.

クロソボラン化合物を用いた Mg 系超イオン伝導材料の開発

研究代表者：九大水素セ　李　海文
研究分担者：東北大金研 折茂　慎一、　東北大材料科学高等研究所　大口　裕之

Development of Mg-based superionic conductor using closo-borane compounds

Hai-Wen Li, Shin-ichi Orimo[1,2], Hiroyuki Oguchi[2]
International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University, Fukuoka 819-0395
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[2]WPI-Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Closo-borane, Superionic conductor, Mg ion battery

The Mg ion battery, regarded as a promising next generation rechargeable battery, requires the development of advanced Mg ion solid electrolytes. Closo-borane compounds such as $Na_2B_{12}H_{12}$ exhibit high ionic conductivity as high as 0.1 S/cm at 550 K, suggesting the high potentiality of these materials as solid electrolytes. In this study, anhydrous $MgB_{12}H_{12}$ was synthesized successfully through sintering of the starting materials of $Mg(BH_4)_2$ and $B_{10}H_{14}$. The Mg ionic conductivity increased from 10^{-11} to 10^{-9} S/cm with the temperature increase from room temperature to 423 K, though the values are much lower than that of $Na_2B_{12}H_{12}$. Further investigations on the reorientation dynamics of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ anion and the rational design of Mg-based closo-borane compounds are expected for the improvement of Mg ionic conductivity.

1. 緒言（Introduction,）

電気自動車の普及および携帯機器の電力消費の増加に伴い、リチウムイオン電池よりも大きな電気容量を持つ多価イオン電池の開発が期待されている。マグネシウムイオン電池はリチウムイオン電池より 2 倍の電池容量の増加が見込まれており、またマグネシウムが資源的に豊富であることや低コスト等の利点があるため、次世代二次電池として注目を集めている。そのため、マグネシウム超イオン伝導体の開発が望まれている。

クロソボラン化合物 $M_2(B_{12}H_{12})_n$ は、これまで報告された水素化物系超イオン伝導体の $LiBH_4$ と同様、超イオン伝導体としての可能性が最近の研究により確認された。例えば、$Na_2B_{12}H_{12}$ において、低温相から高温相への相変態に伴い、イオン伝導率が 1000 倍以上急激に増大し、550 K 付近で 0.1 S/cm にも達した[1]。そのため、陽イオンに Mg を持つ $Mg_2B_{12}H_{12}$ においても高い Mg イオン伝導率が期待される。しかしながら、従来の合成手法である液相合成法により得られるクロソボラン化合物のは、配位水や格子水などの結晶水を含んだ化合物であり、電池応用にふさわしい無水 $MgB_{12}H_{12}$ を得るための脱水処理過程で劣化してしまうという問題を抱えていた[2]。

本研究では、溶媒を使用しない合成プロセスを用いて[3]、無水 $MgB_{12}H_{12}$ の合成を行い、その結晶構造、相変態およびイオン伝導率の温度依存性を系統的に評価解析することによって、無水 $MgB_{12}H_{12}$ におけるマグネシウムイオン伝導の可能性を詳細に調査した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

出発原料の $Mg(BH_4)_2$ と $B_{10}H_{14}$ をアルゴン雰囲気中でミリング処理後、熱処理条件（温度・時間）の調整により無水 $MgB_{12}H_{12}$ の合成を行った。得られた試料の相の同定および熱分析評価は、粉末 X 線回折、レーザーラマン分光、核磁気共鳴分析、熱重量―示差熱分析、示差走査熱量計などにより測定した。イオン伝導特性はインピーダンス測定により評価した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に示す $MgB_{12}H_{12}$ の粉末 X 線回折プロファイルでは、$2\theta = 3° \sim 15°$ (Mo K_α線)の間にブロードな回折ピークが観察された。このことから、$MgB_{12}H_{12}$ は非晶質構造を有することが示唆され、第一原理計算の予測結果[7]とよく一致していることがわかった。図 2 に示すラマンスペクトルから、750 と 2570 cm^{-1} 付近で $B_{12}H_{12}$ に帰属できる B-H のベンディングとストレッチング振動モードがそれぞれ確認された。上記の粉末 X 線回折およびラマン分光分析結果は、$Mg(BH_4)_2$ と $B_{10}H_{14}$ の固相反応による無水 $MgB_{12}H_{12}$ の合成を示唆している。1390 と 2300cm^{-1} 付近で確認される B-H のベンディングとストレッチング振動モードは残存 $Mg(BH_4)_2$ に帰属できるため、$Mg(BH_4)_2$ と $B_{10}H_{14}$ の化学組成比の最適化により、合成試料 $MgB_{12}H_{12}$ の純度向上が期待される。

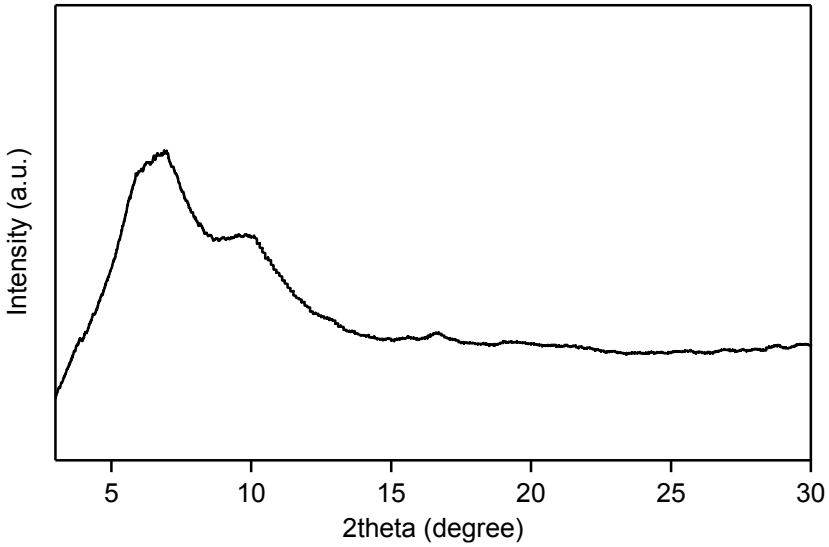


図 1　合成試料の粉末 X 線回折プロファイル（Mo $K\alpha$線を使用）

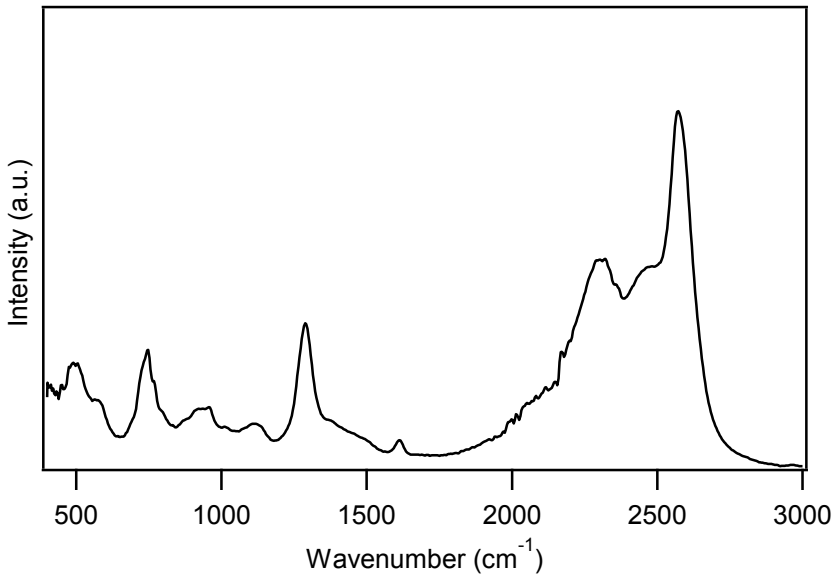


図 2　合成試料の顕微ラマン分光スペクトル

図 3 に交流インピーダンスを用いて測定した合成試料 $MgB_{12}H_{12}$ のマグネシウムイオン伝導率の温度変化を示す。室温付近では 10^{-11} S/cm オーダーの値を示し、昇温に伴いイオン伝導率の増大が確認されるが、423 K ではこれまで報告された $Na_2B_{12}H_{12}$ のイオン伝導率より 3 桁低い 10^{-9} S/cm オーダーの値が確認される。合成試料が $MgB_{12}H_{12}$ と $Mg(BH_4)_2$ との混合物であり、また $MgB_{12}H_{12}$ が非晶質構

造を有することから考えると、$MgB_{12}H_{12}$ の本来のイオン伝導率を明らかにするには、合成条件の最適化による合成試料の純度や結晶性の向上が必要と考えられる。さらに、マグネシウムイオン伝導率に密接に関連する陰イオン$[B_{12}H_{12}]^{2-}$の再配向運動の詳細な調査およびイオン伝導率向上のための材料設計の構築も必要と考えられる。

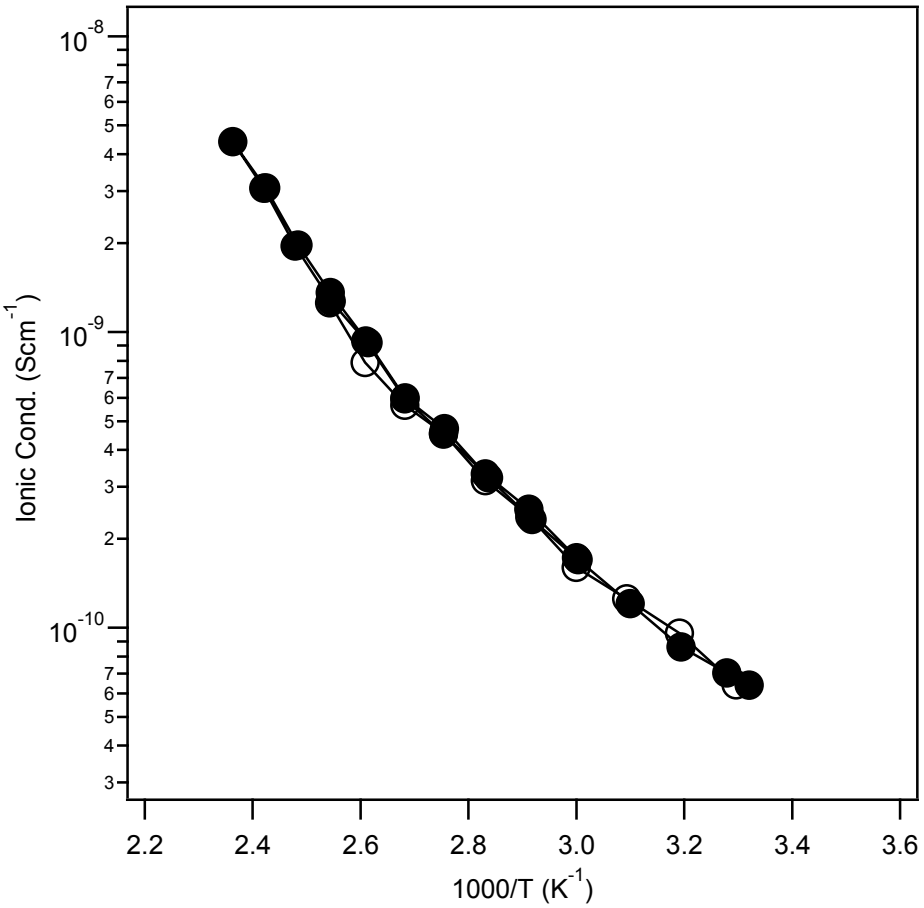


図 3　合成試料のマグネシウムイオン伝導率の温度変化

4. まとめ（Conclusion）

$Mg(BH_4)_2$ と $B_{10}H_{14}$ の熱処理により、溶媒法では得ることが困難であった無水 $MgB_{12}H_{12}$ の合成に成功した。ラマン分光分析結果から出発原料 $Mg(BH_4)_2$ の残存が確認されており、化学組成の最適化による合成試料の純度向上は今後の課題となっている。交流インピーダンスを用いて測定した合成試料 $MgB_{12}H_{12}$ のマグネシウムイオン伝導率は温度の上昇に伴い増大するが、423 K では 10^{-8} S/cm オーダーの低い値にとどまっていた。今後は、マグネシウムイオン伝導率に密接に関連する陰イオン$[B_{12}H_{12}]^{2-}$の再配向運動の詳細な調査およびイオン伝導率向上のための材料設計の構築が必要と考えられる。

謝辞（Acknowledgement）

本研究を遂行するにあたり、東北大金研折茂研究室の金相侖先生にご助言を頂きました。ここに記して、感謝の意を申し上げます。

引用文献（Reference）

1) TJ Udovic, M Matsuo, A Unemoto, N Verdal, V Stavila, AV Skripov, JJ Rush, H Takamura, S Orimo, Chemical Communications **50** (2014) 3750.

2) X Chen, YH Liu, AM Alexander, JC Gallucci, SJ Hwang, HK Lingam, Z Huang, C Wang, H Li, Q Zhao,

US Ozkan, SG Shore, JC Zhao, Chemistry – A European Journal **20** (2014) 7325.

3) L He, HW Li, SJ Hwang, E Akiba, The Journal of Physical Chemistry C **118** (2014) 6084.

新規高速イオン伝導性水素化物の開発

研究代表者：関学大理工 松尾元彰
研究分担者：東北大金研　高木成幸, 折茂慎一

Developments of novel hydrides as fast ionic conductors

Motoaki Matsuo, Shigeyuki Takagi[1], Shin-ichi Orimo[1]
School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, Sanda 669-1337
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: fast ionic conduction, complex hydrides

The structural and ionic conductive properties of the $Na_2B_{12}H_{12}$+$n$$NaNH_2$ (n = 1−4) pseudobinary system were examined experimentally. After mechanically milling $Na_2B_{12}H_{12}$ and $NaNH_2$ with prescribed molar ratios, the mixtures were heat-treated in an atmosphere of hydrogen. The samples were examined by powder X-ray diffraction, *in-situ* Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetry/differential thermal analysis/mass spectroscopy and ac complex impedance method. By combining $Na_2B_{12}H_{12}$ with $NaNH_2$, novel complex hydrides with both $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ and $[NH_2]^-$ complex anions were formed in the whole composition ratio. The most superior sodium ionic conductivity of 10^{-4} S/cm (303 K) was obtained for the sample with n = 1 although the conductivities of the host materials $Na_2B_{12}H_{12}$ (on the order of 10^{-8} S/cm) and $NaNH_2$ (below 10^{-8} S/cm) are very low.

1. 緒言

リチウムイオンやナトリウムイオンをキャリアとするイオン伝導体は、固体電解質としての応用が期待されるため、蓄電池の高性能化・安全性向上のキーマテリアルとして注目されている。酸化物系や硫化物系のイオン伝導体が従来注目されてきた一方で、申請者はこれまで独自のリチウムおよびナトリウムイオン伝導体として$[BH_4]^-$等の水素含有錯イオンをフレームワークとする新しい材料系を開発してきた[1)]。その中でクロソ型ホウ素水素クラスター$[B_{12}H_{12}]^{2-}$を有する$Na_2B_{12}H_{12}$において、約260℃での構造相転移に伴って約 0.1 S/cm のナトリウム超イオン伝導を示すことを見出した[2)]。固体電解質として応用するためには、室温付近で高速イオン伝導を示すことが重要となる。そこで、本研究では、$Na_2B_{12}H_{12}$のイオン伝導特性を向上させることを目的として、$Na_2B_{12}H_{12}$-$NaNH_2$系水素化物を合成し、その構造およびイオン伝導特性評価を行った。

2. 実験方法

$Na_2B_{12}H_{12}$と$NaNH_2$とをボールミリングを用いて混合した後、水素雰囲気中で熱処理を施すことによって試料を合成した。粉末 X 線回折、in-situ Raman 分光、示差走査熱量分析、熱重量/示差熱/質量同時分析、交流インピーダンス法を用いて合成試料の構造、熱安定性、イオン伝導特性を系統的に評価した。

3. 結果および考察

$Na_2B_{12}H_{12}$と$NaNH_2$を様々なモル比で混合した後に得られた粉末 X 線回図形を Fig1 に示す。いずれの混合比においても、$Na_2B_{12}H_{12}$（$P\,1\,2_1/n\,1$, a: 7.03062(28) Å, b: 10.65399(43) Å, c: 7.00930(47) Å）[3)]、$NaNH_2$（$F\,d\,d\,d$, a: 8.949(6) Å, b: 10.456(5) Å, c: 8.061(4) Å）[4)]とは異なる回折ピークのみが観測された。また、ラマンスペクトルにおいて$[B_{12}H_{12}]^{2-}$および$[NH_2]^-$に起因する振動モードが観測された。これらの結果から、$[B_{12}H_{12}]^{2-}$と$[NH_2]^-$の価数・水素配位数・イオン半径の異なる 2 種類の錯イオンが共存した新規錯体水素化物が生成したことが示唆された。

Fig2 に交流インピーダンス法により測定したナトリウムイオン伝導度の温度変化を示す。上述のように $Na_2B_{12}H_{12}$ は 260℃以上で 0.1 S/cm オーダーの超イオン伝導度を示すものの、260℃以下ではその値は大きく低下し、特に 100℃以下では 10^{-7} S/cm オーダーと極端に低い。$NaNH_2$ はさらに一桁低くなる。一方で $Na_2B_{12}H_{12}$-$NaNH_2$ 系水素化物は、いずれの混合比においても室温～150℃の温度領域で $Na_2B_{12}H_{12}$ より高いイオン伝導特性を示した。特に 1:1 で混合して合成した試料のイオン伝導度が最も高く、30℃で 10^{-4} S/cm の値を示すことを確認した。

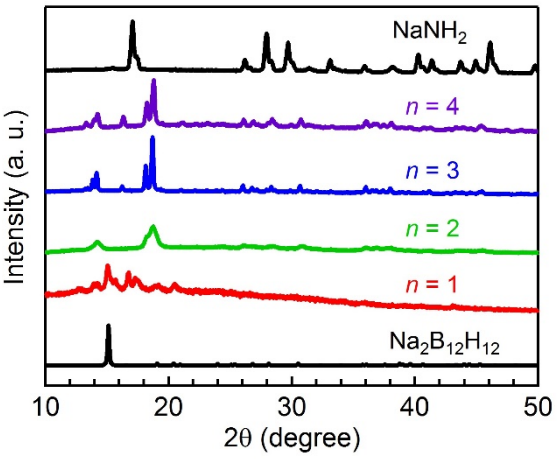


Fig1. XRD profiles of $Na_2B_{12}H_{12}$, $NaNH_2$ and $Na_2B_{12}H_{12}$+$n$$NaNH_2$

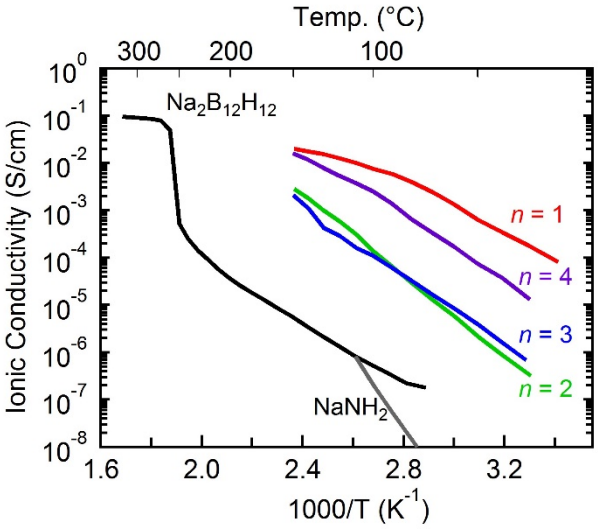


Fig2. Temperature dependence of the sodium ionic conductivities of $Na_2B_{12}H_{12}$, $NaNH_2$ and $Na_2B_{12}H_{12}$+$n$$NaNH_2$

4. まとめ

$Na_2B_{12}H_{12}$ のイオン伝導特性を向上させることを目的として、$Na_2B_{12}H_{12}$-$NaNH_2$ 系水素化物を合成し、その構造およびイオン伝導特性評価を行った。$Na_2B_{12}H_{12}$ と $NaNH_2$ をボールミリングを用いて混合した後熱処理を施すことによって試料を合成し、いずれの混合比においても$[B_{12}H_{12}]^{2-}$と$[NH_2]^-$の異なる 2 種類の錯イオンが共存した新規錯体水素化物が得られた。また、すべての試料において室温～150℃の温度領域で $Na_2B_{12}H_{12}$ より高いイオン伝導特性を示し、特に 1:1 で混合して合成した試料のイオン伝導度が最も高く、30℃で 10^{-4} S/cm の値を示すことを確認した。

引用文献

1) M. Matsuo, S. Orimo: Advanced Energy Materials **1** (2011) 161.
2) T.J. Udovic, M. Matsuo, A. Unemoto, N. Verdal, V. Stavila, A.V. Skripov, J.J. Rush, H. Takamura, S. Orimo: Chemical Communications **50** (2014) 3750.
3) J.H. Her, W. Zhou, V. Stavila, C.M. Brown, T.J. Udovic: Journal of Physical Chemistry **113** (2009) 11187.
4) M. Nagib, H. Kistrup, H. Jacobs: Atomkernenergi **26** (1975) 87.

ビスマスを含む新奇ウラン化合物の探索

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,　日本原子力研究開発機構 芳賀芳範,
東北大金研 山村朝雄

Preparation of new heavy fermion uranium compounds and their characteristics

Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi[1], Yoshinori Haga[2], Tomoo Yamamura[3]
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]Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: uranium intermetallic, inversion symmetry, antiferromagnetic ordering, U_3TiBi_9

The crystal structure of the newly discovered compound U_3TiBi_9 was determined from single-crystal X-ray diffraction data. The space group is $P6_3/m$ with the lattice parameter a = 11.691 Å, c = 6.331 Å. U_3TiBi_9 shows an antiferromagnetic ordering at T_N = 31.5 K. A clear anomaly was observed at T_N on the temperature dependences of magnetic susceptibility and electrical resistivity.

1. 緒言（Introduction,）

空間反転対称性が破れた系でのスピン軌道相互作用が生み出す新しい物理現象、例えば、スピン・シングレット状態とトリプレット状態の混成した超伝導やマルチフェロイクスに見られるような新しい電気磁気効果などが近年研究者の興味をひいている。我々は最近 Ce-Ti-Bi 系において 2 つの新しい化合物 Ce_3TiBi_5 および $CeTi_3Bi_4$ を発見した[1]。この 2 つの系のうち、Ce_3TiBi_5 中の Ce はジグザグ構造をとり、かつ、低温で反強磁性秩序を示すため、電気磁気効果が期待できる。ニードル状の単結晶が育成され、電気抵抗率や磁化率に大きな異方性が観測されている。また、我々は Ce を他の希土類元素 R (La, Ce, Pr)で置換した R_3TiBi_5 化合物が同様に作成可能であることをすでに確かめている。本課題において、ウラン化合物におけるスピン軌道相互作用が生み出す新しい物理現象に興味を持ち、Ce_3TiBi_5 と同型の新しいウラン化合物の探索を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

ウラン化合物の試料作成は東北大金研アルファ放射体実験室および日本原子力研究開発機構の試料作成施設を作成条件に応じて利用した。アーク溶解による作成は東北大金研で、ルツボ内での液相成長による作成は日本原子力研究開発機構で行った。まず、U_3TiBi_5 を念頭においた新奇ウラン化合物の試料作成を、Ce 化合物で既に成功している自己フラックス法を用いて、日本原子力研究機構において開始した。使用した原料 U, Ti, Bi の純度は、それぞれ 99.9, 99.9, 99.99 %であり、原料の仕込みの組成比は U: Ti: Bi = 3: 1: 40 とした。原料をルツボに入れルツボごと石英管に真空封入した。これを 1000 ℃まで昇温させたあと、原料の溶融のため 11 h 保持し、その後、2℃/h で除冷した。育成された単結晶試料は単結晶構造解析によって、結晶構造パラメータを決定した。その際、試料は非常に酸化しやすかったため真空用グリースでコーティングし、X 線回折実験を行った。電気抵抗率測定は一般的な四端子法、磁化率測定は QuantumDesign 社の MPMS を使用した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

結晶育成の結果、Ce_3TiBi_5 と同様な針状の結晶が育成された。しかしながら、結晶構造は Ce_3TiBi_5

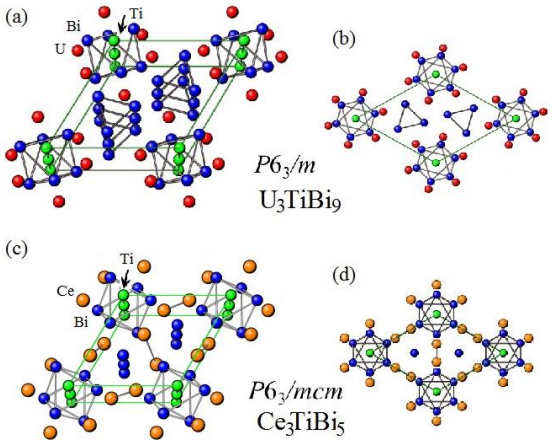


図.1 (a), (b) U_3TiBi_9 および(c), (d) Ce_3TiBi_5 の結晶構造の比較[2]

表.1 U_3TiBi_9 の結晶構造パラメータ[2]。空間群: $P6_3/m$; 格子定数 $a = 11.691(1)$, $c = 6.331(1)$ Å)。 R_1 値 $= 0.0591$。

Atom	Site	sym.	x	y	z
Bi1	12i	1	0.1460	0.5282	0.0009
Bi2	6h	m	0.1766	0.2407	1/4
U	6h	m	0.3410	0.0917	1/4
Ti	2b	-3	0	0	0

の $P6_3/mmm$ より対称性の低い $P6_3/m$ であった。格子定数は $a = 11.691$ Å, $c = 6.331$ Å となった。Ce_3TiBi_5 の格子定数 $a = 9.625$ Å, $c = 6.433$ Å と比べ、a 軸方向に伸び、c 軸方向には縮んでいる。これらの結果は、Ti を中心した Bi の面共有八面体鎖構造を 2 つの化合物とも共通に持つものの、その共通の構造の間に位置する Bi が Ce_3TiBi_5 では single-chain であるが、U_3TiBi_9 では triangle-chain に変化したことが原因であると推定できる。Ce_3TiBi_5 と U_3TiBi_9 の結晶構造およびそれらの構造パラメータを図.1 および表.1 にそれぞれ示す。これまで三元化合物の報告が全く無い U-Ti-Bi 系において、報告のない新しい構造をもつ化合物 U_3TiBi_9 を発見した[2]。

育成された単結晶試料を用いて電気抵抗測定および磁化率測定を行った。磁化率の温度依存性において、31.5 K から磁化率の顕著な減少が観測された。この結果を図.2 に示す。電気抵抗率測定においても、これと一致する温度で明確な異常が見られ、現状においてこの異常は反強磁性転移であると我々は考えている。電気抵抗率の温度依存性には、典型的な重い電子系化合物によく見られる $-\log T$ に比例する温度依存性も観測されており、U_3TiBi_9 は新しい重い電子系反強磁性化合物であると期待している。

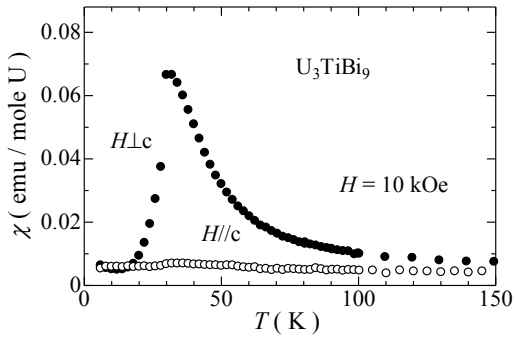


図.2 単結晶 U_3TiBi_9 の磁化率の温度依存性[2]

4. まとめ（Conclusion）

三元化合物の報告が無い U-Ti-Bi 系において、これまでに報告のない新しい構造をもつ化合物 U_3TiBi_9 を発見した。空間群は $P6_3/m$ で、格子定数は $a = 11.691(1)$, $c = 6.331(1)$ Å であった。単結晶試料を用いた物性測定より、重い電子系反強磁性化合物であると我々は考えている。

今後、U サイトにおいて破れている空間反転対称性を由来とした電気磁気効果の観測や、超伝導などの新しい量子状態の発現を期待した圧力下の物性測定を進めていく予定である。

引用文献（Reference）

1) Gaku Motoyama, Masumi Sezaki, Jun Gouchi, Kiyotaka Miyoshi, Shijo Nishigori, Tetsuya Mutou, Kenji Fujiwara, Yoshiya Uwatoko: Physica B, in press.

2) Gaku Motoyama, Yoshinori Haga, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama and Tomoo Yamamura: Progress in Nuclear Science and Technology, in press.

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：東大素セ 山崎 高幸 東大素セ 稲田 聡明 東大理 上岡 修星

Development of strong pulse magnets 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, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033
[1]School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033

Keywords: Pulsed magnets, Quantum beams, Fundamental physics

Recently, physics researches on vacuum become 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[1)] have been developed by our group with Prof. Nojiri, and a search for vacuum magnetic birefringence is performed with the magnets combined with a high-finesse Fabry-Perot cavity. Results of a pilot measurement performed in the previous year are published[2)]. R&D for higher sensitivity is also performed. The R&D is mainly focused on two improvements. One is a noise reduction of a power supply for the magnets, and other is a stability improvement of a laser feedback system. These R&D results are reported in JPS meetings and international conferences.

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 [1)]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。本年は主として高精度レーザー光で強磁場下での真空の複屈折を調べる実験を行い、実験感度を上げるための研究を進めてきた。量子電磁気学によると、印加磁場の二乗に比例して、真空の屈折率に異方性が生じ、微少な複屈折を示す。この複屈折の世界初観測が本実験の目的である。

2. 実験方法（Experimental procedure）

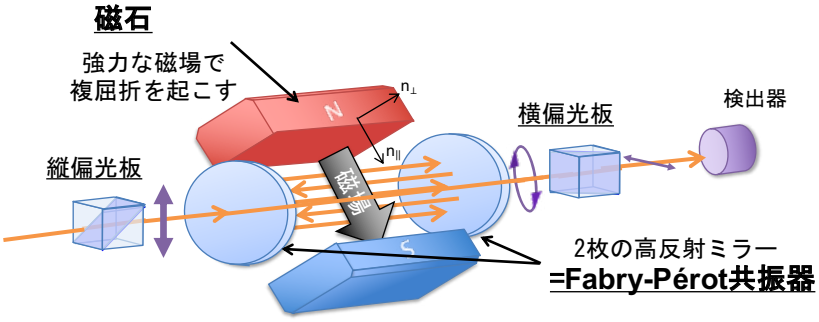


図 1 真空複屈折探索実験の模式図。

図 1 に実験装置の模式図を示す。真空にパルス磁石で 11T×20cm の磁場を印加し、その真空に偏

光した赤外レーザーを通し、偏光の変化を観測する。偏光の変化は 2 つの偏光板を組み合わせて検出する。感度を上げるために高フィネス(F=340,000)のファブリペロー共振器を組み込み、レーザー光の磁場中での経路長を稼ぐ。パルス磁石は正負反転モードで運転し、充電時間を短縮している。これにより、0.1Hz という高繰り返しでの運転が可能になっている。また、パルス磁石と共振器のミラーは機械的に切り離されて設置されており、励磁時の振動や音響ノイズの下でも共振器の共振が外れないで運転可能である。

3. 結果および考察（Results and discussion）

平成 28 年度にパイロット測定を行った。本年度はこの結果を解析し、査読誌にて発表を行った [2]。この結果は、世界で初めて高フィネス共振器とパルス磁石を組み合わせ、高繰り返し駆動に成功したもので、パルス磁石による真空複屈折検出への道筋を示した。実験のノイズの状況も把握し、それを元に感度向上のための改良を行った。ひとつは磁石の電源から生じるノイズであり、野尻教授との議論の下、低ノイズ化を進めた。特に、充電スイッチング部の電圧を低圧に制御することで、大幅な電磁ノイズ削減に成功した。また、レーザーのノイズを減らすために、特にフィードバック回路を改善し、強度と安定性を向上させた。低ノイズ化後は 1 日程度の期間にわたって安定して測定ができるよ

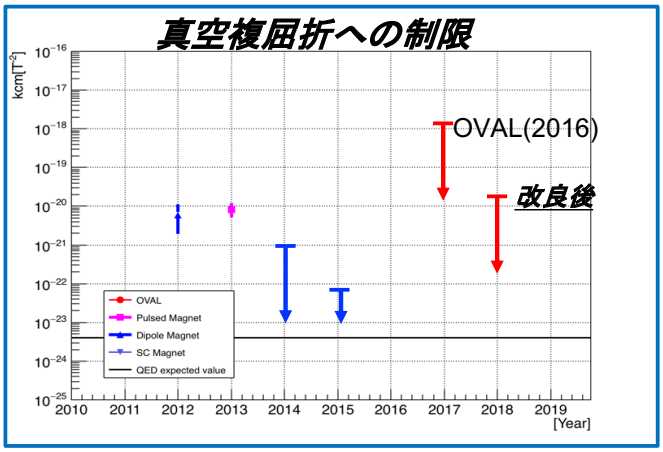


図 2 感度のまとめ。OVAL(2016)がパイロット測定の結果、改良後が本年度の結果。

うになり、感度も改善された(図 2)。これらの改善状況については、日本物理学会や国際会議などで随時報告を行っている。

今後はレーザーの更なる安定性向上のために AOM と呼ばれる制御を導入するとともに、磁石の強化や統計量の改善で更なる感度向上を示す。

4. まとめ（Conclusion）

「真空」をテーマとした研究の一つとして、強磁場下の真空複屈折現象の探索を行っている。野尻教授との共同研究の下、パルス磁石を開発し、それを高フィネスのレーザー共振器と組み合わせて運転する。昨年度パイロット測定を行い、本年度はその結果の解析と報告を行った。また、この結果をふまえてノイズの削減を行い、2 桁の感度向上を果たした。今後は、レーザーの新たな制御の導入と磁石の強化、統計量の改善による感度向上を予定している。

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, H. Nojiri: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A 833(2016)122-126.

2) X. Fan, S. Kamioka, T. Inada, T. Yamazaki, T. Namba, S. Asai, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, A. Matsuo, K. Kawaguchi, K. Kindo and H. Nojiri: European Physical Journal D 71(2017)308.

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　　小林領太 三井 好古　東北大金研：高橋 弘紀　宇田 聡

Study on the synthesizing process of magnetic materials under magnetic fields

Keiichi Koyama, Ryota Kobayashi, 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 in previous study. The range of the annealing temperature and magnetic field of apparatus was improved for $T \leq 663$ K and $\mu_0 H \leq 19$ T. The cooling rate at quenching from 663 K to 373 K was obtained to be 32 K/min in a magnetic field of $\mu_0 H = 19$ T. This cooling rate was almost same as the previous study in 15 T. As a performance test of the furnace, an in-field heat treatment at 663 K and in-field quenching were carried out for a ferromagnetic Mn-Bi. The magnetic field effect on the phase equilibrium between MnBi and $Mn_{1.08}Bi$ was evaluated.

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、磁場を用いた材料開発が行われている。一方、材料研究の指針となる「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。材料合成や状態図の決定において急冷後試料の組織観察が必要となる。このことは磁場中においても同様である。しかし、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。一方最近、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。そこで我々は、強磁場中小型急冷炉の開発をおこなってきた(最大磁場 15 T)[2]。本研究では、世界最高磁場での急冷を成功させるために、急冷炉[2]の改良を行い、定常 19 T 磁場中での急冷実験を行った。

2. 装置概要　(Details of the quenching furnace)

装置の外観を Fig. 1 に示す。炉の外形は 50 mm 以内に設計されている。また装置は試料ホルダー、ヒーターと冷却ジャケットからなる試料用電気炉、急冷用水浴の３つにより構成さ

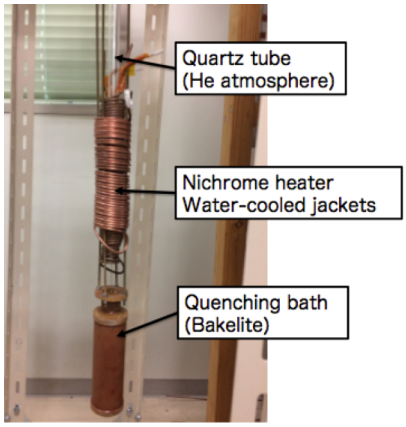


Fig. 1　強磁場中急冷炉の外観写真。

れている。試料用電気炉と急冷用水浴は一定間隔で固定されている。試料位置とヒーター中心と一致するようになっている。急冷時は、試料用電気炉と急冷水浴を引き上げ、水浴が試料位置まで上昇し、試料が急冷される。これまで、超伝導マグネットへの放熱により、熱処理温度 T ≦650 K と限られていた。試料用電気炉の外周に冷却ジャケットを固定し、二重にすることで改善され、T ≦700 K での使用が可能となった。

3. 性能評価　(Performance test of the furnace)

装置の性能評価を Mn-Bi 試料を用いた急冷速度の測定と急冷試験によって行った。Fig. 2 に MnBi 急冷時の 19 T 中における 663 K (390℃)からの冷却曲線を示す。その結果、15 T での急冷実験[2]と同程度である約 32 K/s の冷却速度を得られた。また、急冷試験に用いた MnBi は、強磁性低温相 MnBi(LTP)から高温相 $Mn_{1.08}Bi$(HTP)への相変態温度が 2 K/T の速度で増加することが報告されている[3]。装置の改良により、Mn-Bi の 19 T 時の相変態温度(666 K)での評価が可能となった。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、19 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 [4]。これにより、磁場による相変態温度の上昇を磁場中急冷によって確かめられた。

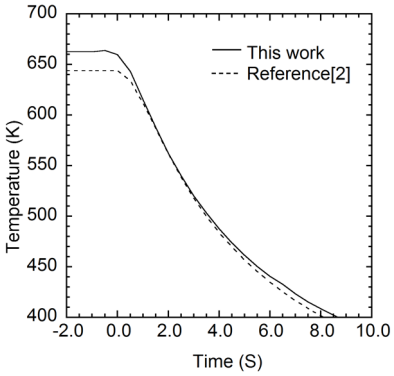


Fig. 2.　19 T 中における 663 K からの冷却曲線。

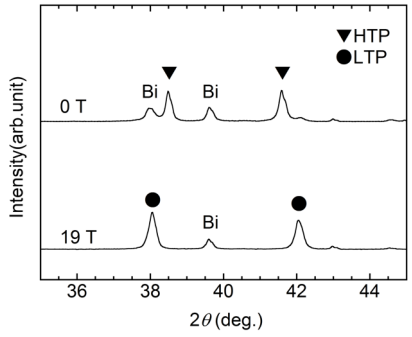


Fig. 3.　0 T、19 T 中 663 K から急冷した試料の粉末 X 線回折パターン。

4. まとめ　(Conclusion)

性能試験の結果から、本研究により世界最高磁場での磁場中急冷に成功した。磁場中急冷は、磁場中相安定の評価や磁場中組織の取得において有効な手段とな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]　M. Yamashita, K. Abematsu, K. Takahashi, Y. Mitsui, and K. Koyama: *IEEE Magn. Lett.,* 8 (2017) 6501504.

[3]　K. Koyama, T. Onogi, Y. Mitsui, Y. Nakamori, S. Orimo, K. Watanabe,: Mater. Trans. 48, (2007) 2414.

[4]　Y. Mitsui, K. Koyama, K. Watanabe, Mater. Trans., 54, (2013) 242.

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 up to 30 T. In the last fiscal year, a neutron scattering experiment was performed in high resolution chopper spectrometer (HRC) in the J-PARC MLF using the pulsed magnet system, however repetitive operation of the pulsed power source was not performed.

In this fiscal year, the repetitive operation of the pulsed power source was performed in NOBORU(BL10) in the MLF for a neutron scattering experiment, and, an improved version of the sample stick (cryostat insert) was designed and the coil was wound and assembled. In this paper, we report on these progress.

