







Two-photon excitation photoluminescence (2PPL) images taken on the surface of GaN crystals grown with (a) the conventional multi-point-seed (MPS) technique and (b) the new MPS technique combined with flux-film-coated technique. GaN crystals grown with the conventional MPS technique consisted of several growth sectors: (0001), {10-12}, and {10-11} planes. In contrast, a surface of GaN crystals obtained with the new technique was composed of only a (0001)-plane, so that PL showed uniform emission intensity.

*Masayuki Imanishi, Takumi Yamada,

Division of Electric, Electronic and Information Engineering, Osaka University (a) (b)



はじめに

研究部共同利用委員会 委員長 藤原 航三

平素は東北大学金属材料研究所の共同利用・共同研究に多大なご協力をいただき有難うござ います。平成30年度の研究部共同研究報告をお届けいたします。本所は、平成22年4月に「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まいりました。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極めて活発な共同利用・共同研究の実施 によ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。平成30年度に実 施された本拠点の中間評価においても、極めて優れた研究成果や本所独自の国際化の取り組み などが高く評価され、総合評価で最高評価を受けました。さらに、平成30年11月には国際共 同利用・共同研究拠点に認定されました。認定後ただちに海外研究者を受け入れる制度設計を 行い、平成31年3月までの間に22件の国際課題を採択しました。今後は、材料科学分野で世 界トップレベル研究拠点の形成を目指す本学の活動を一層加速するとともに、我が国の材料科 学分野の研究力強化に益々大きく貢献することとなります。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、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 30 年度の研究部の共同研究では、国立大学 79 件(33 大学)、公立大学 8 件(6 大学)、 私立大学 18 件(14 大学)、国立共同利用機関 2 件(2 機関)、国立研究開発法人 14 件(6 機関)、 高等専門学校 4 件(4 校)、その他の国内研究機関等 2 件(2 機関)、海外機関 17 件(17 機関) の合計で 144 件が採択されました。本報告は平成 30 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(98件)、新素材共同研究開発センター(92件)、強磁場超伝導材料研究センター(104件) および計算材料学センター(36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。

国立大学		私立大学		海外機関	
北海道大学	2	岩手医科大学	1	National TAIWAN University	1
北見工業大学	1	東北学院大学	1	Indian Institute of Technology Delhi	1
室蘭工業大学	1	上智大学	3	Russian Academy of Sciences	1
弘前大学	1	東京理科大学	1	Northwestern Polytechnical University	1
秋田大学	1	工学院大学	1	Xi'an Jiaotong University	1
山形大学	1	中央大学	1	Dalian University of Technology	1
東北大学	15	早稲田大学	3	Chung-Ang University	1
筑波大学	1	新潟工科大学	1	University of Lyon1	1
宇都宮大学	1	金沢工業大学	1	Egypt-Japan University of Science and Technology	1
埼玉大学	1	大阪薬科大学	1	National University of Science and Technology MISiS	1
東京大学	5	関西大学	1	Kazimierz Wielki University	1
東京工業大学	2	関西学院大学	1	Leibniz Institute for Materials Engineering IWT	1
電気通信大学	1	近畿大学	1	Polish Academy of Sciences	1
横浜国立大学	1	九州産業大学	1	Korea Advanced Institute of Science and Technology	1
新潟大学	1	小計	18件	University of Science and Technology Beijing	1
静岡大学	2	国立共同利用機関		Guilin University of Electronic Technology	1
金沢大学	1	高エネルギー加速器研究機構	1	University of California Santa Barbara	1
山梨大学	1	核融合科学研究所	1	小計	17件
信州大学	1	小計	2件	合計	144件
名古屋工業大学	3	国立研究開発法人			
名古屋大学	3	物質・材料研究機構	2		
京都大学	2	産業技術総合研究所	1		
大阪大学	13	日本原子力研究開発機構	5		
福井大学	1	量子科学技術研究開発機構	3		
広島大学	2	理化学研究所	2		
島根大学	2	宇宙航空研究開発機構	1		
鳥取大学	1	小計	14件		
山口大学	3	高等専門学校			
香川大学	2	一関工業高等専門学校	1		
九州大学	1	鶴岡工業高等専門学校	1		
九州工業大学	1	宇部工業高等専門学校	1		
熊本大学	4	大島商船高等専門学校	1		
鹿児島大学	1	小計	4件		
小計	79件	その他			
公立大学		(財)電力中央研究所	1		
福島県立医科大学	1	総合科学研究機構	1		
富山県立大学	1	小計	2件		
名古屋市立大学	1				
大阪府立大学	3				
大阪市立大学	1				
兵庫県立大学	1				
小計	8件				

平成30年度 研究部共同研究 採択一覧 (機関別件数)

研究部共同研究件数調べ

・平成25年度~30年度

	重点	研究	一般	研究	若手萌	芽研究	ワークシ	ノョップ	海外	課題	言語	+
	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
平成30年度	1	1	106	106	10	10	5	5	24	22	146	144

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

金属・合金

1. 耐熱材料をめぐる最近の研究動向	
古原 忠・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	5

半導体

生体材料

3.	バイオマテリアル研究	東北ブロック交流会	
	成島	尚之・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	14

結晶構造(X線、電子線回折)

4.	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	
	鈴木 昭夫	20

強磁場、高圧

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組織形成の3次元解析	
	知場 三周・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	29
2.	3次元微視組織観察にもとづく低合金 TRIP 鋼の変形圧縮性と延性破壊挙動の解釋	明
	松野 祟・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	33
3.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	36
4.	低温超塑性を示す超微細不均質組織を有す Ti 合金の組織・構造解析	
	松本 洋明·····	38
5.	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	40
6.	鉄系マルテンサイトの組織形成に及ぼす2種類のマルテンサイトの影響の解明	
	森戸 茂一・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	42
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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	45
8.	熱インプリント加工による金属ガラスの熱伝導現象	
	麻 寧緒	47

半導体

9.	多光子顕微鏡を用いた GaN 結晶中の貫通転位イメージング	
	酒井 朗・・・・・	49
10.	窒化物半導体成長プロセスの基板面方位依存性	
	寒川 義裕・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	52
11.	単結晶ダイヤモンド/Si 接合界面の形成機構の解明	
	梁 剣波・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	54
12.	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	56
13.	裏面電極配置構造を有する希釈窒化物半導体太陽電池の開発	
	八木 修平	59
14.	In 系化合物半導体の結晶成長と物性評価	
	山口 智広・・・・・	61

15. GaN 縦型トランジスタ応用に向けた高品質 GaN 結晶成長

セラミックス

16.	複合構造を有する新規熱電材料の開発	
	荻野 拓・・・・・	66
17.	IR-FZ 法における酸化物単結晶の大口径化	
	綿打 敏司	68
18.	新規開発シンチレータの詳細測定と応用	
	高橋 弘充	71
19.	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	74
20.	藍鉄鉱 Fe3(P04)2·8H20 における鉄の挙動と結晶構造の変化	
	大嶋 江利子・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	76

超伝導材料

21.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	80
22.	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	83
23.	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·····	85
24.	高圧ねじり加工で作製された NbTi 合金の超伝導特性	
	西嵜 照和·····	88
25.	特異な結晶構造を有する遷移金属化合物における磁気秩序・磁気揺動の研究	
	大串 研也	91

磁性、磁性材料

26.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	93
27.	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	95

28.	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
29.	分子性磁性体が強磁場中で発現する量子磁気特性
	細越 裕子・・・・・100
30.	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
31.	3元系ウラン化合物の物質探索
	大橋 政司・・・・・104
32.	多座ラジカル配位子を用いた4f金属錯体を基調とする分子性磁石の探索
	石田 尚行・・・・・ 107
33.	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
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
35.	レアメタルフリー磁性材料の創成研究
	小嗣 真人・・・・・ 114
36.	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
37.	新規フラストレート磁性体 A₃ReO₅X₂および Ba₂MgReO₀の ESR による研究
	平井 大悟郎・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 119
38.	遍歴電子磁性を示すウラン化合物の臨界現象
	木村 憲彰・・・・・・122

複合材料

39.	多重外場応答型錯体の設計	
	張 浩徹・・・・・	125
40.	酸化グラフェンナノシートを用いたナノコンプレッサーの開発	
	速水 真也	128
41.	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-2	
	中瀬 正彦・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	131

生体材料

42.	歯科補綴装置への付加造形技術の応用	
	武本 真治	137

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

43.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	139
44.	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・・・・・・	141
45.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	143

薄膜、超微粒子

46.	白金(111)上への酸化物薄膜の(110)方位エピタキシャル成膜	
	内山 潔	146
47.	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	149
48.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	152
49.	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・・・・・・	156

精製、溶解、凝固、接合、相図

50.	ウランとカルシウムシリケート水和物の相互作用に関する研究	
	千田 太詩・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	158

結晶成長、欠陥

51.	印刷と焼成によるシリコン系混晶半導体のエピタキシャル成長のその場観察
	宇佐美 徳隆・・・・・161
52.	低エネルギー荷電粒子識別のためのホスウィッチ型シンチレーション検出器の開発
	川畑 貴裕・・・・・ 163

53.	機械学習による結晶成長その場予測に向けた基礎検討
	沓掛 健太朗・・・・・ 166
54.	複数種希土類ドープによる新規短波長シンチレーター材料開発
	清水 俊彦
55.	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
56.	引力系コロイドの2Dおよび3D結晶化過程の研究
	山中 淳平
57.	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
58.	ニオブ含有酸化物の晶出機構の研究
	太子 敏則
59.	Ce:GGAG シンチレータのリン光成分の低減化と宇宙観測への応用
	片岡 淳・・・・・ 180
60.	マルチフェロイック材料の単結晶育成と放射光局所歪み解析
	木村 耕治・・・・・184
61.	新規高エネルギー分解能シンチレータの開発と核医学への応用
	山谷 泰賀
62.	水素化物ターゲットを用いた反応性スパッタ手法の開発
	清水 是太······190
63.	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
64.	上電単結晶を用いた局温圧力センサーの開発
05	
65.	浴液放長における浴液構造と結晶性との相関の解明
	小泉 晴比古

結晶構造(X線、電子線回折)

66.	火星隕石に含まれる衝撃黒色化カンラン石の結晶学的研究
	三河内 岳・・・・・ 201
67.	蛍光体 Scheelite-powellite(灰重石-パウエル石)固溶体の結晶構造解析
	吉朝 朗······204
68.	多孔性粒子を利用した難水溶性薬物の溶解性および放出性制御に関する検討
	門田 和紀······208

69.	NaCa ₂ Cu ₂ V ₃ O ₁₂ ガーネットの構造相転移とデバイ温度の決定
	中塚 晃彦・・・・・ 210
70.	ペロブスカイトスラブ型酸化物 Sr₂(Ta, Nb)₂0ァにおける局所構造とドメイン構造
	堀部 陽一・・・・・ 212
71.	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 2
	小林 徹
72.	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

電気的、光学的性質

73.	CeF₃薄膜光伝導型紫外光センサにおけるフッ素欠陥制御
	小野 晋吾・・・・・ 218
74.	高エネルギー分解能シンチレータを用いた電子飛跡検出型コンプトンカメラの開発
	高田 淳史・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 221
75.	Study of optical properties of Na from ultraviolet to vacuum ultraviolet region
	Jacque Lynn F. Gabayno····· 225
76.	ホウ酸系光学結晶のガンマ線照射耐性と屈折率変化
	猿倉 信彦・・・・・ 227
77.	窒化物半導体デバイスの性能を制限する要因の解明とその克服に向けた結晶評価
	岡本 浩
78.	イオンモビリティ制御を用いた革新的水素貯蔵材料の開発
	中川 祐貴・・・・・ 232
79.	ネオジムドープ複合酸化物ガラスを用いた中性子シンチレータの開発
	エンピゾ メルヴィンジョン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・234

機械的性質

80.	金属材料の表面改質を考慮した接触・摩擦モデリング	
	渡邊 育夢	238
81.	Ti-xNb, xMo 合金の機械的性質と摩擦摩耗挙動	
	三浦 永理	240

低温

82. ビスマスを含む新奇ウラン化合物の探索 本山 岳・・・・・ 242

強磁場、高圧

83.	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	244
84.	新規鉄族合金水素化物の高温高圧合成	
	齋藤 寛之・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	248

照射、原子力(材料)

85.	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
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 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
87.	常陽・JMTR 中性子照射材の微細組織観察による照射組織発達過程と強度の相関則の
	研究
	福元 謙一・・・・・ 255
88.	高エネルギー粒子照射環境下における材料特性劣化の機構に関する研究
	長谷川 晃・・・・・ 256

照射、原子力(アクチノイド)

89.	アクチノイド金属間化合物の異方的伝導特性	
	芳賀 芳範・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	258
90.	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 良祟・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	260
91.	難治性・再発性がんの治療を目指したα線内用療法の開発	
	鷲山 幸信・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	262
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	265
93.	短寿命アルファ線放出核種における放射線防護のためのデータ取得	
	吉村 崇・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	269
94.	ウラン(VI)選択性尿素沈殿剤の耐久性に関する研究	
	野上 雅伸	272

分光、分析、NMR、メスバウアー

95.	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・・・・・ 2	275
96.	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・・・・・ 2	277
97.	超伝導転移端センサーによるトリウム 229 アイソマーエネルギーの測定	
	山口 敦史・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2	280
98.	LIBS ソータ開発に関する基礎研究	
	大和田 秀二・・・・・・2	282

中性子、電子、イオン、X線散乱

99.	電子ドープ型銅酸化物超伝導体におけるスピン・電荷励起への還元アニール効果
	石井 賢司・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 286
100.	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・・・・・ 290
101.	電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体 Pr1-xLaCexCu0₄の磁気励起と格子振動
	池内 和彦・・・・・ 292
102.	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・・・・・ 295

計算材料科学

103. 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・・・・・ 298

ロン	ヴィエト	ムイ・・・・・::::::::::::::::::::::::::::::::	304
----	------	---	-----

第4部 研究部 若手萌芽研究

金属・合金

半導体

磁性、磁性材料

3.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	313
4.	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·····	317

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

5.	静電浮遊法を用いた Y ₃ A1 ₅ 0 ₁₂ 融体の熱物性測定	
	小山 千尋	320

結晶成長、欠陥

6.	金属-有機構造体(MOF)の局所構造評価	
	田中 大輔・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	323
7.	バルク Mg および Mg-A1-Zn 合金中に生成した MgH₂の脱水素化機構の解明	
	近藤 亮太	325

照射、原子力(材料)

8.	核融合炉ブランケット材料中微細析出物の照射および熱時効下における安定性	
	叶野 翔・・・・・	327
9.	フッ化物結晶の放射線耐性評価	
	山ノ井 航平・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	330

計算材料科学

10.	分子性導体が示す多様な電荷秩序状態および,Fe-Mn-Si, Mg-Zn-Y 合金系の	
	長周期積層構造に対する第一原理計算	
	圓谷 貴夫・・・・・・:::::::::::::::::::::::::::::::	332

第5部 研究発表リスト

1.	平成30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	345

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・山崎由勝 研究分担者:宇部高専・濵崎亮吾,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 Yamazaki¹, Ryogo Hamasaki², Kazutaka Fujita1, Hidemi Kato³ ¹National Institute of Technology, Ube College, Ube 755-8555 ²Graduate Student, National Institute of Technology, Ube College, Ube 755-8555 ³Institute 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 Nd₆₀Ni₂₀Al₂₀ and La₅₅Ni₂₀Al₂₅ metallic glass was investigated. The LTTC treatment didn't affect the activation energy of α -relaxation region (or high elastic modulus region) and β -relaxation region (or low elastic modulus region).

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.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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、生活に必要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下においては、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 77K)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(または分子)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ことを仮 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おり⁹⁻¹¹,静的不 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.

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 Nd₆₀Ni₂₀Al₂₀ (at.%), La₅₅Ni₂₀Al₂₅ (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)

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示す. 図1に Nd₆₀Ni₂₀Al₂₀金属ガラスにおける3K/min,1Hzの動的応力緩和挙動を示す. 縦軸の tanð 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性構造に起因すると考えられるため、 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を表1に示す. このとき, 各緩和モードのピーク温度は損失弾性率の温度依存性から求められた. 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 α 緩和のピーク温度 T_{α} は顕著な変化は見られなかった. 緩和の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いると考えられる.

LassNivoAlps 金属ガラスでも同様の 測定を行った. 各緩和モードのピー ク温度を表1に示す.やはり、緩和 ピーク温度に顕著な変化は見られ なかった.緩和領域に在留応力が存 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, 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を引き起こし て消散したものと推測される.以上 より、低温熱サイクル処理を施して もガラス構造中には残留応力はほ ぼ蓄積しないと言え, 延性向上は別 の要因に起因すると考えられる.



図 1 低温熱サイクル処理を施した Nd₆₀Ni₂₀Al₂₀ 金属ガラスの動 的応力緩和挙動.加熱速度 3 K/min,周波数 1 Hz の条件で 測定された.

表 1 Nd60Ni20Al20 及び La55Ni20Al25 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,緩和ピーク温度は損失弾性率の温度依存性より求めた.

Cycle	La55Ni20Al25		Nd ₆₀ N	i ₂₀ Al ₂₀
number	T_{β} [K]	$T_{\alpha}[K]$	T_{β} [K]	$T_{\alpha}[K]$
0 (As-spun)	359	475	372	484
10	360	472	376	484
30	362	474	377	484
60	361	474	372	484

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2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2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 2 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.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

低温熱サイクル法がNd₆₀Ni₂₀Al₂₀及びLa₅₅Ni₂₀Al₂₅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α緩和のピーク温度Tαには顕著な変化は見られなか った.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を引き起こして消 散したものと推測される.以上より,低温熱サイクル処理を施してもガラス構造中には残留応力はほぼ蓄積しな いと言え,延性向上は別の要因に起因すると考えられる.

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.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は、平成 30 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.

<u>引用文献(Reference)</u>

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

第 2 部

研究部 ワークショップ開催

耐熱材料をめぐる最近の研究動向

研究代表者:東北大金研 古原 忠 研究分担者:東北大金研 今野豊彦 千葉晶彦 宇田 聡

Report of Workshop on Recent Advances in Heat Resistant Materials Tadashi Furuhara, Toyohiko Konno, Akihiko Chiba, Satoshi Uda Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: heat resistant materials, alloys, intermetallics, ceramics, self-healing materials

In this 2-day workshop, recent advance in research and development of various heat resistant materials were discussed; such as Ni-based superalloys, Co-based high entropy alloys, Ti-based heat resistant alloys, Mo-based intermetallic compound materials, SiC composite and oxide-forming, self-healing ceramics. The discussion made was useful for understanding the current status of heat resistant materials research.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

様々な社会インフラに用いられている構造用材料の安全性保証や長寿命化は、我々の社会システムの維持お よびさらなる発展に必要不可欠である.中でも極限環境下としての(超)高温での使用に耐える耐熱材料の重 要性は増しており、JST-ALCAや SIP 革新的構造材料など最近の大型プロジェクトのテーマでも取り上げられて いる.本所においては、歴史的にも耐熱鋼や SiC、金属間化合物などの耐熱材料応用を目指した新素材開発が行 われ、現在その研究成果の幾つかは社会実装されている.現在も複数の研究部門で耐熱材料が研究テーマとし て取り上げられており、その関心は高い.そこで、今回、耐熱材料の最近の研究成果と課題について、先述し たプロジェクトの参画者も含めて第一線の研究者より話題提供をいただき、広く討論を行うことを目的として 研究ワークショップを企画した。

<u>2. ワークショップの内容(Contents of Workshop)</u>

ワークショップは、平成 30 年 8 月 7~8 日の2 日間で開催された.金属系材料としては、複数の金属間化合物利用による Ni 基超合金の耐熱性向上,,生体用材料としても注目される Co 基ハイエントロピー合金の高温特性,航空機用エンジン部材としての Ti 基耐熱合金および超高温環境下での利用が期待される Mo 基金属間化合物についての組織と高温特性についての話題提供があった.また、耐熱セラミックス関係では、発電用などで注目される SiC とそのコンポジット開発とその特性,高温使用環境下でのクラック発生時に酸化物を生成して発生したクラックを修復する自己治癒セラミックス材料に関しての講演が行われた.以下に、二日間にわたった講演内容および議論の概要を記す。

(1) 金属間化合物(Ni 基超超合金)(耐熱材料)」

大阪府立大学 工学研究科 物質・化学系専攻 金野 泰幸

本講演では、新規な素形材開発を目的に、金属間化合物を用いた高温材料の基礎に関する詳細な説明があり、 その後、いくつかの応用例が示された。具体的には講演者らによって開発された Ni 基二重複相金属間化合物合 金(Ni 基超々合金)の状態図から組織制御に至る基本的考え方が述べられた。すなわち、L12 構造を基とする Ni₃Al や Ni₃Si に Ni₃Ti(D0₂4)、Ni₃Nb(D0₃)、Ni₃V(D0₂2)という異なった長周期規則合金を組み合わせることに より、二重複相組織を実現し、既存合金よりも格段に優れた高温強度や硬さが得られることが述べられた。さ らに、この特性を活かし、本合金はジェットエンジンのタービンブレードや自動車エンジンの過給器、摩擦攪 拌接合(FSW)用ツール、耐熱特殊環境用ボールベアリングやボルト・ナット、高温用金型などへの応用が展開 されていることが紹介された。また、このような応用研究を他大学や外部の研究機関、民間企業と共同で行う ことにより、「ものづくり」の基盤となる革新的性能をもつ素形材開発を合金設計・組織制御・プロセス最適化 により推進することが可能であることが強調された。

(2) 「高濃度(High Entropy) Co-Ni-Cr-Mo 系合金の高温強度特性」

東北大学 金属材料研究所 千葉 晶彦

本講演では、金属系生体材料の中でも優れた耐摩耗性を有する Co-Cr-Mo 合金、また Ni が加えられた Co-Ni-Cr-Mo 合金の耐熱合金としての特性を中心に基礎・応用の二つの側面から説明があった。さらに講演で は、このような概念が近年注目されている High Entropy 合金として理解できることが強調された。材料学的観 点からは積層欠陥により生成される応力などの場に置換型元素が集まることにより、鈴木効果が発現し、特定 の温度や変形速度において特異な機械的挙動が見られることが示された。一方、応用という観点からは Co-Cr-Mo 合金 が "COBARION" として商品化され、人工股関節の摺動部等での例が示された。特に、骨頭お よびライナーに Co-Cr-Mo 合金を用いた Metal-on-Metal (MoM) 型の人工股関節は、術後の関節可動域が大きく 脱臼が起こりにくい大径骨頭を用いることができるため、患者の QOL の観点から大きな期待が寄せられている 旨の報告があった。

(3) 「環境・エネルギー分野への応用を目指した炭化ケイ素繊維強化複合材料の開発」

東京工業大学 先導原子力研究所 吉田 克己

本講演では、高温(1000℃以上)、高熱勾配、腐食性雰囲気、放射線・粒子線照射などの苛酷環境下に耐える 高性能なセラミック材料の開発例として、炭化ケイ素(SiC)繊維を用いて設計された複合材料の作製方法から 応用例までの説明があった。具体的にはSiCファイバーをSiCマトリックスに埋め込むことによる複合化の効 果が報告され、アモルファスや結晶状態を制御することの重要性が述べられた。さらに、この方法を用いるた めには界面がポイントであること、そのためのファイバーの表面処理を電気泳動を応用することにより数百 nm オーダーの処理領域を生成することが可能であることが紹介された。応用という観点からは、このようなナノ、 ミクロレベルでの微構造制御に基づく信頼性の向上や特性・機能付与が、原子力・核融合分野、エネルギー・ 環境分野、宇宙航空分野等の過酷な環境下には必須であり、国内の企業等と協力して開発が進められていると の紹介があった。

(4) 「高機能構造材料としての Ni/Al₂O₃ ナノコンポジット」

長岡技術科学大学 機械創造工学専攻 南口 誠

本講演では、材料が使用時に局所的に き裂 として破壊された場合でも自動的に修復する自己治癒性能を有 する複合材料に関する基礎研究と将来の応用性に関する話題提供が具体例を用いて展開された。このような材 料は化学反応を新機能として有するいわゆるケミカルスマート材料として近年、注目を集めているが、実際に は自己治癒発現のためには き裂 表層部から複合部位界面にいたる領域での熱力学ならびに速度論的な制御が 必須であり、 Ni/Al₂O₃ ナノコンポジットにおける効果が豊富な実験データを用いて説明された。応用という観 点からも、自己治癒材料研究は、ジェットエンジン用材料開発以外にも数多くの応用が期待されており、耐火 物材料、自動車エンジン用自己治癒セラミックなどの分野において進行中の多様な産学連携プロジェクトが紹 介された。この他にも、化学反応による体積変化を力学機能として発現するケミカルアクチュエータの可能性、 さらに周辺物質との化学反応により材料を強化する手法の開発など、将来への方向性が提示された。

(5) 「耐熱 Ti 合金の高温変形挙動」

物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 御手洗 容子

本講演では、航空機ジェットエンジンとして利用されている Ti 基高温材料の紹介が冒頭にあり、特に機械的

特性が急激に劣化する 600℃ 以上における特性改善の必要性がクリープ特性および耐酸化特性の観点から議 論された。具体的には実用化されている Ti-6Al-4V に対して変態点の変化を最小にしつつ固溶強化を期待する 目的で添加される Sn や Zr のうち、前者は耐酸化特性を劣化させることを実験的に示すとともに、この問題を 改善させる元素を酸化試験を繰り返すことにより見出す過程に関するデータを交えての詳細な説明があった。 さらに高温形状記憶合金をジェットエンジンの動的部材に使用することによりエンジン熱効率を向上させるこ とが可能であるが、一方で実用に耐えうる材料は未だ見出されていないことへの言及があった。今後、Ti 合金 の高温強度ならびにクリープ特性に影響を及ぼすプロセスならびに組織因子を系統的に抽出し、高温力学特性 と耐酸化特性のバランスを有する材料の開発が、特に応用という観点から重要であることと述べられた。

(6) 「自己治癒セラミックスのポテンシャルとその可能性」

横浜国立大学 工学研究院 システムの創生部門 中尾 航

本講演では、ガスタービンなどの高温構造材料として大きな期待を集めている自己修復機能を付加するため に必要な外部環境因子と化学反応のバランスに関する報告がシリサイドなどのセラミックス系の高温材料を例 にとってなされた。すなわち、セラミックスは破壊靱性が金属材料に比べ大きく劣るため、微小な欠陥であっ てもそれを起点として容易に破壊すること、また、この種の素材は研削、研磨などによって形状加工しなけれ ばならないがこの工程において表面に微細なき裂が導入されやすいことなどから、自発的にき裂を感知し、き 裂のみを選択的に治癒する機能を材料に付加することが求められていることなどが、冒頭に述べられた。さら にこの自己治癒性が、適切な化学反応の選択が組成、形状、応力、反応熱など様々な要因に依存すること、換 言すれば初期条件だけではなく、バックキャスティング的視点が不可欠であることが強調された。また、この 分野では現在、国際標準化が進められており、自己治癒セラミックスの工業的実用化を進めるという観点から も国全体としての学際的な研究開発が必要であることとの説明があった。

(7) 「粒子線照射環境での SiC ナノミクロ構造と耐食性の変化」

東北大学 金属材料研究所 近藤 創介

本講演では、原子炉の事故耐性を向上させることを主な目的としチャンネルボックスや被覆管への応用が期 待されている炭化ケイ素(SiC)に関する最近の研究成果に関する研究が報告された。たとえばSiCが中性子照 射に晒される環境では、高温高圧水腐食が顕著になること、そして原因と課題解決のための指針が述べられた。 具体的には照射欠陥の導入量と腐食速度の相関を得るために加速器施設による照射線量の選択と欠陥導入量の 制御、腐食環境下を再現するための電気化学試験による溶解挙動の調査の結果が報告された。さらに単結晶と CVD等の方法で作成された多結晶SiCの比較、および表面にドーパントをイオン注入することによる表面改質 にも言及があった。一方、使用温度として想定される400°C 近傍において起こる照射クリープ変形に関しては、 このクリープが照射線量に対して敏感に反応する時期は、照射のごく初期のみでありそれ以降は飽和傾向を示 すことが示された。すなわち、この温度において照射により形成された5nm程度の格子間原子型の転位ループ は応力が緩和する方位に配列することが詳細な構造解析により示された。最後にこれらの実験結果を通して、 今後のSiCの開発において特に重要な事項に関する紹介がなされた。

(8) 「超高温材料 MoSiBTiC の材料プロセッシングによるミクロ組織制御と超高温特性」 東北大学 工学研究科 知能デバイス材料学専攻 吉見 亨祐

本講演では、高融点金属であるモリブデンを基とする新しい耐熱合金の開発について、その経緯から近年の 動向に至る報告がなされた。すなわち、凝固経路が複雑で予測が難しいとされてきた Mo-Si-B 三元系合金の凝 固組織の詳細な調査の結果、液相面投影図には示されていなかった新しい凝固経路が見出されたこと、それに 基づき、モリブデン相のほかに Mo₅SiB₂相、TiC 相、Mo₂C 相を構成相とする複相組織を得られたことが冒頭に 述べられた。報告された。そしてその組織を最適化することにより、1400°C の超高温でも従来の耐熱モリブデ ン合金の2倍以上の高温強度を発揮する材料を得ることが可能であることが報告された。さらに1800°Cにおける Mo-Si-B 三元系状態図の提案があり、合金設計への糸口ができたこと、そしてこの材料が実用化されること により、冷却や熱遮蔽コーティングが無くても1500°C 以上の超高温での使用が可能となり、ガスタービンやジェットエンジンなどのエネルギー変換効率は飛躍的に向上するなどの効果が述べられた。

3 まとめ (Conclusion)

以上の講演に関する,活発な討論が行われたことで,先進耐熱材料の研究開発に関する理解が深まった. 今後本所を含めた研究コミュニティにおける耐熱材料の今後の研究に生かされることを期待する.

謝辞(Acknowledgement)

本ワークショップの開催にあたっては、一般社団法人日本鉄鋼協会東北支部からの協賛もいただいた.ここ に厚く御礼申し上げる次第である.

第4回窒化物半導体成長に関する集中議論

研究代表者:東北大金研 松岡 隆志 研究分担者:東北大多元研 福山 博之 4th Intensive Discussion on Crystal Growth of Nitride Semiconductors (IDGN-4) Takashi Matsuoka¹, Hiroyuki Fukuyama²

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai, 980-8577 Keywords: GaN, semiconductors, MOVPE, electronic device

4th Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors (IDGN-4), held on November 18-20, 2018, is aimed to analyze the status quo, find the direction to take in the future and the problems that need to be solved in the field of crystal growth of nitride semiconductors. To achieve this, the number of participants is limited to 50 persons including researchers from abroad, and the straightforward discussions are greatly encouraged among the selected professionals. Participants are expected to have common understandings in the current technologies and to find out the way to solve problems in the crystal growth. IDGN-4 consists of 8 technical sessions, 23 numbers of invited speakers, and 41 numbers of participants. IDGN-4 covers wide range of topics such as GaN vertical power devices, GaN-based high electron mobility transistors, device processes, defect properties, epitaxial growth technologies, bulk growth technologies, and characterization of defects.

<u>1. 緒言</u>

窒化物半導体は、ワイドギャップ半導体と呼ばれる材料の一種であり、Si や GaAs などの従来の半導体材料で は未踏とされていた青色発光ダイオード(LED)や、緑色から紫外までの領域における半導体レーザを実現して きた。素子を構成している結晶材料の枠組みと、発光層として用いられている InGaN は、本ワークショップの主 催者の一人である松岡の提案と技術である。1996年には、この青色発光ダイオードを用いて、白色 LED が実現 され、2025年には世界の照明の 55%がこの白色 LED になると予測されており、そのときの省エネ効果は我が国 の総発電量に匹敵するとされている。さらに、紫外半導体レーザは高密度 DVD のピックアップに用いられてい る。窒化物半導体は、光素子ばかりではなく、電子デバイスへの応用も注目されている。その第1の理由は、従 来から役に立ってきた半導体材料である Si や GaAs と異なり自発分極を注している点にある。第2の理由は、従 来の半導体に較べて遙かに高い電圧に耐えることである。今では、GaN をチャネルとした高電子移動度トランジ スタ(High Electron Mobility Transistor; HEMT)は、現用の第4世代の携帯電話の無線基地局において電力増幅器 として利用されている。数年後にサービスの始まる第5世代では、その使用周波数は、利用者の利用増加に対応 できるよう帯域を広くするために、第4世代の周波数 3.9 GHz を一桁以上高くすることが求められている。近年 では、GaN 縦型デバイスを用いた耐圧 1 kV を超える低損失スイッチングデバイスや、水銀ランプを代替する AlGaN 系紫外発光素子への応用が期待されている。これらの窒化物半導体デバイスは、有機金属気相成長を中心 とした結晶成長技術に支えられている。すなわち、従来の半導体と異なり、同一材料からなる単結晶基板が存在 しないため、素子構造を形成する結晶成長技術は、従来の概念と大幅に異なっている。結晶学的には、現状の窒 化物半導体の結晶品質は、従来の材料に較べて極めて劣悪である。例えば、交通信号機に用いられている結晶の 転位密度は10⁸⁻⁹/cm²であり、従来からある化合物半導体の転位密度10³/cm²より5桁以上高い。以上のことから、 さらなる窒化物半導体の発展のためには、結晶成長技術の革新が必須である。

窒化物半導体の世界的な国際学会(International Conference on Nitride Semiconductors; ICNS)は、1995年に始ま る。本ワークショップの主催者の一人である松岡を含めたメンバーで、隔年開催として 1997年に日本で開催し た。会議の参加者は750名に達し、大人数過ぎて議論ができないため、2000年に、新たに International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN)の日本での開催を計画した。4セッションの同時進行で、150名の参加を目論んで のことであった。蓋を開けてみると、550名余りの参加があり、そこでの議論もできていない。一方、東北大学で は、本ワークショップの主催者の一人である福山が 2005 年から 2007 年までの間に 5 回の窒化物半導体研究の最 前線してきた。2009 年からは本所の研究部共同研究(重点研究)研究会"窒化物半導体の高品質結晶成長とその 素子応用"を開催し、2012 年までに毎年 6 回開催してきた。本ワークショップは、広く海外からも話を聞こうと、 上記研究会を発展させて 2012 年から隔年で Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors (IDGN)と題し、 窒化物半導体を取り巻く現状を分析し、結晶成長の分野で解決されるべき問題を見つけることを目的として開催 してきている。深く議論を行うために、参加者を 50 人程度に制限している。今回は、第4回の開催となる。2012 年度に開催した IDGN-1 では、光デバイスの作製技術を中心に、AIGaN や InGaN などの結晶成長技術が未熟な材 料について、熱力学計算に基づく理論解析から実際に結晶成長を行った結果について議論を行った。2014 年度に 開催した IDGN-2 では、電子デバイスと光デバイス屋から結晶の課題を明示してもらい、結晶成長技術の課題を 抽出し、課題を達成するための結晶成長技術について議論を行った。2016 年度に開催した IDGN-3 では、電子デ

今回の IDGN-4 では、GaN 縦型パワーデバイス、GaN-HEMT、不純物取り込み制御技術、および、結晶欠陥の 高度評価技術について、先駆的に研究を行っている研究者を招待し、議論を行った。

2. ワークショップの概要

IDGN-4 は、11 月 18 日から 20 日にかけて 東北大学金属材料研究所講堂で行った。タイ ムテーブルを表 1 に示す。18 日にはウェルカ ムレセプションを行い、テクニカルセッショ ンは 19 日から 20 日に行った。テクニカルセ ッションは計 8 セッションで構成し、各セッ ションに 2 名から 4 名の招待講演者から各 30 分の講演をいただいた。

第一セッションの Electronic Devices I では、 GaN 縦型パワーデバイスの開発状況につい て議論を行った。高出力・高耐圧トランジス タについての当代きっての専門家である加 地徹名古屋大学教授には、GaN 縦型パワーデ バイスの自動車応用に求められる性能、低オ ン抵抗を実現するための点欠陥制御技術と して求められる残留不純物濃度の制御技術、 および、p 型伝導を選択的に得るための Mg イオン注入技術について、最新の成果をご報 告頂いた。昨年仙台の国際センターで開催さ れた International Conference on Solid State Devices and Materials 2017 (SSDM 2017)で素晴 らしい招待講演をされていた University of California, Davis の Srabanti Chowdhury 教授に は、この IDGN だけのためにアメリカからお 越し頂き、縦型パワーデバイスの様々な構造 に対する作製技術についてご紹介頂いた。引 き続き、それらのデバイスの実現に求められ



る課題について議論した。福井大学の葛原正明教授は、Siのイオン注入とRIE エッチングを用いたトレンチ MOS FET の作製プロセスと電気特性との関係について議論頂いた。閾値電圧 10 V 以上のノーマリ・オフ動作が達成さ れ、電界効果移動度 75 cm²/Vs に達していた。さらに、SiO₂ 絶縁膜中のイオンに起因した閾値のヒステリシスも 報告された。

第二セッションの Electronic Devices II では、金属-半導体界面のショットキー特性や GaN と同様にパワーデバ イス用材料として期待されている SiC について講演があった。福井大学の塩島謙次教授は、走査型内部光電子放 出顕微鏡を用いて様々な半導体デバイスの金属-半導体界面や半導体-半導体界面の電気的不均一性についてお 話しされた。電圧ストレスやアニールによってダイオードの理想因子や障壁高さの面内分布が変化することが示 された。走査型内部光電子放出顕微鏡は、熱劣化現象、デバイスの信頼性、および、表面ダメージなどの現象の 評価に有効であることが示された。京都大学の木本恒暢の講演では、窒化物半導体の対抗馬であり、窒化物半導 体素子より先行している SiC デバイスに発生する主要な欠陥と、欠陥の種類と電気特性との関係について詳細に まとめて報告された。欠陥の種類とデバイス構造の関係から、動作特性に影響を及ぼす欠陥の種類が特定されて いた。また、pn ダイオードにおいて動作中に積層欠陥の拡張による素子破壊が生じることが報告された。この破 壊現象は、再結合促進構造の導入により回避できることも示された。

第三セッションの Growth I では、窒化物半導体の主材料 GaN の周辺材料である BN と AIN の結晶成長技術に ついて議論した。弘前大学の小林康之教授は、BN 剥離層を介した GaN 結晶成長技術について報告下さった。サ ファイア基板上に膜厚 3 nm の BN 層を挿入し、その上に GaN を結晶成長することで、BN 層を介して GaN とサ ファイアを容易に剥離できることを示された。GaN と BN の間に AIN 層を挿入することで GaN の配向性が向上 し、結晶品質が改善されることが明らかとなった。Hexatech/Asahi Kasei の Leo Schowalter 氏の講演では、AlGaN 系 UVC-LED の開発状況と、高品質 AIN バルク成長について議論を行った。UVC-LED においては、AIN 基板上 に AlGaN を歪成長させた構造は、サファイア基板上に作製した構造よりも、結晶品質が良く、デバイス性能も優 れていることが示された。バルク AIN 基板については、直径 2 インチの高品質単結晶基板を作製できることも報 告された。

第四セッションの Growth II では、GaN バルク成長技術について議論を行った。ポーランド高圧物理学研究所 (Institute of High Pressure Physics; UNIPRESS) の Malgorzata Iwinska 氏の講演では、GaN の HVPE 成長における 不純物ドーピングと GaN の結晶品質や電気特性との関係について議論が行われた。低抵抗 GaN 基板を得るため に Si や Ge をドープし、Ge をドープした場合のみ 5 × 101⁹ cm⁻³以上の高いキャリア濃度が達成できることが分 かった。高抵抗基板を得るために、Mn、Fe および C のドーピングを試み、結晶品質や電気特性について比較し、 議論が行われた。山口大学の只友一行教授の講演では、転位密度低減のために、SiO₂ストライプマスクを用いた ハライド気相成長(HVPE) 選択成長技術について報告があった。選択成長を二回繰り返すことによって、貫通転 位密度 10⁴ ~ 10⁵ cm⁻²の低転位 GaN 結晶を得ている。東北大学多元物質科学研究所の秩父重英教授の講演では、 アモノサーマル法を用いた高品質 GaN バルク結晶作製技術の進展について報告があった。成長条件の最適化によ って、成長速度 1000 μm/day を達成し、長さ2 インチの m 面 GaN 結晶を得ている。曲率半径 1460 m と極めて大 きい、反りの小さい高品質な GaN 結晶がアモノサーマル法で得ている。

第五セッションのTheoryでは、第一原理計算に基づいた混晶成長や不純物取り込み、および、表面や界面の機構について議論を行った。九州大学の寒川義裕教授の講演では、第一原理計算と熱力学計算に基づいた混晶成長と不純物取り込みの成長極性依存性について計算結果が示された。三重大学の伊藤智徳教授の講演では、第一原理計算に基づいた構造安定性について議論を行った。三重大学の秋山亨准教授の講演では、表面エネルギーや界面エネルギーの安定性から選択成長時に形成されるファセット形状について議論があった。

第六セッションの Electronic Devices III では、GaN HEMT 技術やプロセス技術について議論を行った。東京工業 大学の宮本恭幸教授の講演では、GaN HEMT を用いた集積回路技術について報告があった。北海道大学の佐藤威 友准教授の講演では、光化学反応を用いた低ダメージェッチング技術について報告があった。弘前大学の岡本浩 教授の講演では、DLTS 法を用いた N 極性 p 型 GaN の深い準位の評価結果について議論を行った。東北大学国際 集積エレクトロニクス研究開発センターの末光哲也教授の講演では、N 極性 GaN 逆 HEMT の作製と動作特性、 および、逆バイアスアニールによる動作特性の変化について報告があった。

第七セッションの Growth III では、AlGaN/GaN ヘテロ構造の作製技術と AIN 結晶の新しい作製技術について報告があった。福井大学の山本暠勇教授の講演では、GaN 縦型パワーデバイスを作製するための RIE エッチングと再成長技術について報告があった。東北大学多元物質科学研究所の Marsetio Noorprajuda 氏の講演では、GaN 結晶

の Ga と Al との置換反応による AIN 結晶の作製技術について報告があった。

第八セッションの Characterization では、欠陥の評価技術について報告があった。大阪大学の酒井朗教授の講演 では、Na フラックス法で成長した GaN 結晶の転位低減現象について詳細に解析し、成長表面のファセット形状 だけでなく、成長界面に形成されたボイドが転位密度低減の役割を果たしていることが報告された。さらに、意 図せず混入する不純物がリーク電流に寄与することが報告された。ファインセラミックセンターの姚永昭氏の講 演では、アルカリエッチングや X 線回折を用いた GaN 結晶中の貫通転位のバーガースベクトルの方向や大きさ の特定手法について紹介があった。東北大学金属材料研究所の谷川智之講師の講演では、多光子励起フォトルミ ネッセンスを用いた転位の非破壊観察技術について講演があった。HVPE 法で作製した GaN 結晶中に存在する貫 通転位の複雑な構造を、試料を加工することなく観察できることが示された。千葉大学の石谷善博教授の講演で は、フォノンを介した励起子の生成・消滅に関する報告があった。

<u>3. おわりに</u>

IDGN-4 の招待講演者は計 23 名で、参加者は計 43 名となった。参加者を制限したことにより、セッション間 に 30 分の休憩時間を設けていたが、議論が白熱し、講演時間が超過したため、休憩時間は全て討論時間に充られ た。このような少人数制のワークショップ形式について好評の声が多かった。

<u>謝辞</u>

IDGN-4 は 2018 年度国際共同研究センターワークショップ(採択番号 2018WS3)、金属材料研究所研究部共同 研究利用(ワークショップ開催)、東北大学多元物質科学研究所、科学協力学際センター、および、福田結晶技術 研究所の支援を受けて実施された。



ワークショップの様子



19日午後に撮影した集合写真(講堂内)



20日午後に撮影した集合写真(本多光太郎像前)

バイオマテリアル研究 東北ブロック交流会

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 Block ~Biomaterials Research from Women Researchers~ Takayuki Narushima, Kyosuke Ueda Department of Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: biomaterials, metals, ceramics, polymers, women researchers

A workshop entitled "Exchange Meeting on Biomaterials Research in Tohoku Block, Biomaterials Research from Women Researchers" was held on August 24, 2018 at the Lecture Hall in IMR, Tohoku University. It consisted of four lectures from guest women researchers, one plenary lecture, and twenty poster presentations from students in Tohoku block. The guest speaker lectures covered metals (S. Hiromoto, NIMS), ceramics (Y. Shirosaki, Kyushu Institute of Technology), cells (Y. Higuchi, Kyoto University), and bio sensors (A. Hirano-Iwata, Tohoku University). They introduced not only their own research topics but also their working styles and career paths as women researchers. A short, three-minute presentation was included in each poster presentation. The presenters of the top four presentations were honored with a "Poster Presentation Award" and a commemorative certificate.

1. バイオマテリアル研究の必要性

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。平成29年度は「バイオマテリアル研究 東北地区交流会」を開催し、東北地区のバイオマテリアル研究の 人的・技術的交流を行った。東北地区を含めてバイオマテリアル研究者は女性が多いことから、3年目となる平 成30年度は、「女性研究者が語るバイオマテリアル研究」と題して、全国の新進気鋭な女性研究者を講師とした 講演会を開催した。

2. ワークショップ開催概要

2018年8月24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ブロック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ブロック講演会

「女性研究者が語るバイオマテリアル研究」

- 共催 ・日本金属学会東北支部
 - ・軽金属学会東北支部
 - ・日本学術振興会第176委員会
- 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

・東北大学男女共同参画推進センター(TUMUG)

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を配付した。

開催ポスター(プログラム)

0

概要集表紙 東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ \otimes 日本バイオマテリアル学会東北ブロック 講演会 女性研究者が語るバイオマテリアル研究 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·基調講演(招待講演: 35分, 基調講演50分) 東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ 10:00 有機-無機複合体を用いたケイ酸化学種と細胞応答性の解明 招待講演1 カ州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系 准教得 城崎 由紀 九州工業大学大学院 工学研究院 物質工学研究系 准教授 城崎 由紀 日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会 10:40 人工細胞膜を用いた薬物副作用センシング 招待講演2 東北大学 材料科学高等研究所・電気通信研究所 3 東北大学 材料科学高等研究所·電気通信研究所 教授 平野 愛弓 11:20 **生体内溶解性Mg合金のためのリン酸カルシウム被膜の開発** 招待講演3 物質・材料研究機構構造材料研究拠点腐食特性グループ主幹研究員属本祥子 女性研究者が語る 物質・材料研究機構構造材料研究拠点 腐食特性グループ 主幹研究員 廣本 祥子 12:00 昼休み 13:30 機械的連結様式を有する超分子によるバイオマテリアル機能の創発 バイオマテリアル研究 基調講演 - 次世代バイオマテリアル設計に賭けた四半世紀の研究戦略-日本バイオマテリアル学会 会長・東京医科歯科大学 生体材料研究所教授由井伸彦 14:25 細胞膜表面への低分子抗体修飾による細胞間接着の改善 招待講演4 京都大学大学院 薬学研究科 講師 樋口 ゆり子 開催日:2018年8月24日(金)9:50-17:50 第2部 学生ポスター発表(20件程度) 15:10 **ショートプレゼンテーション**(ひとり3分) 講演会場:東北大学金属材料研究所 2号館1階 講堂 16:15 ポスター発表・審査(90分) 17:45 閉会のあいさつ 東北大学大学院 工学研究科 教授 山本 雅哉 È 催: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 第3部 学術交流会・学生ポスター表彰(18:15~ @レストラン「萩」) 催:日本学術振興会第176委員会 共 ● 時 平成30年8月24日 (金) 9:50~17:50 日本金属学会東北支部 東北大学金属材料研究所 2号館1階 講堂
 (夢ぬ野) 第1部,第2部:無料 第3部:一般 3,000円 学生 1,000円 軽金属学会東北支部 東北大学大学院工学研究科 材料システム工学専攻 上田恭介 E-mail: ueda@material.tohoku.ac.jp TEL: 022-795-7295 東北大学男女共同参画推進センター(TUMUG) 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 共催: 日本金属学会東北支部, 軽金属学会東北支部 日本学術振興会第176委員会 東北大学男女共同参画推進センター(TUMUG) マテリアル創製共同研究プロジェクト 学生ポスター発表募集 (講演申込締切: 7/13、概要締切: 7/30) 学生ポスター発表を募集いたします。ショートプレゼンテーション(3分))を実施の上、ポスター内容が優れた発表を 個秀ポスター発表賞として表彰いたします。なお、発表学生全自の旅資は当講演会より支持いたします。 申込:上記中以みにメールにて1.象素者・共著者に名。2. 雨は、3. ポスターのトル、4. 油酸各、明記のこと

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~

司会: 山形大学大学院理工学研究科 教授 山本 治

10:00 招待講演1 「有機-無機複合体を用いたケイ酸化学種と細胞応答性の解明」

九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系 准教授 城崎 由紀

司会: 岩手医科大学歯学部 教授 武本 真治

10:40 招待講演2 「人工細胞膜を用いた薬物副作用センシング」

東北大学材料科学高等研究所·電気通信研究所 教授 平野 愛弓

11:20 招待講演3 「生体内溶解性 Mg 合金のためのリン酸カルシウム被膜の開発」

物質・材料研究機構構造材料研究拠点腐食特性グループ 主幹研究員 廣本 祥子 12:00 集合写真撮影、 昼休み

司会: 東北大学大学院工学研究科 教授 山本 雅哉

13:30 基調講演 「機械的連結様式を有する超分子によるバイオマテリアル機能の創発

```
-次世代バイオマテリアル設計に賭けた四半世紀の研究戦略-」
```

- 日本バイオマテリアル学会会長・東京医科歯科大学生体材料研究所 教授 由井 伸彦
- 14:25 招待講演4 「細胞膜表面への低分子抗体修飾による細胞間接着の改善」 京都大学大学院薬学研究科 講師 樋口 ゆり子

~第2部学生ポスター発表~

司会: 東北大学大学院工学研究科 准教授 上田 恭介

15:15 ショートプレゼンテーション

- P1 「Thermo-responsivity study on novel LCST-type homopolymer: Poly(2-hydroxyisobutyl acrylate)」 山形大学大学院有機材料システム研究科 甘 三奇
- P2 「3D プリンター用レジンの機械的特性および製作精度の評価」 東北大学大学院医工学研究科 王 鋭
- P3 「レジン支台築造した歯根の荷重耐久性」 東京歯科大学 川崎 貴裕
- P4 「グリセロール由来の生体親和性・生分解性ポリカーボネートの開発」 山形大学工学部 高橋 順子
- P5 「蛍光標識細胞膜アンカー型ペプチドを用いた細胞標識の試み」 東北大学大学院工学研究科 大場 倭利
- P6 「後重合修飾を用いたエーテル系側鎖を含む生分解性ポリカーボネートの合成と生体親和性の 評価」 山形大学大学院有機材料システム研究科 箱崎 俊太
- P7 「多分岐ポリグリシドールを用いた新しい抗血栓性材料の開発」 山形大学大学院理工学研究科 阿部 雅大
- P8 「C-C カップリングによるポリアルブチンの合成と抗菌作用」 岩手大学大学院理工学研究科 梶原 里華
- P9 「皮膚組織再生用材料から溶出する金属イオンの細胞毒性試験」 山形大学大学院理工学研究科 布施 光輝
- P10 「二段階熱酸化による歯科用 Ti 合金上への TiO2 膜作製と抗菌性評価」 東北大学大学院工学研究科 佐藤 直生
- P11 「微量金属元素ドープチタン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 鈴木 香苗
- P12 「Fabrication of Ag and Ta-containing amorphous calcium phosphate films by RF magnetron sputtering and their bioresorbability」 東北大学大学院工学研究科 Jun Wu
- P13 「骨再生における早期の組織応答に及ぼすリン酸オクタカルシウム (OCP) の影響」 東北大学大学院歯学研究科 黒羽根 壮
- P14 「Grain morphology and texture formation in a biomedical Co-Cr-Mo alloy fabricated by electron beam melting」 東北大学大学院工学研究科 趙 宇凡
- P15 「Effect of heat treatment temperature on microstructures and fatigue strength of Co-Cr-Mo alloy clasps prepared by selective laser melting」 東京医科歯科大学 Nuttaphon Kittkundecha
- P16 「X線CTを用いた 3D積層造形用 Co-Cr-Mo 合金粉末及び造形物の評価」 東北大学大学院工学研究科 青田 昇哉
- P17 「レーザー積層造形法で製作した CoCrMo 合金への熱処理条件の検討」 東北大学大学院工学研究科 加嶋 祐佳
- P18 「電子ビーム積層造形された N 添加 Co-Cr-Mo 合金の逆変態熱処理による組織変化および力学特 性変化の評価」 東北大学大学院工学研究科 宮城 俊美
- P19 「生体用 Co-Cr-W-Ni 合金における結晶粒径が塑性変形挙動に及ぼす影響」 東北大学大学院工学研究科 植木 洸輔
- P20 「Cryogenic thermal and high pressure torsion processing of Ti-Ni-Cu-Zr based crystal/glassy alloys」 東北大学大学院工学研究科 Jing Jiang

16:15 ポスター発表・審査 金属材料研究所ラウンジ

17:45 閉会のあいさつ 東北大学大学院工学研究科 教授 山本 雅哉

~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と成果

参加者数は総勢61名、うち学生27名、大学教員34名であった(図2参加者の集合写真)。

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、東北大工 山本雅哉教授、代表者の成 島および分担者の上田准教授を中心に相談して決定した。招待講演は、金属(NIMS 廣本先生)、セラミックス(九 州工業大学 城崎先生)、細胞(京都大学 樋口先生)、バイオセンシング(東北大学 平野先生)と、各分野で活躍され ている女性研究者に講師をしていただき、ご自身の研究内容のみならず女性研究者としての働き方やキャリアパ スについてもご講演いただいた。基調講演は、日本バイオマテリアル学会 会長の東京医科歯科大学 由井先生に バイオマテリアル研究の今後についてご講演いただいた。

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 件の応募が あり、タイトル査読の結果全件発表可とした。ポスター発表の前に、各自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。そ の後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、優秀ポスター賞4件を選定し、表彰した(図4 表彰式の様子)。なお、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。



図2参加者の集合写真(金研2号館入り口にて)



図3 ポスターセッションの様子



図4 優秀ポスター賞受賞者

優秀ポスター賞受賞者(図4左から)
P10:東北大学大学院工学研究科 佐藤 直生
P11 東北大学大学院医工学研究科 鈴木 香苗
P8: 岩手大学大学院工学研究科 梶原 里華
P6: 山形大学大学院理工学研究科 箱崎 俊太

今年度は、女性研究者を招待講演者とした講演会であったため、本学の男女共同参画推進センター(TUMUG)に も後援いただき、センターの Facebook や機関誌にて広告していただいた。

本講演会に関連して、共同研究や共著論文執筆・投稿等、以下に示す成果をあげることができた。

• 学会発表

講演者である城崎准教授と東北大歯・濱井助教の共同研究により、国際会議での発表を行った。

Ryo Hamai, Osamu Suzuki, Yuki Shirosaki, Yukari Shiwaku, Toshiki Miyazaki.

"Comparative Study of Apatite Formation on Copolymer Modified with Different Anionic Functional Groups in Simulated Body Environment."