1. 諸言（Introduction）

近年、物質科学の分野でX線自由電子レーザーやパルス中性子ビームと強磁場を組み合わせた実験の重要性が認識されており、新しい手法･分野として広がってきている。これは、近年格段に進化した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が開発されたことが背景にある。物質科学の分野では、強力なパルス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、高頻度に発生可能なパルス磁場が必要不可欠であり、これが基礎物理の課題と共有されている。本計画では、パルス中性子線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パルス強磁場発生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標としている。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、完成させた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用いて J-PARC MLF の HRC（BL12）において中性子利用ビーム試験を行っている。今年度は、完成したプロトタイプの装置を改良して高効率のパルス強磁場発生技術を確立させ、中性子ビーム利用実験等に用いることを目指しており、実際に J-PARC MLF の NOBORU(BL10)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。また、来年度に向けて、インサートおよびコイルの改良版をそれぞれ設計、製作したので合わせて報告する。

2. 研究成果(Research progress)

すでに昨年度でプロトタイプの開発は終了しており、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が、ノイズやその他の事情によりパルス電源の連続運転までは至らなかった[2]。そこで今年度は、MLF NOBORU (BL10)での中性子利用実験にて、１）パルス電源を用いて自動連続運転を行ったので 2.1 に報告する。また、プロトタイプの改良機開発として、２）試料スティック（クライオスタットインサート）の改良版を設計し、３）コイルの改良版を製作したので、2.2 にて報告する。

2.1 MLF NOBORU (BL10)におけるパルス強磁場装置の連続繰り返し運転

MLF NOBORU (BL10)にて開発したパルス電源を用いて自動連続運転をおこない、コイルに磁場を発生し、磁場中に設置した試料を磁化した状態での中性子ビーム利用実験を行った。試料は三角格子反強磁性体 Ca3Co2O6 を用いた。コイルおよび試料はクライオスタットに入れ、コイルは液体窒素で 77K、試料は 4K 以下に冷やしている。コイルのインダクタンスは約 330μH(100Hz、77k、Keysight U1733C、実験終了後に測定)である。

この装置を用いて通電した際のコイルの電流波形の例を図 1 に示す。充電電圧が 0.7kV のとき、ピーク電流は約 2.28kA であった。この時、コイル中心の磁場は 5.84T と見積もれる。また、パルス幅はピークの半値(1.14kA)で 3.92ms、ピーク電流までの立ち上がり時間は 1.89ms である。

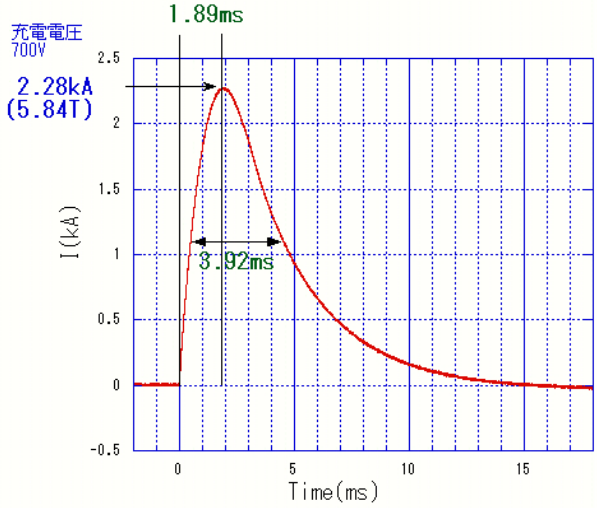


図 1: コイル電流波形の例

本実験では、試料の回折データ（1 点）を取得するために 700V で合計 1000 発以上、パルス印加する必要があったが、1 発 1 発手動で電源を動作させるのは現実的でないため、今回初めてパルス電源の自動運転動作を行った。実際にはクライオスタット内に液体窒素等を入れる必要があるために、自動運転は最大 300 回、時間にすると約 3 時間までとしたが、最終的に合計 2000 発、一度も誤動作がなく、安定して運転することに成功した。

今回は試料に必要な磁場が 6 T 以下程度だったためパルス電源の定格の 3 分の 1 程度の 700V であった。来年度は磁場 30T での繰り返し動作の健全性を示すことを検討する。また、ディレー回路の導入など制御システムの高度化を予定している。

2.2　　試料スティック（クライオスタットインサート）及びコイルの改良機の開発

試料スティック（クライオスタットインサート）の改良版の設計をおこなった。図 2 に改良したインサートの全体（断面）を示す。以下に主な改良点を記す。

1）コイル位置調整用に取り付けているベローズの調整シロは 1-2㎜ で十分なためベローズ山谷数を 3 程度にする。

2）インサートに挿入後もコイルにアクセスしやすくするため、底蓋を溶接ではなくインジウム使用のネジ止めにする。

3）HRC(BL12)で使用する場合、プロトタイプのインサートはビーム中心より 10 ㎜上にコイル・試料中心が配置されてしまうことが判明した。そこで改良機ではインサートの長さを 10ｍｍ長くし、他の BL で使用する場合は 10 ㎜厚のフランジを入れで高さ調整をする構造にする。

4）「外パイプソケット大」と呼ばれる部品を真鍮製から SUS304 製に変更し、ネジ穴の強度を確保する。「外パイプソケット大」は SUS パイプに溶接する必要があるが、SUS 同士の溶接になるため、その周辺部のパイプは厚み 0.5㎜t のものを用いて溶接可能な構造とする。

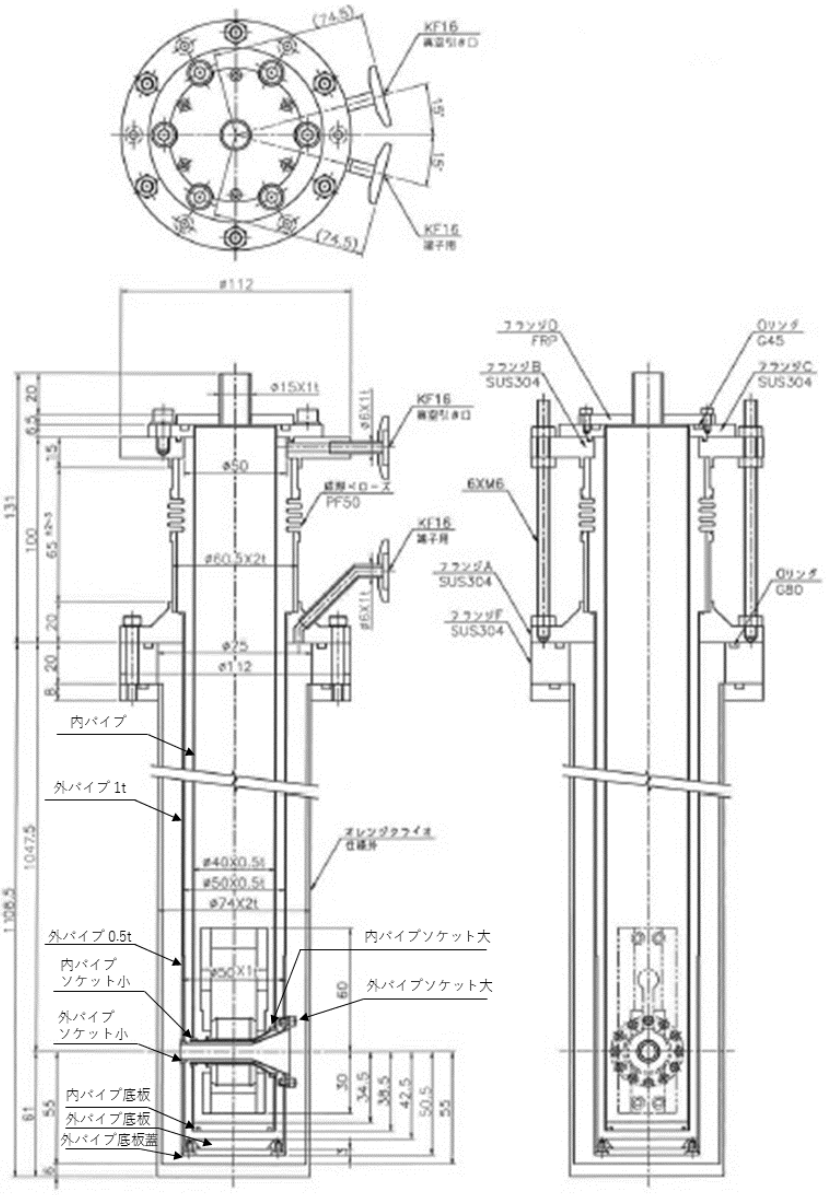


図 2: 試料スティック（クライオスタットインサート）の全体（断面）

次に、コイルの改良機の製作について述べる。

コイルには最大 30T、電圧,電流は最大約 1.5ｋV,4.5kA が印加されるが、パルスを繰り返し印加後の巻き線間の絶縁破壊が懸念される。そこで絶縁破壊の可能性を下げ長期使用耐力を高めるため、絶縁厚みを厚くした銀銅合金線（CA10-OPIWC-7、厚み 36μm以上、昭和電線ケーブルシステム社製）を用いてコイルを製作した（プロトタイプは厚み 25μm以上）。

コイルに電極を取り付け液体窒素で 77K に冷却し、通電試験を行いコイルの特性を測定した。

充電電圧に対してピーク電流をプロットした図を図 3 に示す。この図から今後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 3 では、今回製作したコイルを青、比較としてプロトタイプのコイルを赤でプロットしている。今回製作したコイルの Vc-Ip 特性はほぼ線形で、傾きは 3.3A/V であった。一方、プロトタイプのコイルは 3.4A/V である。図 4 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。この傾きから今後、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。今回製作したコイルの Vc-Ip 特性もほぼ線形で傾きは 7.0T/kA であった。一方、プロトタイプのコイルは 6.6T/kA である。これらの違いは、インダクタンスの違いに起因する。今回製作したコイルの全巻き数は 130 ターン（13 ターン×10 層）でインダクタンスは 247μH（@100Hz、77K）であるのに対し、プロトタイプのコイルの全巻き数は 127 ターンでインダクタンスは 225μH（@100Hz、77K）である。この違いにより、今回製作したコイルの方がインダクタンスが大きい分、充電電圧が同じでも電流は少なく、磁場は大きくなる。

このコイルは今後、インサートに入れ、冷却後に通電試験等を行う予定である。また、来年度は冷凍機用のインサートの検討を進める予定である。

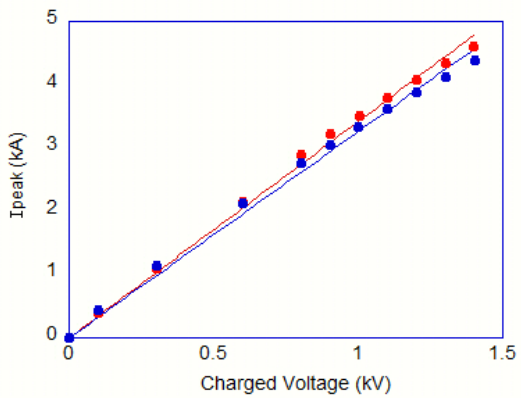


図 3：コイルの *Vc-Ip* 特性

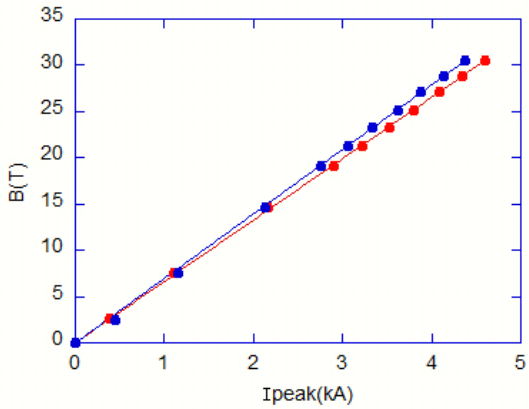


図 4：コイルの *Ip-B* 特性

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).

[2] 渡辺真朗, 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、東北大学共同利用研究報告書 (2017).

原子燃料被覆管 Zr 新合金の開発と強度評価試験

研究代表者：東大工　阿部 弘亨
研究分担者：東大工 叶野　翔　楊　会龍　申　晶潔　趙　子寿　OH SUN-RYUNG 木本　雅也
東北大金研　松川　義孝 段 振剛　大熊 一平　西村 憲治　小林 明博　鈴江 瞭平　広島工業大学
佐藤 裕樹

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

Hiroaki Abe, Sho Kano[1], Huilong Yang[1], Jingjie Shen[1], Zishou Zhao[1], Sunryung Oh[1], Masaya Kimoto[1], Yoshitaka Matsukawa[2], Zhengang Duan[2], Ippei Okuma[2], Kenji Nishimura[2], Akihiro Kobayashi[2], Ryohei Suzue[2], Yuhki Satoh[3]
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokai, Ibaraki 319-1188
[1]Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokai, Ibaraki 319-1188
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima 731-5193

Keywords: Nuclear fuel cladding material, Zr-based alloy, microstructure, mechanical property

The microstructural evolution in Zr induced by Nb addition and its related strengthening response was systematically investigated, in order to provide fundamental information for developing better performance nuclear fuel cladding materials. Electron backscatter diffraction, transmission electron microscopy and tensile tests were jointly utilized to characterize the microstructure and evaluate their mechanical properties in Nb-doped binary model alloys. Results showed that the addition of Nb greatly reduced the grain size reduction and retarded the recrystallization. The presence of β-Nb precipitates was firstly observed in Zr-0.5Nb specimen, and its number density increased greatly with increasing Nb content. Both yield strength and ultimate tensile strength increased with increasing Nb content, however the drop of ductility was also confirmed. In addition, the higher extent of cold rolling resulted in the microstructure having greater grain size, due to the greater driving force accumulated during plastic deformation.

1.Introduction

Since zirconium had been utilized for fuel cladding for the nuclear reactors in 1952, the development of zirconium-based alloys has experienced more than 60 years [1,2]. Currently, Nb-bearing zirconium alloys have been extensively used in commercial pressurized water reactors (PWRs) and regarded as a promising candidate for next-generation fuel cladding tubes in PWRs [3]. To date, efforts have been made to investigate the corrosion resistance and hydride formation in Nb-bearing zirconium alloys. Nonetheless, it is still of great importance to investigate the mechanical behavior in such zirconium based alloys, since the evaluation criteria for nuclear fuel cladding is its integrity in high resistance to corrosion, hydride/irradiation induced embrittlement, and good mechanical properties. On the other hand, the alloying effect of Nb addition in zirconium is difficult to be understood from the current applied commercial alloys, like Zirlo, where the synergistic alloying elements are generally co-existed. Therefore, in this study, we are aiming to investigate the effect of Nb addition in zirconium from the viewpoints of microstructural evolution and the correlated mechanical behaviors, based on the dilute Zr-Nb binary alloys. The insights obtained from this study are necessary for providing fundamental dataset to optimize the chemical composition when considering the new material development, and to predict the mechanical behavior of these alloys.

2. Experimental procedure

The ingots with the nominal chemical composition of Zr, Zr-0.2Nb, Zr-0.5Nb, Zr-1Nb and Zr-2Nb (wt.%) were prepared by an arc melting technique using the high purity raw materials of Nb (99.9 wt.%) and Zr (>99.5 wt.%). To ensure the homogeneity of the as-cast alloys, the melting process was repeated three times under a high purity argon atmosphere. After cutting and machine, the prepared bulk ingots were firstly β-phase solution treated at 1020°C for 2 h, followed by quenching in water. Then, the specimens were subjected to three cycles of cold-rolling to prepare the flat sheet with the thickness of 0.5 mm. Between the successive rolling, an intermediate annealing at 580°C for 2 h was conducted to relieve the stress, and the final annealing at the same temperature for 10 h was performed to recrystallize the microstructure.

The grain morphology and texture information were examined using electron backscattered diffraction (EBSD). Specimens for EBSD observation were prepared by electro-polishing in a solution of 10 vol.% $HClO_4$ and 90 vol.% C_2H_5OH at 18 V. Sub-structure such as dislocations and secondary phase particles was observed by transmission electron microscopy (TEM). TEM specimens were prepared by a twin-jet polisher in the same solution as that used for EBSD specimen preparation after a mechanical thinning down to ~60 μm. Mechanical properties were examined by universal tensile tests at room temperature. SSJ-type specimens (5 mm in gauge length and 1.2 mm in width) machined from the flat sheets were used for test.

3. Results and discussion

3.1 Mechanical behaviors

Fig.1-a shows the tensile stress-strain curves of all the experimental alloys, and their mechanical properties with the variation of Nb content is summarized in Fig. 1-b. It is obvious that the strength steadily increased with increasing of Nb content. Upon doping Nb, the yield strength (YS) of pure-Zr, i.e., 209 MPa, reached 364 MPa for Zr-2Nb specimen, indicating the great strengthening effect. Meanwhile, it is noted that the elongation decreased by Nb addition from 38% to 26% from Zr to Zr-2Nb specimen, revealing the ductility loss caused by Nb addition.

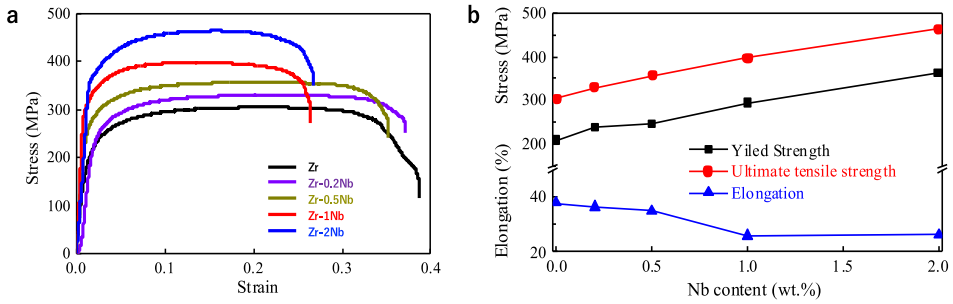


Fig.1 (a) Stress-strain curves of the experimental alloys; (b) tensile properties variation with Nb content (wt.%).

3.2 Microstructural evolution

Firstly, the grain morphology was examined by EBSD analysis, the result is presented in Fig. 2. It is found that the fully recrystallized microstructure was obtained within all the specimens, which is composed of well-equiaxed grains. In addition, the recrystallization process was found to be retarded with increasing of Nb content. The average grain size, examined based on an intercept method, was 14.6 μm for Zr, and 5.8 μm/5.2 μm for Zr-1Nb/2Nb specimens respectively, revealing that the grain size was greatly reduced due to the doping of Nb. Moreover, as revealed from IPF maps, it seems these specimens possess strong texture; the c-axes are found to be preferential to orient the near normal direction of the cold-rolled sheet. This kind of texture is commonly observed in cold-worked and annealed Zr and its alloys [4,5], because the hcp-structured Zr has limited numbers of slip systems during the severe plastic deformation.

Fig. 3 shows the TEM micrograph of the experimental alloys. The hydrides (indicated by white arrows) appearing as thin strip with the misfit dislocation gathering in its vicinity were observed clearly in all the

specimens. These hydrides are presumed to form during electro-polishing, and are regarded as the common features in Zr alloys (Ref. 13). Additionally, hardly any particles could be seen in the specimens of Zr and Zr-0.2Nb except for the hydrides. Whereas, some particles, as marked by back arrow in Fig. 3-c, started to appear in Zr-0.5Nb specimen. These particles are identified as bcc-structured β-Nb precipitates by selected area electron diffraction technique. What's more, it is found that with increasing addition of Nb, the amount of precipitates increased. Also, these precipitates exhibited a random distribution in the specimens of Zr-1Nb and Zr-2Nb; the majority of precipitates were located in the grain interior, and the minority of them were present on the grain boundaries. Additionally, the average size of precipitates in each specimen was respectively measured as 35.7 nm, 35.9 nm and 33.4 nm in Zr-0.5Nb, Zr-1Nb and Zr-2Nb specimens. The precipitate size remained almost the same regardless of the Nb content, presumable because the size of precipitated particles mainly depends on the annealing temperature and holding time during annealing, both of which are fixed in the current study.

Combined with the EBSD analysis and TEM observation, it becomes clear that the microstructure of Zr and Zr-0.2 specimens is simply consisting of matrix grains, and the microstructure of Zr-0.5Nb, Zr-1Nb, and Zr-2Nb alloys is consisting of grains and additional dispersive precipitates. Based on the microstructure analysis, the solid solution strengthening and grain boundary strengthening are presumed to be responsible for the strength increment in Zr and Zr-0.2Nb specimens. Whereas, in Zr-0.5Nb, Zr-1Nb, and Zr-2Nb specimens, precipitation strengthening is the additional contributor to strengthen these alloys [6].

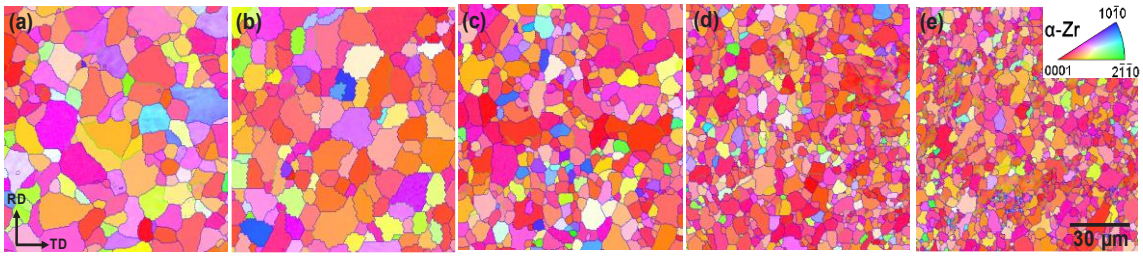


Fig. 2 EBSD inverse pole figure (IPF) maps of (a) Zr, (b) Zr-0.2Nb, (c) Zr-0.5Nb, (d) Zr-1Nb and (e) Zr-2Nb specimens.

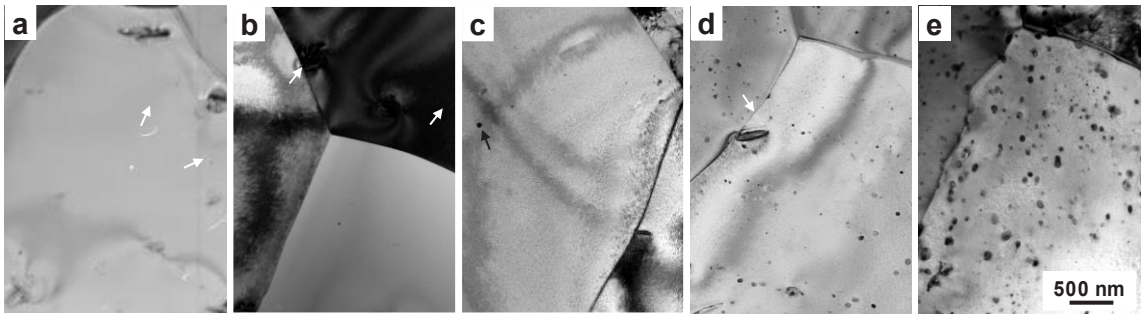


Fig.3 TEM micrographs of (a) Zr, (b) Zr-0.2Nb, (c) Zr-0.5Nb, (d) Zr-1Nb and (e) Zr-2Nb specimens. The white arrows indicate hydrides and black arrow indicates the β-Nb precipitates.

3.3 Effect of cold rolling on the microstructure in Zr-Nb alloys

Cold working is an inevitable fabrication process for manufacturing the nuclear fuel cladding tubes, therefore in this study we made efforts to investigate the effects of cold rolling on the microstructure of Zr-Nb alloys. Arc-melted Zr-0.1Nb and Zr-2.5Nb alloys were used for this purpose. Two groups of specimens were prepared, one is named 2-Cycles specimens (these specimens were cold-rolled from 3-mm to 0.75-mm thickness by 2 cycles), and the other group is named 3-Cycles specimens (these specimens were cold-rolled from 5-mm to 0.75-mm thickness by 3 cycles). The IPF maps of these two groups of specimens are shown in Fig. 4, from which the average grain size was estimated as respectively 3.4- and 6.1-μm for 2- and 3-cycles Zr-0.1Nb specimens, and 2.1- and 2.6-μm for 2- and 3-cycles Zr-2.5Nb specimens. The results show again that grain size was reduced

greatly by Nb addition no matter the cycles of cold rolling process. Nevertheless, for both alloys, the 2-cycles specimens exhibited a greater grain size relative to the 3-cycles specimens, indicating that higher plastic deformation subjected on the current alloys would result in a coarser grain. The mechanism behind this phenomenon is considered to be closely related the recrystallization process. The 3-cycled specimen are believed to accumulate higher driving force required for recrystallization, which will in return help to form the grains with larger size compared to the retarded recrystallization occurred in 2-cycled specimens.

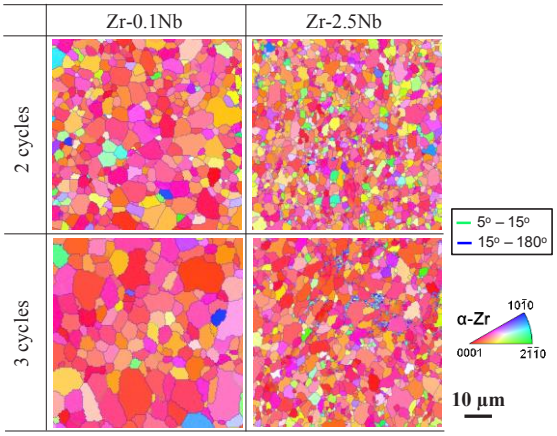


Fig. 4 EBSD inverse pole figure (IPF) maps of Zr-0.1Nb and Zr-2.5Nb alloys with 2- and 3-cycles clod rolling.

4. Conclusion

In the present study, the microstructural evolution as well as the resultant mechanical behaviors in simple Zr-Nb binary model alloys were investigated. It is found that the doping of Nb into Zr greatly retarded the recrystallization process and reduced grain size. Nb addition also increased the number density of precipitates when the Nb content was greater than 0.5 wt.%. These microstructural changes due to Nb addition eventually give rise to the significant strengthening effect in Zr alloys, nevertheless accompanying with the ductility loss. Regarding to the cold rolling effect, it seems like that the higher extent cold rolling leads to the grains having greater size. For the future study, the alloying effect of Sn in Zr will be investigated and compared to Nb.

Reference

1) C.R.F. Azevedo: Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors, Engineering Failure Analysis, **18** (2011) 1943.
2) B. Cox: Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials, **336** (2005) 331.
3) J. Wei et. al: The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr-Sn-Nb alloys, Acta Materialia, **61** (2013) 4200.
4) K.L. Murty, I. Charit: Texture development and anisotropic deformation of zircaloys, Progress in Nuclear Energy, **48** (2006) 325.
5) H.L. Yang et. al: Study on recrystallization and correlated mechanical properties in Mo-modified Zr-Nb alloys, Materials Science & Engineering A, **661** (2016) 9.
6) H.L. Yang et.al: Investigation on microstructural evolution and hardening mechanism in dilute Zr-Nb binary alloys, Journal of Nuclear Materials, **481** (2016) 117.

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*　松川義孝　笠田竜太
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
*現　広工大

Optimization of titanium concentration in high-purity low-activation vanadium alloy for fusion reactors

Takuya Nagasaka, Yuhki Satoh[1]*, Yoshitaka Matsukawa[1], Ryuta Kasada[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
[2]Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, Tsuruga, Fukui 914-0055
[3]Taiyo Koko Co., Ltd., Ako, Hyogo 678-0232
*Current address: Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima 731-5193

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 scavenging effect of Ti was estimated from the hardening by decomposition of Ti-CON precipitates at higher annealing temperature more than 1000°C. The scavenging effect was observed even for V-4Cr-0.1Ti alloy, and saturated above 0.1 mass% in Ti concentration. While, V-6Cr-(0~3)Ti exhibited more complicated dependence on Ti concentration.

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。

2. 実験方法（Experimental procedure）

H28 年度は O 濃度が 400 mass ppm 程度の合金を中心に製作し、評価を行ったが、H29 は O 濃度が 200 mass ppm の、より高純度な合金をアーク溶解で作製した。溶解規模は 50 g である。代表的な組成の合金 H44（V-4Cr-4Ti）、H81（V-8Cr-1Ti）の化学分析結果を表 1 に示す。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、冷間圧延し厚さ 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 400~1300℃、1 h の等時焼鈍の後、硬さ試験を行った。

表 1　試作合金の化学分析結果

	Cr	Ti	C	N	O	C+N+O	Al	Ni	Co	Nb	Mo
H44	4.11	3.89	80	30	180	290	330	6.5	0.36	2.9	2.3
H81	7.83	1.00	80	30	150	260	300	6.5	0.35	6.3	2.5

Cr, Ti: mass%, その他: mass ppm,

C: 燃焼赤外線吸光分光法, N, O: 融解 He 搬送熱伝導度法, Cr, Ti: ICP-OES, その他: GD-MS

3. 結果および考察（Results and discussion）

全ての試料において、冷間加工後 600~1000℃での熱処理では、転位の回復、再結晶及びスカベンジング効果の重畳により、硬さが低下した。1000℃熱処理で硬さは最低となり、1000~1300℃熱処理では熱処理温度とともに硬さは上昇した。これは、スカベンジング効果で生成した Ti 析出物の熱分解によると考えられる。図 1 に、1000℃熱処理材の硬さを基準とし、熱処理温度上昇 100℃あたりの硬さの上昇率を示す。この硬さ上昇率の大きいものが、スカベンジング効果が大きいと考えられる。Cr 濃度が 4 mass%の場合には、Ti を添加していない合金（H40, Ti 濃度 0.002 mass%）より Ti 濃度 0.09 mass%の合金（H4T）の硬さ上昇率が大きく、それ以上 Ti 濃度を増やした場合、上昇率は 10 VHN/100℃程度で飽和した。このことは、Ti が 0.1 mass%程度であってもスカベンジング効果は発揮されていることを示している。H4T の C, N, O 不純物濃度はそれぞれ、70, 30, 170 mass ppm であり、Ti-CON 析出物は TiC 型構造を持つものが確認されていることから、化学量論組成を仮定した場合に不純物を析出物として固定するための最低限の Ti 濃度は 0.089 mass%である。すなわち、H4T では添加された Ti のほぼ全量がスカベンジング効果で消費されていると仮定すると硬さ上昇率が大きかったことを説明できる。しかし、過去の研究では 4Ti 合金で化学量論組成よりも Ti 濃度が高い析出物も観察されているため、合金の Ti 濃度を高くしないと十分に C, N, O を固定できない可能性も示唆されている。また、図 1 で Cr 濃度が 6 mass%の場合には単純な Ti 濃度依存性が観察されず、硬さ上昇率も全体として大きい傾向があり、Cr にも何らかの効果があることも示唆されている。今後は微細組織観察により析出物の構造と組成を同定し、母相における不純物濃度の推定、Ti-CON 析出物による析出硬化の寄与を明らかにし、硬さの挙動を理解する。

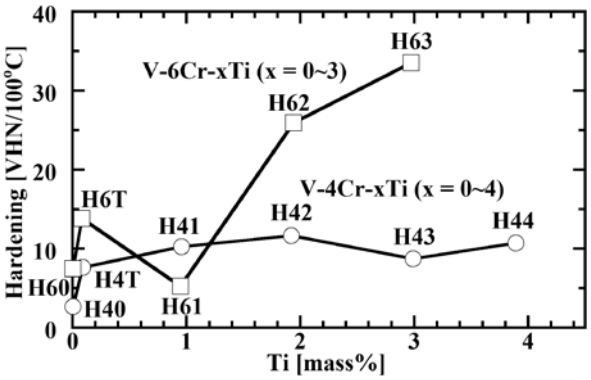


図 1　1000℃以上の熱処理による硬さ上昇率

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 濃度の合金探索を行っている。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。Ti 濃度が 0.1 mass%であっても 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。今後は微細組織観察によりスカベンジング効果の定量の他、機械特性評価等を行う。

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：福島県立医大 鷲山　幸信
研究分担者：国立がん研究センター　吉本　光喜，量研機構放医研　吉井　幸恵，東北大金研　山村　朝雄

Basical research towards the establishment of a targeted alpha therapy for refractory pancreatic cancer

Kohshin Washiyama[1], Mitsuyoshi Yoshimoto[2], Yukie Yoshii[3], Tomoo Yamamura[4]
1Advanced Clinical Research Center, Fukushima Medical University, Fukushima 960-1295
2Exploratory Oncology Research and Clinical Trial Center, National Cancer Center, Kashiwa 277-8577
3National Institute of Radiological Sciences, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Inage 263-8555
4Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: RGD peptide, ^{225}Ac, targeted alpha therapy, peptide receptor radionuclide therapy, pancreatic cancer

Abstract: Pancreatic cancer is a leading cause of cancer-related death with an increasing incidence. The 5-y survival rate is very poor. Given the incidence and high mortality rate of pancreatic cancer, the development of novel therapeutic strategy is essential for overcoming this type of cancer. Recently, peptide receptor radionuclide therapy has received a lot of attention in cancer therapy. 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 225Ac for DOTA-E[c(RGDfK)]2. It was found that high yields of 225Ac labeling were accomplished when we use at basic pH and the high-temperature condition. However, we also found that unknown metals were coordinated with DOTA-E[c(RGDfK)]2. To improve the labelling efficacy and specific activity, we need to identify the impurity of metal and remove them.

1. 緒言（Introduction,）

膵癌は早期発見が非常に困難であることに加え、有効な治療方法が確立していないため、5 年生存率が 10%程度と極めて低く、アンメットメディカルニーズの高い難治性癌である。膵癌の手術不能や再発症例では、放射線治療や化学療法が行われるが、病状の増悪は必発である。また、遠隔転移症例に対して化学療法が推奨されているが、全身状態が悪化し、化学療法が施行できない症例や化学療法不応症例に対しては、症状などの緩和を中心としたベストサポーティブケアが選択されており、新しい効果的な治療法が切望されている。

近年、^{211}At や ^{225}Ac などのアルファ線核種を利用した RI 内用療法が注目され、基礎及び臨床研究が進められている。アルファ線の最大の特徴は、高い線エネルギー付与（Linear Energy Transfer; LET）と非常に短い飛程（100μm 以下）である。アルファ線は DNA を直接電離・励起することにより障害を与えるため、酸素濃度に依存せず、膵癌のような低酸素腫瘍に有効であると考えた。

ヒト膵癌組織では $\alpha_v\beta_3$ インテグリンが高発現していることが報告されている[1)]。我々は、^{90}Y/^{111}In-DOTA-c(RGDfK)が $\alpha_v\beta_3$ インテグリン発現腫瘍に高集積を示し、診断や治療に有用な放射性薬剤であることを示してきた[2,3)]。本研究では、キレート剤（DOTA）への標識が可能な ^{225}Ac を、アルファ核種として選択した。また、腫瘍への集積性と滞留性を確保し、高い治療効果を得るために、RGD ペプチドの 2 量体である DOTA-E[c(RGDfK)]$_2$ を用いて、^{225}Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]$_2$ 製造方法の確立を行った。

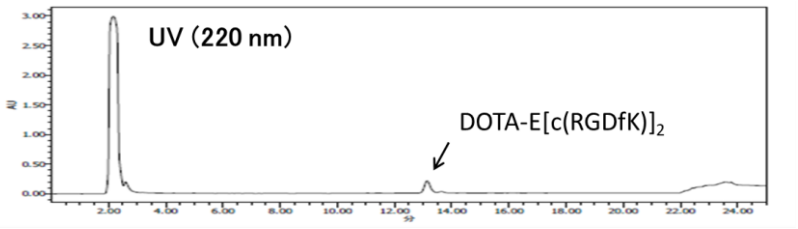
2. 実験方法（Experimental procedure）

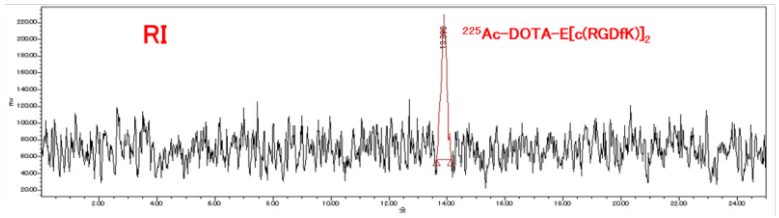
^{225}Ac は、東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室が所有する ^{233}U から壊変生成したものを精製して用いた。^{233}U およびその娘核種 ^{229}Th を陰イオン交換樹脂カラムに吸着させ、^{225}Ac のみを溶離液として回収し、量

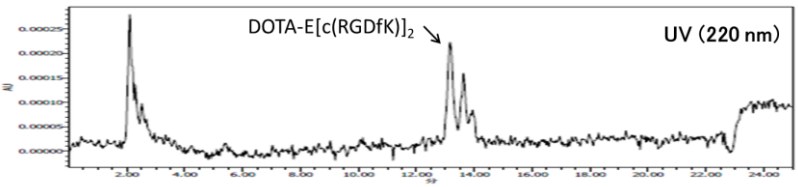
子科学技術研究開発機構放射線医学総合研究所に輸送し、実験に用いた。これまでの基礎検討から、^{225}Ac の DOTA への標識には、pH9 が良好な標識結果を示すことを見出している。また、^{111}In を用いた標識では、反応温度を 95 度で行っていることから、2M トリスバッファー（pH9.0）、反応温度 95 度で固定し、標識検討を行った。また、標識率は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により確認した。

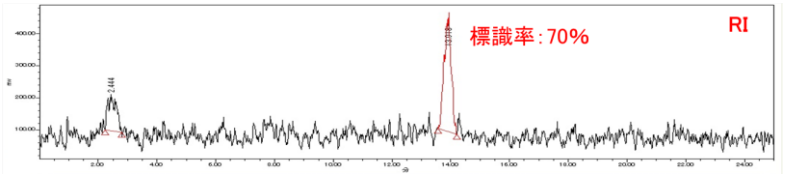
3. 結果および考察（Results and discussion）

^{225}Ac（1 kBq）、DOTA-[c(RGDfK)]$_2$（5.87 nmol）を用いて、15 分間標識反応を行った結果、標識率はほぼ 100%であった（右図）。次に、治療実験を想定して、^{225}Ac（330 kBq）、DOTA-[c(RGDfK)2（5.87 nmol）を用いて、15 分間標識反応を行った。しかしながら、^{225}Ac-DOTA-[c(RGDfK)]$_2$ を確認することができなかった。反応時間を 30 分まで延長したが、標識を確認することができなかった。そこで、DOTA-[c(RGDfK)]$_2$ を追加したところ、HPLC 上で ^{225}Ac-DOTA-[c(RGDfK)$_2$ のピークを確認することができた。そこで、反応に最適な DOTA-[c(RGDfK)$_2$ 量を検討した結果、^{225}Ac（1 65kBq）、DOTA-[c(RGDfK)]$_2$（100 nmol）を用いて、15 分間標識反応を行った結果、標識率約 70% で ^{225}Ac-DOTA-[c(RGDfK)]$_2$ を得ることに成功した（右図）。しかしながら、DOTA-[c(RGDfK)]$_2$ のピークの後に、UV ピークが認められた。^{111}In で標識した際には認められないことから、これは、^{225}Ac 溶液中の金属不純物が DOTA に結合した RGD 化合物であると考えられた。









4. まとめ（Conclusion）

種々検討の結果、2M トリスバッファー（pH9）、反応温度 95 度、反応時間 15 分で、^{225}Ac を DOTA-[c(RGDfK)]$_2$ に標識することに成功した。しかしながら、^{225}Ac 溶液中の金属不純物が標識を妨害するため、非放射能が悪いことが示された。今後、^{225}Ac 溶液中の金属不純物を同定し、除去することにより、標識効率を改善できると考えられた。

引用文献（Reference）

1) Hosotani R, Kawaguchi M, Masui T, Koshiba T, Ida J, Fujimoto K, Wada M, Doi R, Imamura M. Expression of integrin $\alpha_v\beta_3$ in pancreatic carcinoma: relation to MMP-2 activation and lymph node metastasis. Pancreas, 25:e30-5, 2002.

2) Yoshimoto M, Hayakawa T, Mutoh M, Imai T, Tsuda K, Kimura S, Umeda IO, Fujii H, Wakabayashi K. In vivo SPECT imaging using ^{111}In-DOTA-c(RGDfK) to detect early pancreatic cancer in a hamster pancreatic carcinogenesis model. J. Nucl. Med., 53:765-71, 2012.

3) Yoshimoto M, Ogawa K, Washiyama K, Shikano N, Mori H, Amano R, Kawai K. $\alpha_v\beta_3$ Integrin-targeting radionuclide therapy and imaging with monomeric RGD peptide. Int. J. Cancer, 12: 709-15, 2008.

放射性金属のフタロシアニン錯体からの反跳脱離の研究

研究代表者：阪大院理 笠松 良崇
研究分担者：阪大院理 重河 優大 安田 勇輝 福田 貴光 篠原 厚 東北大金研 山村朝雄
京大炉 大槻 勤

Recoil desorption of metal ion from phthalocyanine complex

Yoshitaka Kasamatsu, Yudai Shigekawa, Yuki Yasuda, Takamitsu Fukuda, Atsushi Shinohara, Tomoo Yamamura[1], Tsutomu Ohtsuki[2]
Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori 590-0494

Keywords: recoil, phthalocyanine, nuclear medicine, alpha-particle decay

Recently, nuclear medicinal approach for cancer therapy using alpha-particle emitter has been very active because of high kill ratio of alpha particle for cancer cells. Syntheses of various complexes holding alpha emitter and having capability to accumulate on the specific cancer cells have been challenged. Especially, high therapeutic effect was expected for some actinide elements that emit several alpha particles (alpha-particle decay chain). In this case, recoil of the daughter nuclides out of the complex due to high recoil energy in the alpha decay might lower the therapeutic effect. The purpose of this work is to establish the methodology to determine the recoil ratio for various actinide complexes. We developed an apparatus for collecting recoil products from alpha emitters. We evaluated the performance of the apparatus by using ^{224}Ra recoiling out of ^{228}Th. The collection yields of ^{224}Ra were determined in various applied voltages and air pressures.