Bioceramics 30 (30th Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine) Nagoya, Japan October 26-29, 2018

・共同研究

講演者である平野教授が代表を務める新規プロジェクトに、東北大工・山本教授が参画することとなった。 ・共著論文執筆

東北大歯・鈴木教授のグループからポスター発表を行った大学院生の組織再生に関する研究において、共同 研究を行いバイオマテリアル関連雑誌への論文を投稿中である。

<u>4. 予算執行状況</u>

予算執行状況を以下に示す。

	配分額	執行額	残額
旅費	630,000	373,500	256,500
消耗品	277,000	162,725	114,275
合計	907,000	536,225	370,775

*旅費の割合: 373,500円/536,225円=0.70 執行総額の7割を旅費として使用した。

<u>5.2019年度活動予定</u>

本ワークショップは成島らが代表となって今年度で3年目であるが、2019年度も継続して開催予定である。 2019年度からは、歯学系からの視点でのバイオマテリアル研究ということで、代表を本学歯学研究科鈴木治教 授に交代して既に申請済みである。

日本のバイオマテリアル研究が 40 年の節目であることから、東北地区でのバイオマテリアル研究およびこれ まで開催されてきたワークショップの展望について、シニアと若手の研究者が話し合う機会を提供することを目 的として、「バイオマテリアル研究を牽引する研究者(シニア研究者)との対話」と題した交流会を開催する。各 分野の東北ブロックの准教授および助教クラスの中堅・若手研究者の先生方と、その分野の基礎を築き上げ、現 在も研究を牽引する著名なシニア研究者に基調講演を行っていただく。

なお、2019 年度は、金属材料研究所が主催する学際・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 成プロジェクト(加藤 秀実 教授)の国際会議(iLIM-4)および金属材料研究所・本学歯学研究科および医工学 研究科共同プロジェクトである 14th International Workshop on Biomaterials in Interface Science と併催とする。上述 国際会議の開催により、生体材料の研究者が仙台に集合することから、本ワークショップをそのサテライト講演 会と位置づけることで国内外からの参加者および共同研究シーズ探索の場として期待できる。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本ワークショップは、東北大学金属材料研究所、千葉晶彦教授の支援の下、開催された。感謝の意を表する。

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

研究代表者:東北大院理 鈴木 昭夫 研究分担者:東北大院理 栗林 貴弘 東北大金研 杉山 和正

Recent Developments in Materials Structure Science with Synchrotron Radiation X-rays Akio Suzuki, Takahiro Kuribayashi, Kazumasa Sugiyama¹ Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: synchrotron radiation, high pressure, material science, Earth science

From December 13th through 14th, a workshop on the recent developments in materials structure science with synchrotron radiation X-rays was held at the Institute for Materials Research, Tohoku University. Nearly fifty participants attended the workshop each day. The objective of the workshop was to communicate the latest results of experimental research on high-pressure science and to discuss the study's prospects for using the forthcoming synchrotron radiation facility in Japan. On the night of the 13th, there was an opportunity for participants to communicate, and they vigorously exchanged opinions and information. Participants asked the lecturers questions and gave comments after one another. During the two-day workshop, we were able to discuss with experts from various fields in high-pressure science. We also succeeded in conveying the appeal of high-pressure science using synchrotron radiation to people who have not experienced high-pressure experiments.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

高温超伝導や磁気特性など、圧力を加えることによって様々な物質が新奇の性質を発現する。地球惑星科学に おいても、圧力は天体内部の深さに置き換えられるため、惑星の形成・進化や、地震・火山など内部で起こる諸 現象の研究に高圧実験は極めて重要な役割を果たしている。このような高圧力下で起こる現象を「その場」で観 察するためには、放射光を代表とする量子ビームの利用が不可欠である。放射光高圧実験の分野では、当初粉末 構造解析が主であったが、近年では粉末回折に例えばX線イメージングや分光測定など、様々な測定を組み合わ せた実験が展開されるようになった。さらに、密度汎関数法などを用いた計算科学との連携により、電子状態の 理解や未知構造物質の探索などが行われるようになり、放射光高圧科学は新たな局面を迎えている。

この様な現状を踏まえ、本ワークショップでは放射光を用いた高圧力下での研究に関係した実験および理論計算の専門家を招き、最近の研究成果を聞いて今後の方向性を議論する場を設けた。そして、今後新たな展開が予想できる高圧物質科学の将来展望に関する意見交換を行った。

<u>2. プログラム(Program)</u>

本ワークショップを東北大学金属材料研究所2号館講堂において、平成30年12月13日(木)および14日(金) に開催した。プログラムは下記のとおりである。

プログラム

12月13日(木)

- 13:30-13:40 「開会の辞」 鈴木 昭夫 (東北大学)
- セッション I (座長 鈴木 昭夫)
- 13:40 14:10 「超高圧変成岩と超高圧クロミタイト:日本からの最初の報告とその意義」 西山 忠男 (熊本大学)
- 14:10 14:40 「実験室と天然におけるグラファイト-ダイアモンド相転移と結晶化・組織化メカニズム」 大藤 弘明 (愛媛大学)

14:40-15:10 「超深部起源天然ダイアモンドと起源がよくわからないダイアモンド」鍵 裕之 (東京大学)

- 15:10-15:30 ~~ 休憩 ~~
- セッションⅡ (座長 山本 文子、有馬 寛)
- 15:30-16:00 「窒化ホウ素多形の高圧相転移と材料応用への展開」 谷口 尚 (物質・材料研究機構)
- 16:00 16:30 「放射光を利用した新物質合成・難水素化アルミニウム合金の水素化物」 齋藤 寛之 (量子科学 技術研究開発機構)
- 16:30-17:00 「超高圧合成法を活用した新しい触媒材料の探索」 山田 幾也 (大阪府立大学)
- 17:00-17:30 「超高圧力環境での様々な化学反応を利用した新物質・新結晶の創製」 長谷川 正 (名古屋大学)
- 17:30-17:50 「強い重力場を用いた新規物質プロセス」 徳田 誠 (熊本大学)
- 17:50-18:40 ポスターセッション
- 18:40-20:30 意見交換会

12月14日(金)

- セッションⅢ (座長 丹羽 健)
- 9:00 9:30 「高圧力を用いた水素-グラファイト層間化合物の生成」 中山 敦子 (岩手大学)
- 9:30-10:00 「高圧合成を用いた負熱膨張材料の探索」 東 正樹 (東京工業大学)
- 10:00-10:30 「高圧合成で酸素を取り込む」 山本 文子 (芝浦工業大学)
- 10:30-10:50 ~~ 休憩 ~~
- セッションIV (座長 鍵 裕之)
- 10:50-11:20 「X線吸収分光を利用した高靭性スティショバイト多結晶体の破断面観察と高靭性化機構の解明」 西山 宣正 (東京工業大学)
- 11:20-11:50 「高圧熱処理による金属ガラスの局所構造変化」 柴崎 裕樹 (物質・材料研究機構)
- 11:50-12:10 「地球深部含水素鉱物中の水素位置の解明に向けて」 栗林 貴弘 (東北大学)
- 12:10-13:30 ~~ 昼食休憩~~
- セッションV (座長 中山 敦子)
- 13:30-14:00 「多核金属錯体の結晶構造とフォトルミネッセンスの圧力依存性」 小澤 芳樹 (兵庫県立大学)
- 14:00-14:30 「超高圧下で合成された新規二元系窒素化物の結晶化学と圧縮特性」 丹羽 健 (名古屋大学)
- 14:30 15:00 「高圧 X 線回折を用いた水素化物の高圧構造変化の観察」 中野 智志 (物質・材料研究機構)
- 15:00-15:20 ~~ 休憩 ~~
- セッションVI (座長 杉山 和正)
- 15:20-15:40 「放射光 X 線を用いた閉鎖系における Al に富む含水ブリッジマナイトの状態方程式の決定」 柿 澤 翔 (愛媛大学)
- 15:40-16:00 「火星隕石に見られる衝撃により黒色化したかんらん石」 竹之内 惇志 (東京大学)
- 16:00 16:30 「衝撃波圧縮と地球生命の起源」 古川 善博 (東北大学)
- 16:30-16:40 「閉会の辞」 杉山 和正 (東北大学)

ポスターセッションプログラム

- 13_P01 「Viscosity of potassium titanosilicate melt at high pressure」 鈴木 昭夫 (東北大学)
- 13_P02 「高圧下での ε-FeOOH の弾性波速度測定」 池田 理 (東北大学)
- 13_P03 「月の斜長岩質地殻形成条件に基づく含水マグマオーシャン初期組成の推定」 村主 樹 (東北大学)
- 13_P04 「Water effect on the mantle melting at the top of the lower mantle」 中嶋 彩乃 (東北大学)
- 13_P05 「X線・中性子回折を用いた玄武岩ガラスの圧力誘起構造変化の解析」 大橋 智典 (東北大学)
- 13_P06 「高温高圧実験による下部マントル鉱物への窒素の取り込み量の検討及び地球深部窒素循環に関する 考察」 福山 鴻 (東京大学)
- 13_P07 「合成 guyanaite の P-V-T 状態方程式」 市東 力 (東北大学)
- 13_P08 「アンモニウム塩を用いた新規タングステン窒化物の超高圧高温合成」 佐々木 拓也 (名古屋大学)
- 13_P09 「Cd_xPt₃O₆ (x = 0.8, 0.9, 1.0)の高圧合成および伝導特性」 飯田 睦大 (芝浦工業大学)
- 13 P10 「圧力誘起相転移による3種のSrIrO3多形の合成」 菊地 優平 (芝浦工業大学)
- 13_P11 「The effects of pressure and temperature on sulfur partitioning between silicate magma and Fe-FeS melt: To analysis of sulfur isotope fractionation」 堀岡 祥生 (東北大学)
- 13_P12 「Stability of (Mg, Fe)CO₃ high-pressure polymorph under iron-rich lower mantle conditions」 前田 郁也 (東 北大学)

セッション I は地球科学に関するもので、ダイアモンドなど天然の地球深部物質についての講演で構成した。 続くセッション II は超硬材料や触媒材料など、材料科学の研究者に発表を依頼した。ポスターセッションは学部 生から大学院博士後期課程までの学生を中心に発表を依頼し、ワークショップで発表いただく著名な研究者と充 分議論できる場を設けた。

二日目のセッションIVでは、放射光を利用した X 線分光など実験技術を中心とした内容にした。午後のセッションVは高圧下での結晶構造と物性に関する講演を依頼した。最後のセッションVIは若手研究者を中心とした発表で締めくくった。

<u>3.まとめ(Conclusion)</u>

両日ともおよそ 50 名の参加者があり、どのセッションにおいても活発な質疑・応答が行われた。



図1. 愛媛大学大藤教授による発表



図 2. ポスター発表



図 3. 意見交換会

二日間にわたるワークショップにおいて、高圧物質科学に関連する様々な分野の専門家と議論を深めることが でき、新規の放射光を利用する新たな方法論の提案や実験技術の進展へと繋がることが期待される。また、放射 光高圧科学に関連する本ワークショップを材料関連の研究者および放射光ユーザーの集中参加のもと開催したこ とにより、これまで放射光を利用されていなかった方々や高圧実験の経験が無い方々に放射光高圧科学の魅力を 伝えることができた。

日本強磁場コラボラトリにおける物性研究の現状と展望

東北大学金研 淡路智、野尻浩之、平田倫啓、佐々木孝彦

GIMRT Workshop, Nov.26-28, IMR, Tohoku University Present status and future prospect of high field research in High Field Co-laboratory Japan

> S. Awaji, H. Nojiri, M. Hirata and T. Sasaki Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: High magnetic field, Superconducting magnet, Pulsed magnet, Research in high magnetic field, NMR

The IMR workshop "Present status and future prospect of high field research in High Field Co-laboratory Japan " was held on Nov. 26-28, 2018. The workshop focuses on the strategy in the high magnetic field science through the deep discussions between high field facilities and users in Japan. The developments and operation of the 25T cryogen-free superconducting magnet, the world record of 1200 T pulsed field, a long and flat pulsed field and so on were reported from the facilities. 45 oral presentations and 26 poster presentations were given in the three days workshop. Through the workshop, the present status and strategies about the high magnetic field researches in Japan were discussed.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

強磁場を利用した物性研究は、磁性、超伝導、半導体など多彩な領域にわたり、日本では物性研と阪大がパルス 強磁場、東北大と物材機構が定常強磁場を共同利用施設として提供し、大きな成果をあげてきた。一方、世界の 現状に目を向けると、パルス強磁場が世界一線の水準にある一方で、定常強磁場は、米国の国立強磁場研究所 (NHMFL)の 45T の定常強磁場を筆頭に、フランス、オランダ、中国で、40T 級の定常強磁場施設が整備されつつ あり、施設面では、日本が立ち後れて来た。この中で、日本の4施設は全日本の強磁場施設として「強磁場コラ ボラトリ」形成を始動し、2012 年には、日本学術会議のマスタープランと文科省のロードマップに採択され、金 研ではこの計画の一環として高温超伝導を活用した 25T 無冷媒超伝導磁石を導入した。従来型の金属系超伝導材 料による 20T の壁を破り、ハイブリッド磁石では不可能な長時間・高安定・超高品質な強磁場環境の提供が可能 になったことで、強磁場センターの共同利用件数は 20%増、海外ユーザーも急増している。さらには、今後の日 本の定常強磁場の戦略として、30T 無冷媒超伝導磁石の導入とハイブリッド磁石を置き換える 40T 級への開発が 目指されている。一方で、強磁場コラボラトリーは、従来の施設間連携から、共同利用の公募、受け入れの一体化 の新しいステージに移行しようとしており、これを契機に、日本の強磁場研究の現状、施設の現状の認識を共有 し、今後の日本の強磁場研究の戦略と展望を明らかにすることが求められている。

本研究会では、このような認識の下で日本の主だった強磁場研究者を集めて、日本の強磁場および関連分野の 研究について、報告と討論を通じて認識を深め、将来への戦略を形成することを目的とした。その中で、金研に おいては、日本におけるただひとつの定常強磁場施設として、今後の方向を明確にして、強磁場コミュニティと の連携を深めることを目指した。現在日本の研究能力の低下が憂慮されているが、その原因として、個々の研究 グループの個別研究を越えた、総合的な研究戦略の欠如やそれを支える基盤的環境の劣化がある。このような現 状を打破するためには、金研や物性研等の中核的研究機関が、研究の展望を確立する先頭にたち、また、付置研・ 共同利用研として、基盤的な大型施設等を維持・発展させてゆくことが求められている。今回の研究会で、全国 の関係研究者を集めて、研究の戦略を議論し確立することで、日本の強磁場研究のみならず物性研究全般に大き く寄与する議論が実施出来た。また、超伝導材料や磁性材料の研究で重要な役割を果たしている金研の現状をア ピールする機会ともなった。

<u>2. 研究会</u>

研究会の日程としては、1、2 日目は、強磁場コラボラトリを形成する各施設の現状報告、ユーザーによる先端的な強磁場研究、さらには関連分野の研究者を広く集めて、今後強磁場分野で発展する可能性のあるテーマを発掘し、広い立場から議論を行った。3 日目は科会として、強磁場 NMR 利用研究など、金研が中心となっている分野において、突っ込んだ議論を企画した。プログラムでは若手の講演を多く取り入れ、人材育成にも配慮することで、人材育成・発掘面を目指した。参加人数は、1 日目 65 人、2 日目 54 人、3 日目 34 人と盛況であった。以下にその内容を簡単に纏める。

1 日目は、強磁場センター長野尻の挨拶と趣旨説明に続いて、強磁場を利用した磁性体の研究についてのセッションが行われた。木村(金研)によるマグノンのボーズ凝縮に伴う、方向に 2 色性について、キーノート講演があり、その後、Coオケルマナイトの磁気異方性(阪大、赤木)、有機スピンらだ一物質におけるスピン—格子分離現象について、野村(物性研)が報告し、活発な意見交換が行われた。澤田(阪大)は、ヘリカルハニカム反強磁性体 α-Cu₂V₂O₇の磁化と ESR を、厳(物性研)は、ブリージングパイロクロア反強磁性体の 100 T 超強磁場磁化 過程について報告した。これらの報告では、阪大と東大の施設の連携の現状と物性研のメガガウス施設の有用性があらためて示された。最後に、三井(鹿児島大)から、定常強磁場下の磁性研究として、強磁性材料の選択的合成についての講演が行われた。

午後前半のセッションでは、冒頭、JASRIの中村(金研客員教授)から、放射光分光の磁性体研究への応用、特に 強磁場を利用した選択的磁化測定や、ナノプローブ型 XMCD 装置の紹介があり、放射光と強磁場という異分野融 合により新しい学術的な展開が行われている実例として、意見交換が行われ、東北放射光における展開への期待 についても、質問等があった。引き続いて物性研の池田(金研客員研究員)から、LaCoO3の磁場誘起スピンクロス オーバー転移について、磁歪測定等の紹介があり、金研の定常強磁場における磁歪測定装置立ち上げについても 述べられた。強磁場下の研究のターゲットととしてのエキシトン相について活発に意見交換がなされた。

引き続いて、強磁場下の輸送現象の研究について幾つかの講演が行われた。三宅(物性研)は、SnSe における巨 大磁気抵抗効果を紹介し、駒田(阪大)は、異方的フェルミ面を持つ NbAs におけるベリー位相の効果について発表 した。三田村(物性研)は、高精度の輸送係数測定の手法開発について、詳細な報告をおこない、今後の様々な系へ の応用について質疑が活発に行われた。

午後後半のセッションでは、冒頭、物性研の嶽山により、1000Tクラス超強磁場発生装置の現状と将来という 題目で、キーノート講演が行われた。嶽山は、物性研の電磁濃縮法の開発の歴史を纏めながら、1000T領域の磁 場発生について、詳しくのべ、期待されるサイエンスの展開について示唆的な提示を行った。引き続いて、光学 手法による研究について、発表が行われ、今中(物材機構)が、サイクロトロン共鳴による量子ホール系の研究につ いて、木下(物性研)が、シングルパルステラヘルツ時間領域分光法の開発とハイスピードカメラを用いたイメー ジングという2つの挑戦的な課題について報告した。竹端(物材機構)は、二層グラフェンのバンド構造について、 サイクロトロン共鳴を利用した研究を紹介した。セッションの最後には、掘出(九大)が、定常強磁場を利用した研 究の話題として、YBa2CusO7ナノコンポジット薄膜の磁束ピンニングについて講演を行った。

これらの講演を通して、高度の光学的手法を用いた磁性研究、トポロジーによる輸送現象、超強磁場下の特異 な電子状態、量子極限での物理、メガガウス領域におけるサイエンス、定常強磁場を利用した酸化物超伝導体材 料研究、強磁場材料プロセスなどの、多様な研究の展開と施設間連携の重要性、強磁場と他分野の連携の重要性 があらためて示された。

その後ポスターセッションが行われ、27件の発表が行われ、そのうち3件にポスター賞が贈呈された。ポスタ ーセッションの後に意見交換の懇親会が行われ、活発な交流があった。

2日目午前は、主に超伝導材料に関連する講演が前半に5件と、強磁場輸送に関して5件の発表が行われた。 木須(九大)は鉄系を含む高温超伝導材料の均一性について、その詳細な評価結果と強磁場特性の関連について 報告した。特に今後の高温超伝導強磁場磁石開発について重要な問題である。岡田(東北大金研)は、ナノ粒子 を人工ピンとして導入した希土類系高温超伝導テープの高磁場臨界電流特性について、その詳細な磁束ピンニン グ特性について報告した。吉田(名古屋大)は、希土類系高温超伝導テープにおいて薄膜成長制御によって導入・ 最適化された人工ピンにより高性能化が得られ、世界トップレベルの高温超伝導テープ線材の強磁場特性につい て講演した。BADEL(東北大金研)は、高温超伝導マグネットについて 25T 無冷媒超伝導マグネットを例として、 そのクエンチ挙動の解析と保護方法についてのべ、将来の高磁場無冷媒超伝導マグネットの可能性について報告 した。掛谷(京大)は、単結晶に微細加工を施した準粒子トンネル伝導の強磁場特性について報告した。特にパ ルス強磁場中の固有トンネル分光法によって、超伝導ギャップや擬ギャップに関する情報が得られ、高温超伝導 のペアリング機構解明を実現したいとした。休憩を挟んで後半の強磁場輸送特性に関しては、徳永(物性研)が 60T までのパルス強磁場を用いたビスマスの強磁場中特性を、塩貝(東北大金研)が定常強磁場を用いた超伝導 上部臨界磁場と量子ホール効果を、松田(東大物性研)が破壊型パルスによる 240T 中の W ドープ VO2の光測定 を、Huynh(東北大 AIMR)が BaMn2Pn2の輸送特性を、な侯(東北大金研)が、定常強磁場中の詳細 2 軸回転機 構を用いた輸送特性についてそれぞれ発表した。近年発生時間と精度が向上しているパルス強磁場を用いた輸送 特性研究と、高磁場無冷媒超伝導マグネット等を用いた精密輸送測定が行われるようになり、超伝導材料を始め たとした様々な輸送特性研究の進展が感じられた。

2日目午後は強磁場フォーラムが開催され、淡路(東北大金研)、金道(東大物性研)、萩原(阪大極限)から 各強磁場施設の現状と将来計画についての報告後に、強磁場コラボラトリー計画の現状と今後の計画について野 尻(東北大金研)が報告した。定常強磁場としては金研の無冷媒超伝導マグネットの 30T アップグレード計画、 パルス強磁場としては阪大を中心とした西日本強磁場科学研究会(KOFUKU ネットワーク)や、東大物性研の 1200 T 発生、フラホイールの更新について述べられた他、パルス・定常強磁場の共同利用の一本化がいよいよ実 施されようとしていると報告した。さらに、日本学術会議「第23期学術の大型施設計画・大規模研究計画に関 するマスタープラン」応募に向けて準備が進んでいることや、東北大金研が新たに国際共同利用・共同研究拠とし て採択され、Global Institute for Materials Research Tohoku (GIMRT)としてスタートを切ったと報告された。その後、 野村肇宏氏(ドレスデン強磁場研究所)の2018年度三浦賞受賞が発表され、表彰式と記念講演会が行われた。終 了後は強磁場センター見学会が実施された。

3 日目の11月28日は、終日 NMR 分科会が行われた。午前の冒頭には、本年6月27日に72歳で逝去された Cladue Berthier博士(フランス国立科学研究センター・グルノーブル強磁場研究所・前所長)の追悼記念行事が実施された。生前、同氏と関係の深かった福島県立医大の開氏、京大の石田氏、原研の徳永氏の3名により追悼講演が行われ、親日家であった同氏と日本人コミュニティーとの研究・文化交流について、氏の業績と共に紹介があった。

これに続く午前前半のセッションでは、まず野尻研の平田から金研強磁場施設と強磁場 NMR 研究の現状説明 が行われた後、高圧やパルス磁場下における強磁場 NMR 研究について、4 つの講演が行われた。このうち、高圧 については、強磁場と組み合わせたトポロジカル電子状態の研究(平田)について紹介があった。この中では、 NMR を用いた新しい物性評価手法の実例が紹介され、トポロジカル研究の今後の展開方向の一端が明らかにな った。また、パルス強磁場を用いた NMR 研究においては、物性研やフランス Toulouse の施設と北大、原研のグ ループ等の連携により、従来難しかったパルス磁場下での緩和率測定(北大・井原、荒島)や超伝導体のスペク トル測定(原研・徳永)などで初期ブレークスルーの達成が報告された。これにより、定常磁場では到達困難な 50 テスラ級での NMR 研究の多様性と新たな可能性が大きく広がったことが明確に示された。

続く午前後半のセッションでは、超伝導体や有機伝導体に関する講演が4つ行われた。このうち3つの講演は、 超伝導体の示す磁性(京大・石田)、強い相互作用がもたらす重い電子状態(神戸大・藤)、隠れた秩序(原研・ 酒井)などの研究に関わる経過の報告であり、金研強磁場センターが世界に誇る25テスラ 無冷媒超伝導磁石を 今後最大限に活用していくことで、その理解が格段に進展すると期待出来ることが示された。また、有機伝導体 の研究(東大・宮川)においては、電荷秩序転移とトポロジカル状態のマクロな検証に加え、ミクロな構造学的 視点からの新たな知見が紹介され、多様な物質系におけるNMR研究の最近の広がりが明らかになった。 11月28日の午後前半のセッションでは、磁場誘起超伝導や多極子秩序の研究について3つの講演が行われた。 この中では、銅酸化物高温超伝導体(千葉大・深澤)、遍歴電子磁性体(岡山理科大・久保)、低次元有機錯体 (福島県立医大・開)等の特性を強磁場や化学処理により制御し、その磁性と構造を検証した結果に加え、励起 状態などに関する結果も示され、超伝導との関係性について活発な議論が行われた。

午後後半のセッションでは、まず物性研でのパルス強磁場 NMR 設備の現状に関する講演が行われた(物性研・ 松井)。パルス磁場の磁場変化を平坦化したフラットトップ磁石を用いて NMR を行うことで、世界に先駆けて 緩和率測定を実現した最近の技術革新について紹介された。引き続く講演では、超伝導と原子の価数の関係に関 する研究報告が2つ(兵庫県立大・水戸、島根大・藤原)行われた。この中では、強磁場を用いた価数転移や揺 らぎに関わる最新の成果が紹介され、この分野の研究の活発さが示された。その後、金研強磁場施設における今 後の活動や共同利用体制について多方面から議論が行われ、利便性向上のため宿泊施設の連泊制限の緩和や、情 報の共有とコミュニティー活性化を促進するための定期的な研究会開催が提案され、その方向での活動方針が確 認された。

<u>3.まとめ</u>

3日間に渡って強磁場の発生から、それを用いた強磁場研究について集中的に議論ができた。今後、日本の強 磁場研究は、強磁場コラボラトリーによってパルス・定常強磁場とユーザーが一体となった体制がより強力とな る。東北大金研も国際共同利用・共同研究拠点 GIMRT となり、本研究会によって施設とユーザー間の深い議論 がなされ、今後の強磁場研究の発展する体制が整ったと言える。

<u>4. 謝辞</u>

本研究会を実施するにあたり、 只野七重氏、鈴木桃子氏、嶋美和子氏には多大なる協力をいただいた。この場を借りて感謝申し上げます。謝辞以外の本文は敬称略とさせて頂きました。ご了解下さい。

第 3 部

研究部 一般研究

ラスマルテンサイトの組織形成の3次元解析

研究代表者:名古屋工業大学 知場 三周

Three-dimensional analyses for microstructure evolution of lath martensite structure Tadachika Chiba¹

¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 4666-8555 Keywords: Martensite, Ferrous alloys, Crystallography, Three-dimensional observation

Microstructural evolution of lath martensite (α) in low-carbon 18%Ni maraging steel were investigated through EBSD analyses and three-dimensional observation by using serial sectioning technique. In order to observe the initial stage of martensites at room temperature, specimens were cooled into specific temperature just below M_s temperature after austenitization and were directly tempered before water quenching, by reference to Greninger-Troiano heat treatment [1]. It is often observed that martensites which were nucleated at prior austenite grain boundary at initial stage of martensite transformation have specific growth direction nearly parallel with prior austenite grain boundary. Furthermore, it is also confirmed that the half of martensites nucleated at prior austenite grain boundary tends to satisfy the near Kurdjumov-Sachs orientation relationship with respect to neighbor austenite grain. From the three-dimensional observation, it is revealed that the martensite which connected to another martensite has small misorientation against connected another martensite since the early stage of transformation, leading to the formation of sub-block microstructure.

<u>1. 緒言</u>

近年, さらなる高強度化・高靭性化が求められる鉄鋼材料では, 添加元素の成分調整や各種加工熱処理法 を駆使した緻密な組織設計が行われており, 優れた特性を有する鉄鋼材料の開発が進められている. 鉄鋼材 料中では様々な相変態組織が観察されるが, せん断型変態により得られるラスマルテンサイトは高密度の格 子欠陥を含む微細な組織であり, 高強度鋼の重要な組織となる. 従ってラスマルテンサイト組織が如何に形 成するかを理解することは, さらなる高強度化に向けた組織制御の観点から重要である. 特に低炭素鋼ラス マルテンサイトでは粗大な階層組織 (パケット組織およびブロック組織) が形成するが, その直接的な要因 は明らかになっていない.

一般的にラスマルテンサイトの変態開始温度(Ms点)は室温よりも高く,室温までの冷却で変態が完了する. 従って,組織形成過程を調査するためには冷却過程を直接観察する必要がある.Zhangら[2]は加熱ステージ とレーザー顕微鏡を用い,冷却中のマルテンサイト変態に伴う表面起伏をその場観察し,室温まで冷却後に 電子線後方散乱回折法(EBSD法)も合わせて行うことで,低炭素鋼ラスマルテンサイトの変態初期組織の観察 とその結晶方位解析を行っており,方位差の小さなバリアント対(V1/V4あるいは V1/V8)が旧オーステナ イト粒界から隣接して核生成する様子を捉えている.しかしこの手法は表面起伏の観察であるため,自由表 面の影響を受けて生成するラスマルテンサイト(表面マルテンサイト)であることに留意する必要がある. 一方,GreningerとTroiano[1]は、オーステナイト化処理後にMs点直下まで試料を冷却することで一部のオー

ステナイトをマルテンサイト変態させ、その後、焼き戻し温度まで直接加熱することで焼き戻しを行い、変 態初期のマルテンサイト組織を室温にて観察している.

このように GT 法を用いることで,自由表面の影響のない試料内部で形成する変態初期組織を室温にて観察でき,Ms点直下の種々の温度に焼き入れることで,マルテンサイト変態量を制御でき,組織形成過程を調

査することが可能である.また,GT 法により作製した試料に対して,シリアルセクショニング法を用いるこ とで,変態初期組織を3次元的に観察することも可能となる.Morito らは低炭素鋼マルエージ鋼に対してGT 法熱処理を施し,シリアルセクショニング法による変態初期ラスマルテンサイトの3次元組織を観察し,オ ーステナイト粒界から核生成するラスマルテンサイトに働くバリアント選択を報告している.しかしながら 彼らの報告では,対象とするオーステナイト粒が微細であったため,粒内に発達するラスマルテンサイト組 織についての詳細な検討は行っていない.

以上の背景から、本研究では低炭素鋼の焼入れラスマルテンサイト組織が如何にして形成されるかを明ら かにする目的で、GT法およびシリアルセクショング法を合わせた変態初期組織の3次元組織観察を行う.

<u>2. 実験方法</u>

本実験では、供試材として 300kgf 級 18%Ni マルエージング 鋼(Fe-18Ni-9Co-5Mo-1Ti-0.002C(mass%))を用いた. 合金元素の 偏析を除去する目的で、1073K にて熱間圧延後に 1423 K で 345.6 ks の均質化処理を施した. 熱膨張計による変態点測定の 結果、均質化した試料の変態開始温度(Ms点)および変態終了温 度(Mf点)はそれぞれ 468 K および 948 K であった. 試料を 5 mm×5 mm×3 mm の寸法に切り出し、以下の GT 法の熱処理 用試料とした. GT 法の熱処理条件を Figure 1 に示す. 試料は 初め、1423K で 600s のオーステナイト化処理を施し、その後





468 K までの種々の温度に加熱したオイルバス中に焼き入れることで一部のオーステナイトをマルテンサイト変態させた(これを一次焼入れと呼ぶ). その後,773 K に加熱したソルトバス中に試料を移動させ,1200 s の焼き戻し処理を施した後,水焼き入れした(これを二次焼入れと呼ぶ).

組織観察は試料中心部で行い,光学顕微鏡および電解放出型走査型電子顕微鏡を用いて組織観察を行った. また,結晶方位解析には EBSD 法を用いた.シリアルセクショニング法による 3 次元組織観察では,セクシ ョン間隔が 1 µm となるよう荷重(10 N)と研磨時間(7 min)を設定し,自動研磨機を用いて研磨を行った.その 後 25%ナイタールにて腐食して光学顕微鏡によりセクション画像を取得した.以上の作業を繰り返し行い, 30 枚のセクション画像を得た.3 次元像の再構築には 3 次元画像解析ソフトウエア Amira ver.6.0.0 を用い, 画像の前処理を Fiji-Image J を用いて行った.セクション画像の位置合わせおよび二値化処理はそれぞれ Fiji-Image J のオープンソースとして提供されている Stack reg および Weka trainable segmentation を用いた.また, シリアルセクショニング法を行う前後に EBSD 法により同視野の方位解析も行い,バリアント番号は Morito らのバリアント表[4]を基に指数付けした.

<u>3. 結果および考察</u>

3.1 旧オーステナイト粒界上で核生成するラスマルテンサイト組織

Figure 2 はオーステナイト化後,直接水焼き入れした試料(As-Q 材)の 逆極点図(IPF)マップである.焼入れした試料の組織では,低炭素鋼で 形成される sub-block 組織を有する粗大なラスマルテンサイト組織が確 認できる.また,旧オーステナイト粒界(PAGB)に沿って粗大な粒界マ



Figure 2 IPF map of As-Q sample.



Figure 3 SEM images of samples quenched into (a) 467 K, (b) 464 K and (c) 459 K through GT heat treatment.

ルテンサイトが形成していることも確認できる. Figure 3 は、一次焼入れ温度を 467 K (GT 467 K 材), 464 K (GT 464 K 材)および 459 K (GT 459 K 材) にして作製した試料の SEM の二次電子像である. 図中の白い組織 が TM 組織であり、黒い組織が FM 組織である. 一次焼入れ温度の低下に伴い、TM 組織の面積率が増加して いる. これは Ms 点直下の一次焼入れ温度において変態するマルテンサイト量が増加したためである. また、変態初期で生成するマルテンサイトは PAGB に沿って生成している傾向が強く、マルテンサイト変態の進行 に伴い、TM 組織が粒内にも発達していく様子が観察される. また、EBSD 解析の結果、変態の初期段階で PAGB 上に核生成するおおよそ半分(46.7%)のマルテンサイトは、隣接するオーステナイト粒に対しても Kurdjumov-Sachs (K-S)関係に近い結晶方位関係を有していることが分かった. 以上のように、変態初期では 優先核生成サイトは PAGB であり、強いバリアント選択が働くことが示唆された. この結果は Morito らが行 った同様の実験[3]と同じ傾向であった.

3.2 変態初期ラスマルテンサイト組織の3次元組織

変態初期における3次元的なマルテンサイト組織形成を調査するため,本実験では変態量の少ないGT 467K 材においてシリアルセクショニング法による3次元組織観察を行った.3次元組織観察と同一の視野を EBSD 法により予め結晶方位解析し,その結果を Figure 4 に示す.同じ PAGB から核生成した変態初期のマルテン サイトは同じ最密面平行関係を共有するバリアントグループ(CP グループ)に属するバリアントであることが 分かる(V1, V4, V5 および V6).また同一視野内には V1 に対して小角の方位差をもつ V8,および V8 に対 して双晶関係にある V9 も形成していた. Figure 5 は Figure 4 と同一視野においてシリアルセクショニング法 により得られた TM 組織の3次元像である.変態量の少ない領域では,複雑な TM 組織を精度よく3次元構 築できた(Figure 5 (a)).また,Figure 5 (b)に示すように,PAGB で核生成した V1 は粒内において V4 と接続す るように形成しており,V1 および V4 の晶癖面は互いにほぼ平行であるのに対し,それぞれの長手方向は互



Figure 4 (a) IPF map and (b) OM image obtained in GT 467 K sample before serial-sectioning. (c) 001_M pole figure corresponding to (a).

いに角度をもって生成している様子を観 察することができた.従って,粒内領域に おいて sub-block 組織を形成するバリアン ト対(V1/V4)が変態初期の段階で形成して いることが示唆された.しかしながら,3 次元観察した領域内には V1 あるいは V4 の先端は確認できず,V4 が PAGB に接し ているかを確認することが出来なかった. また,いくつかの異なる晶癖面方位をもつ



Figure 5 Three-dimensional view of TM microstructure in GT 467 K sample.

バリアントも観察できたが、方位マップとの対応が取れず、バリアント番号は未確認である.今後、さらに 詳細な変態初期組織の特徴を明らかにするためには、マルテンサイト変態量のより少ない PAGB において 3 次元組織観察を行う必要がある.

<u>4. まとめ</u>

本実験では、低炭素 18%Ni マルエージ鋼の変態初期組織を GT 法とシリアルセクショニング法を併用する ことで 3 次元的に観察した.得られた知見を以下に示す.

- 1. 2 次元の組織観察および結晶方位解析の結果, PAGB で核生成する変態初期のマルテンサイトは粒界上 核生成によるバリアント選択が強く働く. この結果は Morito らの結果を支持するものであった.
- 2. GT 法とシリアルセクショニング法を併用することで、変態初期のマルテンサイト組織を精度よく3次 元観察することができた.3次元組織観察の結果、V1/V4のバリアント対が粒内において形成されてお り、変態初期段階においても sub-block 組織が形成される.
- 3. より詳細な3次元組織の特徴を調査するためには、よりマルテンサイト変態量の少ない領域において3 次元組織観察を行う必要がある.

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所古原忠教授、宮本吾郎准教授、佐藤充孝助教および張咏杰助教のご協 力を頂いて遂行したものであることを記し、御礼を申し上げます.

参考文献

- [1] AB. Greninger, and AR. Troiano., Trans. ASM 28.537 (1940) 135.
- [2] S. Zhang et al., ISIJ Int., 52 (2012) 510.
- [3] S. Morito et al., Mater. Sci. Forum 738-786 (2014) 916.
- [4] S. Morito et al., Acta Mater. 51 (2003), 1789.

3次元微視組織観察にもとづく低合金 TRIP 鋼の

変形圧縮性と延性破壊挙動の解明

研究代表者:鳥取大学 松野 崇 研究分担者:物材機構 渡邊 育夢 東北大金研 北條 智彦

Analysis of pressure dependent deformation and fracture of low-alloy TRIP-steels based on three-dimensional micro-

structural observation

Takashi Matsuno, Ikumu Watanabe¹, Tomohiko Hojo² Department of Engineering, Tottori University, Tottori 680-8552 ¹National Institute for Material Science, Tsukuba 305-0047 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Ultra high strength steel, ductile fracture, micro void, 3-D analysis

Microvoids in TRIP (TRansformation Induced Plasticity) steel were analyzed using 3D scanning electron microscopy. The specimen used for analysis was tensioned and the internal stress was measured using synchrotron X-rays. Tensile testing was terminated on the verge of separation of the specimen. Subsequently, the specimen was cut in half along the tensile direction and polished prior to observation of microvoids. Numerous voids were observed in the necked region of the tensile specimen. A picosecond pulsed laser was used to ablate the polished surface, except for a rough-shaped square of ~30 μ m that included a microvoid with a size of ~20 μ m. Finally, focus ion beam was used to cut out a square pillar of ~20 μ m from the rough-shaped square. Using scanning ion microscopy images with a 50 nm pitch, the pillar was sequentially sliced after image acquisition. Images of the microvoids depict fractured surfaces along the tensile direction and normal direction. This research will continue into next year. In this study, we provide an explanation for the fracture behavior considering the internal stress history and identify the microstructural fracture initiation sites.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

高強度鋼材は従来の軟鋼板よりも小さな板厚で所望の強度が得られるため、自動車部材の軽量化と耐衝安全性の両立を可能とする.近年では全世界的に自動車の燃費改善(省資源化)とこれに伴う CO² 排出削減の社会的要求が増しており、自動車産業の国際的な競争力を確保するうえでは高強度鋼材の活用は欠かせない.

一方で既存の高強度鋼材は低延性がゆえに加工が難しい.引張強度が 1.2GPa を超えるような超高張力鋼板で は従来の引張を主体とするプレス成形を行えば割れてしまう.これにより,一定レベル以上の高強度化に歯止め がかかっている.

本研究では自動車用の超高強度鋼材の一種である TRIP (TRansformation Induced Plasticity)鋼を対象とし、その 延性破壊因子の特定と影響度合いを明らかにする.この知見を活用する事で、TRIP 鋼の加工に適した手法(割れ が生じにくい手法)や材質の設計指針を得ることができる.

上記の目標の下,破断直前の引張試験片より切り出したマイクロボイドの3次元イメージ像の取得を行い破壊の起点の探索を試みた.

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

<u>2.1 供試材</u>

マトリクス材がベイナイト状のフェライトとなる TBF(TRIP-Aided Steel with Bainitic Ferrite Matrix)鋼を供試材と して用いた. その成分を Table 1 に示す. この供試材においては鋼片を 950℃まで加熱して 1200 秒保持した後, 450℃のオーステンパ後に空冷を行っている. X線回折によって測定された残留オーステナイトの体積率は 26% であった. JIS14B 引張試験片を使って測定された機械的特性は Table 2 に示す通りであり,引張強度が 1 GPa を

超えているにもかかわらず伸び量は41%と極めて高い.

Table 1 Chemical composition of the TBF steel(mass %)

С	Si	Mn	Al	Nb	Mo
0.40	0.49	1.48	0.96	0.024	0.10

Tensile	Yield	Total	
strength[MPa]	stress[MPa]	elongation	
1026	738	41.4	

<u>2.2 観察用サンプルの準備</u>

Fig.1 に示す小丸棒引張試験を破断直前まで引張したものを用いた. 当該試験片においては Fig.2 のごとく長手 中央断面において多数のマイクロボイドが観察され,そのうちの比較的大きなボイドを含む1辺が 40 µm 程度の 四辺形の柱を残すように, Fig.3 のごとく断面部におよそ 150 µm 幅の溝を加工した. 熱影響を極力少なくするよ うに,加工にはピコ秒レーザーを用いている.

なお,引張試験においては引張軸方向とこれに直交する方向の応力を放射光により測定した(2019年度において観察結果と合わせてまとめる予定).





Fig. 1 Initial shape of small-roundbar tensile specimen

Fig. 2 Micro voids observed on cross section of the specimen



Fig. 3 Rough square pillar including the micro voids

<u>2.3 3 次元観察</u>

2.2 節に述べた、レーザー加工による柱を FIB により成形することで Fig.4 のごとくおよそ 20 µm の四辺形柱と した. これを 0.05 µm 間隔で FIB スライスし、その都度にガリウムイオンによる SIM(Scanning Ion Microscope)像 を撮影した. また、0.5 µm 間隔ではさらに 0.1 µm ステップでの EBSD 解析を行った.



Fig. 4 Square pillar including micro voids for 3-D observation

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

Fig.5 に観察結果を示す.本稿を執筆時点では実験が完了したばかりであり詳細な分析には至っていないが,微 視組織に応じたコントラストのついた像を10 µm 分のスライス量として得ることに成功した.引張軸に直交する 方向に対しても破壊が生じており,これによってボイドが成長していく様子がうかがえる.



Fig. 5 SIM images of cut surface by FIB

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

2018 年度の本研究テーマにおいては,超高張力鋼である TBF 鋼の小丸棒引張試験よりマイクロボイドを含む 微小柱を切り出し,マイクロボイドの3次元像の取得を試みた.実験は成功し,破壊の起点をうかがえるような 連続した複数の SIM 像を得ることができた.

今後はセクショニング像の 3 次元構築をしたうえで破壊の微視的な起点を明らかにし、応力測定の結果と照 らし合わす事で微視的な破壊の起点とその発生の力学的な閾値を明らかにする.

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 Murayama¹, Akihiko Chiba² ¹Niigata Institute of Technology, Kashiwazaki 945-1195 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

Metastable beta Ti-Cr-Sn-Zr alloys used as biomaterial show low Young's modulus and super-elasticity according to the phase stability of their beta phase. In this study, we substituted Nb and Fe for Cr in metastable beta Ti-2Cr-6Sn-45Zr alloy and investigated their effect. We investigated how the added amount of Cr, Nb and Fe influences the phase stability and the properties of low Young's modulus and super-elasticity in Ti-x-Sn-Zr (x=Cr, Nb or Fe) alloys. Minimum Young's modulus of several Ti-x-Sn-Zr (x=Cr, Nb or Fe) alloys were under 50GPa. The required amount of Cr, Nb or Fe in the Ti-x-Sn-Zr (x=Cr, Nb or Fe) alloy having minimum Young's modulus is different according to the beta stabilizing ability of each element. Fe amounts were the smallest and Nb amounts were the largest. Ti-x-Sn-Zr (x=Cr, Nb or Fe) alloy with minimum Young's modulus shows a stress-induced martensitic transformation. However, only Ti-Cr-Sn-Zr alloy showed definite super-elasticity. The recovered strain by super-elasticity is small in Ti-Nb-Sn-Zr alloy. Ti-Fe-Sn-Zr alloy didn't show super-elasticity and large elongation.

<u>1. 緒言</u>

Tiには生体為害性がないために、Ti合金は生体材料として広く使われている。さらに、Ti合金には、低弾性特性や超弾性特性を示すものがあり、いずれも医療用材料として有益な特性である。

我々は、これまで低弾性特性や超弾性特性を示すチタン合金として Ti-Cr-Sn-Zr 合金を調査し、それらの 特性とβ相の相安定性との関係を報告してきた。Cr, Sn および Zr とも、Ti に同時添加するとβ安定化元素と しての役割を果たし、β安定化元素としては Cr の効果が最も大きい。しかし、生体為害性がなくかつβ安定 化元素でもある元素は、Cr の他にも多数ある。本研究では、準安定βTi-2Cr-6Sn-45Zr 合金の Cr を Fe ある いは Nb に置き換え、β安定化元素の違いによって、低弾性特性や超弾性特性がどのように変わるか調査する こととする。

Fe は Cr 同様に共析型の β 安定化元素であり、 β 安定化元素としての効果は Nb に比べるとはるかに強く、 Ti との二元合金で高温 β 相からの焼き入れにより室温でも β 相を得るのに必要な添加量は、Nb さらに Cr よ りも少なくて済む。本研究では、Cr, Fe および Nb 添加量と β 相の相安定性、ひいては Ti-x-Sn-Zr (x=Cr, Fe, Nb) 合金の低弾性特性および超弾性特性について調べた。

<u>2. 実験方法</u>

Ti-xCr-6Sn-40Zr (x=0~3), Ti-xNb-6Sn-45Zr (x=0~16)およびTi-xFe-6Sn-45Zr (z=0~2)合金ボタンイ ンゴットをアーク溶解で作製し、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 を行った後引張試験を行った。ヤング率はひずみゲージを用いたステップ荷重法で、超弾性特性は負荷除荷 繰り返し引張試験によって評価した。

3. 結果および考察

図1aにTi-xNb-6Sn-45Zr(x=0~16)合金のヤング率の組成(Nb添加)依存性を示した。Ti-xCr-6Sn-40Zr(x=0~3)合金およびTi-xFe-6Sn-45Zr(x=0~2)合金のヤング率の組成(CrあるいはFe添加)依存性も、図1aに比較のために、また図1bに拡大図として示した。 β 安定化元素添加量による、焼き入れ組織のマルテンサイト相から β 相への移行組成が、図1内に鉛直線で示されている。いずれの合金系でも、ヤング率は β 安定化元素添加量に大きく依存し、適切な添加量で、50GPa以下の最小値を示す。ヤング率の最小値は、それぞれの合金系での、組織の移行組成に近い不安定な β 相で観察される。ヤング率の最小値を得るには、 β 安定化元素としての効果が最も小さいNbは、CrおよびFeに比べると多量の添加量が必要となる。

いずれの合金系においても、ヤング率の最小値を示した合金は、引張変形において、応力誘起マルテンサ イト変態を生じ、変形後の組織には双晶状のマルテンサイト組織が観察された。このような、β相からマル テンサイト相への応力誘起マルテンサイト変態が、除荷によって逆変態すると超弾性特性を示すこととなる。 Ti-2Cr-6Sn-40Zr 合金は明瞭な超弾性特性を示し、超弾性による回復ひずみも非常に大きかった。しかし、 Ti-1Fe-6Sn-45Zr 合金は極めて脆性的で、明瞭な超弾性特性は観察されなかった。また、Ti-10Nb-6Sn-45Zr 合 金は、非常に延性的であったが、超弾性特性の回復ひずみは Ti-2Cr-6Sn-40Zr 合金に比べはるかに小さかっ た。Ti-10Nb-6Sn-45Zr 合金の場合、Ti-2Cr-6Sn-40Zr 合金に比べると、応力誘起マルテンサイト変態と同時 にすべり変形が生じ、超弾性による大きな回復ひずみを示さなかったものと思われる。

<u>4. まとめ</u>

焼き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準安定βTi-2Cr-6Sn-40Zr合金、Ti-10Nb-6Sn-45Zr合金およびTi-1Fe-6Sn-45Zr合金は、50GPa以下の極めて小さなヤング率を示した。いずれの合金も引張試験において、応力誘起マルテンサイト変態を示したが、明瞭な超弾性特性を示したのは、Ti-2Cr-6Sn-40Zr合金のみであった。



図 1 Ti-xCr-6Sn-40Zr(x=0~3)合金, Ti-xNb-6Sn-45Zr (x=0~16)合金およびTi-xFe-6Sn-45Zr(x=0~2) 合 金ヤング率のβ安定化元素添加量依存性。

低温超塑性を示す超微細不均質組織を有す Ti 合金の組織・構造解析

研究代表者:香川大創造工 松本洋明

研究分担者:香川大工(院) 伊藤大真,香川大工 大西初美 東北大金研 山中謙太 千葉晶彦

Analysis of microstructure and mechanism of low temperature superplasticity of Ti alloy having an ultrafine grained heterogenous microstructure

Hiroaki Matsumoto, Hiromasa Ito¹, Hatsumi Onishi¹, Kenta Yamanaka², Akihiko Chiba² Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, Takamatsu 761-0396

¹Graduate Student, Faculty of Engineering, Kagawa University, Takamatsu 761-0396

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

Keywords: heterogeneous microstructure, Ti-6Al-4V alloy, superplasticity, ultrafine-grained microstructure

Ti-6Al-4V alloy having the heterogeneous microstructure composed of ultrafine-equiaxed- α -grains and fine-lamellar- α -grains was investigated for microstructural changes during superplastic deformation at temperature of 700°C. The Ti-6Al-4V alloy having an optimum fraction of fine-lamellar- α -grains exhibits an excellent superplastic property and the highest elongation of 583% (tested at 700°C-10⁻³ s⁻¹). This is mainly due to the optimized activation of grain-boundary-sliding and additional accommodation mechanism associated with frequent occurrences of dynamic recrystallization and β precipitation at boundaries during deformation of the heterogeneous starting microstructure. The present result suggests the possibility of microstructural design with formation of heterogeneous ultrafine grained microstructure for enhancing the low-temperature-superplasticity in Ti alloys.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Ti-6Al-4V 合金は航空機用部材を中心として応用され,一部では超塑性加工により成形加工が施される。一方, 工業的に超塑性の更なる低温・高速化の実現が要望され,低温超塑性を示す超微細粒 Ti-6Al-4V 合金の研究開発 が 2000 年度代より盛んに行われている。著者らはこれまでに Ti-6Al-4V 合金にてマルテンサイト組織を適切な 条件下で加工する事により超微細粒組織が得られるとともに世界最高レベルで低温・高速超塑性を発現する事 を見出し,更にはマルテンサイト単相組織や準安定 α 単相状態からの変形で動的再結晶や動的 β 析出が応力緩 和機構として強く作用し,超塑性の低温・高速化に貢献する事を明らかとしてきた。本研究では,粒界すべり と応力緩和機構が最適に発現する組織形成を狙い,これまでの知見に基づき微細等軸粒組織と未再結晶ラメラ 組織が混在した不均質(ヘテロ)組織形成の組織制御を施し,超塑性の更なる低温・高速化の可能性を評価した。 この共同利用の研究では,XRD 回折評価,EBSD 評価により製造したヘテロ組織,変形組織の評価を行った。

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

 $(\alpha+\beta)型$ Ti-6Al-4V 合金を 1100°C-30min の条件で溶体化焼入れ処理を施し、 α' マルテンサイト単相組織を得た。 その後、これを出発組織とし 750°Cの温度において異なる圧下率(13%, 20%, 32%, 39%, 68%)で厚さ 1.3mm~2mm の範囲となるよう熱間圧延を施し、等軸化率を調整して微細等軸粒とラメラ粒が混在したヘテロ組織を得た。 それぞれの試料は圧延率で呼称する(xx%HR 材)。組織は SEM-反射電子像、EBSD、XRD 回折で評価した。変形 特性は引張試験で 700°Cにて、ひずみ速度 5×10⁴ s⁻¹~1×10² s⁻¹の範囲で評価した。さらに 700°C、800°Cにおい て応力緩和試験を行い転位すべり/粒界すべりの活動頻度の定量的な評価を行った。共同利用では XRD 回折評価 を中心とした組織評価を行った。

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

α'マルテンサイト単相組織を呈すTi-64合金について適切な条件下で熱間圧延を施し,圧下率を変化(13%,39%, 68%)させる事で超微細等軸粒と微細ラメラ粒の混在した組織形態を呈し,圧下率の増加により等軸化率が増加 し(68%HR 材で約 80%の等軸化率),超微細等軸粒と微細ラメラ粒の領域の量比を適切に制御したヘテロ組織形成が出来た。

Fig.1 に引張試験により得られた伸び値をまとめており、ヘテロ組織を有する 39%材は、10³ s⁻¹の中速域におい て 68%材の伸び値以上の 550%を超える巨大伸びを示している。Fig.1 より等軸域の増加により伸びは増加する 傾向にあるが、最適なヘテロ組織形成(39%HR)で巨大伸びを発現する特異性を示す事が分かった。全ての圧延 材は引張破断後に粒径 1~3µm の範囲でランダム配向を呈す等軸組織を示したことから(Fig.2)、均質な等軸微細 粒域では変形初期より粒界すべりが活性化され、一方で不均質なラメラ組織域では変形過程で連続動的再結晶 が頻繁に起き、変形後期では均質な等軸微細粒となり粒界すべりが起きる事が示唆される。これについては、 未変形な Grip 部では初期の優先的な結晶配向および不均質なラメラ組織が残存したままである事からも変形過 程において粒界すべりと不均質なラメラ組織にて動的再結晶が活性化されている事が理解できる。また Kinetics の評価としてひずみ速度感受性指数(m 値)は全ての圧延材にて 0.3 を超え、超塑性の発現が確認された。これら の結果はヘテロ組織形態でも適切に組織制御する事で超塑性特性が改善する事を示唆している。このように、 39%HR 材のように適切な量比(約 65%の等軸化率)で超微細粒等軸組織と微細ラメラ組織を混在した組織制御に より粒界すべりと動的再結晶を伴う応力緩和機構が最適なバランスで発現して均質な微細粒組織を呈す材料と 比較しても優れた巨大伸びを発現する事が明らかとなった。一方で、この現象については特定の試験条件(温度-ひずみ速度)で強く発現する現象であり、加工ウィンドーが制限される問題があり、今後は更に高度なヘテロ組 織制御の開発が重要な課題となる。



Fig.1 各種圧延材の破断伸び(700℃)



Fig.2 変形組織 (EBSD-OIM 像) (700°C-10⁻² s⁻¹, 10⁻³s⁻¹) (a) 13%HR, (b)39%HR, (c) 68%HR, (d) 39%HR 未変形 Grip 部

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では超微細等軸粒と微細ラメラ粒が混在したヘテロ組織を呈すTi-6Al-4V 合金材を作製して、それらの 粒の量比を調整して、高温変形特性に及ぼす影響を評価した。その結果、等軸微細粒域の増加に伴い、巨大伸 びが発現し超塑性特性が高度化されるが、超微細等軸粒と微細ラメラ粒の量比が約65%(等軸化率)の39%HR 材 で最も優れた高温延性を示す事が明らかとなった。これはこの適切なヘテロ組織にて粒界すべりと動的再結晶 を伴う応力緩和機構が最適なバランスで発現したためであり、超塑性特性を高度化する新規な組織制御として 期待できる。この共同利用では、特に圧延材および変形組織に対する XRD 回折を中心として、組織の評価を行 いヘテロ組織の変形機構を議論した。

今後は,更により詳細に構成相,局所なひずみ分布,また格子定数などを評価して上記した最適なヘテロ組 織で発現する超塑性現象の特異性を評価・解析する予定である。

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:香川大創造工 田中 康弘

Influences of microstructure and strain rate on the change of mechanical behavior by formation of metastable phases on β-type titanium alloys Yasuhiro Tanaka Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, Takamatsu 761-0396

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

Effects of strain rates on the formation of metastable phases like ω and α " martensite and mechanical compressive behaviors of β -type titanium alloy were investigated using X-ray measurement, SEM-EBSD analysis. Cylindrical Ti-19 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 (10¹ /s). Besides multi-variants α " martensite phase formations during cooling, mono-variant α " was formed in the β matrix in the specimen deformed at 600 – 1000 °C despite strain rates and locations in the specimen. During high-temperature deformation at 600 °C a formation of {112}<111> twins is detected, but, {332}<113> twin was not detected. It means that the β phase is too stable to be active the α " phase during the high-temperature deformation. Ii stull remains that the formation mechanism of mono-variant α " phase after the high-temperature compressive deformation test.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

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や機械的性質と関連する。我々は10³~10³/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-19 mol% Nb 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、10³/sの高速引張では強度低下と延性向上による均一伸びが増大した。圧延材や低ひずみ速度引張材と比較すると高ひずみ速度では α "マルテンサイトの分率が高まっていた。800℃熱処理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。800℃ 熱処理材は急冷で α "マルテンサイトが生成し、引張前と比較して、低速、高速共に α "マルテンサイト分率は増大していた。一方、600~1000℃での熱間圧縮試験ではひずみ速度の増加に伴い変形強度が増加する通常のひずみ速度依存性が観察された。熱間圧縮試験後の組織をSEM -EBSD 観察すると、 $\beta + \alpha$ "組織が観察された。急冷 α "生成を示唆する針状の複数バリアント組織も観察されたが、一部では単一バリアント生成組織も観察された。単一バリアント生成には外部からの応力の影響が示唆されるが、熱間温度 β 単相領域と考えられ、単一バリアント組織形成のメカニズムが不明である。そこで本研究では熱間上縮試験片に対して X 線回折、さらなる SEM-EBSD 観察を行い、熱間圧縮試験後の組織形成メカニズムを検討した。

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

浮揚溶解炉を用いて Ti-19 mol%Nb 合金を作製した。小型高真空炉を用いて 1150 ℃ 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 ℃ の所定の温度まで加熱後 5 min 等温保持した後、10⁻³~10¹/s のひずみ速度で 50 %までの圧縮試験を行った。圧縮試験試料を樹脂に包埋し、中央 部から厚さ 1 mm の板材を低速精密切断機で切り出した。機械研磨後、-20 ℃ 以下の温度で過塩素酸メチルを用 いて電解研磨を行い、SEM-EBSD および X 線回折による組織解析を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

SEM-EBSD は応力集中し変形が大きな試料中心部、および端面拘束が働く 上端付近箇所を観察した。圧縮試験温度、ひずみ速度に関わらず $\beta + \alpha$ "2相 組織が観察された。Fig. 1 に α "相の IPF map を示す。縦方向が圧縮軸で圧縮 軸方向への方位マップである。600-800 ℃圧縮試験では、ひずみ速度や観察 位置に依存せず、 α "の方位バリアントが複数バリアント均一に生じる場合に 加え、単一バリアント出現が確認された。Fig. 1(b)に見られる複数バリアント の針状 α "は冷却過程で発生したと考えられる。一方、単一バリアント発生原 因について検討した。SEM-EBSD では局所領域しか観察できない。試料全体 の状態を検討するためX線回折実験を行ったが、全ての試料で $\beta + \alpha$ "2相で あることが確認できた。

一方で EBSD 観察ではソフトウェアの誤判定が起きている可能性を排除で きない。そこでさらに高倍率での SEM-EBSD 観察を実施し、微細組織につい て詳細な検討を行った。Fig.2 に 600 °C, 10⁻¹/s ひずみ速度での圧縮試験後の 観察結果を示す。(a)は IQ map、(b)は Phase map で赤が β 相、緑が α "相を示 す。(c)には β 相の 100 および 110 極点図を示す。IQ map には phase map の α " に対応した針状組織が確認できる。 β 相の内部にも微細構造形成が確認でき

る。β相極点図では100,110極点共に小円に沿って等間隔 に分布する特徴的な極点図が得られた。この試験片は溶解 凝固後、均質化処理しており、圧縮前は粗大結晶粒となっ ていた。圧縮後もβ相の大部分は似た方位を保っていた。 その方位を持つ箇所からの極点が Fig. 2(c)の色づけされた 極点であり、その極点のみに注目すると立方晶の 110 投影 ステレオ図となっていることが分かる。色づけされた 100 極点の中心は3回軸の111方位である。色づけされていな い100極点はこの111方位を共有した3つの方位バリアン トであり、母相を含めるとβ相は4つの方位バリアントに なっていることが判明した。bcc では{112}<111>双晶が活 性化し、さらにβ型 Ti 合金ではα"マルテンサイトが活性 化するところで {332} <113>双晶が出現することが知られ ている。α"での変形双晶の報告1)等も含めて検討したが、 {332}<113>双晶は<111>を共通軸とできないことから Fig. 2(c)の極点図に見られるバリアント関係は bcc の{112} <111>双晶と考えられる。つまり 600 ℃の試験温度は a "は 活性化しないβ安定温度と考えられる。



Fig. 1 IPF-CA maps obtained from (a) low and (b) high strain rate compressed specimens at 800 °C.



Fig. 2 Results of EBSD compressed at 600 °C with strain rate at 10^{-1} /s, (a) IQ and (b) phase maps and (c) β phase 100 and 110 pole figures.

4. まとめ (Conclusion)

Ti-19Nb 合金の 600-800 ℃圧縮試験片では bcc の{112} <111>双晶発生が確認された。 α"は冷却過程で生じる。 その中で単一バリアントが生成される原因を今後明らかにする必要がある。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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

<u>引用文献(Reference)</u>

1) E. Bertrand, P. Castany, Y. Yang. E. Menou, T. Gloriant: Acta Mater. 105 (2016) 94-103.

鉄系マルテンサイトの組織形成に及ぼす 2種類のマルテンサイトの影響の解明

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 two types of martensite microstructures on development of ferrous martensite morphology Shigekazu Morito, Taisuke Hayashi¹, Anh Hoang Pham, Tadashi Furuhara², Goro Miyamoto² Department of Physics and Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504 ¹Interdisciplinary Center for Science Research, Shimane University, Matsue 690-8504 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: steel, martensite, microstructure, high carbon and low alloy

The toughness of martensitic steels is strongly related to their fine and complex morphologies. To control the toughness of the martensitic steels, we have to clarify the development of their microstructure, which is fine and complex in two dimensional observations. In the present study, we aimed to clarify and characterise the microstructure in a medium-carbon martensite steel using three dimensional observation technique. The three dimensional microstructural objects in Fe-0.5C-2Mn alloy were reconstructed with serial sectioning method in concert with local crystallographic analysis. It was found that the dominant block, which had a porous structure, was an aggregate of lath-shaped blocks. The elongated directions of the lath-shaped blocks are near close-packed direction between austenite and martensite. The lath-shaped blocks have a tendency to connect with other twin related blocks. The twin related block pairs make layered structure.

1. 緒言

多くの車軸や金型と言った高強度鋼には急冷によって現れるマルテンサイト相が含まれる。鉄系合金にお けるマルテンサイトは微細かつ固溶炭素や転位などの欠陥を多く含む組織を伴うことが知られており、その 微細な組織や欠陥が高い強度や靱性をもたらすとされている。特に微細な組織は靱性向上に寄与していると 言われ、実用鋼でも変態前組織のオーステナイト粒の微細化などが施されている。

一般的に工具鋼などで使用される中高炭素鋼には微細なマルテンサイト晶を有するラスマルテンサイトと 比較的粗大な板状のレンズやバタフライマルテンサイトも現れるとされている。組織の観察などはされてい るが、これらの組織が実際にどのように成長して組織を形成するのか明確になっていない。本研究では中高 炭素鋼のマルテンサイト組織の組織形成過程を明らかにすることで、組織を制御する指針を作ることを目的 としている。

本研究対象である中高炭素鋼に含まれるマルテンサイト組織は微細なラスマルテンサイトが主な組織であ り、その組織を特徴付ける必要がある。しかし、中高炭素鋼のラスマルテンサイトは微細かつ複雑であるた め通常の二次元観察では組織の特徴付けは難しい。また、通常はオーステナイト粒径が微細であり粒界の拘 束があるため「本来の形態」であるとは考えにくい。マルテンサイト組織の組織形成過程を理解し制御を行 うためには、ラスマルテンサイト本来の形態を明らかにし特徴付けを行う必要がある。我々は本来のマルテ ンサイト組織は周囲の母相オーステナイト粒に拘束されずに成長した組織であると考え、粗大なオーステナ イト粒から生成したマルテンサイト組織を用い、その三次元組織を観察および解析し、その特徴を抽出する ことを目的とした。

2. 実験方法

試料は Fe -0.49C -2.04Mn (mass%)を用いた。この試料を 1273K, 0.6ks のオーステナイト化処理後に水中に 焼入れ処理を施し全面マルテンサイトとした。この組織の旧オーステナイト粒径は 100μm であった。

三次元観察は集束イオンビーム加工によるシリアルセクション法を採用した。シリアルセクション像取得 には東北大学産学連携先端材料研究開発センターの Helios NanoLab 600i (FEI 社)を利用した。また、同装置付 属の後方散乱電子回折解析システムで得られた結晶方位データを元に作成したバリアントマップをセクショ ン像として使用した。三次元構築及び解析には AVIZO 9 (FEI 社)を用いた。

3. 結果および考察

Fig.1にセクション像を示す。セクション像は切断面法線方向と平行な結晶方位を右上のステレオ三角の色 調で示している。また、単一バリアント領域を見やすくするために結晶方位差5°以上の粒界を黒線で示して おり、この黒線で囲まれた領域がブロックとなる。この図を見るとブロックは全体では縦に並んでいるよう に見えるが、長手方向に分断されている箇所が多く観察されている。また、所々伸長方向の異なるブロック が観察される。



Fig. 1 Orientation image map in Fe-0.49-2.04Mn specimen.

セクション像だけでは組織の形態を同定できないので、セクション像を元に三次元像を作成した。まずパ ケットを抽出した三次元像を Fig. 2 に示す。各色は同一 CP グループを示しており、もっとも体積分率の大き い CP グループを表示させていない。この図を見るとパケットが互いにぶつかり合っており、その界面も平 滑ではないことが分かる。また、極低及び低炭素鋼ラスマルテンサイトで見られた微細パケットも観察され る。



Fig. 2 3D objects of CP group regions except dominant CP group.

Fig. 3 に1種類のバリアントのみ三次元化した像を示す。この図中で独立した物体がブロックに対応する。 図中には大きく分けて図右奥側の細かく分断されたブロック群と図左側の互いに網の目状に連結したブロッ クが観察される。右奥側はこれらのブロックと異なる CP グループに属しており、微細パケットもしくはそ の構成ブロックである。左側のブロックは細長い板状のブロックが互いにつながった構造を持っており、そ れらが主なブロックとなっている。また、独立したブロックも観察され、その多くは細長い板状である。こ れらのブロックの長手方向を解析したところ、オーステナイトと共通最密方向を持つ方向に伸長している傾



Fig. 3 3D objects of single variant regions.

網の目状に連結したブロックと隣接するブロックの結晶方位関係を調べたところ、互いに双晶関係にある ブロックが隣接している傾向が見られた。Fig.4に互いに接続した一つの双晶関係にあるブロックのペアを示 す。ここで赤と青の物体は互いに双晶関係にあるブロックを示している。この図を見るとこのブロックペア が層状に存在していることが分かる。このバリアントペアの他にも双晶関係にあるブロック同士が対をなし て層状に並んでいるところを観察しており、これらのブロックペアが低炭素鋼におけるサブブロック構造の ように層状組織を構築している事を確認した。



Fig. 4 Stereoscopic 3D projection of twin related variant pair.

4. 結言

中炭素鋼ラスマルテンサイトの3次元観察および解析を行ったところ、以下のことが明らかになった。

- 1. 中炭素鋼ラスマルテンサイトに含まれるブロックは同一結晶方位を持つブロック同士が網の目状に連結 する傾向にある。
- 2. ブロックの組織単位の形状は棒もしくは細長い板状であり、その伸長方向はオーステナイトと共通最密方 向と平行になる傾向にある。
- 3. 双晶境界に近いブロック同士が隣接し層状構造を取る傾向にある。

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(院生)

Atomic interaction of carbon and nitrogen with alloying elements in α iron NUMAKURA Hiroshi, ISHIKAWA Ukyou* 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, we study the stability of such clusters and their formation mechanism. In this term, the kinetics of the formation of N-Cr atom clusters from dilute Fe-Cr-N solid solution alloys has been studied by isochronal annealing experiments with measurements of electrical resistivity. Changes in the distribution of the solute atoms have been examined through the mechanical relaxation effect (the Snoek relaxation) due to dissolved N atoms and microstructure analyses by atom-probe tomography. The attractive interaction between N and Cr atoms causes trapping of N atoms, and prevents the formation of iron nitrides. Electrical resistivity of the ternary alloys begins to decrease at 600°C, which suggests growth of N-Cr atom clusters. However, it turns out that they are yet smaller as to be detectable by atom-probe microanalysis.

<u>1. 緒言</u>

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^{1,2)}.今年度の共同研究では,固溶 N 原子と Cr 原子の i-s 溶質原 子クラスタの形成のメカニズムとキネティクスを明らかにすることを目指して,Fe-Cr-N 三元希薄固溶状態か らの溶質原子の分布状態の変化を電気抵抗によって追跡し,力学スペクトル測定および三次元アトムプロー ブ分析によって分布状態の解析を試みた.

<u>2. 方法</u>

Cr濃度が0,0.3,0.6,0.9%(モル濃度,以下同様)のFe-Cr希薄合金を溶製し,直径1 mm程度の棒状試料と 作製した.湿水素焼鈍を施してC,Nの濃度を10 ppm以下に低減したのち,アンモニアと水素の混合ガスを用 いて590℃で窒化した.吸収されたNの量はCr濃度によって異なり,Cr濃度0,0.3,0.6,0.9%に対してそれぞれ 約300,400,500,600 ppmであった.窒化温度と同じ温度で溶体化したのち急冷して過飽和固溶状態とし,これ を出発状態として,時間40 minの等時焼鈍を温度幅30 Kで徐々に上げながら施して,各段階における電気抵 抗を液体窒素中で直流四端子法で測定した.いくつかの時点で,溶質原子の分布状態の変化を調べるために, ねじり振動(振動数約1 Hz)の自由減衰法で力学損失(固溶N原子によるSnoek緩和)を測定した.800℃ま で焼鈍した試料について,N原子とCr原子の空間分布を三次元アトムプローブトモグラフィ(3DAPT)によ って調べた.

<u>3. 結果および考察</u>

等時焼鈍による電気抵抗の変化を図1に示す.0Cr(純鉄)では100℃から150℃にかけて電気抵抗が低下する.これは、鉄窒化物(Fe₁₆N₂)の析出が起こり固溶N原子数が減少するためである.さらに温度を上げると

鉄窒化物が分解(再溶解)して電気抵抗は元の値に戻る.Crを含む試料ではこのような電気抵抗の低下は見られない.固溶N原子は固溶Cr原子に約0.2 eV弱の結合エネルギーでトラップされていて³自由に拡散することができないため,鉄窒化物の析出が起こらないと推測される.温度を上げてゆくと電気抵抗の値は約600℃まで変化しないが,600℃を超えると低下しはじめ,0.6 Crと0.9 Crでは800℃近辺で一段落する.



図1. Fe-Cr-N希薄固溶体合金の電気抵抗の等時焼鈍に よる変化. 図中の元素名の前の数字は濃度(モル%).

この間,210°C,540°C,800°Cまで焼鈍した状態で,各試料のSnoek緩和を測定した.プロファイルは明らかに変化しており,Cr原子にトラップされてはいても応力誘起再配向を起こしうるN原子の数は確実に減少している.特に,800°Cまで焼鈍した試料ではN-Cr溶質原子クラスタがかなり成長していると推測される.アトムプローブで800°Cまで焼鈍した0.6 Crと0.9 Crを分析して溶質原子の分布を調べたところ,若干の濃化は認められるが,N-Crクラスタと呼べるような明瞭な不均一部分は検出されなかった.

<u>4. まとめ</u>

電気抵抗とSnoek緩和によってi, s溶質原子の分布状態の変化を敏感にとらえることができた. アトムプロ ーブで検出できるほどには成長していないということは,形成されているi-s溶質原子クラスタはナノメート ルのオーダーであることを示唆する. 今後は透過電子顕微鏡観察によってどのような大きさ,形状のクラス タが形成されているか調べる必要がある

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

- Numakura, H.: Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science, ISSS-2012, Iron and Steel Institute of Japan, 2012, p. 19.
- 2) H. Numakura: Archives of Metallurgy and Materials 60 (2015), 2061.
- X. S. Guan, Y. Nishizawa, K. Okamura, H. Numakura, M. Koiwa: Materials Science and Engineering A 370 (2004), 73.

熱インプリント加工による金属ガラスの熱伝導現象

研究代表者:大阪大学 接合科学研究所 麻 寧緒 研究分担者:東北大学金属材料研究所 達久 将成,加藤 秀実

Thermal Conduction Phenomena of Metallic Glass during Imprinting Ninshu Ma¹, Masanari Datekyu², Hidemi Kato³

¹Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 ²Graduate Student, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8599 ³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, FE simulation, thermal conduction, thermal deformation

FEM program JWRIAN developed by JWRI, Osaka University, was employed to simulate the heat conduction and thermal buckling distortion of metallic glass during imprinting. The thermal buckling load and post bucking distortion in a single bar model of die for metallic glass forming were well reproduced by numerical simulation.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

金属ガラスの熱インプリント加工時における最高温度および温度分布は、加工難易度や加工高さに大きな影響 を与える.本研究では、共同研究者が開発した非定常熱伝導限要素法ソフトウェア JWRIAN-Hybrid を用いて、加 エプロセスにおける熱伝導現象をシミュレーションし、温度分布を可視化する.さらにレーザ加熱条件を含める 諸加工条件の最適化を図る.

2. 実験方法 (Experimental procedure)

まず,平板(図1)のレーザ加熱による非定常熱伝導解析を行い,過渡温度分布および最高温度を定量的に評価する.次に金属ガラスの設計形状を押出しにより製造するためのSi鋳型(図2)を対象とし,圧縮荷重を受けた場合の座屈変形および境界条件の影響を数値解析で検討する.



3. 結果および考察(Results and discussion)

レーザ加熱による過渡温度分布と中央断面のA点における温度履歴を図3に示す.図3(a)と(b)にはそれぞれ JWRIAN と ANSYS を利用した解析結果を示す.レーザスキャンニン速度が0.0001[mm/s]~100[mm/s]の間に変化 させた場合の温度履歴の違いを確認することができった.図4にはSi 鋳型の座屈荷重とモデルのアスペクト比の 関係を示す.



図3 渡温度分布と中央断面のA点における温度履歴



図4にはSi鋳型の座屈荷重とモデルのアスペクト比の関係

4. まとめ(Conclusion)

(1) これはレーザスキャンニング速度が 0.01mm/s 以下の場合,温度分布が飽和状態になる. それは、レーザ加熱入熱と熱伝達境界からの放熱が釣り合っているためと考えられる

(2) 座屈応力を上昇させるためには、金属ガラスプレートが横ずれしない拘束方法が有効だと思われる

多光子顕微鏡を用いた GaN 結晶中の貫通転位イメージング

研究代表者:阪大院基礎工 酒井 朗

研究分担者:東北大金研 谷川智之 阪大院基礎工 濱地威明 真鍋海希 阪大院工 杉島大海 神山将大

Imaging of threading dislocations in GaN crystals using multiphoton microscopy Akira Sakai, Tomoyuki Tanikawa¹, Takeaki Hamachi, Miki Manabe, Hiroumi Sugishima², Masahiro Kamiyama² Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Osaka 560-8531 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

²Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 565-0871

Keywords: gallium nitride, threading dislocation, leakage current, multi-photon excitation photoluminescence microscopy, transmission electron microscopy

We have investigated the local electrical and structural properties of threading dislocations (TDs) in Na-flux-grown GaN bulk single crystals that consist entirely of c-plane growth sectors. Conductive atomic force microscopy analysis of Schottky-like contacts locally fabricated on dislocation-related etch pits showed a variety of leakage current under reverse bias conditions. Microstructural analysis around TDs using multi-photon excitation photoluminescence (MPPL) and transmission electron microscopy (TEM) revealed a correlation between the current leakage and the structure of the TDs and their surroundings. Microscale faceted growth sectors with a higher oxygen impurity concentration locally formed in the vicinity of TDs had a larger influence on the current leakage than the structure of TDs. This work demonstrates that multilateral observations not only with C-AFM and TEM but also with MPPL are crucial methods to elucidate the effects of TDs on the electrical properties of GaN crystals.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

窒化ガリウム(GaN)は、Siよりも大きなバンドギャップ、高い絶縁破壊電界、速い電子速度、優れた熱伝導 率を有することから次世代パワーデバイス材料として注目されている。パワーデバイス用基板として用いるため には低貫通転位密度かつ大口径な高品質 GaN 基板結晶が求められる。近年の結晶成長技術の向上により、大口径 GaN 結晶中の貫通転位密度は大幅に低減されてきてはいるものの、それでもなお多数の貫通転位が存在する。基 板結晶中の貫通転位の中には、デバイスにおける漏れ電流を誘発するキラー転位となるものが存在することが知 られており、このようなキラー転位の存在はデバイスの信頼性を下げる主因となる。先行研究では、電流検出型 原子間力顕微鏡(C-AFM)による評価によって、漏れ電流は貫通転位の種類(刃状/らせん/混合)と関連する ことが多数報告されている。特に純らせん転位[1,2]が漏れ電流源として振る舞うことが報告されているが、オー プンコアらせん転位[3]も漏れ電流源となることも示唆されていることから、どのような試料においても必ず決ま った転位種が全て漏れ電流源となるわけではない。つまり漏れ電流は、単純な転位種だけでなく、転位の伝播方 向やバーガースベクトル、あるいは転位周辺の結晶形態を含む様々な要因が複雑に関連した機構で発生している と考えられるが、その詳細は未だ解明されていない。我々の研究グループでは、個々の貫通転位における「電気 特性ー転位構造・形態ー周辺結晶形態」を複合的に調査し、これらが漏れ電流特性に及ぼす影響を評価した。本 報告書ではその結果について報告する。

2. 実験方法(Experimental procedure)

本研究では、サファイヤ基板上にマルチポイントシード GaN が配列されたテンプレート上に Na フラックス成 長させた Na フラックス GaN バルク単結晶[4]を対象とした。本 Na フラックス成長過程では、各ポイントシード 上で GaN 結晶がピラミッド状に成長するため、成長フロントは c 面とファセット面で構成される。本評価試料 は、成長条件を制御することにより、c 面が支配的となるように成長させ厚膜化[5]した後、試料全体が c 面成長 領域 (cGS) となるよう表裏面研磨を施して得られた。すなわち、本評価試料は、試料全体が cGS で構成された 結晶となっている。最終的な結晶厚さは 200 µm である。

GaN 結晶表面の残留貫通転位箇所を特定するために、化学薬液による選択的エッチングを行った。具体的には、 450°Cの KOH-NaOH(50%-50%)混合融液で 20 分間エッチングすることで、残留貫通転位箇所に逆六角錐形状のエ ッチピット(EP)を形成した。試料表面に多数存在する EP の中から複数の EP を無作為に選定し、集束イオンビ ーム加工装置(FIB)を用いた電子ビームアシスト蒸着により、その EP 内部に微細な Pt を埋め込み、安定なショ ットキーライクの Pt/GaN 接触界面を形成した(以下 EP タイプ電極と呼ぶ)。また、比較用電極として、EP の 無い c 面上に平板状に Pt を蒸着した電極も形成した(以下 Flat タイプ電極と呼ぶ)。EP タイプ電極直下には残留 貫通転位が存在するが、Flat タイプ電極直下には存在しないため、両電極で得られる電気的特性を解析すること で、電気的特性に与える転位の影響を評価することができる。続いて、Pt 電極内部の導電性を均一にすることを 目的として、試料を大気下 200°Cで 2 分間アニール処理を行った後、インジウムを GaN 結晶裏面にオーミック接 触させた。電流検出型原子間力顕微鏡(C-AFM)を用いて、裏面電極/カンチレバー間に電圧を印加しながら Pt 電極を含む局所領域の表面を走査することにより表面形状像と電流像を、さらに電極上の特定箇所で電流一電圧 (*I-V*)特性を計測した。その後、多光子励起顕微鏡(MPPL)を用いて、EP 直下の転位形態や周辺結晶形態を含

(I-V)特性を計測した。その後、多元子励起顕微鏡(MPPL)を用いて、EP 直下の転位形態や周辺結晶形態を含む結晶内部構造の観察を行った。最後に、FIB 加工装置により EP 直下の転位を含んだ観察用薄片試料を抽出し、透過電子顕微鏡(TEM)による転位の断面観察を行い、種類を含む微細な転位構造を解析した。

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

無作為に形成した 6 つの EP タイプ電極で C-AFM 測定を行った結果、順方向バイアスにおいては、EP サイズ が大きくなるほど一定電圧下での電流値が大きくなる傾向が示された。一方、逆方向バイアスでの漏れ電流特性 においては電極間で顕著な違いが見られた。すなわち、2 つの電極においては大きな逆方向漏れ電流が検出された (5V 印加時で 68 nA と 100 nA) が、他の 4 つの電極では検出限界以下(10 V 印加時で 10 pA 未満)であった。 さらに、異なる場所で作製した 3 つの Flat タイプ電極においても、逆方向バイアス下で 2 つの Flat 電極では漏れ 電流が発生したが (5 V 印加時で 139 pA と 140 pA)、もう 1 つの Flat 電極では検出限界以下であった。

これらの漏れ電流特性の違いと転位構造の関連性を明らかにするため、TEM を用いて、EP タイプ電極直下の 転位構造を解析した。漏れ電流が生じた2つのEP タイプ電極の直下には、刃状成分と混合成分を有する4本の 転位から成る束状転位と、混合成分を有する一本の単独転位が各々観察された。一方、漏れ電流が抑制されたEP タイプ電極の直下にも、同様の1本の単独混合転位が観察されたため、転位の本数や種類は漏れ電流発生/抑制 を決定づける因子ではないことが分かった。また、転位の伝播方向も、c軸方向にまっすぐ伸びる転位と、c軸か らそれている転位が観察されたが、これら伝播方向と漏れ電流の有無の間にも明瞭な相関が見られなかった。つ まり、転位の本数、種類、伝播方向は、逆方向漏れ電流特性とあまり相関しないことが明らかになった。

MPPL を用いて転位と周辺結晶の形態を評価した。試料のあらゆる箇所を観察した結果、試料表面の局所に、 PL 発光強度の強いµm スケールの帯状結晶領域が存在していることが判明した。この微小な特異領域は、主に以 下の 2 つの理由から、結晶内部に取り込まれた酸素不純物濃度が周囲の cGS よりも高い、μm スケールのファセ ット面成長領域(µ-FGS)であると考えられる。一つ目はその形状である。この領域はどれもジグザグ形状を有し ており、幅数十 μm の太い帯状領域は試料の裏面から表面まで、幅数 μm の細い帯状領域は深さ数十 μm で突発 的に発生してから表面まで、厚さ方向に沿ってそれぞれ特定の方向に進行していた。このようなジグザグ形状を 含む結晶形態は、Na フラックス成長中に発生するファセット面の特徴と非常によく似ている。さらにジグザグ形 状がなす角度は118度であり、六角形の1つの内角120度とほぼ等しかったことからも、GaNの六方晶構造を反 映したファセット成長フロントであると考えられる。二つ目の理由は、この特異領域の PL 応答に関連したもの である。先行研究において、酸素不純物に関連した PL エミッションピークは約 3.47 eV に位置し[6]、酸素不純物 濃度が高い程、PL エミッション強度が大きくなる[7]ことが報告されている。本 MPPL の検出範囲は 3.19~3.51 eV であることから、μ-FGSのコントラストは酸素不純物に起因している可能性が高い。一方、Na フラックス成長に よって作製された GaN 結晶の FGS に取り込まれる酸素不純物濃度(約1.5×10¹⁹ cm⁻³)は、cGS(約1.0× 10¹⁷ cm⁻³) よりも 2 桁大きいことも報告されている[8]。以上より、本測定で観察された高 PL 強度を有する特 異領域は、より高い酸素不純物濃度を有する FGS が、cGS 中に局所的に形成されたものと推測される。つまり、 as-grown 結晶では結晶内部に存在していた μ-FGS が、試料準備工程で研磨をした際に試料表面に露呈し、MPPL
像中に高 PL 強度の領域として観察されたと考えられる。全ての電極周辺を MPPL 観察したところ、EP もしくは Flat タイプを問わず、漏れ電流が生じた電極は、全てこれらの特異領域、すなわち μ-FGS 上に位置しており、一 方、漏れ電流が検出限界以下の電極直下には μ-FGS が存在していなかった。これらの結果から、Na フラックス GaN 結晶における漏れ電流の発生は、転位の構造や有無に依らず、電極直下における μ-FGS の存在とそれに付随 した酸素不純物分布が関連することが明らかとなった。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、Na フラックス GaN 結晶における貫通転位における漏れ電流発生機構を調査した。その結果、C-AFM と TEM の評価だけでは、転位における漏れ電流特性と本数・種類・伝播方向といった転位構造との強い関 連性は見られなかった。しかしながら、MPPL 観察も組み合わせた複合評価を行うことにより、転位周辺の特異 的結晶構造が転位部漏れ電流特性に重大な影響を及ぼすことが明らかとなった。従って、本研究により、GaN 基 板結晶のみならず、基板上にエピタキシャル成長させた GaN 薄膜やデバイスで発生する漏れ電流と転位の関係を 調査するうえでは、従来の TEM を用いた転位構造観察だけでなく、MPPL 観察も組み合わせた、「転位構造一周 辺結晶形態-電気特性」の複合評価が重要となることが提示された。本結果を踏まえると、漏れ電流が抑制され た Na フラックス GaN 基板を実現するためには、μ-FGS の発現を制御し、結晶全体が完全に cGS で構成されるよ うに成長させる技術、あるいは Na フラックス GaN 上エピタキシャル成長による μ-FGS の成長抑制法の開発が求 められる。今後は、結晶成長に由来する結晶形態や不純物取り込み等の転位周辺環境を含んだ、個々の貫通転位 における電気伝導機構と転位構造の関連性に加え、転位芯近傍における点欠陥分布や価電子状態も統合的に解析 し、複数の転位間でこれらの特徴を評価することにより、キラー転位の電気・電子・構造的特徴を掴むことが重 要と考えられる。

謝辞(Acknowledgement)

本研究の一部は JST-ALCA (Project EP J121052565) および科学研究費補助金 (Grant EP JP16H06423) の支援に より行われた。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) B. S. Simpkins, E. T. Yu, P. Waltereit, and J. S. Speck, J. Appl. Phys. 94, 1448 (2003).
- 2) J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying, and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett. 81, 79 (2002).
- 3) B. Kim, D. Moon, K. Joo, S. Oh, Y. K. Lee, Y. Park, Y. Nanishi, and E. Yoon, Applied Physics Letters 104, 102101 (2014).
- M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, Appl. Phys. Express 7, 035503 (2014).
- 5) T. Yoshida, M. Imanishi, T. Kitamura, K. Otaka, M. Imade, M. Shibata, and Y. Mori, Phys. Status Solidi B 1600671 (2017).
- 6) B. -C. Chung and M. Gershenzon, J. Appl. Phys. 72, 651 (1992).
- 7) R. Y. Korotkov, F. Niu, J. M. Gregie, and B. W. Wessels, Physica B 308-310, 26 (2001).
- M. Imanishi, T. Yoshida, T. Kitamura, K. Murakami, M. Imade, M. Yoshimura, M. Shibata, Y. Tsusaka, J. Matsui, and Y. Mori, Cryst. Growth Des. 17, 3806 (2017).

窒化物半導体成長プロセスの基板面方位依存性

研究代表者:九大応研 寒川義裕 研究分担者:農工大工 熊谷義直 東京工芸大工 曽根順治 三重大工 秋山亨 伊藤智徳 東北大金研 谷川智之 松岡隆志

Influence of substrate orientation on growth process of III-nitride Y. Kangawa, Y. Kumagai¹, J. Sone², T. Akiyama³, T. Ito³, T. Tanikawa⁴, T. Matsuoka⁴ Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University, Fukuoka 816-8580 ¹ Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo 184-8588 ² Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University, Kanagawa 243-0297 ³Department of Physics Engineering, Mie University, Mie 514-8507 ⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: III-nitride semiconductor, ab initio-based approach, thermodynamic analysis

It is known that growth orientation influences on impurity concentration in GaN MOVPE. In this work, Metropolis Monte Carlo (MC) simulations were carried out to understand the incorporation mechanism of carbon from the topmost layer into the sub-surface layers. Here, site exchanging probabilities were computed using carbon formation energy in sub-surface layers obtained by ab initio calculations. In the present study, influence of growth orientation on the carbon concentration in epi-layers were investigated. The calculation results suggest that carbon diffuse into sub-surface layers in case of GaN(0001) while surface segregation occurs in case of GaN(000-1). By the present MC simulations, carbon incorporation mechanisms in case of polar GaN MOVPE were clarified.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

InN と GaN の混晶である In_xGa_{1-x}N (以下、InGaN と略す)は、その混晶組成 x を制御することにより、発光波 長を InN (x=1.0) の~1800nm から GaN (x=0.0) の~350nm までの範囲で任意に制御できる材料である。InGaN 混 晶は現在市販されている青色LED の材料として広く知られている。近年では、青色LED に比べて高In 組成の InGaN を用いた緑色LED の開発が進められている。しかし、InN の分解温度が低いため、高In 組成 InGaN の成長温度を 高く設定することが難しく、高品質薄膜材料を得ることが困難といった技術的課題を抱えている。この課題を克 服するためには、成長/基板面方位と最適成長温度の相関を解明し、成長温度を高く設定することができる条件 を導き出すことが有用である。これまでの研究により¹⁾、InN および GaN MOVPE では(000–1)面の方が(0001)面 よりも高温で安定であり、高温成長が期待できることを見出している。一方で、面方位の違いにより不純物の取 込み効率が異なることも知られており²⁾、自発分極、表面バンド曲がりが寄与していることも報告されている³⁾。 本研究では、炭素 (C) 不純物生成エネルギーの深さ方向依存性³⁾を用いて、自発分極および表面バンド曲がりが 薄膜中への C 混入に与える影響を理論的に解明する。

<u>2. 計算方法(Methodology)</u>

InGaN の短波長側の端成分である GaN に着目し、MOVPE プロセスにおける C 混入量をメトロポリス・モンテカ ルロ法を用いて解析した。エピタキシャル成長表面から C 不純物を拡散させることで平衡状態における薄膜中の 炭素不純物の濃度分布を計算した。ここで、C 不純物は表面第 5 層以深では原子配列が固着するとし、これ以降 の層における炭素不純物濃度を $\rho_{C,bulk}$ とした。薄膜結晶中のある C 不純物がmサイトから最近接サイトであるm'サイトへ移動する場合の移動確率 $T^*(m \to m')$ を式(1)のように設定した。

$$T^*(m \to m') = \min\left(1, \exp\left(\frac{-\left(\Delta E(m') - \Delta E(m)\right)}{k_{\rm B}T}\right)\right) / Z^*$$
(1)

ここで、ΔE(m)はサイトmにおける C 不純物の生成エネルギー³⁾である。Z*は C 不純物が存在するサイトをi、C

不純物の移動先となるサイトをjとすると式(2)で表される。

$$Z^* = \sum_{i} \sum_{j} \min\left(1, \exp\left(\frac{-\left(\Delta E(j) - \Delta E(i)\right)}{k_{\rm B}T}\right)\right)$$
(2)

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

Fig. 1 にエピタキシャル薄膜層における C 不純物の 濃度分布を示す。(0001)成長では表面よりも結晶内部で C 濃度が高く、(000-1)成長では表面の方が結晶内部よ りも C 濃度が高くなることがわかった。これは、(0001) では、ΔEが表面より内部で低く、炭素不純物が結晶内 部へ拡散する傾向にあることを示している。一方、 (000-1)では、ΔEが表面第1層において低く、C 不純物 は成長中に表面偏析を起こすことがわかった。また、結 果として、(0001)成長の方が(000-1)成長よりも C 混入 量(濃度)が高くなることが明らかとなった。すなわち、 自発分極および表面バンド曲がりの影響によりΔEの深 さ方向依存性が変化し、これに起因して C 不純物の拡 散方向が変わるので、成長面方位により C 混入量(濃 度)が異なることが解明された。



Fig. 1 Depth profile of C concentration. MOVPE growth conditions are V/III = 2000 and T = 1000° C.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

GaN MOVPE における C 混入量(濃度)の面方位依存性をモンテカルロ法により解析した。不純物混入には自 発分極および成長表面における表面バンド曲がりが大きく寄与することを明らかにした。ここで得られた知見を 基にして、不純物混入を抑制する条件が実験的に探索されることを期待する。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) A. Kusaba, Y. Kangawa, P. Kempisty, K. Shiraishi, K. Kakimoto, A. Koukitu, Appl. Phys. Express 9 (2016) 125601.
- 2) N. A. Fichtenbaum, T. E. Mates, S. Keller, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, J. Cryst. Growth 310 (2008) 1124.
- P. Kempisty, Y. Kangawa, A. Kusaba, K. Shiraishi, S. Krukowski, M. Bockowski, K. Kakimoto, H. Amano, Appl. Phys. Lett. 111 (2017) 141602.

単結晶ダイヤモンド/Si 接合界面の形成機構の解明

研究代表者:大阪市大院工 梁 剣波

研究分担者:東北大金研 大野 裕 清水 康雄 海老澤 直樹 白崎 謙次 永井 康介 大阪市大院工 重川 直輝

Elucidation of formation mechanism of single crystal diamond/Si bonding interface Jianbo Liang¹, Yutaka Ohno², Yasuo Shimizu³, Naoki Ebisawa³, Yasuyoshi Nagai³, and Naoteru Shigekawa¹ ¹Department of Physical Electronics and Informatics, Osaka City University, Osaka 558-8585 ² Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8599 ³Institute for Materials Research, Tohoku University, Ibaraki 311-1313

Keywords: surface activated bonding, Si/Diamond direct bonding, bonding interface, Interfacial structure

Direct bonding of diamond and Si was achieved at room temperature by surface activated bonding. The structural properties of the diamond/Si bonding interface were investigated by transmission electron microscope (TEM). Considering the difference in hardness between diamond and Si is very large, TEM sample was fabricated by focused ion beam (FIB) technique at room temperature. No crack or mechanical wreck and unbonded region in nanometer scale were observed at the bonding interface. An intermediate layer was observed at the bonding interface, which was a damaged layer formed by argon beam irradiation during bonding process. These results indicated that the direct bonding of diamond and Si has a good bonding interface.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ダイヤモンドは炭素の共有結合によって強固に結びつくことで形成され、Si などの半導体と比較して4桁以上 高い耐放射線性を持つ。さらに、禁制帯幅 5.5eV を有するワイドバンドギャップ半導体であることから高速炉や 軽水炉のような過酷環境においても動作が可能である。しかしながら高耐熱性且つ高放射線性を有するダイヤモ ンド半導体デバイスを作製するには、大口径ダイヤモンド基板作製の実現が不可欠である。単結晶ダイヤモンド は高温高圧法によって工業的に製造されている。その大きさは1 cm程度が限界とされ、大口径化は極めて困難で ある。表面活性化接合 (SAB) 法によって常温での異種材料の直接接合が可能となり、GaAs/Si、SiC/Si、GaAs/GaN、 GaN/Si ヘテロ構造などの各種ヘテロ構造の作製が実現されている^{1),2),3)}。我々は既に室温でダイヤモンドと Si の 直接接合を実演し、ダイヤモンドと異種材料の直接接合性を示した⁴⁾。この実績による複数個のダイヤモンドを 大口径 Si 基板上に稠密に規則正しく配列する。結晶成長により単結晶同士を結合し、高品質・大口径単結晶基板 作製が可能となる。本研究において、表面活性化接合法を用いたダイヤモンドと Si 基板の直接接合の実績に基づ き、高品質且つ大口径のダイヤモンド基板を実現するための学術基盤を立ち上げる。先ず接合界面で起こる物理 現象を結晶工学的に解明し、接合諸条件が界面構造に及ぼす影響を明らかにする。

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

高温高圧により合成した Ib 型(100)単結晶ダイヤモンドと単結晶 Si(100)基板を表活性化接合法を用いて常温 で接合し、機械研磨とウェットエッチングを用いて Si 基板を数百ナノメートル薄膜化にした。金属材料研究所に ある FIB 加工装置を用い、界面構造・組成を壊さないように接合界面の特定領域の TEM 試料を作成する。金属 材料研究所の汎用 200kV 透過電子顕微鏡(JEM-2100Plus)を用いて接合界面に形成される中間層の形態観察評価 を行った。

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

ダイヤモンド/Si 接合面の断面 TEM 像を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a)低倍率 TEM 像に一直線的に観察された領域が ダイヤモンドと Si の接合界面に属し、その領域付近に接合していない領域が確認できなかった。Fig. 1(b)高倍率 TEM 像に接合界面には厚み約 20nm の中間層が観察されるものナノレベルな機械的な破損、亀裂や空洞は観察さ れなかった。この中間層が接合過程においてアルゴン照射により形成したダメージ層だと考えられる。同じ中間 層が SAB 法に接合した異種材料の接合界面にも観察された。FIB 加工による界面への影響が確認できなかった。 今後、熱処理による中間層の挙動、結晶構造への影響を評価する。



Fig. 1. (a) low magnification and (b) high magnification cross-sectional TEM images of the diamond/Si bonding interface.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

我々は表面活性化接合法を用いて常温でダイヤモンド/Siの直接接合を作製し、接合界面のTEM 観察を行った。 接合界面にはナノレベルな機械的な亀裂や空洞が観察されなかったことで、良好な接合界面が得られた。界面に 薄い中間層が観察され、接合プロセス中にAr 照射により形成したダメージ層だと考えられる。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) J. Liang, T. Miyazaki, M. Morimoto, S. Nishida, N. Watanabe, N. Shigekawa: Appl. Phys. Express 6 (2013) 021801.
- 2) J. Liang, S. Nishida, M. Arai, N. Shigekawa: Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 161604.
- 3) S. Yamajo, J. Liang, N. Shigekawa: Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 02BE02.
- 4) J. Liang, S. Masuya, M. Kasu, N. Shigekawa: Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 111603.

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 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, Takumi Yamada, Hideto Miyake¹, Kanako Shojiki¹, Tomoyuki Tanikawa² Division of Electric, Electronic and Information Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871
¹Department of Electrical and Electronic Engineering, Mie University, Tsu, Mie 514-8507
²Institute 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 by IMR, Tohoku university. 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. By using Ni as a hard mask, high selectivity in etching rate between a mask and etching materials could be obtained. Bulk GaN growth was demonstrated using a novel flux film coating technology in a Na-flux method.

<u>1. 緒言</u>

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 10⁶ 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 30 年度は以下の検討を行った。 ①多光子顕微鏡を用いた転位の種別判定
 ②AINのドライエッチングが可能な条件の探索
 ③ディッピング法の最適化による成長モード制御

2.実験方法

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。励起光源には波長 1030 nm の超短パルスレーザーを用いた。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。

AlN のエッチング条件の探索のために、Si 基板上に製膜した GaN/AlGaN/AlN 試料を用いた。表面 に Ni のストライプマスクパターンを作成し、ドライエッチングを実施した。プラズマパワーを変えて エッチングを実施し、触式段差計でエッチング深さを観察した。

ディッピング法の最適化にあたり、GaN 結晶中の酸素不純物濃度低減に取り組んだ。従来のポイント シード法では顕著に出現する{10-11}面が酸素不純物増大の原因であった。そこで、従来のポイントシー ド法(図1(a))に Flux film coated (FFC)技術を導入し(図1(b))、横方向成長を促進することにより、 GaN 結晶のファセット成長抑制、即ち全面 c 面化を試みた。得られた結晶の表面形状は走査型電子顕微 鏡を用いて観察し、結晶内部の構成面については研削・研磨後に多光子励起顕微鏡により評価した。



図 1(a) 従来のポイントシード法及び(b)新規に開発した FFC・ポイントシード法の模式図

<u>3. 研究成果</u>

③多光子顕微鏡を用いた転位の種別判定

多光子励起 PL 像により観察された暗線のコントラストや伝搬方向を解析し、分類を行った。暗線の 中心では、PL 発光強度が4割から6割程度低下していた。コントラストの低下割合を指標として統計 を取ると、1割程度の暗線において PL 発光強度の低下が著しかった。また、GaN のc軸に対する暗線 の傾斜角を指標として統計をとると、ほとんどの暗線がc軸方向に伝搬しているのに対し、特定の暗線 が 10°程度傾斜していることが分かった。これらの指標を基に暗線を三種類に分類することができた。 これらはらせん転位、混合転位、刃状転位に相当する可能性が高い。今後、透過電子顕微鏡観察などを 通じて種類判別を進める。

②AINのドライエッチングが可能な条件の探索

ドライエッチングによる AlN のエッチングについて、平成 29 年度はレジストをエッチングマスクと して用いたところ、AlN とレジストでエッチング速度の選択比がなく、AlN をエッチングすることがで きなかった。そこで平成 30 年度は、塩素系の雰囲気で耐性を有する Ni をマスクとして用い、エッチン グを試みた。その結果、長時間のエッチングにおいてもマスクが消失することがなく、マスクが有効に 機能していることが分かった。触式段差計でエッチング深さを測定した結果、Si 基板までエッチングが 進行しており、GaN, AlGaN, AlN をエッチングする条件を確立できた。 ③ディッピング法の最適化による成長モード制御

従来法及び FFC 法で得られた GaN 結晶の表面形状を SEM 観察により比較した。従来法では {10-11} 面或いは {10-12} 面等のファセット面が表面に顕著に表れていた。一方、FFC 法では全面 c 面で 構成される平坦な結晶が得られた。c 面の酸素不純物濃度は {10-11} 面に比べて 2 桁程度小さく、格子 定数の拡張も抑制されていると考えられる。結晶の表面を研削により平坦化し、Chemical mechanical polishing (CMP) によりダメージ層を除去した後、表面を多光子励起 PL により評価した。従来法及び FFC 法で得られた GaN 結晶の表面多光子励起 PL 像をそれぞれ図 2(a)及び 2(b)に示す。従来法では 個々のポイントシード上に六角形状の結晶が成長している様子や、c 面、{10-11}、及び {10-12} 面に 対応したコントラストが見られたのに対し、FFC 法で得られた結晶では全面均一な c 面のルミネッセン スが見られた。以上のことから、平成 30 年度の研究において、従来のポイントシード法に FFC 技術を 導入することで、GaN 結晶の横方向成長が促進され、全面が c 面成長した GaN 結晶を得ることに成功 した。



170µm角 36領域(6×6)で評価

図 2(a) 従来のポイントシード法及び(b)新規に開発した FFC-ポイントシード法で得られた GaN 結晶の表面研削研磨後における多光子励起 PL 像

<u>4. まとめ</u>

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。

裏面電極配置構造を有する希釈窒化物半導体太陽電池の開発

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 東北大金研 窪谷 茂幸

Development of dilute nitride solar cells with back contact structure Shuhei Yagi, Hiroyuki Yaguchi, Kento Takamiya¹, Shigeyuki Kuboya² ¹Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama 338-8570 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: III-V solar cells, back contact, dilute nitrides, device simulation

Integrated back contact technology was recently applied to the crystalline silicon solar cell with the record conversion efficiency. In back contact cells, both n-type and p-type contacts are formed on the back surface of the solar cells. This leads to a complete avoidance of the shadow loss mechanism. In this work, we aim to develop III-V based solar cells with a back-contact structure. In addition, we are trying to introduce an intermediate band cell concept into back contact III-V cells by using dilute nitride semiconductor alloys as the optical absorber for further increase in the conversion efficiency. In this year, as a first step, we mainly performed exploring an optimized design of GaAs-based solar cells with an integrated back contact structure by means of device simulation using a device simulator, Silvaco ATLAS. Analyzed results revealed that the energy conversion efficiency of back contact cells with properly designed electrode configuration can reach over 20%.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

通常、半導体を用いた pn 接合太陽電池では積層された p 型層と n 型層に接するように、表面と裏面の両面に 金属電極が形成される。表面側電極には、太陽光を半導体内部へ取り込むため櫛形の形状が用いられるが、電極 の影により入射光が遮られるシャドーロスや、細線電極による直列抵抗の増大が避けられない。直列抵抗の増大 は特に出力電流の大きな集光動作時に影響が大きく、集光倍率は一定値(300倍程度)以下に制限されることと なる。電極を裏面のみに配置してバックコンタクト化することで、シャドーロスの完全な抑制、電極の大面積化 による直列抵抗低減、表面散乱構造の設計自由度向上による光路長増大などの効果が見込める。現在の結晶 Si 系 チャンピオンセルでは裏面電極型構造が採用されており、26%を超える変換効率を実現している^{1)。}一方、理論限 界変換効率が Si よりも高い GaAs では、少数キャリア拡散長が数 µm と Si に比べ短いため、電極を裏面に集約し て高い変換効率が得られるよう電極配置や吸収層厚さを設計することが容易ではなく、専ら裏面電極型構造は用 いられていない。本研究では、III-V 族化合物半導体 GaAs をベースとした裏面電極型太陽電池の実現に向け、最 適なデバイス構造の設計と作製プロセスを確立することを目的とする。さらに中間バンド型のバンド構造²⁾をも つ(In)GaAaN 混晶半導体と組み合わせることで2段階の光吸収効果を取り入れ、高効率化を図ることを検討する。 今年度は主にデバイスシミュレータを用いた構造設計と動作特性の予測を行い、最適構造について検討した。

<u>2. 解析方法(Analyses method)</u>

2次元デバイスシミュレータ Silvaco ATLAS を用いて、GaAs を材料とした裏面電極型太陽電池の構造について 検討を行った。図1に解析で用いた太陽電池の構造モデルを示す。解析領域の両端は周期境界条件を適用してい る。p-GaAs(厚さ2µm)の背面には n-GaAsと n⁺-GaAs(厚さ各 0.1µm)が積層しており、裏面の一部は p層が 露出している。さらに裏面の n層の全面と、n層の端部から 10µm 離れた位置から内側の p層面に金属電極を配 置した。n型電極と p型電極の幅をそれぞれ 500-1300µm および 10-80µm の範囲で変化させたセルについて, AM1.5, 100 mW/cm²照射下の条件で電流密度-電圧特性を求め、発電特性を評価した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

図2に電極幅の変化に対する短絡電流密度(J_{sc})、曲線因子(FF)、変換効率(η)の解析結果を示す。n型電極

の幅が増大するにつれて J_{sc} が増加するとともに FF は低下し、 η は特定の n 電極幅で極大値を示した。また p 型 電極の幅が狭いほど J_{sc} と η が増加した。開放電圧については電極幅に対してほとんど依存せず、ほぼ 0.93 V で 一定であった。p 型層露出面の直上で生成した少数キャリアである電子が n 型層へ到達するには横方向への移動 を必要とするため、n 型層直上の p 領域で生成した電子に比べ再結合で消滅する割合が大きくなる。したがって n 電極幅の増加と p 電極幅の減少に伴う J_{sc} の増加は、裏面全体に対して n 型層の占める面積が増加したことによ るものと考えられる。一方で n 型電極幅の増加は同時に正孔の p 型層内での移動距離の増加を引き起こし直列抵 抗が増加するため、FF が減少したと考えられる。今回検討した構造では n 型電極幅と p 型電極幅をそれぞれ 600 μ m と 10 μ m 程度にすることで、 20%を超える変換効率を得られることが分かった。



図2. 発電特性の解析結果

4. まとめ (Conclusion)

裏面電極構造を有する GaAs 太陽電池について、デバイスシミュレータを用いた最適構造の検討を行った。その結果、電極のサイズを適切に設計することで、20%を超える変換効率を得られることが分かった。今後は動作 実証へ向けて結晶成長と薄膜剥離・支持基板への転写技術を用いたデバイス作製プロセスを検討するとともに、 光吸収層への希釈窒化物層の導入による中間バンドセル化を試みる。本年度は結晶成長装置のトラブル等が重な り実際のデバイス作製の面では進展は特筆すべき進展が得られなかったが、希釈窒化物混晶の成長に関してはこ れまでに光吸収層として利用可能な μm オーダーの膜厚を有する結晶膜が得られており、共同利用設備による XRD 評価などで十分良好な結晶性であることを確認している。

<u>引用文献(Reference)</u>

- K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, and K. Yamamoto, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%", Nature Energy 2 (2017) 17032.
- A. Luque and A. Marti, "Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels", Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 5014.

In 系化合物半導体の結晶成長と物性評価

研究代表者:工学院大 山口 智広 研究分担者:工学院大 中島 裕亮 尾沼 猛儀 本田 徹 山形大 大音 隆男

Crystal growth and characterization of In-based compound semiconductors Tomohiro Yamaguchi¹, Yusuke Nakajima¹, Takeyoshi Onuma¹, Tohru Honda¹, Takao oto² ¹Department of Applied Physics, Kogakuin University, Hachioji 192-0015 ²Faculty of Engineering, Yamagata University, Yamagata 992-8510

Keywords: InN, In₂O₃, MBE, mist CVD, surface charge accumulation layer

InN films were grown on $(0001)GaN/\alpha$ -Al₂O₃ template and $(000 \overline{1})GaN$ bulk substrate by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy (RF-MBE). In₂O₃ films were grown on $(0001)\alpha$ -Ga₂O₃/ α -Al₂O₃ template, (111)YSZ substrate and (100)YSZ substrate by mist chemical vapor deposition (mist CVD). Using various substrates, In-based compound semiconductors involving InN and In₂O₃, where polarity, crystal structure and growth plane were well controlled, were successfully fabricated. All In-based compound semiconductor films obtained in this study had surface charge accumulation layer.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

In 系窒化物半導体は、青色・緑色・白色発光ダイオード(LED)、400nm 帯半導体レーザ(LD)に応用されている 材料であり、近年ではマイクロディスプレイやレーザ照明への応用展開を見据え、赤色 LED や黄色 LD への注 目も高まっている。また、InN が持つキャリアの移動度の高さも魅力的であり、トランジスタ応用への期待が持 たれている。In 系酸化物半導体は、アモルファス ITO を中心とした透明導電膜に広く使用され、透明薄膜トラ ンジスタ (TFT) などへの展開も進んでいる。最近では、結晶 In₂O₃を用いた高移動度透明トランジスタへの興 味も高まっている。

In 系窒化物半導体と In 系酸化物半導体を含めた In 系化合物半導体の表面には、表面欠陥に起因する表面電 荷蓄積層が存在することが知られている。これらの表面電荷蓄積層は金属的なふるまいを示すため、デバイス 応用展開に対して、大幅な制限が強いられている。この問題を解決するため、In 系化合物半導体の高品質結晶 を製作し、構造的、光学的、電気的特性を含めた包括的な物性評価を通して、デバイス応用展開への可能性を 探ることが求められる。

本年度は、In 系窒化物半導体として InN、In 系酸化物半導体として In₂O₃の結晶成長を中心に行ったので、その結果を報告する。

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

InN は、分子線エピタキシー(MBE)法を用い (0001)GaN/α-Al₂O₃、(0001)GaN バルク基板上に成長した。また、 In₂O₃は、ミスト化学気相成長(mist CVD)法を用い、(0001)α-Ga₂O₃/α-Al₂O₃、(111)YSZ、(100)YSZ 基板上に成 長した。

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

図1に、(0001)GaN/ α -Al₂O₃、(0001)GaN バルク基板上に成長した InN の XRD θ -2 θ スキャン測定結果を示す。 ともに InN(0002)の回折ピークを確認した。これらの膜はそれぞれ In 極性、N 極性を持った膜であった。

図2に、(0001)α-Ga₂O₃/α-Al₂O₃、(111)YSZ、(100)YSZ 基板上に成長した In₂O₃の XRD θ-2θスキャン測定結果 を示す。(0001)α-Ga₂O₃/α-Al₂O₃ 上に成長した In₂O₃ では、cubic-In2O3(100)からの回折ピークがわずかに観察され たが、主としてα型の構造を持った結晶が成長していることが確認された。(111)YSZ、(100)YSZ 上に成長した In₂O₃では、それぞれ(111) In₂O₃、(100) In₂O₃の成長面を持つ結晶が得られた。 これらの極性、結晶構造、結晶成長面方位の制御された In 系化合物半導体にはどれも表面電荷蓄積層の存在 が確認された。これらの定量測定が今後求められる。



図1 (0001)GaN/α-Al₂O₃、 (0001)GaN バルク基板上に成長した InN の XRD 0-20スキャン測定結果



図2 (0001)α-Ga₂O₃/α-Al₂O₃、(111)YSZ、(100)YSZ 基板上に成長した In₂O₃の XRD θ-2θスキャン測定結果

4. まとめ (Conclusion)

各種基板上に MBE 法を用いて InN 成長を、mist CVD 法を用いて In₂O₃ 成長を行った。極性、結晶構造、結晶 成長面方位の制御された結晶を得ることに成功した。これらの様々な結晶において表面電荷蓄積層の存在が確 認された。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究成果の一部は、東北大学金属材料研究所における共同研究(18K0081)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、 谷川智之講師、および、研究室メンバーに深く感謝いたします。InN の MBE 結晶成長は工学院大学学部生 比 留川大輝君、吉田涼介君、In₂O₃のミスト CVD 成長は工学院大学電気・電子工学専攻 横尾浩和君の協力を得て 行われた。

GaN 縦型トランジスタ応用に向けた高品質 GaN 結晶成長

研究代表者:山大院創成 岡田 成仁 研究分担者:名大 IMASS 本田 善央 田中 敦之 東北大金研 谷川 智之

Growth of high crystalline quality GaN crystal for GaN-based vertical devices Narihito Okada, Yoshio Honda¹, Atsushi Tanaka¹, Tomoyuki Tanikawa² Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Ube 755-8611 ¹Nagoya University, IMASS, Nagoya 464-8601 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: GaN, vertical transistor, crystal growth

GaN has been studied as a substitute for Si in power electronics because of its dramatically higher capacity for energy consumption. For GaN devices to be useful, low-dislocation GaN is needed, with no regions of high dislocation density. Vertical structure is effective for realizing low off-state leakage current and high breakdown voltage. To realize vertical GaN devices, a GaN substrate with low carbon concentration, low-cost, high-quality is required. In the present study, we began with double-polarity GaN growth on a sapphire substrate with these functions.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

GaN は優れた電気的特性を示すことから、大電力のデバイス応用が期待されている.特に絶縁破壊電圧が 3.3 MV/cm と大きく高耐圧の電子デバイスの応用が可能とされている.これらのデバイスを実現するためには、10¹⁵⁻16 cm³台かつ 10 µm 以上の膜厚の結晶が必要とされている.しかしながら、GaN の結晶成長技術は未熟であり、MOVPE 法に依れば 10¹⁵⁻¹⁶ cm³台の C 不純物の混入が問題となっている.一般的に C 原子はキャリアのキラーと なるため、低濃度でキャリア濃度を制御することが困難である.また、成長速度も 2µm/h 程度と遅く、工業的な 応用において大きなボトルネックとなっている.この問題を解決すべく、本研究では HVPE 法を用いる. HVPE 法は原料に C を含まないため、低不純物密度の実現の可能性があり、また、成長速度も 100 µm/h をはるかに超え る速度で成長が可能であることから、将来の電子デバイス作製用成長手法として期待されている.さらに、その 高速成長を利用することで、バルク GaN の作製が可能となる.一方、GaN は効果であるといった問題も抱えており、低不純物・安価・高品質が GaN 基板にとって重要である.本研究では、HVPE のバルク成長における Ga/N 両極性 GaN 成長を用いた低不純物・安価・高品質結晶作製を目指す.

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

有機金属化合物気相成長(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) 法を用いて c 面サファイア基板上に GaN を成長した Ga 極性 GaN テンプレートにポジ型のレジストを塗布した後,マスク幅 / 開口部幅 = 20 μm / 180 μm のストライプ状マスクを用いて露光後に現像することでストライプ状のレジストを形成した. その後,スパッタ リング法により Ni を 400 nm 成膜し,リフトオフ法を用いてレジストを除去することにより,GaN の a 軸に平行 となる向きに Ni ストライプマスクを形成した. 次に誘導結合型反応性イオンエッチング(Inductive Coupled Plasma-Reactive Ion Etching: ICP-RIE)により,GaN のドライエッチングを行い,成長時に窒化処理を行い N 極性 GaN の 成長を可能にするためサファイアを露出させた.サファイア露出部分を窒化することによって,窒化サファイア 上に N 極性 GaN を成長し,テンプレートの GaN 上に Ga 極性 GaN を成長するため各極性の GaN は N / Ga = 20 μm / 180 μm となる. その後,ハイドライド気相成長 (HVPE) 法を用いて GaN の Ga/N 両極性 GaN 成長を行った.



図1 両極性成長用基板の作製工程

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

高品質厚膜 GaN 結晶の一環として、山口大学において Ga/N 両極性成長法を用いた HVPE 厚膜成長を行った. その成長モデルを図2に示す.その結果、ファセット構造を有する GaN を得ることに成功した.この結晶の欠陥 挙動を見るために名古屋大学および東北大学にて多光子 PL 装置による転位観測を行った.転位はファセット側 へ吐き出されて成長していることが分かり(図3)、最終的に無転位の GaN が製膜されていることが明らかとな った.この GaN の転位密度は 10⁴ cm⁻² 台であり、サファイアを用いて HVPE 成長させた GaN としては世界最高 品質のレベルである.この結果は、将来の電子デバイス作製のための高品質 GaN 結晶の基盤技術となることが分 かった.一方で、多光子 PL の観察において GaN 結晶内部の溝部に欠陥の集中が見られた.この欠陥の解析を行 うために、試料を研磨し、深い部分の試料表面の CL 像を観察した.その結果を図4に示す.これらの転位はル ープ形状となっており歪が試料に存在するときに起こるフランクリードのモデルに非常に似通っていることが明 らかとなった(図5).総じて、DEEP 方を用いた試料の表面には転位がないが、内部には歪が存在し、転位が生じ てしまっている.この内部転位がデバイスに与える影響があるのかどうかを調べていくことが重要であると思わ れる.また、今後は、この高品質 GaN 結晶の SIMS 測定を行い、残留不純物の測定、ひいては、作製した GaN 基 板を用いて実際の、pin 構造デバイス構造を作製し、それぞれの特性を SBD にて測定した後、電子デバイスの耐 圧特性の評価を行っていきたい.