1. 緒言（Introduction,）

ラジオアイソトープ（RI）を用いた癌の診断、治療は古くから進められてきたが、最近では特に進行癌への有効な治療法の候補として注目されている。特に、RI を体内に取り込んで、癌周辺に集積させて癌細胞を放射線によって直接攻撃するといった手法においては、低エネルギーのベータ線放出核種だけでなく、新たにアルファ線放出核種の適用が進められている。その中でもアルファ線をその崩壊鎖の中で複数本放出するようなアクチノイド核種は、大きな有効性が期待されている。[1)]海外では実際に人体に投与されるなどその取り組みが進む中で、日本でも様々な施設で Ac-225 などといったような核種を利用した研究が始まっている。

このような研究では、アクチノイド元素や Ra などを含んだ錯体やタンパク質などを合成し、その物質に体内の一定部位や癌細胞自体に集積するような機能を付与することで、RI を効率よく目的部位に運び、蓄積させる。その際には、いかに目的部位に集積するような機能をその錯体などに持たせるかという開発要素が重要である。ただし、さらなる研究要素として、合成した錯体などが体内で分解されないか、放射線崩壊の反跳エネルギーなどで抜け出ないか、ということを調べる必要性もある。本研究では、アクチノイドやランタノイドなどの金属元素がこのような核医学利用の目的のために合成された錯体から、ベータ崩壊やアルファ崩壊時に反跳効果で飛び出してくるのか、またその効率はどの程度か調べる手法を確立することを目的とする。これによって反跳効果による治療効果の低下の小さい錯体の探索を行う。平成 29 年度は、本研究グループにて核壊変機構の解明のために過去に開発した反跳核捕集装置 [2)]と同様の装置を開発し、^{228}Th を用いてその反跳効率の測定を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

図 1 に示す反跳核捕集装置を製作した。テスト実験として、アルファ壊変核種 ^{228}Th（半減期 1.913 年）を用いて反跳生成物の ^{224}Ra を捕集し、捕集効率を求めることで、反跳核捕集装置の性能評価を行った。^{224}Ra は、半減期 3.66 日のアルファ壊変核種であり、アルファ線測定によって定量を行った。

^{228}Th 試料は、電着によって作成した。反跳核捕集装置の底面に ^{228}Th 線源を設置し、線源から反跳してくる ^{224}Ra を数 mm 離れた位置に設置した銅の捕集板上に捕集した。この時、捕集板には負の電圧を印加することで効率よく正電荷に帯電した反跳核を捕集できるようにした。窒素ガス存在下では、反跳核はガス中で反跳エネルギーを失い、ガス中に捕獲され、その後静電力によって捕集板上に導かれる。真空下の捕集では、反跳核は反跳エネルギーを失うことなく直進し、捕集板に当たった物はある程度の深さにまで打ち込まれることになる。捕集後は、捕集板をアルファ線測定して捕集効率を求めた。線源と捕集板間の距離を 1.5 と 6 mm、線源と捕集板間の印加電圧を 0~650 V に変化させ、捕集効率の変化を調べた。

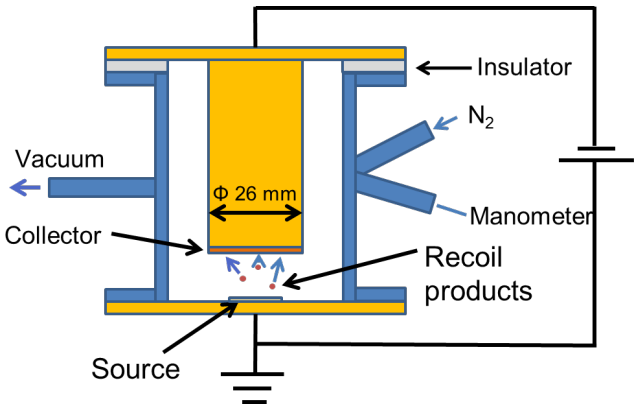


図 1. 反跳核捕集装置

3. 結果および考察（Results and discussion）

真空下で捕集した場合、捕集効率は電圧によらず一定であった。効率はおおよそ 8～10%ほどであり、線源と捕集板との距離が近いほど大きくなっており、立体効率の差が見られた。窒素 1 気圧の条件では、電圧の増加に伴って捕集効率が増加し、ある電圧以上になると捕集効率は一定となった。一定となった効率は、やはり距離に依存するが約 8～12%であり、真空中での値と大きな差は見られなかったが、少し大きな値となった。これは、単純な立体角で見込まれるよりも若干多くの反跳核が印加された電圧によって集められたと考えられる。捕集効率の最大値は線源試料の厚さに依存するが、線源中の反跳距離と同程度の厚さであれば約 10%の効率が見込まれることがわかった。今後は、線源を様々な医学利用が期待されるような錯体に変化させて反跳効率を測定していく予定である。

4. まとめ（Conclusion）

アルファ壊変の反跳核捕集装置を作成した。^{228}Th の電着線源を用いて反跳核の捕集効率を調べた。その結果を元に、今後様々な錯体を作成し、その錯体試料からの反跳効率を様々な条件で調べて行きたいと考えている。ウランの錯体の反跳効率の測定方法についても開発していく予定である。

引用文献（Reference）

1) C. Kratochwil et al., J Nucl. Med. **57**, 1941-1944 (2016).

2) Y. Shigekawa, Y. Kasamatsu, A. Shinohara: Rev. Sci. Instrum. **87**, 053508 (2016)..

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

Electronic structures of lanthanide and actinide elements (the f-block elements) are described on the basis of the total angular momentum quantum number, *J*, rather than the *L* and *S*, due to their large spin-orbit interactions. The *J* states of free lanthanide/actinide ions consist of the $(2J + 1)$-fold degenerate J_z sublevels, and therefore, the ions are magnetically isotropic. The presence of appropriate crystal fields, however, lifts the degeneracy, and the resultant ion exhibits the anisotropic nature. The aim of this study is to elucidate how the magnetic anisotropy of the uranium ion in highly symmetric metal complexes affects its magnetic relaxation behaviors. Since actinide ions possibly take a variety of oxidation states, and their 5f-electrons have much larger extensions compared to the corresponding lanthanide ions, actinide complexes are one of the attractive targets to study relationship between the magnetic anisotropy and magnetic relaxation phenomena. Herein, we report our two-year progress on the study of the synthesis of the double-decker type phthalocyaninato uranium(IV) complex and its magnetic properties.

1. 緒言

ランタノイドおよびアクチノイド元素（いわゆるｆブロック元素）は，強いスピン軌道相互作用の影響により，その電子状態が全角運動量量子数（*J*）を用いて記述される。配位子が配位していないフリーなｆブロックイオンの *J* 状態は $2J+1$ 重に縮重した副準位（J_z）を有し，磁気的に等方的な性質を示す。一方，錯体中のｆブロックイオンは，配位子場の影響により J_z 副準位の縮重がとけ，その状態に応じた磁気的異方性が現れる。特に，１つの分子内である特定の軸方向に沿った磁気異方性が観測される（イジング磁気異方性を示す）場合，その分子は単分子磁石（single molecule magnets, SMM）と呼ばれ，近年，情報記録素子や量子効果に基づく演算素子への応用が期待されている。2003 年に始まったランタノイド錯体を用いた SMM 研究は，その後急速な発展をとげ，現在でも活発な研究が進められている。[1,2]

一方，アクチノイドイオンを用いた SMM は，アクチノイドが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，5f 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，欧米を中心に報告が増えているが，依然として報告数は少なく，物性を議論する基礎的な情報が不足しているのが現状である。[3] 特にウランは２価から６価までの幅広い酸化状態をとり得るにも関わらず，これまでに SMM 特性が報告されている例は３価錯体に偏っており，他の酸化状態におけるウラン錯体の磁気的異方性に関する知見を得ることは重要であるといえる。

本報では，2016，2017 年度の２年間にわたり我々が進めた，２層型フタロシアニン４価ウラン錯体（UPc_2）の合成研究から得られた，UPc_2 の昇華精製法の確立と単結晶構造解析の結果，および磁気的性質についての予備的知見について報告する。

2. 実験方法

UPc_2 の合成に先立ち，その原料となる塩化ウラン（UCl_4）の合成を行った。八酸化三ウラン（U_3O_8）を濃硝酸に溶解して硝酸ウラニル（$UO_2(NO_3)_2$）へと変換した後，過酸化水素で処理して四酸化ウラン（UO_4）を得た。これを大気中で 400℃に加熱することで α-UO_3 へと変換した。これを塩酸に溶解して塩化ウラニル（UO_2Cl_4）としたものを電気分解し，UCl_4 の水和物を得た。

UPc_2 の合成と精製は以下の通り行った。UCl_4 の水和物とフタロニトリルを混合し，試験管中 250℃で 3 時間加熱した。生じた濃青色の反応物を水とエタノールで洗浄してから乾燥し，粗生成物を得た。この粗生成物は不純物として，フタロシアニン単量体（H_2Pc）を含んでいた。これをセラミックボートにのせ，石英管中，真空下 450℃で昇華精製を行い，純度の高い UPc_2 を得た。この一部を石英管に真空封入し，再昇華と冷却によって結晶構造解析に必要な単結晶を得た（図１）。

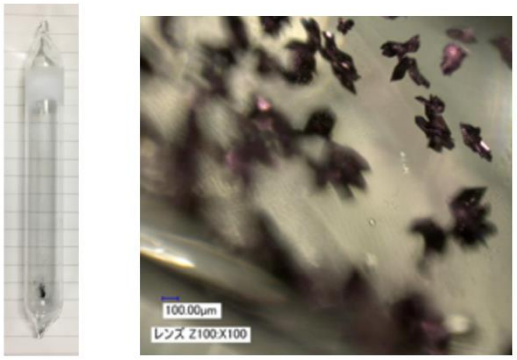


図１　昇華精製した UPc_2 を真空封入し，再昇華後に，10 K/h で冷却して得られた単結晶のデジタル顕微鏡画像

3. 結果および考察

UPc_2 の分子構造を X 線結晶構造解析により明らかにした（図２）。結晶は monoclinic（a = 18.68410, b = 18.69280, c = 15.61140 Å, β = 113.7421°）の $C2/c$ 群に帰属された。結晶中の UPc_2 分子は２つのフタロシアニン（Pc）単量体ユニットが，4 価ウランを挟み込む形で配位しており，それぞれの Pc はウランイオンから遠ざかる方向に湾曲していることがわかる。また，２つの Pc ユニットは４回軸方向から見て，ねじれ（staggered）な配置をとることが示され，そのねじれ角は 35.58°であった。この構造は既知のランタノイド SMM に類似するものである。U–N 間距離は 2.426 Å であった。

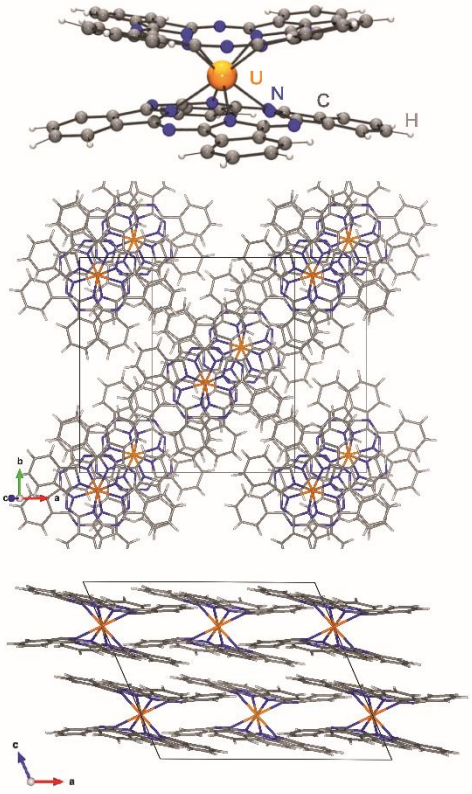


図２　単結晶構造解析により得られた UPc_2 の分子構造および結晶中での UPc_2 の結晶充填構造。

UPc_2 に対し，予備的な磁化率測定を行った。直流磁化率測定では常磁性的な挙動が観測され，ウランが４価であることが示された。一方，交流磁化率測定では，現在のところ明確な磁気緩和の遅れを示すデータは得られていない。

4. まとめ

本研究ではフタロシアニン２層型の４価ウラン錯体 UPc_2 の合成法を開発し，その単結晶作成に成功した。今後は磁気的性質の詳細な解明を行うことが求められる。

引用文献

1)　N. Ishikawa et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
2)　D. N. Woodruff et al. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110.
3)　K. R. Meihaus et al. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2517.

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：原子力機構先端研 立岩尚之 Jiří Pospíšil　東北大金研 山村朝雄

Anisotropic transport properties in strongly correlated actinide compounds

Yoshinori Haga[1], Naoyuki Tateiwa[1], Jiří Pospíšil[1], Tomoo Yamamura[3]
[1]Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195
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, URhIn5 is an antiferromagnet crystallizing in the tetragonal $HoCoGa_5$-type structure. We report analyses of the transport characteristic across the antiferromagnetic transition.

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。我々は最近、Ga を In に置換した $URhIn_5$ が存在し、98 K で反強磁性秩序を起こすことを示し、磁気抵抗、ホール効果及びドハース・ファンアルフェン（dHvA）効果から、転移温度でフェルミ面の再構成が起こり、反強磁性状態では小さなポケットフェルミ面だけが残っていることを示してきた[1,2]。一方で、低温での電子比熱係数は 50 mJ/K^{2}mol 程度であり、巨大な有効質量のフェルミ面が示唆される。本研究では、伝導特性の詳しい解析により電子状態を明らかにする。

２．実験方法

測定に用いる単結晶試料は、原子力機構東海において、In 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、横磁気抵抗及びホール抵抗測定を解析して得られた易動度の温度依存性を示す。dHvA 効果で電子面と見られるポケットフェルミ面が観測されたこと、及びホール効果の絶対値が大きいことから電子面とホール面を形成するバンドが存在すると仮定して、２バンドモデルによる解析を行った。図 1 において μ_e、μ_h は、それぞれ電子バンド及びホールバンドの易動度である。この解析から、反強磁性相におけるキャリア

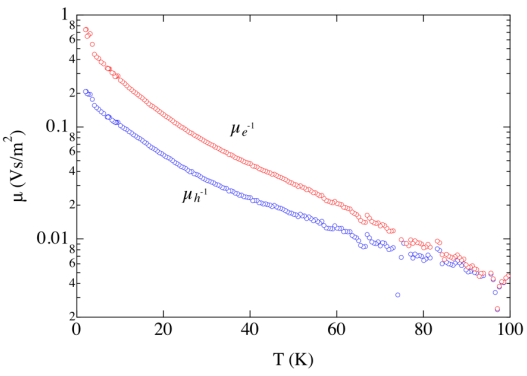


図 1 $URhIn_5$ の易動度の温度依存性。

数は、温度に依存せず単位胞あたり 0.05 個程度であり、dHvA 効果の実験と矛盾しない。一方、易動度は、転移温度から温度を下げるとともに大きく増大する。本研究で用いた単結晶の残留抵抗比は 200 程度と高品質であるが、これは易動度を反映していると結論できる。一方、電子バンドの易動度はホールバンドに比べて 3 倍程度大きく、電気伝導は主として電子バンドにより担われている。これはホール係数の符号が負であることに対応している。逆にホールバンドの易動度が小さいことは、大きな有効質量を反映していると考えられる。我々の dHvA 効果ではホールバンドに相当する重いフェルミ面は検出されておらず、電子比熱係数の起源となるフェルミ面は特定できていない。最近になって、チェコのグループがもう一つのバンドの存在を示したが、これでも不十分なようである[3]。今後、反強磁性相における電子状態の理論計算も含めて解析を進める必要がある。

[1] Y. Matsumoto *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 045120 (2013).
[2] Y. Matsumoto *et al.*, JPS Conf. Proc. **3**, 011097 (2014).
[3] J. F. Yu *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 115143 (2017).

^{229}Th の壊変生成物を用いた短寿命核自発核分裂測定装置の開発

研究代表者：新潟大　後藤 真一
研究分担者： 新潟大　鳴瀬 佑樹　守山 卓也
東北大電研　菊永 英寿　東北大金研　山村 朝雄

Construction of detection system for short-lived SF nuclide by using decay products of ^{229}Th

Shin'ichi Goto[1], Yuki Naruse[2], Takuya Moriyama[3], Hiedtoshi Kikunaga[4], Asao Yamamura[5]
Department of science, Niigata University Ikarasi 950-2181
[1]Associate professor, Department of science, Niigata University Ikarasi 950-2181
[2]Undergraduate student, Department of science, Niigata University Ikarasi 950-2181
[3]Graduate student, Department of science, Niigata University Ikarasi 950-2181
[4] Research Center for Election Photon Science, Tohoku University Sendai 982-0826
[5] Institute for Materials Research, Tohoku University Sendai 980-8577

Keywords: spontaneous fission, Rf isotpe, GARIS, ^{217}At, ^{229}Th decay products

In order to research properties of spontaneous fission of Rf isotopes systematically, we have developed a new apparatus (the focal plane MANON) which is able to measure SF nuclei with the life time of milliseconds order. Because off-line tests of the apparatus must be performed, it is necessary to prepare a nuclide with very short life time. ^{217}Ac ($t_{1/2}$ = 32.2 ms) which is one of the decay products of ^{229}Th is suitable for that purpose. In this work, ^{221}Fr sources were prepared recoiling from ^{225}Ac source, and collection efficiencies of ^{221}Fr were measured. ^{225}Ac was separated with cation exchange from decay products of ^{229}Th, especially ^{225}Ra, and was electrodeposited onto Ti disk. About 17.4 % of ^{225}Ac was deposited as the source. After that, ^{221}Fr recoiled from ^{225}Ac source was collected on Al disk in vacuum, and the efficiency was only 6.3 %. This is because the Ac source was very thick due to the bad conditions of electrodeposition. Finally, ^{221}Fr was collected under atmospheric pressure applying voltage between ^{225}Ac source and collection disk. The collection efficiencies were almost the same as that in the vacuum case applying voltage over 100 V.

1. 緒言

トリウムやウランといった重い原子核の低励起エネルギー核分裂における核分裂片の質量分布は，重い分裂片の質量数が 140 程度になるような二山となっており，非対称核分裂とよばれる。我々のこれまでの研究により，非対称核分裂には陽子数 50 の魔法数が強く影響を及ぼしていることが分かっている。一方，^{258}Fm 以降の重い中性子過剰核の自発核分裂では，非常に鋭い対称核分裂となる場合がある。この対称分裂は，陽子数 50 および中性子数 82 の魔法数の影響が非常に強く表れたものと言われているが，非対称核分裂とを分ける要因について詳しくわかっておらず，超重元素領域にかけて自発核分裂の核分裂特性，特に核分裂片の質量分布および全運動エネルギー分布の系統的測定が求められている。自発核分裂は超重元素における主要な壊変様式であり，特に 104 番元素ラザホージウム (Rf) には自発核分裂により壊変する同位体が多く存在するため，自発核分裂特性の系統的研究が可能である。しかし，半減期がミリ秒オーダの核種に対しては，迅速搬送法としてよく利用されているガスジェット搬送法は，搬送中に壊変してしまうため適用できない。

そこで，特にミリ秒オーダの短寿命 Rf 同位体の自発核分裂を低バックグラウンドで測定するため，理化学研究所にある気体充填型反跳分離装置 (GARIS) を利用し，Rf と副反応生成物等を分離した後，焦点面で高速回転する薄膜上に Rf を捕集し，回転した先で核分裂片の運動エネルギーを測定することを考案し，そのための測定装置（以後，焦点面 MANON という）を開発した。

焦点面 MANON では，二つの核分裂片の運動エネルギーを同時に測定することで，核分裂片の質量数を求めることができる。また，測定部を数か所に設けることで，核分裂の観測イベント数と観測位置との関係から半減期を求めることができる。回転円盤は 1000 rpm 程度までの速度で回転させられるため，ミリ秒オーダの短寿命核の測定が可能であるが，意図したとおりの動作をするかテストするためには，同程度の寿命の放射性核種を用いる必要がある。比較的手にしやすい天然放射壊変系列には，ミリ秒オーダの Po 同位体が存在するが，親核種が Rn であるため，線源とすることが困難である。そこで，^{229}Th の壊変生成物である ^{221}Fr ($t_{1/2}$ = 4.9 min) の娘核である ^{217}At ($t_{1/2}$ =32.2 ms) を用いることを考案した。

本研究では，焦点面 MANON のオフラインテストの準備実験として，^{221}Fr の親核種である ^{225}Ac ($t_{1/2}$ = 9.9 d) 線源を作製し，反跳により ^{221}Fr を捕集して線源にする方法を確立することを目的とした。

2. 実験方法

実験は東北大学金属材料研究所アルファ実験施設にて行った。本研究で使用する放射性核種は，「課題番号 17K0204 トリウム 229 原液の調製」で生じた ^{229}Th 精製廃液（^{225}Ra, ^{225}Ac などを含む）を使用した。^{217}At を得るための ^{221}Fr は，^{225}Ac の α 壊変に伴う反跳により捕集するため，まず，^{229}Th 精製廃液より ^{225}Ac を陽イオン交換法により分離・精製した。陽イオン交換は DOWEX™ 50WX8 100−200 mesh を内径 5 mm，長さ 12 mm のカラムに充填し，^{229}Th 精製廃液の HNO_3 溶液をロード後，^{225}Ra を溶離するための第一溶離液として 2 M HNO_3 を，その後，^{225}Ac を溶離するための第二溶離液として 4 M HNO_3 を流した。溶離した ^{225}Ac をいったん蒸発乾固したのち，2 M HNO_3 10 μL に溶解させ，イソプロパノール中に加えて電圧を印加し，0.5 mm 厚の Ti 板上に直径 10 mm で電着した。

^{221}Fr 線源は，^{225}Ac 電着線源から 1 mm 離れた位置に Al 板を配置して，反跳した ^{221}Fr を捕集することで作製した。初めに真空中で，その後，大気圧下で捕集 Al 板に負電圧を印加して ^{221}Fr を捕集した。捕集時間はすべて 30 分とし，捕集後，高純度 Ge 半導体検出器にて ^{221}Fr からの γ 線を測定し，捕集効率を求めた。

3. 結果および考察

図 1 に陽イオン交換による ^{225}Ra と ^{225}Ac の分離の結果を示す。^{225}Ra は第一溶離液でほぼすべて溶離でき，^{225}Ac は第二溶離液を流し始めてから 4 mL 程度で ^{225}Ac 全体の約 86 %を回収することができた。この結果は，新潟大学において ^{228}Ra と ^{228}Ac を用いて行った予備実験の結果を再現した。^{225}Ac の電着では，約 400 V で 4 mA の電流が流れたため，この状態で 30 分間電着したが，電着効率は約 11 %であった。やむを得ず，電着溶液を一度蒸発乾固し，HNO_3 に溶解させずイソプロパノールに溶解して，一度目と同じ Ti 板に再度電着を行った。電流はほとんど流れなかったため 800 V 印加でき，30 分間電着を行ったが，最終的な電着効率は 17 %程度であった。電着効率が低かった原因は不明であるが，今後，電着溶液の組成を見直すなどして，効率を向上させたい。

作製した ^{225}Ac 線源から反跳する ^{221}Fr の捕集実験では，立体角を考慮すると約 45 %が捕集されるはずであったが，真空中でわずか 6.3 %であった。新潟大学で行った ^{212}Bi からの ^{208}Tl の反跳捕集実験では約 31 %であったため，この原因は，電着線源が厚かったためであると考えられる。図 2 に真空での捕集効率に対する

大気圧下で電圧を印加して捕集したときの効率を示す。大気圧下での相対捕集効率は，印加電圧に関係なく約 90 %となった。この結果から，100 V 以上の電圧を印加すれば，真空中の場合と同程度の ^{221}Fr が捕集できると期待される。この ^{221}Fr 線源を焦点面 MANON に設置することで，^{217}At の測定による動作テストを行うことができる。

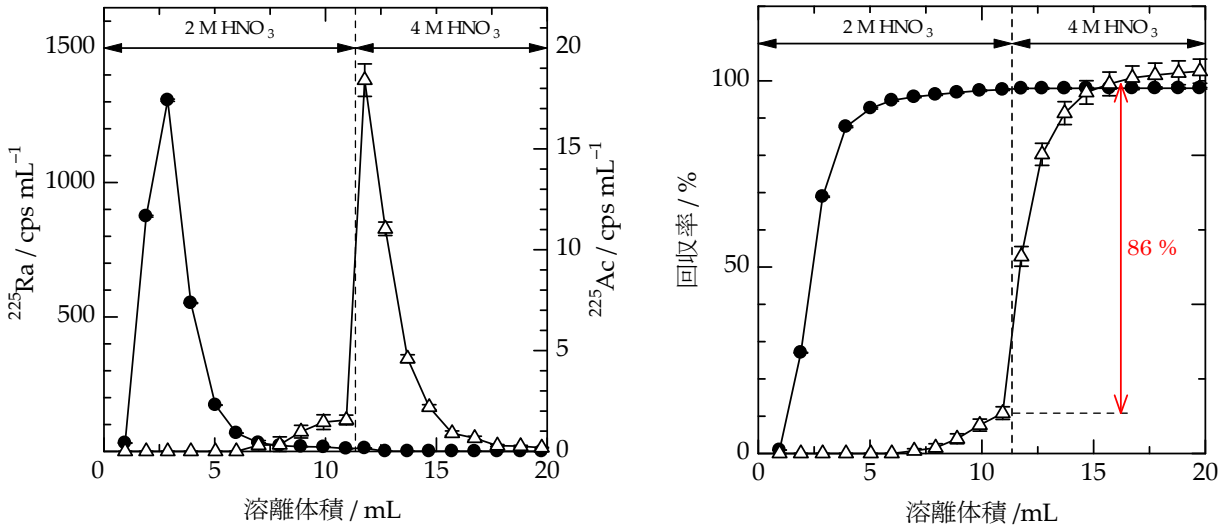


図 1　^{225}Ra と ^{225}Ac の溶離曲線（左）と回収率曲線（右）。丸印は ^{225}Ra，三角印は ^{225}Ac を示す。

4. まとめ

本研究では，^{229}Th の壊変生成物である ^{217}At を焦点面 MANON の動作テストに用いるため，親核種である ^{221}Fr 線源を作製する基礎実験を行った。^{229}Th 精製廃液から ^{225}Ac を陽イオン交換により分離・精製し，電着線源を作製した。分離は成功したものの，電着効率は約 17 %程度であった。^{225}Ac 電着線源から反跳した ^{221}Fr を真空中あるいは大気圧下で電圧を印加して捕集し，^{221}Fr 線源を作製した。真空中での捕集効率は想定より非常に悪く，^{225}Ac 線源が厚かった可能性がある。大気圧下での捕集では，100 V 以上の電圧を印加することによって真空中と同程度の捕集効率を得られることが分かった。今後は，本実験で明らかになった問題点を改善し，^{221}Fr 線源を作製して焦点面 MANON の動作テストを行う予定である。

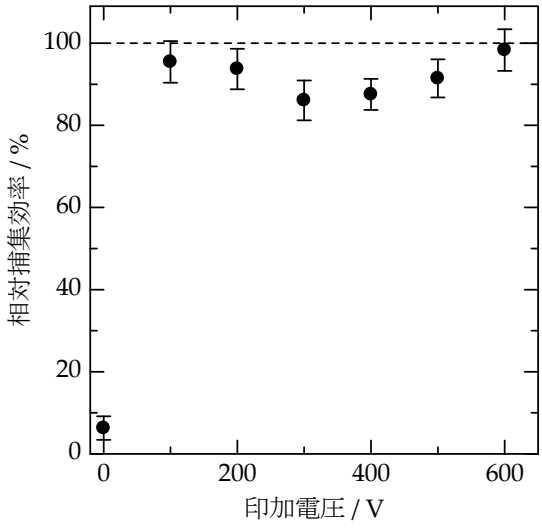


図 2　大気圧下での捕集効率

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: pulsed glow discharge plasma, emission spectrometry

Abstract

We have developed a soft plasma ionization by an air glow discharge, in order to observe only the molecular ion peak of toxic volatile organic compounds without any fragmentation. It is the most important to determine how the complicated fragmentation of such compounds can be suppressed to occur so as to recognize the mass spectra of the volatile organic compounds as their fingerprints.

The objective of this study is to determine the optimal discharge condition for controlling temporal response of the emission signal from a pulsed radio-frequency glow discharge plasma. It is a noticeable feature that the emission profile accompanies a transient stage in the pulsed operation, comprising a pre-peak and a plateau-stage. The intensity of the pre-peak is about 10–20 times larger than that of the plateau-stage. Therefore, it is necessary to improve the intensity ratio of the plateau-stage to the pre-peak so that the overall emission intensity can be well averaged. By doing so, the variation in the emission signal will make it possible to suppress. This would be useful for direct analysis of the volatile organic compounds to suppress such fragmentation completely.

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。

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）源を開発してきた[1－3]。さらに本 SPI 源をパルス駆動させた GDP を用い、NO^+付加による気体試料のイオン化を提案している[3]。パルス放電を行うことで、GDP の平均投入電力が下がり試料イオン化時のフラグメンテーションが抑制されると期待されるが、一方で、連続放電ではイオン化が困難な F のイオン化がパルス放電で行えるとの報告もある [4]。そこで本研究では、パルス放電 GDP を時間分解測定することにより、パルス放電おける GDP の挙動検討を行った。

2. 実験方法

今回使用した実験装置および測定条件を以下に示す。放電管には GDP の発光の測定に適した Grimm 型のグロー放電管を我妻研究室で試作し、使用した。高周波電源には Advanced Energy 社製の CESAR133 を使用し、高周波の周波数は 13.56 MHz、出力は 34 W 固定で用いた。マッチング回路には、Astech 社製の MTH-50-

05 を使用した。

NF 社製 WF1974 を使用して周波数 78 Hz の矩形波を生成し、CESAR 133 のパルス放電のための外部トリガーとして使用した。試料は Fe-Cu 合金の標準試料を用いた。放電ガスは純度 99.9995%の Ar ガスを用い、ガス圧は 2 Torr（266 Pa）で使用した。測定した発光線は Cu I 324.7nm の共鳴線を用いた。

3. 結果および考察

バイアス電流を流していないときの Cu の共鳴線の発光強度の時間変化を**図 1** に示す。高周波電源は出力 34 W、Duty 比 5%のパルス出力で用いた。**図 1** の上から、高周波パルスの ON-OFF タイミング、発光線の強度、バイアス電流、バイアス電流の ON-OFF タイミングを示している。横軸は経過時間である。高周波電源が ON になったときだけ発光線が測定できている様子が分かる。得られた波形はプラズマ点灯直後に発光強度が高いプレピークとその後発光強度が一定のプラトー部分から構成されていた。

高周波側の Duty 比を 50%、バイアス電流側の Duty 比を 20%とした場合、バイアス電流の回路が閉じている間のみ、発光線の強度が増大した。また、発光線の強度は、プラズマ点灯直後一旦弱くなった後また強度が増大した。得られた波形は、バイアス電流を流していない場合と同様に、プレピークとプラトー部分から構成されていた。

高周波とバイアス電流の Duty 比をそのままにし、バイアス電流側の位相を 30 度早めた場合、バイアス電流が早めに流れ始めようとしているが、プラズマが点灯していないため、すぐにバイアス電流が流れなくなった。プラズマ点灯後にバイアス電流が再び流れ始め、同時に発光線の強度も増大しているが、高周波とバイアス電流の位相を揃えた場合と異なり、得られた発光強度の波形にはプレピークが確認できなかった。プラズマが点灯していない際にバイアス電流が流れていたのは、直前のプラズマ点灯によって、中空電極－試料間に自己バイアス電圧に起因する電位差が残っており、バイアス回路が閉じた際にこの残存電位差に起因する電流が流れたためと考えられる。

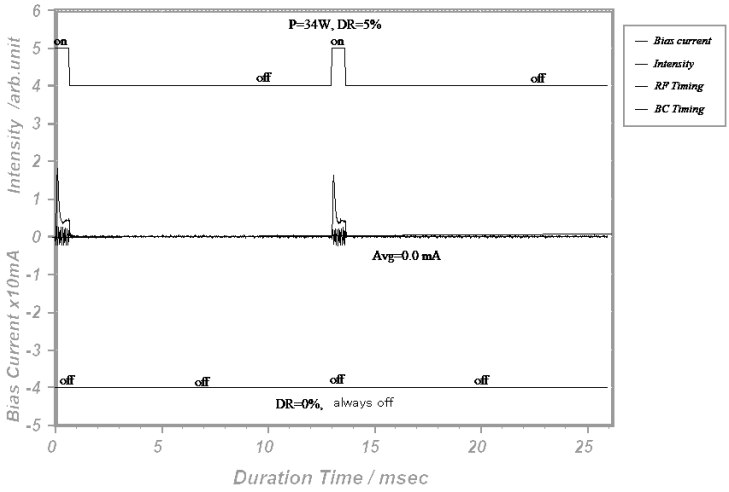


図 1　Cu I 324.7 nm の発光強度の時間変化

4. まとめ

高周波電源とバイアス電流回路の位相を同期させることで、プレピークが抑えられ、試料のスパッタリングを抑えた低い Duty 比による条件でも、十分な発光強度が得られた。これは、試料のフラグメンテーションを抑えながら、イオン化に必要なエネルギーは残した良い測定条件が確立されたことが示唆された。

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の我妻和明教授に厚く御礼申し上げます。

引用文献

[1] Y. Nunome, K. Kodama, H. Park, K. Matsumoto, S. C. Lee, and K. Kitagawa: Direct detection of nanoparticles and components in smoke by time-of-flight mass spectrometry with soft plasma ionization, *Microchem. J.*, **99**, (2011), 470–477.

[2] Y. Nunome, H. Park, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, S. C. Lee, K. Kitagawa, K. Wagatsuma, and I. Naruse: Use of soft plasma ionization source at evacuated air atmospheres in time-of-flight mass spectrometry to suppress fragmentation of volatile organic compounds, *Spectrosc. Lett.*, **48**, (2015), 436–440.

[3] Y. Nunome, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, and K. Wagatsuma: Development of soft ionization using direct current pulse glow discharge plasmasource in mass spectrometry for volatile organic compounds analysis, *Spectrochim. Acta Part B.*, **139**, (2018), 44–49.

[4] O. V. Glumov, V. A. Bodnar, N. A. Mel'nikova, V. E. Yakobson, and I. V. Murin: Electrical Conductivity of Potassium Titanyl Phosphate KTiOPO4 Pure Crystals and Those Doped with Na+, Rb+, and F– Ions, *Russ. J. Electrochem.*, **53**, (2017), 846–851.

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 = 2.7)および軽元素添加による $Mn_{2.2}Fe_{0.5}GaC_{0.1}$ 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。

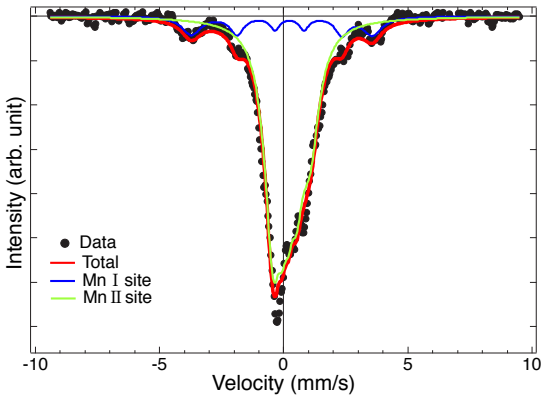
3. 結果および考察

$Mn_{2.7-x}Fe_xGa$ 合金の作製結果より、Mn をおよそ 18%Fe で置換した $Mn_{2.2}Fe_{0.5}Ga$ 合金を 350℃で 48 時間熱処理を行なった場合に $D0_{22}$ 構造が得られ、置換量およそ 18 ~ 55%の $Mn_{2.2\sim1.2}Fe_{0.5\sim1.5}Ga$ 合金を 650℃で 48 時間熱処理を行なった場合に $D0_{19}$ 構造が得られていることを確認し

た。また、$D0_{19}$相の試料に関しては、Fe 置換量 55%以下の場合は室温で常磁性、55%以上で室温でも強磁性を示すことが明らかとなっている。 そのため、これらの超微細磁気構造をメスバウァー効果により解析し、合金中の Fe の内部磁場および超微細磁気構造を評価した。なお、メスバウァー測定は全て室温で行い、解析データは最小二乗法によってフィッティングを行った。Fig.1 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。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[2)]。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る。続いて $D0_{19}$ 単相が得られた $Mn_{1.7}Fe_{1.0}Ga$ 合金のメスバウァースペクトルおよび超微細磁気構造のパラメータを Fig.2 に示す。解析結果より、合金中の Fe は室温で常磁性を示していることが明らかとなり、その内部磁場は 0kOe を示した。

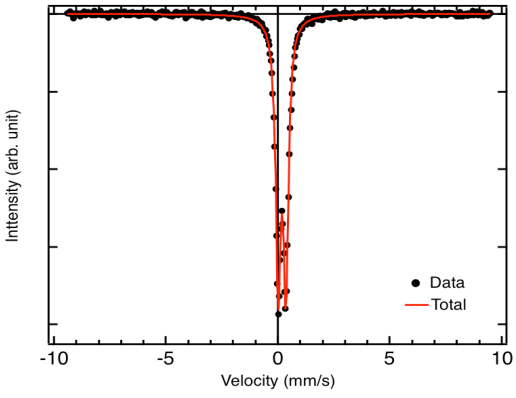
$D0_{19}$単相が得られた$Mn_{1.2}Fe_{1.5}Ga$合金のメスバウァースペクトルおよび超微細磁気構造のパラメータをFig.3に示す。こちらの試料の解析結果は先の$D0_{19}$単相の試料と同様の結晶構造に関わらず、合金中のFeは125kOeと室温で強磁性を示しており、スペクトル形状も準位分裂が明瞭に観察されている。$D0_{19}$相の2つの試料を比較すると、Fe置換量55%以下の場合は室温で常磁性、55%以上で室温でも強磁性を示すことがメスバウァー解析結果からも明らかとなった。加えて、$D0_{19}$相が得られた$Mn_{1.7}Fe_{1.0}Ga$合金の低温磁化測定(10 K)より、強磁性を示すことが確認できたため、Feの組成増加に伴いキュリー温度が室温以上に上昇することが明らかとなった。

さらに、軽元素添加による MnFeGa 合金の構造及び磁気特性を調べることを目的として、$D0_{22}$ 単相が得られ $Mn_{2.2}Fe_{0.5}GaC_{0.1}$ 合金についても同様にメスバウァー解析を行なった。$D0_{22}$ 単相が得られた $Mn_{2.2}Fe_{0.5}GaC_{0.1}$ 合金のメスバウァースペクトルおよび超微細磁気構造のパラメータを Fig.4 に示す。解析結果より、C 添加前後の各サイトの内部磁場を比較すると、Mn I サイトではおよそ 30kOe 程度の減少、Mn II サイトではおよそ 6kOe 程度の増加が確認された。また、Isomer sift の値が Mn I サイトで比較すると、およそ 0.06 mm/s のわずかな減少が確認された。これは、Ga サイトに置換した C により、添加前後での電子数がわずかに変化したことが影響を及ぼしたと考えられる。



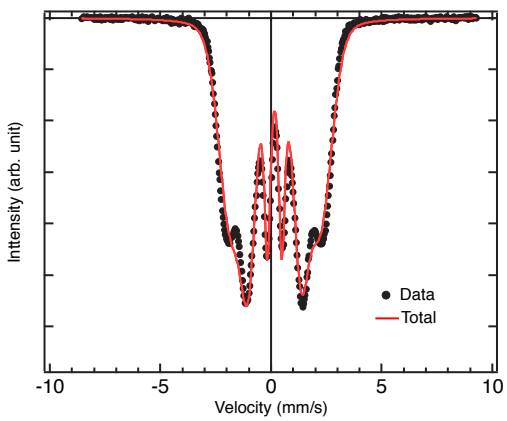
$Mn_{2.2}Fe_{0.5}Ga$	Mn I site	Mn II site
isomer sift (mm/s)	0.14	0.17
eqQ (mm/s)	-0.20	0.10
H_{hf} (kOe)	228.90	49.20
V ratio	0.14	0.86

Fig. 1 Mössbauer spectrum and fitting results of $D0_{22}$-$Mn_{2.2}Fe_{0.5}Ga$ annealed at 350 °C for 48 hours.



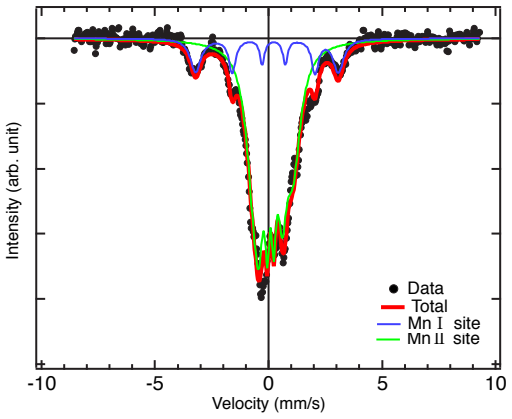
$Mn_{1.7}Fe_{1.0}Ga$	$D0_{19}$ - site
isomer sift (mm/s)	0.19
eqQ (mm/s)	0.17
H_{hf} (kOe)	0.00
V ratio	1.00

Fig.2 Mössbauer spectrum and fitting results of $D0_{19}$-$Mn_{1.7}Fe_{1.0}Ga$ annealed at 650 °C for 48 hours.



$Mn_{1.2}Fe_{1.5}Ga$	$D0_{19}$ - site
isomer sift (mm/s)	0.17
eqQ (mm/s)	0.02
H_{hf} (kOe)	125.00
V ratio	1.00

Fig. 3 Mössbauer spectrum and fitting results of $D0_{19}$-$Mn_{1.2}Fe_{1.5}Ga$ annealed at 650 °C for 48 hours.



$Mn_{2.2}Fe_{0.5}GaC_{0.1}$	Mn I site	Mn II site
isomer sift (mm/s)	0.08	0.14
eqQ (mm/s)	-0.15	0.05
H_{hf} (kOe)	196.70	55.20
V ratio	0.17	0.83

Fig. 4 Mössbauer spectrum and fitting results of $D0_{22}$-$Mn_{2.2}Fe_{0.5}Ga$ annealed at 350 °C for 48 hours.

4．まとめ

- $D0_{22}$ 相のメスバウァー解析結果より、合金中の Fe は Mn***II*** サイトを優先的に置換し、その内部磁場は Mn***I*** サイトと比較する非常に低い値をとることが明らかとなった。
- $D0_{19}$ 相のメスバウァー解析結果より、$Mn_{2.7-x}Fe_xGa$ 合金の場合、Fe の置換量 55%以下では室温で常磁性、55%以上では強磁性を示すことが明らかとなり、Fe 組成のキュリー温度の上昇が明らかとなった。
- C 添加後は、Ga サイトを置換した C により、Mn***I*** サイトの Fe 電子数の変化が起こり、内部磁場の値が C 添加前と比較し、わずかに減少した。

Fe 元素のみの添加では飽和磁化の大きな増加が確認されないため、さらなる元素添加による強磁性化に向けた検討が必要である。

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).
3) Akira Koeba, Masaaki Doi, and Toshiyuki Shima, Jpn. J. Appl. Phys. **55** 07MC04(2016).

LIBS ソータ開発に関する基礎研究

研究代表者：　早稲田大学理工学術院　大和田秀二
研究分担者：　早稲田大学創造理工学研究科　佐藤恒太，　早稲田大学創造理工学部　久保祐幹

Fundamental Study on the Development of LIBS sorter

Shuji Owada, Kota Sato[1], Hiroki Kibo[2]

Faculty of Science and Engineering, Waseda University,
Okubo 3-4-1, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555
[1]Graduate Student, Department of Earth Science, Resources and Environmental Engineering,
Waseda University, Okubo 3-4-1, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555
[2]Undergraduate Student, Department of Resources and Environmental Engineering,
Waseda University, Okubo 3-4-1, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555

Keywords: LIBS, sorting, surface roughness, surface inclination

Fundamental LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) analysis has been done under the conditions of various laser focal point and laser pulse energy by using various metal samples which have different surface roughness. The shape of generated craters in various conditions was also analyzed.