図 2 DEEP 法で作製し た GaN 断面 SEM 像



図 3 DEEP 法で作製した GaN の多光子 PL 像



図 4 GaN 内部の N 極性付近 の表面 CL 像



図5 フランクリードの転位 増殖モデル

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Ga/N 両極性成長を用いた GaN の転位密度は 10⁴ cm²台であり、サファイアを用いて HVPE 成長させた GaN と しては世界最高品質のレベルであることが分かった。今後は、この高品質 GaN 結晶の SIMS 測定を行い、残留不 純物の測定、ひいては、作製した GaN 基板を用いて実際の、pin 構造デバイス構造を作製し、それぞれの特性を SBD にて測定した後、電子デバイスの耐圧特性の評価を行っていきたい.

謝辞(Acknowledgement)

東北大金研 谷川 智之先生にサンプル評価の協力について感謝いたします.

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 Yoshikawa¹, Yuui Yokota², Kei Kamada² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, 305-8568 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577 ²New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: single crystal, eutectic, thermoelectric materials

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 $1 \sim 10 \,\mu\text{m}$ by the growth rate of $0.02 \sim 1 \,\text{mm/min}$. Thermal conductivity at room temperature was 4.2 W/m•K, which is less than half of the value of STO single crystal. These results indicates that formation of eutectic microstructure is favorable to enhance thermoelectric properties of the materials.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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=(S² of \kappa)T[S:ゼーベック係数、の電気伝導度、 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Gと小さな熱伝導率K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や、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 我々は、高速な結晶育成が可能なマイクロ引き下げ法(μ-PD 法)を用いて、SrTiO₃(STO)/TiO₂(TO)系共晶ファイ バーを作製し、熱電材料としての特性の評価を行った。

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

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)となるように秤量・混合した後、複数回仮焼し前駆体粉末を作製した。前駆体粉末をμ-PD 装置により融液状 態から一方向凝固を行い、目的とする共晶体結晶を作製した。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ることから、様々な育成条件で共晶体結晶を作製し、微細組織の制御を行った。特に今 回は、育成速度を様々に変更して共晶体結晶の育成を行った。

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)

前年度までに、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。STO マトリックス相に対し、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明らかとし た。そこで本年度は、育成速度を変えて共晶体結晶を作製 することで微細組織の制御を試みた。

図1に、育成速度ごとのSTO/TO共晶体結晶の断面組織 を示す。いずれもマトリックスがSTO相、ロッドがTO相 であるのは前年度作製した試料と同一であったが、育成速度

が速くなるにしたがって、ロッド相の径が顕著に小さくなる傾向を 示した。1 mm/minの高速で結晶育成した試料中には1 µm 以下の径 のロッド相も確認でき、1 mm/min 以上の高速で安定した結晶育成を 達成することで、ナノメートルオーダーの径のロッドが均一に分散 した共晶体構造の熱電材料を作製することが可能であることを示唆 することができた。結晶引き下げ速度とロッド相の直径との関係を 図 2 に示す。ロッド相の直径は育成速度の平方根に対し良い直線性 を示し、v × r²が一定という関係を持つことが分かった。このため、 更なる高速成長を実現することで、さらに小さな径のロッド相を作 製することも可能であると考えられる。

Nb:STO/TO 共晶体の室温以下の熱伝導率測定結果を図 3 に示す。 室温での熱伝導率は 4.2 W/m•K となった。これは STO 単結晶で報 告されている熱伝導率 11 W/m•K(300 K)の半分以下の非常に低い 値である。このように実際に熱伝導率の低下に共晶体構造が有効 であることが明らかとなった。またこの値は、過去に報告がある Nb:STO ナノ粒子バルク体および、YSZ ナノ粒子分散 Nb:STO よ りも小さな熱伝導率を示しており、当該技術が有望であることが 示された。今後 Nb 等の添加によるキャリアドープも行って熱電 特性を評価することで、共晶体熱電材料開発を更に進めていく。 また STO/TO 以外の材料系の探索も行う予定である。

4. まとめ(Conclusion)

熱電材料の特性向上のため、共晶体の組織を利用することを着 想し、STO/TO系の共晶体結晶の作製・評価を行った。µ-PD法に より、様々な育成速度でSTO/TO共晶ファイバーを作製し、微細 組織を観察した。育成速度と共にSTOマトリックス内のTOロ ッド相の直径は減少し、1mm/minの作製速度では1µm程度にな ることが分かった。試料の熱伝導率を評価したところ、室温で の値は4.2 W/m•Kと、STO単結晶の半分以下であることが分か



<u>引用文献(Reference)</u>

[1] A. Yoshikawa, et al., J. Cryst. Growth 215 (2000) 67.

[2] N. Yasui, et al., Adv. Mater. 24 (2012) 5464.



図1STO/TO 共晶体の育成速度と微細組織



図 3. Nb:STO/TO 共晶体の室温以下の熱伝導率

IR-FZ 法における酸化物単結晶の大口径化

研究代表者:山梨大院総合研究部附属クリスタル科学研究センター 綿打 敏司 研究分担者:山梨大院総合研究部附属クリスタル科学研究センター 田中 功 長尾 雅則 Md. Zahid Hasan 天野 陸

> Growth of large crystal of oxide by the infrared convergent heating floating zone method Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, Masanori Nagao, Md. Zahid Hasan, Makoto Amano Center for Crystal Science and Technology, University of Yamanashi, Kofu 400-0021

> > Keywords: crystal growth, oxide, floating zone, convergent heating

Growth conditions of SrTiO₃ crystals by the infrared convergent heating floating zone method using Xe lamps as heat sources were optimized. To melt a feed rod, tilting of the mirror-lamp (M-L) system was found to be important. 10 degrees tilting is useful to melt the feed rod safely. To keep the stable molten zone, the use of the non-sintered rod and the higher feeding rate than 15 mm/h were necessary. However, the grown crystal was broken to pieces due to the thermal shock during the cooling process after the growth. Not only the growth rate but also the crystal diameter was found to be a key to reduce the cracks. Although the formation of cracks can't be suppressed completely, the SrTiO₃ crystal with 19 mm in diameter was successfully grown.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

電子デバイス作製用基板単結晶など工業的に広く利用されているバルク単結晶の量産には、低コストが 容易な手法が用いられている.本研究で取り組む SrTiO₃(STO)も基板結晶の一つで、ペロブスカイト構造を 有し、新規電子デバイス作製用基板として着目されている結晶の1つである.その製造には、装置構成がシ ンプルで安価に結晶を量産できる火炎溶融法が用いられている.しかし、この火炎溶融法では、育成結晶に 大きな熱歪の残存が懸念されていることに加えて火炎中の均温域の大きさの制約を受けるため、安定して 量産できるのは1インチ程度である.このため、STO 基板の大口径化による一層の低コスト化が難しい.

一方,申請者が用いる赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法は,坩堝不要の帯溶融法であることから坩堝 材等の不純物の混入の恐れが低いだけでなく,適切な組成の溶媒を用いることで偏析制御が必要な分解溶 融化合物の結晶も育成できるといった特長を持つ.更に結晶育成部を石英管で仕切ることから育成雰囲気 の自由度が大きい.しかし,育成結晶の大口径化は一般に困難である.また,温度分布が赤外線の集光部分 布に依存し,連続的となることから熱歪の小さな結晶が育成できるとされる.代表者らは,これまで赤外線 の集中加熱法を工夫することでハロゲンランプを加熱光源とした IR-FZ 法によるシリコン結晶の育成にお いて育成結晶径を既報の15mm¹⁾から45mm²⁾まで拡大させることに成功している.本研究では,キセノンラ ンプを加熱光源とした IR-FZ 法による STO 単結晶の育成にその技術を適用し,STO 結晶の育成条件の確立 とその大口径化を目指した.

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

2-1 原料棒の作製

純度 99.99 %の TiO₂ と純度 99.9 %の SrCO₃ を出発原料として用いて,定比組成となるように秤量し,湿式 混合を行った.空気中で 1000℃, 12 時間の仮焼きを行った.乾式混合後,空気中で 1200℃, 12 時間焼成し, STO 粉末を作製した.その粉末をラバープレス法により,丸棒状に成形した.加圧成形後の大きさで,長さ が約 100 mmL, 直径は,10 mm, 12.5 mm, 15 mm の異なる原料棒を作製した.原料棒は必要に応じて空気雰 囲気, 1600℃で 6 時間焼結したり,未焼結のまま結晶育成に用いたりした.

結晶育成には定格出力 3 kW のキセノンランプを4つ搭載した赤外線集中加熱炉(株式会社クリスタルシ ステム製 FZ-T-12000-X-IC-VM-PC-YS)を使用した.この装置は、回転楕円鏡とランプからなる通常の集中加 熱炉とは異なり、これらに加えて球面鏡を組み合わることで発散する光を低減したまま光源部分を傾斜さ せたり,移動させたりできる.傾斜角度は集光位置とキセノンランプの発光中心を結ぶ直線と集光位置にお ける水平線がなす角度として定義される.発光中心と集光位置が同一水平面内にある場合を傾斜角度 0°で ある.この装置では,集光位置を回転中心としてランプ位置や集光鏡を上方向に最大 20°まで回転すること で光源部分を傾けることができる.また,集光位置は,上下のシャフトの回転軸上となる光源の位置を0で, 光源の位置を移動し,近づけたり遠ざけたりすることができる.より遠い位置は正,より近い位置は負と定 義され,-10 mm から+120 mm の範囲で変更できる.また,本研究の育成を通して上下のシャフトを互いに逆 回転させ溶融部の十分な攪拌を図った.シャフト回転速度(上/下)は,約5 rpm/40 rpm とした.上シャフトを 低速で回転させることで原料棒の均一な溶融を図った.また下シャフトも回転させることで溶融部を十分 攪拌し温度分布をなるべく均一にした.また,溶融帯の切り離し後育成結晶の冷却に関しては,育成速度と 同じ速度で集光外へ移動させたのちランプ出力を低下させた.

研究開始当初, 溶融帯を形成し, 保持することすら困難であったことから, 以下の手順で育成条件の最適 化を行った. 直径 10 mm の焼結原料棒を用いて鏡傾斜角度を 0, 10°と変化させ, 溶融帯形成可能な角度を 調べた. 未焼結原料棒を用いて原料供給速度 5 から 44 mm/h まで変化させた条件で溶融帯形成を試み, 長時 間溶融帯の保持が可能な原料条件や原料供給速度条件を調べた. 更に供給速度と育成速度の速度比を 1:1, 2:1,3:1 と変更し結晶径が育成終了後の結晶形状に及ぼす影響を検証した. 原料径を 10.0, 12.5, 15.0 mm と変 化させ, 育成結晶径の大口径化も試みた. この時, 加熱光源の位置も 0, +2, +4 mm と適宜変化させた.

3. 結果および考察(Results and discussion)

加熱光源の傾斜角度を 0 および 10°とした条件におけ る育成開始時の集中加熱域近傍の写真を図 1 に示す. 傾 斜角度が 0°の条件では, 原料棒が溶融する前に原料棒が 次々と破断した. 図 1(a)の写真は, 最初の破断の様子であ る. これに対し, 傾斜角度を 10°とした条件では, 図 1(b) に示したように溶融帯を形成することが可能であること がわかった. これは, 傾斜角度が 0°の条件では, キセノン ランプを光源とした集中加熱では, 温度勾配が大きくな りすぎ, 熱衝撃によって原料棒が破断されるのに対し, 10 °傾けることで温度勾配が小さくなるとともに熱衝撃も

緩和されることを示している.しかし,図1(b)に確認されるように溶融帯 近傍の原料棒にはいくつかクラックが見られ,これが時間とともに拡大 し,図1(b')に示したように5分経過するころまでに原料棒はクラック部分 から破断した.

図2には、未焼結のままの原料棒を結晶育成に用いた場合の集中加熱部 近傍の様子を示した.未焼結原料の場合、図2(a)に示したように未焼結原 料を用いた場合でも溶融帯を形成することができた.この場合、融液が原 料棒に浸み込んだ限界部近傍に焼結原料を用いた場合と同様にクラック が生じたものの図2(a')に示したように原料棒が破断する

ことなく,集中加熱部に入り,溶融することができた. このことから,焼結原料よりも未焼結原料の方が結晶育 成に適した原料であることがわかった.

図3には原料供給速度が異なる条件における集中加熱 部近傍の様子を示した.図3(a)に示したように原料供給 速度が5mm/h以下では、未焼結原料を用いた条件でも溶 融帯近傍の原料棒に多数のクラックが発生し、溶融帯保 持が困難となったのに対し、図3(b)(c)に示したように原 料供給速度が15 mm/h以上では、溶融帯近傍の原料棒に



図1. 直径10 mmの焼結原料を用いた条件での集 中加熱部近傍の様子.(a) 種付け時*θ*=0°,(b) 種付 け時*θ*=10°,(b')(b)から5分経過後

(a)

 図2. 直径10 mmの未焼結原料

(a')

図2. 直径10 mmの未廃結原料 を用いて θ =10°の条件における 集中加熱部近傍の様子. (a) 種 付け時, (a') (a)から5分経過後



図3. 異なる原料供給速度の条件で未焼結原料を 用いた場合の集中加熱部近傍の様子.(a)5 mm/h, (b) 15 mm/h, (c) 44 mm/h

— 69 —

溶融帯の安定保持が困難 になるほどクラックが発 生することはないことが わかった.また,原料供 給速度と結晶育成速度の 比を1:1から3:1の範囲で 変化させた結果,原料低 比べて3倍程度まで早く しても溶融帯を保持でき ることがわかった.原料 供 あることが必要である ことから,結晶育成速度



図 4. 未焼結原料棒径 10 mm, 傾斜 角度 10°, 鏡位置 0 mm, 育成速度 22 mm/h の条件で育成した SrTiO₃ 結晶 原料供給速度は(a) 22 mm/h, (b) 44 mm/h

を 5mm/h 程度まで下げられることが分かった.また,図4に 示したように、育成結晶径が育成結晶に生じるクラックに影響するこ ともわかった.図4は、原料径10 mm、育成速度22 mm/h で SrTiO3 結 晶の写真であるが、原料供給速度22 mm/h で育成した直径9 mm の結 晶は、図4(a)に示したように熱衝撃により破損したのに対し、原料供給 速度を2倍の44 mm/h で育成した直径13 mm の結晶はクラックを生じ たものの破損することはなかった.このことは、育成速度が同じでも 育成径が大きいと育成結晶が破損しにくいことを示している.



図 5. 傾斜角度 10°, 鏡位置 0 mm, 原料供給 速度 15 mm/h, 結晶育成速度 6 mm/h の条件 で SrTiO₃ 結晶を光源位置と原料径を変化さ せて育成した結果のまとめ



図6. 未焼結原料棒径15.0 mm, 傾斜 角度10°, 鏡位置+2 mm, 原料供給 速度15 mm/h, 結晶育成速度6mm/h の条件で育成したSrTiO3結晶

図5は結晶育成速度と原料供給速度をそれぞれ6mm/h,15mm/hで原料径と光源位置を変化させて結晶育成を行った結果のまとめである. 直径10mmの未焼結原料棒を用いた場合,集光位置が回転軸上となる0の 位置で結晶育成を行うことができた. しかし,直径12.5mm,15mm と大きくすると原料径に合わせて集光 位置を溶融帯表面に近づく方向に移動させる必要があることがわかった. その結果,図6に示したようにク ラックが残存しているものの直径19mmの結晶まで育成することができた.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

回転楕円鏡だけでなく、球面鏡を組み合わせることで集中加熱を行う Xe ランプを加熱光源とした IR-FZ 法に よる SrTiO₃結晶の育成において育成条件の最適化と育成結晶の大口径化を試みた. クラックは残存しているもの の直径 19 mm の SrTiO₃結晶の育成に成功した.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

東北大学金属材料研究所の吉川彰教授, 横田有為准教授には, 本共同研究を通じて様々な助言をいただきました. ここに謝意を表します.

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) A. Eyer, B.O. Kolbesen, R. Nitsche, Journal of Crystal Growth, 57 (1982) 145-154.
- 2) M.M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, Journal of Crystal Growth, 433 (2016) 24-30

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 Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (Ce:GAGG) and Si-PM (or MPPC) photo-detector. The fundamental characteristics of large GAGG crystal (up to 6cm) were investigated for the future CubeSat (CUBES, CAMELOT) and small satellite (SPHiNX) missions. Inside scintillators, the emission and absorption bands are overlapped and a fraction of scintillation lights is self-absorbed. We measured the self-absorption effect inside GAGG scintillator itself with irradiating X-rays. The emission spectrum shows clear absorption feature in the short wavelength below 520 nm and it becomes more intense with the longer GAGG scintillator. We also studied the effect of reflection material warping the scintillator.

<u>1. はじめに</u>

東北大学吉川研究室では、放射線に高い感度を持つシンチレータ結晶の開発が行われており、開発された 熱中性子の検出効率が高いLiCaAlF₆(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 Gd₃Al₂Ga₃O₁₂(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。

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)、ハンガリーと共同開発している CAMELOT (突発天体を監視しるキューブサット群)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、⁶⁰Co を用いたガンマ線への放射線耐性、6cm 大型サイズの位置依存性を検証・測定してきている(詳細 は昨年度の報告書参照)。

<u>2. 研究成果</u>

今年度は、引き続き GAGG の基礎特性として、シンチレータ内部でのシンチレーション光の自己吸収の影響を研究した。シンチレータは、光子を吸収・放出するエネルギー帯をシフトさせることで、放出されたシンチレーション光が再び吸収されないようにしている。しかし、両帯域は完全には分離しておらず多少の重なりがあるため、シンチレーション光の一部が自己吸収されてしまう。GAGG について、これまで自己吸収の割合がどの程度であるかは発光スペクトルから測定されていなかった。そこで、東北大学吉川研究室の X線励起スペクトル装置を利用して測定を行った。この成果は論文執筆中である。

実験に利用した GAGG のサイズは、断面が 5x5mm² で、長さが 5, 10, 20, 30mm の 4 種類である。X 線ジェ

ネレータには 20 kV を印可し、20 keV までの硬X線を大気中でシンチレータの長手方向から照射した。X 線 で励起発光されたシンチレーション光は、シンチレータの反対側に設置した可視スペクトロメータで測定し た。図1が、長さが異なる GAGG シンチレータについて得られた発光スペクトルである。この際、シンチレ ーション光はシンチレータの内部だけを進むよう、シンチレータの側面にはブラックシート(ファインシャ ットット、光陽プロダクト製)を巻いてある。シンチレータが長くなるにつれ、500nm よりも短波長側が削 られており、これがシンチレータ内部での自己吸収の影響と考えられる。この影響がシンチレータの発光量 の減少としてどれだけの割合になるのか、定量的な評価は現在解析中である。



図1:X線励起したGAGGシンチレータの発光スペクトル。横軸:波長(nm)、縦軸:強度(任意)。縦軸はピーク強度に合わせて規格化してある。(左)全波長帯。色の違いはシンチレータの長さの違い。5, 10,20,30mm²。(右)長さによる変化が顕著な480-520 nm帯の拡大図。シンチレータが長くなるにつれ、 自己吸収により、発光強度が下がっている。

シンチレータは、シンチレーション光を外部に逃さず効率良く光検出器へ届けるため、周囲に反射材を巻いて用いるのが一般的である。そこで GAGG 周囲を、上記のブラックシートではなく ESR (3M 製) で巻い た測定も行った。ブラックシートの場合と反射材 ESR の場合を比較した結果が図 2 である。シンチレータの 長さ (5 か 30mm) によらず、反射材を巻いた場合にはブラックシートの時よりも、短波長側で発光スペクト ルが削られている。これは反射材で反射されることで、生成されたシンチレーション光がシンチレータ内部 を移動する距離が相対的に長くなり自己吸収される割合も増加したためと考えられる。一方で、一般的に、 反射材を巻くと光検出器で検出されるシンチレーション光の絶対数は増加する。これは、今回の比較で差が 見えていない 550 nm より長波長のシンチレーション光の収集効率が増加したと考えることで説明できる。



図 2:図1と同じ GAGG シンチレータの発光スペクトル。ただし、周囲にブラックシートを巻いた場合 (黒)と反射材 ESR を巻いた場合(赤)の比較。ここでも縦軸はピーク強度に合わせて規格化してある。 (左)GAGG シンチレータの長さが 5 mm の場合。(右)長さが 30 mm の場合。どちらの場合も、反射材 を巻いた場合の方が、相対的に短波長側の削られ具合が大きい。

以上のように、今回 GAGG シンチレータ発光スペクトルに現れる自己吸収の影響(長さや反射材の依存性) を実測することで、光検出器に届くシンチレーション光の振る舞いを理解することができた。この結果は、 シンチレータの長さに応じて、どの波長帯に感度をもった光検出器を利用するのが良いかの判断材料となる。

<u>3. まとめ</u>

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のシンチレータ内部での自己吸収について、X線励起発光スペクトルから定性的な理解ができた。 定量的な解析は現在進行中である。

<u>謝辞</u>

本課題の共同研究先である東北大学吉川研究室の皆様には、GAGGシンチレータのサンプルを提供していただくとともに、X線励起スペクトル装置を利用させていただきました。ここに感謝の意を表します。

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 川口 昂彦 脇谷 尚樹 鈴木 久男

Structure analysis of stressed ferroelectric thin films

Naonori Sakamoto², Takanori Kiguchi¹, Takahiko Kawaguchi², 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

Institute for Materials Research, Tonoku University, 2-1-1 Katanira, Aoda-ku, Sendal 980-8577

² Department 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.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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 BaTiO₃(BT)や圧電材料として利用されている Pb(Zr,Ti)O₃(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 LaNiO₃(LNO)あるいは (La,Sr)MnO₃(LSMO)等の熱膨張係数の大きい酸化物 (LNO:12.5x10⁶/K, LSMO:11.0x10⁶/K, PZT:7.9x10⁶/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)

試料断面の AFM 観察において、試料加工プロセスを検討することは極めて重要な課題の一つである。本年度 は特に、試料加工プロセスの見当に関する結果について詳細に検討を行った結果を報告する。従来は断面 AFM 観 察のための強誘電体薄膜の断面加工については、Ar イオンミリング(クロスセクションポリッシャ CP, JEOL)を 用いて断面加工を行ったが、極力試料へのダメージを低減するためには、へき開法が望ましいと考えられる。し かしながらへき開法では、一部のエピタキシャル成長した GaAs 系薄¹⁾⁻³⁾の例を除いては、配向性を持たない積 層膜試料などでは平滑な断面を得ることは困難である。そこで本研究では Pt/Si 基板(Pt の膜厚: 200 μm)上に FIB を用いてピットを作成したものを用いてへき開を行った(ミシン目割断法)。ピットの深さを 30 μm、縦の長さを 2 μmに固定し、横幅及びピット間の距離を 10 μm、15 μm、20 μm と変化させてピットを作成した。FIB 加工後の 試料をガラス板に挟み込み、ピット全体に力がかかるようにへき開を行った。その後ピットに沿って割れた試料 を断面ホルダーに垂直に固定し、ピット付近の断面観察を行った(この部分にはイオンビームは照射されておら ず、ダメージは極めて少ない)。このようにして得られたへき開部における断面 AFM 観察により RMS 値を測定 し、最適な試料加工条件を検討後、その条件を用いて積層膜 BaTiO₃(BT)/LaNiO₃(LNO)/Pt/Si 基板においての検討 を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

3 つの条件全てにおいてピットに沿ってへき開することに成功した。Fig.1 にそれぞれの条件でへき開した試料におけるピットの断面 SEM 画像を示す。ピットの深さは 30 µm に設定して FIB 加工 を行ったが、実際に彫れた深さはそれぞれ 6 µm、9 µm、11 µm であった。ピット幅及びピット間距離が小さいほど、削られた試料の



Fig.1ピットの断面SEM画像(a)10 μm (B)15 μm (C)20 μm

堆積量が多くなり、浅いピットとなったと考えられる。また 3 つの試料の AFM 断面観察を行ったところ、ピット付近の観察に成功した。その後へき開部の断面観察を行ったところ、へき開のみを行った試料断面では Pt 膜が観察されなかったのに対し、FIB 加工後にへき開を行った試料断面では全ての条件において Pt 膜の観察に成功した。しかし 10 µm、15 µm の試料では Pt 膜の下に大きな凹凸が観察され、Pt/Si 界面を正常に観察することができなかった。また、RMS 値はそれぞれ 30 nm、35 nm、6 µm となり 20 µm で加工した試料が最も平滑な断面であることが確認された。Fig.1 より 10 µm、15 µm で加工した試料のピットは 20 µm のものと比較し、浅いピットであるだけでなく角が丸みを帯びたピットとなっている。20 µm のピットでは 10 µm、15 µm のピットと比較して大きな応力集中が起こり、へき開が導かれることで平滑な断面が得られたと考えられる。以上よりピッ

トの横幅及びピット間距離は 20 µm が最適であると考えら れる。こちらの最適条件で BT/LNO/Pt/Si 基板に FIB 加工 を行い AFM 観察を行ったところ Fig. 2 のような画像を得 た。Fig. 3 は同じ試料を FE-SEM により観察した画像であ る。Fig. 2 と 3 において、膜厚が一致していることから AFM による断面観察が正しく行われたことが確認された。しか し、Pt/Si 界面ははっきりと観察されたが BT/LNO/Pt の界 面を観察することはできなかった。正確な微構造観察のために さらなる加工条件の検討が必要である。



Fig.2 断面AFM画像

Fig. 3 断面SEM画像

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

従来では困難であったへき開法を用いた AFM 断面観察に成功した。しかしながら Pt/Si の界面のみ観察され、 BT/LNO/Pt の界面を見ることができなかった。FIB 加工とへき開法を組み合わせた試料加工法は平滑な断面を得 るにあたって有効な手法であることが示唆されたが、正確な微構造の観察のために今後さらなる加工条件の検討 が必要である。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) G. Fasching et al., Physica E 32 (2006) 183-186
- 2) F. Lelarge et al., Applied Surface Science 166 (2000) 290-294
- 3) C. Jenkins et al., Mat. Sci. & Eng. B80 (2001) 138-141

藍鉄鉱 Fe₃(PO₄)₂・8H₂O における鉄の挙動と結晶構造の変化

研究代表者:一関高專 大嶋 江利子 研究分担者:一関高專 千葉康平 東北大金研 杉山和正

The behavior of iron and the change of crystal structure in the Fe₃(PO₄)₂·8H₂O Eriko Ohshima, Kohei Chiba, Kazumasa Sugiyama¹ National Institute of Technology, Ichinoseki College, Ichinoseki 021-8511 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: vivianite, metavivianite, iron phosphate

Abstract

The vivianite Fe₃ (PO₄) $2 \cdot 8H_2O$ was synthesized and the change of the product by the drying temperature after reaction and the reaction temperature was investigated. At drying and reaction temperatures below 50 ° C., the product was vivianite. When the drying temperature reached 65 ° C or more, the crystal structure changed, and when it was 70 ° C or more, it became amorphous. At a reaction temperature of 60 ° C, a mixture of vivianite and metavivianite was formed, and at 70 ° C or more, the crystal structure changed further. However, even if Fe³⁺ was mixed into the raw material in advance, metavivianite and other crystalline compounds were not obtained.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

藍鉄鉱は天然には粘土中などに見られる鉱物で、 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ の組成式で表される。 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ の組成式においては鉄の酸化数は+2 であるが、 Fe^{2+} は空気中で酸化されやすい。天然に産出する藍鉄鉱は、産出時には無色であるが空気に触れると短時間で青色~緑色に変化することが知られており、この着色は Fe^{2+} の一部が空気酸化されて Fe^{3+} に変化したことによるものと考えられている。また藍鉄鉱とは結晶構造がわずかに異なるメタ藍鉄鉱(metavivianite)と呼ばれる化合物も存在し、天然では藍鉄鉱と混在して発見される。メタ藍鉄鉱では Fe^{2+} のうち $0.5\sim1.0$ が Fe^{3+} であり¹⁾、電荷補償のために水和水の H^+ が一部欠損している。藍鉄鉱およびメタ藍鉄鉱が粘土中など地中の比較的浅いところで生成することから、藍鉄鉱からメタ藍鉄鉱への構造変化が起きる温度は、高くても100 ℃程度である可能性が高いと考えられる。

本研究の目的は、藍鉄鉱(vivianite) Fe₃(PO₄)₂·8H₂Oの生成条件による鉄の酸化数および結 晶構造の変化を調べ、それを通して天然に多く存在する鉄リン酸塩の挙動を明らかにしていく ことである。

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

Fe₃(PO₄)₂・8H₂Oの試料は、水溶液から沈殿させて得た。リン酸水素二アンモニウム (NH₄)₂HPO₄をビーカー内で蒸留水に溶解し、そこに硫酸鉄(II)七水和物 FeSO₄・7H₂O を加えるこ とで、沈殿が析出する。反応温度は室温 ~ 100 ℃で行った。1 時間後に得られた沈殿物をろ別、 純水で洗浄後、空気中 50 ~ 90 ℃で 24 時間加熱、乾燥を行った。また FeSO₄·7H₂O に変えて 塩化鉄(II)FeCl₂および塩化鉄(III)FeCl₃を用いて、原料中の鉄の酸化数をあらかじめ変化させる実 験も行った。得られた試料は粉末 X 線回折により相の同定を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

(NH4)2HPO4の水溶液に FeSO4・7H2O を加えると、直ちに白色沈殿が生成した。沈殿物は時間 が経つにつれ、藍色へと変化する。室温で1時間反応し、ろ別後に加熱して乾燥させた試料の写 真を Fig.1 に示す。



Fig.1 室温で反応後、加熱乾燥した試料

試料の色は、加熱温度が 50 ℃以下では藍色であるが、温度の上昇に伴い緑色、黄色、黄褐色 と変化した。一般的に 2 価の鉄を含む化合物は青色~緑色を呈し、3 価の鉄を含む化合物は黄色 ~赤褐色を呈するため、試料の色の変化は鉄の酸化数の変化と関係があると考えられる。

Fig.2 に上記の試料の XRD パターンを示す。50 ℃以下で加熱した藍色の試料は藍鉄鉱の構造



Fig.2 室温で反応後、加熱乾燥した試料の XRD パターン

であることがわかった。加熱温度が 65 ℃の試料では藍鉄鉱の XRD パターン以外の回折線が観察され、70 ℃以上で加熱した試料は非晶質であることがわかった。

次に室温~90 ℃で1時間反応後、ろ別し、室温で24時間乾燥した試料の写真を Fig.3 に示す。



Fig.3 室温~90 ℃で反応後、室温で乾燥した試料

試料の色は、反応温度が 50 ℃以下では藍色であるが、60 ℃ではわずかに緑色を帯び、70 ℃ 以上では黄色であった。この場合も試料の色の変化は、鉄の酸化数の変化と関係があると考えられる。

90 °C

Fig.4 に上記の試料の XRD パターンを示す。50 ℃以下で反応した藍色の試料は藍鉄鉱の構造



Fig.4 室温~90 ℃で反応後、室温で乾燥した試料の XRD パターン

であることがわかった。60 ℃で反応した試料は、藍鉄鉱のパターンに加えてメタ藍鉄鉱のパタ ーンが観察され、藍鉄鉱とメタ藍鉄鉱の混合物であると考えられる。70 ℃以上で反応した黄色 の試料の XRD パターンは、藍鉄鉱とメタ藍鉄鉱のいずれでもないなかったが、同定することは できなかった。

また、鉄の酸化数と結晶構造の関係を調べる目的で、FeCl₂および FeCl₃を用い、原料の鉄の酸 化数をあらかじめ変化させる実験も行った。このときに得られた試料の写真を Fig.5 に示す。



Fig.5 原料中の鉄の酸化数を変化させた際に得られた試料

原料中のFe³⁺を増加させても、緑色を帯びた沈殿物は生成しなかった。Fig.6に上記の試料のXRDパターンを示す。



Fig.6 原料中の鉄の酸化数を変化させた際に得られた試料の XRD パターン

藍色の試料は藍鉄鉱の構造であり、淡黄色の試料は非晶質であった。反応温度を変化させたときに観察されたメタ藍鉄鉱やその他の構造、および反応後の乾燥温度を変化させたときに観察された藍鉄鉱以外の回折線は観察されなかった。このことから、Fe₃(PO₄)₂·8H₂Oにおける結晶構造の変化には、鉄の酸化数の変化だけでなく、反応中の温度が関係すること考えられる。

4. まとめ (Conclusion)

藍鉄鉱 Fe₃(PO₄)₂·8H₂O を合成し、反応後の乾燥温度、反応温度による生成物の変化を調べた。乾燥温度および反応温度が 50 ℃以下では、生成物は藍鉄鉱であった。乾燥温度 65 ℃以上になると結晶構造の変化が起こり、70 ℃以上では非晶質となった。また反応温度が 60 ℃のときには藍鉄鉱とメタ藍鉄鉱の混合物が生成し、70 ℃以上ではさらに異なる結晶構造へと変化した。結晶構造の変化には試料の色の変化が伴うため、鉄の酸化数も変化していると考えられる。しかしながら、あらかじめ原料中に 3 価の鉄を混合させても、メタ藍鉄鉱やその他の結晶性の化合物は得られなかった。

<u>引用文献(Reference)</u>

1) K.A. Rodgers, Mineralogical Magazine **50**, (1986) 687-691.

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 Kokubo¹, Tsutomu Nojima² Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195 ¹Department of Engineering Science, University of Electro-Communications, Chofu 182-8585 ²Institute 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 microscope. The observed magnetic images clearly reveal how vortices are distributed and trapped in antidots at different magnetic fields. We have succeeded in observing vortex-antivortex (V-A) states in triangle shaped superconducting thin films with antidots. Once the V-A pair is formed, it is stable in a wide temperature-magnetic field area. We have also fabricated a series of square antidot cells in double superconducting layers for demonstrating logic operations based on the principle of vortex-cellular automata. We have observed not only the ground state in which all the vortex pairs induced in antidot cells are aligned diagonally in the same direction, but also demonstrated successfully state transitions of the cells by applying pulse current in a control line.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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[1-3]。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。本年度 は昨年度その実現に成功した、アンチドットを導入した正三角形の微小超伝導膜中での特殊な 渦ー反渦状態の安定性に対する確認、および複数の正方型微小超伝導膜が連なる量子渦ビット の外部電流による制御を行った。

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均質な アモルファス MoGe 超伝導薄膜を基に、量子磁束が特定の場所(重心や辺の中点など)に偏在 しやすいようアンチドット導入した試料を用いる。試料を様々な温度・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、ピン止め特性の異なる超伝導二層膜を用いて正方形セル構造を作 製後、セル中に微小なアンチドットの配列を微細加工した試料を用いる。試料近傍に制御配線 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 配置等を工夫し、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。

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

昨年度に観測することに成功した、正三角形試料での渦一反渦の対形成に関しては、今年度 はその安定性について、磁場、温度をパラメーターにして調べた。その結果一度この対形成が成 されるとその状態は広い温度・磁場範囲にわたって安定して存在することを新たに見出した。。 今年度の実験期間中では渦一反渦状態が不安定になる温度・磁場領域を含んだ安定条件まで詳 細に絞り込むことができなかった。更に測定を続ける予定である。

量子渦ビット制御実験については、図1に量子渦ビットセルの概略図を、図2に顕微鏡写真 と観測結果の一例を示す。





図2:量子渦ビットセルの顕微鏡写真と量子渦配列の向きが電流パルスで反転する様子 顕微鏡写真右下は制御線。

三連の MoGe セル中のアンチドットに対角に量子磁束が入るように外部磁場を印加する。三 連のセルそれぞれに入った2つの量子磁束の向きが揃った状態で、試料近傍に設置した制御線 にパルス電流を流して量子磁束配列の向きを制御することを試みた。図2から見て取れるよう、 流した電流パルスによって2個の渦からなる量子磁束配列の向きをすべて反転させることに成功し た。今回の実験では1msec、10mA オーダーの電流パルスによって量子磁束配列の向きが可逆変化す ることを見出したが、その制御性はあまり良くないため、今後試料形状も含めて、最適な条件を調べ る必要がある。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

平成 30 年度の達成目標として掲げていた「渦一反渦対形成の生成条件」については、対形成が成 されると広い温度・磁場範囲に渡って安定に存続することが明らかになったが、正確な範囲について は絞り込めていない。今後、更に詳しい条件決定を進める予定である。量子渦ビットの配列制御を試 料近傍に配した制御線に電流パルスを流すことで達成した。しかしながら、制御性にはまだ難点が多 いため、昨年度開発した、磁場分布から超伝導電流分布を再現する手法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。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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)

- N. Kokubo, H. Miyahara, S. Okayasu, T. Nojima, "Vortex shells in mesoscopic triangles of amorphous superconducting thin films", Physica C 530, 42–45 (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 84, 043704 (2015).

[3] N. Kokubo, S. Okayasu, T. Nojima, H. Tamochi, and B. Shinozaki,

"Direct Imaging of Vortex Polygons and Vortex Shells in Mesoscopic Squares of a Weak Pinning Superconducting Thin Film",

Journal of the Physical Society of Japan, 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:上智大理工 川端 公貴 東北大金研 浅野 駿 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 Tadashi Adachi, Koki Kawabata, Shun Asano¹, Masaki Fujita¹ Department of Engineering and Applied Sciences, Sophia University, Tokyo 102-8554 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: high-T_c superconductivity, electron-doped T'-cuprates, X-ray absorption spectroscopy, reduction annealing

In order to clarify the change of the electronic state through the reduction annealing in electron-doped high- T_c superconducting cuprates with the T' structure, we have performed X-ray absorption spectroscopy for the parent single crystals of the T'-cuprate $Pr_2CuO_{4+\delta}$. It has been found that the absorption intensity increases systematically from the as-grown sample to the protect-annealed sample and low-temperature-annealed sample in order. The estimation of the doped electron concentration has led to the conclusion that the hole carriers as well as the electron carriers are doped simultaneously in the reduced samples, which is similar to the preceding results of $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$ by Asano *et al.* The existence of multiple carrier in the reduced T'-cuprates is consistent with the electronic-structure model by which the so-called non-doped superconductivity in the parent compound of T'-cuprates is able to be explained.

<u>1. 緒言</u>

近年、所謂 T'構造を有する電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体の薄膜試料[1]や粉末多結晶試料[2]において、この物質に特有の過剰酸素を還元アニールによってうまく除去することで、電子をドープしていない母物質で超伝導が発現すると報告されている。しかし、還元アニールの効果については、過剰酸素の除去[3]、Cuの欠損の補填 [4]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、単結晶試料を用いて詳細な物性を明らかにすることを目指して、T'構造を有する Pr_{1.3x}La_{0.7}Ce_xCuO₄₊₈のアンダードープ領域の単結晶を育成し、電気抵抗率、比熱、ミュオンスピン緩和などの測定 から、過剰酸素量δの変化よる電子状態の変化を調べてきた[5-8]。その結果、過剰酸素が多い場合はキャリアは強 局在状態にあり、反強磁性長距離秩序が形成されることがわかった。一方、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すること、また、還元とともに反強磁性長距離秩序が壊れるが、低 温では Cu スピン相関が発達することがわかった。これらの結果は、強い電子相関を考慮した電子構造モデルで 理解できる。すなわち、T'構造特有の平面 4 配位によって電荷移動ギャップがつぶれて、電子とホールキャリア が生成するために、母物質とアンダードープ領域で超伝導が発現すると思われる。実際、T'型銅酸化物における マルチキャリアの存在はホール抵抗率[7,9]や NMR[10]の測定から指摘されている。また、Asano らによる最近の X線吸収分光の測定からも、T'型 Pr_{2x}Ce_xCuO₄₊₈の還元試料において電子とホールの両キャリアが存在すると提案 されている[11]。

ごく最近、我々は、T'型銅酸化物の母物質である Pr₂CuO₄₊₈の単結晶において、プロテクトアニール[5]、低温ア ニール[12]、ダイナミックアニール[13]を行うことで、電気抵抗率から絶縁体ー金属転移を観測することに成功し た。そこで、本研究では、これらの還元による電子状態の変化を明らかにするために、Pr₂CuO₄₊₈単結晶を用いて X線吸収分光の測定を行った。

<u>2. 実験方法</u>

Pr₂CuO₄₊₈の単結晶は溶媒移動型浮遊帯域法で育成した。育成した単結晶に対して還元アニールを行い、Asgrown 試料、800℃で 24 時間プロテクトアニールを行った試料(プロテクトアニール試料)、800℃で 24 時間プ ロテクトアニール+400℃で 24 時間低温アニールを行った試料(低温アニール試料)、800℃で 24 時間プロテク トアニール+400℃で 24 時間低温アニール+500℃で 4 時間×6 回のダイナミックアニールを行った試料(ダイナ ミックアニール試料)の4 種類を準備した。

X線吸収分光の測定は SPring-8 の BL14B1 で行った。測定試料の密度を下げるために、単結晶を粉末にしたものと窒化硼素を混ぜて作製したペレットを測定に用いた。

3. 結果および考察

還元前後での試料の重量変化の測定の結果、As-grown→プロテクトアニール→低温アニール→ダイナミックア ニールと還元を進めるとともに試料の重量が減少することがわかった。このことから、還元とともに試料中の酸 素が抜けていることがわかる。また、常磁性磁化率の測定から、還元とともに反強磁性長距離秩序が不安定にな り、ゆらいだ Cu スピンが増加することを示唆する結果を得た。これらのことから、プロテクト→低温→ダイナ ミックとアニールを追加することで系統的に還元されていると思われる。

X線吸収分光の測定の結果、As-grown→プロテクトアニール→低温アニールと還元が進むにつれて、1 価の Cu の生成に対応する吸収ピークの強度が増大することがわかった。これは、Cu に電子がドープされたことを意味す る。吸収強度から見積もった電子ドープ量と酸素欠損量の関係を見ると、プロテクトアニールと低温アニールの 試料では、欠損した酸素が電子をドープすると仮定した値よりも多く電子がドープされていることがわかった。 これは Asano らの結果[11]と同様で、還元によってホールキャリアが生成したためかもしれない。一方、ダイナ ミックアニール試料では低温アニール試料よりも電子ドープ量が減少する結果を得た。この原因は不明なので、 今後、再現性も含めた測定を行っていく予定である。

<u>4. まとめ</u>

T^{*}型 Pr₂CuO₄₊₈の単結晶におけるX線吸収分光測定の結果、As-grown→プロテクトアニール→低温アニールと還 元が進むにつれて Cu に電子がドープされることがわかった。また、還元した試料ではホールキャリアが生成し ている可能性があることが明らかになった。これらの結果は、還元によって電荷移動ギャップがつぶれて、電子 とホールキャリアが生成するために超伝導が発現するという電子構造モデルで説明できる。

引用文献

- 1) A. Tsukada *et al.*: Solid State Communications **133** (2005) 427.
- 2) T. Takamatsu et al.: Applied Physics Express 5 (2012) 073101.
- 3) P. G. Radaelli et al.: Physical Review B 49 (1994) 15322.
- 4) H. J. Kang *et al.*: Nature Materials **6** (2007) 224.
- 5) T. Adachi *et al.*: Journal of the Physical Society of Japan 82 (2013) 063713.
- 6) T. Adachi et al.: Journal of the Physical Society of Japan 85 (2016) 114716.
- 7) T. Adachi *et al.*: Condensed Matter **2** (2017) 23.
- 8) T. Sumura et al.: JPS Conference Proceedings 21 (2018) 011027.
- 9) P. Li et al.: Physical Review Letters 99 (2007) 047003.
- 10) M. Jurkutat et al.: Physical Review B 90 (2014) 140504(R).
- 11) S. Asano et al.: Journal of the Physical Society of Japan 87 (2018) 094710.
- 12) Y. Krockenberger et al.: Scientific Reports 3 (2013) 2235.
- 13) Y.-L. Wang et al.: Physical Review B 80 (2009) 094513.

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 Shigeta¹, Takahide Kubota², Koki Takanashi²

¹Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890-0065 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Keywords: Heusler alloy, half metal, superconducting proximity effect, superconducting fluctuation effect

We investigated the superconducting proximity effect and superconducting fluctuation effect in superconducting NbN/half-metallic Heusler alloy Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si (CFMS) layered films. The excess conductivity $\sigma'(T)$ was analyzed by using the Aslamazov-Larkin (AL) and Maki-Thompson (MT) terms, and then the superconducting transition temperature T_c and pair breaking parameter δ were determined. The upper critical field $\mu_0 H_{c2}(0)$ was deduced from the temperature-dependent resistivity $\rho(T)$ measurements under high magnetic fields. The coherence length $\xi(0)$ and diffusive coefficient *D* were also estimated from the gradient of $\mu_0 H_{c2}(T)$ near T_c . We were able to obtain physical parameter values in the NbN/CFMS/Au layered films, which are important in the development of practical superconducting spintronic devices.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年、ハーフメタルホイスラー合金はスピントロニクス素子などの機能性材料として注目を集めており、精力的に研究が行われている。ホイスラー合金 Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si (CFMS) は、面直通電型巨大磁気抵抗(CPP-GMR) 素子において、大きな磁気抵抗(MR)比が報告されているハーフメタル材料である¹⁾。しかしながら、ハーフ メタルホイスラー合金と超伝導体の積層膜の研究は、これまでほとんど報告されていない²⁴⁾。我々は超伝導ス ピントロニクス素子への応用を念頭において、超伝導材料として、ホイスラー合金 CFMS と格子整合性の良い 超伝導体 NbN に注目した。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($\zeta(0) \approx 5$ 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る^{5.6}。これまでの研究において、良質な超伝導特性と磁 気特性を有する NbN と CFMS のエピタキシャル積層膜の成膜に成功し、NbN/CFMS 構造の積層膜の磁場中輸送 特性の測定に取り組んだ^{7.8}。さらに、その多層膜をデバイス化することによって、エピタキシャル接合アンド レーエフ反射(ECAR)分光法による Co₂FeSi のスピン分極率の測定にも成功した⁹。

そこで本年度は、超伝導近接効果を介して、CFMS 層のハーフメタル特性が NbN 層の超伝導性へ与える影響 を調べると共に、超伝導スピントロニクス素子の最適化に必要な物理量を導出することを目的に取り組んだ。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

NbN/CFMS 構造のエピタキシャル薄膜は、 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 N₂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、CFMS 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 500°C の温度で熱処理 を施した。NbN 層の膜厚は 15 nm に固定して、CFMS 層の膜厚は 0~10 nm で変化させた。最後に、保護層とし て 2 nm の金薄膜を成膜した。作製した三層膜は、フォトリソグラフィによって 5 端子加工を施した。電気抵抗 とホール効果の測定は、PPMS (Quantum Design 社製)を用いて 2 K~300 K の温度範囲と 0 T~9 T の磁場範囲 で行った。ハーフメタル層を介した超伝導近接効果による NbN 層の超伝導特性の影響を明らかにするために、 得られた実験データは超伝導ゆらぎ理論に基づいた解析を行った。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

低次元系における超伝導特性では、熱ゆらぎの効果が顕著に現れるため、超伝導転移温度 T_c 以上で確率的に クーパー対が形成される。その結果、 T_c 近傍における抵抗が常伝導状態の抵抗より小さくなる。これを伝導度 で記述すると、 T_c に近づくにつれて熱ゆらぎ効果が大きくなり、伝導度が徐々に増加する。この熱ゆらぎ効果 による伝導度の増加を過剰伝導度 $\sigma'(T)$ と呼ぶ。したがって、 $\sigma'(T)$ は観測される伝導度 $\sigma(T)$ と常伝導状態の伝導 度 σ^N を用いて、

$$\sigma'(T) = \sigma(T) - \sigma^{N}$$

と表すことができる。零磁場における 2 次元系の過剰伝導度 $\sigma'(T)$ は、Aslamazov-Larkin (AL) 項 σ'_{AL} と Maki-Thompson (MT) 項 σ'_{MT} の和で記述することができる。

$$\sigma' = \sigma'_{AL} + \sigma'_{MT}$$

また,それらの項は,零磁場における2次元系では,

$$\sigma_{\rm AL}' = \frac{e^2}{16\hbar d} \frac{1}{\eta}$$
$$\sigma_{\rm MT}' = \frac{e^2}{16\hbar d} \frac{2}{\eta - \delta} \ln\left(\frac{\eta}{\delta}\right)$$

と記述される。ここで、 $\eta = \ln(T/T_c)$ であり、 \hbar はプランク定数である。また、 δ は対破壊パラメータであり、 局在理論から次式で表されることがわかっている。

$$\delta = \frac{\pi\hbar}{8k_{\rm B}T\tau_{\rm in}}$$

NbN(15)/CFMS(1)/Au(2)構造の積層膜に関する過剰伝導度 $\sigma'(T)$ の解析結果を図1に示す。図1の温度領域において、実験データを σ'_{AL} 項と σ'_{MT} 項の和で良く再現することがわかった。さらに、図1の超伝導ゆらぎ解析から、 *T*_c と δ を見積もることができ、*T*_c = 14.26 K と δ = 0.650 という値を得た。CFMS 層の膜厚 t_{CFMS} の異なる NbN(15)/CFMS(t_{CFMS})/Au(2)構造の様々な膜厚の積層膜に対して、同様の方法を用いて見積もった *T*_cの CFMS 層 の膜厚依存性を図2に示す。また、各膜厚の積層膜における *T*_c と δ の値を表1に記載した。図2からわかるように、 t_{CFMS} の増加と共に*T*_cが減少し、ハーフメタルホイスラー合金の層を介した超伝導近接効果によって、超 伝導体の層の*T*_cが抑制されることが明らかになった。

次いで、NbN(15)/CFMS(t_{CFMS})/Au(2)構造の様々な膜厚の積層膜に関して、磁場中電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性を測定し、上部臨界磁場 $\mu_0H_{c2}(T)$ の温度依存性を決定した。さらに、 $\mu_0H_{c2}(T)$ の T_c 近傍での傾きから、T=0Kのコヒーレンス長 $\xi(0)$ と拡散係数Dを見積もった。コヒーレンス長 $\xi(0)$ と拡散係数Dは、次式で表される。

$$\xi(0) = \sqrt{\frac{\hbar}{2eT_c} \left(-\frac{\mathrm{d}\mu_0 H_{c2}}{\mathrm{d}T}\Big|_{T \to T_c}\right)^{-1}}$$
$$D = \frac{4k_{\rm B}}{\pi e} \left(-\frac{\mathrm{d}\mu_0 H_{c2}}{\mathrm{d}T}\Big|_{T \to T_c}\right)^{-1}$$

ここで、 $k_{\rm B}$ はボルツマン定数である。また、T=0Kにおける上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}(0)$ は、

$$\mu_0 H_{\rm c2}(0) = 0.87 \frac{k_{\rm B}}{e} \frac{T_{\rm c}(H=0)}{D}$$

と表される。表1に磁場中電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性から決定した上部臨界磁場 $\mu_0H_{c2}(0)$ とコヒーレンス長 $\xi(0)$ と拡散係数 Dの値を示す。表1からわかるように、ハーフメタルホイスラー合金 CFMS 層の膜厚 t_{CFMS} の増 加と共に、超伝導転移温度 T_c と対破壊パラメータ δ は減少した。この T_c の低下に伴って、上部臨界磁場 $\mu_0H_{c2}(0)$ も 減少した。コヒーレンス長 $\xi(0)$ と拡散係数 Dは、 $\mu_0H_{c2}(T)$ の T_c 近傍での傾きに依存した物理量として定義され るが、CFMS 層の膜厚 t_{CFMS} の増加と共にこれらの値も増加した。

本申請課題に取り組むことによって、超伝導近接効果を介して、CFMS 層のハーフメタル特性が NbN 層の超伝 導特性へ与える影響を明らかにすることができた。さらに、現在、進めている超伝導スピントロニクス素子の 開発に必要不可欠な NbN/CFMS 構造の積層膜の超伝導特性をはじめとした様々な物理量の値を見積もることに も成功した。今後は、表1の成果を踏まえて、超伝導スピントロニクス素子の開発を継続する予定である。


表 1 各膜厚 t_{CFMS} の NbN(15)/CFMS(t_{CFMS})/Au(2)構造の積層膜に対する解析から得られた超伝導転移温度 T_c と 対破壊パラメータ δ 、上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}(0)$ 、コヒーレンス長 $\xi(0)$ 、拡散係数 D の値

	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •					
_	t _{CFMS} (nm)	<i>T</i> _c (K)	δ	$\mu_0 H_{c2}(0)$ (T)	$\xi(0)$ (nm)	$D (\text{cm}^2/\text{s})$
	0	14.3	0.350	15.92	3.76	0.673
	1	12.7	0.650	10.86	4.55	0.871
	3	12.1	2.50×10^{-3}	9.69	4.82	0.936
	5	12.3	7.00×10^{-5}	9.53	4.86	0.967
	6	11.9	4.00×10^{-2}	9.34	4.91	0.948
_	8	12.0	3.00×10^{-6}	9.72	4.81	0.924

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

ハーフメタルホイスラー合金 CFMS 層の膜厚 t_{CFMS} の増加と共に,超伝導転移温度 T_c と対破壊パラメータ δ は 減少した。この T_c の低下に伴って,上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}(0)$ も減少した。コヒーレンス長 $\xi(0)$ と拡散係数 D は, $\mu_0 H_{c2}(T)$ の T_c 近傍での傾きに依存した物理量として定義されるが, t_{CFMS} の増加と共にこれらの値も増加した。 以上の結果から、CFMS 層のハーフメタル特性が,超伝導近接効果を介して NbN 層の超伝導特性へ与える影響 を明らかにすることができた。さらに,現在,取り組んでいる超伝導スピントロニクス素子の開発に必要不可 欠な NbN/CFMS 構造の積層膜の超伝導特性をはじめとした様々な物理量を見積もることにも成功した。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 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).
- 2) A. Gupta, G. Singh, D. Kumar, H. Kishan, and R. C. Budhani, Appl. Phys. Lett. 103, 182602 (2013).
- 3) D. Kumar, P. C. Joshi, Z. Hossain, and R. C. Budhani, Appl. Phys. Lett. 102, 112409 (2013).
- 4) S. Imai, K.-i. Matsuda, T. Ishikawa, T. Uemura, and M. Yamamoto, Physica C 470, S851 (2010).
- 5) A. Shoji, S. Kiryu, and S. Kohjiro, Appl. Phys. Lett. 60, 1624 (1992).
- 6) Z. Wang, A. Kawakami, Y. Uzawa, and B. Komiyama, J. Appl. Phys. 79, 7837 (1996).
- I. Shigeta, T. Kubota, K. Makise, S. Kimura, S. Awaji, B. Shinozaki, K. Koyama, K. Takanashi, and M. Hiroi, IEEE Magn. Lett. 8, 3305605 (2017).
- 8) I. Shigeta, T. Kubota, Y. Sakuraba, S. Kimura, S. Awaji, K. Takanashi, and M. Hiroi, Physica B 536, 310 (2018).
- 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).

高圧ねじり加工で作製された NbTi 合金の超伝導特性

研究代表者:九産大理工 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 九産大理工 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}, T. Akune, N. Sakamoto, T. Nojima⁴, S. Iguchi⁴,

and T. Sasaki4

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

Keywords: bulk nanostructured metals, NbTi, superconductivity, vortex state

In order to study the evolution of superconductivity during NbTi alloying process, a powder mixture of Nb - 47 wt.%Ti was processed by high-pressure torsion (revolution numbers: N = 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100) and magnetization measurements were performed. In the magnetic field, two kinds of superconducting transitions, which correspond to upper critical fields of Nb and NbTi, are observed in NbTi (N < 5). With increasing N, the transition becomes single phase transition of NbTi and H_{c2} increases. The results indicate that the homogeneous superconductivity appears in NbTi ($N \ge 50$).

<u>1. はじめに</u>

高圧ねじり (HPT: High-Pressure Torsion) 加工は,高圧下の回転アンビルで挟んだ試料に巨大剪断ひずみを導入 する方法であり,Bridgman によって初めて開発され,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 [1, 2]. その後,HPT 加工をはじめとする強大ひずみ (SPD) 加工で高角粒界からなる超微細粒構造を持った金属 材料を作製できることが報告され [3,4],SPD 加工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 ることが示された [5-9].SPD 加工では,結晶粒のサイズを 1µm 以下まで微細化することができるため,SPD 加 工されたバルク状多結晶金属のことをバルクナノメタルと呼ぶ.

SPD 加工を超伝導体に適用する試みは HPT 加工された Nb で初めて行なわれ, 臨界温度 T_c, 上部臨界磁場 H_{c2}, 臨界電流密度 J_cなどの超伝導特性が HPT 加工で向上することが見出された[10]. その結果, HPT 加工で結晶粒径 をナノレベルに微細化したバルクナノ超伝導体はナノ構造超伝導体の超伝導特性を調べるのに興味深い系である ことが示された. これまで, バルクナノ超伝導体として, Nb [10] 以外にも, V [11], Re [12], Ta [13] などの超伝 導特性が研究されている.

本研究では、これまでの単一元素の超伝導金属とは異なる NbTi に着目し、HPT 加工によって合金化された NbTi の超伝導特性を測定した結果を報告する.

2. 実験方法

本研究では、HPT 法を結晶粒の微細化 (ナノ構造の導入) に使用するだけではなく、Nb と Ti の粉末 (Nb - 47 wt.%Ti) を原料として室温、4GPa の圧力下で HPT 加工 (回転数: N=1,2,5,10,20,50,100,回転速度: 1 rpm) を 行い NbTi 合金を作製した[14]. 測定用試料は半径 5mm の円盤状試料の中心から 2.5mm の位置から切り出した. 典型的な試料サイズは2×2×0.4 mm³であった. HPT 加工後の超伝導特性は、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

3. 結果および考察

図 1 に HPT 加工で作製した NbTi の磁化の温度依存性 *M*(*T*) を示す. HPT 加工の原料は Nb と Ti の粉末であるため, HPT 加工の回転数とともに合金化 が進むと予測され,実際に, X 線回折や SEM-EDS による組成 分析の結果は *N*=0~10 程度ま では hcp 構造を持つα-Ti が存 在することが確認されている [14].

図 1(a)は NbTi (N=1)の磁化 曲線であり,反磁性磁化が小さ く超伝導転移もブロードであ る.超伝導転移付近を拡大した 図 1 (b)に示すように,NbTi (N=1)の超伝導転移は 2 段転 移を示しており,高温側は上部 臨界磁場*H*_{c2}(*T*)が高いNbTiの 超伝導転移,低温側はNbの超 伝導転移と考えられる.NbTi



図 1 HPT 加工で作製した NbTi の磁化の温度依存性 *M*(*T*). (a) *N*=1, (b) *N*= 1 (拡大図), (c) *N*=10, (d) *N*=100. 矢印は印加磁場μ₀*H*=1 T における臨界温度 (上部臨界磁場 *H*_{c2}(*T*)に対応) を示す.

の反磁性が Nb の反磁性と比べ極端に弱いことから、この結果 は第 1 相の Nb の中にわずかな NbTi が第 2 相として生成する 合金化の初期課程を反映した特性と考えられる. このような 2 段の超伝導転移は N < 5 の NbTi で観測された.

HPT 加工が進んだ NbTi (N=10) では、2 段の超伝導転移は観 測されず転移温度も比較的高温側にシフトしているが、超伝導 転移はブロードである.この結果は、HPT 加工の回転数ととも に合金化が進んでいるものの Ti 濃度が試料中で均一ではない ことを示唆しており、X 線回折や SEM-EDS による分析結果 [14] とも矛盾しない.図 1(d) に示すように、NbTi (N=100) で は超伝導転移が比較的シャープになり NbTi の特性のみが観測 されることから、均一な NbTi 合金が生成されていると考えら れる.

図 2(a), 2(b) に磁化曲線から定義した NbTi (N=1) と NbTi (N=100) の上部臨界磁場 $H_{c2}(T)$ をそれぞれ示す. NbTi (N=1)の 低磁場側の上部臨界磁場 (H_{c2} ^{Nb} と表記) は Nb におけるこれま での結果 [10] とよく一致している.一方, H_{c2} ^{NbTi} と表される上 部臨界磁場は第 2 相による特性であるがその温度・磁場依存性 は NbTi の $H_{c2}(T)$ と一致している. この結果は, HPT 加工では N = 1 の僅かな回転数でも Nb 中へ Ti 原子の拡散が始まり体積 的には少ないものの NbTi が生成されていることを示している.

HPT 加工とともに, 第1相であった H_{c2}™ は消失し, 第2相



図 2 HPT 加工で作製した NbTi の上部臨界 磁場 H_{c2}(T). (a) N=1, (b) N=100.

であった H_{c2}^{NbTi} の体積分率が増加して、NbTi (N=100)では均一な NbTi 合金が生成されている. この結果は、N \geq 50 の NbTi における X 線回折,電子顕微鏡観察,SEM-EDS の結果 [14] とも一致しており、N \geq 50 の HPT 加工 によって NbTi の合金化が可能であることが分かった.

<u>4. まとめ</u>

NbTi の合金化過程における超伝導特性を調べるために、Nb-47wt.%Ti の粉末を原料として HPT 加工 (N=1,2, 5, 10, 20, 50, 100) で NbTi 試料を作製し、SQUID 磁束計を用いて磁化特性を測定した.その結果、合金化の初期 課程 (N < 5) では Nb と NbTi に対応する 2 種類の上部臨界磁場が観測された. HPT 加工とともに NbTi の単相の 超伝導転移へと移り変わり $H_{c2}(T)$ は増加した.これらの結果は、HPT 加工とともに Nb 中に Ti が拡散して合金 化が進み、 $N \ge 50$ では均一な NbTi 合金が作製できることを示している.本研究では、加熱溶融によらずに NbTi 合金を作製することが可能であることを示し、また、その超伝導特性を確認することができた.

HPT 加工で作製した NbTi の臨界電流密度や磁束状態に対する HPT 加工の効果についても実験を行っており, 2019 年度に研究部共同利用研究の継続2年目として研究を継続する予定である.

引用文献

- [1] P. W. Bridgman, Phys. Rev., 48 (1935) 825.
- [2] P. W. Bridgman, J. Geol., 44 (1936) 653.
- [3] R. Z. Valiev, O. A. Kaibyshev, R. I. Kuznetsov, R. S. Musalimov, and N. K. Tsenev, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 301 (1988) 864.
- [4] R. Z. Valiev, R. R. Mulyukov, and V. V. Ovchinnikov, Philos. Mag. Lett., 62 (1990) 864.
- [5] M. J. Zehetbauer and Y. T. Zhu, "Bulk Nanostructured Materials", (Wiley-VCH, Weinheim, Darmstadt, 2009).
- [6] B. S. Altan, "Severe Plastic Deformation" (Nova Science Publishers, New York, 2006).
- [7] R. Z. Valiev, Alexander P. Zhilyaev, and T. G. Langdon, "Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications", (John Wiley & Sons, New Jersey, 2014).
- [8] I. Sabirov, N. A. Enikeev, M. Yu. Murashkin, and R. Z. Valiev," Bulk nanostructured materials with multifunctional properties", (Springer, New York, 2015).
- [9] R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, and Y. Zhu, Nanostructured Materials, 58 (2006) 33.
- [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] M. Mito, H. Matsui, K. Tsuruta, T. Yamaguchi, K. Nakamura, H. Deguchi, N. Shirakawa, H. Adachi, T. Yamasaki, H. Iwaoka, Y. Ikoma, and Z. Horita, Sci. Rep., 6 (2016) 36337-1.
- [13] T. Nishizaki, K. Edalati, S. Lee, Z. Horita, T. Akune, T. Nojima, S. Iguchi, and T. Sasaki, submitted to Mater. Trans. (2019).
- [14] K. Edalati, T. Daio, S. Lee, Z. Horita, T. Nishizaki, T. Akune, T. Nojima, and T. Sasaki, Acta Materialia 80 (2014) 149.

特異な結晶構造を有する遷移金属化合物における磁気秩序・磁気揺動の研究

研究代表者:東北大理 大串 研也 研究分担者:東北大理 佐々木 宏也 今井 良宗

Study on magnetic orders and fluctuations in transition-metal compounds with nontrivial crystal structures Koya Sasaki, Yoshinori Imai

Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980-8599

Keywords: strong correlation, copper oxides, low-dimensional system, specific heat

We performed a systematic study on the specific heat for quasi-one-dimensional copper oxide $Mg_{1-x}Li_xCu_2O_3$. We found the small entropy release across the magnetic transition, which is likely related to the one-dimensional nature of the spin system. Moreover, we found finite electronic contributions to the specific heat even in an insulating state with the small charge gap. This reflects that doped electrons are weakly localized owing to the randomness on the quasi-one-dimensional lattice.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

遷移金属化合物は強相関電子系の雛形であり、しばしば電子は電子相関効果により局在する。こうしたモット絶縁体においては、低エネルギー領域で電荷の自由度は無視できるもののスピンの自由度が残存しており、低温で磁気秩序を示すことがある。こうしたモット絶縁体にキャリア注入を施すと、系は金属的な挙動を示すとともに磁気秩序が抑制されることが知られている。金属絶縁体転移近傍では巨大な磁気揺動が存在し、それが新奇な量子相の発現を導くと考えられている。本研究課題では、キャリア注入したモット絶縁体の比熱を測定することで、微視的電子状態に関して知見を得ることを目指す。対象物質は、申請者のグループで新たに開発した擬1次元銅酸化物 Mg1-xLixCu2O3 である。母物質である MgCu2O3 は転移温度 *T*N ~ 70 K の反強磁性体である。Mg サイトを Li に置換すると、Cu あたり 0.15 個程度のホールを注入した場合に、電気抵抗率が絶縁体的ではあるものの絶対値が小さくなり、また反強磁性秩序も抑制されることが分かっている。この状態における、フェルミ面からの電子比熱への寄与やスピン揺動に由来する磁気比熱の寄与を解明することを目的とした。

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

擬1次元銅酸化物 Mg1-xLixCu2O3 の多結晶試料は、 高圧合成法により合成した。出発原料は、MgO, CuO, Cu2O, Li2CuO2, Li2O であり、酸化剤として KClO4を 用いた。定比に混ぜた出発原料を金カプセルに包み、 それをキュービックアンビル型高圧合成装置により、4 GPa, 800 $^{\circ}$ で処理することで試料を得た。得られた 試料に対して粉末 X 線回折を実施することで、単相試 料が得られていることを確認した。電気抵抗率および 磁化率は、市販の装置を用いて測定した。比熱測定に は、東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室所 有の PPMS (Physical Properties Measurement System, Quantum Design) を使用した。測定方法は 熱緩和法である。試料は合成した円筒状の塊を砕き、 およそ10 mg 程度の欠片にして測定に使用している。 合成したMg1-xLixCu2O3 のうちx=0,0.20,0.35,0.50,



図 1: Mg₁-xLi_xCu₂O₃ (x = 0, 0.20, 0.35, 0.50, 0.60) の比熱 *C/T* の温度依存性。図中の矢印は *C/T* の ピークの位置を表しており、磁気転移温度に対応 する。図中の実線は、x = 0 の試料に関して直線 でフィッティングしたものである。

0.60 に関して 2-300 K の温度範囲で測定し、その中で x=0.50 については外部磁場 0 T の測定に加えて 9 T を印加した時の比熱の測定も行った。まず、比熱測定用のパックの中にある試料プレート(3×3 mm)の上にア ピエゾン N グリースを微小量塗り、PPMS に試料パックを挿入してアデンダとなる比熱のデータを測定した。 次に 10 mg 程度の小さい試料をグリースの上に置いて貼り付け、比熱を測定した。最後に、試料を測定して得 られたデータからアデンダのデータを差し引くことにより、試料の比熱を計算した。

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

図1 に、Mg1-xLixCu2O3 (x=0,0.20,0.35,0.50,0.60)の 比熱の温度依存性を示す。特定の温度でピークが観測され るが、これが反強磁性相転移に対応する。比熱のピークか ら磁気転移に伴うエントロピーリリースを求めると、90 -120 mJ/K Cu-mol となる。S=1/2 スピンの全エントロピー が放出された場合、想定される磁気エントロピーは5.76J/K mol であり、本研究で得られた結果はこれと比較して非常 に小さい。これは系の低次元性により、磁気転移温度より もはるかに高い温度領域から、磁気相関が発達しているこ とに起因していると考えられる。

x = 0以外の組成の低温部には、有限のy項があるように 見える。これが電子比熱なのか磁気比熱なのかを調べるた めに、Mg1-xLixCu2O3 (x=0.50) について外部磁場を9T 印 加した状態での比熱を測定した。その結果、ゼロ磁場の比 熱に見られた比熱のピークは磁場を印加すると抑制される 一方で、y項は磁場によってほとんど変化しないことが分か った。つまり、γ項は磁気比熱ではなく電子比熱に起因する と結論できる。そこで、低温における比熱が電子とフォノ ンによるものであると仮定し、関係式 *C*≈γ*T*+β*T*³にフィ ッティングを行った。この計算より得られた電子比熱係数y を、電気抵抗率の活性化エネルギーと反強磁性転移温度 TN とともに組成の関数として図2に示した。x=0でほぼゼ ロであった電子比熱係数y は、Li 置換量 x が増大するに従 って急激に増加し、x=0.30付近で頭打ちとなるような振 る舞いを示す。つまり、Li 量が増加すると絶縁体でありな がら電子比熱係数γが有限になることが分かった。これは、 電子が有限の状態密度を有したまま、乱れの効果により局 在しているものと理解される。



図 2: $Mg_{1-x}Li_xCu_2O_3$ のギャップエネルギー E_g 、比熱のピーク温度 T_{peak} 、磁気転移温度 T_N 及び電子比熱係数 γ の組成依存性。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

擬1次元銅酸化物 Mg1-xLixCu2O3 に対して、系統的な比熱測定を行った。その結果、電気抵抗率が絶縁体的 であるにもかかわらず、電子比熱係数γが有限になるという特異な振る舞いを観測した。これは、系は有限のフ ェルミ面を有していながらも、低次元性と乱れの効果により電子が局在していることに対応していると考えら れる。

謝辞(Acknowledgement)

研究実施に当たっては、金属材料研究所の青木 大 教授、山村 朝雄 准教授、白崎 謙次 講師にお世話になりました。深く感謝申し上げます。

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 Iguchi¹, Takahiko Sasaki¹

Physics Division, Sophia University, Kioicho Chiyodaku Tokyo 102-8554

¹Institute 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.

<u>1. 緒言</u>

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、センサー機能とは別に、GNP の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 などが期待されている。



図1 金微粒子表面に集積させた二種 の金属錯体分子。末端の硫黄原子が金原 子との親和力で吸着する。糖認識センサ 一部位のボロン酸分子 HS-BO₃C₁₆H₂₅ (B0)にフラクトースなどの糖分子が 結合すると,電気化学部位分子(Ru0, HS-(C5H8O2)₂Ru)の還元電流波型が 大きく変化する[1]。

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の挿入図にサランラップ単体での磁化率の測定 結果を示す。温度に依存しない反磁性項に正のキュリー項が重畳しているようすがわかる。今年度 は特に Ru0、B0 に加え、試料を空気中で固体形状として安定に取り出すためのポリマー分子 (poly(N-n-isopropylacrylamide-coacryloyldiethyletriamine))の磁化率も測定し、実験の精度・確度を向 上させた。

3. 結果および考察

図2にSQUID磁束計で測定した各試料の磁化率の温度依存 性を示す。いずれもバックグラウンド(図3インセット)を差し 引いたものである。RuO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RuO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。図3 で示したRu0/BO試料ではRu0数はさらに少なく,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。

また、今後、糖センサーのメカニズムの研究として、B0 への糖 付着による、Ru0 の電子状態の変化が、どのように GNP を経由し て起こっているかを、磁気チャネル・電気チャネルの両方の観点 から多核 NMR を用いて明らかにして行く予定であり、これに関し ても今回の磁化率のデータが役立つと期待される。

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(表1に示した χ_0)が確認 された。 χ_0 の大きさは単体の GNP(図2)で最も大きく、錯体を 集積させると小さくなった。しかしながら、最も小さな χ_0 が見ら



図2 GNP単体試料及びRu0 -GNP試料の帯磁率の温度依存 性



図3 Ru0/B0-GNP試料の 静帯磁率の温度依存性。曲線はキュ リーワイス項(曲線)と定数項の和。 挿入図に示したサランラップ単体の 磁化率を差し引いてある。

れた Ru0/BO 系においても、その値は自由電子モデルで計算された Au のパウリ磁化 4.00×10⁸ emu/g と同程度である。これまで、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。

<u>4. まとめ</u>

GNPを用いた糖センサーの磁化率を測定した。RuO錯体の 集積度を評価するとともに、金微粒子(GNP)自体が、正の温度 に依存しない磁化率を示すことを見出した[2]。特に今年度は錯体 及び粉末試料を覆う有機分子単体の磁化率測定も行い、GNPの正 の常磁性がそれらによるものでないことを明らかにした。

Sample	χ ₀ (10 ⁻⁷ ×emu/g)	C (10 ⁻⁷ ×K·emu/g)	Θ (K)
GNP	7.7(1)	none	none
Ru0/GNP	1.50(5)	111(10)	0.6(3)
Ru0/B0/GNP	0.50(5)	47.3(10)	0.4(2)

表1 磁化率の温度依存性から 求めたパラメタ値

- 1) A. Endo, M. Kimura, T. Hashimoto, T. Hayashita, Anal. Methods (2014), 6, 8874.
- T. Goto, Y. Kitamoto, K. Matsui, H. Kuroe, A. Endo, T. Hashimoto, T. Hayashita, S. Iguchi, and T. Sasaki, IEEE Trans. Mag. 55 (2019) 2300404.

磁性金属ヘテロ構造における新奇スピン軌道効果の開拓

研究代表者:物材機構 三谷 誠司

Development of novel spin-orbit effect in magnetic metal heterostructures Seiji Mitani National Institute Materials Science, Tsukuba 305-0047

Keywords: spin orbit coupling, magnetic heterostructure, interface, magnetic anisotropy, XMCD

Magnetic heterostructures with significant interface spin-orbit coupling are likely to be useful for spintronic devices such as magnetic random access memories. In this study, W/Fe/MgO/Tb layered structures were prepared systematically, and their structural and magnetic properties were investigated in detail. Perpendicular magnetic anisotropy was clearly observed for a sputter-deposited polycrystalline pure Fe layer for the first time, and also the roles of W buffer and Tb capping layers were studied. The present results would contribute to develope new layered structures with significant perpendicular magnetic anisotropy.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

不揮発磁気メモリ素子をはじめ、多くのスピントロニクスデバイスでは磁性体へテロ構造の機能性を利用している。界面垂直磁気異方性はその好例であり、実際に実用上重要であり、更なる高特性化が求められている。磁性金属と酸化物の界面における垂直磁気異方性の発現機構には種々議論があり、その理解を深めるとともにRashba機構などの新規メカニズムによる垂直磁気異方性と関連物性の探索が本研究の目的である。

本年度は昨年に引き続き、主に磁性金属/酸化物二層構造の界面垂直磁気異方性に及ぼすバッファー層およびキ ャップ層の効果に注目して実験を行った。界面の原子的構造や酸化状態がバッファー層やキャップ層によって制 御可能であることが明らかになり、純 Fe と酸化物からなる二層構造スパッタ多結晶膜で初めて明瞭な垂直磁気 異方性を得ることができた。

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

熱酸化 Si 基板上に W/Fe/MgO/Tb という積層構造を高周波スパッタ法で作製し、構造と磁気特性を調べた。ここで、W が Fe/MgO 二層膜に対するバッファー層であり、Tb がキャップ層である。W バッファー層では、平坦なアモルファス構造とすることを狙い、層厚を 3nm とした。Fe 層厚は 0.7nm から 2.0nm まで変化させた。系統的な磁気異方性変化を調べるために、Fe 層をウェッジ構造とした試料を用いて磁気光学カー効果の測定を行った他、磁気異方性の微視的機構を調べるために放射光を用いた X 線磁気円二色性(XMCD)の実験も行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

Fig.1 はアモルファス W 上に成長した 1.0nm の Fe 層の反射高速電子線回折像である。Fe がアモルファス状の 成長をしていることが分かる。CoFeB/MgO における界面垂直磁気異方性の場合には、B 添加が CoFeB をアモル ファス化し、その上の MgO が(001)配向することが垂直磁気異方性の起源となる。一方、本研究では、W バッフ アー層が Fe のアモルファス化の役割を担っており、これにより、純 Fe のスパッタ薄膜で MgO との界面におけ る垂直磁化を実現した。Fig. 2 は以前報告したものであるが、磁気光学カー効果によって試料の磁化過程を調べ た結果である。Fe 層厚が 0.9-1.0nm のときに明瞭な垂直磁化特性が現れている。いわゆる磁気的 dead-layer も存 在しており、その厚さが 0.7nm 程度であることも分かる。この dead-layer は W 層側の界面に残るアモルファス Fe 層によると考えられる。Fig. 3 は試料の単位面積当たりの磁化と垂直磁気異方性エネルギーを Fe 層厚に対してプ ロットしたものである。典型的な界面垂直磁気異方性の特性を示している。得られた界面垂直磁気異方性の最大 値は約 0.25 mJ/m² である。これらの結果は文献 [1] にまとめて発表した。

Tbの役割については、Fe/MgO界面近傍の過剰な酸素の吸収であると推測され、その定性的実験的証拠がXMCD

とその関連実験によって得られている [1]。

4. まとめ (Conclusion)

基本的な界面スピン軌道結合効果の一つである界面垂直磁気異方性について調べる目的で、W/Fe/MgO/Tb 積層 膜を作製し、スパッタ法で作製した多結晶 Fe/MgO 積層膜では初めて明瞭な垂直磁化特性を得た。W が Fe をア モルファス成長させることなどが発現機構上重要であることが分かった。今後の界面垂直磁気異方性へテロ構造 の開発有用な成果であると思われる。

謝辞(Acknowledgement)

本研究は金属材料研究所の高梨弘毅教授、関剛斎准教授のご協力の下で行われた。

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] Y. Iida, J. Okabayashi and S. Mitani, Appl. Phys. Lett. 113, 252401 (2018).



Fig. 1. RHEED patterns for the surface of 1 nm thick Fe layer grown on amorphous W.



Fig. 2. Magnetization process of W/Fe/MgO/Tb heterostructures in the perpendicular direction.



Fig. 3. Saturation magnetization and perpendicular magnetic anisotropy energy per unit area as a function of the Fe layer thickness in W/Fe/MgO/Tb heterostructures.

単結晶状態にある非磁性酸化物/強磁性金属へ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 Chiba¹, Atsushi Tsukazaki²

¹Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

²Institute 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 prepared a ferromagnetic Co ultra-thin films with a Pt cap layer directly deposited on an insulating ZnO substrate. A spin-orbit torque of the sample deposited on a Zn polar surface has been investigated.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

強磁性体と酸化物の積層構造は、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、極性表面をもつ酸化物と金属磁石の組み合わ せが生む機能は未知であった。しかし、申請者らのこれまでの研究により、ZnOと強磁性金属である Coの積 層構造では、Zn 極性面と O 極性面の上に Co を製膜した際に、Co 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]。特に Zn 極性面上の Co は単結晶であり、強い面内磁気異方性を有することを確認して いる。

一方で近年、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、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。中でも、極性面上の Co に生じる内部電場がスピン軌道トルクに及ぼす影響を検証することは、上記の寄与を理解する上でも興味深い。

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/強磁性金属へ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。

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

これまで、Zn 極性面と O 極性面上の Co に明確な磁気的特性の差が表れる試料では、ZnO 基板として東京 電波製の特注品を使用してきた。しかし、基板の伝導率が大きく、その上に製膜した Co の電気伝導を測定す ることが困難であった。そこで、CrysTech 社製の高絶縁 ZnO(0001)基板を購入し、その表面を研磨し、塩酸エ ッチングすることで超平坦高絶縁 ZnO 極性基板とした。Zn 極性面上にネガのフォトレジストを塗布し、フ ォトリソグラフィーを用いて輸送測定のための 30 µm 幅のホールバーパターンを露光し、現像した。その上 に直接 Co(0.6 nm)と Pt(2.3 nm)キャップをスパッタ製膜し、リフトオフした。スピン軌道トルクの計測は、交 流ホール測定を用いた。ベタ膜試料の結晶配向は X 線回折(XRD)を用いて同定した。

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

図1はXRDの結果である。34°付近のピークはZnO(0002)に起因するものである。40°付近のブロードなピ ークは fcc(111)配向した Pt のものであり、44°付近の小さなピークが fcc(111)配向した Co に由来するものと 考えられる。低角側の振動は thickness fringe である。3本のカーブは、それぞれ①東京電波製基板・②CrysTech 社製基板を研磨したもの・③CrysTech 社製基板を研磨したものをさらに塩酸エッチングしたものの上に Co/Pt を製膜したものである。③のカーブは①のそれとほぼ重なっており、③の基板では①と同等の結晶性の Co/Pt が得られていることが確認できた。



図 1. 試料の XRD 測定結果。

図2は③の基板上に形成した Co/Pt ホールバーの各温度での直流ホール測定結果である。室温では負の傾 きをもつ直線的な結果が得られており、依然としてn型の基板伝導を拾っているものと考えられる。しかし、 低温ではキャリアの熱励起が抑制され基板の伝導率が低下するため、明瞭な異常ホール効果が観測され、試 料の磁化状態が測定できることを示している。



図 2. 試料の直流ホール測定結果

同試料のスピン軌道トルクは交流ホール測定を行い計測した。固定磁界の中で試料を回転させ、第一高 調波と第二高調波を測定した。第二高調波にフィッティングを行い、ダンピングライクトルクとフィールド ライクトルクを切り分けることができる。詳細は割愛するが、10Kでの測定では、Si基板上のCo/Ptでの 300Kでの結果[2]に比べて有意な違いは現時点では観測されていない。Ptキャップの膜厚依存性や温度依存 性など、詳細な実験が今後必要である。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

高絶縁性 Zn 極性面上に直接製膜した Co の磁化状態をホール測定で検出し、スピン軌道トルクを検出する ことに成功した。今後面内結晶方位と電流の向きのなす角度の依存性や、様々な温度でトルクを測定し、Zn 極性面/Co 界面での内部電場の影響や、単結晶に起因したシグナルを検出・理解していきたい。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

東北大学金属材料研究所の共同利用・共同研究制度に深く感謝するとともに、受け入れ研究室の低温物理 学研究部門・塚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。また、試料の製膜・測定・ 解析の一部は東京大学大学院工学系研究科千葉研究室の長谷川顕登氏によって行われた。

<u>引用文献(Reference)</u>

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

[2] K. Hasegawa, Y. Hibino, M. Suzuki, T. Koyama, and D. Chiba, Phys. Rev. B 98, 020405(R) (2018).

分子性磁性体が強磁場中で発現する量子磁気特性

研究代表者:大阪府大院大理 細越 裕子 研究分担者:大阪府大院理 向野 恭平 瀬戸川 大喜 東北大金研 野尻 浩之

Quantum magnetic properties of molecular magnets in high magnetic fields Yuko Hosokoshi, Kyohei Mukaino¹, Hiroki Setogawa¹, Hiroyuki Nojiri² Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531 ¹Graduate Student, Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531 ²Institute 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. In this work, we have studies the quantum state in a two-dimensional honeycomb lattice realized by organic biradicals.

We have succeeded in synthesis of organic biradicals 4,4'-bis(nitronyl nitroxide-2-yl)-1,1'-biphenyl (1) and its mono-and difluorinated derivatives, 4,4'-bis(nitronyl nitroxide-2-yl)-3-fluoro-1,1'-biphenyl (2), and 4,4'-bis(nitronyl nitroxide-2-yl)-3,4difluoro-1,1'-biphenyl (3). They show similar molecular packing one another and 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 (3) shows anomaly at lowfield region. In the crystals of (3), the disordered molecular orientation is revealed by the X-ray crystal structural analysis. The biradical (2) also has disordered crystal structure but shows no anomaly in magnetization curve. The biradical (2) has quite small difference in the dihedral angle between the radical moiety and phenyl/fluorophenyl plane. On the other hand, the biradical (3) has about 10 degrees difference, which can yield the different magnitude of the magnetic interactions.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

磁気異方性の小さな量子スピン系は、朝永-Luttinger スピン液体やマグノンのボーズアインシュタイン凝縮などの特異な磁場中量子現象を示すことから、近年興味が持たれている。特に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高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、発現す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の分子設計において、多方向へ磁気相互作用を発現させることを目指して 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合成し、その強磁場磁化測定を 行い、、磁気相互作用を同定し、量子磁気状態を考察した。結晶中で分子配向に乱れが生じている物質について、 複数の結晶育成条件で合成した単結晶試料に対して磁化測定を行い、磁気相互作用における乱れの効果を考察し た。

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

野尻研究室所有のパルス強磁場磁石と³He 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 4,4'-bis(nitronyl nitroxide-2-yl)-1,1'-biphenyl (1)、この基本骨格の 3 位にフッ素を置換したビラジカル 4,4'-bis(nitronyl nitroxide-2-yl)-3-fluoro-1,1'-biphenyl (2), および 3,4 位にフッ素を置換したビラジカル 4,4'-bis(nitronyl nitroxide-2-yl)-3,4-difluoro-1,1'-biphenyl (3) を合成した。X 線構造解析、磁化率測定後に、強磁場磁化測定を行った。

非対称な分子骨格を持つ (2), (3) においては、結晶中で分子配向に乱れが生じていることが X 線構造解析から 明らかになった。ビラジカル (3) の磁化曲線は二段階の飽和を示したことから、結晶育成条件を変化させた試料 を合成し、強磁場磁化測定を行うことで、再現性を検証した。

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

単結晶構造解析の結果、(1) は空間群 P21/n に属し、分子内に対称心が存在し、2 つのラジカル基は結晶学的に 等価である。一方で非対称な分子骨格を持つ(2),(3) は空間群 P21に属した。いずれも類似の分子間配置を示し、 二次元蜂の巣格子の形成が示唆された。磁化率の温度依存性は、10-20K 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 種類の物質について、磁化測定を行ったところ、いずれも非磁性基底 状態を取ることが明らかになった。

ビラジカル (1), (2)は、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、磁化率の温度依存性と磁化曲線を同一の磁気パラメータ―で説明することができた。一方、ビラジカル (3) の磁化曲線は6Tのスピンギャップを示したのち、二段階の飽和を示した。6T以上で磁化は緩やかに増大し、10 T で 0.3 μ_B/f.u. に達した後、10.5 T 以上で磁化は急激に増大し、約15 T で飽和した。ビラジカル (3) のみが特異 な磁化挙動を示したため、再現性を検討した。異なる結晶育成条件で得られた試料について、X線構造解析、磁 化率測定を行った後、強磁場磁化測定を行った。微結晶試料であったため、格子欠陥によるキュリー成分が6%程 度混入したが、磁化は6T以上で緩やかに増大したのち、10.5T以上で急激に増大した。緩やかに増大する成分 はやや減少したが、これはX線構造解析でF原子の占有率から評価する乱れの程度のわずかな減少に対応するよ うに考えられる。ビラジカル (2) について、X 線構造解析の結果から分子配置に乱れが生じていることが明らか になったが、磁化曲線に異常は観測されなかった。この理由として、(2)は、2つの非等価なラジカル基平面とフ ェニル基/フルオロフェニル基平面とのねじれ角の差が小さいために、磁気相互作用に生じる乱れの効果が小さい ことが考えられる。ビラジカル (3) の分子配置の乱れが生じる、磁気相互作用の乱れの効果を、分子軌道計算か ら検討した。その結果、フェニル基へ置換されたフッ素原子の磁気相互作用に与える影響は小さく、むしろ、ラ ジカル基平面とフェニル基/ジフルオロフェニル基との二面角の影響が大きいことが示された。このことは (2) で は異常が観測されなかったことともよく対応している。数値計算の結果、(3)の10.5 T以上の磁化曲線は、磁化 率と同一の蜂の巣格子モデルで再現することができた。低磁場部分の異常は、磁気相互作用の乱れによって、弱 く結合したシングレットの形成と関連付けることができる。分子軌道計算からは、分子間反強磁性相互作用が弱 められる結果を得ており、実験結果と対応している。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

有機ビラジカル分子が形成する S=1/2 二次元蜂の巣格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。非対称な分子骨格を持つビラジカルにおいて、磁化曲線に異常を観測した。分子内の2つのラジカル 基平面のねじれ角の差が大きい場合、分子配置の乱れが磁気相互作用に乱れを生じやすいと考えられる。今後、 乱れの程度を制御する物質合成、および数値計算による解析を進め、磁気相互作用の乱れの効果を明らかにして ゆくことを計画している。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の一部は、公益財団法人三菱財団の援助を受けて行われた。

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, anisotropic magnetoresistance, nanoparticle growth

We studied spin dynamics measurements of Fe layer thickness dependence of Fe/Pt bilayer system grown on a MgO layer to understand the relationship between the microstructure and spin pumping properties. We found that the Fe thickness strongly influenced anisotropic magnetoresistance (AMR). That corresponds to the change of a microstructure for Fe layer from a continuous film to nanoparticles. For our sample, the Fe thickness of 2 nm grown on the MgO buffer layer showed a granular structure. We also successfully observed the inverse spin hall effect for the sample with the Fe thickness of 5 nm.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ナノサイズ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))。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。

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

図1に作製試料の膜構造及び測定素子構造の模式図を示す。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。 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 層はエピタキシャル に成長することを確認している。所属機関において、薄膜試料からフォトリソグラフィーと Ar ミリ ング装置を組み合わせた微細加工プロセスにより、磁気抵抗曲線および逆スピンホール効果測定用 の DC 電極および磁化ダイナミクスを誘起するための高周波電極を配置した評価素子を作製した。

作製した試料に対して、高周波応答評価、および、磁気抵抗効果測定は磁性材料研究部門の高周 波プローバー、および、直流プローバーを用いて実施した。

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

図2にFe 膜厚が 5nm、3nm、2nm の場合の磁気抵抗効果測定の結果を示す。磁場はFe の結晶磁 気異方性における磁化困難軸方向に印加した。5nm 及び 3nm の磁気抵抗曲線と 2nm の磁気抵抗曲線 は明瞭に挙動が異なることがわかる。前者では一般的な Fe の異方性磁気抵抗効果(AMR)を示す のに対し、後者では特異な挙動となった。後者の挙動の要因として、Fe 膜厚が薄くなることに起因 して Fe 層の形態が連続膜から粒状に変化した結果、超常磁性が生じたためと考えられる。したがっ て、AMR の測定によって直接構造観察を行うことなく簡便に Fe 層の形態情報を得ることができる ことがわかった。本研究では強磁性の熱ゆらぎを利用することでスピンポンピングを引き起こすこ とが目的であるため、Fe 層の膜厚が 2nm では本研究における望ましい形態となっていると考えられ る。

図3にFe 膜厚が5nm の場合の逆スピンホール効果の測定結果を示す。入力する高周波電力の周 波数が増加するとともに、出力電圧が検出される磁場が高磁場側にシフトしていることがわかる。 このことから、この出力はFe 層に誘起された強磁性共鳴に起因する逆スピンホール効果に起因する 信号と推察される。したがって、本膜構造を用いて研究の目的である磁化ダイナミクスの評価が可 能であることが確認された。

一方で、Fe 層の膜厚が 2nm の試料については、素子構造の不備が見つかり、逆スピンホール効果の信号検出には至らなかった。Fe が粒状になっている試料の評価が重要であるため、追加の試料作 製および評価を進める。

4. まとめ (Conclusion)

Fe 層膜厚の異なる Fe/Pt 積層構造を作製し、その磁気抵抗測定および高周波測定と逆スピンホー ル効果の測定を実施した。Fe 層膜厚に起因する明瞭な磁気抵抗曲線の変化が観測され、Fe 層の膜 厚が 2nm の場合には Fe 層の形態が粒状になっていることを示唆する結果が得られた。

謝辞(Acknowledgement)

超高真空分子線エピタキシー装置、高周波プローバー及び DC プローバーの使用に際し、磁性材料研究部門(高梨研究室)に感謝致します。



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 前田加衣 京都大 山村朝雄

Exploring materials of uranium ternary compounds Masashi Ohashi^{1,2}, Kae Maeta¹, Tomoo Yamamura² ¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192 ²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192 ³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: uranium; nickel; ternary compounds; arc-melting method; X-ray powder diffraction

We attempted to grow UTC₂ (T=Fe, Ni, Co) ternary compounds by the arc melting method. UNiC₂ may not melt congruently because both compounds contain impurity phases. UNiC₂ crystallizes into the tetragonal UCoC₂-type structure with space group P₄/nmm [1], the annealed sample consists of UNiC₂ and U₂NiC₃ as the main and secondary phases, respectively. The lattice constants were obtained to be a = 3.512 Å, c = 7.339 Å. UNiC₂ may be a paramagnet because the magnetic susceptibility shows one maximum at $T_N = 57$ K where the antiferromagnetis transition occurs in U₂NiC₃ secondary phase[2].

<u>1. 緒言 (Introduction)</u>

4f および 5f 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。今年度は融点が高く試料合成が困難だったため報告例の少ない U-T-C(T=Fe, Ni, Co)に注目し、試料合成及び物性評価を試みた。

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)

UTC2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。様々なウラン炭化物を作成したが、ここでは一例として、UNiC2の結果について示す。

(1) X線粉末回折による相同定

UNiC₂は同一の試料に 1100[°]Cで 7 日間熱処理を加え,更に 1200[°]Cで 7 日間熱処理を行い,熱処 理条件を検討した。図 1 に XRD 図形を示す。熱処理前の as-grown 材は不明なピークが多く,不 純物を含んだ状態であるが,熱処理後の試料は UNiC₂ と U₂NiC₃ の混晶になっていた。



図1 UNiC₂の XRD 図形

(2) MPMS による磁化測定

図2にUNiC₂の熱処理前後の磁化率の温度依存性(2~300K, 0.1T)を示す。as-grown 材は磁性 不純物相によるピークが多くみられたが,熱処理後は相転移のピークが1つになった。熱処理材 は57K までは温度上昇とともに磁化率が増加し,その後徐々に低下し,一定の値に漸近した。 $T_N=57K$ で反強磁性転移が起こっているといえる.これはU₂NiC₃($T_N = 57K$)[2]の反強磁性転移 温度と一致した.1200℃熱処理材のFCとZFCの挙動もU₂NiC₃と類似しているため,熱処理温 度を1200℃まで上げるとU₂NiC₃相が増加すると考えられる.熱処理条件は1100℃が望ましいと 考えられる. 4. まとめ (Conclusion)

UTC2の単相試料育成のために様々な条件下で試料作製を行った.粉末X線回折を用いて相同 定,MPMSを用いて磁気特性を求めた.UNiC2はU2NiC3との混晶になっており,U2NiC3の磁性 が強く出た結果となった.U2NiC3は先行研究よりも局在性の強い複雑な反強磁性を示した. UFeC2は弱い強磁性を示し,遍歴電子系の特性が強かった.Feの仕込量によって磁性が左右さ れるため,仕込み量は変化させない方がよい.UCoC2は遍歴電子系による常磁性であると考え られる.UTC2作成時仕込量によってはUC2ができる事がある.UC2は常磁性を示し,ウラン化 合物の中でも,局在性の少ない物質であるとわかった.

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.

多座ラジカル配位子を用いた4f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 後閑優里、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 4f-complexes involving multi-dentate organic radical ligands Takayuki Ishida, Yuri Gokan, Hiroyasu Sekine, Takuya Kanetomo¹,

Takumi Kihara², Hiroyuki Nojiri²

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: The large magnetic moments and strong magnetic anisotropy from the 4f electrons in lanthanoid ions have widely been used in magnetic materials. We have studied heterospin molecular magnets involving Ln^{3+} ions (4f spin) and nitroxide radicals (2p spin). Previous studies have shown that some bisnitroxides are dimerized or isomerized in complexation reactions with lanthanoids. In this study we utilize 4,6-bis(trifluoromethyl)-1,3-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide) (L) as a ground triplet biradical, and actually synthesized complexes involving L and Gd(hfac)₃ or Dy(hfac)₃. The CF₃ groups in L seem to be responsible for suppression of undesired reactions. The magnetic properties of the resultant complexes [Ln(L)₂(hfac)₃] were investigated by means of pulsed-field magnetization experiments. Magnetic hysteresis behavior was recorded for Ln = Dy.

<u>1. 緒言</u>

ラジカル配位子による希土類錯体は物質自体の新規性が高く、我々はそれらにおける 4f-2p ヘテロスピン間の 交換相互作用を系統的に調べてきた。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。今回は、配位子1分子の中に ラジカル部位を複数有する多座配位子を用いることとした。単分子磁石の集積構造体が目標であるが、その部 分構造を有する比較的低分子の物質群は、モデル化合物に相当することになる。また、多座配位子は低温で実 質反磁性となるような基底低スピン分子では意味をなさない。それゆえ、基底高スピン有機分子が配位した錯 体が研究対象となる。基底三重項ビラジカル配位子を希土類錯体へ用いた研究の例は比較的少ない。

2. 実験

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、約20T程度までのパルス磁場装置を用いて磁化測定を行った。

3. 結果および考察

ビラジカルはモノラジカルに比べてさらに不安定であるが、分子設計次第で室温空気下で単離が可能である。 そのようなビラジカルとして、先行研究においてはビフェニル-3,5-ジイルビス(t-ブチルニトロキシド)を用いた ところ、錯形成時に二量化や異性化を起こし、配位子として磁性を失うことを明らかにしている¹⁾。

そこで今回、二量化や異性化を阻害するトリフルオロメチル基を所定の反応活性部位へ2つ導入した TFM2BN を配位子として用いることとした。この物質は既知であるが²⁾、一重項-三重項エネルギーギャップ $2J/k_{\rm B}$ = +42 K の基底三重項を有するビラジカルであるということを確認後、[Gd(hfac)₃(H₂O)₂]と錯形成を行った。 架橋可能な2座配位子から予想される構造体、単核 L-Ln-L、二核 Ln-L-Ln および、多核 (Ln-L)_n (マクロサイ クルまたは無限鎖)の合成開発を進め、その結果、単核でスピン配置 S = 1, 7/2, 1を持つヘテロスピン錯体 [Gd(hfac)₃(**TFM2BN**)₂]を単離、同定した(図 1)。結晶構造解析によれば、分子の半分が独立である。また、同様 の合成スキームにより対応する Dy 錯体も合成した。



図 1. (左) 構造式と合成スキーム。hfac はキャップのための補助配位子。 (右) [Gd(hfac)₃(**TFM2BN**)₂]の結晶構造。

この両者についてパルス磁化測定を行った。比較のため同一条件(0.5 K;約+20 Tから約-15 Tまでを往復 全12 ms で掃引)で測定されたデータを示す。Gd 錯体の場合、10 T 以下の磁場中で履歴現象が見出された(図 2a)。このループの磁場軸における幅はかなり大きいが、零磁場近傍の拡大(図 2b)で明らかなように、磁化曲 線は原点付近で閉じている。すなわち保磁力がほとんどない。一方、Dy 錯体の場合にも履歴現象が見出された が、その形状は Gd 錯体の場合と異なる(図 2c)。1 T 程度の比較的弱い磁場領域でループを描き、その幅は1 T 未満である。しかし零磁場を通過する点では自発磁化を有する。その後急速に磁化を失うものの、保磁力 0.15 T であった。すなわち、Dy 錯体の方は単分子磁石である。Gd 錯体の方にみられたヒステリシスの発現機構は、 単分子磁石のそれとは異なるものであると考えられる。



図 2. (a) [Gd(hfac)₃(**TFM2BN**)₂] のパルス磁場による磁化曲線と (b) その拡大図。(c) [Dy(hfac)₃(**TFM2BN**)₂] のパ ルス磁場による磁化曲線と (d) その拡大図。

<u>4. まとめ</u>

基底三重項ビラジカル配位子を希土類錯体へ用いた物質群から単分子磁石を開発した。スピン S=1/2 の常磁 性配位子を用いて交換バイアス磁場を与えることにより、単分子磁石の保磁力が向上するという作業仮説に対 して、スピン S=1 の場合でもその仮説は機能しているように見える。単分子磁石としての特性は、4f-2p 磁気 カップリングの大きさや配位子内の 2p-2p カップリングにも依存すると考えられる。希土類イオン置換体も興味 深い。それらの調査は今後の課題としたい。

参考文献

1) H. Sekine and T. Ishida, Chem. Lett. 2018, 47, 74; H. Sekine and T. Ishida, AIP Conf. Proc. 2018, 1929, 020022.

2) A. Rajca et al., Chem. Commun. 1999, 1249; Polyhedron 2001, 20, 1249.

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 Nakao¹, Natsuko Kimura¹, Takahiro Yamazaki¹, Shin-ichi² and Yasubumi Furuya^{1, 3}

¹Department 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. From the FFT analysis of BHN spectrum, it was revealed that the shift to the low-frequency region was mainly induced by the crystal grain. The root-mean-square (RMS) values of BHN showed good linearity up to 500 MPa which is in the elastic range. The stress sensitivity which might be related to the saturation magnetostriction was a maximum of 0.27 mV/MPa.

<u>1. 緒言 (Introduction)</u>

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検出される.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さは微細組織に依存し,その要因は,微小な格子ひずみ や結晶粒サイズ,不純物などの内的要因[2]と,印加磁場の強度分布,周波数,負荷応力などの外的要因[3]に大別 される.これらの性質を利用して,現在,対象構造物の応力,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、磁歪材料は前述したような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磁歪合金が優れた磁歪特性や機械的特性を有することを報告しており、振動発電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,任意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,金属組織の歪みや転位が BHN の発生挙動に及ぼす影響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,BHN 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 BHN 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,応力センサとして 有用な BHN 信号の抽出・解析手法の検討を実施する.

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

本研究では、直径 1 mm の Fe₃₀Co₇₀ 合金ワイヤの加工まま材 (λ_s = 132 ppm)と420°C で 24 時間の熱処理を施した 420°C-FC 材 (λ_s = 102 ppm) および、820°C で 5 時間の熱処理後、急水冷を施した 820°C-WQ 材 (λ_s = 103 ppm)を用い た. 熱処理はアルゴン Ar を真空封入した石英管中で行い、得られた試験片は BHN 測定のためにファインカッターを 用いて 120 mm の長さに切断した.

BHN 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 弾性変形領域となる 0 MP-500 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) ヘ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 0.25s 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低ノイズ アンプによる増幅(40dB)、バンドパスフィルターによる特定周波数の抽出、データロガー(キーエンス NR-HA08)によ る出力電圧測定を行った.

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)

直径1mmのFe-Co合金の引抜きワイヤにおける, バルクハウゼンノイズの計測システムを設計し, 引張応力下でバルクハウゼンノイズを評価・解析するシステムを構築した.

また,弾性変形領域の応力下で測定したバルクハウゼンノイズ波形への高速フーリエ変換を行い,その解析より得られたバルクハウゼンノイズ実効値は発生応力(格子ひずみ)に対する良好な線形増加を示した.加工まま材において 最大で 0.27 mV / MPa の応力感度を示し,この傾きは磁歪材料の飽和磁歪量に依存して増大することを明らかにした.

さらに,発生応力の増加により,バルクハウゼンノイズの周波数スペクトルは低周波数域にシフトすることを示した.これは,バルクハウゼンノイズの発生挙動として,ピン止めサイトとして作用する粒界などの結晶欠陥をいくつか飛び越 えるような大きなバルクハウゼンジャンプが生じていると考えられる.

4. まとめ (Conclusion)

本研究では, バルクハウゼンノイズの発生挙動に及ぼす弾性変形領域における格子ひずみの影響を検証した. 応

カ下でのバルクハウゼンノイズ検出システムを構築し、その出力特性の応力依存性に及ぼす金属組織の影響評価を 行った.特に、Fe-Co磁歪材料の弾性限界の範囲内における応力センサ特性の検証することにより、バルクハウゼン ノイズを利用した応力センサへの有効性を検討した.

これらの知見により,金属組織の観点からバルクハウゼンノイズの発生挙動を検討し,弾性変形王領域における発 生応力の定量的な評価手法を確立した.これらの結果を用いて,磁歪材料におけるバルクハウゼンノイズを利用した 新しい応力センサシステムの提案により,インフラ構造物や大型機械などの応力モニタリングへの適用が期待できる. 一方で,BHN の発生挙動に直接関係する磁区観察にも試みたが,本材料における磁区構造や磁壁移動挙動を明 確に撮影することが出来なかった.BHN と磁区構造の関係は本研究を遂行する上で非常に重要な要因となるため, これらの観察は今後の課題としたい.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究を遂行するにあたり,東北大学金属材料研究所 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.

<u>引用文献(Reference)</u>

- 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.
- 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.
- 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).
- 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.

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

Collaboration between theory and experiment: Elucidation of mechanism of ferromagnetic interaction in dinuclear

manganese(III) Schiff-base complexes

Yasutaka Kitagawa

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, in order to obtain a general idea about the interaction between metal ions and ligands, we focus on the intramolecular exchange interaction of dinuclear chromium(II) complexes, and aim to elucidate the effects of ligands on the magnetic interaction 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 axial and bridging ligands contribute to the exchange interaction in a different manner.

<u>1. 緒言</u>

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(saltmen²⁻)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



図 1 Mn(III)サレン系ダイマーの 模式図

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。本研究は昨年度よりスタートし、昨年度は上記錯体の電子状態、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 とに成功した。そこで本年度は、配位子の電子状態と磁性の関係性のより広い理解を得るという目的から、 Cr(II)2核ユニットを有する錯体に着目し、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。

2. 研究方法

本研究ではまず、宮坂グループにより合成・測定された一連のパドルホイール型 Cr(II)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Cr(II)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 めた。特に、配位子の寄与に着目して解析を進め、最終的には実験的に得られた磁気的相互作用の起源を解 明した。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30年度は、上述の通り Cr(II)2核錯体の密度汎関 数法 (DFT) による計算を実行した。本錯体では、discrete なものと、1次元鎖を形成するものがあり(図2)、それぞ れについて計算を実行した。まず、1次元鎖を形成する錯 体において、図2に示したモデル構造を用いて Cr(II)間の 磁気的相互作用を議論した。ハイゼンベルグハミルトニア ンのカップリング定数(Jab 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。その詳細を明らかにするために、分子軌道 解析を行ったところ、フロンティア軌道は Cr(II)間の軌道 であるが、従来考えられていたδ軌道ではなく、σ軌道が 最高被占軌道(HOMO)であることが示された(図3)。 自然軌道解析を行い Cr(II)イオン間の軌道の重なりを求め たところ、d軌道どうしの軌道重なりと磁気的相互作用が よく相関した。さらに軸上配位子(Lax)は、σおよびπ軌 道の安定性に影響し、結果として磁気的相互作用が変化す ることが示された。他方、discrete な錯体では、架橋配位 子の置換基種(R)による Cr(II)間の磁気的な相互作用の変 化の原因を明らかにすることを試みた。まず1次元の系と 同様に DFT 計算により Jab 値を計算したところ、実験結果 とよく一致した。電子状態解析の結果、R が変化すること により、(a) Cr-Cr 間の電子密度が変化し、結果として Cr-Cr 間距離が変化し、磁気的相互作用に差が現れている、 (b) HOMO/LUMO のエネルギーが変化することにより、R の pKaと相関することが示された。以上の結果は、2 核錯 体の配位子と金属イオン間の磁気相互作用の関係を理解 する上で重要な指針となる。これらの成果は論文2報にま とめた[1,2]。また仙台で開催された第43回錯体化学国際 会議において平成29年度に得られた成果について口頭 発表を行った[3]。

<u>4. まとめ</u>

以上のように、本研究ではパドルホイール型アセテート 配位子を有する Cr(II)2 核錯体において、DFT 計算を実行



図 2 パドルホイール型 Cr(II) 2 核錯体の 模式図。(A)discrete な錯体、(B) 1 次元錯体





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、配位子と電子状態そして磁気的相互 作用の相関を明らかにすることに成功した。得られた成果は論文2報、国際会議での口頭発表1件にて発表 した。これら成果は、2核金属錯体による様々な機能性物質の磁気的相互作用の設計へと大きな寄与をする ものである。今後はさらに、より具体的な設計指針の導出へとつなげるために、種々の金属錯体における d 軌道や架橋配位子、そして結晶中の分子内・分子間の相互作用を解析することを課題としたい。

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:18K0048)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) P.J. Huang, Y. Natori, Y. Kitagawa, Y. Sekine, W. Kosaka, H. Miyasaka, Inorganic Chemistry 57 (2018) 5371–5379.
- 2) P.J. Huang, Y. Natori, Y. Kitagawa, Y. Sekine, W. Kosaka, H. Miyasaka, Dalton Transactions 48 (2019) 908-914.
- Y. Kitagawa, R. Teramoto, S. Aoki, H. Tada, I. Era, M. Nakano, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), Oral talk("Functional molecule-based magnets" (S14)), Sendai International Center, Japan, July 30 - August 4 (2018).

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 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, 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-FeNi, pulsed laser deposition

We demonstrated the fabrication of rare-metal-free ferromagnet "L1₀-FeNi" by pulsed laser deposition (PLD). We deposited Fe and Ni on Cu (001) by alternate monoatomic deposition in the combination with automatically stabilized laser ablation. We examined the structural property, magnetic property and surface morphology of specimen as a variation of growth temperature. We successfully confirmed the construction of L1₀-FeNi phase most prominently at 300 °C, which is significantly higher than previous report. It indicates that PLD with thermal treatment promotes two-dimensional growth of adsorbent. Formation process of L1₀-FeNi was discussed from the standpoint of surface thermodynamics, suggesting that surface free energy and high instantaneous deposition of PLD could play a key role. It opens the new methodology for the fabrication of L1₀-FeNi.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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。L10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。

L1o-FeNiはFeとNiのみで構成され、なおかつ高い磁気特性を有する材料として知られている。元 来は鉄隕石中のみに存在する材料であったが[1]、このような社会動向から人工創成の機運が高まっ ている。古くは中性子を照射した熱処理による作製、近年ではMBEを用いた単原子交互積層や利用し た薄膜での作製が多く報告されている[2]。小嶋らの先行研究では規則度と磁気異方性の間に正の相 関が有り、規則度の向上は磁気異方性の向上に繋がることが示されている。本研究ではパルスレーザ 一蒸着法(PLD)に着目し、L1o-FeNiの作製を行った[3]。PLD はほぼ理想的な layer-by-layer 成長が可能 と考えられており、PLDによる単原子交互積層を行うことで、界面ラフネスの抑制や、規則度の向上お よび磁気異方性の向上を試みた。また物性解析では、放射光 XRD による構造解析、AFM による表面モ フォロジーの解析、SQUID による磁気異方性の解析を行った。さらに表面熱力学の観点から、L1o-FeNi の形成プロセスを議論したので、その結果について報告する。

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

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 Fe および Ni を 50 ML 蒸着した。なお成膜時の試料温度を室温か ら 400 ℃まで系統的に変化させた。製膜中は反射高速電子回折(RHEED)による回折パターンから insitu で表面の結晶状態を確認した。結晶構造を同定し、長周期規則度 S を算出するため SPring-8 BL46XU に設置されている放射光 XRD を利用した面内 X 線回折を行った。この時、X 線は試料に対して 0.28°の斜入射で入射し、エネルギーは Fe の吸収端から離れた 7.5 keV を用いた。また、X 線のエネルギーを Fe の K 吸収端である 7.11 keV に設定した X 線異常散乱(AXS)を用いて同様の測定を行うことにより、超格子反射を確認した。磁気特性は SQUID 磁力計により取得した磁化曲線から見積もった。磁化測定は試料を ABS 樹脂による治具を用いてストロー内に固定し、SQUID 装置内で試料に対して面内・面直方向に外部磁場を印加し行った。測定時の温度は 100 K とした。

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

Fig. 1 に AFM により観察した FeNi 層の表面モフォロジーの一例を示す。本試料の構成は FeNi/Cu(50 nm)/Au(10 nm)/Fe(1 nm)/MgO で、成膜温度は 300 ℃の試料である。表面は観測領域の ほぼ全域で平坦であることが確認された。また大きさが 500 nm 程度の島状構造が幾つか観測された。ファセットは MgO 基板の <110>方位に沿うことが確認された。また他の温度について同様 に AFM 観察した結果、表面ラフネスの悪化を確認することがで き、300℃において FeNi は平坦かつエピタキシャルに成長してい ることが示唆された。

Fig. 2 に SQUID で測定した本試料の磁化曲線を示す。 $M_s = 800$ emu/cc, $K_u = 1.43 \times 10^6$ erg/cc であった。成膜温度依存性を調査 したところ、同様に 300℃で K_u は極大をとることが明らかとなっ た。また放射光 XRD 測定を行い、規則度 S の温度依存性を調査し たところ、これも同様に 300℃で S が極大を示すことが明らかと なった。これらの構造および磁気特性の結果をまとめると、成膜 温度は 300℃が最適であることが示唆される。この値は先行研究 [2]とは大きく異なる振る舞いであり、PLD 法特有の成長モードが 寄与している可能性がある。

これを理解するために、我々は表面熱力学の観点から、島の形 成モードについて議論を行った。表面モフォロジーは表面自由エ ネルギーを最小化するように決定される。表面自由エネルギー は、エンタルピーや島の面積、形状によって特徴づけられる。本試



Fig. 1 Surface morphology of FeNi deposited at 300 °C





料ではファセットが揃った角形の島が確認されたことから、表面自由エネルギーの寄与は十分小さい ことが示唆された。また PLD では蒸着物質の運動エネルギーが十分低いことから、Ehrlich-Schwoebel barrier を乗り越えることが困難であり、二次元的な成長が促進していると予想される。[3]

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、PLD 法による単原子交互積層法を用いて L1o-FeNi の人工的な作製を行った。RHEED による表面構造解析、XRD による構造解析、AFM による表面モフォロジーの観察、SQUID による磁気特性評価を行った。種々の成膜温度で試料を作製した結果 300℃において最も Ku の高い試料を得ることができた。また同様に RHEED パターン、規則度、表面ラフネスも 300℃で最も良好であることが明らかとなった。表面熱力学に基づいて表面の成長モードを議論した結果、PLD に特有の膜成長であることが示唆された。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の一部は、科研費(16H03873)の支援によって実施された。

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] M. Kotsugi et al. Applied physics express, 3 (2010) 013001 1-4.

- [2] T. Kojima et al. J. Jpn. Appl. Phys. Rapid. Communications. 51 (2012) 010204
- [3] M. Saito et al. Appl. Phys. Lett. 114 (2019) 072404

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 原子力機構先端研 大西 弘明

Theoretical study on magnets toward high efficiency of spin current generation Michiyasu Mori¹, Takami Tohyama², Takanori Sugimoto², Hiroaki Onishi¹

¹Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195 ²Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, Katsushika 125-8585

Keywords: phonon Hall effect, crystal field, inelastic neutron scattering, spin Seebeck effect, spin current

Phonons and crystal field excitations (CFE) in $Tb_3Ga_5O_{12}$ (TbGG) are studied by the inelastic neutron scattering. The TbGG shows a phonon Hall effect. When a heat current is perpendicularly applied to a magnetic field, a temperature drop appears in the third perpendicular direction. This is the phonon Hall effect found in TbGG. Although a phonon does not have charge nor spin, a magnetic field can induce the skew scattering of phonons due to a resonant scattering by CFEs. This year, we found that the lowest CFE linearly increases in energy. It has not been known so far. We think that our result is the first report to prove the theory of phonon Hall effect. We will further study some new aspects of phonon physics by considering the magnetic field dependence of spin Seebeck effect in $Y_3Fe_5O_{12}$ and the spin current propagation in a paramagnet $Gd_3Ga_5O_{12}$.