Laser focal point considerably affected the spectral intensity detected and the measurement of detailed 3D information of the samples was found to be important. Surface roughness of the samples also affected the spectral intensity, especially for the samples which have over several hundred μm of average surface roughness. Crater depth and volume would have a geometric relation with the index of "melting point in K x density" of the metal samples. The depth of craters generated had a linear relation with the laser pulse energy applied and the value of the depth was as small as ten several μm at 10 mJ of laser pulse energy.

1. 緒言（Introduction,）

レーザー誘起ブレークダウン分光法（LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy）は固体表面の各種元素分析に有効な手段であり，当研究室では，東北発素材技術先導プロジェクト「希少元素高効率抽出技術領域」の物理選別グループ（東北大学多元研・金研および産総研との共同研究）にて，それを利用した世界初の Y-scan システムを持つ LIBS ソータを 2015 年に開発した。しかし，この装置の実用化には，レーザー焦点位置，不規則形状を有する固体粒子表面の粗度，および，レーザー照射によって生成されるクレータ形状情報などを把握する必要がある。本研究では，東北大学・金研所有の LIBS 分析装置を借用して，それらに関する基礎研究を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

東北大学金研所有の LIBS 分析装置を利用して，以下の実験を行った。

発光強度に及ぼすレーザー焦点位置の影響：　分析対象試料位置をレーザー焦点位置から前後にずらして LIBS 分析を行った。

発光強度に及ぼす表面粗度の影響：　人工的に試料表面の粗度を変えた試料を作製し，それらについて種々の条件で LIBS 分析を行った。

レーザー照射条件による生成クレータ形状の変化：　レーザーパルスエネルギー・レーザー焦点位置

を変化させて，生成するクレータ形状の影響を探った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に，発光強度とレーザー焦点位置の関係を示した。ここに，レーザー焦点位置は，同焦点が試料表面より外側にある場合に負，試料内部にある場合に生の値をとることとした。同図より，レーザーの焦点が試料表面より外側および内側にある場合に拘らず，それがずれることにより発光強度が大きく減衰することが分かった。レーザーパルスエネルギーが 160 mJ の場合では，焦点がどちらにずれる場合にも，発光強度は大凡 50 %に減衰した。図 2 は，各種レーザー焦点位置における試料表面でのレーザーパワー密度とレーザー焦点位置の関係を示している。いずれのレーザーパルスエネルギーにおいても，同焦点位置のずれは大きくパワー密度を低下させることが分かり，これが発光強度減衰の主たる原因と考えられた。

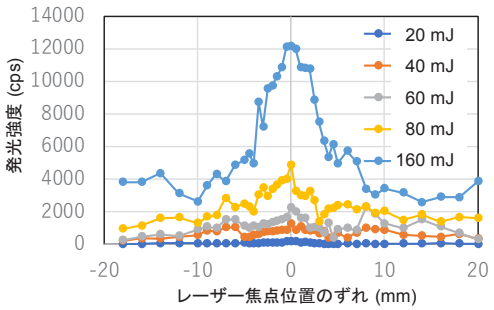


図 1　発光強度とレーザー焦点位置の関係

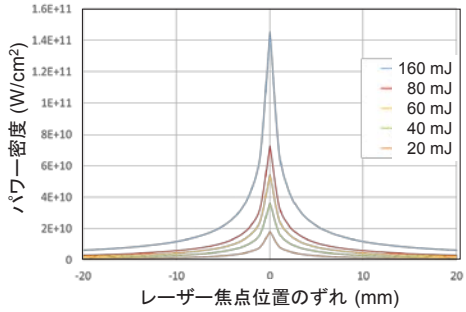


図 2　レーザーパワー密度とレーザー焦点位置の関係

図 3 には，銅を試料とした場合のピーク積分強度およびその P/B 比と表面粗度の関係を示した。表面粗度についてすべての範囲を網羅することはできなかったが，数百 μm 以上の算術平均粗さを持つ表面においては，積分強度・P/B 比ともに平滑面でのそれに比べて大幅に低下しており，スクラップ等を扱うソーティングにおいては，その影響の大きいことが分かった。なお，図中破線で示した右端の点は鏡面仕上げをした表面での結果であり，鏡面仕上げの場合にはレーザーの反射の影響も大きいことが知られた。

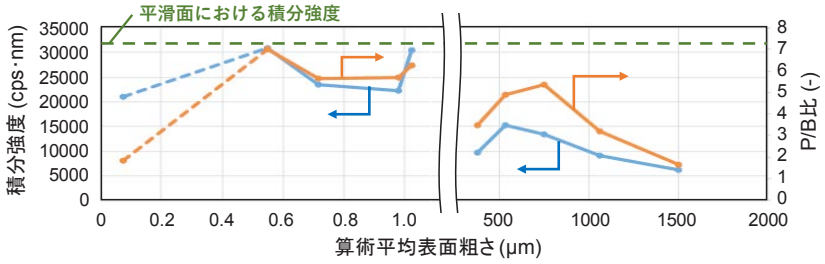


図 3　銅ピークの積分強度および P/B 比と表面粗度の関係

図 4 および図 5 には，各種の金属試料に対して，パルスエネルギー160 mJ のレーザーを照射した際に生成するクレータの深さおよび容積と試料の「融点×密度」の関係を示した。後者の指標には特に物理的な意味がないが，これらの関係は幾何級数曲線に比較的よく一致しており，試料の「融点×密度」によって大凡のクレータの形状を推定することができる可能性が伺えた。

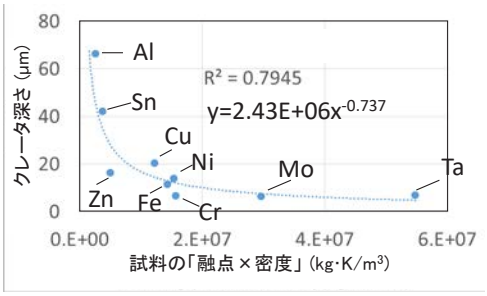


図 4　クレータ深さと試料の「融点×密度」の関係

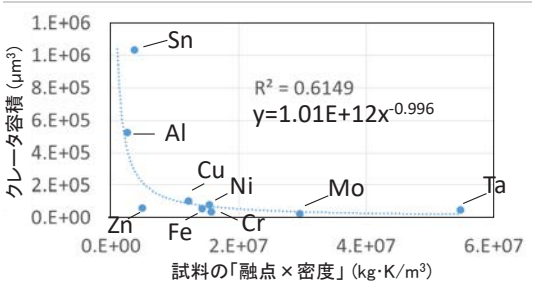


図 5　クレータ容積と試料の「融点×密度」の関係

図 6 は，亜鉛を試料とした際のレーザー照射によって生成したクレータ深さとレーザーパルスエネルギーの関係である。亜鉛はメッキとしてよく使用されるが，レーザーパルスエネルギー160 mJ の場合もクレータ深さは 28 μm にとどまり，同エネルギーの現象に伴ってほぼ直線的に減少し，10 mJ では 12 μm となった。2015 年に当研究室で開発した LIBS ソータのレーザーパルスエネルギーは 1 mJ であり，この関係を外挿してもその際のクレータ深さはわずか 10 μm であり，通常の亜鉛メッキの厚み（約 20~80 μm と言われる）を貫通させることはできないことが分かる。すなわち，現状での LIBS ソータでは，こうしたメッキ層を貫通して内部の素材の分析を行うことは困難であり，内部の素材を検知するには，こうしたメッキ層を事前に除去する必要のあることが判明した。

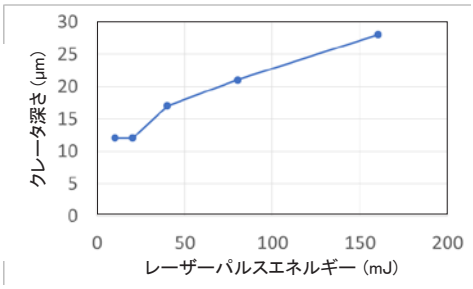


図 6　クレータ深さとレーザーパルスエネルギーの関係

4. まとめ（Conclusion）

東北大学・金研に設置の LIBS 分析装置を借用し，試料や分析条件を変化させることによって，LIBS ソーティングにおける各種問題点を洗い出した。結果の概要を以下に記す。

- レーザー焦点位置の影響：　レーザー焦点位置が試料表面の前後にある場合，そのずれと発光強度との関係を明らかにした。また，この原因が，焦点位置のずれにより，試料表面におけるレーザー照射面積が増大しレーザーの同位置でのパワー密度が低下するためであることも判明した。したがって，LIBS ソーティングにおいては，試料表面の高さ検知（3D 情報）が重要であることが確認された。
- 試料表面粗度の影響：　人工的に試料表面粗度を変化させて LIBS 分析を行い，表面の算術平均粗さが 375 nm 以上の試料では発光強度と P/B 比がそれぞれ大きく低下することが判明した。また，鏡面仕上げの試料においても同様の現象が認められた。また，試料の表面粗度および試料粒子の 3D 情報を得るためのカメラの位置に対する試料面の角度変化と発光強度との関係を定式化した。
- クレータ形状への影響：　各種金属試料に対して同条件にてレーザー照射を行い，生成したクレータの観察結果から，クレータ容積・深さは試料の質量密度×融点と高い相関性を持つことが分かった。また，種々のレーザーパルスエネルギーにおけるクレータ深さを測定したところ，めっきに多く用いられる Zn では 160 mJ の時 28 mm，10 mJ の時 12 mm であり，我々の開発した LIBS ソータ（1 mJ のレーザーパルスエネルギー）では，通常の Zn メッキ層（厚み 20～100 μm）を貫通できず，内部の素材判定が困難であることが分かった。同 LIBS ソータを使用して内部の

素材を識別する場合には，事前にこうしたメッキ層の除去が必要であると示唆された。

謝辞（Acknowledgement）

本研究を遂行するにあたって，LIBS 分析装置の使用を快諾していただいた我妻和明教授，そして，その操作に関する指導および本研究への適切な助言を賜った柏倉俊介助教に心より御礼申し上げる。

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。また層状ペロブスカイト型ヒドリド導電体という固体電解質の観点の研究も行われている[3,4]。

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、大強度陽子加速器施設（J-PARC）の高強度中性子全散乱装置（NOVA）で中性子回折実験から構造の評価を行った。対象物質はカルシウムニッケル化合物及びランタンアルミニウム化合物とした。

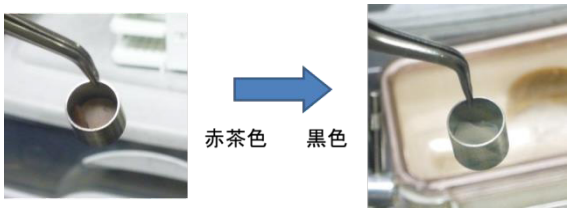
2. 実験方法（Experimental procedure）

カルシウムニッケルニオブ酸化物及びランタンアルミニウム酸化物にそれぞれ CaH_2、LaH_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。また未反応水素化物や不純物の除去作業後、中性子散乱実験及びラマン分光を行った。

3. 結果及び考察（Results and discussion）

$LaAlO_3$ における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。

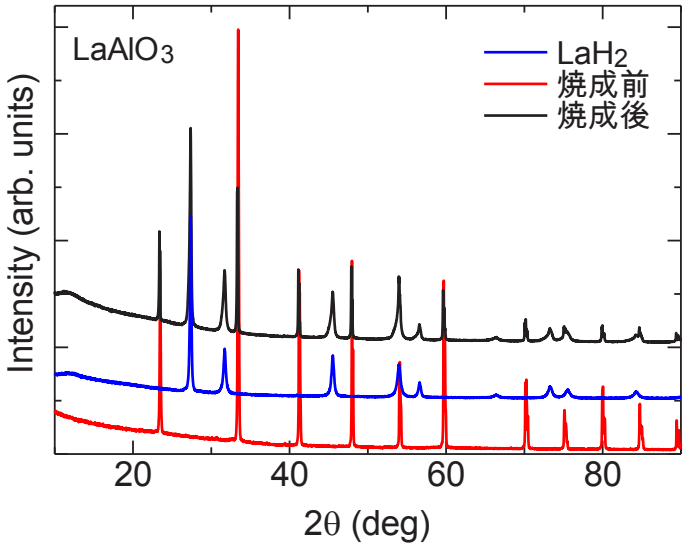


図 1　$LaAlO_3$ における X 線回折プロファイル

未反応水素化物を除去後、J-PARC MLF の NOVA にて中性子回折実験を行った。図 2 に $Ca(Ni,Nb)O_3$ 及び $LaAlO_3$ の回折プロファイルを示す。焼成後では未反応水素化物が残留しているため、軽水素による非干渉性散乱の影響でバックグラウンドが高くなるが、除去することで未反応物からの影響は除外できる。$Ca(Ni,Nb)O_3$ では著しく効果があったが、$LaAlO_3$ では難しいことがわかった。回折プロファイルから大きな変化が観測できなかったが、ラマン分光実験からあるピークにおいて 2~3cm^{-1} 程度のピークシフトを観測しており、微小量のヒドリド置換または酸素欠損の可能性が示唆される。今後は合成条件を変えて置換量を増やし変化を追う予定である。

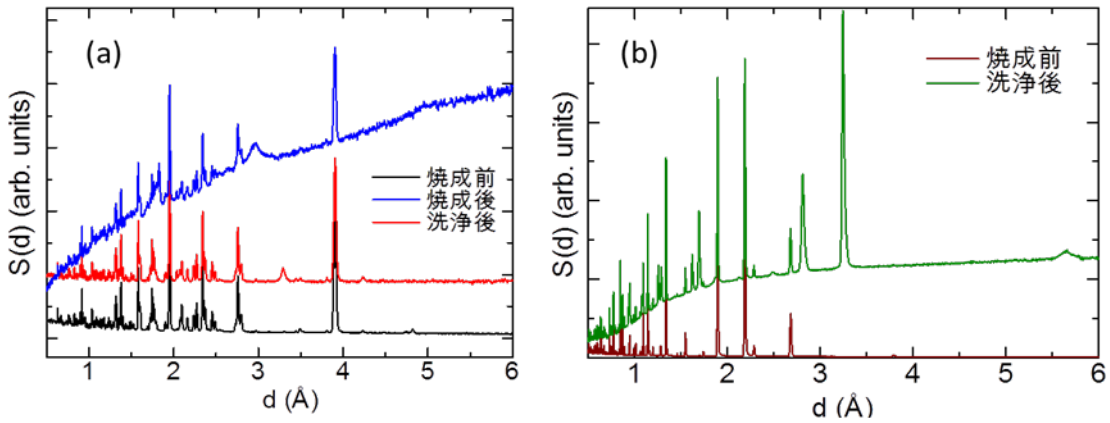


図 2　(a)Ca(Ni,Nb)O_3及び(b)$LaAlO_3$の焼成前後の中性子回折プロファイル

4. まとめ（Conclusion）

カルシウムニッケルニオブ酸化物とランタンアルミニウム酸化物にカルシウム水素化物、ランタン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、合成条件をふって置換量（欠損量）を制御し構造変化を解明する。

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).

[3] G. Kobayashi *et al.*, Science, 351, 1314 (2016).

[4] G. Kobayashi *et al.*, J. Power Sources, 303, 250 (2016).

過剰ドープ銅酸化物超伝導体における電荷秩序

研究代表者：量研放射光 石井 賢司

Charge order in over-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 order, resonant inelastic x-ray scattering

Resonant inelastic x-ray scattering at the oxygen K edge has been performed to explore charge order in overdoped superconducting cuprates. While enhanced elastic intensity in a preliminary experiment of last year suggested existence of the charge order at **q** = (1/8,0) in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (x = 0.25), it was not reproduced in the detailed measurements in this project. Signal of the charge order was not observed in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (x = 0.204) either, and it is concluded that existence of the charge order in overdoped superconducting cuprates is unlikely within the explored momentum range at the oxygen K edge. Instead of the charge order, the charge excitation spectra at low momentum transfer were found to vary with increasing temperature; a salient peak of the charge excitation observed at 30 K broadens and smears out at high temperature (300-400 K). Because excitation energy of the peak is one order higher than the energy scale of temperature, the variation may be related the strong electron correlation in the cuprates.

1. 緒言（Introduction,）

ホールドープ型銅酸化物超伝導体における電荷秩序は、数年前までは電荷ストライプ呼ばれていた La214 系 [$La_{2-x}(Sr,Ba)_xCuO_4$]に特有の現象と考えられていたが、最近のX線散乱の研究で他の物質系でも観測され、銅酸化物に普遍的な現象であることがわかってきた[1]。電荷秩序が観測されるホール濃度近傍では超伝導転移温度が抑制される、超伝導相に入ると電荷秩序の秩序パラメーターが減少する、などの観測から、電荷秩序は超伝導と競合すると考えられており、電荷秩序との関係を明らかにすることは超伝導の理解には不可欠である。従来、ホールドープ系での電荷秩序は不足ドープから最適ドープ領域で観測されており、同じくその領域を特徴付ける擬ギャップとの関係が盛んに議論されてきた。

本研究は、酸素 K 吸収端の共鳴非弾性X線散乱（RIXS）により、過剰ホールドープ領域にある銅酸化物超伝導体において電荷秩序が存在かどうかを検証することが目的である。2016 年度の共同利用で別の目的の実験として行った過剰ドープ領域にある $La_{2-x}Sr_xCuO_4$（x = 0.25）の RIXS 測定でその可能性を示唆するデータが得られたため、その詳細な測定を行う。

これまでに行われた銅酸化物超伝導体における電荷秩序の観測は、そのほとんどが銅 L_3 吸収端の共鳴軟X線回折（散乱X線のエネルギー積分した共鳴X線散乱）を用いて行われてきた。本研究では、酸素 K 吸収端を利用すること、RIXS 分光装置でエネルギー分解し弾性散乱として現れる電荷秩序のピークを測定する。銅酸化物ではホールが主に酸素軌道を占有することから、ホールの電荷については酸素 K 吸収端での測定の方が適していると考えられる。さらにエネルギー分解することで散乱X線に含まれる非弾性散乱成分や蛍光成分が除去できることから電荷秩序に対するX線散乱実験としては最高感度と言える。

2. 実験方法（Experimental procedure）

測定試料は、Sr 置換によりホール濃度の細かいコントロールが可能な $La_{2-x}Sr_xCuO_4$（LSCO）とし、ホール濃度（x）は上述の x = 0.25 を選ぶ。加えて、LSCO では x = 0.21 付近で超伝導転移温度の低下が報告されていることから[2]、その近くにある組成 x = 0.204 を選んだ。

実験は SPring-8 の BL07LSU に設置された超高分解能軟 X 線発光ステーション（HORNET）で行い、トータルのエネルギー分解能はおよそ 150 meV であった。単結晶 LSCO x = 0.25 の試料を ab 面で劈開し、ac 面が散乱

面となるように配置した。散乱角 2θは 135° である。試料を b 軸周りに回転させることで運動量を変化させ、ab 面内の運動量（**q**）について議論する。試料は液体ヘリウムで冷却し、試料の温度はおよそ 30 K 程度であると考えられる。入射X線の偏光は、電荷励起が強くなると予想されるσ偏光とし、酸素 K 吸収端に現れるドープされたホール状態に対応したピークに入射X線のエネルギーを合わせた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1(a)-(c)に測定最低温度（約 30 K）での酸素 K 吸収端の RIXS スペクトルを示す。横軸運動量、縦軸エネルギーに対し強度マップとしてプロットしている。電荷秩序の探索で注目すべきはエネルギーが 0 eV の弾性散乱である。有限のエネルギーには運動量依存性を持った電荷励起が観測される[2]。図 1(a)は昨年度に別の目的で取得した x = 0.25 のデータで、**q** = (1/8,0)付近の弾性散乱が増大しており、電荷秩序の存在を示唆している。一方、今回はより細かい運動量間隔で *h* の正負両方向を測定したが、図 1(b)に示すように弾性散乱の増大は観測されなかった。さらに、x = 0.204 に対して同様の測定を行なった結果を図 1(c)に示すが、この試料においても電荷秩序を示唆するような弾性散乱の増大は見られなかった。より定量的な議論のために±0.2 eV の範囲を積分した強度を運動量に対してプロットしたものを図 1(d)に示す。このプロットにおいても、今回の測定、x = 0.25 (2nd) と x = 0.204 では、*h* の正負両方向とも電荷秩序を示唆する強度の増大は見られない。

以上の結果からすると、酸素 K 吸収端で観測した運動量の範囲では、過剰ドープ領域で電荷秩序が存在する可能性は小さいと考えられる。昨年のデータで弾性散乱が増大したのは運動量 1 点だけである。運動量を変化させると試料内でX線の照射位置が変わっていることを考えると、昨年の実験では、試料の表面状態など本質的ではない要因で、たまたま **q** = (1/8,0) 付近での弾性散乱が増大したのであろう。**q** = 0 付近での増大はX線の入射角と出射角が等しくなった時に生じる鏡面反射によるもので、何らかの秩序によるものではない。

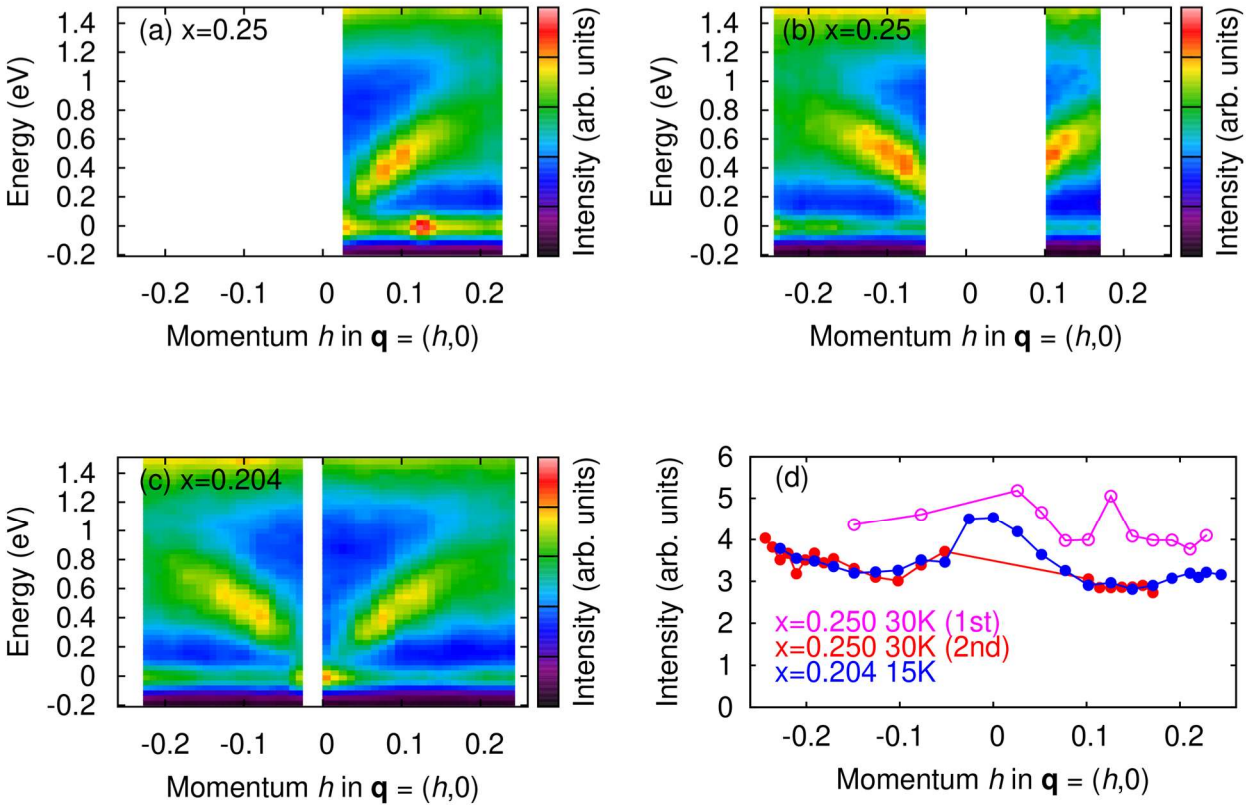


図 1: LSCO の酸素 K 吸収端での RIXS の測定結果。(a) 昨年度の x = 0.25 のスペクトル。(b), (c) 今回行った x = 0.25, 0.204 のスペクトル。(d) 弾性散乱強度の運動量依存性。RIXS スペクトルの±0.2 eV の範囲を積分してプロットしている。

本来の目的であった電荷秩序が見えなかったので、電荷励起部分の温度依存性を測定することにした。結果を図 2 に示す。1 eV 以下に電荷励起によるピークが観測されているが、両組成とも $h = 0.05$ のピークが顕著に温度変化を示し、高温で消失していることがわかる。それに対し、運動量・エネルギーの大きな h = 0.15, 0.16 ところでは温度依存性はかなり小さくなっている。類似の温度変化は電子ドープ型銅酸化物超伝導体 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$（NCCO）でも観測されており[3]、高温での励起強度の消失を何らかの対称性の破れと関連づけて議論がなされている。今のところ、電荷励起にこのような温度依存性が現れる理由は明らかになっていないが、ホールドープと電子ドープで同様な温度変化が存在することは、理由を考える上での鍵の一つになりそうである。温度変化が観測された励起のエネルギーは、温度のエネルギースケール（k_BT）よりも約一桁大きいことから、何らかの強相関効果、例えば、スピン相関の消失に伴って電荷励起のピーク幅が大きく広がっていくなどの可能性が考えられる。

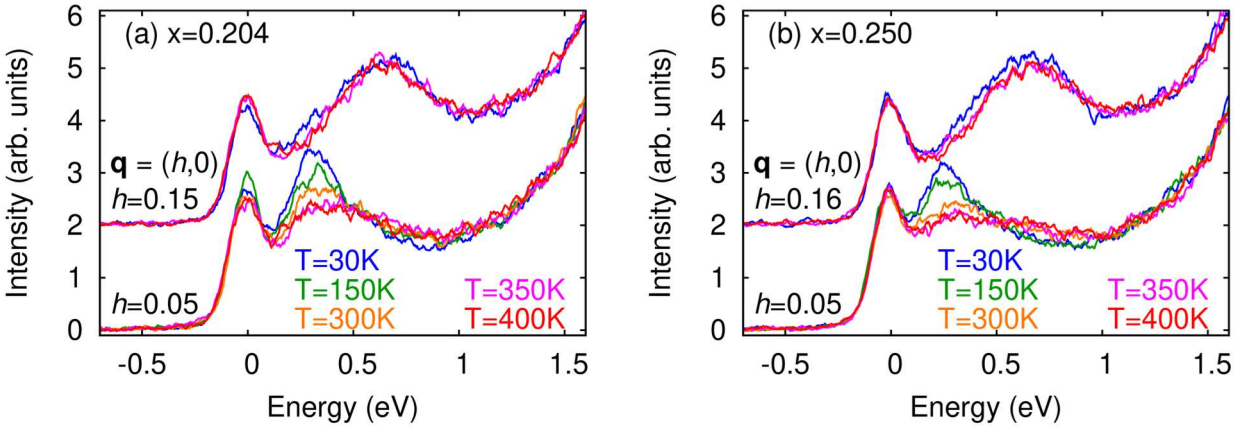


図 2: LSCO の酸素 K 吸収端 RIXS スペクトルの温度変化。運動量の小さい $h = 0.05$ のスペクトルでは、温度上昇に伴い励起のピークが消失する。

4. まとめ（Conclusion）

過剰ドープ域にあるホールドープ型銅酸化物超伝導体 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ での電荷秩序を探索することを目的として、酸素 K 吸収端の共鳴非弾性 X 線散乱を行った。昨年度の測定で電荷秩序を示唆する測定結果が得られていたが、今回のより詳細な測定では、x = 0.25, 0.204 では電荷秩序による弾性散乱強度の増大は観測されず、酸素 K 吸収端で到達可能な運動量の範囲では、過剰ドープ領域で電荷秩序が存在する可能性は小さいと考えられる。

電荷励起部分では、運動量の小さい $h = 0.05$ のスペクトルでは、温度上昇に伴い励起のピークが消失する結果が得られた。その起源はまだ明らかになっていないが、強相関電子に特有の電子ダイナミクスとして、今後のより詳細な測定が望まれる。

謝辞（Acknowledgement）

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、浅野駿（東北大金研）、脇本秀一（原子力機構）、芦田万純、水木純一郎（関西学院大）宮脇淳、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（Reference）

[1] R. Comin *et al.*, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **7**, 369 (2016).

[2] K. Ishii *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 115148 (2017).

[3] W. S. Lee *et al.*, Nat. Phys. **10**, 883-889 (2014).

電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体のギャップ関数の研究

研究代表者：総合科学研究機構中性子科学センター　池内 和彦
研究分担者：原子力機構物質科学研究センター　脇本 秀一

Study of superconducting gap function in electron-doped type high-Tc cuprate superconductor

Kazuhiko Ikeuchi, Shuichi Wakimoto[1]
Neutron Science and Technology Center, CROSS, Tokai, 319-1106
[1]Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, 319-1195

Keywords: Cuperate Superconductors, Neutron Scattering, Magnetic excitations

We performed inelastic neutron scattering (INS) experiments to investigate a detailed structure of magnetic excitations in cuprate superconductors. The INS with chopper spectrometer, having large area detector, clearly showed that the magnetic excitations in electron-doped $(Pr,La)_{1.88}Ce_{0.12}CuO_4$ exhibit commensurate structure of its dispersion relation in an energy region below 10 meV, in contrast to that of hole-doped systems, which is incommensurate. In addition, in the results of hole-doped $La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$ and $La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$, we observed new-type excitations; the diffuse magnetic excitations with a ring-like shape at around the magnetic Γ point, co-existing with the well-known 4-fold incommensurate dynamical magnetic correlations. The ring-like excitations were also induced by Fe-substitution for Cu together with the incommensurate excitations. Under this IMR-collaboration program, we obtained the details of the dynamical magnetic correlations in both the electron- and hole-dope systems especially in the low energy region, inherently relating to a constitution of the superconducting gap formation in the high-T_c systems, and argue their electron-hole symmetry in the superconducting phase diagram.

1. 緒言（Introduction,）

銅酸化物系にみられる超伝導の特徴は、母相である Mott 絶縁相に電子を注入しても正孔を注入しても、絶縁相近傍の金属領域において、高い転移温度を持って発現する点である。超伝導秩序変数の出現の様子を直接的に示し、その対称性を直接的に反映する物理量のひとつに、磁気励起スペクトル形状に現れる、いわゆる共鳴ピークと呼ばれる特徴的な構造がある。電子／正孔注入系にも、ともに共鳴ピークが報告されている[1-3]。その一方で、磁気励起分散は、それぞれ砂時計型／鉛筆型形状となり、超伝導機構をもたらすと考えられるスピン相関には相違点が見られる[4]。このような高温超伝導機構の解明において、とりわけ、Mott 絶縁相近傍領域（いわゆる量子臨界点近傍）で発生する、通常の金属状態とは異なる特異な準粒子励起の詳細な理解は重要で、その電子−正孔対称性が注目されている。

電子注入した超伝導体 $Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$ 等では、組成変化あるいは温度低下に伴って、超伝導ギャップの対称性が *d* 波から *s* 波に変化することが複素伝導度測定による磁場侵入長から示されている[5]。このことは、超伝導の引き金となる引力が磁気揺らぎから格子振動に変化することを示唆しており、超伝導発現機構の理解には、まさに準粒子励起の詳細、つまり種々の相互作用同士の関係を明らかにすることが重要であることを示している。本研究では、ギャップ関数の対称性や、その成長過程の理解に必須である、磁気励起や格子振動の詳細な温度・組成変化に焦点を当て、$Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$ など電子ドープ系銅酸化物高温超伝導体の中性子非弾性散乱実験を行った。また、正孔注入型の実験も平行して行い、それらの比較からも励起の詳細について議論した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

非弾性散乱実験を系統的に行うには、莫大な単結晶試料が必要になる。本課題では、金属材料研

究所量子ビーム金属物理学研究部門・藤田全基研究室の FZ 型単結晶育成装置で育成した大型試料を用いて非弾性中性子散乱実験を行い、磁気励起スペクトルの観測を行った。本年度は、電子注入型$(PrLa)1.88Ce_{0.12}CuO_4$ と、正孔注入型 $La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$、$La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$、$La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Al_{0.05}O_4$ を実験に用いた。試料作成にあたり、原料試薬などの消耗品に共同利用研究費は用いた。

銅酸化物系の磁気相関は 300 meV 程度のエネルギースケールまで存在するが、本課題では、特にキャリヤー数や温度に対して敏感な、10 meV 以下程度の磁気励起の詳細を調べた。

実験は大型陽子加速器施設 J-PARC の中性子実験施設 MLF に設置された Fermi チョッパー型熱中性子非弾性散乱分光器 BL01 4SEASONS と、ディスクチョッパー型冷中性子非弾性散乱分光器 BL14 AMR で行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

BL01 で非弾性散乱実験を行い、電子注入型高温超伝導体 $(Pr,La)_{1.88}Ce_{0.12}CuO_4$ の磁気励起の詳細な観測に成功した。結果は、比較のため、以前測定した正孔注入型と並べて図 1. に示した。図 1. は、運動量（横軸）− エネルギー（縦軸）平面上の強度分布を色彩図で示したものであり、ここにみられる構造は、磁気励起の分散関係を示している。正孔注入型の磁気励起は、磁気 Γ 点 $K_{ort} = 1$ r.l.u. 近傍で格子非整合構造を持ち、二本足の分散関係を示している。一方、電子注入型の磁気励起は、磁気 Γ 点 $K_{tet} = 0.5$ r.l.u. 近傍で格子整合構造を持ち、一本足の分散関係を示していることが明瞭に示された。さらに今回、電子注入型について詳細な温度変化も得られており、解析を進めて超伝導状態との関係を明らかにしていく予定である。来年度以降は、引き続き、電子注入量の変化に対する磁気相関の依存性を調べ、特に超伝導機構の理解にとって重要な、低エネルギー磁気相関の電子−ホール対称性を明らかにしていく。

また、BL14 で非弾性散乱実験を行い、正孔注入型高温超伝導体 $La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$、$La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$ の磁気励起の詳細な観測にも成功した。$La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$ についての結果を図 2. に、$La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$ についての結果を図 3.に、それぞれ示した。図 2.および図 3. は、運動量 ($\boldsymbol{q}$) 空間中の H_{ort} − K_{ort} 平面上の強度分布を色彩図で示したものであり、ここにみられる構造は、磁気相関の空間的構造を示している。$La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$ において、従来からよく知られた動的磁気相関の格子非整合構造が、磁気 Γ 点 $\boldsymbol{q} = (1, 0)$ 周りの４つのスポットとして観測できた。今回、これに加えて、新たに円環状の強度分布を持つ散漫な磁気励起が、温度を上げることによって出現することを発見した[6]。さらに、30 %のホール注入で低エネルギー磁気励起が消失した系において、銅位置への鉄不純物置換で磁気励起が復活し、さらに 25 %試料でみられた新規励起も誘起されることを見いだした[7]。これらは、銅酸化物高温超伝導体の磁気相関に対する温度変化と不純物効果の共通性を示す結果で興味深い。同様に、Fe の代わりに非磁性不純物である Al を添加した系についての実験も行っており、不純物効果を通して探るという切り口から磁気励起の詳細な明らかにするために、系統的な研究を進めている。

4. まとめ（Conclusion）

本研究課題において、銅酸化物超伝導体の超伝導ギャップ関数の構成に本質的に関わる磁気励起詳細を、電子注入型 $(Pr,La)_{1.88}Ce_{0.12}CuO_4$ について、非弾性中性子散乱実験を用いて観測した。その結果、10 meV 程度の低エネルギー領域において、電子注入型の動的磁気相関は正孔注入型のものとことなり格子整合な構造を持つことが、スペクトル強度分布マップを用いて明示的に示すことに成功した。

さらに、正孔注入型 $La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$、$La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$ の磁気励起の測定を行った。その結果、従来からよく知られた動的磁気相関の格子非整合構造に加えて、新たに円環状の散漫磁気励起成分が磁気Γ点近傍に出現することを発見した。また、Fe 不純物によって、格子不整合磁気励起に加えて、円環状励起も同時に誘起されることを見いだした。

近年の中性子施設の発達と非弾性散乱分光器の高度化により、長年のあいだスペクトル強度の弱

さというベールに包み隠されてきた磁気励起スペクトルの詳細が、いよいよ議論できる段階になってきた。引き続き、系統的な実験を重ねることで、擬ギャップなど、残された問題の解明に資する結果を得ていく。

謝辞（Acknowledgement）

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。金研単結晶育成装置使用の快諾や、非弾性散乱実験による高温超伝導研究についての有益な議論などに、感謝申し上げる。

引用文献（Reference）

1) J. Rossat-Mignot *et al.*, Physica C (1991) 185.
2) S. D. Wilson *et al.*, Nature **442** (2006) 59-62.
3) J. Zhao *et al.*, PRL, **99** (2007) 017001.
4) M. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 011007.
5) J. A. Skinta *et al.*, PRL **88** (2002) 207005-1.
6) K. Ikeuchi *et al.*, Physica B: Condensed Matter, DOI: 10.1016/j.physb.2017.11.022.
7) K. Ikeuchi *et al.*, to be published in Journal of Physics: Conference Series.

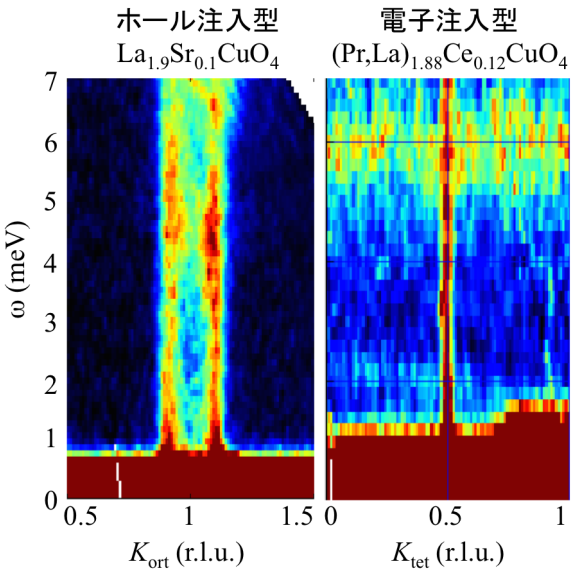


図 1. ホール注入型 $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ と電子注入型 $(Pr,La)_{1.88}Ce_{0.12}CuO_4$ の磁気励起スペクトル。

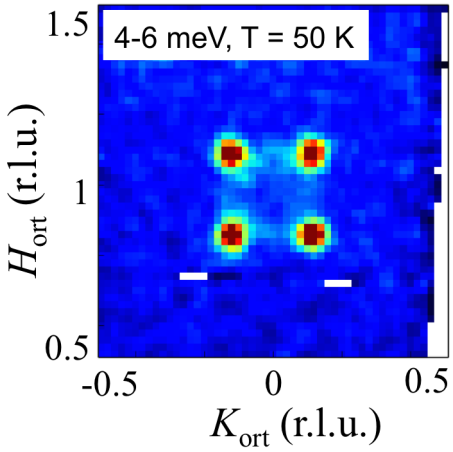


図 2. $La_{1.75}Sr_{0.25}CuO_4$ の温度 50 K における磁気励起(ω = 4-6 meV)。

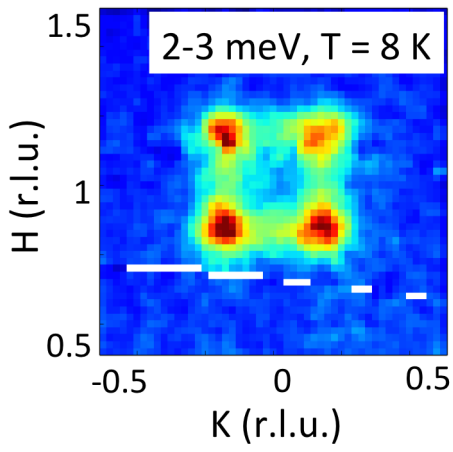


図 3. $La_{1.7}Sr_{0.3}Cu_{0.95}Fe_{0.05}O_4$ の温度 8 K における磁気励起(ω = 2-3 meV)。

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, bond charge, x-ray scattering, cuprate superconductors

We study the charge excitation spectrum in the layered t-J model with the long-range Coulomb interaction by taking model parameters appropriate for electron-doped high-T_c cuprates. We find that the spectrum consists of different kinds of charge excitations and is characterized by a dual structure in the energy space. In a low-energy region, various bond-charge excitations associated with d- and s-wave bond orders and flux order are realized. All of those excitations are driven by the in-plane super-exchange coupling, namely the J-term and thus are scaled by the energy J. On the other hand, in a high-energy region above the energy J, plasmon excitations are dominant and exhibit a V-shaped dispersion around $\mathbf{q}$=(0,0) for a finite interlayer momentum q_z. The interlayer coupling and the long-range Coulomb interaction are crucially important to understand the high-energy charge excitations. Our obtained spectrum will be useful to extract essential information from complicated x-ray spectra in experiments.