1. はじめに

スピンゼーベック効果を少しでも高めるべく、高効率なスピン流生成に向けた磁性研究を進めてきた。 スピンゼーベック効果は、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。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り、廃熱利用の観点からこの現象に対す る社会的期待は大きい。スピンゼーベック効果で用いられる各種希土類ガーネットの磁気励起を、中性子散 乱実験のデータに基づき研究を進めてきた。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も併せて研究を行った。これらの研究を 通じて、金属材料研究所が推進している偏極非弾性中性子散乱による磁性体の実験研究を加速させ、高効率 なスピン流生成に向けた磁性研究が本課題の目的であった。

2. 研究経過

最終年度は、非磁性絶縁体 Tb₃Ga₅O₁₂ (TbGG)のフォノンと結晶場励起の磁場依存性を、非弾性中性子散 乱を用いて研究を行った。この研究は、次の三点(1)磁場下におけるスピンゼーベック効果の異常、(2)非 磁性絶縁体中のスピン伝導、(3)フォノンホール効果、において重要である。磁場下においてスピンゼーベッ ク効果による電圧にピーク構造が現れることが報告されている[1]。これは、磁場により Y₃Fe₅O₁₂ (YIG)ス ピン波分散がフォノン分散と接する条件と一致する。このため、スピン波とフォノンの混成効果により、ス ピン波の寿命が伸び、その結果スピンゼーベック効果が増強されたと考えられている。非磁性体 Gd₃Ga₅O₁₂ (GdGG)においてもスピン伝導が長距離に亘って存在することが報告された[2]。磁場下で誘起された Gd イオンの磁気モーメント間の長距離相互作用によるものだと考えられている。Gd イオンの磁気モーメント は、磁場下で結晶場励起の構造が変わることで誘起されたと考えられる。フォノンと結晶場、この両要素に より現れる現象がフォノンホール効果である[3,4]。フォノンホール効果とは、熱の流れに対して垂直に磁場 を与えたとき、この両者に直交する方向に温度差が生じる現象である。フォノンは電荷もスピンも持たない ため、磁場下でフォノンによる横熱伝導が生じる現象は謎であったが、Tb の結晶場励起によるフォノンの共 鳴散乱がその起源であることを示した[5]。このことを実証すべく、非弾性中性子散乱を用いて、磁場下にお ける TbGG のフォノンと結晶場励起の測定を試みることにした。そして、フォノンホール効果の機構解明と 新たな物理現象の発見をめざした。

3. 研究成果

磁場下における結晶場励起およびフォノンとの結合を実 証すべく、非弾性中性子散乱を用いて磁場下のフォノン励起 スペクトルの測定を行った。実験は、J-PARCの BL14(AMATERAS)を用いた[6]。試料温度は10Kと100K、 磁場 B//(110)は1T刻みで4Tまで印加した。得られたデー タは、「空蝉」を用いて解析を行った[7]。温度10K, B=4Tの もとで、運動量 Qa//(111), Qb//(-1-12), Qc//(1-10)に対し、 Qaの[3.7,4.3]とQcの[-0.3,0.3]の範囲を積分して得られた強 度を右に示す。フォノンの音響モードが明瞭に観測された。 約6meV 周りの強い強度は複数の結晶場励起である。この強



い強度に加えて、約2meVに弱い強度が見られ、これも結晶場励起だと考えられる。これら両方の結晶場励 起は磁場と共に変化する。特に、2meV の弱い強度の結晶場励起は、磁場と共にエネルギーが直線的に増加 し、フォノンホール効果の起源となっているものだと考えられる。これらの結果は、これまで報告されてこ なかった新しい実験結果である。

4. まとめ

非磁性絶縁体 Tb₃Ga₅O₁₂ (TbGG) のフォノンと結晶場励起の磁場依存性を、非弾性中性子散乱を用いて研 究を行った。その結果、磁場と共に線形に変化する結晶場励起の存在を発見した。今後、フォノンとの結合 形態の詳細を解析して、フォノンホール効果の実証へとつなげていきたい。また、フォノン励起の強度解析 を進めて、YIG に於けるスピン波寿命の増大との関連を調べ、フォノン物性の新たな側面を見出したい。

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] T. Kikkawa et al., Phys. Rev. Lett. **117**, 207203 (2016).
- [2] K. Oyanagi et al. arXiv:1811.11972.
- [3] C. Strohm et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 155901 (2005).

- [4] A. V. Inyushkin et al., JETP Lett. 86, 379 (2007).
- [5] M. Mori et al., Phys. Rev. Lett. **113**, 265901 (2014).
- [6] K. Nakajima et al., J. Phys. Soc. Jpn. 80, SB028 (2011).
- [7] Y. Inamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82**, SA031 (2013)

新規フラストレート磁性体 A3ReO5X2 および Ba2MgReO6の ESR による研究

研究代表者:東大物性研 平井 大悟郎 研究分担者:東大物性研 小金 聖史

ESR study on new frustrate magnets A₃ReO₅X₂ and Ba₂MgReO₆ Satoshi Kogane, Daigorou Hirai Institute for Solid State for Physics, University of Tokyo, Shiroishi 277-8581

Keywords: geometrical frustration, triangular lattice, quantum spin system, electron spin resonance

The anisotropic triangular lattice (ATL) provides us with a unique playground for studying spin liquids existing between one and two dimensions. Anisotropy of the magnetic interaction on the triangular lattice is expected to lead to a variety of quantum phases including spiral order, gapless and gapped spin liquid phases. However, the number of model compounds is limited. Recently, we reported new 5*d* quantum antiferromagnets $A_3ReO_5Cl_2$ (A = Ca, Sr, and Ba), where Re⁶⁺ ions carrying Heisenberg spin-1/2 form an ATL. It is very important to evaluate the anisotropy of magnetic interaction *J'/J* for understanding the magnetism and examining correspondence between the experiment and theory. The anisotropy *J'/J* is typically estimated from fitting to the magnetic susceptibility. However, the estimated value can be scattered and sometimes become physically unreasonable, because the fitting parameters are correlated to each other. To evaluate the anisotropy precisely, we determined one of the fitting parameter g-factor independently by electron spin resonance experiment. The clear resonance peaks were observed for all the compounds and g-factors are successfully determined. By using obtained g-factors, we can evaluate the anisotropy of the series of compounds A₃ReO₅Cl₂ (A = Ca, Sr, and Ba).

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

三角格子を有する磁性体は、幾何学的フラストレーションに起因する様々な新奇磁気相が見いだされ、多くの 研究が行われている。磁気相互作用が等方的な場合は、スピンが互いに 120 の角度を持つような非共線的な長距 離秩序が形成されることが理論的にも実験的にも確認されている。一方で、図1のように磁気相互作用に異方性 があるときの基底状態は自明でなく、様々な理論研究が行われているが[1,2]、現在のところ共通した結論は得ら れていない。実験的にも、異方的な相互作用をもつ三角格子磁性体の数は限られており、理論と対応させ基底状 態を明らかにするには、広い異方性の領域をカバーできるモデル物質の開発が強く望まれている。

最近、我々はS = 1/2の新しい量子磁性体 $Ca_3 ReO_5 Cl_2$ の合成に成功し[3]、磁化および比熱測定から理想的な異方的三角格子磁性体であることを明らかにした[4]。 $Ca_3 ReO_5 Cl_2$ では磁性を担う Re^{6+} イオンが三角格子を形成し、

相互作用の異方性は第一原理計算によって J'/J~0.3 と見積もられ ている。J'/J は異方的三角格子磁性体の磁性を理解し、理論研究と の対応を議論するするうえでもっとも重要なパラメータである。し かし、J'/J を実験的に決定するのは容易でない。多くの場合、磁化 率の温度依存性を理論曲線でフィッティングすることで異方性が 決定される。しかし、フィッティングパラメーターの数が多く、パ ラメータ同士が互いに相関しあっているため、フィッティングが収 束しない場合や、物理的に意味のない値になることがある。異方性 を正確に決定するためには、例えばg因子などのパラメータを異な る測定手法により一意に決定することが極めて有効である。私たち は、Ca₃ReO₅Cl₂と6種の類縁化合物に対して常磁性状態で電子スピ ン共鳴(ESR)の測定を行い、g因子を決定することで磁気相互作用の 異方性J'/Jを定量的に評価することを目的とした。



図 1 A₃ReO₅X₂において形成され る Re⁶⁺イオンの三角格子と磁気相 互作用 J, J。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

 $Ca_3Re0_5Cl_2$ および6種類の類縁化合物(Sr_3Re0_5Cl_2, Ba_3Re0_5Cl_2, Pb_3Re0_5Cl_2, Ca_3Re0_5Br_2, Sr_3Re0_5Br_2, Ba_3Re0_5Br_2) のESR 測定を常磁性領域である50 K において行った。 $Ca_3Re0_5Cl_2$ は $CaCl_2$ を使用したフラックス法により育成し た単結晶試料を用い、他の物質は固相反応法で合成した粉末試料を用いた。粉末試料は直径5 mm 厚み1 mm の円 盤状に整形して使用した。周波数 200-400 GHz 程度のマイクロ波を使用し、一般的な X-band 帯(10 GHz)よりも 10 倍以上高い周波数で測定することで、g 因子をより高い精度で決定した。このマイクロ波の高周波化に伴い、 試料により強い磁場を印加する必要があるため、磁気物理部門の有するパルス強磁場発生装置(最高磁場 ~ 40 T)を用いた。標準試料として 2, 2-dipheny1-1-picry1hydrazy1 (DPPH, g = 2.0036)を試料と同時に測定し、磁 場の較正をおこなった。マイクロ波の周波数を固定し、パルス磁場を印加することで g 因子の異方性を測定し た。

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

50 K における ESR 測定の結果、すべての試料において明瞭な共鳴ピークが観測された。代表的なスペクトル として、図 2(a)に Ba₃Re0₅Cl₂粉末試料の ESR スペクトルを示した。スペクトルには明確な共鳴ピークが観測され、 照射するマイクロ波を高周波に変化させると、共鳴ピークは強磁場側に系統的にシフトしている。また、同じ 360 GHz を照射しパルス磁場の最大磁場を変化させた場合でも、同じ 15 T 付近に共鳴ピークが現れ再現性が確認でき る。Ba₃Re0₅Cl₂の場合は試料由来の共鳴ピークは標準試料である DPPH(g = 2.0036)よりも強磁場側に観測され、 g 因子が 2 よりも小さいことがわかる。g 因子を定量的に求めるために、共鳴ピークの磁場と周波数を図 2(b)に プロットした。3 つの測定周波数で観測された共鳴ピークは、すべて 0 点を通る直線上に位置しており、直線の 傾きから Ba₃Re0₅Cl₂ の g 因子は g = 1.69 (1)と求まった。



図 2 (a) $Ba_3ReO_5Cl_2 O$ 50 K における ESR スペクトル。メインピークよりも低磁場側の鋭いピークは標準試料である DPPH からのシグナル。(b) $Ba_3ReO_5Cl_2 O$ 共鳴周波数の磁場依存性。測定点は 0 を通る直線にのり g 因子は 1.69 と求まった。

他の化合物に対する測定でもおおむね同様のスペクトルが得られた。 $Ba_3Re0_5Cl_2(J \sim 20 \text{ K})$ や $Ba_3Re0_5Br_2(J \sim 15 \text{ K})$ のように磁気相互作用の小さい物質では、特に明瞭で線幅の狭い共鳴ピークが観測された。一方で、 Sr₃Re0₅Cl₂($J \sim 45 \text{ K}$)のように磁気相互作用の大きな化合物では、共鳴ピークの線幅が広がり強度の弱い不明瞭なスペクトルとなった。これは、Jが測定温度の 50 K と同等のエネルギースケールを持っており、短距離の磁気 相関が発達しているため、内部磁場によって共鳴線がブロードになっているためだと考えられる。

	g因子(ESR)	g因子(CW)		g因子(ESR)	g因子(CW)
Ca ₃ ReO ₅ Cl ₂ (ga)	1.88	1.90	$Sr_3ReO_5Cl_2$	1.68	1.88
Ca ₃ ReO ₅ Cl ₂ (gb)	1.83	1.81	$Sr_3ReO_5Br_2$	1.76	1.81
Ca ₃ ReO ₅ Cl ₂ (gc)	1.93	1.80	Pb ₃ ReO ₅ Cl ₂	1.65	1.79
$Ca_3ReO_5Br_2$	1.92	1.88	Ba₃ReO₅Cl₂	1.69	1.71
			$Ba_3ReO_5Br_2$	1.71	1.76

表 1 $A_3 \text{ReO}_5 X_2$ 化合物に対して ESR 測定で得られた g 因子。比較のため高温の常磁性磁化率に対する Curie-Weiss フィットから得られた g 因子も示した。

測定で得られた g 因子を表 1 にまとめた。Ca₃ReO₅Cl₂の単結晶に対する測定からは、この物質では g 因子の異 方性が小さく 5%程度であることが明らかになった。また、全ての物質で g 因子はスピンに期待される 2 よりもや や小さな値となった。g 因子の 2 からのずれはスピン軌道相互作用に由来している。重い元素である 5d 遷移金属 では、強いスピン軌道相互作用が期待されるが、この物質群では対称性の低いピラミッド型の配位をとるため、 スピン軌道相互作用の効果は弱い。結果として g 因子のずれは 3d 元素と同等かより小さい程度となっている。

類縁物質間で比較を行うと、Ca 系の化合物は g 因子が 1.8~1.9 程度であるのに対して、それ以外の化合物で は 1.65~1.76 と優位に小さい。この差は、結晶構造に起因していると考えられる。Ca 以外の化合物は綺麗な層 状構造を有するのに対して、Ca 化合物では Ca のイオン半径が小さいため、結晶構造が歪んでいる。この結果、 Re サイトの局所対称性が低下し軌道の縮退が解けるためスピン軌道相互作用の影響が弱まり、スピンの値である 2 に近い値をとると考えられる。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究課題では、東北大学金属材料研究所のパルス強磁場発生装置を用いて異方的三角格子磁性体 A₃ReO₅Cl₂の常磁性状態における電子スピン共鳴(ESR)測定を行った。結果として、すべての試料のg因子を決定することができた。g因子は全ての化合物でスピンに期待される 2 よりも小さいが、そのずれは 3d スピン系と同程度だった。結晶構造の異なる Ca 系化合物とそれ以外の化合物でg因子は異なっており、Ca 系では 1.8~1.9 その他では 1.65~1.76 程度となった観測した。求められたg値は磁化率の温度依存性から見積もったg値と同程度であり、測定の妥当性を示している。求まったg値を使い磁化率の温度依存性をフィッティングすることで、より正確な 異方性を求めることができる。今後、それぞれの物質に対して極低温での磁化・比熱などの測定を行い、基底状態と異方性の関係を明らかにする予定である。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は、東北大金属材料研究所磁気物理学研究部門野尻浩之教授、木俣基准教授の受け入れのもと行われました。多大なるご協力に厚くお礼申し上げます。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1] R.R.P. Singh and D.A. Huse, Phys. Rev. Lett. 68, 1766 (1992).
- [2] S. Yunoki and S. Sorella, Phys. Rev. B 74, 014408 (2006).
- [3] D. Hirai et al., J. Am. Chem. Soc. 139, 10784 (2017).
- [4] D. Hirai et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88, 044708 (2019).

- 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 京都大学複合原子力科学研究所 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. Yamamura¹ and N. Kimura Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 ¹Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Osaka 590-0494

Keywords: quantum phase transition, non-fermi liquid, itinerant-electron metamagnetism, uranium compound

We have performed the electrical resistivity (ρ) measurement of itinerant-electron metamagnet UCoAl under pressure. From the analysis of the temperature (*T*) dependence in the *A* coefficient of the electrical resistivity, we revealed that the *A* coefficient is enhanced at ~1.5 GPa in the high temperature region (1.0- 1.6 K) while it becomes the maximum at ~3.0 GPa in the low temperature region (30 mK- 0.5 K). The enhancement of the *A* coefficient is probably attributed to an additional scattering of electrons arising in the vicinity of the critical point of the metamagnetic transition. Also, we observed a non-Fermi liquid behavior of the resistivity, $\rho \propto T^{5/3}$, at ~ 3.0 GPa in the high temperature region. These results indicate that the critical temperature of the metamagnetic transition decreases with increasing pressure, reaches few K at 1.5 GPa, and finally becomes 0 K at ~ 3.0 GPa.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

温度変化によって引き起こされる古典的な相転移では、分子や電子スピンの熱振動(熱ゆらぎ)の強さが温 度によってどう変化するかが重要となる。一方、絶対零度において温度以外の示強変数によって量子系の基底 状態が変化する相転移、すなわち量子相転移の場合は、熱ゆらぎではなく量子ゆらぎが重要となる。特に、臨 界点が絶対零度に落ち込んだ点(量子臨界点)の近傍では、量子ゆらぎによって新奇な物性が発現すると期待 され、注目を集めている。

遍歴電子強磁性体の中には、圧力印加等により強磁性転移温度を絶対零度まで下げることができる物質があ り、量子相転移の研究対象となってきた。中でも、常磁性の基底状態から磁場誘起の強磁性転移(メタ磁性転

移)が起きる系では、メタ磁性転移の量子臨界点が高圧下に存在 するとされ(図1)、観測が試みられてきた。しかし、この量子臨 界点は一般に高磁場・高圧力下に位置し実験に制約が伴うため、 その性質はほとんど明らかでない。我々は、比較的低い圧力で量 子臨界を観測することができる遍歴電子メタ磁性体 UCoAl(六方 晶 ZrNiAl型、空間群Pō2m)に注目し、遍歴強磁性の量子臨界を 明らかにすることを目的として研究を行ってきた。これまでに、 交流帯磁率を用いて温度・磁場・圧力三次元相図を作成し、3.0 GPa 近傍で量子臨界を迎えることを明らかにした[1]。一方で、量子臨 界点で発散するとされる電子の有効質量を反映する、電気抵抗のA 係数が1.5 GPa 近傍で増大するという報告[2]もあり、未知の量子臨 界現象が隠れている可能性もうかがえる。本研究では、UCoAlの 量子臨界現象の詳細を明らかにすることを目的として、圧力下・ 極低温電気抵抗測定を試みた。




2. 実験方法 (Experimental procedure)

UCoAl の単結晶試料はチョクラルスキー引き上げ法で作成された。電気抵抗測定(*I*//*a**,*H*//*c*)は直流四端 子法で、圧力印加は二層式ピストンシリンダー型圧力セル(圧力媒体:1-,2-プロパノールの1:1 混合液、マノ メーター:マンガニン線の電気抵抗)で行った。測定は希釈冷凍機で行った。

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

一般に、低温における金属の電気抵抗は以下のように表される:

 $\rho = \rho_0 + AT^2.$

ここで、 ρ_0 は残留抵抗、 AT^2 は電子-電子散乱に由来する成分で、その係数は A 係数と呼ばれ電子の有効質量と相関がある。フォノン散乱等、これら以外の成分は十分低温では無視できるため省略している。本研究では、電気抵抗を上の式でフィッティングすることにより A 係数を求め、UCoAl の量子臨界に関する情報を得ることに成功した。



図 2 UCoAl の電気抵抗の A 係数

図2(a) に0.98 GPaにおける UCoAl のA係数を示した。フィッティングを行った温度領域ごとに色を分けて ある。赤が高温領域(1.0-約1.6 K)、緑が中間領域(0.5 - 1.0 K)、黒が低温領域(約30 mK - 0.5 K)である。低 温領域のデータが一部欠損しているのは、測定精度の範囲内でフィッティングが上手く行えていないと判断し た点である。フィッティングが上手くいかない原因は磁気ヒステリシスのためと考えている。この圧力では約4 Tでメタ磁性転移が起き、それに伴いA係数も不連続に変化することが分かる。

図2(b) に1.27 GPa における A 係数を示した。この圧力では約5.0 T でメタ磁性転移が起きるが、0.98 GPa と 比べて顕著な A 係数の増大が中間~高温領域でみられる。すなわち、メタ磁性の臨界点がこれらの温度域近く まで下がってきており、電子相関の増大が電気抵抗に反映されたものと推察できる。

図2(c) に2.67 GPaにおけるA係数を示した。この圧力では約13Tでメタ磁性転移が起きる。ほぼ同じ磁場 で低温領域のA係数が顕著に増大しており、メタ磁性の臨界点が絶対零度近傍まで下がったことを示唆してい る。一方で、中間~高温領域(緑、赤)ではフィッティングが上手く行えなかった。これはヒステリシスのせ いではなく、電気抵抗の温度依存性がT²でなくT^{3/5}に比例するようになったためである。5/3という冪は、 スピンゆらぎの理論[3]において強磁性量子臨界点において期待される値であり、UCoAIが強磁性量子臨界点近 傍の状態にあることを示唆している。

以上のようにして、UCoAI において圧力の印加にしたがってメタ磁性の臨界温度が降下する過程を捉えることに成功した。すなわち、臨界温度は約1.5 GPa で数Kに、約3.0 GPa で0K つまり量子臨界を迎える。先行研究[2]において約1.5 GPa でA 係数が増大すると報告されたのは、高温領域あるいは高温領域を含む広い温度範囲でフィッティングが行われたためと推測している。温度依存性を考慮した解析を行ったことにより、量子臨界の描像をより正確に捉えることができたと言える。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

遍歴電子メタ磁性体 UCoAl の量子臨界現象を明らかにするため、圧力下電気抵抗測定を行った。電気抵抗の A 係数を詳細に解析し温度依存性を調べることにより、圧力印加にしたがってメタ磁性の臨界温度が降下する過 程を捉えることに成功した。強磁性量子臨界を約 3.0 GPa で迎えると考えられ、先行する交流帯磁率実験の結果 を支持する結果となった。今後、UCoAlの量子臨界現象について、さらに検討を行っていく予定である。

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] N. Kimura, N. Kabeya, H. Aoki, K. Ohyama, M. Maeda, H. Fujii, M. Kogure, T. Asai, T. Komatsubara, T. Yamamura and I. Satoh, Phys. Rev. B **92**, 035106 (2015).

[2] D. Aoki, T. Combier, V. Taufour, T. D. Matsuda, G. Knebel, H. Kotegawa and J. Flouquet, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 094711 (2011).

[3] 守谷亨, 磁性物理学 朝倉書店.

多重外場応答型錯体の設計

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

Design of Multi-stimulus Responsive Metal Complex Ho-Chol Chang, Takeshi Matsumoto, Mayumi Chida, and Shota Yamada 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; 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). We reported that the introduction of long alkyl chains into a VT core leads to a solid-melt phase transition that completely synchronizes with a molecular VT interconversion of *trans*-type molecules. However, the phase transition temperatures and VT behaviors of the series show a limited variation by changing the length of chains. Here we report that the combination of alkyl chains (n = 1, 5, 9, and 13) with a *cis*-type VT core leads to a significant modulation in the VT behavior of the system, depending on the length of alkyl groups. These findings would open a new way for the control of bistable molecular system under the precise molecular design.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

原子価互変異性(VT)を示す Co 錯体は、熱、光および圧力等の外部刺激により、分子内電荷分布の 異なる二つの互変異性体[Co^{III}(DTBCat)(DTBSQ)(L)] (*Is*-[Co^{III}])および[Co^{II}(DTBSQ)₂(L)] (*hs*-[Co^{II}]) (DTBCat = 3,6-di-*tert*-butyl-catecholato、DTBSQ = 3,6-di-*tert*-butyl-semiquinonato)間の変換を示す。¹我々 はこれまでに、アルキル修飾ピリジンを補助配位子に含む *trans* 型 VT 錯体における VT と固体(*Is*-[Co^{III}])-液体(*hs*-[Co^{II}])転移の同期現象を報告している。² *trans* 型錯体においてはアルキル長鎖の高い 秩序性により急峻な融解と結晶化が発現する一方、長鎖内の炭素数(*n*) = 9, 12, 17 の変化による転移温 度の変調は 12 K と限定的である。²³

一方、*cis*型錯体を与えるエチレンジアミン(en)にMe 基を導入した[Co(3,6-DTBQ)₂(Clen)] (CoClen)⁴ は固体状態で 350 K 付近まで *ls*-[Co^{III}]が安定であるが、トリデシル鎖を導入した[Co(3,6-DTBQ)₂(Cl3en)](CoCl3en)は、結晶状態では*hs*-[Co^{II}]を保持するのに対し、321 K における融解後の冷 却過程では 270 K から緩やかに *ls*-[Co^{III}]への VT 平衡移動を示すことが先行研究により明らかにされ

ている。⁵以上の結果から、*cis* 型錯体は *trans* 型錯体 よりもアルキル鎖の影響を受けることが示唆される。 そこで本研究では、アルキル鎖長を変調した[Co(3,6-DTBQ)₂(Cnen)] (CoCnen; n=5 および 9)を新たに合成 し、CoCnen (n=1, 5, 9, および 13)における鎖長依存 性を系統的に明らかにすることを目的とした(Fig. 1)。



Fig. 1 錯体 CoCnen (n = 1, 5, 9, および 13)の VT 平衡

2. 実験方法 (Experimental procedure)

既報に従い合成した二当量の 3,6-DTBBQ(3,6-di-*tert*-butyl-benzoquinone)⁴ と C5en または C9en および半当量の Co₂(CO)₈ をトルエン中室温で二時間撹拌した。得られた濃緑色生成物をそれぞれ toluene/CH₃CN および CH₂Cl₂/CH₃CN から 3 ℃で再結晶することにより、CoC5en および CoC9en を

青色結晶として得た。偏光顕微鏡(POM)、磁化率測定、UV-Vis-NIR、単結晶 X 線構造解析等によりこ れらの錯体の物性を測定した。

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

CoC5en (273 K)および **CoC9en** (298 K)の構造をそれぞれ Fig. 2 に示す。単結晶構造解析より、273 K では、Co-O および Co-N 結合長がそれぞれ 2.033(3), 2.218(5) Å であるため *hs*-[Co^{II}]であると帰属 された一方、93 K では Co-O および Co-N 結合長がそれぞれ 1.886(2), 2.081(2) Å へと短縮化している

ことから、*ls*-[Co^{III}]への VT 変換が示唆された。一 方、CoC9en は、Co-O および Co-N 結合長が 298 および 113 K でそれぞれ、2.057(4), 2.242(7) Å およ び 2.054(4), 2.251(3) Å であるため、両温度で *hs*-[Co^{II}]と帰属された。CoC1en は 298 K で *ls*-[Co^{III}]、 っ *z*³ CoC13en は 298 および 113 K で *hs*-[Co^{III}]であ ることから、⁴ 鎖長の伸長に伴う *hs*-[Co^{II}]種の安定 化が示唆された。

結晶中における **CoC1en** は 350 K 付近から緩や かな磁化率の上昇を示し部分的な VT を発現した (Fig. 3 (a))。³一方、**CoC5en** は室温で *hs*-[Co^{II}]型を 形成し冷却により 120 K 付近で急峻に磁化率の減 少を伴う *ls*-[Co^{II}]への VT 変換を発現した。尚、 続く加熱過程にはヒステリシスのない可逆的な VT 変換を示した。一方、融解後の冷却過程では、 磁化率は緩やかに減少し 5 K において 2.16 cm³ K mol⁻¹を示し *hs*-[Co^{II}]の保持を示唆した(Fig. 3 (b))。 **CoC9en** は *hs*-[Co^{II}]型である室温から 100 K 付近 まで磁化率は 4.4 cm³ K mol⁻¹程度を保ち *hs*-[Co^{II}]



Fig. 2 (a) 錯体 **CoC5en** (273 K) および (b) 錯体 **CoC9en** (298 K)の構造



を保持した。一方、融解後の冷却では、磁化率が Fig.3 錯体 CoCnen ((a) n = 1, (b) n = 5, (c) n = 9, および 3.87 から 0.93 cm³ K mol⁻¹ まで緩やかに減少し、 ^{(d) n = 13}の融解前(●)および融解後(▲)の磁化率の温度依存性 CoC13en と類似した緩やかな VT の発現を示唆した(Figs. 3 (c,d))。

これらの錯体の結晶構造に着目すると、CoCnen(n = 1 および 5)は隣接分子と末端の CH₃ 間で相互 作用するのに対し、CoCnen (n = 9 および 13)においてはそれぞれ 8 および 11 個の CH₂ ユニットが相 互貫入型で相互作用して二次元集積構造を形成する(Fig. 4)。この事は、CoCnen は鎖長の伸張に伴う アルキル鎖間相互作用の増強を示唆する。

一方、**CoCnen**(*n* = 1, 5, 9, および 13)の N-Co-N 角に着目すると、*ls*-[Co^{III}]は 87.06(3)-87.1(3)°であ るのに対し、*hs*-[Co^{II}]は 82.49(11)-83.82(16)°とより小さな N-Co-N 角を持つ。この事から、**CoCnen** (*n* = 9 および 13)においては、アルキル鎖の二次元集積構造の面内にある N-Co-N 結合の広がりが阻害 され低温でも *hs*-[Co^{II}]を保持したのに対し、**CoCnen** (*n* = 1 および 5)では、N-Co-N 角の広角化が許容 される結果 *ls*-[Co^{III}]が安定化され、VT を発現したと考えられる。

以上の結果から、*cis*型 VT コアの電子状態及びその VT 挙動は N-Co-N 角の変調と密接に関連し ていることが明らかとなった。更に興味深い事に、アルキル鎖長の伸張による分子間相互作用の増強 により同角の広角化が阻害され*hs*-[Coⁿ]が安定化される一方、適切な分子間相互作用の導入により VT を発現しうることが示された。



Fig. 4 (a) CoC5en (273 K), (b) CoC9en (298 K) および (c) CoC13en(298 K)における[CoCnen]の集積構造

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では新規 cis 型錯体 CoCnen (n=5 および9)の合成に成功し、CoCnen (n=1,5,9, および13) の鎖長に依存した VT 挙動を明らかにした。凝集相では融解前、鎖長により異なる VT 挙動を示し、 鎖長の伸長に伴う hs-[Co^{II}]種の安定化を明らかにした。以上の結果は、trans 型錯体と異なり、cis 型 錯体では融解前後の多様な VT 挙動の変調が可能な事を示す。今後は鎖種を変調した cis 型錯体を合 成し、VT 挙動を解明することで、cis 型錯体を用いた新規双安定系の構築を目指す。

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。この場を借りて御礼申し上げます。

引用文献

1) Buchanan, R. M., Pierpont, C. G. Journal of the American Chemical Society 102, 4951 (1980).

2) Kiriya, D. Chang, H.-C. Kitagawa S. Journal of the American Chemical Society 130, 5515 (2008).

3) Jung, O.-S., Pierpont, C. G. Inorganic Chemisty 33, 2227 (1994).

4) Elostotskaya, I. S., Komissarova, N. L., Dzhuaryan, É. V., Ershov, V. V. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Devision of Chemical Science **21**, 1535 (1972).

5) Nakamura, Y., Matsumoto, T., Sakazume, Y., Murata, J., Chang, H.-C. Chemistry A European Journal **24**, 7398 (2018).

6) Matsumoto, T., Namiki, R., Chang, H.-C. European Journal of Inorganic Chemistry, 3900 (2018).

7) Matsumoto, T., Uchijo, D., Koike, T., Namiki, R., Chang, H.-C. Scientific Reports, 8, 14623 (2018).

酸化グラフェンナノシートを用いたナノコンプレッサーの開発

研究代表者:熊本大院先端 速水 真也

研究分担者:熊本大院先端 小松丸 裕輝 小林 文也 首藤 雄大 東北大金研 高坂 亘 宮坂 等

Development of nan compressor using graphene oxide nanosheet

Shinya Hayami¹, Yuki Komatsumaru¹, Fumiya Kobayashi¹, Yuta Shudo¹, Wataru Kosaka², Hitoshi Kosaka²

¹Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

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

Keywords: graphene oxide, spin crossover, nan compressor, pressure effect

Tunable pressure effects associated with changing interlayer distances in two-dimensional graphene oxide (GO)/reduced GO (rGO) layers are demonstrated through monitoring the changes in the spin-crossover (SCO) temperature ($T_{1/2}$) of [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) nanoparticles (NPs) incorporated in the interlayer spaces of the GO/rGO layers. The interlayer separation along the GO to GO/rGO-NP composites to rGO series decreases smoothly from 9.00 Å (for GO) to 3.50 Å (for rGO) as the temperature employed for the thermal reduction treatments of the GO-NP composites is increased. At the same time, $T_{1/2}$ increases from 351 K to 362 K along the series. This $T_{1/2}$ increment of 11 K corresponds to that observed for pristine [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) NPs under a hydrostatic pressure of 38 MPa. The influence of the stacked layer structures on the pseudo-pressure effects has been further probed by investigating the differences in $T_{1/2}$ for [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) that is present in the composite as larger bulk particles rather than as NPs.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

科学技術的に新しいコンセプトをもたらす基礎・応用的研究は、科学技術におけるイノベーションを創製する。 そのイノベーションを導くマテリアルとして、ナノ材料が注目されている。中でも、ナノシートは二次元性を有 しているため、層間に種々のイオンや機能性分子をインターカレートすることで、新規の層状物質を容易に作製 することが可能である。この層状物質はホスト層であるナノシートの機能と導入したゲスト種の機能を巧みに組 み合わせることができるため、イノベーションをもたらす材料として極めて大きな可能性を有している。本研究 において、申請者は酸化グラフェン (GO) に注目する。GO はグラファイトを酸化することで作製されるナノシ ートであり、その表面に多数の酸素官能基(エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基など)を有するため、 マイナスの電荷を帯びている。また、GO ナノシートを多層に積層させた際の層間距離は9 Å程度である。一方 で、GO を熱や光などにより還元することで得られる酸化グラフェン還元体 (rGO) は、酸素官能基がほとんど脱 離しているため、π-π相互作用により層間距離は3 Å程度と減少する。この層間距離の変化に伴い、層間に圧力 効果の発現が期待される。還元手法として熱還元を用いると、熱処理温度によって層間距離をコントロールする ことが可能であり、圧力を制御することができる。そこで、GO ナノシート間に挿入された物質に圧力を加える コンプレッサーとして利用できるという着想し、熱処理という簡単な方法で圧力を加え、更に熱処理温度により 調節可能な「酸化グラフェンナノシートを用いたナノコンプレッサーの開発」を目的とする。

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

GO ナノシートは、グラファイトを水溶液中で酸化して剥離することで作製することができる。ここで用いる GO 膜は、GO ナノシートをろ過するだけで容易に作製することができる。この GO 膜は、濃度やろ過量を変える だけで、その厚みなどもコントロールすることができる。また GO ナノシートの水溶液に様々なイオンや分子あ るいは化合物などを混合し、ろ過するだけで容易に GO 膜に様々な物質をインターカレートすることができる。 この GO 複合体の GO 部分は、多数の酸素官能基を有しており、マイナスに帯電しているため静電的に反発し、 層間は広いことが予想される。一方で、この GO 複合体を熱還元することで、ほとんどの酸素官能基は脱離する ため、層間が縮まることが期待できる。したがって、GO 複合体を熱還元により熱処理することで、インターカ レートした物質に圧力をかけることができる。また圧力を測定するディテクターとして相転移化合物(スピンク ロスオーバー(SCO)、磁性体、誘電体、伝導体)に着目する。相転移化合物は、相転移に伴う相転移温度を示す が、その相転移温度は圧力にも依存する。例えばSCO化合物は圧力依存性を示すが、圧力を増加させると相転移 温度も上昇する。したがって、このような圧力に依存した相転移温度から層間の圧力を見積もることができる。

したがって GO ナノシートにより作製した GO 膜を用いることで、(i)相転移化合物をインターカレートするこ とで圧力を見積もり、(ii)様々な物質をインターカレートすることで、圧力下での物性発現およびナノコンプレッ サーの開発を目指す。

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

本研究において、ナノシートのなかで も酸化グラフェン (GO) に着目した (図 1)。グラファイトを酸化することで作製 される GO ナノシートは、そのナノシー ト表面に多数の酸素官能基(エポキシ基、 カルボキシル基、ヒドロキシル基など) を有しており、sp3のドメインが広がり、 マイナスの電荷を帯びている。したがっ て多層で積層させた時の層間距離は 9Å 程度と広がっている。一方で還元後の酸 化グラフェン還元体 (rGO) は、酸素官能 基のほとんどが脱離し、sp2のドメイン が広がり、電気伝導性が生じる。結果と してπ-π相互作用が働いて層間は3Å程 度に縮まると、層間に圧力効果が観測さ れるようになる (図 2)。 還元手法として、 熱還元を用いれば熱還元温度により、還 元度をコントロールすることができるた め、圧力を制御することができた(図3)。



図3 GOナノシートを用いたナノコンプレッサーの概念図

本研究結果では、GO ナノシート間にインターカレートした物質に圧力を加えるコンプレッサーとして利用でき るという着想のもと、加える圧力を熱処理という簡単な方法で、しかも熱処理温度により圧力調節可能な「酸化 グラフェンナノシートを用いたナノコンプレッサーの開発」の開発を行うことができた。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究は、様々な物質を GO ナノシートでインターカレートし、熱還元という非常に簡易な手法で圧力効果を 実現するという試みである。さらに熱還元における熱処理温度により還元度をコントロールすることができ、圧 力もコントロールすることができる。したがって「酸化グラフェンナノシートを用いたナノコンプレッサーの開 発」の応用により、通常は大きなエネルギーを加えないと得られない高圧状態の機能性発現など、材料化学、物 理学の両面からの展開が期待できる。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

 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, Electrical Conductivity and Ferromagnetism in a Reduced Graphene-MetalOxide Hybrid, Adv. Funct. Mater., 2013, 23, 323-332.

- M. R. Karim, K. Hatakeyama, T. Matsui, H.Takehira, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Noro, T. Yamada, H. Kitagawa, S. Hayami, Graphene Oxide Nanosheet with High Proton Conductivity, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 8097-8100.
- K. Hatakeyama, M. R. Karim, C. Ogata, H. Tateishi, A. Funatsu, T. Taniguchi, M. Koinuma, S. Hayami, Y. Matsumoto, Proton Conductivities of Graphene Oxide Nanosheets: Single, Multilayer, and Modified Nanosheets, Angew. Chem., Int. Ed., 2014, 53, 6997-7000.
- 4. K. Hatakeyama, H. Tateishi, T. Taniguchi, M. Koinuma, T. Kida, S. Hayami, H. Yokoi, Y. Matsumoto, Tunable Graphene Oxide Proton/Electron Mixed Conductor that Functionsat Room Temperature, Chem. Mater., 2014, 26, 5598-5604.
- 5. K. Hatakeyama, M. R. Karim, C. Ogata, H. Tateishi, T. Taniguchi, M. Koinuma, S. Hayami, Y. Matsumoto, Optimization of Proton Conductivity in Graphene Oxide by FillingSulfate Ions, Chem. Commun., 2014, 50, 14527-14530.
- K. Hatakeyama, Md. S. Islam, M. Koinuma C. Ogata, T. Taniguchi, A. Funatsu, T. Kida, S. Hayami, Y. Matsumoto, Super proton/electron mixed conduction in graphene oxide hybridsby intercalating sulfate ions, J. Mater. Chem. A, 3, 20892-20895 (2015).
- 7. M. R. Karim, K. Hatakeyama, M. Koinuma, S. Hayami, proton conductors produced by chemical modifications of carbon allotropes, perovskites and metal organic frameworks, J. Mater. Chem. A, 2017, 5(16), 7243-7256 (2017).
- 8. Y. Sekimoto, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, L. F. Lindoy, S. Hayami, Tuneable pressure effects in graphene oxide layers, Sci. Rep., 7, 12159 (2017).

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-2

研究代表者:東工大先導原研 中瀬正彦 研究分担者:京大複合原研 山村朝雄

Absorption study on specific trivalent lanthanide and valence-different uranium ions by ligand-immobilized soft materials Masahiko Nakase¹, Tomoo Yamamura² ¹Laboratory for Advanced Nuclear Energy, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, JAPAN ²Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Asashiro-Nishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494 JAPAN

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. Separation of minor actinide (MA) from lanthanide (Ln) is the key for the treatment of SNFs. Also, Th fuel cycle is recently attracting interest again. In the Th-U fuel cycle, U/Th separation is important since MA/Ln separation is not necessary due to the significantly less amount of MA production than U-Pu cycle. To develop selective adsorbents for such f-element separations, general adsorption behaviors of hexavalent and tetravalent actinide ($UO_{2^{2^+}}$ and Th^{4^+}) and trivalent lanthanide by the newly developed ligand-immobilized hydrogel were implemented. The effect of acid concentration, contact time, temperature on adsorption were systematically surveyed and compared with the solvent extraction behaviors. Elemental analysis revealed a successful synthesis of each gels and existence of water molecules in dried gels depending on each gel were detected.

1. <u>緒言(Introduction)</u>

原子力発電はエネルギー密度が高く,発電中に温室効果ガスを出さないことなどから今後も世 界的に増え続けるエネルギー需要に対応するために重要な役割を果たすと考えられる.しかしな がら発生する核のゴミの問題は未だ解決していない.わが国では使用済み核燃料を再処理し,高 放射毒性,高発熱性のマイナーアクチノイド(Minor Actinide (MA);Np, Am, Cm)を分離すること によって安定かつ環境負荷を抑えた深地層処分を行う計画である.使用済み核燃料の組成は核燃 料として再利用可能なウラン(U)とプルトニウム(Pu)が大部分を占めるが,その他多数の元素が 含まれている.アクチノイド(An)元素自体は少量だが,化学的性質が類似したより多くのランタ ノイド(Ln)元素が含まれるため,これらの効率的ま分離が重要である.また使用済み核燃料から 放射線量の低い特定 Ln(例えばジスプロシウム(Dy))や白金族元素(Platinum Group Metal (PGM))といった有用元素も選択的に分離できれば有用である.このため、申請者は An と Ln 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.また、²³²Th→²³³U を増殖させ るトリウムサイクルでは U と Th の分離が重要になる.既往の研究では U が分離できる配位子で は Th もよく分離されるため効率的に U を回収できる配位子、吸着剤が求められている.Th 系で は ²³³U と随伴生成する ²³²U の崩壊で精製する ²⁰⁸Tl 等による強烈な放射線により、分離剤には高 い放射耐性が求められる.そこで、溶媒抽出法で用いる配位子をハイドロゲルに取り込んだ新規 吸着剤での Th/U 即ち An の価数分離に取り組んだ.研究に先立ち、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).昨年度の施設利用共 同研究の中では実験条件の探査 から開始して系統的に酸濃度依



と研究の流れ

存性,温度依存性,配位子依存性を調べて学会や論文で報告した[1,2].そして,試料の化工物性 やその他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 Ln 認識,価数の異 なる An 認識)・分離用ソフトマテリアルの開発を来年度にかけて取り組む(STEP2).

Ln は基本的に溶液系では3価が安定だが,An は様々な価数を取りうる.同じ価数のAn は似た性質を示すことが多いため6価と4価のAn に対する吸着挙動は,その他のAn 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価のU,4価のTh の吸着挙動を系統的に調査した.

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

試料は基本的には昨年のものと同様である.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,pH領域においては 37℃程度.酸濃度が低くなると低下.)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.臨界温度域で大きな体積相転移がおこるが,その領域以外でもなだらかに体積は変化する.昨年度から実験をこなっている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)を合成してゲルに搭載し,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.本年度はDAAを中心に抽出・吸着 挙動を調査した. Figure 3(c)の側鎖 R を Tertiarybutyl (TB), Isopropyl (IP)ならびに直鎖アルキ ルの炭素数 3~16 まで合成して C3~C16 と呼称する.サンプルは既報のように準備した[1, 2]. 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.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おら ず,かつ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.なお,本年度は多孔質シリカ表面にゲルを薄膜塗布したものも合成した.薄膜塗布すること で,ゲル液抽出の持つ本質的な実験データのばらつきが低減され,またカラムに詰めることで抽 出クロマトグラフィーが可能となる.Figure 4 にバルクのゲル,洗浄の後に砕いて乾燥させたゲ ル,ならびに多孔質シリカに薄膜塗布したゲルの写真を示した.今回塗布したゲルは実験に用い ておらず,来年に持ち越した.



Figure 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.



Figure 4 合成したゲルの写真(a)バルクゲル, (b)シリカ担持ゲル

Uサンプルは U₃O₈を種々の操作で UO₂(NO₃)₂, UO₄, UO₃を経て規定濃度の硝酸ウラニル溶液 を調整し,ストック溶液の U 濃度は ICP-AES (Shimadzu, ICPS-7500)で計測した. Th 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. 本質的にバルクのゲルでの吸着実験は データがばらつくため,再現性の確認や良質な吸着等温線が取れるように実験を繰り返すと共に, 新たに抽出と吸着を比較するデータを取得した. <実験手法>

昨年度は PDA, PTDA, BAMA を搭載した NIPA-BIS ゲルを合成し, UO₂²⁺, Th⁴⁺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, 吸着等温線を昨年度から系統的に取得した.本年 度は再現性の確認や, 吸着・抽出データの補充と共に, 元素分析といったゲル吸着剤そのもののキ ャラクタリゼーションも開始した. Table 1,2 に抽出・吸着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(島津製作所製 ICPS-7500)を行った. 元素分析は(Thermo Quest 製 Flash EA1112)を用いた.

Table I 抽山夫硬朱件				
		Value	Unit	
Operation	Temperature	25	°C	
condition	Contact time	2	h	
Aqueous phase	Volume	1	ml	
	$\mathrm{UO}_{2^{2+}} \mathrm{or} \mathrm{Th}^{4+}$	1	mmol/L	
	HNO_3	1 - 6	mol/L	
	Volume	1	ml	
Organic	Diluent	<i>n</i> -dodecane		
phase	Tet-Hex-PDA or	0.01		
	Allyl-Tol-PTDA	0.01 mol/L		

Table Z 败有关映采件			
		Value	Unit
Operation condition	Temperature	5, 25, 40	°C
	Contact time	0.5 - 24	h
	Shaking	120	Hz
Aqueous phase	Volume	1	mL
	$\mathrm{UO}_{2^{2^{+}}}$ or $\mathrm{Th}^{4^{+}}$	1	mmol/L
	HNO_3	0.01	mol/L
Dried gel	Weight	3	mg

Table 2 吸着実験条件

3. 結果および考察(Results and discussion)

<DAA 配位子で溶媒抽出>

DAA 配位子での UO₂²⁺, Th⁴⁺の溶媒抽出結果を Figure 5 に示す. 酸濃度が高いほど U の抽出 は促進された. これは中性抽出剤の一般的な特徴である. 側鎖長が短い時は, 酸濃度が低い方が抽 出率が高く, 酸濃度が高まるにつれ徐々に抽出率は低下した. アミド酸素は数 M という高い酸濃 度ではプロトネーションされるが, 側鎖長, 側鎖構造によりプロトネーションのされやすさに差 があることが考えられる.また、側鎖長が短い時は抽出剤が水溶液側に移行している可能性も考 えられる.側鎖長が長くなるにつれて有機相への溶解性は高まる.しかし、側鎖長が10,12,14,16 と長い場合、界面活性効果の発現により振とう時に有機相のエマルション化が見られ、相分離性 が悪化した.これは実際のプロセス化において不利に働く.相分離性まで考慮すると、C7程度が 限度であると考えられる.Thについてはデータが非常にばらついたため来年度実験条件を調整し て再実験を行う.傾向を読み取ると,Uと同様に側鎖長がC5-7ではより長い場合は酸濃度が高ま るにつれ抽出が高まった.一方でC12-16では抽出データがばらつきながら高い酸濃度で抽出性 能が低下する傾向が得られた.側鎖長が長い場合にTh系でもエマルション形成が見られること からこれはミセルの形成、相分離性のあかっかなどが影響を与えていると考えられる。今回,25℃ のデータを取得したが、5,40℃での抽出データも取得し、ゲルでの吸着に及ぼす温度依存性とイ オン認識性の相関を明らかにしたい.



Figure 5 DAA 配位子を用いた溶媒抽出実験結果(a) UO₂²⁺, (b)Th⁴⁺ <DAA 配位子搭載型ハイドロゲルによる吸着試験>

Figure 6 は昨年度の DAA ゲルによる 25℃における U の吸着実験データであ る.本年度 Th⁴⁺の吸着データも取得し たが、データの正確性を期すために来 年度の報告で系統的に比較して考察す る(25℃では昨年度の実験、本年度の再 現性確認実験でも殆ど吸着されなかっ た).UO₂²⁺吸着に関しては、側鎖長が長 くなるにつれて吸着量が増加すること が見出されている.更に 5℃と 40℃にお ける UO₂²⁺と Th⁴⁺のデータを取得して、 温度依存性を確認すると共に、多孔質



シリカに薄膜担持したゲルについても同様の吸着試験を行う.カラム実験で UO2²⁺と Th⁴⁺の分離 性能を評価し、プロセス評価を行う.硝酸系でこれまで行っているが、より現実的な Th 再処理系 に近づけるために、フッ化物イオン共存の影響、Acid Thorex 法で用いられるアルミニウムイオン (塩析効果など)の共存下において抽出・吸着挙動を調査する.

<元素分析>

元素分析により C,H,O,N の組成を調べた結果を Figure 7 に示す. NB は配位子が入っていな

い NIPA と BIS のみのゲル, IP, TB は isopropyl, tertiary butyl, C3-C12 は直鎖アルキル基の炭 素数を示している. 元素分析の結果,まずは仕込み溶液の量論比通りの単量体と架橋剤比でゲル が構成されていることが分かった. 但し,その際水の存在を仮定する必要があることが分かった. ゲルは十分に乾燥して用いており,秤量する際にも肉眼では判別できないほどだった. しかしな がらおそらく構造水が揮発せずに構造に取り込まれており,側鎖長が長くなるほど仮定すべき水 の存在量が減少した. おそらく長鎖アルキル基を有するゲルの方が内部の環境が疎水的であり, 多くの水が存在できないことが予想される. 配位子の側鎖長が長くなるに従い炭素の割合が増え 窒素の組成はほぼ一定となった。水(おそらく構造水)の存在や更なる高分子物性の評価を行うた め,TG での分析も東工大で行ったが結果は解釈中に付き詳細は来年度の報告書でまとめる. 仕込 み量論比でゲルが重合されたとしても,架橋点間平均分子量やゲルのネットワークがどの程度変 化しているかはこれまでの実験では明らかにすることが出来ないため、X 線小角散乱実験といっ た別の手法により検証も計画している.



Figure 7 側鎖構造の異なる DAA ゲルの元素分析結果

4. <u>まとめ (Conclusion)</u>

昨年度に引き続き,幾つかの重合性官能基搭載型配位子(PTDA, PDA, DAA, BAMA)を,感温性 のモノマーである NIPA,架橋剤である BIS と共に共重合したゲル吸着剤を用いて UO₂²⁺と Th⁴⁺ での吸着実験を実施した.今回は特に DAA ゲルについてデータを精力的に取得し,ゲルに取り込 ませる配位子の側鎖構造がアクチノイドの吸着に及ぼす影響を系統的に理解した.加えてこれま で未着手であった合成したゲルの元素分析を行ったところ,水の存在を仮定することで仕込み量 と同等の組成のハイドロゲルが合成されていることが確認された.十分に乾燥させた粉末ゲルを 吸着試験に用いていたが,蒸発・除去されにくい水がハイドロゲル中に存在しているものと考え られる.こういったポリマーの性質がどのように f 元素イオン認識性に影響するのか興味がもた る.親水性ゲル中における錯形成挙動が,UO₂²⁺と Th⁴⁺で異なる可能性も吸着実験から示唆されて いる.年度から更に詳細に調査を進めるために吸着実験と抽出実験の継続とともに UO₂²⁺や Th⁴⁺ を吸着させたサンプルについて, KEK-PF や SPring-8 で XAFS 実験を実施したい. 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, Vol.5, pp.56-60(2018)
- 2) M.Nakase et al., Adsorption study of U and Th by *N*,*O*-hybrid donor ligand-immobilized hydrogels, Separ Sci Technol (2019, accepted)

歯科補綴装置への付加造形技術の応用

岩手医大・歯・医療工学 武本真治 澤田智史 東北大・金研 千葉晶彦 山中謙太

Surface characterization of titanium immobilized drugs via surface treatment Shinji Takemoto¹, Tomofumi Sawada¹, Akihiko Chiba², Kenta Yamanaka²

¹Department of Biomedical Engineering, School of Dentistry, Iwate Medical University, Morioka, 028-3694

²Deformation Processing, Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: titanium alloy, dental prosthetic device, dental casting, porcelain-fused to metal

The objective of this study was to apply additive manufacturing, which is the next generation computer aided design and computer added manufacturing (CAD/CAM), for dental prosthetic devices. In this study, the bond strength of porcelain-fused to cast titanium-chromium alloy and its interface structure were investigated in order to explore the application of titanium-chromium alloy to dentistry. The bond strengths of commercial veneered porcelain to between Ti-Cr alloy and commercial pure titanium (cp-Ti) were evaluated *via* a three-point bending test according to ISO 9693-1:2012. Three types of veneered porcelains were fused on the cast cp-Ti and Ti-Cr alloy. Although the cp-Ti specimens almost showed higher bond strength of the veneered porcelain than Ti-Cr alloy, all the strengths exceeded the minimum requirement of more than 25MPa, irrespective of the porcelain material. Therefore, Ti-Cr alloy could be the feasible alloy for porcelain-fused to restorations.

<u>1. 緒言</u>

歯科臨床ではテイラーメイドであるため歯科精密鋳造によって歯冠修復物が製作されている。鋳造で使用 される金属材料は貴金属である金合金や銀パラジウム合金が主体であるためコストの面の課題も多くある。 一方、非貴金属であるコバルトクロム合金やチタン合金は、その優れた機械的性質と生体親和性から義歯の フレームワークやインプラント体(人工歯根)として応用されている。光学計測・切削技術の進歩に伴って 歯科臨床でもコンピューター支援による設計システム(CAD)と製作(CAM)技術が多用されている。しか し、電子線ビームやレーザー焼結による合金の製造過程がこれまでの鍛造や加工により製造された合金との 物理化学的性質の違いについての検討は少ない。

本研究では、次世代の CAD/CAM 技術である付加造形技術を歯科臨床(歯科修復物や補綴装置)に応用す ることを目的としている。特に、歯科領域では軽くて比強度の大きいチタン合金の応用を進める。これまで に我々は口腔内の齲蝕予防剤として使用されるフッ化物に対して優れた耐食性を示すチタンクロム合金の口 腔内での応用について検討を行ってきた。本年は、歯科補綴装置であるメタルセラミック修復物への試作チ タンクロム合金の有用性を確認するため、鋳造により製作したチタンクロム合金板に陶材を焼き付け、その 焼付強さおよび界面構造を調べた。

<u>2. 実験方法</u>

使用金属は20 mass%クロムを含有したチタンクロム合金(Ti-Cr, CTE: 10.7×10⁻⁶ K⁻¹)および純チタン(cp-Ti, Tritan, Dentaurum; CTE: 9.5×10⁻⁶ K⁻¹) とした。板状(25×3×0.5 mm)のワックスパターンをリン酸塩系埋

没材で埋没し、アルゴン雰囲気下でアーク溶解し、鋳造によって試料を作製した。陶材には3種類の市販チタン用陶材(TK: Titankeramik, VITA; IT: Initial Ti, GC; CM: CeraMotion Ti, Dentaurum)を用い、各メーカー指示にしたがって、ボンダー、オペークおよびデンチン陶材の順に試料中央に左右対称(8×3×1.1 mm) になるように築盛、焼成した(各n=10)。

陶材を焼成した試料の界面観察はエポキシ樹脂に包埋し、界面を走査型電子顕微鏡(SEM:SU8800, Hitachi) で行った。焼付強さはISO 9693-1: 2012に準じた3点曲げ試験により行った。万能材料試験機(Z010, Zwick) に試料を装着し、クロスヘッドスピード1.5 mm/minの条件で行った。焼付強さは試料の厚みと弾性係数から 得られた係数と破壊力(F_{fail})から算出した。統計学的分析は、二元配置分散分析およびTukeyの多重比較検 定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に cp-Ti および Ti-Cr 合金に陶材 CM を焼き付けた界面を示す。Fig. 1(a)ではオペーク陶材の一部に気 泡が認められている。一方で、Fig. 1(b)の強拡大で焼き付き界面を見ると、20 μm 程度の薄いボンダー層が一 様に金属界面に分布していた。

Fig. 2 に cp-Ti と Ti-Cr への陶材の焼付強さを示す。焼付強さは cp-Ti 鋳造体では 30.3~43.0 MPa、Ti-Cr 鋳造体では 27.0~33.5 MPa であった。TK を除く陶材で cp-Ti 鋳造体は、Ti-Cr 鋳造体より有意に高い陶材焼付 強さであった (p<0.001)。cp-Ti および Ti-Cr 鋳造体に対する陶材焼付強さは、ISO 9693-1: 2012 で規定されて いる陶材焼付強さ水準 (>25 MPa) よりいずれも大きかった。



Fig. 1 Cross sectional SEM images of porcelain-fused to cp-Ti and Ti-Cr castings. (a) low magnification of cp-Ti, (b) high magnification at yellow square in (a), (c) low magnification of Ti-Cr, (b) high magnification at yellow square in (c)



Fig. 2 Bond strengths of porcelain-fused to cp-Ti and Ti-Cr castings.