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。したがって、理論的にどのような種類の電荷励起が実際に生じ得るかを解明することは重要な問題です。

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、擬ギャップの効果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るため、近似的に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。

本研究は今年度で2年目になります。昨年度は、電荷励起スペクトラムの全体像を明らかにするには至らず、以下の 2 つのことに取り組みました。

(1) 文献[3]において $\mathbf{q}$=(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、その電荷励起が層状構造物質におけるプラズモン励起として理解できることを理論的に指摘しました[4]。プラズモンそのものは古くから知られていますが、層状構造物質においてはプラズモン分散が顕著な q_z 依存性を示します。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 へと急激に変化し、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として実験結果を理解出来ます。

(2) 文献[5]にて、**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ことが理論的に予言されましたが、それは上記(1)の理論結果とは相入れません。なぜなら、q=(0,0)近傍ではプラズモンが存在し、そのプラズモンエネルギーよりも更に低エネルギー側には、新たな電荷励起モードは存在しないからです。文献[5]では、クーロン相互作用の効果を取り込んでいない点で上記(1)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た結果、クーロン相互作用を無視すると、t-J 模型が相分離相の極近傍にあるために、そ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[6]。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[6]。上記(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、**q**=(0,0)近傍には、プラズモン励起しか期待出来ないことを示しました。

このような 2 つの成果を踏まえ、本年度は、本研究課題の目標であった、電子ドープ系銅酸化物の電荷励起スペクトラムの全体像を明らかにするすることに取り組みました。

２．研究方法

昨年度の成果[4]および[6]で示したように、層状構造および長距離クーロン力を取り入れることで初めて、現実的な電荷励起スペクトラムを議論出来ます。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、そこに面間のホッピング積分を取り入れて層状構造を再現し、更に、長距離クーロン力も取り入れます。文献[2]と[4]で示されたように、d波ボンドオーダーやプラズモンが主要な電荷励起に思えるかも知れませんが、これらの解析では他の電荷励起の可能性を考慮していません。特に実験的にどのような電荷励起が観測されているか非自明である現状を踏まえると、可能なすべての電荷励起を考慮して電荷励起を理論的に調べる必要があります。それを可能にする理論的な枠組みがラージN展開の手法です。スピンの自由度をN自由度に拡張し、N=2が物理的な状況に対応します。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[7]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、(**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[8]

ある一種類の電荷揺らぎのみで電荷励起が決まっているのではなく、様々なタイプの電荷揺らぎが励起スペクトラムに寄与していることが分かりました。面内の磁気交換相互作用 J でスケールされる低エネルギー領域にはボンド電荷励起が、一方、J 以上の高エネルギー領域ではプラズモンが支配的になり、電荷励起スペクトラムはエネルギー空間で二面性を持つ、として特徴づけられることが分かりました。

図 1 は、(**q**, ω)空間での電荷励起スペクトラムです。縦軸は励起エネルギーで単位は面内のホッピング積分 t で、ラージ N 展開の枠組みでは、t=1eV 程度が現実的な値に相当します。横軸は対称軸に沿って面内の波数を変化させています；面間の波数 q_z は π です。q=(0,0)近傍の V 字型の分散がプラズモンで、面内の磁気交換相互作用 J(=0.3t)以上の高エネルギー側に存在しています。一方、J でスケールされるようなより低エネルギー側には、様々なタイプのボンド電荷励起が存在し、連続スペクトラムを形成します。この連続スペクトラムの中には、通常の電荷励起も含まれていますが、その寄与はずっと小さく、d 波や s 波ボンドオーダーやフラックスオーダーに起因する電荷励起がメインです。文献[2]で議論された q=(0.5π,0)における d 波ボンドオーダーのソフト化は図 1 では見難いですが、d 波ボンドオーダーの効果のみを取り出すと明瞭に見えます[8]。これが共鳴 X 線散乱で観測された短距離電荷秩序[1]に対応します。これ以外にも、q=(π,π)近傍に d 波や s 波のボンドオーダーを導く低エネルギーの強いスペクトラム強度が存在します。 対応する実験結果はまだ得られていませんので、実験的な確認を行うと面白いと思われます。

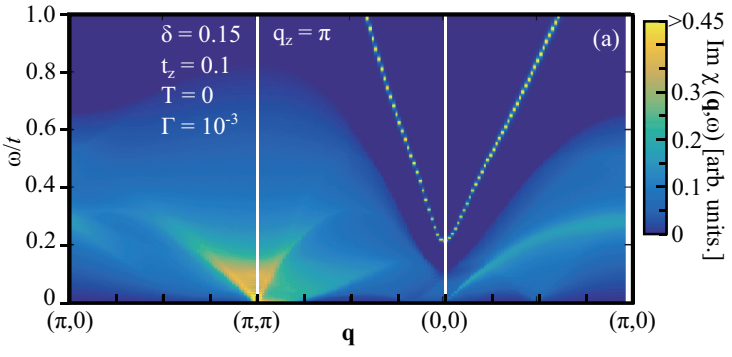


図 1：(q,ω) 空間での電荷励起スペクトラム

図 1 では q_z=π の結果を示しましが、q_z が有限である限り半定量的に同じ結果が得られます；q_z=0 の時が特異的で、**q**=(0,0)近傍のプラズモン分散がフラットになり、プラズモンエネルギーはω=0.8t 程度になります；詳しくは昨年度の成果[4]で明らかにしました。

４．まとめ

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を、(**q**, ω)空間で明らかにする包括的な理論計算を行いました[8]。その結果、プラズモン、d 波やs 波ボンド電荷、フラックスのボンド電荷に起因する多様な電荷励起が存在し、エネルギー空間における二面性として特徴づけられます。すなわち、J 以上の高エネルギー領域ではプラズモンが存在し、特にq=(0,0)近傍で顕著である一方、J でスケールされる低

エネルギー領域ではボンド電荷励起が支配的、として整理出来ます。特に高エネルギー領域の電荷励起を議論する際には、通常無視するような、CuO_2面間の結合の効果や長距離クーロンの効果を取り入れることが必須になります。本研究で得られた電荷励起スペクトラムは、複雑なX線散乱実験データから有用な物理的情報を引き出す上で重要な役割を果たすことが期待されます。

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] W. S. Lee *et al.*, Nat. Phys. **10**, 883 (2014).
[4] A. Greco, H. Yamase, and M. Bejas, Phys. Rev. B **94**, 075139 (2016).
[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, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 034706 (2017).
[7] M. Bejas, A. Greco and H. Yamase, New J. Phys. **16**, 123002 (2014).
[8] M. Bejas, H. Yamase, and A. Greco, Phys. Rev. B **96**, 214513 (2017).

金属捕捉剤を用いた液体シンチレータの低放射能化

研究代表者：東北大ニュートリノ科学研究センター 清水 格
研究分担者：東北大金研 山村 朝雄 東北大ニュートリノ科学研究センター 亀井 雄斗

Radio-Purification of Liquid Scintillator with Metal Scavenger

Itaru Shimizu[1], Tomoo Yamamura[2], Yu Akiu[2], Yuto Kamei[1]
[1]Research Center for Neutrino Science, Tohoku University, Sendai 980-8578
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: neutrino, liquid scintillator, low radioactivity, purification, metal scavenger

Ultra-low radioactive techniques are a key to develop particle and nuclear physics researches, such as neutrino detections and dark matter searches in underground laboratories. In the large liquid scintillator detector (KamLAND), further reduction of radioactive impurities is essential to enhance the sensitivity on important physical quantities, such as the neutrino masses probed by the neutrinoless double-beta decay search. Distillation of the liquid scintillator is an excellent method to remove radioactive impurities, however, the operation of distillation apparatus is rather complicated and not cost effective. As an alternative method, we investigated the metal scavenging recently developed in industry. From 12 candidates of metal scavenging products, we found a metal scavenger based on silica gel with an aminopropyl functional group is the best one in the ^{212}Pb removal efficiency. We applied this metal scavenging also for the larger adsorption column, which allows a high process speed necessary for the purification of large liquid scintillator. The ^{212}Pb removal test reproduced the result of the small adsorption column in removal efficiency, indicating that the adsorption performance does not change if we keep the line velocity of the liquid. We confirmed also the light output and transparency of the liquid scintillator are stable with respect to the scavenging.

1. 緒言（Introduction,）

極低放射能化技術は、地下実験施設で行われるニュートリノ測定や暗黒物質探索などの素粒子・原子核研究の発展に重要な役割を果たしている。1,000 トンの液体シンチレータを用いたカムランド実験では、これまで純水を使った液液抽出法や蒸留法などの純化手法によって液体シンチレータの低放射能化を行い、原子炉・地球・太陽ニュートリノの研究で成果を挙げてきた。現在のカムランドでは、同位体(^{136}Xe)濃縮したキセノンガスを液体シンチレータに溶かし込むことで ^{136}Xe の二重ベータ崩壊の研究 [1)]を行っているが、一層の高感度化を達成するためには高効率の新しい純化手法を開発する必要がある。特に液体シンチレータ中に微量に残存する放射性金属を徹底的に除去する必要がある。問題となる放射性不純物として、環境中に存在する ^{238}U を起源とする ^{210}Pb がある。蒸留法による純化によって ^{210}Pb 除去は可能であるが、装置の操作が複雑で高コストであるという欠点がある。本研究では希少金属を効率良く回収するために新しく開発された金属吸着剤（メタルスカベンジャー）[2,3)]を利用し、液体シンチレータの放射性金属除去の新手法の確立を目指す。

2. 実験方法（Experimental procedure）

メタルスカベンジャーを用いた放射性重金属の吸着手法を開発するため、液体シンチレータ中の鉛に対する除去率を評価する。原子核反応を起源とする放射性金属を液体シンチレータ中に溶かし込ませるため、金属材料研究所アルファ放射体実験室において ThO_2 線源から発生する ^{220}Rn ガス（半減期 56 秒）を液体シンチレータ中にトラップし、娘核である放射性鉛 ^{212}Pb（半減期 10.6 時間）を液中で内部生成させた。液体シンチレータに混入した ^{212}Pb のメタルスカベンジャーによる除去効率は、吸着前後の ^{212}Bi-^{212}Po 崩壊レートを比較することで評価できる。ラドンバブリング後、^{212}Pb をドープ

した液体シンチレータを使用し、メタルスカベンジャーによる除去効率の評価を行う。これまでの研究において小規模な装置を構築し、５社１２製品の試薬に対して鉛の吸着除去試験を行ったところ、シリカゲルにアミノプロピル基を付けたメタルスカベンジャーが吸着剤の候補として有力であることが分かった。そこで、この吸着剤を用いてさらに高い流量での除去効率の試験を行い、液体シンチレータ検出器の低放射能化を目指す。実機の純化では液体シンチレータを吸着剤入りのカラムに連続して送り込むカラムプロセスによる吸着純化が必要である。小規模装置の基本設計を変えずに大流量での純化に対応するため、直径 10 cm の直管型吸着カラム（図１）を製作した。実証試験では (1) 発光量・透過率など液体シンチレータの性能への影響が無いこと、(2) 送液する液体シンチレータの圧力・流量・温度を安定に維持できること、(3) 鉛に対して小規模装置と同程度の除去効率が得られることなどを確認する。

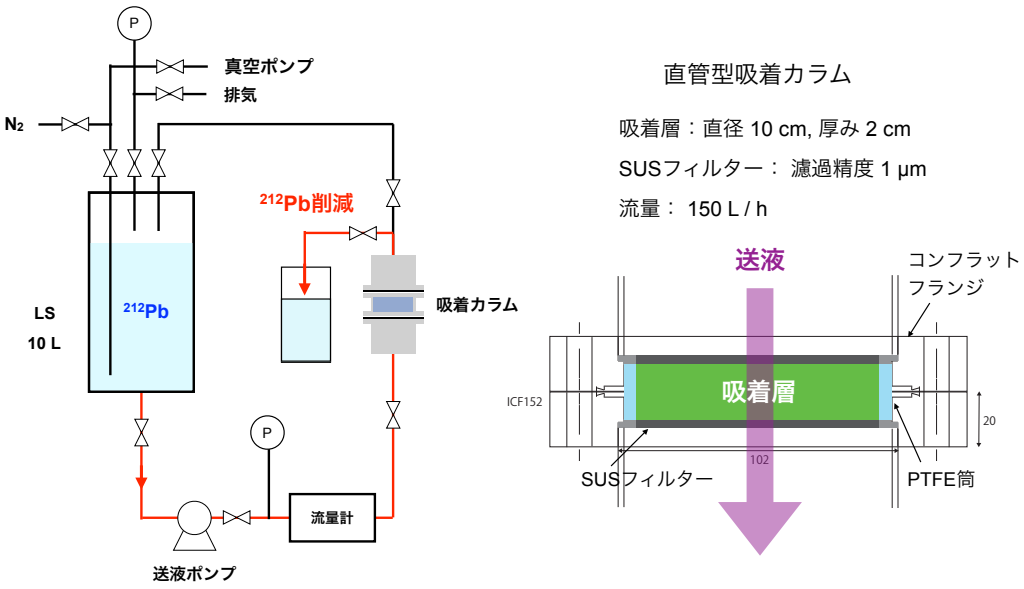


図１：直管型吸着カラムを用いた純化効率試験

3. 結果および考察（Results and discussion）

図１の装置を用いて、開発中の液体シンチレータの主成分であるリニアアルキルベンゼン（LAB）を自己循環させ、将来の二重ベータ崩壊実験に必要な 30 m^3 に相当する純化試験を行った。吸着剤として約 380 g のメタルスカベンジャーを吸着層に充填している。LAB の流量は 130 L/h 程度で安定しており、目標の流量をほぼ達成した。純化後の LAB をサンプリングし、液体シンチレータとしての性能の評価を行った。カムランド検出器の感度波長において光透過率の変化は見られず、純化しても LAB の高い光透過率が維持できることが分かった。また、LAB に発光剤を添加した液体シンチレータの発光量についても有意な変化は見られず、液体シンチレータの性能への影響が十分に小さいことが確認できた。鉛除去については１回の通液によって 92.9±0.6%の除去率を達成し、小規模装置での小流量における除去率（約 94%）を再現することを確認した。このことはカラムを通過する LAB の線速度を変えなければ、メタルスカベンジャーに対する鉛の吸着効率は変化しないことを示唆している。小規模装置ではさらに純化を繰り返すことで最大 98%の除去率を達成しており、今後は LAB の自己循環の回数を増やしタンク内に残留する鉛をどこまで低減できるか検証する予定である。

4. まとめ（Conclusion）

メタルスカベンジャーによる吸着純化は、液体シンチレータの成分を変化させずに放射性鉛を除去する実用的な方法であることが分かった。この新しい純化手法をカムランド実験の液体シンチレータに適用した場合、二重ベータ崩壊探索の高感度化に貢献できると期待される。今後は純化条件を最適

化することで金属除去率を高め、大容量液体シンチレータのための純化装置稼働に向けた実証試験を行う予定である。

引用文献（Reference）

1) A. Gando et al.: Phys. Rev. Lett. **117** (2016) 082503.
2) A. Hinchcliffe et al.: Org. Process Res. Dev. **11** (2007) 477.
3) O. Chkvorets et al.: Nucl. Phys. Proc. Suppl. **229** (2012) 519.

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： 山口大学大学院創成科学研究科　仙田康浩
研究分担者： 山口大学国際総合科学部　赤井 光治

Properties of Friction and Thermoelectric Materials Studied by Multi-Scale Simulation

Yasuhiro Senda, 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 material

The multi-scale modeling is capable of investigating material properties or system behavior ranging from macroscopic to atomic scales. Friction in the atomic force microscopy (AFM) is typical example involving different scale levels. The friction and the energy dissipation in the AFM was studied by coupling particle and continuum model, and the mechanism of the energy dissipation was studied from microscopic view point. We also investigated the properties of the thermoelectric materials and calculated the electronic structure of Zintl compounds Na-Zn-Sn with a tunnel structure enclosed Na atoms. The band structure was calculated by using VASP code and the mostly localized Wannier functions (MLWF) were calculated by using the Wannier 90 code and the calculated band structure of the VASP, and then that is based on the MLWF theory. The calculated band structure was confirmed that there are the multi-valley structure at the conduction bands and the pudding-like shape band structure at the valence band. The reproduce band structure by MLWFs is in good agreement with the DFT band structure.

1. はじめに

マルチスケール・シミュレーション（Multi-scale Simulation, MS）により，摩擦のエネルギー散逸や熱電材料の電子物性を調べた．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原子モデル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，電子構造の最適化による熱電性能の向上を検討してきた．電子構造の観点から熱電性能向上のアプローチの１つがバンドのマルチバレイ構造を利用する手法である．つまり，１バレイあたりの電気伝導は小さくても，複数のバレイによる多数のキャリア伝導チャンネルが存在することで，高い起電力と電気伝導が両立する高効率な熱電材料が可能となる．一方，実験的にはキャリアの伝導を支配する波数空間を直接操作することは難しく，不純物添加などによる実空間への操作が行われる．そのため，マルチバレイ構造実現に適した，実空間との関係をバンドとボンドの関連性づける方法を検討している．

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]. イオン系表面における AFM の摩擦観測と比較するために，粒子間にクーロン引力が働く原子モデルを用いた.

熱電材料の研究では，バンド構造とボンド構造の関連づけのため，本研究では局在化ワニア関数(mostly localized Wannier functions, MLWF)を利用する．一般に熱電材料では低い熱伝導を実現するために，複雑な結

晶構造を持つ物質が候補となる．今回注目するトンネル構造を有する Zintl 系化合物 Na-Zn-Sn も単位格子内に 32 個の原子を持つ系である．電子構造の計算には VASP コードを用いた．更に，計算結果から Wannier90 コードを用い MLWF を求めた．

3. 結果および考察

AFM における摩擦の研究では，イオン系表面では以下のような表面へのイオンの付着により AFM のカンチレバー振動の減衰が生じることがわかった．カンチレバーの振動によりその先端が表面に近づくと，先端付近のイオンが表面に付着する．カンチレバーが平衡位置に戻る時，表面に付着したイオンが再びカンチレバー先端の元の位置に戻る．この原子の付着の過程で，カンチレバーと表面間の相互作用力の力―位置曲線にヒステリシスが現れ，カンチレバーにかかる力が非保存的になり，カンチレバー振動が減衰することがわかった．これらの原子の付着の過程は，カンチレバー先端の形状に大きく依存した[2]．付着した原子が先端の元の位置に戻るような安定した先端形状を保つケースは限られた．様々な先端形状でのシミュレーションを行った結果，多くの場合，表面に付着した原子は元のカンチレバー先端の位置に戻らず，先端の形状が不可逆的に変化することがわかった．この場合，表面付着の機会が増えるとカンチレバーの減衰量が大きくなった．これらの先端形状の安定性をイオン系の断熱ポテンシャル面を用いて説明した[3].

熱電材料の研究では，VASP を用いた状態密度については，LMTO-ASA 法を用いた先行計算とほぼ同じ結果を得た．バンドギャップについては，オンセンターの場合に 0.4eV，オフセンターの場合に 0.5eV とトンネル内の Na 位置の扱いにより若干バンドギャップが変化する結果となった．ただ，バンド端近傍の伝導帯，価電子帯のバンド形状はオンセンターとオフセンターでの違いは小さく，Na 位置がバンド端近傍のバンド構造に及ぼす影響が小さいことが確認できた．バンド構造は伝導帯において 5 つのバレイを持つマルチバレイ構造を確認した. また, 価電子帯はマルチバレイ構造では無いがプリン型のバンド構造であることがわかった．更に，MLWF の計算では，プロジェクション関数として Na: s, Zn: d, Sn: s,px,py,pz を用い，単位格子あたり，108 個の MLWF を採用した．これにより，バンド端近傍の VASP のバンド構造を良く再現できる MLWF を得ることができた．得られた MLWF の広がりは，s 軌道が 3Å, p 軌道が 6Åであった．全体的に WF の広がりが大きい．s 軌道はかなり局在性が高いこと，s 軌道と p 軌道で明確に局在の度合いが異なる傾向が再現できていることから，妥当な MLWF が得られていると考えている．

4. まとめ

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原子モデルを結合した原子間力顕微鏡の計算モデルを用いて，イオン系表面でのエネルギー減衰の仕組みを調べた．その結果，カンチレバー先端付近のイオンの表面への付着によりカンチレバー振動の減衰が生じることがわかった．さらに，イオンの付着によるカンチレバー先端の形状の安定性を議論した．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．熱電材料の研究では，Na 原子がトンネル内に内包された構造を持つ Zintl 系化合物 Na-Zn-Sn について電子構造計算および MLWF によるタイトバインディング的な計算を行った．局在軌道やホッピングパラメータについての情報が得られたが，ボンドとバンドの関係づけには至っていない．今後，これらの関係づけについて計算を進めて行く予定である．

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] Y. Senda, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology in press (2018)

第　４　部

研究部　若手萌芽研究

スピンペルチェ効果の開拓

研究代表者：物質・材料研究機構　内田 健一
研究分担者：物質・材料研究機構　井口 亮

Exploration of spin Peltier effect

Ken-ichi Uchida and Ryo Iguchi
National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

Keywords: spin current, spin caloritronics, spin Peltier effect

In this project, we explore the origin of the spin Peltier effect (SPE) by conducting systematic studies on material-combination dependence, thickness dependence, and field dependence covering a high magnetic field range. The SPE refers to the generation of a heat current in response to a spin current across a non-ferromagnet (N)/ferromagnet (F) junction. In the recent studies, by using an active thermography method, we have revealed that the SPE induces the temperature modulation strongly confined around the N/F junction, differently from isotropic heat sources such as those induced by Joule heating. Despite the novel feature of the SPE, the mechanism was not well experimentally examined because of the difficulty in the measurements, so far. We clarified the scalability of the SPE-induced temperature modulation with the spin Hall angle of N materials, the μm-order length scale, and the significant contribution of low-energy magnetization dynamics by field-induced decreasing of the SPE signal.

1. 緒言（Introduction,）

スピンの性質を用いた熱電変換現象は、基本的な物理学および応用の両方において関心を集めている。その例の 1 つは、スピン流を利用した熱電発電を実現するスピンゼーベック効果である。磁性体に温度勾配を印加すると、非平衡な磁化ダイナミクスが励起される。このとき、界面に伝導体を接合すると、界面での交換相互作用を通じて伝導体にスピン流が生成される [1]。伝導体における逆スピンホール効果 [2]を利用すると、スピン流から電流を取り出すことができ、上記のプロセスを含めると熱電素子として機能する。磁性体として絶縁体が利用可能なこと、スピン流を介したことで出力増大に向けたスケールアップが簡便になることなど、従来の熱電素子の原理であるゼーベック効果と多くの異なる面を持つ。

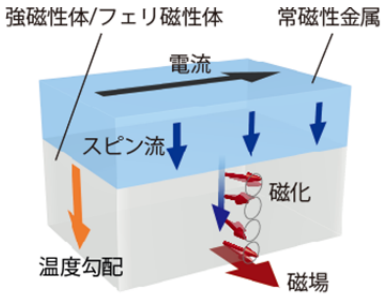


図 1．スピンペルチェ効果の模式図.

スピンゼーベック効果の相反効果であるスピンペルチェ効果は、スピン流に伴って熱流が生じる現象である [3]。スピンペルチェ効果が発現する典型的な系は、常磁性体薄膜を強磁性体基板上に成膜した系である（図 1）。常磁性/強磁性接合界面をまたぐスピン流を生成することで、接合近傍で温度変化が生じる。研究代表者らは最近、ロックインサーモグラフィ法を用いて、スピンペルチェ効果に由来する温度変化の空間分布を明らかにした [4]。これにより、スピンペルチェ効果に由来する温度変化は接合部の周りに強く閉じ込められており、ジュール加熱によって生じる温度変化とは大きく異なることがわかった。この特異な温度変化分布は、スピン流によって正負等量の熱源ペアが生成されると仮定するとよく説明できることが数値計算と実験の比較により確かめられている。

スピンペルチェ効果は、上述のように局所的な冷却/加熱を実現する新しい熱スピン効果であるが、その熱源の強度や分布を決定する機構は詳しくわかっておらず、系統的な研究による原理解明が求められている。本研究課題では、ロックインサーモグラフィ法に基づくスピンペルチェ効果測定を様々な系に適用することで、従来報告されてこなかったスピンペルチェ効果の①常磁性層材料依存性、②強磁性層膜厚依存性、③高磁場特性について明らかにすることを目指した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究で用いた試料は常磁性薄膜/強磁性基板接合を基本構造とし、強磁性基板には液相エピタキシー法により成膜されたイットリウム鉄ガーネット($Y_3Fe_5O_{12}$: YIG)を用いた。YIG はフェリ磁性絶縁体であり、電気的に十分に絶縁されている。保持基板として YIG 層の下には $Gd_3Ga_5O_{12}$ 層がある。常磁性層はスパッタ法により作製し、①においては単層膜・多層膜構造として様々な材料を成膜し、②および③においては Pt を用いた。

スピンペルチェ効果の駆動にはスピンホール効果によるスピン流生成を用いた。スピンホール効果は電流印加によりスピン流を生成する手法であり、常磁性薄膜/強磁性基板構造では常磁性薄膜に電流を印加することで生じる。常磁性/強磁性接合界面を通るスピン流は電流方向と接合の法線の外積方向を向くスピン偏極を有しており、この偏極が磁化と平行か、反平行かに応じて温度変化の符号（冷却/加熱の別）が変化する。

生じた温度変化は①および②においては、ロックインサーモグラフィ法による測定を行った。本手法では、赤外線放射量による温度測定とフーリエ解析に基づき、温度変化の駆動源と同期した周波数成分のみを抽出可能である。電流を正負に振動させることで、スピンホール効果により生成されたスピン流の偏極も正負に反転するため、スピンペルチェ効果により誘起される温度変化も同様の周波数で振動する。正負で同じ振幅を有する電流を印加しているため、ジュール熱は時間的に一定であり、測定信号には現れない。測定信号を、磁場依存性・駆動周波数依存性等から伝導体で発現するペルチェ効果と分離することでスピンペルチェ効果を精度良く測定可能である。

③においては、市販の熱電対細線を用いたスピンペルチェ効果の測定を行った。実験にあたっては、ロックインサーモグラフィ法により温度変調の空間分布を測定し、熱電対のセットアップ方法を最適化し、市販されている 1 本の熱電対でもスピンペルチェ効果の測定が十分可能であることを明らかにした。ロックインサーモグラフィ法と同様に、スピン流の偏極により変化する成分のみを電気測定により抽出し、その信号の磁場依存性を±9T まで測定した。

なお、すべての測定は室温にて行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

①常磁性層依存性 [5)]

表 1 に評価した試料の構造およびスピンペルチェ信号と電流密度の比を示す。Pt と W の間で電流により生成される温度変化の符号が反転していることがわかる。これはスピンホール効果のスピン流/電流変換係数(スピンホール角)が逆符号であり、生成されるスピン流の偏極が Pt と W の間で異なることに由来する。Pt や W は大きなスピンホール角を示す材料であるが、一方でフェルミ準位における状態密度が高く、強磁性層との界面交換相互作用により磁気近接効果による磁性の誘導と、それに伴うスピンペルチェ効果の類似効果（例えば、異常エッチングスハウゼン効果）が重畳している可能性について懸念されることがある。そこで今回新たに常磁性層に Au および Pt/Cu を用いた構造におけるスピンペルチェ効果の測定を試みた。Au および Cu は磁気近接効果が殆ど無いとされる材料であり、Pt/Cu 構造においては Pt と YIG との間の交換相互作用が Cu 中間層により遮断されていることから、磁気近接効果を考慮する必要がない。これらの試料系においても明瞭な信号が得られ、スピンペルチェ効果が磁気近接効果の有無によらず、様々な物質系において現れることが明らかになった。また、スピンペルチェ効果と異常エッチングスハウゼン効果の分離は、Pt/YIG 接合と FePt 単層膜における電流誘起温度変化を、面内磁化配置と垂直磁化配置の双方で測定することでも実証されている [6)]。

TABLE I. Amplitude of the SPE signal A per unit current density j_c and sign of the temperature modulation on L for the Pt/YIG, W/YIG, Au/YIG, and Pt/Cu/YIG samples.

Sample	A/j_c ($Km^2 A^{-1}$)	Sign on L
Pt/YIG	4.7×10^{-13}	Positive
W/YIG	6.2×10^{-13}	Negative
Au/YIG	5×10^{-15}	Positive
Pt/Cu/YIG	5×10^{-15}	Positive

②強磁性層膜厚依存性 [5)]

スピンペルチェ効果の温度変化は、強磁性層において磁化ダイナミクスが運ぶスピン流（マグノ

ンスピン流）がエネルギー散逸を伴うことに由来する。マグノンスピン流は典型的には数〜数 10 μm の長さスケールを有することが知られており、実際、スピンゼーベック効果においては温度勾配あたりの熱起電力（熱電能）が同様の長さスケールでの膜厚依存性を示すことが知られている。本研究においては、強磁性層膜厚を変えた試料を複数用意し、スピンペルチェ効果の膜厚依存性を測定した。その結果、図２に示すようにスピンペルチェ効果を特徴づける長さスケールが存在することが明らかとなった。

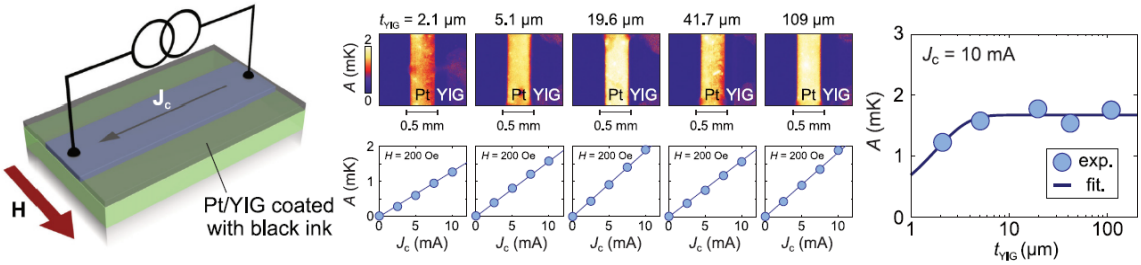


図２．Pt/YIG 接合におけるスピンペルチェ効果の膜厚依存性 [5]．

③高磁場特性 [7]

スピンペルチェ効果の相反効果であるスピンゼーベック効果においては、熱電能が磁場によって抑制されることが報告されている [8]。この抑制は室温においても観測されていること、膜厚の減少に伴い抑制量が減少することが特徴であり、磁性絶縁体におけるスピン流キャリアであるマグノンには、エネルギーに依存した熱流-スピン流変換能が存在することが明らかとなった。スピンゼーベック効果においては、磁場印加に伴ってマグノン伝播長が減ることがわかっており [9]、磁場印加に伴い抑制される低エネルギー帯のマグノンが、高エネルギー帯のマグノンと比較して長い伝播長を有するためにスピンゼーベック効果に大きな寄与を及ぼしていると考えられている。一方、スピンペルチェ効果においては、これら低エネルギーマグノンの役割は自明ではなく、同効果における熱生成機構の解明にあたって、強磁場領域における振る舞いの検証が必要である。これまでロックインサーモグラフィ法を用いたスピンペルチェ効果の測定を行ってきたが、赤外線観察を高磁場環境下で行うことは容易ではない。そこで、今回はロックインサーモグラフィ法による観測結果を基に、熱電対を用いたアプローチの最適化を行って電気的な測定を行った。

図３に Pt/YIG 接合において観測された温度変調の磁場依存性を示す。外部磁場を反転させたときに温度変化の符号が明らかに反転し、スピンペルチェ効果が示す対称性と一致した。また、電流特性や得られた信号強度もロックインサーモグラフィ法により測定された結果と一致しており、熱電対一本でも十分に測定可能であることがわかった。興味深いことに、数 T 以上の領域では温度変化が減少していることがわかる。この減少は熱電対の出力の磁場依存性とも無関係であり、また電流に対してリニアであることから、明確なスピンペルチェ効果の出力抑制である。最大磁場 9 T をエネルギー換算すると 10 K 程度であり、熱エネルギー(300 K)よりもはるかに小さい。マグノン全体量の抑制は極めて小さいために、磁場により強く抑制される低エネルギー帯のマグノンの支配的な寄与を仮定しなければ実験結果の説明がされない。これにより、低エネルギー帯のマグノンがスピンペルチェ効果においても重要であることわかった。そのエネルギー帯に応じた寄与の原因については更なる実験的解明が必要である。

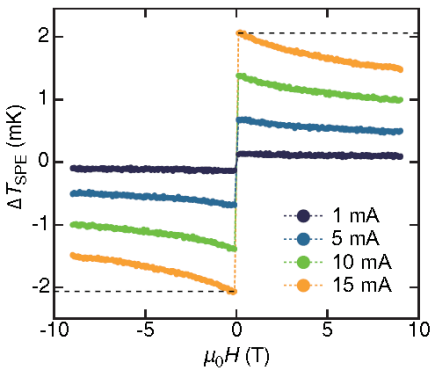


図３．Pt/YIG 接合におけるスピンペルチェ効果の強磁場応答特性 [7]．

4. まとめ（Conclusion）

本研究課題では、常磁性体/強磁性体接合系において生じるスピンペルチェ効果の原理解明に向けた系統的

な研究を行い、以下の知見を得た。スピンペルチェ効果により誘起された温度変化は、①従来測定されてきた Pt だけでなく、Au や Cu/Pt など磁気近接効果の影響がない系においても信号が得られ、その信号強度はスピンホール効果の効率でスケールされること [5]、②強磁性層の膜厚に対する依存性があり、μm オーダーの特性長が存在すること [5] 、③9 T の磁場印加により抑制され、低エネルギー帯の磁化ダイナミクスが主要な役割を果たしていること [7]、が明らかとなった。これらは、スピンペルチェ効果の微視的起源解明に向けた重要な成果であると考えている。

スピンペルチェ効果を用いれば対象の温度のみを局所的に（周りの温度に影響を与えずに）変調することが可能になるため、新しい熱制御技術に繋がる可能性がある。スピンペルチェ効果によって生成される温度変化は現状では小さい値に留まっているが、本研究では、常磁性体/フェリ磁性体接合を多層化することにより温度変化が飛躍的に増大することも実証した [10]。また、スピン流－熱流変換効率を向上するための材料探索・開発も日々進展している [11]。今後さらに研究を発展させることで、スピンペルチェ効果の原理解明・材料探索のみならず、新たな応用技術の創出にも繋がることを期待したい。

謝辞（Acknowledgement）

本研究は、主に金属材料研究所 量子表面界面科学研究部門の齊藤英治教授、齊藤研究室の大門俊介大学院生と共同で行いました。ここに感謝の意を記します。

引用文献（Reference）

1) K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, Nature, vol. 455, pp. 778-781, 2008.
2) E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, Appl. Phys. Lett., vol. 88, p. 182509, 2006.
3) J. Flipse, F. K. Dejene, D. Wagenaar, G. E. W. Bauer, J. B. Youssef, and B. J. van Wees, Phys. Rev. Lett., vol. 113, p. 027601, 2014.
4) S. Daimon, R. Iguchi, T. Hioki, E. Saitoh, and K. Uchida, Nature Commun., vol. 7, p. 13754, 2016.
5) S. Daimon, K. Uchida, R. Iguchi, T. Hioki, and E. Saitoh, Phys. Rev. B, vol. 96, p. 024424, 2017.
6) T. Seki, R. Iguchi, K. Takanashi, and K. Uchida, Appl. Phys. Lett. (accepted).
7) R. Itoh, R. Iguchi, S. Daimon, K. Oyanagi, K. Uchida, and E. Saitoh, Phys. Rev. B, vol. 96, p. 184422, 2017.
8) T. Kikkawa, K. Uchida, S. Daimon, Z. Qiu, Y. Shiomi, and E. Saitoh, Phys. Rev. B, vol. 92, p. 064413, 2015.
9) T. Hioki, R. Iguchi, Z. Qiu, D. Hou, K. Uchida, and E. Saitoh, Appl. Phys. Express, vol. 10, p. 073002, 2017.
10) K. Uchida, R. Iguchi, S. Daimon, R. Ramos, A. Anadón, I. Lucas, P. A. Algarabel, L. Morellón, M. H. Aguirre, M. R. Ibarra, and E. Saitoh, Phys. Rev. B, vol. 95, p. 184437, 2017.
11) K. Uchida, H. Adachi, T. Kikkawa, A. Kirihara, M. Ishida, S. Yorozu, S. Maekawa, and E. Saitoh, Proc. IEEE, vol. 104, pp. 1946-1973, 2016.

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　中根 大斗，熊谷 洸平，新堀 拓哉，中村 靖子

Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy of Tetragonally Distorted FeCo Thin Films

Takashi Hasegawa, Hiroto Nakane, Kohei Kumagai, Takuya Niibori, Yasuko Nakamura
Department of Materials Science, Akita University, Akita 010-8502

Keywords: FeCo, tetragonal distortion, magnetic anisotropy

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. The continuously increasing power consumption in motors and data storage devices containing permanent magnets has become a serious issue. In this regard, enhancing the performance of permanent magnets represents the simplest and most efficient method for reducing their power consumption. Since the energy utilized by permanent magnets depends on two parameters, coercivity (H_c) and M_s, high-performance motors must possess relatively high values of H_c and M_s. FeCo with 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 bct structure. In this study, the effect of the addition of V and C to epitaxial FeCo alloys on their tetragonal deformation and magnetic properties was investigated. The FeCoV films showed a K_u of up to 1.4 MJ/m^3, and an anisotropy field of over 1 T was achieved. The FeCoVC films showed a c/a value of 1.08 even at the thickness of 50 nm.

1. 緒言 (Introduction)

日本におけるモーターによる消費電力量は、日本全体の総消費電力量の約 6 割を占めるため、モーターの電気－動力変換効率を向上させることは、省エネルギー・低炭素社会を実現する上で重要な課題である。モーターの高出力化・高効率化の鍵を握る材料は永久磁石であり、永久磁石の基本性能は、使用温度における最大エネルギー積（$(BH)_{max}$）、すなわち材料の飽和磁化（M_s）、一軸磁気異方性定数（K_u）、保磁力（H_c）、およびキュリー温度（T_c）に依存する。現在のほとんどの高性能モーターでは、現時点で世界最強であるネオジウム磁石（FeNdB）が使用されている。商用ネオジウム磁石の$(BH)_{max}$は約 400 kJ/m^3、理論最大値は約 500 kJ/m^{3}であり、性能は限界値に近づきつつある。ネオジウム磁石は日本で発明され、優れた磁石特性を有しているが、将来的な省エネルギー・低炭素社会および元素戦略の観点に立てば、今後ネオジウム磁石よりも高 M_s、高 K_u、高 T_cを有し、かつ希土類元素を含まない新規な永久磁石材料の開発が強く望まれる。

スレーターポーリング曲線を見ると、全ての遷移金属合金の中で最大の M_sを有する物質は FeCo である。FeCo は、室温付近では立方晶の bcc 構造（図 1(a)）をとり、T_cはネオジウム磁石の約 3 倍の 977 K と非常に高い。しかし bcc-FeCo は、K_uが極めて小さいために典型的な軟磁性材料として知られ、そのままでは永久磁石としては使用できない。そのような中、最近の第一原理計算により、FeCo を何らかの方法で正方晶の bct 構造（図 1(b)）に変態させれば高 K_u化し [1]、さらに原子配列を規則化すれば K_uが 1.0 MJ/m^{3}を超えることが

理論予測された[2]。

以上の背景を受けて、筆者らの研究室ではこれまでに、自然界に安定には存在しない bct-FeCo を実験的に合成するために、下記の 2 通りの手法を検討してきた。

(a) 外力を加えて結晶を無理やり変形させる．(例．エピタキシャル FeCo と下地との格子不整合を利用)

(b) 内力で自発的に歪ませる．(例．FeCo への第 3 元素添加による bct 相の安定化)

筆者らはこれまでに、手法(a)を用いて、エピタキシャル成長した 2 層膜間にはたらく格子不整合による応力を利用することで、実験的に軸比 c/a = 1.25 付近を実現し、合わせて 1〜2 MJ/m^3 の高 K_u が得られることを報告している[3]。また電子線リソグラフィー技術を用いて、上述の bct-FeCo 薄膜を粒径 50 nm 程度に微細加工することで 0.6 T 程度の高 H_c が得られることを報告している[4]。しかし手法(a)による結晶変形の効果が及ぶ範囲は膜厚 5 nm 程度が限界であることが明らかとなったことから、それ以上の厚膜領域で結晶歪みを導入するためには手法(b)を検討する必要が生じた。そこで今年度は、bct 構造が安定化する FeCo-XY（X:置換型元素，Y:侵入型元素）の組み合わせ探索を行った。

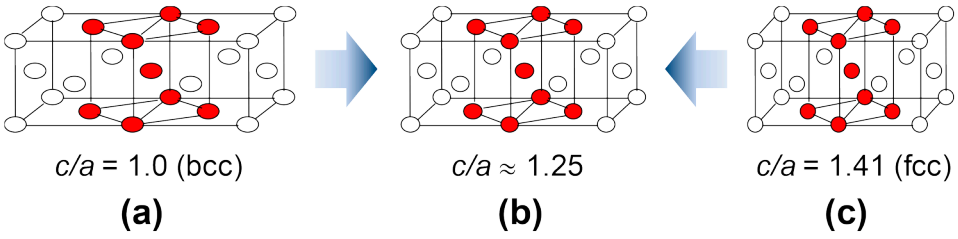


図 1　(a) bcc 構造，(b) bct 構造，(c) fcc 構造の模式図.

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 t = 20.0 nm）と FeCo-XY 磁性層（2.0 ≤ t ≤ 50.0 nm）を、それぞれ基板加熱温度が 300℃、200℃で成膜し、最上部に酸化防止層の SiO_2（t = 5.0 nm）を室温で成膜した。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）、振動試料型磁力計（VSM）、格子定数の測定には X 線回折装置（In-plane XRD，Out-of-plane XRD）を用いた。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

厚膜領域（t ≥ 5 nm）においても正方晶の bct 構造を有する FeCo 基合金を安定に合成するために、FeCo-XY（X:置換型元素，Y:侵入型元素）の組み合わせ探索を行った。FeCo に V を添加した材料はバイカロイと呼ばれ、一般的に冷間加工性が良い bcc 構造（c/a = 1.0）の磁性材料として知られている。また Fe-C 系の鉄鋼材料では、bct 構造のマルテンサイト組織が形成される場合があることが一般的に知られている。そこで本研究では、X=V、Y=C とした FeCo-VC 薄膜を、膜厚 2.0〜50.0 nm で作製した。

図 2 は、MgO sub./Rh (20 nm)/$(Fe_{0.4}Co_{0.6})_{0.9}V_{0.1}$ (2.0 ≤ t ≤ 50.0 nm) と $(Fe_{0.4}Co_{0.6})_{0.9}V_{0.05}C_{0.05}$ (5.0 ≤ t ≤ 50.0 nm)連続薄膜の、(a)Out-of-plane XRD と(b)In-plane XRD パターンである。バックグラウンド（B.G.：MgO 基板と Rh 下地）からのピークと、FeCo(002)及び FeCo(200)ピークのみが観測されることから、FeCo 以外の化合物の生成はなく、また FeCo の(001)面が膜面に対して垂直方向に配向した擬単結晶膜が得られていることが分かる。

図 2(a)の FeCo(002)ピークに注目すると、どちらの試料でも、膜厚が 5.0 nm 以下の薄膜領域では bcc ラインと fcc ラインのちょうど中間位置（$55 \leq 2\theta \leq 58$ deg.）に見られるが、膜厚の増加に伴い高角側にシフトしている。FeCoV では、膜厚が 50.0 nm における FeCo(002)ピークはほぼ bcc ライン位置まで漸近しているが、一方で FeCoVC では、FeCo(002)ピークは膜厚が 50 nm においても完全な bcc ライン位置までは移動せず、62 deg. 付近で収束している。すなわち FeCoVC では、fcc と bcc の中間的な構造が、膜厚 50 nm の厚膜領域でも安定に存在していることがわかる。

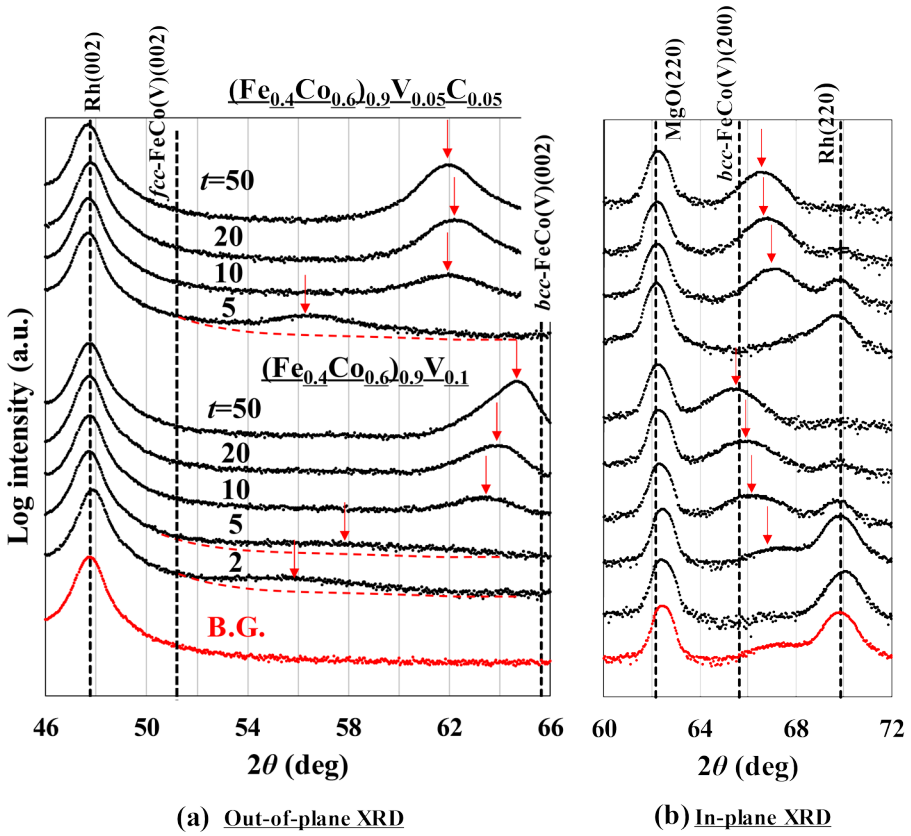


図 2　FeCoV と FeCoVC の各膜厚（t nm）における (a) Out-of-plane XRD と (b) In-plane XRD パターン.

図 3 は、FeCoV と FeCoVC の軸比 c/a の膜厚依存性を示している。格子定数 a と c はそれぞれ In-plane XRD と Out-of-plane XRD から算出した。図中には VC 無添加の FeCo 薄膜の結果も合わせて示してある。VC 無添加の FeCo 薄膜の場合には、膜厚の増加に伴い bct 構造はすぐに不安定化し、5 nm 程度でほぼ完全に元の bcc 構造（$c/a = 1.0$）へと変態している。これはエピタキシャル不整合を利用した手法(a)の厚膜化の限界を示しており、他の研究グループも同様の結果を報告している [5]。FeCoV では、膜厚 10 nm 程度まで bct 構造が維持されているが、それ以上ではほぼ完全に bcc 構造へと変態している。それに対して FeCoVC では、膜厚が 50 nm の厚膜領域でも、軸比は $c/a = 1.08$ 程度の一定値に収束している。すなわち VC を同時添加された FeCo では、fcc と bcc の中間的な bct 構造が、さらなる厚膜領域（バルク）まで安定に存在できることが示唆される。

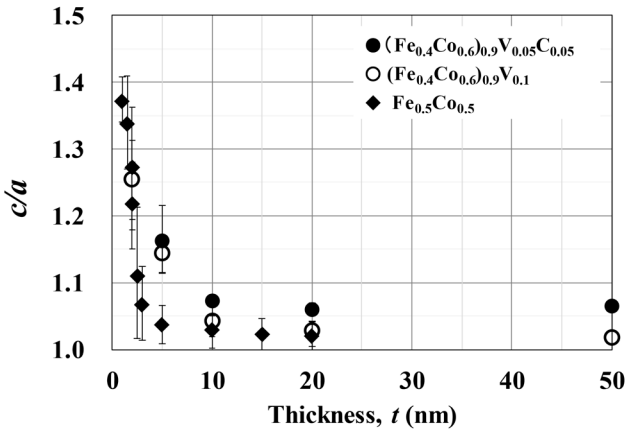


図 3　FeCo，FeCoV，FeCoVC の軸比 *c*/*a* の膜厚依存性.

4. まとめ (Conclusion)

バルクの bct-FeCo 基合金を安定に合成することを目的として、FeCo-XY（X:置換型元素，Y:侵入型元素）の組み合わせ探索を行った。バイカロイと鉄鋼材料のマルテンサイト変態にヒントを得て、今年度は X=V、Y=C とした FeCo-VC に着目した。その結果、第 3 元素無添加の FeCo と FeCoV では、それぞれ膜厚 5 nm と 10 nm 程度でほぼ完全に元の bcc 構造（*c*/*a* = 1.0）へと変態したのに対して、FeCoVC では、膜厚が 50 nm の厚膜領域でも bct 構造が維持され、軸比は *c*/*a* = 1.08 程度に収束した。以上より、FeCo への VC 同時添加は、将来的なバルク化に向けた有効な材料設計指針になると考える。

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課題（17K0033）として実施された。また本研究は JSPS 科学研究費若手 A（JP15H05518）と NEDO 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) Y. Kota and A. Sakuma: Appl. Phys. Exp. **5** (2012) 113002.

3) H. Oomiya et al.: J. Phys. D: Appl. Phys. **48** (2015) 47500.

4) T. Hasegawa et al.: Scientific Reports **7** (2017) 13215.

5) L. Reichel et al.: J. Appl. Phys. **116** (2014) 213901.

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, Muroran 050-8585

Keywords: multiferroic, magneto-electric effects, oxygen polarization, Ruddlesden-Popper series, perovskite

Layered perovskite oxide 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, 0.5) samples by floating zone method. We succeed in obtaining good single-crystals to find suitable atmosphere conditions, 0.1%-3% of O_2 on mixture Ar/O_2 gas as the atmosphere for x=0, and Ar gas atmosphere for x=0.5.

1. 緒言（Introduction）

層状ペロブスカイト型酸化物 Sr_2IrO_4 は、70-90 K 付近で誘電率の異常を示すと共に、約 10 K 以下で *P-V* 曲線において誘電損失を示す [1]。また、この誘電率の異常と共に頂点酸素付近で 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、電気磁気効果の可能性が示唆されている [2]。これまで、K_2NiF_4 型酸化物において非磁性であると考えられていた酸素サイトにおける磁性や誘電分極についての研究はあまりなされてこなかった。そこで、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大型単結晶育成を行った。

本研究では、Sr_2IrO_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、$La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$（LSNO）に注目した。$x$=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 [3]。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、これまで Floating Zone(FZ)法により LSNO（x=0, 0.33, 0.5）の単結晶試料作成を行ってきた。しかし、x=0, 0.5 の試料では、多くのドメインが残ってしまったり、うまく結晶化されなかったりした。今回、酸素や Ar 雰囲気下で育成することで安定した単結晶育成可能な条件を得ることを試みた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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、いくつかの雰囲気条件下（酸素、Ar）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と磁化測定を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

（1） $La_2NiO_{4+\delta}$（LSNO, x=0）について

FZ 炉における単結晶育成中の雰囲気を O_2 のみ、Ar のみ、Ar/O_2 混合気体で酸素分圧が 0.1%~3% の条件下で行った。空気中の育成では、融帯に粘性がなくすぐ垂れてしまう為、融帯を保つことが難しかった。そこで酸素雰囲気で育成を試みたところ、やや融帯に粘性がでたものの feed がどんどん溶け、育成した結晶が太ってしまう為、結晶ができないわけではないが安定して育成することは難しかった。次に、Ar のみの雰囲気で育成した場合、図 1 に示すように育成した直後は表面に光沢のあるきれいな結晶が育成されたが、２ヶ月後に結晶を確認したところ、粉々に砕け散っていた。これは、おそらく Ar のみの雰囲気で育成すると酸素が欠損し、Ni が 1 価の状態をとることができない為に La_2O_3 と Ni に分解してしまったのではないかと考えられる。

図 1. Ar のみの雰囲気下で育成した場合の育成直後の結晶（上）と２ヶ月後の確認時の状態（下）

図 2. x=0、O_2 ~0.15%における単結晶育成の様子

Ar/O_2 混合雰囲気（酸素分圧 0.1-3%）の条件では、比較的容易に単結晶育成することができた。通常、5 mm/h の速度で feed の送り速度と結晶育成速度を同じにして育成を行うが、この場合、結晶が太りすぎ途中でぶつかってしまう為、feed の送り速度を 3 mm/h 程度に抑えて原料の供給速度を調整することで結晶の径が約 φ 4.2mm とやや細めであるものの安定して結晶を育成できる条件を得ることに成功した（図 2）。

図 3 に Ar/O_2 雰囲気の酸素分圧条件を 0.1%、0.3%、3%と変えて育成した時の磁化率の温度依存性を示す。過去の研究報告 [4]とほぼ同条件で育成された 3%の磁化の振る舞いは、ほぼ同じであり、過剰酸素 δ はおよそ 0.10 と推定される。一方で、0.3%、0.1%雰囲気下育成の試料はおよそ 100 K 付近に hump が見られることからおそらく δ はおよそ 0.07-0.10 の範囲にあり、相分離しているものと考えられる [5]。

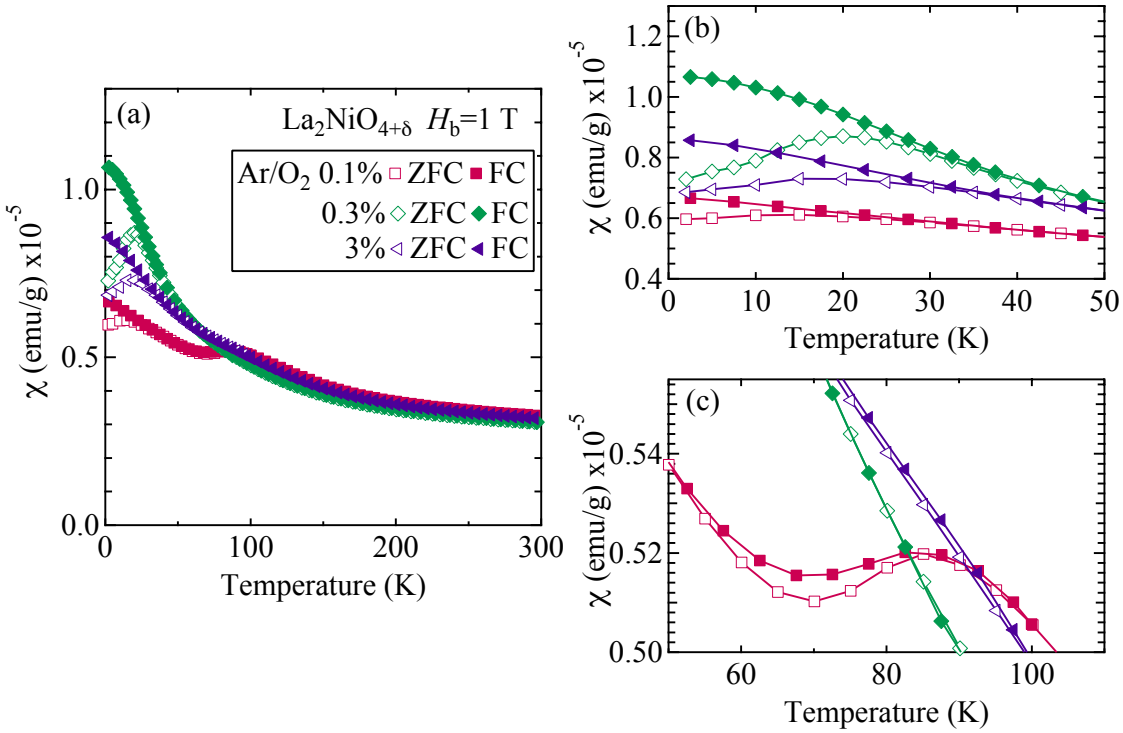


図 3.Ar/O_2 雰囲気の酸素分圧条件を変えて育成した $La_2NiO_{4+\delta}$（LSNO, x=0）の磁化率の温度依存性

(2) $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$（LSNO, x=0.5）について

FZ 炉における単結晶育成条件が空気雰囲気であった場合、結晶化できないことが多い。しかし、O_2 雰囲気下（大気圧）で育成することで結晶化でき、約 ϕ 5 mm×5.2 cm 程度の単結晶を得ることができた。

4. まとめ（Conclusion）

今回、LSNO(x=0, 0.5)の単結晶育成を試みた。その結果、x=0.5 では、酸素雰囲気下中で育成することで比較的きれいな結晶を得ることができた。また、x=0 については、試行錯誤の末、Ar/O_2 雰囲気下で安定して育成可能な条件を得ることができた。また、過去の論文と同じ条件下ではほぼ同じ磁化の振る舞いを示すことも確認した。今度は、これらの試料を用いて、Ar、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と考えている。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（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（Reference）

1) S. Chikara *et al*., Phys. Rev. B **80**, 140407(R) (2009).
2) M. Miyazaki *et al*., Phys. Rev. B **91**, 155113 (2015).
3) M. Uchida et al., Phys. Rev. B **86**, 165126 (2012).
4) D. Prabhakaran *et al*., J. Crys. Grow. 237–239 (2002) 815–819.
5) M. Hucker *et al*., Phys. Rev. B **70** (2004) 064105.

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

仙台高専　森真奈美　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
[1]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 biomedical 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. The 0.2 % proof stress of the specimens eventually reached 1260 MPa after cold swaging to 25.1%. 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). The immersion testing in the 0.9%NaCl + 1% lactic acid solution at 37° C revealed that the corrosion behavior of the Co–Cr–Mo alloys does not change significantly by cold swaging.

1. 緒言

生体用 Co–Cr–Mo 合金は優れた耐食性や耐摩耗性、生体適合性を有することから人工関節材料として多くの使用実績を有しているが、近年では高弾性特性を生かしたステントや脊椎矯正用ロッドへの応用も期待されている。これらのデバイスの製造工程では冷間加工が行われるが、N 添加や熱処理による冷間加工性の改善等については報告されているものの [1]、組織形成や機械的特性に関する系統的な報告は少ない。また、本合金と同様に生体用金属材料として用いられているステンレス鋼では、加工により耐食性が著しく低下することが報告されているが [2]、本合金における加工組織と耐食性の関係は明らかにされていない。

本研究では Co–Cr–Mo 合金に対して種々の加工率で冷間スウェージ加工を行い、高強度ロッド材の実用化に向けた基礎研究として、機械的特性や冷間加工組織と耐食性の関係について調査した。

2. 実験方法

高周波誘導溶解炉を用いて Co–28Cr–6Mo–0.14N (mass%) 合金を溶製した。熱間鍛造・圧延により φ 14 mm の丸棒材に加工した後、1473 K で均質化熱処理を行い、加工率を最大 25.1%として冷間スウェージ加工を行った。

冷間加工による機械的特性の変化は引張試験により調査した。破断後の試験片は電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて破面観察を行った。また、冷間加工による組織変化および構成相を調べるため、FE-SEM、電子線後方散乱回折法（EBSD）、X 線回折（XRD）を用いて組織観察及び分析を行った。

作製した冷間スウェージ材の耐食性を溶出試験により評価した。冷間加工率の異なる試験片を 310 K に保持した 0.9%NaCl + 1%乳酸水溶液中に 7 日間浸漬し、溶液中に溶出した金属イオン量を誘電結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）を用いて測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1(a)に引張試験により得られた 0.2%耐力及び最大引張強度と冷間加工率の関係を示す。冷間加工率の増加とともに 0.2%耐力と最大引張強度はいずれも著しく向上した。一方、Fig.1(b)に示すように破断伸びは冷間加工率が高いほど低下したが、25.1%の冷間スウェージ後には 1260 MPa と高い 0.2%耐力とともに約 8%の十分な伸び

を示し、優れた強度と延性バランスが得られることがわかった。

組織観察の結果、冷間加工前の試料は等軸結晶粒組織を有するのに対し、冷間加工後の試料では結晶粒内に板状組織の形成が観察され、結晶粒界が不明瞭となった。また、冷間加工率が高いほどこれらの加工組織がより顕著に観察された。各試料の構成相の変化をXRDにて調査した結果、冷間加工前はfcc構造であるγ相の単相組織であったが、冷間加工後はいずれもhcp構造のε相が形成していた。EBSDを用いてγ/ε相分率を算出した結果、冷間加工率の増加とともにε相量が増加し、25.1%加工後には28.3%となった。以上より、SEM観察で観察された板状組織は加工誘起マルテンサイト相と考えられる。また、γ相の回折ピークは冷間加工率が高いほどブロードニングしており、母相であるγ相においても結晶子サイズの微細化やひずみの蓄積が示唆された。

溶出試験の結果、いずれの加工率の試料においてもCoの溶出量が最も多く、従来研究と同じ傾向を示した[3]。溶出量は加工率の増加に対して大きな変化を示さなかった。以上より、生体用Co–Cr–Mo合金では冷間加工によりεマルテンサイトの形成を伴う組織変化が起こるものの冷間加工が耐食性に及ぼす影響は小さく、冷間加工は当該合金の高強度化手法として有用であると結論づけられた。

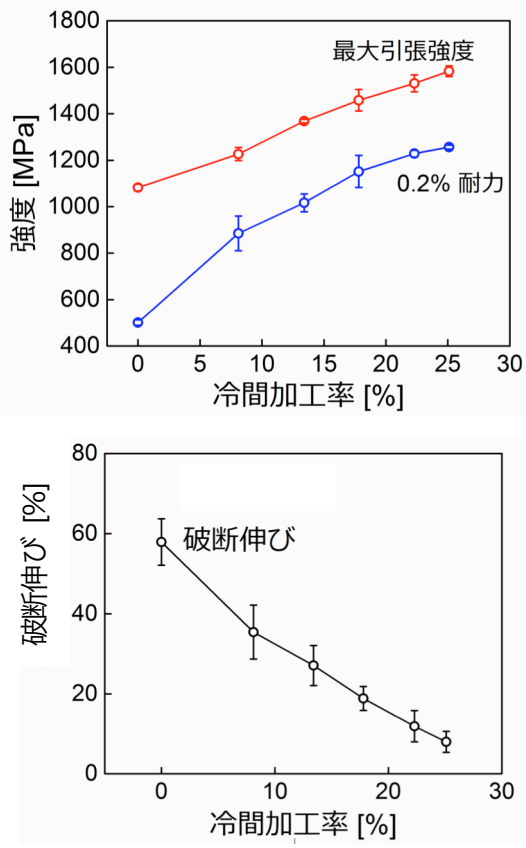


Fig. 1 冷間スウェージ材の引張特性の冷間加工率依存性(a)強度および(b)伸び

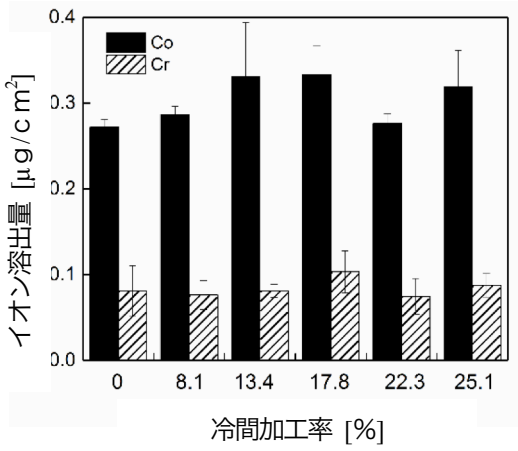


Fig. 2 各試料のイオン溶出試験結果

4. まとめ

本研究では冷間加工率の異なるCo–28Cr–6Mo–0.14N合金に対し、機械的特性、組織観察およびイオン溶出試験を行い、冷間加工により十分な延性を維持したまま、著しい高強度化が可能であることを明らかにした。これは、冷間加工により加工誘起マルテンサイトや格子欠陥が導入されるためであると考えられる。また、冷間加工に伴う組織変化が耐食性へ及ぼす影響は小さいことがわかった。以上のことから、冷間加工により、耐食性を低下させずに高強度化が可能であることが明らかになった。

謝辞

本研究を実施するにあたり多大なご協力をいただきました新素材共同研究開発センター 成田 一生氏に感謝いたします。

引用文献

1) M. Mori et al., Mater. Sci. Eng. A, 528 (2010) 614–621.
2) 砂田 聡ら, 日本金属学会誌, 55 (1991) 660–666.
3) M. Mori et al., Mater. Sci. Eng. C, 55 (2015) 145–154.

ヨウ化カルシウム（CaI_2）シンチレータ結晶の開発と基礎物理への応用

研究代表者：筑波大　飯田崇史
研究分担者：東北大 NICHe　鎌田圭

Development of Calcium Iodide (CaI_2) scintillator crystal and its application to fundamental physics

Takashi Iida[1], Kei Kamada[2] ,
.[1] Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan
[2] New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

Keywords: Single crystal scintillators; Halides; Nuclear applications; Optical properties

The Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$, Eu2%:CaBrI and Eu2%:$CaBr_{1.5}I_{0.5}$ crystals were grown by the BS method in a quartz ampoule. The Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$ and Eu2%:CaBrI were optically transparent. The Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$ and Eu2%:CaBrI sample showed the Eu^{2+} 4f5d emission peaking at 462-464 nm. The light output of the Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$ sample was around 230% of Tl:NaI standard (39,000photon/MeV) and estimated to 95,000 photon/MeV. Energy resolution was 12 %@662keV. Scintillation decay time under 662keV gamma-ray was 1562ns. s. The Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$ was the most promising chemical composition among the grown crystals at the point view of light output not only for observation of the neutrinoless double beta decay applications but also other high-energy physics, or gamma-ray survey, gamma-camera applications. Energy resolution of the Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$ was even worse at this moment. We are planning to develop large size crystal growth as same as other halide scintillators

1. 緒言（Introduction,）

本研究の目的はヨウ化カルシウム（CaI_2）を材料とした無機シンチレータ結晶を開発し、NaI(Tl)の２倍以上の大発光量特性 を生かして、暗黒物質探索や二重ベータ崩壊探索などの基礎物理学実験へ応用することである。我々の宇宙を構成するエネルギーの 27%が未知なる暗黒物質で占められており、これは目に見える通常の物質の約 5 倍に相当する膨大なもので、暗黒物質を知ることは宇宙形成の歴史や現在の宇宙の成り立ちを理解するのに極めて 重要である。また暗黒物質の正体は理論的に存在が予想されている超対称性粒子ではないか、というのが有力な説 の一つであり、観測されれば現在の素粒子標準理論を越えた新理論構築の突破口となり得る。暗黒物質探索実験では NaI(Tl)や CsI(Tl)といった無機結晶に光電子増倍管を組み合わせた実験が主流の一つとなっている。暗黒物質のエネ ルギーは非常に小さく、光電子数個レベルの検出が必要となり、結晶の大発光量と低閾値化が重要となり CaI_2 結晶 は暗黒物質探索に最適な結晶であるといえる。 また、ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊の観測は、素粒子ニュートリノの本質に迫り、物質の起源解明に 関わるため、現代物理学において極めて重要な研究であると位置づけられる。もし発見されれば現在の宇宙が反物 質でなく、物質で形成されている事実を理論的に説明することが出来る。応募者が以前所属した大阪大学を中心に CANDLES 実験という CaF_2 結晶を用いた二重ベータ崩壊探索実験が行われている。二重ベータ崩壊のエネルギーピークを探索するためには、高いエネルギー分解能が求められ、暗黒物質同様に大発光量の CaI_2 結晶が有利である。 ヨウ化カルシウム（CaI_2）結晶は 1964 年に Hofstadter によって発見され NaI(Tl)の２倍の発光量であることが知られており[1]、**本研究でも CaI_2 結晶を作成し NaI(Tl)の 2.7 倍もの大発光量を達成した[2]**。しかし、高いシンチレータ性能にも関わらず、CaI_2 は強い潮解性と劈開性を持ち、加工や扱いが非常に困難である。本研究ではこのため、Ca を含有しかつ、加工性に優れた結晶組成を検討すべく、$Ca(Br,I)_2$ 系の固溶体において、結晶作製、結晶相観

察、シンチレータ特性評価を行い、論文としてまとめものとする。

2. 実験方法（Experimental procedure）

Ca(Br, I)$_2$結晶の作製は、石英封止型ブリッジマン法を用いた。各種粉末原料を調合し、9N アルゴン雰囲気下で石英アンプルに投入し、300℃でのベーキングの後、石英アンプルを封止した。作製した結晶は、湿度１％以下のドライルーム中での切断、研磨の後、発光、シンチレータ特性評価を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

石英封止型ブリッジマン法を用い作製したEu添加Ca(Br, I)$_2$結晶を図１に示す。Eu2%:CaBr$_{0.5}$I$_{1.5}$ 、Eu2%:CaBrI の組成について透明性を有する結晶が得られた。粉末 XRD 測定の結果は秘匿するが、CaBr$_2$、CaI$_2$ とは異なる結晶相が得られたため、固溶体ではなく、化合物として存在している可能性がある。当該結晶は強い潮解性があるため、グローブボックス中でのコーティングを検討し、次年度以降に単結晶構造解析を実施する計画である。X 線（ CuKα、40mV, 110μA)照射での発光スペクトルを分光器 SR-163 (ANDOR TECHNOLOGY) と CCD 検出器 DU920P (ANDOR TECHNOLOGY)からなる光学系を用い、湿度２％程度のドライルーム中で測定した。測定結果を図 2 に示す。作製した結晶は Eu^{2+} 4f5d 遷移由来の発光を 462-464 nm に示した。作製結晶のシンチレータ特性の評価として，発光量及び蛍光寿命を測定した。発光量測定に関しては、光検出器としてアバランシェフォトダイオード (APD) (Hamamatsu, S8664-55)、前置増幅器 (CP580K), 波形整形増幅器 (CP 4417), マルチチャンネルアナライザ (Amptec 8000A) を用い、137Cs(662keV)線源からのガンマ線を照射した際の、エネルギースペクトルを同一サイズの NaI スタンダード(39,000 photon/MeV, QE@420nm=70%)と比較し、算出した。蛍光寿命に関しては、光電子増倍管(PMT, Hamamatsu H6521)とデジタルオシロスコープ(TDS5042B)を用いて測定した。測定したエネルギースペクトルを図 3 に示す。発光量については、39,000photon/MeV の発光量を有する標準の Tl:NaI シンチレータとの光電吸収ピーク位置の相対比較と、PMT の各発光波長での量子効率 QE@420=38% and QE@462nm=32%により算出した。**発光量は Eu2%:CaBr$_{0.5}$I$_{1.5}$ が最も高く、発光量は 95,000 photon/MeV 程度であった。**一方でエネルギー分解能が 12%@662keV と発光量に対して良好ではない値となっている。小型の結晶のため残留歪の影響や、化合物となる化学量論組成と、仕込み組成が一致していないため、不純物相が析出し、エネルギー分解能をえっ貸したことが予測される。またデジタルオシロスコープから得られた電圧パルス信号を図 4 に示す。得られた減衰カーブから算出し、Eu2%:CaBr$_{0.5}$I$_{1.5}$, Eu2%:CaBrI、Eu2%:CaBr$_{1.5}$I$_{0.5}$ の蛍光寿命はそれぞれ 1562、1209 、1063ns であった。

図２　得られた結晶の研磨前後の写真

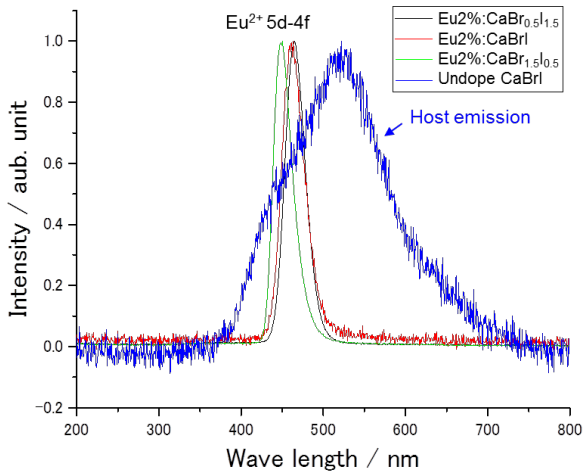


図２　得られた結晶の X 線励起発光スペクトル

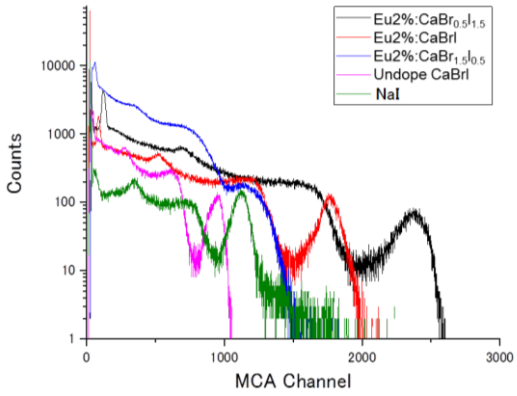


図３　得られた結晶のγ線励起エネルギースペクトル

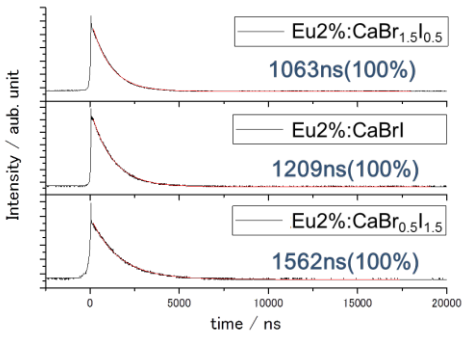


図４得られたのγ線励起蛍光寿命スペクトル

4. まとめ（Conclusion）

Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$, Eu2%:CaBrI and Eu2%:$CaBr_{1.5}I_{0.5}$ について BS 法により結晶育成を行い、Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$ 、Eu2%:CaBrI の組成について透明性を有する結晶が得られた。これらの結晶は Eu^{2+} 4f5d 遷移由来の発光を 464 nm に示した。発光量については、Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$ が最も高く、発光量は 95,000 photon/MeV 程度と既存の NaI シンチレータに対し 2 倍以上の発光量を示した。蛍光寿命は 1562ns.であった。結晶加工時の感触から劈開性は. CaI_2 より緩和されていた。以下に、今回作製したシンチレータ結晶と既存のシンチレータとのシンチレータ性能比較を示す 。得られた一連の成果は[3]のように論文としてまとめ投稿した。

	Eu:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$	**Eu:CaBrI**	**Eu:$CaBr_{1.5}I_{0.5}$**	Eu:CaI_2	Tl:NaI]
Light yield photon/MeV	**95000**	**71000**	**53000**	86000-110000	45000
Energy resolution, %@662keV	**12**	**7.9**	**52**	~3	~6
Decay time, ns	**1562**	**834**	**950**	790	230
Emission wavelength, nm	**464**	**462**	**450**	470	415

本研究により Eu2%:$CaBr_{0.5}I_{1.5}$ 、Eu2%:CaBrI 近傍の結晶組成は、シンチレータの性能・加工性からみて、代表者が推進する素粒子原子核実験において非常に有望であることを明らかにした。特に大発光量特性による低閾値の実現により、高感度の暗黒物質探索実験に応用できる可能性を示した。一方で、二重ベータ崩壊探索実験に必須なエネルギー分解能は、今後結晶のクォリティを改善して高分解能を目指していく。また、2018 年度は２インチ以上の大型結晶育成に向けた研究を行う。

謝辞（Acknowledgement）

本研究を実施するに当たり、研究設備を使用させていただいた東北大学金属材料研究所・先端結晶工学研究部・吉川研究室に謝意を示す。

引用文献（Reference）

[1]. R. Hofstadter, E. W. O'Dell, and S. T. Schmidt, IEEE Trans. Nucl. Sci.NS-11, 12 (1964)

[2]. Kei Kamada, Takashi Iida, Takaki Ohata, Masao Yoshino, Shoki Hayasaka, Yasuhiro Shoji, Shiro Sakuragi, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Yuji Ohashi, Akira Yoshikawa, Ceram. Int., Vol. 43, Suppl. 1, (2017), Pages S423-S427

[3]. K. Kamada, T. Iida, Y. Furuya, M. Yoshino, R. Murakami, Y. Shoji, V. V. Kochurikhin, A. Yamaj, S. Kurosawa, Y. Ohashi, Y. Yokota, and A. Yoshikawa, Opt. Mater. 2018, submitted

バルク Mg および Mg-Al-Zn 合金中に生成した MgH_2 の脱水素化機構の解明

研究代表者：関西大化学生命工 近藤 亮太
研究分担者：関西大学大学院・理工学研究科・山本 展章
関西大学・化学生命工学部・竹下 博之
東北大学・金属材料研究所・佐藤 豊人
東北大学・金属材料研究所・折茂 慎一

Dehydrogenation mechanism from MgH_2 which formed in bulk Mg and Mg-Al-Zn alloys

Ryota Kondo[1], Nobuaki Yamamoto[2], Hiroyuki T. Takeshita[1], Toyoto Sato[3], Shin-ichi Orimo[3]
[1] Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University, Osaka 564-8680
[2] Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, Osaka 564-8680
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: hydrogen storage, Mg, MgH_2

Mg forms a core-shell type hydride which the surface is covered with MgH_2 as shell and unreacted Mg remains at the internal side as core. On the other hand, MgH_2 forms not only on the surface of bulk Mg but also internal area. To increase actual hydrogen capacity, hydrogenation and dehydrogenation process of the internal side of MgH_2(MgH_2(int)) should be revealed. In this study effect of MgH_2(int) microstructure on Al concentration in Mg was investigated. To reveal effect of concentration of Al in Mg, Mg/AZ alloys diffusion couple were fabricated and relationship between increase of MgH_2(int) and hydrogenation time was investigated. A process of MgH_2(int) crystal growth showed two step, first is small size of crystal growth and second is collide of grown crystals. Raman spectroscopy revealed the MgH_2(int) was α-MgH_2.

1. 緒言（Introduction）

Mg は水素貯蔵量が 7.6 mass%と高く、安価な材料であるため、水素貯蔵材料として期待される。しかし、Mg 粉末から MgH_2を得るには、Mg 粉末のナノサイズ化、強加工処理が必要とされ、Mg へ理論容量の水素を吸蔵させることは困難である。これは、Mg 粉末が水素化される過程で、粉末表面が MgH_2で覆われ、MgH_2中の水素の拡散速度が極めて遅いため、水素化が表層のみ留まることに起因する。一方、バルク Mg および Mg-Al-Zn 合金(以下 AZ 合金)を MgH_2生成条件下の温度・水素圧力下で保持すると、バルク表面が MgH_2で覆われるのに加え、内部に残留した未反応の Mg 中にも MgH_2が生成することが報告されている[1]。以後、表面および Mg 内部に生成した MgH_2をそれぞれ MgH_2(sur)、MgH_2(int)と称す。MgH_2(int)の生成機構を明らかにすることで、Mg 粉末全てを MgH_2として利用可能な方策が立てられると期待されるため、高容量 Mg 系水素貯蔵材料の開発に貢献するものと期待される。また、MgH_2(int)の大きさは、AZ 合金の Al 濃度の増加に伴い増大する傾向がある。そこで、本研究では、MgH_2(int)の脱水素化機構を明らかにすることを目的とする。MgH_2(int)は周囲を Al リッチな Mg 合金で覆われている。これは、MgH_2中の Al 固溶限が極めて小さいため、MgH_2(int)が生成する過程で余剰な Al が周囲の Mg 中へ拡散したものと考えられる。MgH_2の脱水素化過程で、表面または界面に Mg 核が生成し、成長する。Mg 核の生成頻度は小さく、数えられる程度の数個程度しか生成しないことが組織観察の結果から明らかとなっている。また、MgH_2粉末に Al 粉末を添加した場合、脱水素化速度が向上することが報告されている。これらの事実から、MgH_2(int)の脱水素化過程において、周囲の Al リッチ層の影響により、脱水素化速度が向上することが期待される。そこで、Mg-Al-Zn 合金の Al 濃度が及ぼす MgH_2(int)脱水素化への影響を明らかにすることを目的とした。これらを実現するために、Mg/AZ 合金の拡散対を作製し、それらの水素化挙動および脱水素化挙動を調べ

た。

2. 実験方法（Experimental procedure）

2-1. Mg/Mg-(3-9)Al-1Zn 合金拡散対の水素化・脱水素化試料の作製

Mg/AZ 合金拡散対試料の作製は以下の要領で行った。試料形状は 8 mm x 5 mm x 3 mm とし、試料表面を硝酸メタノール溶液で酸洗後、Mg/AZ 合金間で密着させ、Ar 雰囲気中、723 K、86.4 ks 保持した。接合されていることを確認後、冶具から試料を外し、焼鈍し拡散対を作製した。拡散対の水素化条件は、水素圧力: 4.0 MPa、温度: 673 K、処理時間: 3.6 ks, 21.6 ks, 86.4 ks,, 259.2 ks, 604.8 ks とし、MgH_2(int)生成組織の経時変化を追った。また、脱水素化過程を追うため、水素圧力: 1.2 MPa, 温度: 673 K, 時間: 3.6 ks の条件で脱水素化した。

2-2. 生成した MgH_2(int)の評価

顕微レーザーラマン分光器を用いて、拡散対中に生成した MgH_2(int)を分析した。比較試料として、MgH_2粉末を用いた。測定は減圧雰囲気下で、大気非接触の条件で行った。レーザーの波長は 532 nm または 785 nm を用いた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

水素化後の拡散対には、Mg 側かつ Al の拡散界面付近で粗大な MgH_2(int)が生成していることがわかった。水素化処理時間と接合界面付近の MgH_2(int)の平均粒径との関係を調べると、水素化処理時間の増加とともに MgH_2(int)が成長していくことがわかった。これらの成長速度は Mg/AZ91 が最も早く、次いで Mg/AZ61、Mg/AZ31 と AZ 合金の Al 濃度が低下するとともに MgH_2(int)の平均粒径は小さくなることがわかった。また、組織観察の結果から、Al 拡散界面付近に生成した MgH_2(int)は水素化処理時間の経過とともにそれらの形状が、角張る傾向があり、真円度が低下していた。また、局部的に MgH_2(int)が生成し、一部では MgH_2(int)内部に未反応の Mg 残留していた。これらの観察結果より、粗大な MgH_2(int)は局部的に MgH_2(int)の微結晶が生成し、それらが独立して成長することで、成長したそれぞれの MgH_2(int)同士が重なり、粗大な MgH_2(int)として観察されるものと考えられる。これらの結果は、時間軸と MgH_2(int)最大粒径に対し、成長係数を評価すると、二段階の成長過程があることからも支持された。また、Mg に接合している試料の Al 濃度が増加するほど、MgH_2(int)は大きくなった。核生成の頻度に着目すると、Mg/AZ 拡散対において Al の増加とともに各生成頻度が増大していることがわかった。このことから Al 濃度の増加と共に核生成頻度もが増加、もしくは活性化エネルギーが減少した可能性が示唆された。核生成頻度が増加することにより、隣接する MgH_2(int)と合体する確率が高くなり、Al 濃度の増加と共に MgH_2(int)が大きくなったものと考えられる。一部脱水素化した試料中の MgH_2(int)を観察すると、それらの真円度はさらに低下しており、スポンジ状の組織となっていることがわかった。

Fig. 1 および Fig.2 に MgH_2粉末および Mg/AZ61 拡散対の MgH_2(int)それぞれのラマン分光分析プロファイルを示す。組織写真の中央部が測定点(×)を示す。両者において、310 cm^{-1}, 950 cm^{-1}, 1280 cm^{-1}付近においてピークが検出された。Kuzovmikov らの報告によるとα-MgH_2の振動に由来するピークは 310 cm^{-1}(B1g), 945 cm^{-1}(Eg), 1275 cm^{-1}(A1g)となっており [2]、本結果と一致することから、Mg 金属内部に生成した MgH_2(int)はα-MgH_2であることがわかった。

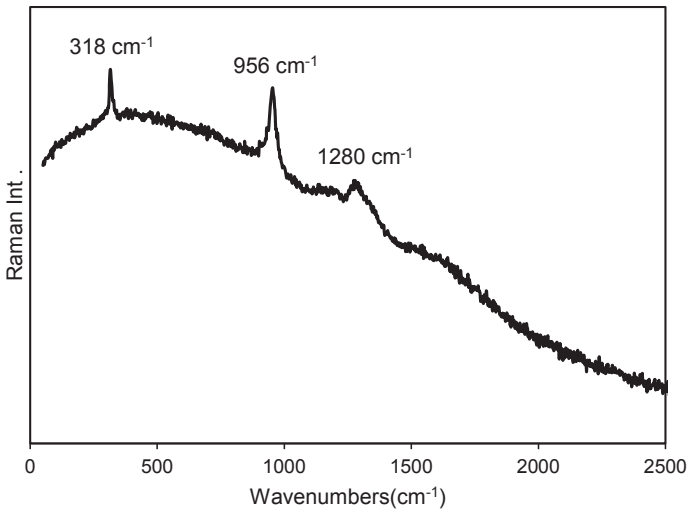
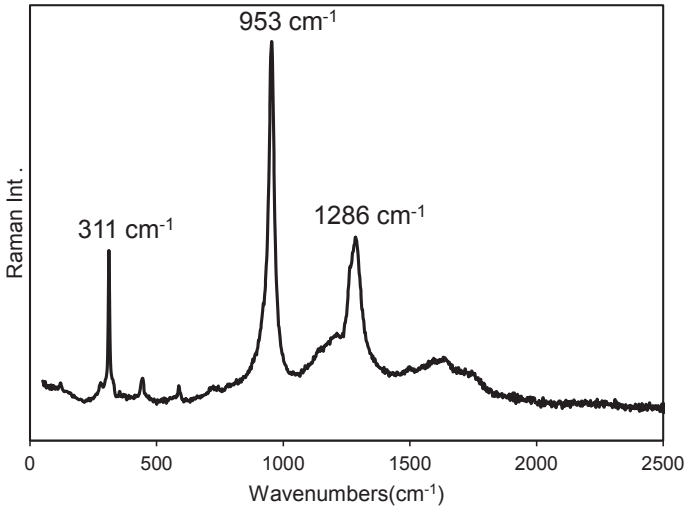


Fig. 1　Raman spectra of MgH_2 powder.