<u>4. まとめ</u>

焼き付き界面では陶材とcp-TiとTi-Crともに焼き付いている様子が観察され、歯科臨床で必要とされる25 MPa以上の焼付強さを示した。

<u>謝 辞</u>

本研究では試料水平式エックス線回折装置での測定にご協力頂きました村上義弘氏、大村和世氏、フィールドエミ ッション電子プローブマイクロアナライザー(FE-EPMA)での測定にご協力いただきました成田一生氏に深謝致しま す。

利用機器名

試料水平式エックス線回折装置、フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザー

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 Kato¹ Department of Physics, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555 ¹Institute 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. To clarify the rejuvenation effect from the partial structural point of view, we carried out an anomalous x-ray scattering experiment on amorphous $Gd_{65}Co_{35}$ alloy with heat cycles of liquid N₂ and room temperatures of 40 times, and the results were analyzed using reverse Monte Carlo modeling. The Gd-Co and Co-Co partials show differences in the second peaks, while the Gd-Gd one has almost no difference. The detailed analysis on the local structures around the Co atoms are now in progress.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

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、Gd₆₅Co₃₅ 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[3]によって詳しく検討を行った。

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

Gd₆₅Co₃₅ 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 (AXS) 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 Δ₆S(Q)を求めた。この結果より、逆モンテカルロ法を用いた原子配列モデルによって、部分構造因子 S_{ij}(Q)や部分動径分布関数 g_{ij}(r)を導出した。

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

Gd₆sCo₃₅ 金属ガラス試料について、X 線異常散乱実験から求めた g₀(r)を図1に示す。赤線は温度変化サイクル を繰り返したもの、黒線はそれ以前の結果を示す。図から明らかなように、Gd-Gd 部分構造には温度変化サイク ルによる変化はほとんど見られない。一方、Gd-Co あるいは Co-Co 部分構造については 2.8 Å 付近の第一ピーク にはあまり変化はないが、4Å 以降の第二ピークには大きな変化が見られる。したがって、温度変化サイクルによ る若返り効果は、主として Co 原子のまわりの第二近接原子以降の中距離で起こっていることがわかった。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。



図1: AXS 実験から求めた Gd₆₅Co₃₅ 金属ガラスの $g_{ij}(r)$ 。赤線は温度変化サイクルを繰り返したもの、黒線は それ以前の結果を示す。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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)を起こす Gd-Co 合金においては、Co のまわりの中距離構造に大きな変化が起こっていることがわかった。今後は、β緩和ピークの異なる、すなわち不均質性が異なっていると考えられる Gd₆₅Ni₃₅ ガラスあるいは Ketov らが温度変化サイクルによる若返り効果を主張している La₅₅Ni₂₀Al₂₅ 合金を対象として同様な測定を行い、若返り化に伴う構造変化を詳しく観測したい。

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)。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 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).

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 杉田健人 東北大金研 今野豊彦

Relationship between nano structure and mechanical properties for amorphous alloys

Fuminobu Hori¹, Kazuki Kinbayashi¹, Yuuga Sumikura¹, Natusmi Imae¹, Akihiro Iwase¹, Toyohiko Konno²

¹Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka 599-8531

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

keyword : amorphous, free volume, relaxation, hardness, 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 experiments in order to clear the local structure related with open volume depending on cooling rate in $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ alloys. Also micro Vickers hardness was measured for all amorphous alloys. It found that clear differences of hardness and including open volume were observed between thin film and bulk size samples.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

従来、非晶質合金は高強度・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が、その特性制御は基本的に組成比にのみ依存した形で制 御されることが多い。中でも ZrCuAl 系の合金は広い過冷却液体領域を有し、比較的安定に非晶質状態を凍 結することができるが、非晶質になる際に内部に凍結される状態、特に短範囲規則構造や空隙はその冷却速 度に依存することが考えられるが、これらの冷却速度に依存した状態の変化についての研究は数少ない。非 晶質状態は長周期の規則性を有しない事から、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局所的な配列状態や空隙の変化の視点でこれら を議論してきた。その中で、ランドスケープモデルにも示されるような準安定な複数の非晶質状態の違いが 材料特性にも密接に関係していると考えられる。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 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀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によるリボン状の薄板試料も作成した。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、X 線 回折、ビッカース硬さ、密度測定、同時計数ドップラー拡がり測定、陽電子寿命測定などを行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

図 1(a)~(c)にはそれぞれ、リボン材と各種サイズで作成した急冷合金のビッカース硬さ、密度および陽電子 寿命値、ΔT_xの測定結果を示す。いずれの物性値も大きくわけてバルク材とリボン材で値が大きく異なるこ とがわかる。すなわち、リボン材は密度が低く硬さもいずれのバルク材より高い値を示し、これに対応する ように陽電子寿命値はバルク材に対してやや高い値を示していた。これらの相関から、冷却速度が著しく早 いリボン材では空隙やバルク材よりも閉じ込められてた結果密度も低くなり、これが硬さに対しては硬度の 上昇に関連していることがわかる。これまでの結果でも、バルク材の方がリボン材に比べ過冷却液体領域が 広くなっておりより安定化していることがわかっているが、この非晶質の安定化には内包する空隙量が少な く密な状態であることが高い硬度を示すことと関係していることがわかった。一方、同じバルク材での冷却 速度依存性はバルク材の鋳込みサイズでみると、それほど顕著な依存性は示さないが変化の傾向としては冷 却速度が遅いと考えられる直径サイズが大きい方がリボン材の値に近づく傾向が観察された。この傾向は硬 さと密度で同様の傾向を示すことがわかった。しかし内包する原子レベルの空隙は冷却速度が速くなるとわ ずかに大きくなる傾向があり、過冷却液体温度領域の広さと良い相関を持つことが示された。

4. まとめ (Conclusion)

Zr-Cu-Al 三元系合金の非晶質状態はバルクであっても急冷速度に依存する可能性が示唆された。この依存性 は以前の報告で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ており、冷却速度が速くなるにつ れ内包する空隙のサイズは大きくなるが、一方で密度についてはわずかに高密度化していた。そのため、非 晶質形成過程では短範囲基本構造は同じ変化を伴うが冷却速度に依存して内包する空隙と全体の原子密度が 異なるように凍結されていることから、短範囲規則構造ではなく空隙の内包の状態が硬さなどの機械的強度 に影響していることが示された。

謝辞(Acknowledgement)

示唆熱測定装置(DSC)

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ご協力頂きました。

利用機器名(List of equipments used)

Diameter(mm)

600 7.4 (a)(b) 7.3 580 Vickers hardness(HV) Density(g/cm³) 7.2 560 7.1 Ribbon Ribbon 540 7 520 6.9 500 6.8 2 2 6 10 0 4 6 8 10 12 14 0 4 8 12 14 Diameter(mm) Diameter(mm) 200 (d) (c)140 180 Ribbon Positron lifetime(ps) 120 160 $\Delta T_{\chi}(K)$ 100 140 Ribbon 80 120 60 100 0 2 4 6 8 10 12 14 0 2 4 6 8 10 12 14



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 研究分担者:宇都宮大工(院生) 青木 拓也 塩田 諒介 仁木 惇平 宇都宮大工(学生) 笠原 光 石原 誠也 林 竜也

Dissimilar welding of Al alloys and 3d transition metals through local melting and supercooling Tokujiro Yamamoto¹, Takuya Aoki², Ryosuke Shioda², Junpei Niki², Hikaru Kasahara³, Seiya Ishihara³, Tatsuya Hayashi³ ¹Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585 ²Graduate Student, Department of Mechanical and Systems Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585 ³Undergraduate Student, Department of Mechanical and Systems Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585

Keywords: dissimilar welding, local melting, supercooling, rapidly quenching, amorphous alloys, metallic glasses

Pairs of SUS304 plate and CP-Ti plate were spot-welded by using clads of metal foils as insert materials. The clads consisting of Zr, Cu, and Al foils were inserted for spot-welding to enhance supercooling in the nugget. Tensile shear strength was stable and high for the spot-welded specimen using one of the stacking sequences of the inserted metal foils, while the specimens welded using the inserted foils of other stacking sequences exhibited various tensile shear strengths. Microstructural observation of cross section revealed that the specimen exhibiting stable tensile shear strength contain a Zr-Cu-Al amorphous phase in the nugget in addition to some crystalline phases. Formation of the amorphous phase suppresses residual stress caused by the difference in coefficients of thermal expansion and discontinuous change in volume upon crystallization. As a consequence, stable tensile shear stress was achieved by less cracks and cavity in the nuggets, where stress concentrates.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年,航空機に続き自動車においても燃費向上のため,鋼材の一部をアルミニウム合金などの軽金属で置き 換えるマルチマテリアル化が進んでいる.マルチマテリアル化には異種金属接合が不可欠であり,様々な異種 金属接合について研究開発が進んでいる.異種金属接合では一般に,母材の熱膨張率の差に起因する残留応力 や,接合部における脆い金属間化合物相の生成によって,高い継手強度を得ることが難しい.また,これらの 問題を解決できる方法が見つかっても,別の組み合わせの異種金属接合には適用できない.マルチマテリアル 化による省エネルギー化を一層促進するためには,接合する母材の組み合わせに依存しない優れた異種金属接 合が必要である.そこで本研究では,自動車製造ラインで自動化されている抵抗スポット溶接で高い継手強度 を示す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 をインサート材により多元合金化し,ナゲット部の過冷却能向上による残留応力の低下と脆い金属間化合物相 生成抑制のための実験を行った.

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

SUS304 板材と Ti 板材の間にインサート材を挟み,室温・大気中にて市販の抵抗スポット溶接機で接合を試みた. インサート材には,厚さ0.05 mmのZr 箔材,0.01 mmのCu 箔材,0.011 mmのAl 箔を用いた. 接合部の組成が過冷却能の高いZr₅₀Cu₄₀Al₁₀に近いZr₅₀₂Cu₃₉₅Al₁₀₃となるように,Zr 箔材を3枚,Cu 箔材を6枚,Al 箔材を2枚,SUS304板材とTi 板材の間に挿入した. 接合条件は,溶接電流390A,加圧600N,溶接時間を0.25s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),透過電子顕微鏡(TEM)で行った. 透過電子顕微鏡による断面観察用試料は,機械研磨とイオン研磨により作製した.

3. 結果および考察(Results and discussion)

本研究でインサート材に用いた Zr, Cu, Al の箔材の積層順序を図1に示す.積層順序の異なる4種類の接合 試料を作製した.



図1 試料 P, Q, R, S で用いたインサート材中の金属箔の積層順序.

これらの試料について4個の試験片を作製し,引張剪断試験を行った. 試料 P, Q, R では試料によって最大 引張剪断強度が大きく異なり,それぞれ,168~248MPa,137~331MPa,130~429MPa であった. 一方,試料 S の強度は205~276MPa であり,他の試料と比べて強度の分布が狭かった.

図2はこれらの試料の接合部の断面組織をSEMで観察した様子である. 試料 P, Q, R では, 接合部に割れ や空隙が生じており, 試料によって最大引張剪断強度が大きく異なる原因となったと考えられる. 一方, 試料 S では割れは観察されず, 空隙も他の試料と比較して小さかった. 割れや空隙が少なかった試料 S について, EPMA で組成分析を行ったところ, Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀に近い組成での領域が多かった.



図2 (a) 試料 P, (b) Q, (c) R, (d) S の接合部の断面組織の SEM 組成像.

試料Sの接合部の断面に組成がZr50Cu40Al10に近い領域が多く存在することから、割れや空隙が少ない理由は

接合部の過冷却能が増大したことであると考えられる.特に,接合部がアモルファス合金化・金属ガラス化するほど過冷却を生じていれば,(i)接合部が十分に冷却されてから凝固するため残留応力が小さくなり割れが減少する,(ii)凝固時の体積変化・密度変化が連続なので空隙の発生が抑制される,という効果がある.しかしながら,X線回折実験で非晶質に特有のハローを検出できるほど試料S中の接合部は大きくない.そこで,試料Sの別の試験片について接合部の断面組織をSEMとTEMで観察した.

図3に TEM 観察用試料を観察した SEM 組成像を示す. 接合部に空隙は観察されなかった. また,割れが1 箇所観察されたが,接合時と TEM 試料作製のための機械研磨時のいずれで導入されたかはわからない.



図3 TEM 観察用試料の SEM 組成像. (a) 低倍像, (b) 高倍像.

図 3(b)の領域 ε に対応する TEM 観察像を図4に示す.領域 ε はナノ結晶相を若干含むアモルファス相であった.また,領域 ε の両側にはナノ結晶の領域 δ と ζ が存在した.急冷で生じるアモルファス・ナノ結晶相である ε , δ , ζ の3 領域が図 3(b)中で一定の厚さを有することから,接合部が十分に過冷却されたこと,また,接合部 を高い過冷却能を有する組成にすることで,接合部にアモルファス相・金属ガラス相が生じることがわかった. その結果,上述の通り,引張剪断試験の結果が安定したと考えられる.





謝辞(Acknowledgement)

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.

白金(111)上への酸化物薄膜の

(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 Kiguchi¹, Toyohiko J. Konno¹

Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College, Tsuruoka 997-8511 1Department of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8599

Keywords: orientation control, seed layer, conductive oxide

 $Li_xLa_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO) thin films were deposited on (111)Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrates by an rf-magnetron sputtering method. Because of the machine trouble, the deposition was performed at room temperature, not at elevated temperatures. The asdeposited films were characterized by X-ray diffractions, and latterly were annealed them at 800°C in O₂ atmosphere. Derived as-deposited films were amorphous and showed slightly high Ti content without deposition pressure dependency. After annealed at 800°C, all of the samples showed only diffraction peaks which correspond to those of La₂O₃ and TiO₂. This means these samples were decomposed

<u>1. 緒言 (Introduction,)</u>

現在、チタン・ジルコン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O₃、以下 PZT と記す) やチタン酸バリウム・ストロンチウム ((Ba,Sr)TiO₃、 以下 BST と記す) のようなペロブスカイト構造を持つ酸化物は、機能性セラミックスとして圧電センサや大容量 キャパシタなど現在の IT 化社会において書くことのできない材料となっている。しかし、従来の焼結を主とした 材料開発ではその特性の向上が限界に近付いており、さらなる高性能化のためには新たな材料開発の手法が求め られている。一般に、ペロブスカイト型酸化物においては、その物性に大きな結晶方位依存性があることが報告 されており¹⁾、その配向性を制御することによって物性が大きく向上することが期待されている。そこで本研究 では、それらペロブスカイト型酸化物について薄膜形成技術を用いて配向性の制御を行い、その物性の高性能化 への足掛かりとすることを目的とした。

一般に薄膜材料の結晶配向性の制御には、単結晶基板上に薄膜をエピタキシャル成長する手法がとられるが、 通常酸化物薄膜の形成で用いられるチタン酸ストロンチウム(SrTiO3、以下 STO と記す)等の単結晶基板は、① 高価である、②大面積の基板が得にくい、等の理由により、物性の解明には有効であるものの実デバイスへの応

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、安価で大面積(300mm Φ)化が可能である熱酸化 Si 基板(SiO₂/Si)に着目し、その上に Pt が(111)方位に自己配向することを利用してペロブスカイト型 酸化物の配向制御を行うことにした(以下この(111)Pt/TiO_x/SiO₂/Si 基板を(111)Pt/Si 基板と記す)。

本研究では、成膜する材料として現在全固体リチウム電池用電 解質として精力的に研究がおこなわれているチタン酸リチウムラ ンタン(Li_xLa_{23-x}TiO₃、以下 LLTO と記す)(斜方晶系ペロブスカイ ト²⁾、a=0.77383(2)nm、b=0.7422(1)nm、c=0.77364(3)nm)(図1³⁾) を選択し、その配向性の制御をおこなうこととした。全固体リチ ウム電池用電解質としては現在硫化物系による研究開発が主流 であるが、その製造工程における安全性の観点からは酸化物系へ



図1 LLTO の結晶構造 (産業総合研 究所のホームページより引用 ³⁾)

の移行が検討されているためである。しかし、現在の酸化物系材料の伝導度は硫化物系に比べ約1桁低く、その 向上が喫緊の課題であり、本研究のような配向制御による特性の向上がその研究において重要な役割を果たすと 考えたためである。

以上のような観点から本研究では LLTO の配向制御とそれによる特性の向上を目指したが、実施期間において 装置トラブル(基板ヒーターの断線)により基板の加熱装置が故障し成膜中での加熱が出来なくなった。このた め成膜を室温で行わなくてはならなくなり、得られた薄膜の結晶化のためポストアニールを実施した。本報告で は、成膜条件やポストアニール条件が LLTO の組成や配向性に及ぼす影響について検討を行った。

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(111)Pt/Si 基板上に LLTO 薄膜を成膜し、その配向性の検証を行った。成膜条件につ いてはまとめたものを表1に示す。成膜温度以外は過去の実験で 最も向上した条件で設定し、膜質に大きな影響を及ぼす成膜圧力 について検証した。なお、緒言で述べたように基板ヒーターの断 線により、成膜温度は室温(Room Temperature, RT)とした。その ため、結晶化促進する必要がある場合には 800℃、酸素中のアニ ールを実施した。また、得られた LLTO 薄膜の組成分析には、ICP 分光法を用いた。

表1 LLTO 薄膜のスパッタ条件

RF power	30W
Base pressure	<2.0 × 10 ⁻³ Pa
Pressure	1.0 ~ 24Pa
Sub. temp.	R.T.
Ar gas flow rate	5sccm
O ₂ gas flow rate	5sccm

3. 結果および考察(Results and discussion)

図2に各種成膜圧力で作製した LLTO の as-depo.状態での X 線回折(X-ray Diffraction、以下 XRD と記す)図形 を示す。全ての X 線回折結果において LLTO に起因する回折ピークは確認されず、アモルファス状態での成膜で あることがわかった。一方、Pt に関しては、111 回折の他に 200 回折が確認され、両者の結晶方位が混在してい ることがわかった。本 Pt/Si 基板は、以前入手したものと同じ田中貴金属工業製のものであるが、結晶配向性に差 が生じていた。このような混合の配向性は本目的には適さないものであり、現在、新たな基板の手配を行ってい るところである。

この LLTO 薄膜について ICP 発光分光分析した結果を図3に示す。原料の仕込み組成としては、図3に示すように、目標とした組成は Li/Ti 比が 0.33、La/Ti 比が 0.56 であるが、ほとんどの値がそれよりも若干低い結果となり、Ti が過剰であることがわかった。一方で、組成の成膜圧力依存性は 6Pa 以外では確認されず、ほぼ一定の値となることがわかった。この結果をもとに、次回の成膜において原料仕込み組成の修正をかけることにより、容易に化学量論組成の LLTO を得られるものと考えられる。





図3 LLTO 薄膜の成膜圧力依存性

LLTO 薄膜の XRD 図形

このように as-depo.の試料では結晶化が得られなかったため、各 LLTO 薄膜について結晶化のため、800℃、酸

素雰囲気中でポストアニールを行った。そのX線回折図形 を図4に示す。どの試料についてもLLTOの結晶化ピーク は確認されず、逆にLa2O3やTiO2が確認され、LLTOが分 解しているものと考えられる。また、Li2OなどのLiに金 するピークは確認されていないことから、アニール中にLi が蒸発し組成ずれが発生した結果、LLTOが分解したので はないかと考えられる。そのため、さらにアニール条件の 最適化や、原料となるスパッタ原料組成の最適化など、を 行い、結晶性LLTOを得る必要がある。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、全固体電池用として注目されている LLTO について、これまで得られた結晶配向制御技術を用いてその配



図4 各種成膜圧力で作製した LLTO 薄膜 を酸素中 800°C でアニールしたときの XRD図形

向性を制御することを目的とした。しかし、成膜装置の不具合、また Li を含む酸化物という組成制御が極めて難 しい材料に挑戦したことにより、結果的に、現時点では結晶性の LLTO を得るには至らなかった。LLTO を結晶 化させるためには、適切な成膜温度を選択し、その条件にあった原料の仕込み組成とすることが重要である。今 回、化学量論組成のスパッタ原料を用いて成膜を行った場合 Ti が若干過剰となること、また加熱により Li の蒸 発が発生することが明らかになった。一方、成膜圧力については組成に対し大きな影響を及ぼさないことも明ら かにとなった。このあたりの知見をもとに、今後最適な成膜条件の探索を行っていきたい。

一方、Pt/Si 基板については、今回入手した基板は完全な(111)配向ではなく、(100)配向が混在していることがわ かった。私たちはこれまで多くの実験を行ってきたが、このような現象は初めて遭遇した。現在、別メーカーに よる Pt/Si 基板の入手を検討しており、それらの基板を使っての配向制御を実施する計画である。しかし、LLTO 結晶化については、Pt/Si 基板の配向性の良否は影響を与えないものと考えられるので、その入手までの間、現行 基板をつかっての結晶化条件の探索を進めていきたいと考えている。

謝辞(Acknowledgement)

本研究を担当した学生(鶴岡高専専攻科1年)は、外部研究者を招いて行われた鶴岡高専の研究中間発表会に おいて本成果をもとに研究発表を行い、最優秀発表賞を得ることができました。また、2018年10月に山形大学 米沢キャンパスで行われた国際会議(Smasys2018(The 6th International Conference on Smart Systems Engineering 2018))で最優秀ポスター賞(3名受賞、他2名は外国人学生)を受賞しました。このような研究の機会を与えて いただいた本共同研究助成に感謝いたします。

引用文献(Reference)

- 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) Y. Inaguma, T. Katsumata, M. Itoh, Y. Morii, and T. Tsurui, Solid State Ionics, 177, 3037 (2006).
- 3) 産業総合研究所ホームページ: https://staff.aist.go.jp/nomura-k/common/STRUCIMAGES/Li35La55TiO3.gif

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 田中 禎章 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 Ohno¹, Sadaaki Tanaka¹, Takanori Kiguchi², Takahisa Shiraishi², Toyohiko Konno² ¹Department of Earth and Environmental Engineering, Kitami Institute of Technology, Kitami 090-0061 ²Institute 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 this study, alkoxide derived (1-x) ($K_{0.5}$, $Na_{0.5}$)NbO₃-x($Bi_{0.5}$, $Na_{0.5}$)ZrO₃(KNN-BNZ) thin film was deposited on a Si wafer by chemical solution deposition. The composition of KNN-BNZ thin film was controlled in the ranging from x = 0 to 0.10. All samples were perovskite mono-phase. The maximum piezoelectric constant (d_{33} =280 pm/V) was attained at 0.95KNN-0.05NBZ chemical composition.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

薄膜の電気特性はバルク体とは異なり、結晶配向性、結晶子径、基板との界面そして結晶歪など様々な因子の 影響を受けることが報告されている。我々の研究グループではこれまでに、Si 基板上に熱応力制御用のバッファ ー層を設計し、液相法によりそれらのバッファー層を作製することで、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜の結晶歪 量を制御し、優れた圧電特性の発現が可能であることを報告してきた。またその過程で、結晶歪量の違いにより、 PZT の正方晶相(チタン酸鉛リッチ相)と菱面体晶相(ジルコン酸鉛リッチ相)の相境界組成がバルク体で報告さ れている組成からシフトする事についても確認した。すなわち圧電体薄膜に印加される結晶歪量によって、一般 的にもっとも圧電特性が向上するといわれている相境界組成がシフトする事を示した¹⁾。

現在、環境負荷低減の観点から、PZT に代わる非鉛圧電体材料についての研究が盛んに行われており、比較的 良好な圧電特性及び高いキュリー点を有するニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)系材料が有望な材料として注目 されている。そして近年の研究では、PZT の高い圧電特性が、相境界組成において発現している事から、KNN(斜 方晶)に対して、ペロブスカイト型構造の A サイト及び B サイトに様々な元素をドーピングし、PZT と同様の正 方晶 – 菱面体晶の相境界を人工的に導入し、高い圧電特性を達成した例がバルク体において報告されている。そ して KNN に対してジルコニウム酸ナトリウムビスマス(NBZ)を固溶した KNN-NBZ では、比較的単純な組成で上 述した相境界を導入できることから、バルク体において d33=360pm/V と高い圧電特性となることが報告されてい るが²⁰、薄膜形態での報告例はない。そこで本研究では、最終的にこの相境界組成を結晶歪量によって制御する 事を目的として、今年度は液相法により Si 基板上に配向制御を行った KNN-NBZ 薄膜を作製し、NBZ の固溶量 による圧電特性への影響を調査することで、バルク体で報告された高い圧電特性が薄膜形態でも得られるか調査 した。

2. 実験方法(Experimental procedure)

本研究では、(1-x)KNN-xNBZ 薄膜を x=0 ~ 0.10 の組成範囲で、液相法により Si 基板上に作製し、NBZ 固溶 量による電気特性への影響を調査した。KNN-NBZ 前駆体溶液は、出発原料としてカリウムエトキシド、ナトリ ウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、硝酸ビスマス五水和物、ジルコニウム n-プロポキシドを使用し、2-メ トキシエタノール及び酢酸を溶媒として調製した。また KNN の a 軸と近い格子定数を有するニッケル酸ランタ ン(LNO)をシード層兼下部電極層として選択することで[2]、配向制御した KNN-NBZ 薄膜をスピンコート法により作製した。作製した KNN-NBZ 薄膜の結晶相を X 線回折(XRD)により、微構造及び膜厚を FE-SEM により、そして圧電特性を圧電応答顕微鏡(PFM)により評価した。

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

Fig.1 に得られた KNN-NBZ 薄膜の XRD パターンの組成依存性を示す。 得られた薄膜は全ての組成において ペロブスカイト単相を示しているこ とを確認した。また当初の想定どお り、シード層として LNO を用いたこ とで、全ての組成の薄膜において KNN-NBZ 薄膜は(001)(010)方向に対 して優先的に配向していることを確 認した。これらの結果から、本研究で 比較する圧電特性は、二次相の存在、 結晶性及び結晶配向性の影響を無視 できると結論付けた。

次にそれぞれの薄膜の結晶相及び NBZ 固溶による結晶相転移を調査す るため、KNN-NBZ の(002)(020)面付 近の精密 XRD 解析を実施した。その

結果を Fig.2 に示す。Fig.2 より、シード層として 導入した LNO は、全ての薄膜においてほぼ同位 置に LNO(200) 面のピークを確認した。すなわちシ ード層の LNO は全てのサンプルにおいて、組成 のずれ及び Si 基板からの結晶歪量は同じである と結論づけた。これに対して KNN-NBZ の (002)(020)面のピーク位置は組成によりシフトす る事が確認でき、バルク体における報告と同様に このピークシフトから結晶相境界組成の予想が可 能であると考えた。KNN-NBZ バルク体では、NBZ の固溶量 3%の組成で斜方晶―正方晶の相境界が 存在し、5%ドープする事で正方晶--菱面体晶の相 境界が存在することが報告されている。その際、 KNN-NBZ(002)(020)面のピーク位置は、3%のドー プまでは低角度側にシフトし、4%のドープ(正方 晶相域)で一端高角度側にシフトする。そして目 的の正方晶―菱面体晶の相境界組成である 5%ド ープの組成において一気に低角度側にシフトし、 その後は除々に高角度側にシフトしていくとされ ている。これに対して本研究で実施した薄膜の場 合は、NBZの固溶量が5%の組成で最もピーク位 置は高角度側に存在し、固溶量が増加するにつれ てピーク位置は低角度側にシフトしていく様子 が確認出来た。ここでバルク体における報告で



Fig.1 KNN-NBZ 薄膜の XRD パターンの組成依存性



Fig.2 KNN-NBZ 薄膜の XRD パターンの組成依存性

は、KNN-NBZ の(002)(020)面は、半値幅が狭いためそれぞれの結晶面のピークは分離している。そして斜方晶-正方晶の相境界組成まで(3%ドープ)は、002 面のピーク強度が強い。そしてそれ以降の組成では高角度側のピー ク 020 面のピーク強度が強くなる。しかし薄膜では、低温合成を実施しているためバルク体ほどの結晶性がない ため、それぞれのピークの半値幅は広くなり、見かけ上一つのピークとして Fig.2 では確認できる。すなわち正方 晶領域から菱面体晶領域にかけて 020 面(高角度側)のピーク強度が強くなる現象と、ドープによる低角度側へ のピークシフトの現象が重なってしまったことで、薄膜の XRD パターンからは、バルク体で報告されている XRD パターンのように結晶相境界が確認出来なかったと考えられる。

以上のことから、本研究では電気特性の観 点から結晶相境界の議論を行うため、得られ た薄膜の圧電特性を PFM により評価し、そ こから得られた圧電定数の組成依存性を解 析した。結果を Fig.3 に示す。Fig.3 より圧電 定数 d₃₃の最大値が NBZ を 5%ドープした組 成に存在していることが明確に確認出来た。 またその際の d₃₃は 280 pm/V となり、バルク 体における報告値 d₃₃=360 pm/V には及ばな かったものの非常に高い値となった。また電 気特性の観点から、本手法で作製した KNN-NBZ 薄膜の正方晶 – 菱面体晶の相境界組成 は NBZ を 5%ドープした組成に存在してい る事が確認でき、これはバルク体における報 告とほぼ同じ組成であると結論付けた。



4. まとめ (Conclusion)

液相法により Si 基板上に配向制御した KNN-NBZ 薄膜を作製した。NBZ の固溶量による圧電特性への影響を 調査したところ、NBZ を 5%固溶した組成において圧電特性が最大となることが確認でき、0.95KNN-0.05NBZ の 組成において正方晶-菱面体晶の相境界組成が存在すると結論付けた。またこの相境界組成はバルク体における 報告と同じ組成であり、薄膜形状でも今回の手法で作製した KNN-NBZ 薄膜では相境界組成がシフトしないこと を確認した。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) Ohno et al., Thin Solid Films 585 (2015) pp.91-94.
- 2) Wang et al., J. Am. Ceram. Soc., 97[3] (2014) 688-690.

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 今川海斗

Evaluation of properties of Zinc Aluminate UV emitting phosphor by thin-film preparation Hiroko Kominami¹, Taro Ito², Kazuto Kijima¹, Satoru Kubota¹ ¹Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8651 ²Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8651

Keywords : ZnAl₂O₄, Thin film, Ultra violet emission, Thermal diffusion

ZnAl₂O₄ film was prepared by ZnO deposition on various sapphire substrates and thermal diffusion by annealing at 1000°C for various hours. In X-ray diffraction (XRD), it was confirmed the peak of ZnAl₂O₄ (333). FWHM of XRD peak became narrower according to increase the annealing time. That was suggested that the crystallinity is improved. In cathodoluminescence (CL), the emission of ZnAl₂O₄ was confirmed in the vicinity 240 nm. The quality of the film was evaluated by penetration depth and CL emission peak intensity.

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 AIN/GaN を用いた紫外発光 LED の開発が盛んに行われているが、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 ZnAl₂O₄ 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、ZnAl₂O₄ 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 ZnAl₂O₄ 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 高配向の ZnAl₂O₄ 薄膜の作製を試み、基板の面方位とその成 長過程について調査を行った。

2. 実験方法

本研究では、ZnO の Sapphire 基板への熱拡散により ZnAl₂O₄ 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 ZnAl₂O₄ 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 -Al₂O₃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 O₂ガス (25%O₂+Ar、40 sccm)、高周波投入電力を 150 W(ZnO)、300 W(α -Al₂O₃)、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 μ m、 α Al₂O₃ は 10 nm とした。ア ニールは 1000、1050 °C で 0~200 時間行った。これらの条件で作製した ZnAl₂O₄ 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 a 面 サファイア 基 板 上 に ZnO 薄膜 を堆積させ、1000 ℃で 5~50 時間アニー ルした試料の XRD パターンを示す。熱処 理を施すことにより全ての試料において ZnAl₂O₄からの回折ピークが現れ、 ZnAl₂O₄の形成が確認された。特に、60° 付近の (333) 面からの回折が最も強く現 れており、概ね100時間程度のアニールに より結晶性が向上することが確認され、a 面サファイアにおいては(111)方向の成長 が優先的であることがわかる。34°付近の ピークは ZnO (002) 面の回折ピークであ り、長時間の熱処理を行うことにより ZnO のピークが徐々に小さくなり 50 時間では 消失していることがわかる。このことか ら、堆積させた ZnO が全て反応し、反応 に関与していない表面の ZnO が昇華した と考えられる。



Fig.1 XRD patterns of ZnAl₂O₄ thin films on asapphire substrate annealed for various hours at 1000°C in air.

Fig.2 に c 面サファイア基板を用いた試料の XRD パターンを示す。Fig.1 の a 面基板と同様、 熱処理時間の増加に伴い、34o 付近の ZnO からの回折は消滅し、徐々に 60o 付近の ZnAl₂O₄の回 折が強くなっていくことが確認できる。しかし、その強度は a 面基板とは異なり、c 面では(111) 方向の成長が選択的ではあるものの、a 面程優先的ではないことがうかがえ、これは基板の面方 位 (原子の並び)が ZnAl₂O₄の結晶成長に大きな影響を与えていると考えられる。

Fig.3(a) に、a 面および c 面サファイア基板を用いた試料のアニール時間に伴う(333)回折ピー

ク位置の変化、Fig.3 (b)には半値幅の変化を 示す。長時間のアニールを施す事により、回 折ピーク位置が低角側から徐々に理論値に 近づくことがわかる。これは ZnAl₂O₄構造中 において、イオン半径が大きい Zn がイオン 半径の小さい Al に置換された事により面間 隔が狭まった事に起因していると考えられ る。また、半値幅が小さくなる傾向が見られ たことから、熱処理時間の伸延により ZnAl₂O₄の結晶性が向上していることが確認 された。a 面サファイア基板を用い作製した ZnAl₂O₄は、c面サファイア基板を用いた場 合よりも(333) 面からの回折が強く現れてお り、また結晶性についてもc面上に成長させ た場合に比べて半値幅が狭いことから、結晶 性が優れていることがわかる。このことか





Fig.2 XRD patterns of ZnAl₂O₄ thin films on c-sapphire substrate annealed for various hours at 1000°C in air.



Fig.3 (a) XRD diffraction peak position of $ZnAl_2O_4$ and (b) its FWHM vs. annealing time.

ら、a面サファイア基板を用いた試料を長時間アニールする事により、より高品質なZnAl₂O₄の 作製が可能であると考えられる。

Fig.4 に a 面サファイア基板を用い 125 時間アニールし作製した試料の CL スペクトル、およ び加速電圧に依存した CL スペクトルのピーク強度と、蛍光体に対する電子線励起深さについて 示す。240 nm 付近に ZnAl₂O₄の明確な深紫外発光が確認され、加速電圧の上昇により、発光強 度の増加が確認された。ピークの強度と励起深さのプロットに関して、縦軸に関して同じ Magnitude 比となるように調整した。電子線励起の深さは、Feldman の式により算出することが 可能である。加速電圧 2~5kV においては、励起深さが 10~200 弱 nm 付近であると考えられ、 この領域の発光強度の変化は励起深さの変化に対応していないことから、形成された ZnAl₂O₄は 低膜質なものが形成されていると考えれる。加速電圧 6~8 kV においては、励起深さが 200~300 nm 付近と見積もられ、この領域で は励起領域の増加と発光強度とで は相関性が見られる。つまりこの 領域で良質な ZnAl₂O₄ 膜が形成さ れていると考えられる。一方、8kV 以上においては励起深さが 600 nm 以上となり、励起領域が基板表面 の ZnAl₂O₄ 膜を超えてより深い部 分にあると考えられ、発光強度の 変化が飽和する傾向にある。以上 のことから、a 面サファイア基板上 に形成された ZnAl₂O₄ 薄膜は、表 面から 100 nm 程度の領域では良 質な薄膜が形成されていないが、 200~600 nm の深さにおいては良 好な発光特性を示しており、高品 質な ZnAl₂O₄ 薄膜が形成されてい ると考えられる。



Fig.4 CL spectra of ZnAl₂O₄ thin film vs. acceleration voltage. (Relationship of penetration depth and CL peak intensity as a function of acceleration voltage)

4. まとめ

ZnO を Sapphire 基板へ熱拡散させることで ZnAl₂O₄ 薄膜の作製を行い、得られた薄膜の結 晶性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 ZnAl₂O₄ 薄膜の成長を確認し、 結晶性の向上を確認した。a 面および c 面サファイア上に形成した薄膜は、(111)方向への成長が 選択的であり、また c 面よりも a 面上への成長の方が優先的に形成されることが示された。その 膜質については、表面より 100 nm~600 nm の領域において、良好な紫外発光特性を示す ZnAl₂O₄ 薄膜が形成されていることが明らかとなった。

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 寬 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 Uchida1 and Takanori Kiguchi2

¹Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Tokyo 102-8554

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

Keywords: perovskite-type metal oxides, ferroelectrics, thin films, crystal orientation, nanosheets

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) thin films with preferential crystal orientation were grown on crystalline Ca₂Nb₃O₁₀ (CN) nanosheet templates. Polar-axis-oriented PZT films with enhanced polarization were obtained on CN nanosheets supported on stainless steel substrates whereas nonpolar-axis-oriented films with lower polarization on CN nanosheets supported on Si wafers, depending on thermal stress between PZT films and substrates occurred during the film-processing process. The PZT films with nonpolar-axis orientation exhibited domain-switching behavior of tetragonal PZT [001]/[100] during voltage application, which enhanced the spontaneous polarization along out-of-plane direction.

<u>1. 緒言</u>

チタン酸ジルコン酸鉛[Pb(Zr,Ti)O3 (PZT)]をはじめとした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。これらの材料の各種物生(強誘電性・圧電性)は強い結 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。従来の研究では主に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として用いた選択的結晶成長に関する技術はプロセスの簡便 性や適用範囲の広さから各種のデバイス製造プロセスと親和性の高い有望な技術であると判断される。

本研究は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解明することを最終的な目的とし、熱応力印加による結晶配向方位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かった特異的な挙動に関 する更なる調査結果を報告する。

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, SiO₂ glass, SUS板等)上 にペロブスカイト型酸化物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)Ca₂Nb₃O₁₀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。

<u>3. 結果および考察</u>

(001)Ca₂Nb₃O₁₀ ナノシートを担持した各種基板上に種々の化学組成からなる PZT 薄膜[Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O₃, x = 0.40-0.60]を堆積したところ、いずれの化学組成においても選択配向性を有する薄膜材料を作製することができた。これらの薄膜試料においては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、主に正方晶領域の化学組成(x = 0.40-0.48)を有する PZT 薄膜では単結晶 Si や SiO₂ glass などの基板上では PZT(100)、SUS 基板上では PZT(001)の選択配向性がそれぞれ発現した。また菱面体晶領域の化学組成(x = 0.48-0.60)においても熱応力に依存した結晶配向性あるいは格子歪みの相違を反映した格子定数(膜厚方位)の変化が確認された。これらの薄膜試料はいずれも面内方位の配向性がランダムな状態の一軸配向性の結晶粒から構成されていることをXRD 極点図形および HAADF-STEM 像の評価結果より確認している。

膜厚約 1000 nm の薄膜試料で分極ー電場 (*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)配向薄膜では薄膜試料の化学組成に関わらず約 50 μC/cm² の巨大な残留分 極(*P_r*)値が確認された。モルフォトロピック相境界 (MPB) 付近での分極特性の極大は確認されず、熱応力の印加によ る相転移が従来と異なる分極反転挙動を引き起こしたと推察される。一方、基板面内方位に分極軸が配向した PZT(100)配向薄膜では化学組成を問わずいずれも約 10 μC/cm²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直角をなす基板面内 方向に整列した PZT(100)配向薄膜で相対的に低い分極特性のみが発現したと予想される。しかしながら、膜厚約 1000 nm の PZT(100)配向薄膜に 400-500 kV/cm の電場を印加すると、主に正方晶領域の化学組成(x = 0.40-0.48) を有する薄膜試料において *P_r*値の突発的な増大が確認された。特に正方晶 x = 0.40 の化学組成を有する薄膜試料 では約 10 μC/cm² から 40 μC/cm² へと *P_r*値が大幅に増大した³)。これらの *P_r*値増大は材料の機械的な歪みを伴うこ とが確認されており、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る。

<u>4. まとめ</u>

擬ペロブスカイト型酸化物ナノシート Ca2Nb3O10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 PZT 強誘電体薄膜を堆積した。その結果、化学溶液堆積法により一軸配向性を有する PZT 結晶を基板上に成長さ せることに成功し、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 PZT 薄膜材料をそれぞれ作製す ることができた。これらの試料における分極特性を評価したところ、結晶配向性の相違に応じた顕著な分極特性の変 化が生じ、特に分極軸が基板面方向に対して整列した PZT(001)配向膜では従来のランダム配向膜とは異なる巨大 な残留分極が発現した。更に、分極軸が面内方向に配向した PZT(100)配向性では電場印加による分極ドメインスイ ッチングの挙動をあわせて観察することできた。これらの知見は、ペロブスカイト型酸化物強誘電体材料における物性 発現の機構を議論する上で重要な検証データとなることに加え、各種圧電デバイスの設計にも多いに貢献し得る。

引用文献

- Y. Minemura, D. Ichinose, K. Nagasaka, J.-W. Kim, H. Shima, K. Nishida, T. Kiguchi, T. J. Konno, N. Oshima, H. Funakubo and <u>H. Uchida</u>, *AIP Adv.*, 5, 077139-1-8 (2015).
- K. Nagasaka, N. Oshima, J.-W. Kim, H. Shima, A. Akama, T. Kiguchi, K. Nishida, T. J. Konno, H. Funakubo and <u>H.</u> <u>Uchida</u>, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**, 322-328 (2015).
- 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).

ウランとカルシウムシリケート水和物の相互作用に関する研究

研究代表者:東北大工 千田 太詩 研究分担者:東北大金研(現·京大) 山村 朝雄 東北大工 新堀 雄一

Interaction of Uranium and Calcium Silicate Hydrate Taiji Chida¹, Tomoo Yamamura², Yuichi Niibori¹ ¹Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: uranium, calcium-silicate-hydrate, fluorescence, immobilization

To estimate an immobilization effect of cementitious materials for uranium, this study examined the sorption behavior of uranium (VI) onto calcium-silicate-hydrate (CSH) which is the main component of cements. In the sorption experiments, CSH samples were treated without drying process in consideration of the underground environment saturated by groundwater. The Ca/Si molar ratio was adjusted to 0.4-1.6, and the liquid/solid ratio was set to 20. After curing CSH samples for 3 hours or 216 hours, uranium solution was added in order to adjust the uranium concentration to 1 mM in the samples. The sorption period was set to 7 days. The experimental results showed that there was little uranium in the liquid phase of CSH samples after the sorption experiments. In addition, the fluorescence decays of uranium with CSH became longer than those in the absence of CSH. This suggests that uranium coexisting CSH will not only precipitate as uranium hydroxide but also sorb onto CSH with forming some compounds such as diuranate calcium and uranophane, in other words, uranium will be significantly immobilized by CSH.

<u>1. 緒言</u>

福島第一原子力発電所の廃炉に伴い発生する事故廃棄物の多くは、セメント固化された後、セメント系材料に よって構築された埋設施設への処分が想定されている.このように処分システムに多用されるセメント系材料の 主成分がカルシウムシリケート水和物(CSH)である.CSH については様々な放射性核種との相互作用が報告され ており、処分システムの核種閉じ込め機能の向上に資するものとして着目されている.一方、事故廃棄物がこれ までの放射性廃棄物と異なる点の一つとして、ウランの含有が挙げられる.従来の処分システム評価においてウ ランは、再処理によって廃棄物中の含有量が小さくなることや、地下環境において溶解度が非常に小さく見積も られることから、線量評価上寄与が小さい核種とされていた.しかし、事故廃棄物の一部には相当量のウランが 含まれるため、これまでほとんど着目されていなかったウランの閉じ込めについて検討する必要が生じている. そこで本研究では、CSH とウラン(VI)の相互作用について実験的検討を行い、セメント系材料を主とした処分シ ステムによるウランの閉じ込め性能を示すことを目的とする.2018 年度は、CSH へのウランの収着に関する CSH 養生有無の影響について、蛍光分光分析などにより検討した.

<u>2. 実験方法</u>

収着実験はバッチ式により行った. CSH の調整条件は,液固比 20 となるように液相量 8 mL および固相量 0.4 gとし,固相の Ca/Si 比(CSH 中の Ca と Si のモル比)は 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 とした. この Ca/Si 比は,フュームドシ リカ粉末(SiO₂)および酸化カルシウム粉末(CaO)を所定のモル比になるように混合して設定した. 液相には,窒素 ガスで約 3 時間バブリングして酸素や二酸化炭素を除去した超純水を用いた. 炭酸カルシウムの生成を避けるた めに,CaO の秤量,および固液混合は窒素雰囲気の簡易グローブボックス内で行った. 容器にはポリカーボネイ ト製の遠沈管(容量 10 mL)を使用した. このように調整した CSH 試料を,恒温振とう機内で温度 25℃および振とう速度 120 strokes/min に設定して 3 時間あるいは 216 時間養生した. 養生後,これらの CSH 試料にウラン溶液を 添加し,収着実験開始とした. ウラン溶液は,ウランがウラニルイオン(UO₂²⁺)の状態にある 0.1 M²³⁸U(VI)溶液(in
1 M 硝酸溶液)を使用し、CSH 試料内のウラン濃度が 1 mM になるように添加した. このとき、CSH 試料が酸性 になることを防ぐために、ウラン溶液の酸性度を中和するように水酸化ナトリウム溶液を同時に添加した. 収着 期間は 7 日間とし、養生時と同様に恒温振とう機内で振とうした. その後、3000 rpm で 10 分間遠心分離を行っ て固液を分離した. 液相は、0.45 µm メンブレンフィルターにて濾過した後、ICP-AES により U、Ca、Si の濃度 を測定した. 固相は、時間分解レーザー誘起蛍光分光分析(TRLFS)によって、波長 532 nm におけるウランの蛍光 減衰挙動を調べた. なお、本実験においては、地下の冠水環境を想定して、CSH 試料は調整から分析に供するま で乾燥過程を経ることがないように留意した.

3. 結果および考察

図1は、収着実験後における液相の Ca および Si 濃度から算出した固相の Ca/Si 比である. 横軸が CSH 調整時 に設定した Ca/Si 比, 縦軸が収着実験後の実際の Ca/Si 比である. 比較として, ウランを添加しない CSH 試料(養 生 168 時間)も併せて示した. 図1 からわかるように、養生 3 時間~216 時間では固相の Ca/Si 比にほとんど変化 は生じなかった. これは、固液平衡の観点からは、CSH の形成が数時間で概ね平衡に達していることを意味する. また、図2 は図1 の試料に関する液相の pH であり、いずれもウランの有無による変化はほぼ生じなかった. 加 えて、本実験では、いずれの条件においても、収着実験後の液相中のウラン濃度は検出限界以下となった. 一般 的にウラニルイオンは加水分解によって pH 4~pH 12 程度で沈殿するとともに、pH 12 以上で加水分解種が溶存 し始めるとされる. 本実験においてウランは pH 12 以上においてもほぼ溶存しなかったことから、加水分解によって沈殿するのみならず、CSH へ有意に収着している可能性がある.

図3は、収着実験後におけるCSHと共存するウランの蛍光減衰挙動である. Ca/Si 比 0.4~1.6,および CSH 養 生時間3時間と216時間のデータを集約している.また、比較として 0.1 M ウラン溶液(in 1 M 硝酸溶液)および 0.03 M ウラン溶液(in 0.3 M 水酸化ナトリウム溶液、ウランの黄色沈殿生成)を併せて示した. 横軸は時間,縦軸は 測定初期において得られた最大値によって規格化した蛍光強度である.図3からわかるように、硝酸酸性条件の ウラン溶液が最も蛍光減衰が速く、次いで水酸化ナトリウム溶液となり、CSH 共存条件の蛍光減衰が最も遅くな った.蛍光減衰の速さはウランのように蛍光を発する金属イオンの蛍光エネルギーが周囲へ推移する程度に依存 し、とくに溶液中では水分子(軽水)のOH 振動子への蛍光エネルギー推移が大きい.すなわち、本実験のような 条件においては、水和水などのような金属イオン周囲の水分子の多寡が蛍光減衰挙動に顕著に表れる.そのため、 図3においても、ウラニルイオンとして溶存する硝酸溶液の場合にウラン周囲の水分子が最も多くなり、速やか に蛍光が減衰したと言える.なお、水酸化ナトリウム溶液中で沈殿したウランは電荷を持たない水酸化物沈殿と なったため水分子を引きつける力が小さく、硝酸酸性条件と比べて蛍光減衰が緩やかになったと考えられる.





図3 収着実験後のCSHと共存するウランの蛍光減衰挙動

図3に示すように、CSHと共存するウランの蛍光減衰は硝酸溶液や水酸化ナトリウム溶液中のウランと比べて 蛍光減衰がいずれも長くなった.これは、CSHと共存するウラン周囲の水分子が、水酸化物沈殿状態よりもさら に少なくなる状態にあると考えられ、CSH 中へのウランの取り込みを示唆する.また、Ca/Si 比の低下に伴いウ ランの蛍光減衰が緩やかになっており、CSH 中の Ca および Si の量がウランの取り込みに影響していると予想さ れる.なお、CSHの養生期間による違いはほとんど確認されなかった.他方、図1に示すように、ウランの添加 による固相の Ca/Si 比の増減は見られなかったことから、CSH 中の Ca や Si と交換するような収着機構ではない と言える.カルシウム系化合物を用いたウランの回収について報告している牧ら¹¹は、pH11 以上で溶存するウラ ン水酸化物と水酸化カルシウムよりニウラン酸カルシウム(CaU₂O₇)が生成するとしており、本実験の高 Ca/Si 比 条件においても同様の化合物が生成している可能性がある.また、Shvareva et al.²¹は、ウランが Ca や Si と共存す る場合にはウラノフェン(Uranophane、Ca(UO₂)2(SiO₃OH)2・5H₂O)が生成することを指摘しており、低 Ca/Si 比の CSH と共存するウランの一部がウラノフェンとなっていると考えられる.図3の CSH と共存するウランの蛍光 減衰は緩やかなカーブを描いていることから、これらに類似した化合物が複数混在している可能性がある.

<u>4. まとめ</u>

ウランと CSH の相互作用について、CSH の Ca/Si 比や養生時間をパラメータとした収着挙動検討を行った.そして、高アルカリ領域においてウランが加水分解により沈殿するのみならず、CSH と相互作用して固定化される可能性が示唆された.今後、地下環境に想定される種々の条件から CSH とウランの相互作用に影響が大きい因子(炭酸イオン濃度など)について検討を進めるとともに、ウラン固定化の機構解明を目指す.

<u>謝辞</u>

本研究の遂行にあたっては、東北大学金属材料研究所の共同利用を活用させて頂いた.御対応下さった金属材料研究所アクチノイド物質科学研究部門(御担当:青木大教授)に心より感謝申し上げる.

<u>引用文献</u>

- 1) 牧俊夫、矢野正行: CaO-Al2O3-SO3 系仮焼粉末による水溶液中のウランの回収, <u>窯業協会誌</u>, 89(11), 585-594 (1981).
- Tatiana Y. Shvaerva, Jeremy B. Fein, Alexandra Navrotsky: Thermodynamic Properties of Uranyl Minerals: Constraints from Calorimetry and Solubility Measurement, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 607-613 (2012).

印刷と焼成によるシリコン系混晶半導体のエピタキシャル成長のその場観察

研究代表者:名大院工 宇佐美 徳隆 研究分担者:名大院工 深見 昌吾 中原 正博 東北大金研 前田 健作 藤原 航三

In situ observation of epitaxial growth of silicon-based alloy semiconductor by printing and firing Noritaka Usami, Shogo Fukami, Masahiro Nakahara, Kensaku Maeda¹, Kozo Fujiwara¹ Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: silicon germanium, aluminum, epitaxial growth, printing, firing

We performed *in-situ* observation of epitaxial growth of SiGe alloy on Si(100) by printing and firing. Originally developed Al-Ge paste was screen printed on Si(100) followed by annealing at 450 to 800 °C. Cross-sectional *in-situ* observation revealed dissociation of the Si surface at a temperature much lower than the melting point of Si. This confirms that liquid-phase epitaxy of SiGe is possible during cooling process driven by supersaturation.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

情報機器や太陽電池の基盤材料として社会の持続的発展を支えているシリコンは、同族元素であるゲルマニウ ムやスズとの混晶化やヘテロ構造により、シリコン単体では得ることのできない多様な電子・光・熱物性の発現 が期待される。優れた物性の発現は、多くの先行研究により実証されているが、シリコン単結晶基板上へのシリ コン系混晶半導体のエピタキシャル成長は、極めて清浄な高真空雰囲気と原子レベルの構造制御性をもつ分子線 エピタキシーなど、高度な結晶成長設備が必要であることが実用化の障害となっていた。

そこで本研究では、印刷と焼成をベースとする簡便なプロセスにより、シリコン単結晶基板上にシリコン系混 晶半導体薄膜を、非真空下でエピタキシャル成長させることを目指す挑戦的な結晶成長プロセスの工学基盤を構 築することを目的とする。具体的なプロセスは、アルミニウムを主成分としグルマニウムを含むペーストをシリ コン単結晶基板上へ印刷し焼成する簡便なものである。

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

Si(100)基板上に Al-Ge 混合ペーストをスクリーン印刷した試料を、東北大学金研・藤原教授らが開発したその 場観察装置を用いて、Ar 雰囲気中でおよそ 40 ℃/min の昇温速度で 800 ℃ 程度まで加熱した。そして、Al-Ge 混 合ペースト及び Si 基板表面が溶解する様子を断面から観察した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

図1に Si(100)基板上に混合ペーストを塗布した試料を熱 処理したときのその場観察の結果を示す。図1(a)は、炉内の 温度が 450 ℃ に達したときの試料断面の様子である。Si 基 板とその上に印刷された Al-Ge 混合ペーストは観察できた が、混合ペーストと Si 基板表面の間が溶解する様子は観察 できなかった。試料断面 SEM 像では、加熱温度 450 ℃ にお いて Si 基板表面がおよそ 5 µm 程度溶解することが確認され たが、本実験では倍率の関係上観察できなかったと考えられ る。しかし、図1(b)に示すように炉内の温度がおよそ 550 ℃ になると混合ペーストと Si 基板表面の間が溶解を開始する 様子を観察することができた。溶解はスピアリングが生じた 箇所から開始し、溶解開始直後は溶解する範囲が急速に拡大



図1SiGe/Si(100)のその場観察の様子

した。そして、炉内の温度が Al-Si の共晶温度以上の 600 ℃ に達すると、Si 基板表面の溶解が進展した。その後、 図 1(d)-(f)に示すように炉内の温度が上昇するにつれて、さらに溶解が進展する様子が確認できた。このように、 Al-Ge 混合ペーストと Si 基板表面が溶解する様子を初めて観察することに成功した。

しかし、Si 基板表面の溶解は不均一に進展した。この原因としては、炉内に残存する酸素の影響などにより Al 表面の一部が酸化し、その領域では溶解が進展しなかったたことが考えられる。今後は、Ar の純度や流量などを 改善し、さらに観察を進める予定である。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、東北大学金属材料研究所・藤原教授が開発したその場観察装置を用いて、Al-Ge ペーストを印刷 した Si(100)基板を加熱し断面から観察を行った。その結果、Si の融点よりも十分に低い温度において Al-Si-Ge の 融点降下現象により、Si 表面が溶解する様子を観察することができた。

形成された Al-Si-Ge 溶液の冷却過程において SiGe 薄膜が Si 基板上にエピタキシャル成長することも既に実証 できており、今後は、ヘテロ界面の平坦性の制御や、薄膜の高品質化を課題とし、その場観察により得られる知 見を活用しながら課題の解決に取り組む。

低エネルギー荷電粒子識別のための

ホスウィッチ型シンチレーション検出器の開発

研究代表者: 大阪大理: 川畑 貴裕

研究分担者: 京都大理 稲葉 健斗 延與 紫世 岡本 慎太郎 土井 隆暢 永江 知文 土方 佑斗

大阪大学 RCNP 古野 達也 東北大 NICHe 黒澤 俊介 東北大金研 山路 晃広

Development of the phoswich scintillator for low-energy particle identification

Takahiro Kawabata, Kento Inaba¹, Shiyo Enyo¹, Shintaro Okamoto¹, Takanobu Doi¹, Tomofumi Nagae¹, Yuto Hijikata¹,

Tatsuya Furuno², Shunsuke Kurosawa³, Akihiro Yamaji⁴

Department of Physics, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043

¹Department of Physics, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8502

²Research Center for Nuclear Physics, Osaka University, Ibaraki, Osaka 567-0047

³New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

⁴Institute for Material Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: phoswich detector, particle identification

We developed a new phoswich scintillator in which a thin layer of the $(Gd_{0.5}Y_{0.5})_3Ga_3Al_2O_{12}$ (Y1.5) crystal with a thickness of 100 µm was fabricated on the surface of the GAGG crystal to distinguish low-energy alpha particles from protons. Since the decay time constant of Y1.5 is shorter than that of GAGG, pulse shapes of output signals from the phoswich scintillator are expected to depend on the energy deposition ratio between Y1.5 and GAGG. Alpha particles deposit larger energy in the thin layer of Y1.5 than protons, therefore, the pulse shape analysis might be capable to distinguish low-energy alpha particles from protons. We carried out a performance test of the newly developed phoswitch scintillator using a 80-MeV ⁴He beam, and found that the shapes of the output signals from the phoswitch scintillator for alpha particles are different from protons. However the difference is not large enough to accurately distinguish alpha particles from protons. We need further improvement of the phoswich detector.