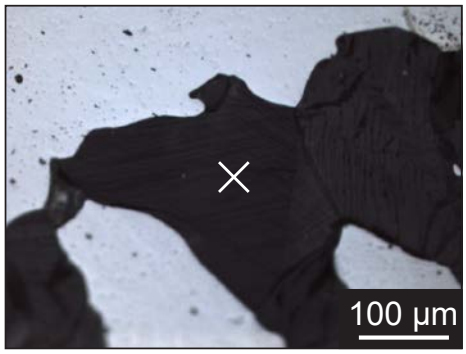


Fig. 2 Raman spectra of MgH_2(int) and analyzed point.

4. まとめ（Conclusion）

本研究により、バルク Mg 中に生成する MgH_2は生成過程において、局部的に MgH_2微結晶が生成し、それらが水素化時間の経過と共に成長し、成長した結晶同士が重なることで粗大な MgH_2として観察されることがわかった。これらの結果は、成長係数が短時間側と長時間側で低下していることからも支持された。また、脱水素化過程においては、MgH_2周囲から脱水素化することがわかった。ラマン分光測定の結果、Mg 金属内部に生成した MgH_2はその振動モードからα-MgH_2であることがわかった。

引用文献（Reference）

1) 近藤亮太, 佐竹 俊祐, 田中 孝治, 竹下 博之: 日本金属学会誌 **80** (2016) 753.

2) M.A. Kuzovnikov, V.S. Efimchenko, E.V. Filatov, *et al.*: Solid State Commun. **154** (2013) 77.

第　５　部

研究発表リスト

平成29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	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	117
	一般研究	8	9	12	3	16	3	0	4	3	2	11	1	6	2	2	0	1	3	0	2	5	3	5	1	102	
	若手萌芽研究	0	0	0	0	3	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	
	ワークショップ	0	0	1	0	1	2	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	8	
発表論文数	重点研究	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	82
	一般研究	2	2	2	2	23	0	0	4	1	3	2	1	7	0	0	0	2	2	0	1	4	4	2	2	66	
	若手萌芽研究	2	0	0	0	13	0	0	0	0	0	1	0	0	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	
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	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	221
	一般研究	9	4	1	18	42	1	3	8	4	11	9	6	12	7	1	0	2	5	0	7	7	8	24	6	195	
	若手萌芽研究	6	0	0	0	13	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24	
	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. Application of Newton's method for precise calculation of parent orientation and orientation relationship from orientations of daughter phase、Anh Hoang Pham, Takuya Ohba, Shigekazu Morito, Taisuke Hayashi、dx.doi.org/10.1016/j.matchar.201、Materials Characterization、132、2017年、108-118
2. Three-dimensional observations of morphology of low-angle boundaries in ultra-low carbon lath martensite、Shigekazu Morito1, Anh Hoang Pham, Takuya Ohba, Taisuke Hayashi, Tadashi Furuhara, and Goro Miyamoto、doi: 10.1093/jmicro/dfx027、Microscopy、Vol. 66, No. 6、2017年、380-387
3. Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of Co－33Cr－9W alloys prepared by dental casting、kenta Yamanaka, Manami Mori, Yasuhiro Torita, Akihiko Chiba、10.1016/j.jmbbm.2017.10.017、journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials、77、2018年、693-700
4. Stacking-fault strengthening of biomedical Co－Cr－Mo allloy via multipass thermomechanical processing、Kenta Yamanaka, Manami Mori, Shigeo Sato, Akihiko Chiba、10.1038/s41598-017、Scientific Reports、7、2017年、10808

半導体

1. Growth of InN/GaN dots on 4H-SiC(0001) 4° off vicinal substrates by molecular beam epitaxy、K. Matsuoka, S. Yagi, H. Yaguchi、Journal of Crystal Growth、477、2017年、201-206
2. Biexciton Emission From Single Quantum-Confined Structures in N-Polar (000-1) InGaN/GaN Multiple Quantum Wells、K. Takamiya, S. Yagi, H. Yaguchi, H. Akiyama, K. Shojiki, T. Tanikawa, R. Katayama、Physica Status Soliki B、2017年、1700454 1-4

セラミックス

1. Crystal orientation, crystallinity, and thermoelectric properties of $Bi_{0.9}Sr_{0.1}CuSeO$ epitaxial films grown by pulsed laser deposition/、Mamoru Ishizawa, Hiroyuki Fujishiro, Tomoyuki Naito, Akihiko Ito, and Takashi Goto、https://doi.org/10.7567/JJAP.57.、Japanese Journal of Applied Physics、57、2018年、025502 1-7
2. Optimized growth conditions of epitaxial SnSe films grown by pulsed laser deposition、Takamitsu Hara, Hiroyuki Fujishiro, Tomoyuki Naito, Akihiko Ito, and Takashi Goto、https://doi.org/10.7567/JJAP.56.、Japanese Journal of Applied Physics、56、2017年、125503 1-6

超伝導材料

1. Direct observation of magnetic flux and interstitial vortices in perforated mesoscopic squares of superconducting films、M Mitsuishi, N Kokubo, K Kitano, S Okayasu, T Nojima and T Sasaki、Journal of Physics: Conference Series、2018年
2. Reduction effects on the Cu-spin correlation in the electron-doped T'-cuprate $Pr_{1.3-x}La_{0.7}CexCuO_{4+d}$ (x = 0.10)、T. Sumura, T. Ishimoto, H. Kuwahara, K. Kurashima, Y. Koike, I. Watanabe, M. Miyazaki, A. Koda, R. Kadono, T. Adachi、JPS Conference Proceedings、21、2018年、011027 1-5

磁性、磁性材料

1. Magnetic-field-induced decrease of the spin Peltier effect in Pt/Y3Fe5O12 system at room temperature、R. Itoh, R. Iguchi, S. Daimon, K. Oyanagi, K. Uchida, and E. Saitoh、10.1103/PhysRevB.96.184422、PHYSICAL REVIEW B、96、2017年、184422

2. Enhancement of the spin Peltier effect in multilayers、K. Uchida, R. Iguchi, S. Daimon, R. Ramos, A. Anadon, I. Lucas, P. A. Algarabel, L. Morellon, M. H. Aguirre, M. R. Ibarra, and E. Saitoh、10.1103/PhysRevB.95.184437、PHYSICAL REVIEW B、95、2017年、184437
3. Thermographic measurements of the spin Peltier effect in metal/yttrium-iron-garnet junction systems、S. Daimon, K. Uchida, R. Iguchi, T. Hioki, and E. Saitoh、10.1103/PhysRevB.96.024424、PHYSICAL REVIEW B、96、2017年、24424
4. Rb-NMR study of the quasi-one-dimensional competing spin-chain compound Rb2Cu2Mo3O12、Kazuki Matsui, Ayato Yagi, Yukihiro Hoshino, Sochiro Atarashi, Masashi Hase, Takahiko Sasaki, and Takayuki Goto、https://doi.org/10.1103/PhysRevB、PHYSICAL REVIEW B、B 96, 220402(R) 5page、2018年、B 96, 220402(R)
5. NMR study on the competing spin chain Rb2Cu2Mo3O12/、A. Yagi, K. Matsui, T. Goto, M. Hase1 and T. Sasaki2、doi:10.1088/1742-6596/755/1/0110、Journal of Physics: Conference Ser.、1234567890 828、2017年、012016 (4pages)
6. Ground State of Quasi-One Dimensional Competing Spin Chain $Cs_2Cu_2Mo_3O_{12}$ at zero and Finite Fields、Kazuki Matsui, Takayuki Goto, Julia Angel, Isao Watanabe, Takahiko Sasaki, and Masashi Hase、https://doi.org/10.7566/JPSCP.21、JPS Conf. Proc.、21、2018年、011008 (2018) [5 pages]
7. Quantum chemical design guidelines for absorption and emission color tuning of fac-Ir(ppy)3 complexes、Yoshiki Natori, Yasutaka Kitagawa, Shogo Aoki, Rena Teramoto, Hayato Tada, Iori Era, Masayoshi Nakano、10.3390/molecules23030577、Molecules、23、2018年、577 1-10
8. Theoretical study on relationship between spin structure and electron conductivity of one-dimensional tri-nickel(II) comple、Yasutaka Kitagawa, Mizuki Asaoka, Yoshiki Natori, Koji Miyagi, Rena Teramoto, Toru Matsui, Yasuteru Shigeta, Mitsutaka Okumura, Masayoshi Nakano、https://doi.org/10.1016/j.poly.2、Polyhedron、136、2018年、125-131
9. Theoretical study of magnetic interaction in pyrazole-bridged dinuclear Cu(II) complex、Koji Miyagi, Yasutaka Kitagawa, Mizuki Asaoka, Rena Teramoto, Yoshiki Natori, Toru Saito, Masayoshi Nakano、https://doi.org/10.1016/j.poly.2、Polyhedron、136、2018年、132-135
10. Ferromagnetic Exchange Coupling in a Family of MnIII Salen-Type Schiff-Base Out-of-Plane Dimers、Chihiro Kachi-Terajima, Rikako Ishii, Yoshiaki Tojo, Masato Fukuda, Yasutaka Kitagawa, Mizuki Asaoka, Hitoshi Miyasaka、10.1021/acs.jpcc.7b03336、J. Phys. Chem. C、121・22、2018年、12454-12468
11. Chemical Trend on the Lanthanide-Radical Exchange Coupling、T. Ishida, T. Nakamura, T. Kihara, and H. Nojiri、Polyhedron、136、2017年、149-154
12. 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
13. Uniaxial magnetic anisotropy of tetragonal FeCoV and FeCoVC films、K. Takahashi, M. Sakamoto, K. Kumagai, T. Hasegawa, and S. Ishio、Journal of Physics D: Applied Physics、Vol. 51, No. 6、2018年、065005 1-9
14. Conversion of FeCo from soft to hard magnetic material by lattice engineering and nanopatterning、T. Hasegawa, S. Kanatani, M. Kazaana, K. Takahashi, K. Kumagai, M. Hirao, and S. Ishio、Scientific Reports、Vol. 7、2017年、13215 1-7
15. Magnetic phase change in Co/Pd multilayers caused by ion irradiation、Y. Nakamura and T. Hasegawa、Proceedings of the 8th International Conference on Materials Engineering for Resources、2017年、486-489
16. Effects of lattice distortion on magnetic anisotropy in Fe films、H. Nakane and T. Hasegawa、Proceedings of the 8th International Conference on Materials Engineering for Resources、2017年、483-485
17. Lateral distribution of irradiated ions in $L1_0$ FeMnPt films、T. Hasegawa and K. Sasaki、Proceedings of the 8th International Conference on Materials Engineering for Resources、2017年、479-482
18. Fabrication and magnetization reversal of $L1_0$ FeMnPt dots surrounded by paramagnetic A1 phase formed by ion irradiation、T. Hasegawa, K. Sasaki, C. W. Barton, and T. Thomson、Scripta Materialia、Vol. 142、2018年、6-9
19. Structural dependent ferromagnetic-nonmagnetic phase change in FePtRu films、T. Hasegawa and K. Ito、Advances in Materials Science and Engineering、Vol. 2017、2017年、8949458 1-7
20. Structural control of ultra-fine CoPt nanodot arrays via electrodeposition process、S. Wodarz, T. Hasegawa, S. Ishio, and T. Homma、Journal of Magnetism and Magnetic Materials、Vol. 430、2017年、52-58

21. Spin-1/2 Quantum Antiferromagnet on a Three-dimensional Honeycomb Lattice Formed by a New Organic Biradical F_4BIPBNN、Naoki Amaya, Toshio Ono, Yuta Oku, Hironori Yamaguchi, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Hiroyuki Nojiri, Fernando Palacio, Javier Campo, and Yuko Hosokoshi、10.7566/JPSJ.86.074706、J. Phys. Soc. Jpn.、86・7、2017年、074706 1-7

22. Systematic study of the $UNiX_2$ ternary compounds (X=C, Si, Ge)、Kohei Ohashi, Kae Maeta, Masaki Sawabu, Masashi Ohashi, Tomoo Yamamura、Progress in Nuclear Science and Technology、in press、2018年

23. X-ray diffraction study of the caged magnetic compound $DyFe_2Zn_{20}$ at low temperatures、M. Ohashi, K. Ohashi, M. Sawabu, M. Miyagawa, K. Maetab, Y. Isikawa、Physica B、in press、2018年

24. Pressure effect on spin-glass behavior in $Ce_{0.9}Er_{0.1}Al_2$、Kazuhei Wakiya, Guanghui Hua, Ryohei Fuseya, Masashi Ohashi, Masatomo Uehara, Izuru Umehara、Physica B、in press、2018年

25. Magnetic properties of the $UNiGe_2$ at low temperature、Kohei Ohashi, Masashi Ohashi, Masaki Sawabu, Masahiro Miyagawa, Kae Maeta, Tomoo Yamamura、Journal of Physics: Conference Series、in press、2018年

26. Pressure induced structural phase transition in $CeAl_2$、Shota Tateno, Nobuya Kishii, Masashi Ohashi, Hidenori Miyagawa, Gendo Oomi, Isamu Satoh, Nobuyoshi Miyajima, Takehiko Yagi、10.1088/1742-6596/950/4/042030、Journal of Physics: Conference Series、950、2017年、042030 1-6

27. Magnetic structure and dispersion relation of the S=1/2 quasi-one-dimensional Ising-like antiferromagnet BaCo2V2O8 in a transverse magnetic field、M. Matsuda, H. Onishi, A. Okutani, J. Ma, H. Agrawal, T. Hong, D. M. Pajerowski, J. R. D. Copley, K. Okunishi, M. Mori, S. Kimura, and M. Hagiwara、10.1103/PhysRevB.96.024439、Phys. Rev. B、96、2017年、024439 1-8

28. Broad line-width of antiferromagnetic spinwave due to electrons correlation、Michiyasu Mori、10.7566/JPSJ.86.124705、J. Phys. Soc. Jpn.、86、2017年、124705 1-7

29. μSR study for magnetic polarization on apical oxygen in $La_2CuO_{4+\delta}$、M. Miyazaki, S. Ebisu, T. Kawamata, T. Adachi, Y. Koike, R. Kadono、『KEK-MSL Report 2016』(KEK-Progress Report 2017-4)、2017年、92-93

30. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Tetranuclear Cubane-type and Heptanuclear Wheel-type Nickel(II) Complexes with 3-Methoxysalicylic Acid Derivatives、F. Kobayashi, R. Ohtani, S. Teraoka, W. Kosaka, H. Miyasaka, Y. Zhang, L. F. Lindoy, S. Hayami, M. Nakamura、DOI: 10.1039/C7DT01757J、Dalton Trans.、46、2017年、8555-8561

31. A Coordination Network with Ligand-Centered Redox Activity Based on facial-$[Cr^{III}$(2-mercaptophenolato)$_3]^{3-}$ Metalloligands、Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto, Atsushi Kobayashi, Masako Kato, Ho-Chol Chang、10.1002/chem.201701613、Chem. Eur. J.、23、2017年、9919

32. Coordination Behaviour of N,N'-Bis(diisopropylphosphinoacetyl)-o-phenylenediamine with Ni(II) and Cu(I) Ions、Takahiro Ito, Takeshi Matsumoto, Masanori Wakizaka, Ho-Chol Chang、10.1002/ejic.201700433、Eur. J. Inorg. Chem.、2018年、3498

33. Tuning the Mesomorphism and Redox-Response of Anionic Ligand-Based Mixed-Valent Ni(II) Complexes via Alkyl-Substituted Quaternary Ammonium Cations、Yuichi Nakamura, Takeshi Matsumoto, Yasutaka Sakazume, Junnosuke Murata, Ho-Chol Chang、10.1002/chem.201706006、Chem. Eur. J.、in press、2018年、(in press)

34. Transport properties of epitaxial films for superconductor NbN and half-metallic Heusler alloy Co_2MnSi under high magnetic fields、Iduru Shigeta, Takahide Kubota, Yuya Sakuraba, Shojiro Kimura, Satoshi Awaji, Koki Takanashi, Masahiko Hiroi、10.1016/j.physb.2017.09.074、Physica B、2018年、(in press)

35. Epitaxial contact Andreev reflection spectroscopy of NbN/Co_2FeSi layered devices、Iduru Shigeta, Takahide Kubota, Yuya Sakuraba, Cor G. Molenaar, Joost N. Beukers, Shojiro Kimura, Alexander A. Golubov, Alexander Brinkman, Satoshi Awaji, Koki Takanashi, and Masahiko Hiroi、10.1063/1.5007287、Applied Physics Letters、112、2018年、072402 1-5

36. Nonlinear electric field effect on perpendicular magnetic anisotropy in Fe/MgO interface、Q.Y. Xiang, Z.C. Wen, H. Sukegawa, S. Kasai, T. Seki, T. Kubota, K. Takanashi and S. Mitani、10.1088/1361-6463/aa87ab、J. Phys. D: Appl. Phys.、50、2017年、40LT04 1-5

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. Emergent composite structures following the amorphization of itraconazole with transglycosylated rutin by over-grinding、Kazunori Kadota, Hiroshi Arima, Ryosuke Shakudo, Kumi Semba, Hiromasa Uchiyama, Kazumasa Sugiyama, Yuichi Tozuka、DOI: 10.1016/j.powtec.2017.10.00、Powder Technology、323、2017年、69-75
2. Structural Relaxation of Open Volume in Hyper-Eutectic Zr-Cu-Al Bulk Amorphous Alloys Measured by Positron Annihilation、T. Ishiyama, K. Kobayashi, Y. Yokoyama, T. J. Konno, A. Iwase, F. Hori、Defect and Diffusion Forum、373、2017年、130-133
3. 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.J. Konno、Journal of Alloys and Compounds、707、2017年、73-77
4. Phonon excitations in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ bulk metallic glass by inelastic x-ray scattering、S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, T. Ichitsubo, K. Matsuda, H. Kato, A. Chiba, K. Kimura, K. Kamimura, S. Tsutsui, H. Uchiyama, and A. Q. R. Baron、10.4028/www.scientific.net/MSF.8、Materials Science Forum、879、2017年、767-772

薄膜、超微粒子

1. Polarization switching behavior of one-axis-oriented lead zirconate titanate films fabricated on metal oxide nanosheet layer、Hiroshi Uchida, Daichi Ichinose, Takahisa Shiraishi, Hiromi Shima, Takanori Kiguchi, Akihiko Akama, Ken Nishida, Toyohiko J. Konno, and Hiroshi Funakubo、10.7567/JJAP.56.10PF10、Japanese Journal of Applied Physics、56、2017年、20-PF-10-1-5

精製、溶解、凝固、接合、相図

1. 15 T級強磁場中小型急冷炉の開、小山佳一、山下美咲、小林領太、三井好古、高橋弘紀、宇田聡、http://hdl.handle.net/10232/0003、鹿児島大学理学部紀要、50、2017年、1-5
2. 蛍光X線ホログラフィーによるTi-NbならびにTi-20V二元系合金中のβ安定化元素近傍局所構造解析、山本篤史郎, 林好一、チタン、66、2018年、36-42
3. Local atomic structure near an Nb atom in aged β-Ti alloys、T. Yamamoto, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, H. Tajiri、10.1016/j.actamat.2017.03.048、Acta Materialia、131、2017年、534-542

結晶成長、欠陥

1. Shape-controlled crystal growth of Fe-Ga alloys to apply a magnetostrictive vibration energy harvester、伊藤雅彦、鎌田圭、吉川彰、川又透、藤枝俊、鈴木茂、南谷保、上野敏幸、Journal of Alloys and Compounds、731、2018年、898-902
2. Single crystal growth and scintillation properties of Ca(Cl, Br, I)2 single crystal、Kei Kamada, Takashi Iida, Takaki Ohata, Masao Yoshino, Shoki Hayasaka, Yasuhiro Shoji, Shiro Sakuragi, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Yuji Ohashi, Akira Yoshikawa、Ceramics International、Volume 43, Supplement 1、2017年、Pages S423-S427
3. Multistage performance deterioration in n-type crystalline silicon photovoltaic modules undergoing potential-induced degradation、Y. Komatsu, S. Yamaguchi, A. Masuda, and K. Ohdaira、10.1016/j.microrel.2018.03.018、Microelectronics Reliability、84、2018年、127-133

表面、界面

1. Fabrication of atomically abrupt interfaces of single-phase TiH_2 and Al_2O_3、Ryota Shimizu, Yuki Sasahara, Hiroyuki Oguchi, Kuniko Yamamoto, Issei Sugiyama, Susumu Shiraki, Shin-ichi Orimo, and Taro Hitosugi、10.1063/1.4996984、APL Materials、5、2017年、86102

結晶構造(X線、電子線回折)

1. Determination of elastic constants of single-crystal chromian spinel by resonant ultrasound spectroscopy and implications for fluid inclusion geobarometry、Kenya Ono, Yuya Harada1, Akira Yoneda, Junji Yamamoto, Akira Yoshiasa, Kazumasa Sugiyama, Hiroshi Arima, Tohru Watanabe.、10.1007/s00269-017-0912-3、Phys. Chem. Minerals、2017年、1-11
2. Hydrothermal synthesis and Er^{3+} ion exchange of sodium GTS-type titanosilicate、K. Fujiwara, K. Shinohara and A. Nakatsuka、Journal of Physics: Conference Series、950、2017年、42048
3. Single-crystal X-ray diffraction study of $SrGeO_3$ high-pressure perovskite phase at 100 K、A. Nakatsuka, H. Arima, O. Ohtaka, K. Fujiwara and A. Yoshiasa、Journal of Physics: Conference Series、950、2017年、42015
4. Mineralogical study of brown olivine in Northwest Africa 1950 shergottite and implications for the formation mechanism of iron nanoparticles、Takenouchi A., Mikouchi T. and Kogure T.、10.1111/maps.12949、Meteoritics and Planetary Science、52、2017年、2491-2504
5. Femtosecond-laser irradiation onto sapphire substrates in N2 ambient、Reina Miyagawa, Kenzo Goto and Osamu Eryu、Physica Status Solidi C、14、2017年、1700224
6. Characterization of femtosecond-laser-induced periodic structures on SiC substrates、Reina Miyagawa, Yutaka Ohno, Momoko Deura, Ichiro Yonenaga, Osamu Eryu、Japanese Journal of Applied Physics、57、2018年、25602
7. Thermal behavior of modulated haüyne from Eifel, Germany: in-situ high-temperature single-crystal X-ray diffraction study、Kuribayashi, T., Aoki, S., Nagase, T.、10.2465/jmps161114d、Journal of Mineralogical and Petrological Sciences、113、2018年、51-55

低温

1. AC magnetic-field response of the ferromagnetic superconductor UGe_2 with different magnetized states、Hiroyuki Tanaka, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama, Gaku Motoyama, Tomoo Yamamura、https://doi.org/10.1103/PhysRevB、Phys. Rev. B、97、2018年、020509(R) 1-5
2. Nature of crossover between localized and itinerant 5f states in URu_2Si_2 evidenced by ^{29}Si-NMR measurement、N. Emi, R. Hamabata, T. Koyama, G. Motoyama, K. Ueda, T. Kohara, T. Mito、https://doi.org/10.1103/PhysRevB、Phys. Rev. B、96、2017年、195113 1-5

強磁場、高圧

1. OVAL実験 -真空を探る-、樊星、上岡修星、難波俊雄、高エネルギーニュース、Vol. 36 No.1、2017年、9-14
2. The OVAL experiment: a new experiment to measure vacuum magnetic birefringence using high repetition pulsed magnets、Xing Fan, Shusei Kamioka, Toshiaki Inada, Takayuki Yamazaki, Toshio Namba, Shoji Asai, Junko Omachi, Kosuke Yoshioka, Makoto Kuwata-Gonokami, Akira Matsuo, Koushi Kawaguchi, Koichi Kindo, and Hiroyuki Nojiri、10.1140/epjd/e2017-80290-7、European Physical Journal D、71(2017)308、2017年、308 1-10

照射、原子力(材料)

1. Extended X-ray absorption fine structure study on gel/liquid extraction of f-block elements、Masahiko Nakase, Tohru Kobayashi, Hideaki Shiwaku, Takuya Kawamura, Kenji Takeshita, Tomoo Yamamura and Tsuyoshi Yaita、Progress in Nuclear Science and Technology、2018年

照射、原子力（アクチノイド）

1. Observation of magnetic interactions between localized 4f- and itinerant pi-electrons in a single crystal of cationic bisphthalocyanine complexes containing diluted spin centres、Takamitsu Fukuda, Shun Onodera, Hirohito Watanabe, Kenji Shirasaki, Akira Fuyuhiro, Tomoo Yamamura, Naoto Ishikawa、10.1039/c7dt02656k、Dalton Transactions、46、2017年、12421-12424
2. Magnetoresistance and Hall Effect of Antiferromagnetic Uranium Compound $URhIn_5$、Y. Haga, Y. Matsumoto, J. Pospíšil, N. Tateiwa, E. Yamamoto, T. Yamamura and Z. Fisk、J. Phys.: Conf. Ser.、807、2017年、12015
3. Switching of Magnetic Ground States Across the UIr_{1-x} Rh_xGe Alloy System、J. Pospíšil, Y. Haga, S. Kambe, Y. Tokunaga, N. Tateiwa, D. Aoki, F. Honda, A. Nakamura, Y. Homma, E. Yamamoto and T. Yamamura、10.1103/PhysRevB.95.155138、Phys. Rev. B、95、2017年、155138
4. $ScPd_2Al_3$ – New polymorphic phase in Al-Pd-Sc system、J. Pospisil, Y. Haga, K. Nakajima, N. Ishikawa, I. Cisarova, N. Tateiwa, E. Yamamoto and T. Yamamura、10.1016/j.ssc.2017.09.001、SOLID STATE COMMUNICATIONS、268、2017年、12-14

分光、分析、NMR、メスバウアー

1. UV-induced absorption spectra for Cerium-doped Gd3Al5-xGaxO12 crystals、M.Kitaura, K. kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, K. Hara、UVSOR ACTIVITY REPORT 2016、2017年、82
2. Visualizing hidden electron trap levels in Gd3Al2Ga3O12:Ce crystals using a mid infrared free-electron laser、Mamoru Kitaura, Heishun zen, Kei Kamada, Shunsuke Kurosawa, Shinta Watanabe, Akimasa Ohnishi, Kazuhiko hara、Applied Physics Letters、112、2018年、031112 1-4
3. Energy location of Ce3+ 4f level and majority carrier type in Gd3Al2Ga3o12:Ce crystals studied by surface photovoltage spectroscopy、Mamoru Kitaura, Junpei Azuma, Manabu Ishizaki, Kei Kamada, Shunsuke Kurosawa, Shunta Watanabe, Akimasa Ohnishi, Kazuhiko Hara、Applied physics Letters、110、2017年、251101 1-4
4. Development of soft ionization using direct current pulse glow discharge plasma source in mass/spectrometry for volatile organic compounds analysis、Yoko Nunome, Kenji Kodama, Yasuaki Ueki, Ryo Yoshiie, Ichiro Naruse, Kazuaki Wagatsuma、10.1016/j.sab.2017.11.002、Spectrochim. Acta Part B.、139、2018年、44-49

中性子、電子、イオン、X線散乱

1. Shedding new light on the Crab with polarized X-rays、M. Chauvin, H.-G. Florén, M. Friis, M. Jackson, T. Kamae, J. Kataoka, T. Kawano, M. Kiss, V. Mikhalev, T. Mizuno, N. Ohashi, T. Stana, H. Tajima, H. Takahashi, N. Uchida, M. Pearce、10.1038/s41598-017-07390-7、Nature Scientific Reports、7、2017年、7816
2. Dual structure in the charge excitation spectrum of electron-doped cuprates、M. Bejas, H. Yamase, A. Greco、10.1103/PhysRevB.96.214513、Physical Review B、96、2017年、214513 1-12

計算材料科学

1. Analysis of tip stability in adhesion process in AFM using potential energy surface: stability versus dissipation、Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen、e-Journal of Surface Science and Nanotechnology、in press、2018年
2. Stability of Tip in Adhesion Process on Atomic Force Microscopy Studied by Coupling Computational Model、Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen、http://dx.doi.org/10.5757/ASCT.2、Appl. Sci. Converg. Technol.、26・1、2017年、6-10

国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表

金属・合金

1. Effect of initial microstructure on formation of austenite in hot work tool steel、Anh Hoang Pham, 大庭卓也, 森戸茂一, 林泰輔、第161回日本金属学会秋期講演大会、2017年9月6日、北海道
2. ラスマルテンサイト内の微細パケットと局所方位関係、林泰輔, 森戸茂一, 大庭卓也、第174回日本鉄鋼協会秋季講演大会、2017年9月6日、北海道
3. 固溶炭素量増加に伴う低炭素鋼ラスマルテンサイトの三次元微細構造の変化、森戸茂一, Anh Hoang Pham, 大庭卓也, 林泰輔, 古原忠, 宮本吾郎、第174回日本鉄鋼協会秋季講演大会、2017年9月6日、北海道
4. Characterization of Three Dimensional Morphologies of Martensite Blocks and Packets in Low-carbon Low-alloy Steels、Shigekazu Morito, Yuji Shimabayashi, Taisuke Hayashi, Anh Hoang Pham, Takuya Ohba, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhara、International Conference on Martensitic Transformations 2017、2017年7月11日、シカゴ、米国
5. 低炭素鋼ラスマルテンサイトの延性破壊挙動、藤原純也, 森戸茂一, 大庭卓也, Pham Hoang Anh, 林泰輔、日本鉄鋼協会第175回春季講演大会、2018年3月20日、千葉
6. Mg/(MgまたはAZ合金)拡散対の水素化処理時間が及ぼす内部のMgH2成長への影響、山本 展章, 近藤 亮太, 田中 孝治, 竹下 博之、日本金属学会 2017年秋期講演大会(第161回)、2017年9月7日、北海道
7. 生体用Co－Cr－Mo合金の冷間加工組織と耐食性への影響、丹野凌、森真奈美、高専シンポジウム、2017年1月28日、鳥羽
8. 生体用Co－Cr合金の耐食性に及ぼすN添加の影響、佐藤悠希、森真奈美、高専シンポジウム、2017年1月28日、鳥羽
9. Contribution of stacking faults on strengthening of biomedical Co－Cr－Mo lloys studied by X-ray diffraction line-profile analysis、Kenta Yamanaka, Manami Mori, Shigeo Sato, Akihiko Chiba、TMS2018、2018年3月14日、フェニックス、アメリカ
10. Evolution of Stacking Faults during Thermomechanical Processing of Biomedical Co－Cr－Mo Alloy Studied by X-ray Diffraction Line-profile Analysis、Kenta Yamanaka, Manami Mori, Shigeo Sato, Akihiko Chiba、TMS2018、2018年3月14日、フェニックス、アメリカ
11. 動的変態を用いた超微細 ε 組織を有する生体用Co－Cr合金の創製、山中謙太、森真奈美、永田翔、倉本浩二、千葉晶彦、日本金属学会、2017年9月8日、札幌
12. α鉄における固溶窒素と合金元素の相互作用、沼倉 宏、日本鉄鋼協会シンポジウム「鉄鋼中の軽元素 － 先端手法による新しい知見と展開」、2018年3月21日、習志野
13. Nano-clustering of interstitial and substitutional solute atoms in alpha iron、H. Numakura、The 18th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy (ICIFMS-18)、2017年9月13日、フォス・ド・イグアス, ブラジル
14. α鉄中のSi-C原子間相互作用、渡邊賢大, 沼倉 宏、日本鉄鋼協会第174回秋季講演大会、2017年9月6日、札幌
15. Influence of substitutional solutes on the solubility and diffusion of C and N in bcc iron、H. Numakura, M. Souissi, Y. Chen, M. H. F. Sluiter、The 13th International Conference on Diffusion in Liquids and Solids (DSL2017)、2017年6月28日、ウィーン, オーストリア

半導体

1. カソードルミネッセンスによるm面GaNの積層欠陥に関する評価、衣瑋、陳君、 関口隆史、伊藤俊、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月20日、東京
2. EBIC/CL Study of SrTiO3、Jun Chen, Shun Ito, Takashi Sekiguchi, Toyohiro Chikyo,、Collaborative Conference on Materials Research (CCMR)、2017年6月29日、Jeju, South Korea
3. 緩和した厚膜InGaNの成長とその評価II、猪股祐貴, 森下直起, 岡田成仁, 只友一行、応用物理学会、2018年4月17日、東京
4. HVPE法におけるGa・N両極性を用いたGaNのファセット成長による低転位化、江﨑建彌、重藤祐輔、岡田成仁、只友一行、応用物理学会、2018年4月18日、東京

セラミックス

1. A proposal of new buffer layer for depositing (110)-oriented Perovskite thin films on (111)Pt/SiO2/Si Substrates、K. Uchiyama, T. Sato, A. Akama, T. Kiguchi, T. J. Konno, N. Oshima, D. Ichinose, and H. Funakubo:、2017 IEEE, ISAF-IWATMD-PFM、2017年5月9日、アメリカ合衆国、アトランタ市

超伝導材料

1. Observation of fluxoid states and interstitial vortices in perforated mesoscopic triangle of amorphous superconducting films、M Mitsuishi, K. Kitano, N. Kokubo, S. Okayasu, T. Nojima, T. Sasaki、30th International Symposium on Superconductivity、2017年12月13日、東京
2. Manipulation of Fluxon States in Microstructured Superconducting Thin Films、N. Kokubo, S. Okayasu, T. Nojima, T. Sasaki、10 th international conference on vortex matter in nanostructured superconductors (Vortex X)、2017年9月13日、ロードス、ギリシア
3. Observation of flux states and interstitial vortices in perforated mesoscopic squares of amorphous superconducting films、M Mitsuishi,K. Kitano,N. Kokubo,S. Okayasu,T. Nojima, T. Sasaki、The 28th International Conference on Low Temperature Physics、2017年8月10日、ゴーセンバーグ、スゥエーデン
4. 走査 SQUID 顕微鏡で観測した微小超伝導体の渦糸・反渦糸状態、小久保伸人, 岡安悟, 野島勉, 佐々木孝彦、本物理学会第73回年次大会、2018年3月22日、千葉
5. 微小超伝導体に導入したアンチドット配列と渦糸・反渦糸状態、小久保伸人, 岡安悟, 野島勉, 佐々木孝彦、ワークショップ「新規超伝導体・ナノ構造超伝導体における渦糸物理」、2018年2月23日、東京
6. 微小超伝導体の微細孔に誘起した磁束状態、小久保伸人, 岡安悟, 野島勉, 佐々木孝彦、第25回渦糸物理国内会議、2017年11月28日、沖縄
7. メソズコピック超伝導チャネルに閉じ込めた渦糸ダイナミクス、小久保伸人、R. Besseling、P. H. Kes、電気通信大学ナノトラポロジー研究センター第一回シンポジウム「表面・界面の科学と摩擦」、2017年9月30日、東京
8. ンチドットをもつ微小アモルファス超伝導体の磁束状態、三石真里江、小久保伸人、岡安悟、野島勉、佐々木孝彦、日本物理学会、2017年9月22日、岩手
9. Cu-spin correlation and novel electronic state in the electron-doped high-Tc T'-superconductors、T. Adachi, T. Sumura, M. A. Baqiya, A. Takahashi, T. Konno, T. Ohgi, K. Kurashima, T. Kawamata, T. Ishimoto, H. Kuwahara, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R. Kadono, S. Awaji, Y. Koike、International Conference Electron Correlation in Superconductors and Nanostructures (ECSN-2017)、2017年8月18日、オデッサ、ウクライナ
10. Undoped superconductivity and the novel electronic state in the high-Tc T'-cuprates、T. Adachi, T. Sumura, M. A. Baqiya, A. Takahashi, T. Konno, T. Ohgi, K. Ohashi, K. Kurashima, T. Kawamata, T. Ishimoto, H. Kuwahara, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R. Kadono, S. Awaji, Y. Koike、The 2017 European Materials Research Society Fall Meeting、2017年9月19日、ワルシャワ、ポーランド
11. 巨大ひずみ加工によるタンタルの第2種超伝導体化と渦糸状態、西嵜照和, 松﨑陽平, 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、「新規超伝導体・ナノ構造超伝導体における渦糸物理」ワークショップ、2018年2月24日、東京
12. 巨大ひずみ加工したバルクナノタンタルの磁気特性、西嵜照和, 松﨑陽平, K. Edalati, 李 昇原C, 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25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 (2017)-、2017年11月27日、沖縄
13. 巨大ひずみ加工を行ったバルクナノタンタルの磁化特性、松﨑陽平, 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8回研究発表会、2017年11月4日、福岡
14. 巨大ひずみ加工によるタンタルの第II種超伝導化と磁束状態、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 2017年秋季大会、2017年9月22日、岩手
15. 巨大ひずみ加工処理されたNbの静水圧力実験、北村 雄一郎, 白石 亮, 緒方 和馬, 田中 将嗣, 美藤 正樹, 田尻 恭之, 西嵜照和, Kaveh Edalati, 堀田 善治、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月6日、福岡
16. 巨大ひずみ加工により作製された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, 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、平成29年度（第70回）電気・情報関係学会九州支部連合大会、2017年9月27日、沖縄

17. Magnetic Properties in NbTi Processed by High-Pressure Torsion、T. Nishizaki、The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017)、2017年8月27日、京都
18. Superconducting Properties in Bulk Nanostructured Metals Processed by High-Pressure Torsion、T. Nishizaki, K. Edalati, Z. Horita, T. Akune, N. Sakamoto, T. Nojima, S. Iguchi, and T. Sasaki、Tenth International Conference on Vortex Matter in Nanostructured Superconductors (Vortex X)、2017年9月9日、Rhodes, Greece

磁性、磁性材料

1. Rare-metal-free supermagnet L10-type FeNi ordered alloy、小嗣真人、Materials Congress 2017、2017年6月14日、ローマ
2. パルスレーザー蒸着(PLD)法を用いたMgO基板上$L1_0$-FeNiの作製、齊藤真博, 伊藤久晃, 落合順也, 森あゆみ, 鈴木雄太, 富田正樹, 宮町俊生, 小森文夫, 小金澤智之, 水口将輝, 高梨弘毅, 小嗣真人、日本磁気学会学術講演会、2017年9月21日、博多
3. Fabrication of $L1_0$-FeNi by using pulsed laser deposition (PLD) system、齊藤真博, 伊藤久晃, 鈴木雄太, 落合順也, 富田正樹, 宮町俊生, 小森文夫, 小金澤智之, 水口将輝, 高梨弘毅, 小嗣真人、日本応用物理学会学術講演会、2018年3月17日、東京
4. Mn(III)ダイマー錯体の分子内磁気的相互作用に関する理論研究、北河 康隆、加知 千裕、宮坂 等、中野 雅由、第15回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム、2018年2月2日、京都
5. Mn(III)サレン系ダイマー錯体の分子内磁気的相互作用に関する理論研究、北河 康隆・加知 千裕・宮坂 等・ 中野 雅由、日本化学会 第98春季年会、2018年3月20日、千葉
6. ニトロキシドおよびヒドロキシルアミン化合物を配位子とする希土類錯体の単分子磁石性能、金友拓哉、榎本真哉、野尻浩之、石田尚行、第67回錯体化学討論会、2017年9月16日、札幌
7. FeCo薄膜へのC添加による格子歪の発現とC侵入サイト、武政友佑, 熊谷洸平, 長谷川崇、第72回応用物理学会東北支部学術講演会予稿集、2017年11月30日、秋田大学
8. FeCo薄膜へのVN添加によるbct構造安定化と一軸磁気異方性の発現、新堀拓哉, 長谷川崇、第72回応用物理学会東北支部学術講演会予稿集、2017年11月30日、秋田大学
9. FeCo膜へのV, C添加によるbct構造安定化と一軸結晶磁気異方性、坂本真人, 熊谷洸平, 髙橋海里, 石尾俊二, 長谷川崇、第41回日本磁気学会学術講演概要集、2017年9月21日、九州大学
10. Magnetic phase change in Co/Pd multilayers caused by ion irradiation、Y. Nakamura, T. Hasegawa、The 8th International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR 2017)、2017年10月27日、Akita, Japan
11. Effects of lattice distortion on magnetic anisotropy in Fe films、H. Nakane, T. Hasegawa、The 8th International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR 2017)、2017年10月27日、Akita, Japan
12. FeCoへの正方晶歪みの導入による一軸磁気異方性の発現とナノパターン化による高保磁力化、長谷川崇, 熊谷洸平, 石尾俊二、第4回ナノスケール磁性体研究会、2017年11月20日、明専会東京センター
13. 一軸結晶磁気異方性を有するbct FeCo薄膜のナノドット化による磁気特性の変化、長谷川崇, 熊谷洸平, 坂本真人, 中村靖子, 石尾俊二、第41回日本磁気学会学術講演概要集、2017年9月21日、九州大学
14. FeCoAl薄膜のbct格子歪みと一軸磁気異方性、長谷川崇, 熊谷洸平, 石尾俊二、電気学会研究会資料（マグネティックス研究会）、2017年8月8日、長崎大学
15. Lateral distribution of irradiated ions in $L1_0$ FeMnPt films、T. Hasegawa, K. Sasaki、The 8th International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR 2017)、2017年10月27日、Akita, Japan
16. Magnetic properties of bct FeCo dot pattern、T. Hasegawa, S. Kanatani, M. Kazaana, K. Takahashi, K. Kumagai, S. Yoshida, M. Hirao, S. Ishio、IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG Europe 2017)、2017年4月25日、Dublin, UK
17. Magnetic properties of S = 1/2 four-leg spin-ladder consisting of a new organic biradical、Rei Otsuka, Kentaro Kikuchi, Kyohei Okuda, Naoki Amaya, Hironori Yamaguchi, Toshio Ono, Hiroyuki Nojiri and Yuko Hosokoshi、The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2017)、2017年11月25日、Zao, Miyagi, Japan
18. フッ素置換有機ビラジカルが形成するハニカム格子の磁気相互作用制御、向野恭平, 大塚怜, 天谷直樹, 山口博則, 小野俊雄, 野尻浩之, 細越裕子、日本物理学会　第73回年次大会2018、2018年3月22日、野田、千葉

19. Low-temperature physical properties of the S = 1/2 four-leg ladder lattice consisting of a new organic biradical、R. Otsuka, K. Kikuchi, K. Okuda, N. Amaya, H. Yamaguchi, T. Ono, H. Nojiri, Y. Hosokoshi、The 28th International Conference on Low Temperature Physics、2017年8月14日、the Swedish Exhibition Centre/Gothia Towers, Gothenburg, Sweden
20. 強磁性超伝導体UCoGeにおけるNMR, NQR、寺尾奈浦, 真砂全宏, 北川俊作, 石田憲二, 出口和彦, 佐藤憲昭, 山村朝雄、青木大、日本物理学会、2018年3月22日、東京理科大
21. 強磁性超伝導体UCoGeの圧力下における磁気ゆらぎと超伝導、真砂全宏, 北川俊作, 石田憲二, 出口和彦, 佐藤憲昭, 山村朝雄, 青木大、日本物理学会、2017年9月21日、岩手大学
22. $UNiX_2$ (X=C, Si, Ge)の磁性、前田加衣,大橋政司,山村朝雄、日本物理学会年次大会、2018年3月23日、野田
23. $UNiX_2$ (X=C,Ge,Sn)の系統的研究、大橋康平, 澤武正貴, 前田加衣, 大橋政司, 山村朝雄、日本物理学会北陸支部定例学術講演会、2017年12月2日、福井
24. $UNiC_2$の結晶育成、前田加衣,大橋康平,澤武正貴,大橋政司,山村朝雄、日本物理学会北陸支部定例学術講演会、2017年12月2日、福井大学
25. $CeAl_2$の熱膨張及び磁歪、宮川昌大,大橋康平,澤武正貴,前田加衣,大橋政司,郷地順,上床美也、日本物理学会北陸支部定例学術講演会、2017年12月2日、福井
26. $CeAl_2$の低温X線回折、西川智生,大橋康平,澤武正貴,前田加衣,宮川昌大,大橋政司、日本物理学会北陸支部定例学術講演会、2017年12月2日、福井
27. $UNiX_2$ (X=C,Si,Ge,Sn)の磁性、大橋康平, 澤武正貴, 宮川昌大, 前田加衣, 大橋政司, 山村朝雄、日本物理学会秋期大会、2017年9月21日、盛岡
28. $CeAl_2$の熱膨張、宮川昌大, 大橋康平, 澤武正貴, 前田加衣, 大橋政司、日本物理学会秋期大会、2017年9月21日、盛岡
29. Magnetic properties of the UNiX2 ternary compounds (X=C, Si, Ge, Sn) at low temperature、Ohashi K., Ohashi M., Maeta K., Yamamura T, Magnetic properties of the UNiX2 ternary compounds (X=C, Si, Ge, Sn) at low temperature、28th international conference on Low Temperature Physics (LT28)、2017年8月9日、Gothenburg, Sweden
30. Pressure effects on the spin-glass behavior in $Ce_{0.9}Er_{0.1}Al_2$、Kazuhei WAKIYA, Guanghui HU, Ryohei FUSEYA, Masatomo UEHARA, Masashi OHASHI, Izuru UMEHARA、International conference of Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2017)、2017年7月17日、Prague, Czech Republic
31. X-ray diffraction study of the caged magnetic compound $DyFe_2Zn_{20}$ at low temperature、Masashi Ohashi, Kae Maeta, Yosikazu Isikawa、International conference of Strongly Correlated Electron Systems (SCES2017)、2017年7月17日、Prague, Czech Republic
32. Systematic study of the $UNiX_2$ ternary compounds (X=C, Si, Ge, Sn)、K. Ohashi, M. Sawabu, M. Miyagawa, K. Maeta1, M. Ohashi, T. Yamamura、Actinides2017、2017年7月9日、仙台
33. 熱ホール効果と拡張多極子、森 道康、日本物理学会2017年秋季大会、2017年9月23日、盛岡
34. Thermal Hall effect and multipole、Michiyasu Mori、International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena、2017年9月26日、盛岡
35. Lifetime of antiferromagnetic spinwave due to electrons correlation、Michiyasu Mori、The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems、2017年7月20日、プラハ、チェコ
36. μSRによる$La_2CuO_{4+\delta}$における頂点酸素スピンの観測、宮崎正範、川股隆行、足立匡、小池洋二、竹下聡史、平石雅俊、岡部博孝、小嶋健児、門野良典, 戎修二、日本物理学会第73回年次大会、2018年3月23日、東京理科大学(野田キャンパス)
37. μSRによる$La_2CuO_{4+\delta}$における頂点酸素スピンの観測、宮崎正範、川股隆行、足立匡、小池洋二、竹下聡史、平石雅俊、岡部博孝、小嶋健児、門野良典, 戎修二、2017年度量子ビームサイエンスフェスタ、2018年3月3日、水戸
38. Investigation of oxygen spin polarization in $La_2CuO_{4+\delta}$、MIYAZAKI Masanori, KAWAMATA Takayuki, KOIKE Yoji, ADACHI Tadashi, KADONO Ryosuke, EBISU Shuji、The 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance、2017年6月26日、Japan, Sapporo
39. バルクハウゼンノイズ手法を用いた新規 Fe-Co磁歪ワイヤにおける磁壁挙動評価、山崎 貴大, 古屋泰文, 中尾　航、日本機械学会2017年度年次大会、2017年9月4日、埼玉
40. Magnetostriction and domain wall movement behavior in heat-treated Fe-Co wire for application of stress sensor、T. Yamazaki, Y. Furuya and W. Nakao、(IUMRS International Conference on Advanced Materials 2017、2017年8月27日、京都

41. Redox-active Ligand as Photo-responsive Electrons/Protons Poolers、Ho-Chol Chang、11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds、2018年4月2日、Nagoya
42. Photochemical Dehydrogenationbased on Iron(II) Complexes with Redox-active Ligands、Ho-Chol Chang、Japan-Italy Bilateral Symposium on Artificial Photosynthesis Using Metal Complexes、2017年10月2日、TIT
43. Chemical Function based on Redox-active Ligands、Ho-Chol Chang、ISNSC9、2017年9月6日、Napoli, Italy
44. Photo-induced Hydrogen Transfer via Redox-active Ligand、Ho-Chol Chang、the I2CNER International Workshops 2018、2018年2月2日、Fukuoka
45. Redox-active Ligand as Photo-responsive Electrons/Protons Poolers、Ho-Chol Chang、JCJSCC2017、2017年11月29日、Miyazaki
46. Design and Properties of Redox-active Metallomesogens、Ho-Chol Chang、ACCC6、2017年7月27日、Melbourne, Australia
47. 新規原子価互変異性錯体が示す熱及び圧力誘起状態変換、小西 龍之助・山田 将大・高坂 亘・宮坂等・松本 剛・張 浩徹、日本化学会第98春季年会、2018年3月22日、船橋
48. ホイスラー合金Co_2FeSiのエピタキシャル接合アンドレーエフ反射分光、重田出, 窪田崇秀, 桜庭裕弥, Cor G. Molenaar, Joost N. Beukers, 木村尚次郎, Alexander A. Golubov, Alexander Brinkman, 淡路智, 高梨弘毅, 廣井政彦、第123回日本物理学会九州支部例会、2017年12月9日、鹿児島
49. アンドレーエフ反射分光法による Co基ホイスラー合金Co_2FeSiのスピン分極率測定、重田出, 窪田崇秀, 木村尚次郎, 淡路智, 高梨弘毅, 廣井政彦、日本物理学会第73回年次大会、2018年3月23日、千葉, 野田
50. ホイスラー合金Co_2FeSiと超伝導体NbNのエピタキシャル素子を用いたアンドレーエフ反射分光法によるスピン分極率測定、重田出, 窪田崇秀, 桜庭裕弥, Cor G. Molenaar, Joost N. Beukers, 木村尚次郎, Alexander A. Golubov, Alexander Brinkman, 淡路智, 高梨弘毅, 廣井政彦、日本物理学会2017年秋季大会、2017年9月24日、盛岡
51. Transport properties of epitaxial films for superconductor NbN and half-metallic Heusler alloy Co_2MnSi under high magnetic fields、Iduru Shigeta, Takahide Kubota, Yuya Sakuraba, Shojiro Kimura, Satoshi Awaji, Koki Takanash, and Masahiko Hiroi、The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2017)、2017年7月20日、プラハ, チェコ
52. $U(Co_{1-x}Os_x)Al$系の量子相転移点近傍における異常フェルミ液体状態、前田瑞穂, A.V. Andreev, 壁谷典幸, 山村朝雄, 木村憲彰、日本物理学会2017年秋季大会、2017年9月22日、盛岡
53. $U(Co_{1-x}Os_x)Al$における遍歴電子強磁性量子相転移、前田瑞穂、金研ワークショップ「アクチノイド元素の科学と技術」・第9回アルファ放射体実験室利用研究会、2017年11月27日、仙台
54. Third-order Magnetic-Susceptibility of Itinerant-Electron Metamagnet UCoAl、M. Maeda, T. Asai, T. Komatsubara, T. Yamamura, N. Kimura、Actinides2017、2017年7月10日、仙台
55. Electrical Resistivity in the Vicinity of the Metamagnetic Critical Point in UCoAl、M. Maeda, N. Kabeya, T. Asai, T. Komatsubara, N. Kimura、Actinides2017、2017年7月10日、仙台

複合材料

1. ポーラスガラス基板を用いた ナノポーラスカーボンモノリスの作製、千川康人, 増山貴裕, 今井雄大, 京谷 隆, 田邊　香、日本セラミックス協会第50回秋季シンポジウム、2017年9月19日、神戸

生体材料

1. Mg合金の疑似体液中におけるスライディング摩耗特性、白石智大, 三浦永理, 山崎徹、軽金属学会、2017年11月4日、宇都宮
2. 生体用Ti-Mo合金のHanks液中での摩耗特性評価、渡邉彩香, 三浦永理, 山崎徹、日本金属学会、2017年9月7日、札幌
3. Mechanical and tribological behaviors of Ti-Mo alloys、Ayaka Watanabe, Eri Miura-Fujiwara、The 2nd International Symposium on Biomedical Engineering、2017年11月9日、東京

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. 小角X線散乱法による葉酸ナノ製剤の再分散性と構造評価、仙波久実、有馬寛、内山博雅、門田和紀、杉山和正、戸塚　裕一、日本薬剤学会第33年会、2018年6月1日、静岡

2. 水熱処理β-グルカンを用いた難溶解性成分の溶解性改善、田中舜, 内山博雅,門田和紀, 有馬寛, 杉山和正, 戸塚裕一、日本食品化学学会、2018年5月18日、東京
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Ⅱ、滝沢健太, 北原功一, 桂ゆかり, 木村薫, 岡田純平, 松下 雄一郎, 山下賢哉, 阿部英司、第12回日本ホウ素・ホウ化物研究会、2018年2月24日、東京
4. Search for quasicrystalline boron by electrostatic floating and liquid quenching method、K. Takizawa, J. T. Okada, K. Kitahara, Y. Katsura, K. Yamashita, E. Abe, S. Uda and K. Kimura、19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials、2017年9月5日、Freiburg, Germany
5. Transverse excitations in a Pd-Ni-Cu-P alloy of the liquid and supercooled liquid phases、S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, T. Ichitsubo, H. Kato, K. Matsuda, K. Kimura, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron、The 16th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials、2017年8月31日、Leoben, Austria
6. Electronic structure of $Zr_{45}Cu_{45}Ag_{10}$ bulk metallic glass、S Hosokawa, H. Sato, M. Nakatake, and H. Kato、The 16th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials、2017年8月31日、Leoben, Austria
7. 遷移金属種がLa基金属ガラスの動的緩和挙動に及ぼす影響、山﨑由勝, 加藤秀実、日本金属学会、2017年9月7日、北海道
8. 低温熱サイクル法による若返り処理が金属ガラスの動的緩和挙動に及ぼす影響、濵﨑亮吾, 速水豊真, 藤田和孝, 加藤秀実, 山﨑由勝、日本金属学会、2017年9月6日、北海道
9. Effects of Casting Diameter, Surface Defect and Low Temperature Thermal Cycling on Improvement of Ductility in Bulk Metallic Glass、Kazutaka Fujita, Tohru Yamasaki and Hidemi Kato、The 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2017)、2018年6月23日、San Sebastian, Spain
10. Influences of Casting Diameter, Surface Defect and Low Temperature Thermal Cycles on Improvement of Ductility in Bulk Metallic Glass、C.Kisaki, K.Fujita, Y. Yamazaki, K. Amiya, T. Yamasaki and H. Kato、Int. National Conf. on Powder and Powder Metallurg 2017、2017年11月7日、京都

薄膜、超微粒子

1. 紫外発光混晶アルミン酸亜鉛蛍光体の発光特性、松浦大河,小南 裕子,中西 洋一郎,原 和彦、2018年発光型月非発光型ディスプレイ合同研究会、2018年1月25日、静岡大学
2. サファイア基板上に熱拡散により作製した$ZnAl_2O_4$薄膜の層分布、木島 和人,小南 裕子,原 和彦,中西 洋一郎、2017年 第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月6日、福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス
3. Atomic Distribution of $ZnAl_2O_4$ Thin Film Prepared by Thermal Diffusion of ZnO on Sapphire Substrate、Kazuto Kijima,Taro Ito,Hiroko Kominami,Kazuhiko Hara,Yoichiro Nakanishi、The 24th International Display Workshops、2017年12月7日、Sendai International Center
4. ミシン目割断法による平坦な薄膜断面形成に関する研究、坂元尚紀、島本彩加、宮崎智史、笠見航平、川口昂彦、脇谷尚樹、鈴木久男、日本顕微鏡学会第73回学術講演会、2017年5月31日、札幌市

精製、溶解、凝固、接合、相図

1. Magnetic Field-Induced Synthesis of Mn-Based Ferromagnetic Alloys、Keiichi Koyama, Ryota Kobayashi, Yoshifuru Mitsui、Frontiers in Materials Science、2017年9月4日、ドイツ
2. Local atomic arrangement near additive elements in aged β-Ti alloys、Tokujiro Yamamoto, Yoshihiro Ebisu, Koji Kimura, Kouichi Hayashi, Naohisa Happo, Shinya Hosokawa, Hiroo Tajiri, Toru Ozaki、Swedish-Japanese Workshop on Nano-Structure Science by Novel Light Sources、2017年10月2日、Lund, Sweden
3. 蛍光X線ホログラフィー法によるTi-20Ta合金のTa近傍局所構造解析、吉田剛之, 山本篤史郎, 林好一, 八方直久, 細川伸也、軽金属学会 第132回春期大会、2017年5月20日、名古屋
4. 蛍光X線ホログラフィー法によるTi-20V合金のV近傍局所構造解析、山本篤史郎, 吉田剛之, 塩田諒介, 林好一, 八方直久, 細川伸也、軽金属学会 第132回春期大会、2017年5月20日、名古屋
5. 過冷却によるスポット溶接ナゲット高強度化の可能性、山本篤史郎, 青木拓也、粉体粉末冶金協会平成29年度春季大会、2017年6月1日、東京

6. 蛍光X線ホログラフィーによる$Al_{0.3}$CrFeCoNi高エントロピー合金中Ni近傍局所構造解析、山本篤史郎, 塩田諒介, 吉田剛之, 戎佳宏, 木村耕治, 林好一, 八方直久, 細川伸也, 尾崎徹、日本金属学会 2017年秋期（第161回）講演大会、2017年9月6日、札幌
7. インサート材により多元合金化したSUS304板月Ti板材スポット溶接部の凝固組織、青木拓也, 山本篤史郎、日本金属学会 2017年秋期（第161回）講演大会、2017年9月6日、札幌
8. 高エントロピー合金$Al_{0.3}$CrFeCoNi中のNi原子近傍の局所構造解析、山本篤史郎, 塩田諒介、日本材料学会 第3回材料WEEK、2017年10月10日、京都
9. Al-Zr-Cu基合金化した異種金属スポット溶接部の微細組織、青木拓也, 山本篤史郎、軽金属学会 第133回秋期大会、2017年11月4日、宇都宮
10. Local structure near a nickel atom in an Al-Cr-Fe-Co-Ni high entropy alloy、Ryosuke Shioda, Tsuyoshi Yoshida, Tokujiro Yamamoto, Yoshihiro Ebisu, Toru Ozaki, Koji Kimura, Kouichi Hayashi, Naohisa Happo, Shinya Hosokawa、JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy、2017年11月7日、京都
11. Change in Pd-Cu-Ge metallic glass thin films upon heating to a supercooled liquid region、Tokujiro Yamamoto, Eishi Koike, Kazuya Sudo、JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy、2017年11月8日、京都

結晶成長、欠陥

1. Fe-Ga磁歪合金の形状制御結晶作製、伊藤 雅彦、鎌田圭、吉川彰、川又透、藤枝俊、鈴木茂、第78回応用物理学会　秋季学術講演会、2017年9月8日、福岡
2. Application of weighted Voronoi diagrams to analysis on nucleation sites of multicrystalline silicon ingot、Tetsuro Muramatsu, Soichiro Kamibeppu, Kazuya Tajima, Yusuke Hayama, Kentaro Kutsukake, Kensaku Maeda, Tetsuya Matsumoto, Hiroaki Kudo, Kozo Fujiwara, and Noritaka Usami、The 10th International Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells、2018年4月9日、仙台
3. 重み付きボロノイ図を用いたキャスト法による多結晶Siの核形成サイトの解析、村松 哲郎、高橋 勲、松本 哲也、工藤 博章、沓掛 健太朗、前田 健作、藤原 航三、宇佐美 徳隆、第46回結晶成長国内会議、2017年11月28日、浜松
4. 多結晶Siインゴットの核形成サイト解析への重み付きボロノイ図の応用、村松 哲郎、高橋 勲、松本 哲也、工藤 博章、沓掛 健太朗、前田 健作、藤原 航三、宇佐美 徳隆、第5回応用物理学会名古屋大学スチューデントチャプター東海地区学術講演会、2017年10月29日、名古屋
5. （招待講演） シンチレータの原理と応用例、飯田崇史、第4回　超新星ニュートリノ研究会、2018年1月9日、箱根強羅静雲荘
6. Crystal growth and scintillation properties of Eu doped Ca(BrxI1-x)2 solid solution、Y. Furuya, T. Iida, K. Kamada, M. Yoshino, R. Murakami, Y. Shoji, V. V. Kochurikhin, A. Yamaj, S. Kurosawa, Y. Ohashi, Y. Yokota, and A. Yoshikawa、7th International Workshop on PHOTOLUMINESCENCE IN RARE EARTHS : PHOTONIC MATERIALS AND DEVICES (PRE'17)、2017年11月30日、ローマ、イタリア
7. Astro-particle physics with newly developed inorganic scintillator、Takashi Iida, Kei Kamada, Takaki Ohata、New Development In Photo-detection （NDIP17）、2017年7月3日、Tours, フランス
8. CaI2シンチレータの開発、飯田崇史、無機シンチレータ研究会（SMART2017）、2017年11月11日、蔵王
9. Multi purpose detector using high light yield CaI2 crystal、Takashi Iida、15th International Conference on　Topics in Astroparticle and Underground Physics、2017年7月25日、サドバリー、カナダ
10. 共晶体構造を有する酸化物熱電材料の結晶育成、横田 有為, 堀井 滋, 荻野 拓, 二瓶 貴之, 大橋 雄二, 黒澤 俊介, 鎌田 圭, 吉川 彰、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月8日、福岡
11. 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XII、福田善之、安齊太亮、亀井雄斗、那仁格日楽、小畑旭、森山茂栄、小川泉、郡司天博、塚田学、速水良平、日本物理学会第73回年次大会、2018年3月25日、東京理科大学　野田キャンパス
12. ZICOS -A NEW EXPERIMENT FOR NEUTRINOLESSDOUBLE BETA DECAY USING ZIRCONIUM-96、福田善之, 亀井雄斗,ナリンゲルラ,小畑旭,森山茂栄,小川泉,郡司天博, 塚田学, 速水良平、CRC将来計画タウンミーティング、2017年6月24日、東京大学柏キャンパス

13. ZICOS -NEW PROJECT FOR NEUTRINOLESS DOUBLE BETA DECAY EXPERIMENT USING ZIRCONIUM COMPLEX IN ORGANIC LIQUID SCINTILLATOR-、Y. Fukuda, Narengerile, A.Obata,Y. Kamei, S. Moriyama, I. Ogawa, T. Gunji, S. Tsukada, R. Hayami、TAUP 2017 XV International Conference on Topics in Astroparticle and Underground Physics、2017年7月25日、Sudbury Canada
14. 一方向凝固によるニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)混晶の育成と強誘電性、太子敏則、応用物理学会、2018年3月17日、東京

表面、界面

1. TiH_2エピタキシャル薄膜の配向制御と電子輸送特性評価、笹原 悠輝, 清水 亮太, 中西 利栄, 杉山 一生, 西尾 和記, 大口 裕之, 折茂 慎一, 一杉 太郎、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月7日、福岡
2. 核反応分析法を用いた金属水素化物薄膜内の水素量深さ分布解析、清水 亮太, 笹原 悠輝, 小倉 正平, 大口 裕之, 折茂 慎一, 福谷 克之, 一杉 太郎、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月7日、福岡
3. Orientation control of metal hydride epitaxial thin films、Yuki Sasahara, Ryota Shimizu, Rie Nakanishi, Issei Sugiyama, Kazunori Nishio, Hiroyuki Oguchi, Shin-ichi Orimo, and Taro Hitosugi、The 8th International Symposium on Surface Science、2017年10月24日、筑波
4. ガス曝露とイオン照射によるPd(100)の水素吸蔵と電気伝導特性評価、小澤孝拓, 清水亮太, 河内泰三, 小倉正平, 一杉太郎, 福谷克之、日本物理学会第73回年次大会、2018年3月23日、野田
5. 反応性マグネトロンスパッタ法を用いたYH2エピタキシャル薄膜の配向制御、小松 遊矢, 清水 亮太, 笹原 悠輝, 西尾 和記, 大口 裕之, 折茂 慎一, 一杉 太郎、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月17日、東京
6. NbHx (0≦x＜1)エピタキシャル薄膜の構造相転移と電子伝導特性、笹原 悠輝, 清水 亮太, 小倉 正平, 西尾 和記, 杉山 一生, 大口 裕之, 福谷 克之, 折茂 慎一, 一杉 太郎、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月17日、東京

結晶構造(X線、電子線回折)

1. 置換型ビスマスフェライトBi1-xNdxFeO3における構造相転移月、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、2017年3月17日、
2. Amoeboid Olivine Aggregates in Antarctic CR Chondrites: Petrologic Variations Among CR Chondrites、Komatsu M., Fagan T. J., Yamaguchi A., Mikouchi T., Yasutake M. and Zolensky M. E.、80th Annual Meeting of the Meteoritical Society、2018年7月25日、サンタフェ、米国
3. Petrological and Petrofabric Study of Roberts Massif 04239 Compared to Tafassasset and Brachinites、Hasegawa H., Mikouchi T. and Yamaguchi A.、80th Annual Meeting of the Meteoritical Society、2017年7月25日、サンタフェ、米国
4. Multiple Igneous Bodies for Nakhlites and Chassignites as Inferred from Olivine Cooling Rates Using Calcium Zoning、Mikouchi T., Takenouchi A. and Zolensky M. E.、80th Annual Meeting of the Meteoritical Society、2017年7月25日、サンタフェ、米国
5. Comparison of Shock Induced Lamellar Texture in Olivine Between Martian Meteorites and Experimentally Shocked Basalt、Takenouchi A., Mikouchi T. and Yamaguchi A.、80th Annual Meeting of the Meteoritical Society、2017年7月27日、サンタフェ、米国
6. GaNへのフェムト秒レーザー照射における応力の評価、後藤 兼三, 宮川 鈴衣奈, 江龍 修、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月18日、東京
7. Fine periodic structures formed by femtosecond-laser irradiation onto sapphire substrate、Kenzo Goto, Reina Miyagawa and Osamu Eryu、EMS36、2017年11月10日、滋賀
8. Characterization of femtosecond-laser-induced periodic structures on SiC substrates、Reina Miyagawa and Osamu Eryu、EMS36、2017年11月10日、滋賀
9. Femtosecond-laser irradiation onto sapphire substrates in N2 ambient、Reina Miyagawa, Kenzo Goto and Osamu Eryu、ICNS12、2017年7月24日、フランス, ストラスブール
10. TEM observation of femtosecond-laser-induced periodic structures on SiC substrates、R. Miyagawa, Y. Ohno, M. Deura, I. Yonenaga, O. Eryu、ICSCRM2017、2017年9月18日、アメリカ, ワシントン
11. フェムト秒レーザー誘起周期構造の結晶性評価、宮川 鈴衣奈, 大野 裕, 出浦 桃子, 米永 一郎, 江龍 修、第9回 ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、2017年7月12日、北海道
12. フェムト秒レーザーによるサファイア基板への構造形成、後藤 兼三、宮川 鈴衣奈、江龍 修、先進パワー半導体分科会第4回講演会、2017年11月1日、名古屋

電気的、光学的性質

1. アルカン包接 Fe(II)Pt(II) 多孔性金属錯体の相乗的スピン状態変化、芳野 遼、三島 章雄、越山友美、大場正昭、日本化学会第98春季年会、2018年3月22日、船橋
2. Magnetic and Guest Adsorption Properties of Dianion-based Pseudo-pillared- layer-type Porous Coordination Polymers、Haruka Yoshino、Narumi Tomokage、Akio Mishima、Tomomi Koshiyama、Masaaki Ohba、The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets、2017年9月25日、仙台
3. Hofmann 型多孔性金属錯体のアルカン包接による磁気特性の制御と多重双安定性の創出、芳野遼、三島章雄、越山友美、大場正昭、錯体化学会第67回討論会、2017年9月17日、札幌
4. ジアニオンを用いたダブルレイヤー型多孔性磁性体の CO2 による磁気秩序相変換、芳野 遼、友景成美、三島章雄、越山友美、大場正昭、錯体化学会第67回討論会、2017年9月16日、札幌
5. Alkanes-Responsivity of a Magnetically-Bistable Fe(II)Pt(II) Porous Coordination Polymer、Haruka Yoshino、Akio Mishima、Jose A. Real、Tomomi Koshiyama、Masaaki Ohba、6th Asian Conference on Coordination Chemistry、2017年7月25日、メルボルン、オーストラリア
6. 磁気双安定な Hofmann 型多孔性金属錯体のアルカン類への応答性、芳野 遼、三島章雄、越山友美、大場正昭、第54回化学関連支部合同九州大会、2017年7月1日、北九州
7. Responsiveness to Alkane Derivatives of Magnetically-Bistable Fe(II)Pt(II) Porous Coordination Polymer、Haruka Yoshino、Akio Mishima、Tomomi Koshiyama、Masaaki Ohba、Interdisciplinary Symposium for Up-and-coming Materials Scientists 2017、2017年6月8日、大阪

電気化学的性質、腐食、触媒

1. エネルギー貯蔵のための金属ホウ素水素化物の研究、李 海文、HE Liqing、中島 裕典、FILINCHUK Yaroslav、 HWANG Sonjong、HAGEMANN Hans、JENSEN Torben、秋葉 悦男、日本金属学会、2017年9月6日、北海道大学

低温

1. Development of dc and ac magnetic-measurement system for a ferromagnetic superconductor, uranium digermanide、Akira Yamaguchi, Hiroyuki Tanaka, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama, Gaku Motoyama, Tomoo Yamamura、Actinides 2017、2017年7月10日、仙台
2. Crystal structure and magnetic properties of new ternary uranium compound U_3TiBi_9、Gaku Motoyama, Yoshinori Haga, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama, Tomoo Yamamura、Actindes 2017、2017年7月12日、仙台

強磁場、高圧

1. OVAL実験: 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、上岡修星、日本物理学会、2018年3月25日、千葉
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、上岡修星、日本物理学会2017年秋季大会、2017年9月15日、宇都宮
3. Probing Physics in Vacuum using an X-ray Free-Electron Laser, a High-Power Laser, and a High Field Magnet、T. Inada、Workshop on HIgh MAgnetic Fields for FUNdamental Physics (HIMAFUN)、2017年5月30日、トゥールーズ、フランス
4. Search for Vacuum Magnetic Birefringence with Pulsed Magnets、S. Kamioka、Light driven Nuclear-Particle physics and Cosmology 2017 (LNPC2017)、2017年4月21日、横浜
5. 共通試料環境機器の現状と今後の予定、渡辺真朗・奥隆之・河村聖子・高田慎一・高橋竜太・酒井健二・山内康弘・中村雅俊・宗像孝司・石角元志・坂口佳史・大内啓一・吉良弘・相澤一也、第9回MLFシンポジウム(2017年度量子ビームサイエンスフェスタ)、2018年3月2日、水戸

照射、原子力(材料)

1. 原子燃料被覆管用Zr－Nb－Mo合金の開発に関する研究成果概要、楊会龍、叶野翔、松川義孝、佐藤裕樹、阿部弘亨、第30回核燃料部会夏期セミナー、2018年7月7日、青森
2. Anisotropic tensile behaviors of recrystallized Zr-1.8Nb alloy sheet、H.L. Yang, S. Kano, Z. Zhao, J. Shen, Z. Duan, H. Abe、4th Asian Zirconium Workshop、2018年5月18日、ICC Jeju, South Korea

3. Study of Microstructure and Mechanical Properties of Dilute Binary Zr-Nb Model Alloys for the Applications of Nuclear Fuel Cladding、H.L. Yang, S. Kano, Z.G. Duan, Y. Matsukawa, K. Murakami, H. Abe、2017 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants、2017年4月27日、京都
4. Extended X-ray absorption fine structure study on gel/liquid extraction of f-block elements、Masahiko Nakase, Tohru Kobayashi, Hideaki Shiwaku, Takuya Kawamura, Kenji Takeshita, Tomoo Yamamura and Tsuyoshi Yaita、Actinide 2017、2017年7月13日、仙台
5. 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、室賀健夫、相良明男、野村和宏、櫻井星児、吉 永英雄、菅原孝昌、湯蓋邦夫、松川義孝、笠田竜太、藪内聖皓、木村晃彦、日本原子力学会、2018年3月28日、大阪
6. 核融合炉用低放射化V 合金の機械特性に対するCr及びTi濃度の影響、櫻井星児、野村和宏、吉永英雄、長坂琢也、室賀健夫、松川義孝、笠田竜太、日本金属学会、2018年3月20日、習志野
7. 核融合炉用低放射化V 合金の加工後の熱処理による回復・再結晶挙動に及ぼすCr及びTi 濃度の影響、櫻井星児、 野村和宏、 吉永英雄、長坂琢也、 田中照也、 相良明男、佐藤裕樹、日本金属学会、2017年9月8日、札幌

照射、原子力（アクチノイド）

1. 225Ac のDOTA 標識に関する諸条件の検討、加藤 俊貴、鷲山 幸信、、山村 朝雄、吉井 幸恵、吉本光喜、小林 正和、川井 恵一、第57回日本核医学会学術総会、2017年10月5日、横浜
2. Optimization of 225Ac labeling to DOTA conjugated peptide for targeted alpha therapy、K. Washiyama, T. Kato, T. Yamamura, Y. Yoshii, M. Yoshimoto, M. Kobayashi, K. Kawai、Actinides 2017、2017年7月11日、仙台
3. Measurement of half-life and IC-electron-spectrum variation of 235mU for various chemical environments、Y. Shigekawa, Y. Kasamatsu, Y. Yasuda, M. Kaneko, A. Shinohara、Actinides 2017、2017年7月10日、仙台
4. ウランフタロシアニン錯体の合成と磁化測定、渡邊博仁, 福田貴光, 白崎謙治, 山村朝雄、日本原子力学会2018春の年会、2018年3月27日、大阪
5. Synthesis and Magnetic Measurement of Uranium Phthalocyanine (UPc2)、Hirohito Watanabe, Takamitsu Fukuda, Kenji Shirasaki, Tomoo Yamamura、Actinides 2017、2017年7月10日、仙台
6. 229Thの壊変生成物を用いた短寿命自発核分裂測定装置の開発、後藤真一、東北大金研ワークショップ「アクチノイド元素の科学と技術」・第9回アルファ放射体実験室利用研究会、2017年11月27日、宮城県仙台市
7. 254Rfの自発核分裂における核分裂片の全運動エネルギー測定、後藤真一, 加治大哉, 土谷翔太, 青野竜士, 森本幸司, 羽場宏光, 大江一弘, 工藤久昭、2017日本放射化学会年会・第61回放射化学討論会、2017年9月6日、茨城県つくば市

分光、分析、NMR、メスバウアー

1. Nature of Shallowly Trapped Electron Centers in Cerium-Doped Garnet Mixed Crystals、Mamoru Kitaura, Kei Kamada, Shunsuke Kurosawa, Akimasa Ohnishi, and Kazuhiko Hara、nternational Conference on Defects in Semiconductors (ICDS 2017)、2017年8月1日、松江
2. Ce:GAGG結晶における隠れた電荷移動遷移の敷地エネルギーの決定、北浦　守、第369回蛍光体同学会講演会、2017年8月25日、東京
3. シンチレーターの分光学的研究からわかること、北浦　守、放射線科学とその応用第186委員会第26回研究会、2018年1月11日、仙台
4. 赤外光を使ってガーネットシンチレーター結晶中に潜む電子捕獲中心を見る、北浦　守、第31回日本放射光学会年会、2018年1月8日、つくば
5. 蛍光体材料における結晶欠陥を赤外光で探る、北浦　守、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月17日、東京
6. パルスグロー放電プラズマを用いた揮発性有機化合物の直接イオン化法の開発、布目陽子、児玉憲治、植木保昭、義家亮、成瀬一郎、我妻和明、化学工学会第83回年会、2018年3月14日、大阪
7. Detection of Volatile Organic Compounds in direct current pulse glow discharge plasma by Soft Plasma Ionization Mass Spectrometry、Yoko Nunome, Kenji Kodama, Yasuaki Ueki, Ryo Yoshiie, Ichiro Naruse, Kazuaki Wagatsuma、Colloquium Spectroscopicum Internatinale (CSI) XL (CSI 2017)、2017年6月12日、Pisa, Italy
8. $Mg_2Fe_{0.25}Si_{0.75}$－Hの合成および構造モデル、浅野耕太、Kim Hyunjeong、榊浩司、綿貫徹、土井正晶、藤田麻哉、日本金属学会、2018年3月20日、千葉県

中性子、電子、イオン、X線散乱

1. GRB位置決定のための小型衛星搭載用大型CsIシンチレータのMPPC読み出し性能評価、鳥越健斗、日本天文学会、2018年3月17日、千葉
2. SPHiNX 衛星で用いる GAGGシンチレータの温度特性、内田和海、日本天文学会、2018年3月17日、千葉
3. 硬X線偏光検出器PoGO+気球実験によるカニ星雲の偏光観測、高橋弘充、日本天文学会、2018年3月17日、千葉
4. X線ガンマ線で探るブラックホール近傍の物理、高橋弘充、研究会X@広島、2018年3月2日、広島
5. ガンマ線バースト用ガンマ線偏光観測衛星SPHiNX計画、高橋弘充、宇宙科学シンポジウム、2018年1月9日、相模原
6. Performance Study of Large CsI(Tl) Scintillator with MPPC Readout、Kento Torigoe、11th International "Hiroshima" Symposium on the Development and Application of Semiconductor Tracking Detectors (HSTD11)、2017年12月10日、那覇
7. 高エネルギー偏光観測で探るパルサーとパルサー風星雲の磁場構造、高橋弘充、日本 SKA パルサー・突発天体研究会、2018年1月6日、鹿島
8. Coincidence method to reduce Si-PM (MPPC) dark counts、Hiromitsu Takahashi、11th International "Hiroshima" Symposium on the Development and Application of Semiconductor Tracking Detectors (HSTD11)、2017年12月10日、那覇
9. PoGO+気球実験による 2016 年フライトの成果、高橋弘充、大気球シンポジウム、2017年11月10日、相模原
10. 将来X線偏光観測に向けたシンチレータ+MPPCでの低エネルギー応答の評価、鳥越健斗、日本天文学会、2017年9月13日、札幌
11. SPHiNX衛星で用いるGAGGシンチレータの基礎特性評価、内田和海、日本天文学会、2017年9月13日、札幌
12. ガンマ線バースト用ガンマ線偏光観測衛星SPHiNX計画、高橋弘充、日本天文学会、2017年9月13日、札幌
13. ガンマ線バースト用ガンマ線偏光観測衛星SPHiNX計画、高橋弘充、日本物理学会、2017年9月15日、宇都宮
14. 硬X線偏光検出器PoGO+気球実験で探る天体の磁場・幾何学構造、高橋弘充、磁気流体プラズマで探る高エネルギー天体現象研究会、2017年8月29日、東京
15. La1.75Sr0.25CuO4 における磁気励起の構造の詳細、池内和彦、菊池龍弥、中島健次、梶本亮一、脇本秀一、藤田全基、物理学会 第73回年次大会、2018年3月23日、千葉
16. Fe-impurity-induced magnetic excitations in heavily over-doped La0.7Sr0.3Cu0.95Fe0.05O4、K. Ikeuchi, T. Kikuchi, K. Nakajima, R. Kajimoto, S. Wakimoto, and M. Fujita、the 28th International Conference on Low Temperature Physics、2017年8月9日、Gothenburg, Sweden
17. Class structure of the low-energy magnetic excitations in over-doped La0.75Sr0.25CuO4、Kazuhiko Ikeuchi, Tatsuya Kikuchi, Kenji Nakajima, Ryoichi Kajimoto, Shuichi Wakimoto, and Masaki Fujita、International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2017、2017年7月17日、The Czech Republic
18. 銅酸化物高温超伝導体における電荷励起スペクトラムの二面性、山瀬博之、高温超伝導体とその関連物質における新規な物理、2018年2月1日、仙台
19. t-J模型における局所電荷による励起スペクトラム、山瀬博之、日本物理学会、2017年9月24日、岩手
20. 銅酸化物高温超伝導体における電荷とスピンの不安定性、山瀬博之、超伝導研究の最先端：多自由度、非平衡、電子相関、トポロジー、人工制御、2017年6月21日、京都
21. KamLAND2-Zenのためのメタルスカベンジャーによる液体シンチレータの純化、亀井雄斗、「ニュートリノフロンティアの融合と進化」研究会、2017年12月11日、琵琶湖グランドホテル
22. ニュートリノ実験のための低放射能化、清水格、第9回アルファ放射体実験室利用研究会　合同研究会、2017年11月28日、東北大学金属材料研究所
23. KamLAND2-Zenのためのメタルスカベンジャーによる液体シンチレータの純化、亀井雄斗、「宇宙の歴史をひもとく地下素粒子原子核研究」シンチレータ研究会SMART2017、2017年11月11日、タカミヤヴィレッジ
24. 公募研究：メタルスカベンジャーによる液体シンチレータ検出器の極低放射能化、清水格、「宇宙の歴史をひもとく地下素粒子原子核研究」2017年領域研究会、2017年5月21日、岡山大学

計算材料科学

1. 分子動力学シミュレーションによる高分子融液の構造変化に伴う動的性質の研究、仙田康浩, 國司倫太郎、日本物理学会第73回年次大会、2018年3月24日、千葉
2. 分子動力学シミュレーションによる溶融P4MP1の液液構造相転移、仙田康浩、日本物理学会 2017年秋季大会、2018年4月2日、岩手
3. Structural change in polymer melts on increasing density studied by molecular dynamics simulation、Yasuhiro Senda and Tomonori Kai、The 12th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science、2017年12月19日、仙台
4. Energy dissipation and tip stability in non-contact AFM studied by computer simulation、Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen、The 8th International Symposium on Surface Science、2017年10月26日、つくば
5. Electronic structure study on Zintl compoundd Na2ZnSn5 by using Wannier functions、J. Hirata, K. Akai, K. Kishimoto,, H. Kurisu, T. Koyanagi, S. Yamamoto、The 12th General Meeting of ACCMS-VO、2017年12月17日、仙台
6. Computer Simulation for Atomic Force Microscopy Using Coupling Method、Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen、The 9th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science、2017年8月11日、クアラルンプール、マレーシア

発　行　日　　2018 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