1. Introduction

原子核実験においては、原子核反応から放出される荷電粒子の種類を識別する粒子識別技術が重要で ある。たとえば、申請者らが取り組んでいる原子核における a 凝縮状態の探索実験では、a 凝縮状態から 放出される複数の低エネルギーa 粒子 (2 MeV 以下)を高効率で計測する必要がある。a 凝縮状態近傍の 励起状態からは、a 粒子だけでなく陽子や重陽子など、種々の荷電粒子が放出されるため、これらの粒子 種別を識別しつつ、散乱実験における標的の周囲を大立体角で覆うことの出来る粒子検出器が必要であ る。しかし、低エネルギー荷電粒子の粒子識別は技術的に難しい。最も信頼できる粒子識別法は、粒子 を透過型検出器と非透過型検出器に入射させる E-ΔE 法である。二つの検出器で測定される粒子の全エネ ルギー (E) と透過型検出器において測定される粒子のエネルギー損失 (ΔE) の間には、 $\Delta E \sim Z^2 A/E$ の関 係が成り立つので、E と ΔE を測定すれば、粒子の種別 (A,Z)を特定できる。しかし、E-ΔE 法を適用す るためには入射粒子が透過型検出器を貫通しなければならないので、2 MeV 以下の低エネルギー粒子の 識別をおこなうためには、透過型検出器の厚さを1平方 cm あたり2 mg (2 mg/cm²) 以下としなければな らない。現在のところ、大立体角を覆うほどの有感面積をもちながら、この要請をみたす薄型の検出器 を入手することは困難である。

そこで本研究では、従来のシンチレータ結晶の前面に、時定数の異なるシンチレータによる薄膜を構成することで、この困難を克服することを目指す。時定数の異なるシンチレータを積層して、その出力 波形から Fast 成分と Slow 成分を抽出して、それぞれの波高を決定すれば、前面のシンチレータにおける 荷電粒子のエネルギー損失 (ΔE) と後面のシンチレータにおけるエネルギー損失 (E-ΔE)を独立に決定で きる。この技術をホスウィッチ技術と呼ぶ。本研究では、前面を構成するシンチレータを薄膜とするこ とにより、実効的に極薄の透過型検出器を実現して低エネルギー荷電粒子の粒子識別技術を確立するこ とを目指す。

2. Experimental Procedure

我々は、東北大学金属材料研究所において 5 mm 立方の GAGG 結晶の表面に 1%の Ce をドープした (Gd_{0.5}Y_{0.5})₃Ga₃Al₂O₁₂ (通称 Y1.5) を接合した試料を作成した。この試料について、Y1.5 の厚さが 100 μm となるまで研磨した後に、浜松ホトニクス社製の光電子増倍管 R7600U-200 にマウントしてホスウィッチ 型シンチレーション検出器を試作した。今回は初めての試作であったため、前面の Y1.5 層の厚さは目標 値よりも十分に厚い 100 μm とした。

試作した検出器について、大阪大学核物理研究センターにおいて性能評価試験を実施した。AVF サイ クロトロンで加速した 80 MeV の⁴He ビームを CH₂標的に照射し、原子核散乱により放出された陽子と ⁴He を試料に入射させた。このとき検出器の前面には厚さ 65 μm のシリコン半導体検出器を設置した。陽 子と⁴He などの荷電粒子がシリコン半導体検出器を透過する際に測定されるエネルギーΔE とホスウィッ チ型シンチレーション検出器で測定されるエネルギーE を用いて ΔE-E 法を行って、あらかじめ粒子の種 類を識別しておき、これをホスウィッチ型シンチレーション検出器単体で粒子識別できるか否かを判定 した。

3. Results and discussion

シリコン半導体検出器で得られた波高 (ΔE) とホスウ ィッチ型シンチレーション検出器から得られた波高 (E) の相関を図1に示す。 ΔE -E 法を実施することで陽子 (p)、 重陽子 (d)、三重陽子 (t) と ⁴He を精度良く識別できてい ることがわかる。

次に、粒子識別したデータに対し、GAGGとY1.5を 組合せたホスウィッチ型シンチレーション検出器単独に よる粒子識別を試みた。GAGGとY1.5の発光時定数は、 それぞれ140±10 nsと60±10 nsと異なるため、ホスウ



図 1: シリコン検出器とホスウィッチ検出 器を用いた ΔE-E 法による粒子識別

ィッチ型シンチレーション検出器から得られた信号を適切に処理することによりGAGGとY1.5でのエネ ルギー損失を決定し、E-ΔE 法による粒子識別が可能になると期待される。

ホスウィッチ型シンチレーション検出器から得られた信号を時定数の異なる2つの整形増幅器 A₁, A₂ に入力し、それぞれの整形増幅器からの出力信号の波高 H₁, H₂を測定して、H₁と H₂の比 (R = H₁/H₂) を 得た。Y1.5 でのエネルギー損失と GAGG でのエネルギー損失の比に応じて R の値が変化すると期待され る。陽子と中性子の間で最も R の違いが大きくなるよう A₁ と A₂の時定数を調整した。図2左に R と H₁ の相関を示す。R は波高 H₁に対する依存性を持つため、これを多項式 $f(H_1)$ でフィットし R $- f(H_1)$ を 評価することで R の H₁に対する依存性を打ち消した。陽子と⁴He について R $- f(H_1)$ をプロットした結 果を図2右に示す。陽子と⁴He について R $- f(H_1)$ の値が変化しており、ホスウィッチ型シンチレーショ



図 2 (左)時定数の異なる整形増幅器の出力波高の比 R と H₁の相関。(右) R の H₁依存 性を補正した R − f(H₁)を用いた陽子と⁴He の識別結果。

ン検出器によって粒子識別できる可能性が示されたが、陽子と⁴Heの分離は十分でなく、さらなる改良 が必要であることが明らかになった。

分離が十分でなかった理由として、前面物質である Y1.5 層の一様性の問題と、Y1.5 と GAGG の時定数の差が小さいことが考えられる。今後、前面物質の研磨方法を改良し一様性を高めるとともに、Y 後面物質として GAGG よりも長い時定数を持つシンチレーション物質を導入することを検討する必要がある。

機械学習による結晶成長その場予測に向けた基礎検討

研究代表者:理研 AIP 沓掛 健太朗 研究分担者:東北大金研 前田 健作

Fundamental study of machine learning for in situ prediction of crystal growth Kentaro Kutsukake, Kensaku Maeda¹ Center for Advanced Intelligence Project, RIKEN, Tokyo 103-0027 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Crystal growth, Machine learning, in-situ observation, in-situ prediction,

We attempted to apply machine learning to control of crystal growth. To obtain and manage various data of the crystal growth condition, multi-sensors were installed to the crystal growth in situ observation equipment and data management system was built. These data were time synchronized with in situ observation data of the crystal growth. Using the data obtained by the system built in this research, machine learning was conducted for the prediction of temperature in the furnace by the post data of heater output change. The prediction result well reproduced the temperature change due to the heater output change. These fundamentals obtained in this study will be useful for the development of crystal growth control based on machine learning.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

結晶成長では、結晶が成長する様子をその場で観察し、その観察結果に基づいて成長を制御することが理想で ある。しかし、制御パラメータを調整してから、その結果が結晶成長に反映されるまでにはある程度の時間を要 するため、結晶成長イベントが発生したタイミングで調整を図ったとしても間に合わないことが多い。つまり、 結晶成長をその場で制御するためには、結晶成長を"予測する"ことが必要である。「熱」の制御が鍵となる融液 成長では、熱伝導によって情報が伝わるのに要する時間として数秒~数分先の予測が求められる。

熱(炉内温度)の予測と制御に関しては、一般的に PID 制御によって高精度の制御がなされ、オーバーシュートの緩和や設定温度への迅速な到達が図られている。しかし、固液界面位置や結晶成長速度など、融液成長そのものを予測するような試みは申請者の知る限りない。それは融液成長には炉内温度以外に様々な要因が複雑に影響しているためである。

そこで本研究では、複雑な要因を考慮した結晶成長予測に基づくその場制御の実現に向けて、機械学習を取入 れた。機械学習は、大量データをもとに、コンピュータを用いて有用な法則を求める方法であり、複雑な因果関 係に対しても帰納的に関係を求めることができる。予測の分野では、自動運転のための自動車の進路予測や、小 売業の売り上げ予測などにおいて目覚ましい成果をあげている。本研究では、機械学習を結晶成長観察に応用し、 ある時点までの環境履歴とその場観察結果に基づいて、数秒~数分後の結晶成長の状態(固液界面位置と成長速 度)を予測するための基本技術を獲得することを目的とし、1)結晶成長その場観察と時間同期した炉内環境モニ タシステムの構築、2) 実データを用いた機械学習手法の検討を行った。

2. 実験方法(Experimental procedure)

結晶成長実験には、東北大学金属材料研究所の結晶成長物理学研究部門の融液成長その場観察装置を利用した。 同装置では、結晶が成長する様子を動画として取得することができる。融液成長のモデル材料としてはシリコン を対象とした。シリコンは結晶化潜熱が大きいため、潜熱による温度場の変化が大きい。そのため、ヒータ設定 温度などその瞬間の情報のみでは結晶成長予測が難しく、それまでに温度がどのように変化してきたか、結晶が どのように成長してきたかといった多角的な情報が必要となる。そこで本研究では、ヒータ設定温度、ヒータ出 力、炉内モニタ温度、気温、湿度などの多様な装置情報を取得し、それらを時系列データとして結晶成長のその 場観察動画と時間同期させて管理する炉内環境モニタシステムを構築した。さらに、実データを用いた機械学習 手法の初期検討として、機械学習用データの抽出およびヒータ出力履歴からの炉内温度予測を行った。この機械 学習には、汎用の機械学習ライブラリである Keras を用いてニューラルネットワークによってモデルを作成し、 申請者所有のコンピュータで計算を実行した。

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

図1に、本研究において構築した炉内環境モニタシステムによって得られた炉内各点の温度、ヒータ出力、ガ ス流量の時間変化を示す。値は最小値を0、最大値を1として規格化した。グラフからわかるように、結晶成長 プロセスにおいて、各パラメータは異なる挙動を示した。例えば、ヒータ、ルツボ、冷却水の温度の比較では、 上昇および下降のタイミングや時定数が異なる。本研究では、グラフで表示したパラメータを含めて合計32のパ ラメータについて、時系列データとして一元的に記録するシステムを構築した。さらに、別に取得している結晶 成長の動画とこれらのデータを時間同期させる方法を考案した。このように、本研究によって多数のデータを蓄 積・管理することが可能となり、ビックデータを用いた機械学習を実施するための環境を構築することができた。



図1 (左)ヒータ、ルツボ、冷却水温度の変化、(右)ヒータ出力、ガス流量、ガス出口温度

以上の炉内環境モニタシステムによっ て得られたデータを用いて機械学習の初 期検討を行った。図2は、過去のヒータ出 力の変化から将来の炉内温度の予測につ いての機械学習結果である。この例では、 過去1分間のヒータ出力値をもとに現時 点の温度を予測した。図では、予測結果を 連続値として表示しているため、実測と 予測の差が大きく見える。しかし、実際に 使用する際は過去の測定温度も情報とし て使用できるため、重要なポイントは、相 対値としてヒータの出力変化を捉えられ ているかである。その観点では、ヒータ出 力の変化に追従して温度変化の予測が行 えており、結晶成長炉の特徴を捉えた機 械学習モデルが構築できたと考えられ る。



<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、結晶成長予測に基づくその場制御の実現に向けて、1)結晶成長その場観察と時間同期した炉内環 境モニタシステムの構築、2) 実データを用いた機械学習手法の検討を行った。現有の結晶成長炉に多数のセンサ を導入し、さらにセンサ群からのデータを一元管理するシステムを構築した。また、得られたデータを結晶成長 のその場観察データと時間同期する仕組みも開発した。さらに開発したシステムによって得られたデータを用い て機械学習の初期検討を行った。以上の成果は、機械学習を活用した結晶成長制御の開発への基盤となる。本研 究は科学研究費補助金挑戦的研究(萌芽)「時系列データの機械学習による結晶成長の非再現性の追求」の課題と して、継続発展して研究を行う予定である。

謝辞(Acknowledgement)

本研究の実施に当たっては、東北大学金属材料研究所共同研究(19K0026)に加えて、科学研究費補助金(18K19033) および理化学研究所革新知能統合研究センターの支援を受けた。

複数種希土類ドープによる新規短波長シンチレーター材料開発

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 ムイ ヴィエト・ロン エンピゾ メルヴィンジョン 猿倉 信彦 黒田 虹輝 篠原 敬人

> Optical study of multiple doping in oxide scintillators 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

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 fluoride crystals. In this study, we prepared experimental systems in the laboratory for measurement of luminescence corresponds to the band-gap from fluoride crystals. 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. In the next year, we will continue to perform band calculations and optical measurements.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

短波長光は短波長・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。現在、高分解能・高効率の短波長光用シンチレーターに対する需要が高まっている。波長域や分解能にこだわらない場合、特に高効率なシンチレーターとして YAG や LuAG といったガーネット系の結晶がよく知られている。分解能に影響する要素として発光 寿命があり、発光波長が短いものが発光寿命も短縮される傾向にある。そこで、短波長発光核である Ce や Pr といった希土類元素をドープしたものが研究されている。特に Pr ドープ材料は Ce ドープ材 料よりも発光波長が短いため期待をもたれているが、その一方で発光効率は Ce 材料に劣り、改良が 望まれている。

Ce の励起エネルギー吸収能を生かすため、Ce と Pr を同時にドープした材料の研究が始まって いる。複数元素ドープ材料のドーパント比を制御することで高分解能・高効率のシンチレーターをデ ザインできる可能性が示唆されている。我々もいくつかの材料でこの複数元素ドープを試験してい る。特に発光の立ち上がりに最近は着目しており、この比を変えることで発光の立ち上がりに大きな 変化が現れることを確認した。立ち上がり計測は発光の立下りに比べると極めて短時間で起こる現象 であり、測定が困難であったが、我々の短波長まで対応する時間分解・分光計測システムにより観測 に成功している。本申請ではガーネット系の結晶において Ce と Pr の比率を制御した複数ドープサ ンプルについて、理論面・実験面の両方から調査を行うことを目的とする。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

2018 年度は材料選定について議論を行い、有望な材料について考察した。また既に作製済みの試料についても実験を行った。ただし、レーザー装置のトラブルがあり、データを充分に取得できなかった。今後は新たしい材料を加えて実験を進行させる。

1 深紫外発光の光学特性評価

結晶の基本発光特性を阪大所有の設備や他機関の短波長光源を利用し計測することを目指した。深 紫外分光光度計(阪大)による透過率計測、UVSOR などの短波長光源施設での発光計測を検討した。 また、屈折率計測もイメージング分光器を利用した新しい手法を開発中であり、これを用いることも 検討した。 特にフッ化物を利用したあたらしい短波長分光装置を立ち上げそれを用いた実験準備を 開始した。



フッ化物を利用した短波長分光装置(VUV イメージング分光器)

2 深紫外発光の時間分解計測

結晶は短波長まで対応した分光器・ストリークカメラ(阪大)を利用し、発光の時間分解計測を行う予定である。特に発光の立ち上がりは lns 程度の精度の計測が求められる。そのための装置の準備を進めているが、レーザー装置の不調があり、現在装置の整備を行っている。

3 発光メカニズム議論

結晶の専門である東北大グループと協力し発光のメカニズムの議論を行った。計算に基づき、発光 の立ち上がり時間変化の起源や高性能化に必要な要素を抽出し、シンチレーターの再設計を検討し た。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

複数種希土類ドープ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。

<u>謝辞</u>

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。

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 藤森公祐,大西彰正 東北大 NICHe 鎌田 圭

Elucidation of improvement of scintillation properties fir cerium-doped garnet crystals by codoping of divalent cations Mamoru Kitaura, Kosuke Fujimori, Akimasa Ohnishi, Kei Kamada¹, Shunsuke Kurosawa¹, Faculty of Science, Yamagata University, Yamagata 990-8560 ¹New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: Scintillators, Ce:GAGG, Mg²⁺ codoping, lattice imperfections

In order to investigate whether Mg²⁺-codoping suppresses the creation of cation vacancies in Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (Ce:GAGG) scintillators, we have performed the positron annihilation lifetime spectroscopy of Ce:GAGG and Mg-codoped Ce:GAGG (Ce,Mg:GAGG) crystals by using Laser-Compton-Scattering (LCS) gamma-rays. The positron annihilation lifetime spectra were reproduced by two exponential decay components. Among these two components, the slow component is likely connected to the pair annihilation of a positron with an electron at a cation vacancy site. No remarkable difference between positron annihilation lifetime spectra of Ce:GAGG and Ce,Mg:GAGG was found. Since the statistical accuracies is not so high, we have to increase the statistics of pair annihilation events by improving the detection system.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Ce³⁺イオンをドープした Gd₃Al₂Ga₃O₁₂(Ce:GAGG)結晶はシンチレータとして実用化されている。この Ce:GAGG 結晶では酸素空格子に隣接した欠陥が電子捕獲中心を形成し、これが放射線照射時におけるシンチレーション発 光の長寿命応答や強度低下を引き起こす。我々のグループでは、この電子捕獲中心が酸素空格子に隣接したアン チサイト Gd³⁺イオンであることを突き止め、この欠陥がカチオン空格子の電荷補償体として導入されることを理 論計算に基づいて指摘した^{1,2)}。一方、カチオン空格子の存在を立証する方法として陽電子消滅寿命スペクトルの 測定が知られている。この方法ではアイソトープを用いて試料外部から陽電子を注入する。そのために、結晶本 来のカチオン空格子サイトにおける陽電子消滅に由来する固有な成分とは異なる外因的な成分も観測される。そ れらの成分を分離する際に若干の不確かさが生ずる可能性があり、解析から得られる結果に問題がある場合が起 こりうる。外因的な成分の多くは陽電子を結晶外部から打ち込むために生ずるので、こうした問題を回避するに は結晶内部で対生成した陽電子が対消滅する過程を追跡すればよい。

本研究では、電子ビームと超短パルスレーザーを衝突させて発生したレーザーコンプトン散乱 (LCS) ガンマ線³を試料に入射させ、試料内部で対生成して生じた陽電子が結晶中の電子と対消滅して放出するガンマ線を検出して Ce:GAGG と Ce,Mg:GAGG の結晶において室温で陽電子消滅寿命スペクトルを測定した。

2. 実験方法(Experimental procedure)

実験に用いた試料は東北大学金属材料研究所においてチョクラルスキー法で育成した。その試料を 10×10×10mm³サイズのブロック体に加工してすべての面に光学研磨を施した。山形大学理学部において熱発光や輝尽発光による欠陥の評価を行った。LCS ガンマ線を用いた陽電子消滅寿命スペクトルの測定は分子学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)施設において行った。LCS ガンマ線はフェムト秒レーザーからの超短パルス光を電子ビームと垂直衝突させて発生させた。LCS ガンマ線の光子エネルギーは 6.6 MeV、パルス幅は約 2 ps であり、繰り返し周波数は1 kHz であった。LCS ガンマ線を試料に入射させて陽電子の対消滅で生ずる 511 keV のガンマ線を対向する二つの光電子増倍管で検出し、コインシデンスをとってオシロスコープで対消滅ガンマ線の時間波形を計測した。解析では、最大波高値の半分に達する時間のイベント分布から陽電子消滅寿命スペクトルを得た。陽電子消滅寿命スペクトルは、光源と測定系の時間応答関数を考慮してコンボリューション解析して陽電子消滅寿命を決定した。

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

図1にLCS ガンマ線を用いて室温で測定した Ce:GAGG 結晶(noncodped)と Ce,Mg:GAGG 結晶(Mg codoped)の陽 電子消滅寿命スペクトルを示す。観測される信号には、対消滅ガンマ線以外にも制動放射ガンマ線が含まれるの で、解析時に観測系のエネルギー分解能を考慮して信号の波高値を分別し、制動放射ガンマ線をできる限り取り 除いた。二つのスペクトルをみると、その主成分に大きな違いは見られない。これは、その主成分が結晶格子で の陽電子と電子の対消滅によって生ずるためである。その寿命を解析した結果、Ce:GAGG 結晶では 156±20 ps であり、Ce,Mg:GAGG 結晶では 156±20 ps であった。Mg 共添加による効果は長寿命成分として現れると期待さ れるが、信号の計数が小さいために十分な統計量を確保できず、現状において正確に比較することは困難である。



図 1: LCS ガンマ線を用いて室温で測定した Ce:GAGG(noncodoped)結晶と Ce,Mg:GAGG(Mg codoped)結晶の陽電子消滅定命スペクトル。

4. まとめ (Conclusion)

LCS ガンマ線を用いて Ce:GAGG 結晶と Ce,Mg:GAGG 結晶の陽電子消滅寿命スペクトルを初めて測定した。そのスペクトルはよく一致していた。現時点では、長寿命成分の計数が小さく統計精度が低いため、Mg 共添加効果がカチオン空格子の抑制にあるかを議論する優位なデータを得るには至っていない。今後は統計精度を高めて データの質をあげられるように測定系を改善しなければならない。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。また、LCS ガンマ線の発生には分子科学研究所光源加速器開発研究部門の加藤政博教授と藤本將輝助教に、陽電子消滅寿命スペクトルの測定には産業総合研究所の平 義隆博士と京都大学エネルギー理工学研究所の 全 炳俊助教ご協力いただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) M. Kitaura et al., Appl. Phys. Lett. 112, 031112 (2018).
- 2) M. Kitaura et al., Appl. Phy. Lett. 113, 041906 (2018).
- 3) Y. Taira et al., Rev. Sci. Instrum. 84, 053305 (2013).

引力系コロイドの2Dおよび3D結晶化過程の研究

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

> Study on 2D and 3D crystallization of attractive colloidal system Junpei Yamanaka, Akiko Toyotama, Tohru Okuzono Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University, 3-1 Tanabe, Mizuho, Nagoya 467-8603, Japan.

Keywords: nucleation, crystal growth, crystallization, colloid, depletion attraction

Colloids are useful models to study the crystallization in general. Here we studied crystallization of charged colloids due to depletion attraction, in the coexistence of linear polymers. We used charged polystyrene particles + sodium poly(acrylic acid) systems. By employing heavy water + light water mixtures as dispersion media, we prepared density matched samples, where the gravitational sedimentation could be safely ruled out. In the present year, we focused on the 3D crystallization processes, by using confocal laser scanning microscopy. We found that under appropriate conditions, the colloidal crystals grow mainly due to clustering of small crystals.

<u>1. 緒言</u>

直径が数 100 nm~数 μmのコロイド粒子の分散液は、適切な条件を選ぶと、粒子が規則正しく配列した、結 晶構造を形成する。粒子間相互作用が剛体球反発のみの場合、粒子体積分率 φ がおよそ 0.5 以上の条件で、結 晶構造が形成される。コロイド分散系の媒体に線状高分子を溶解させたとき、粒子間の狭いギャップに高分子 が侵入できないため、この領域とバルクの間に、高分子の濃度差が生じる。濃度差により浸透圧差が生じ、粒 子間に引力(枯渇引力という)が働く。このような引力系コロイドでは、非結晶相中の粒子濃度が結晶中より 十分小さく、溶液成長または気相成長に対応する結晶成長が観察される。

本報告者らはこれまで、金属材料研究所 宇田 聡 教授、野澤 純 助教と共同研究を行い、コロイド系の結晶 化過程や不純物排除過程について知見を得た。特に、光学顕微鏡法による粒子運動と秩序化過程をその場・実 時間観察を行い、結晶成長のモデル系として研究を行ってきた。

しかし、コロイド結晶化過程において、コロイド特有の現象と、普遍的な現象の境界は、必ずしも明らかで なく、コロイドをモデル系として適応するさい、その範囲を明確化することが必要と考える。本研究では、コ ロイド系と原子系との類似点・相違点を明確にすることで、枯渇引力コロイド系のモデルとしての妥当性を検 証することを目的とした。本年度は、壁面の影響がない3次元的な結晶の成長過程について、原子系との類似 点、相違点を明らかにすることを目的とした。

<u>2. 実験方法</u>

コロイド粒子には、市販または研究室で合成した、蛍光ポリスチレン (PS) 粒子(直径 200 nm~500 nm)を 用いた。高分子には、ポリアクリル酸ナトリウム塩(NaPAA)を用いた。共焦点レーザー走査型顕微鏡(LSM、Nicon 社、C2)を用い、結晶構造のその場・実時間観察を行った。

PS の比重はおよそ 1.05 であり、結晶の成長に伴い、沈降の影響が顕著になる。 3D 結晶化過程を観察する ために、本研究では媒体として、重水(比重 1.1)と軽水の 50:50 (vol/vol) 混合系を用い、比重マッチングを行 った。また、いくつかの実験では、UV 光照射によりゲル化する、アクリルアミド系ゲル化剤をあらかじめ媒体 の水中に溶解させておき、結晶成長のさまざまな発展時間において、光照射によって構造を固定して観察した。

3. 結果および考察

枯渇引力によるコロイド結晶成 長過程を光学顕微鏡観察した。 10~100 粒子から構成される微結晶 が生成したのち、微結晶が合体して 成長を観察することができた。 NaPAA 濃度によって粒子間引力の 大きさを制御できる。低濃度では、 大きな結晶粒が長時間を要して生



図1. 会合による結晶成長過程の一例 (ゲル固定試料)

成し、結晶の会合は顕著ではなかったが、高濃度(大きな過冷却度に相当) 条件では、短時間で結晶粒が多数形成され、それらが合体成長した。図1 に成長過程の一例を示す(PS 粒子: 390 nm, 0.25vol%; NaPAA: 分子量 1MDa, 0.048 wt%)。図2は微結晶の合体による結晶構造の例を示す。

結晶の合体成長過程において、画像上の結晶面積分布は、対数正規分布 型であり、また動的スケーリング則が成立することが明らかになった。こ れは、合体成長の過程に特徴的な挙動である。

さらに、粒径による結晶形の変化についても検討した。結果を図3に示 す。粒径が小さいとき、明確なファセットを持つ大型結晶が成長した。粒 径の増加に伴い、微結晶粒の会合構造が観察された。この理由は未だ明ら かでなく、現在、粒子間ポテンシャルの計算等により検討している。



図2. 会合により成長した結晶

<u>4. まとめ</u>

本年度は、枯渇引力コロイド系について、重力沈降や 壁面の効果が無視できる条件で、3D 結晶化を検討し た。結晶に一粒子ずつ組み込まれて行く"古典的"な 結晶成長が生じた後、結晶粒どうしが会合して成長し て行くことを明らかにした。

また、この形状は、粒径によって顕著に影響を受け ることが明らかになった。その機構の解明は今後の課 題であり、原子系との対応を考察する予定である。





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。

<u><発表文献></u>

- J. Nozawa, S. Uda, S. Guo, A. Toyotama, J. Yamanaka, J. Okada, H. Koizumi: Crystal Growth & design 18(2018) 2948.
- 2) J. Nozawa, S. Uda, S. Guo, A. Toyotama, J. Yamanaka, N. Ihara, J. Okada: Crystal Growth & design 18(2018) 6078.

ヨウ化カルシウム(Cal2)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、徳島大 伏見賢一

Development of Calcium Iodide (CaI₂) scintillator crystal and its application to fundamental physics Takashi Iida¹, Kei Kamada², Ken'ichi Fushimi³

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

³ Department of Physics, Tokushima University, Tokushima 770-8506, Japan

Keywords: Single crystal scintillators; Halides; Nuclear applications; Optical properties

In this study, we are developing and evaluating CaI_2 crystals and Eu: Ca (Br_{2-x}, I_x) solid solutions for use in basic physics such as dark matter and double beta decay. We set up a system dedicated for CaI_2 crystal growth at IMR and the composition and performance of Eu: Ca (Br_{2-x}, I_x) solid solution is investigated using it. In consequence, the crystal composition with Eu2%: CaBrI is a promising element in terms of the performance and processability of the scintillator. It proved to be very promising in particle nuclear experiments. In particular, realization of low threshold by large luminescence characteristic has shown the possibility of being applicable to the high sensitivity dark matter search experiment. In addition, A study of pulse shape discrimination using alpha and gamma sources was also performed, and we confirmed that CaI₂ has excellent pulse shape discrimination potential with a quick analysis.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

本研究の目的はヨウ化カルシウム(Cal₂)を材料とした無機シンチレータ結晶を開発し、Nal(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(TI)や CsI(TI)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 Cal2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 CaF2 結晶を用 いた二重ベータ崩壊探索実験が行われている[1]。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 Cal2 結晶が有利である。 ヨウ化カルシウム (Cal2) 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[2]、我々も Cal2結 晶を作成し NaI(TI)の 2.7 倍もの大発光量を達成した[3]。しかし、高いシンチレータ性能にも関わらず、CaI2 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、論文としてまとめるものとする。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

封じ切り専用炉の新規立ち上げ

Cal₂ は蒸発を防ぐために、るつぼを封じ切る特殊な製法を必要とするが、現在は共用の炉を使用しており 使える時間が限られる上に封じ切りのセットアップ変更に時間がかかり非効率的であった。本研究において 封じ切りの Cal₂ 専用の炉を立ち上げ、研究進展の加速を図った。

② Ca(Br,I)の組成調査

Cal₂結晶は高いシンチレータ性能を示す一方で、劈開性が非常に強く加工が極めて難しいことが判明した。 このため、結晶内のヨウ素(I)を一部臭素(Br)で置き換えた CaBr_{2x}I_x結晶を試作し、加工性に優れ、か つ大発光量である結晶組成を検討した。上記で立ち上げた炉を用いて Eu: Ca(Br_{2x}, I_x)の組成を変えた結晶を 何種類か作成し、湿度1%前後のドライルーム内で、小型に切り出し発光特性の調査を行った。

③ Cal2の波形弁別能調査

アルファ線源として²⁴¹Am, ガンマ線源として¹³⁷Csを用いて、ドライルーム内で Cal₂に別種の粒子を照射 した際の波形を調査した。光電子増倍管からの波形をサンプリングレート 400 MHz のデジタイザーで読み出 し、1 万事象の平均波形から粒子による違いを比較した。

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

① 封じ切り専用炉の新規立ち上げ

科研費基盤(B)の予算を用いて右写真(図1)のクライオポンプ式封入 炉を購入した。それにより石英管内に原料投入後、高真空条件でベーキン グの後高純度 Ar ガスを導入し、ガスバーナーによりガラス管の封じ切り が可能な、封じ切り専用の炉を金属材料研究所吉川研究室に立ち上げた。

② Ca(Br,I)の組成調査

上記で立ち上げた炉を用いて Eu: Ca(Br_{2-x}, I_x)の組成を変えた結晶を何種 類か作成した。図2は Eu2%: Ca(Br_{0.7}, I_{1.3})の2インチ結晶である。作った結 晶をドライルーム内で小型に切り出し、光電子増倍管と組み合わせて、発

光量を NaI(TI)結晶と比較して求めた。その結果、Eu2%:CaBr_{0.5}I_{1.5}の組成 で 95,400 ph/MeV という大発光量を得た。図3は、横軸が CaBr_{2.4}I_xのXの 値、縦軸が発光量の関係である。組成を変えて何種類か試した結果、ヨウ 素の割合が多いほど発光量が大きくなり、臭素の割合が多いほど劈開性 が弱まり加工しやすいことが判明した。また、Eu ドープの有無を比較し



※|1



た場合、Br を混ぜたものでは、 Eu をドープした方が、発光量が 大きくなることも分かった。

加工に関しては、固溶体でな く化合物である CaBrl が最も適 していると判断された。 Eu2%:CaBrl でも、発光量は 75,000 ph/MeV と大きく、現在 はこの組成で大型結晶作成を 進めているところである。



発光量[ph/MeV]

③ Cal2 の波形弁別能調査

アルファ線源として²⁴¹Am, ガンマ線源として¹³⁷Csを 用いて、ドライルーム内で Cal₂ に別種の粒子を照射し た際の事象を1万事象取得し、それぞれの平均波形を調 査した。図4は、赤がアルファ線を照射した際の平均波 形で、黒がガンマ線を照射した際の平均波形である。波 形の前半 300 ns に大きな違いがあり、Cal₂の非常に高い 波形弁別能を示唆する結果が得られた。この結果は、2 月にウィーンで行われた VCI2019 という会議で発表し た。詳細は現在解析を進めているところであり、次年度 に論文として投稿する予定である。



<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、暗黒物質や二重ベータ崩壊といった基礎物理研究に使用するための、CaI2結晶および、Eu: Ca(Br2x, I_x)固溶体の開発・評価を行っている。本研究により、封じ切りの CaI2結晶専用炉を金研に立ち上げた。それを 用いて Eu: Ca(Br2-x, I_x)固溶体の組成と性能の調査を行い、特に Eu2%:CaBrI 近傍の結晶組成が、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。また、CaI2 結晶にアルファ線とガンマ線を照射した際の波形を比較することにより、極めて高い波形識別能力を有する可能 性を世界に先駆けて示した。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は JSPS 科研費基盤研究(B) 18H01222 の助成を受けたものである。また、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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1]. T. Iida et al., Journal of Physics: Conference Series 718 (2016) 062026
- [2]. R. Hofstadter, E. W. O'Dell, and S. T. Schmidt, IEEE Trans. Nucl. Sci.NS-11, 12 (1964)
- [3]. 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

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 鈴木皓己 前田秀滋 塚田太郎 東北大金研 宇田聡

Study on crystallization mechanism of Nb-containing oxide crystals Toshinori Taishi¹, Koki Suzuki¹, Hideshige Maeda¹, Taro Tsukada¹, Satoshi Uda² ¹Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano380-8553 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Crystal growth, Oxide, Niobium, Ferroelectricity, Complete solid solution

Nb-containing oxide materials, suchas LiNbO₃, KNbO₃, NaNbO₃and K_{1-x}Na_xNbO₃have 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_xNbO₃ (KNN) crystals, complete solid solution of KNbO₃ and NaNbO₃ are investigated. The crystal growth is conducted in Shinshu University, and evaluation and crystallization mechanism are investigated in IMR, Tohoku University. In 2018, NaNbO₃ and 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 (LiNbO3) 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(KNbO3) 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(NaNbO3) は反 強誘電体である。また、KNbO3とNaNbO3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。KNbO3-NaNbO3混晶(以下KNNとする)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。また、高品質なKNN混晶を育成するためには、KNNの成分のうち融点の高いNaNbO3単結晶を得る必要がある。

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 30 年度は NaNbO3 結晶および KNN 混晶に対して検討を行う。

2. 実験方法(Experimental procedure)

信州大学において、NaNbO₃およびKNbO₃-NaNbO₃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NaNbO₃を作製した。また、化学量論組成のKNbO₃も作製し、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NaNbO₃および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)

図1(a)に一方向凝固により育成した長さが異なるNaNbO₃結晶の写真を示し、(b)に各部のXRDの結果を示 す。結晶下部は黄色、上部は青色をへて黄色みがかった白色となった。XRDによる結果では、結晶下部か ら上部まですべてNaNbO₃のピークと一致した。このことから、NaNbO₃は一致溶融型化合物であり、一致溶 融組成が化学量論組成であることがわかった。これは、KNNのもう一方の構成成分である不一致溶融化合 物であるKNbO₃とは異なる。一方、図2(a)はKNbO₃とNaNbO₃のモル比が50:50の原料を用いて、一方向凝固 により得られた結晶の写真であり、(b)に各部のXRDの結果を示す。結晶下部は無色、上部は緑色がかった 白色となった。XRDによる結果では、結晶下部から上部までKNNのピークと一致し、上部に行くに従って、 ピークが低角度側にシフトしていることがわかった。実際に、混晶中の組成は下部がNaリッチ、上部がKリ ッチであり、傾斜分布を有している。KNN結晶はKTN[2]のように異相晶出を伴うことなく、KNbO₃-NaNbO₃ 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。これらの結果をもとに、現在、不一 致溶融化合物のKNbO₃、一致溶融化合物のNaNbO₃とその両者の混晶であるKNNの晶出機構について、状態 図による検討を行っている。



4. まとめ (Conclusion)

平成30年度は、信州大学でNaNbO₃およびKNN結晶の一方向凝固による結晶育成を試み、NaNbO₃は化学 量論組成と一致溶融組成が一致することがわかり、また、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31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.

Ce:GGAG シンチレータのリン光成分の低減化と宇宙観測への応用

研究代表者:早稲田大学理工学術院 片岡 淳

研究分担者:早稲田大学先進理工 藤枝 和也 田中 稜、東北大金研 吉野 将生 金 敬鎭 吉川 彰

Study on reduction of phosphorescence of Ce doped Gd₃(Ga, Al)₅O₁₂ and its application for future space observation

Jun Kataoka, Kazuya Fujieda, Ryo Tanaka, ¹Masao Yoshino, ¹Kyoung Jin Kim, ¹Akira Yoshikawa

Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo 169-8555

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

Keywords: Scintillator, phosphorescence, single crystals, oxide materials (not more than 5 keywords)

Ce-doped $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ (GGAG:Ce) is a promising novel scintillator for gamma-ray detection. Though GGAG:Ce has already been implemented in various commercial application, substantial phosphorescence over few hours was a serious problem for applying to the space observation. In this study, we investigate the phosphorescence of GGAG:Ce single crystals with various Gd, Ga, and Al ratios. We also measure the light yields and decay time of these samples. As a result, we find that $Gd_3Ga_{2.5}Al_{2.5}O_{12}$:Ce samples show the lowest phosphorescence intensity and highest light yields in these samples. These results suggest that GGAG:Ce is a promising scintillator with potential application in space satellite missions in the future.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

シンチレータは、放射線を可視光に変換する特性を持つ物質である。これまでに報告されているシンチレータ の中でも 2011 年に東北大学で開発された Ce 添加 Gd₃(Ga, Al)₅O₁₂(以下、Ce:GGAG)シンチレータは発光量が 56000ph/MeV と他の酸化物シンチレータと比べて高く、減衰時間も 88ns と早いことが報告されている。密度は 6.6g/cm3 と比較的高く、自己放射能は少なく、潮解性も無いため宇宙観測に応用する上では理想的な特性を有し ている。一方で、Ce:GGAG は数 10 分~数時間オーダーのリン光を有することが知られている[1]が、結晶組成が リン光の挙動に与える影響については詳細な調査が行われていない。リン光成分は、低エネルギー領域のバック グラウンドノイズを増大させるため、より低いエネルギー閾値での観測が望まれる宇宙観測において、致命的な 問題となっている。

このような背景を踏まえて、本研究課題では以下の2点を目的として研究を行う。

(1)近年、一部の Ce:GGAG において稀にリン光の少ない結晶が存在することがわかってきている。本研究では、リン光の少ない Ce:GGAG サンプルとリン光の多い Ce:GGAG サンプルとの特性の比較を行う。具体的には、 東北大学で結晶サンプルの育成を行い、早稲田大学でシンチレーション特性、リン光特性の評価を行う。

(2)シンチレーション特性、リン光特性の評価結果から、結晶組成とリン光の増減の関係性を解明する。具体的には、リン光特性評価に加えて発光量・減衰時間の評価も行うことで、高発光量を維持しつつリン光を低減可能な組成を見出す。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

Gd₃Ga₃Al₂O₁₂:Ce の組成比を化学量論組成から少しずらしたサンプルをμ-PD 法で育成する。具体的には、 Gd₃Ga₃Al₂O₁₂:Ce に対して、Ga が 5 at.%多い原料及び 3 at.% ・5 at.%少ない原料, Gd が 3 at.% ・5 at.%少ない原料 を出発原料とし、結晶育成を実施する。上記に加えて、Gd₃Ga_{2.5}Al_{2.5}O₁₂:Ce の組成比の原料を出発原料とし、結晶 育成を実施する。

育成した結晶は LED と MPPC を用いてリン光評価を行う。図1に実験セットアップを示す。波長 471nm の青 色発行ダイオードを 30 秒間点灯させ、消灯後から MPPC の電流値を計測し、MPPC 電流値をリン光強度の指標 とすることで相対的なリン光の比較評価を行う。



図1 リン光評価の実験セットアップ

リン光の評価に加えて、放射線応答として発光量及び減衰時間の測定を行う。図2に実験セットアップを示す。 発光量測定では、¹³⁷Cs線源をサンプルに照射し、光電子増倍管でシンチレーション光を読み出すことで、発光量 を見積もった。減衰時間の測定でも同様に¹³⁷Cs線源をサンプルに照射し、光電子増倍管でシンチレーション光を 読み出し、オシロスコープで波形データを取得する。



図2 発光量測定(左)および減衰時間測定(右)の実験セットアップ

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

リン光の評価結果を図3に示す。本研究では、Afterglow rate は LED 消灯後の MPPC 電流値と LED 点灯時の MPPC 電流値の比で定義した。図3からわかるようにリン光の減衰の時定数はサンプル間で変化しないが、強度 はサンプル毎に大きく異なる結果となった。



続いて、サンプルの発光量と時定数の測定結果を表1に示す。発光量は $Gd_3Ga_{2.5}Al_{2.5}O_{12}$:Ce のシード部が最も高く、Ga が 5 at.%少ないサンプルが最も低い結果となった。減衰時間は Ga が 5 at.%多いサンプルが最も早く、 $Gd_3Ga_{2.5}Al_{2.5}O_{12}$:Ce のシード部が最も遅い結果となった。

線源:137Cs(662keV)	発光量	減衰時間
サンプル ID	(ch)	(nsec)
Stoichometric	6340	99
Gd ₃ Ga _{2.5} Al _{2.5} O ₁₂ :Ce tail	6230	261
Gd ₃ Ga _{2.5} Al _{2.5} O ₁₂ :Ce seed	7320	305
Ga rich (5 at.%)	3430	54
Ga less (5 at.%)	2060	99
Gd 3 at.% less	3720	93
Gd 5 at.% less	4110	93
Ga 3 at.% less	3850	83

表1 育成したサンプルの発光量と減衰時間

最後に、発光量とリン光強度の関係を図4に示す。この結果から、Gd₃Ga_{2.5}Al_{2.5}O₁₂:Ce(図中のHR)のサンプルが、発光量が高くリン光強度が低い理想的な特性を示すことを見出した。

これらの結果や考察はすべて、結晶を育成する際の仕込み組成で行っており、実際に育成した結晶中の組成は現在分析中である。組成分析の結果を待って、さらなる考察を行い論文化を行う予定である。



図4 リン光強度(Y軸)と発光量(X軸)の関係

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、優れたシンチレーション特性を有するが、リン光が多いために宇宙利用が困難とされてきた Gd₃Ga₃Al₂O₁₂:Ce のリン光低減に向けた実験を行った。Gd₃Ga₃Al₂O₁₂:Ce の組成比を化学量論組成から少しずらし たサンプルや Ga/Al の組成比をずらしたサンプル(Gd₃Ga_{2.5}Al_{2.5}O₁₂:Ce)を育成し、リン光の測定を実施した。リ ン光測定に加えて、発光量や減衰時間の測定評価も行い、リン光強度と発光量の関係性について調査を行った。 結果として、Gd₃Ga_{2.5}Al_{2.5}O₁₂:Ce のサンプルにおいて、発光量を最大化しつつリン光強度を従来の Gd₃Ga₃Al₂O₁₂:Ce から 1/10~1/100 に低減しうることを見出した。今後、結晶の組成分析を行うことで、結晶組成がリン光強度や発 光量に与える影響についてまとめ、論文化する予定である。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本年度は共同研究者を含め、東北大学の皆様に大変お世話になりました。来年度以降も宜しくお願い致します。

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] M. Yoneyama, J. Kataoka, M. Arimoto, T. Masuda, M. Yoshino, K. Kamada, A. Yoshikawa, H. Sato, Y. Usuki: J. Instrum. **13** (2018) P02023.

マルチフェロイック材料の単結晶育成と放射光局所歪み解析

研究代表者:名工大工 木村 耕治 研究分担者:東北大未来 黒澤 俊介 名工大工 村瀬 華奈

Crystal growth and synchrotron-based local strain analysis of multiferroic materials Koji Kimura¹, Shunsuke Kurosawa², Kana Murase¹ ¹Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555

²New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: multiferroic material, single crystal growth

The single crystal of the multiferroic material $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN) was grown with the flux method and the X-ray fluorescence holography technique was applied to it in order to investigate the three dimensional local structure around Fe. It was found that the atomic image intensity of first nearest Pb is weaker at 100 K than at room temperature. This behavior is in contrast to the usual case in which the atomic image intensities increase with decreasing temperature because of the suppression of thermal vibration. Therefore, the present results indicate that the lattice distortion increases by cooling. Furthermore, the shape of the Pb atomic image exhibits a triangular shape, which becomes more remarkable at lower temperature. From this observation, the direction of the Pb shift was revealed.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年、マルチフェロイック材料と呼ばれる物質群が注目を集めている。マルチフェロイックとは、強磁性、強 誘電性、強弾性の内複数の強秩序性を有する性質を指す。物質科学的に重要な点は、多くのマルチフェロイック 材料において、これらの強秩序性が、独立ではなく、互いに作用し合う点である。これにより、磁気電気効果、 圧電効果、磁歪といった現象が生じる。アクチュエータ等すでに実用化されているだけでなく、低消費電力メモ リ等、さらなる応用が模索されている。

これまで、我々は放射光 X 線を用いた蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)を精力的に行ってきた¹⁾。XFH は選択した元素周辺の 3 次元局所構造を可視化できる手法であり²⁾、特に誘電性の起源となる正負のイオンの微小な変位 (電気分極)を検出することができる³⁾。本研究では、フラックス法を用いて育成したマルチフェロイック材料 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ (PFN)に XFH を適用し、電気分極の詳細を解析した。また、フラックス法で育成した単結晶には 酸素欠損が多く入り、本来の性能を発揮できない傾向にあることから、酸素雰囲気で育成が可能なフローティン グゾーン(FZ)法による育成の検討も行った。

2. 実験方法(Experimental procedure)

PFN 単結晶は PbO の自己フラックス法で育成した。原料の PbO 粉末 27.58 g,Fe₂O₃ 粉末 0.91 g,Nb₂O₅ 粉末 1.51 g にフラックスとして PbO を加え、白金ルツボに封入した。その後マッフル炉にて昇温し 1423 K で 2 時間保持した後、徐々に降温した。その後,白金ルツボを取り出し、過剰なフラックス PbO を硝酸で除去することで、育成した結晶を取り出した。育成した結晶に対して背面反射ラウエ法により結晶方位を観察した。また、X 線回折(XRD) で相の同定を行った。

得られた結晶を用いて、XFH 実験を行った。実験は,SPring-8 の BL13XU で実施した。測定温度は 100 K 及び室 温である。測定角度範囲について、入射角 θ は 0° $\leq \theta \leq$ 75°の 1°step,回転角 ψ は 0° $\leq \psi \leq$ 360°の 0.25° step である。 入射 X 線のエネルギーは 9.0 keV、測定 X 線は Fe-Ka 線である。検出器として APD 検出器を使用した。分光結晶 としてトロイダル型分光結晶を用いた。

3. 結果および考察(Results and discussion)

フラックス法により得られた PFN 結晶は黒色を呈しており、4 mm 程度の多面体状結晶であった。得られた結

晶のラウエ写真には、白い点が斑点状になっているのが見られ、単結晶となっていることが確認できた。XRDパ ターンには、明瞭な PFN のピーク見られ,単相であることが確認できた。

図1に XFH 実験より得られた室温における PFN の Fe-Ka 線のホログラムを示す。X 線定在波線が見られ、質の高いホログラムを測定することができた。室温及び100K における、 Fe を中心としたときの[111] 方向から見た最近接の Pb の原子像を図2に示す。通常、高温になるほど熱振動の影響により原子像の強度 は低下すると考えられる。しかし、本結果は、逆の結果を示していることがわかる。このことから熱振動の 影響よりも温度変化による格子歪みの影響が大きくなっていることが示唆される。さらに、原子像は三角形 の形状を示しており、図3に示す方向に Pb の位置がシフトしていることが示唆される。現在、Pb の原子像 の形状や強度をより詳細に検討することで,Pb シフトの向きや大きさを評価している。



また、FZ 法による単結晶育成についても検討を行った。当初、 PFN の育成を行う予定であったが、PFN に含まれる Pb は非常に 蒸発しやすく、加熱用レーザーを遮断する恐れがあったため、同 じく強誘電体で鉛を含まない(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ の育成から取り掛か った。原料には、Bi および Na の炭酸塩、Ti の酸化物を用いた。

得られた育成物は白色のセラミックのような外観をしており、 実際に組織を観察すると数百 µm 程度の粒が観測された。このこ とから単結晶は得られなかった。表1に SEM-EDX により評価し た育成物の組成を示す。Naは、理想値と極めてよく一致した一方、 Ti と Bi については理想値を大きく下回った。特に Ti の値のずれ が大きい。Bi や Ti が育成中に蒸発して単結晶に至らなかったと 表 1 FZ 法によりの育成を試みた (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃の組成。SEM-EDX に より評価

元素	モル濃度 (実験値)	モル濃度 (理想値)
0	78.89	60
Na	10.00	10
Ti	5.37	20
Bi	5.74	10
トータル	100	100

考えられる。今後は、NaNbO3など、揮発性の少ない原料から育成可能な物質を検討する必要がある。

4. まとめ (Conclusion)

本研究では、フラックス法により PFN の結晶育成を行った。その結果、4 mm 程度の多面体状結晶が得られ、 ラウエ法により単結晶となっていることを確認した。得られた単結晶を用いて XFH 測定を行った結果、最近接の Pb は低温であるほど強度が下がることがわかった。このことは熱振動の影響よりも温度変化による格子歪みの影 響が大きいことを示唆している。さらに、Pb 原子像は三角の形状をしていることが観測され、Pb 原子のシフト方 向に関して有用な知見が得られた。今後、Pb シフトと磁気秩序との関連性を調べることで、磁性と誘電性の同時 支配について有益な知見が得られると考えられる。

一方、FZ法によって、(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃の単結晶育成を試みたが、単結晶化には至らなかった。これは、TiとBiの蒸発により組成が大きくずれたことによると考えられる。

<u>引用文献(Reference)</u>

- K. Kimura, K. Hayashi, L. V. Yashina, N. Happo, T. Nishioka, Y. Yamamoto, Y. Ebisu, T. Ozaki, S. Hosokawa, T. Matsushita, H. Tajiri : Surface and Interface Analysis 51, (2019) 51.
- 2) K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu, T. Matsushita: J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 093201.
- W. Hu, K. Hayashi, K. Ohwada, J. Chen, N. Happo, S. Hosokawa, M. Takahasi, A. A. Bokov, Z.-G. Ye: Phys. Rev. B 89 (2014) 140103(R).

新規高エネルギー分解能シンチレータの開発と核医学への応用

研究代表者:量研機構放医研 山谷 泰賀 研究分担者:東北大金研 吉川 彰 量研機構放医研 田久 創大, Han Gyu Kang, Akram Mohammadi, 小畠 藤乃

Development of a novel high energy resolution scintillator and its application for nuclear medicine Taiga Yamaya¹, Akira Yoshikawa², Sodai Takyu¹, Han Gyu Kang¹, Akram Mohammadi¹, Fujino Obata¹ ¹National Institute of Radiological Sciences (NIRS), National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Chiba 263-8555

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

Keywords: scintillator, energy resolution, nuclear medicine, Compton camera, positron emission tomography

We have developed novel high energy resolution scintillators and conducted their applications for nuclear medicine. In this study, we developed a prototype of the whole gamma imaging (WGI), which is a novel combination of PET and Compton imaging, by inserting an additional detector ring with Ce:GAGG scintillator as the scatterer to a PET ring. For a ²²Na source, the source position distribution projected on a LOR was 7.7 mm FWHM at the 8 cm off-center position without applying any image reconstruction. Moreover, we developed a four-layer DOI (depth of interaction) GAGG scatterer detector to improve the WGI sensitivity and investigated its energy characteristics. We will improve the detector performance and develop halide scintillator array which can be expected to have higher energy resolution.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

シンチレータは、放射線を可視光に変換する特性を持つ物質である。我々は核医学・分子イメージングの分野 で利用するガンマ線検出器として、新規高エネルギー分解能シンチレータである Ce:GAGG に注目し、PET 装置 に搭載することで従来のシンチレータを越える性能を達成することを実証してきた。現在は、次世代の放射線可 視化技術として「コンプトンカメラ」技術に着目・応用することで、PET とコンプトンカメラを融合した Whole gamma imaging (WGI)というイメージング手法の開発を進めている。

WGIの基本的な考え方は、検出可能なすべてのガンマ線を画像化に利用することである(Figure 1)。ポイントは、 通常の PET 検出器リングの内側に散乱検出器専用の検出器リングを追加することである。PET 検出器を吸収検出 器として利用するコンプトンイメージングにより、単一のガンマ線でも検出できるようになる。さらに、陽電子

放出と同時にガンマ線も 放出する核種(ここではト リプルガンマ核種と呼ぶ) に対しては、PETによる同 時計数線とコンプトンコ ーン(円錐表面)の交点と して核種位置を特定でき ることから、ごくわずかな 放射能でも体内位置を推 定がある。トリプルガンマ 核種としては、1157keVの ガンマ線をほぼ同時に放 出する陽電子放出核種で ある⁴⁴Sc などがある。この



Figure 1 Concept of the WGI system, which has three modes of operation.

コンプトンイメージングによる画像化技術では、シンチレータの高エネルギー分解能化が高解像度の鍵となる。 このような背景を踏まえて、本研究課題では Ce:GAGG シンチレータを散乱検出器として搭載した WGI 試作機 を開発し、性能評価を行った。さらに性能向上に向けた新たな検出器開発研究を行った。

<u>2. WGI 試作機の開発(Development of a WGI prototype)</u>

1.0 x 1.0 x 6.0 mm³ サイズの Ce:GAGG シンチレータ 24 x 24 アレイと、浜松ホトニクス製 MPPC (multi-pixel photon counter) アレイモジュール (S13361-3050AE-08, MPPC 素子サイズ: 3 x 3 mm², 8 x 8 アレイ, サブピクセルサイズ: 50 x 50 µm²) を受光素子として用いることで、1 層散乱検出器を開発した。この検出器 40 個で構成された散乱検 出器リング (内径 20 cm、体軸長 5 cm、20 検出器×2 リング) を、PET 検出器リング (内径 66 cm、体軸長 22 cm、 2.9 x 2.9 x 7.5 mm³ GSOZ 結晶の 16 x 16 x 4 層配置の DOI (depth of interaction) 検出器 160 個、40 検出器×4 リン グ) の内側に組み込むことで WGI 試作機を開発した[1][2] (Figure 2 a))。検出器における放射線の相互作用イベン トはリストモードデータとして記録され、同じ事象かどうかの判定はソフトウェアで事後に行うようにした。

トリプルガンマモードとして、コンプトンコーンにより特定される同時計数線上の位置を単純にプロットした ところ、視野中心から8cm離れた位置において、半値幅7.7mmの位置特定性能が得られた(Figure2(b))。これは 単純逆投影による結果であり、画像再構成手法は適用していない。位置特定の効果をtime-of-flight(TOF)方式と比 較すると、現状のTOF位置特定性能(6cmから7.5cm程度)よりもはるかに優れた位置特性性能が期待された。



Figure 2 Developed prototype WGI system (a) and its localization performance for the triple-y mode (b).

3.4 層 DOI GAGG 検出器開発(Development of a 4-layer DOI GAGG detector)

我々は WGI 試作機の開発に成功したが、高エネルギー領域に対する感度が十分でないことが課題として挙げ られた。そこで、我々の独自技術である光分配方式を用いた DOI 情報の利用[3]が、高解像度を保ちつつ感度とエ ネルギー特性を向上させる有力な方法であると考えた(Figure 3)。18 mm 厚さ(各層 4.5 mm)の Ce:GAGG を用いた 場合、6 mm 厚さの Ce:GAGG と比較して 2.7 倍感度が向上するというシミュレーション結果[4]に基づき、4 層 DOI GAGG 散乱検出器を開発した。

我々が DOI 弁別のために開発した反射材挿入方法に基づき、1.45 x 1.45 x 4.5 mm³の Ce:GAGG シンチレータを 14 x 14 x 4 層に配列した(Figure 4 a))。

受光素子は試作機と同じ MPPC アレ イモジュールを用いた。MPPC 表面と の結合には、信越シリコン製 RTV ゴ ム(KE420)を薄く伸ばした約 0.1 mm 厚 さの光学シート(RTV sheet)を用いた。

4層 DOI GAGG 検出器のパルスリニ アリティ(ガンマ線エネルギーとパル スハイトとの関係)を調べたところ、 2種類の厚みの RTV シートを試した1



Figure 3 Detector configuration of single-layer and 4-layer DOI.

層 GAGG 検出器と比較して、4 層 DOI GAGG 検出器が最も良好な性能を示した(Figure 4 b))。光分配方式を用いたことで MPPC 表面に届くまでにシンチレーション光が広がったためと考える。

202, 307, 511, 662 keV におけるエネルギー分解能は、それぞれ 15.6%, 12.4%, 9.1%, 8.8%であった。Figure 4 c)は ¹³⁷Cs の一様照射時の全体のエネルギースペクトルである。WGI 試作機の検出器と比べ若干良い結果(10.1%@511 keV and 9.1%@662 keV)が得られた。よって 4 層 DOI GAGG 検出器は解像度を劣化させることなく感度向上が可 能であることが示唆された。



Figure 4 The four-layer GAGG crystal block (a), the relationship of gamma ray energy and averaged pulse height between the DOI detector and the single-layer detectors (b) and overall energy spectrum on the uniform irradiation of ¹³⁷Cs (c).

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究課題では、新規高エネルギー分解能シンチレータの核医学分野への応用に向けて、Ce:GAGG シンチレー タを用いたコンプトンイメージング用散乱検出器を搭載した WGI 試作機を開発し、性能評価を行った。また感度 向上に向けて4層 DOI GAGG 散乱検出器の開発を行った。

今後は、性能向上に向けた研究開発として、更なる高エネルギー分解能が期待できるハロゲン化物を利用した シンチレータを開発し、医療応用に向けた特性評価を行う。またハロゲン化物シンチレータは潮解性を有するた め、実際に検出器に搭載するための微細加工およびピクセル化技術の開発を行う。

<u>引用文献(Reference)</u>

- Taiga Yamaya, Eiji Yoshida, Hideaki Tashima, Yusuke Okumura, Mikio Suga, Naoki Kawachi, Kei Kamada, Katia Parodi, "Concrete realization of the whole gamma imaging concept," Conf. Rec. 2017 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), 2017.
- [2] Hideaki Tashima, Eiji Yoshida, Yusuke Okumura, Mikio Suga, Naoki Kawachi, Kei Kamada, Katia Parodi, Taiga Yamaya, "Detector response modeling for beta+ - gamma emitter imaging of the whole gamma imager," Proceedings of the 5th NIRS-SNU Workshop on Nuclear Medicine Imaging Science and Technology, pp. 74-77, 2018. (Aug. 28, 2018, poster; Oxide Corp.).
- [3] Tsuda T, Murayama H, Kitamura K, et al.: A four-layer depth of interaction detector block for small animal PET, IEEE Trans. Nucl. Sci., vol. 51, pp. 2537-42, 2004.
- [4] Okumura Y, Yoshida E, Tashima H, et al.: Sensitivity improvement in ⁴⁴Sc whole gamma imaging: simulation study, 2018 IEEE NSS&MIC, M-07-077.

水素化物ターゲットを用いた反応性スパッタ手法の開発

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、中山 亮、笹原 悠輝、小松 遊矢

Development of reactive magnetron sputtering technique using metal-hydride targets Ryota Shimizu, Taro Hitosugi, Ryo Nakayama, Yuki Sasahara, Yuya Komatsu School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

Keywords: metal hydride, epitaxial growth, reactive magnetron sputtering, physical properties

Reactive magnetron sputtering is a powerful tool to obtain metal hydride thin films. In the process, the deposited films are hydrogenated through active hydrogen species in plasma. So far, we have used metal plates as target materials. If metal HYDRIDE targets are available, it is expected to hydrogenate films more effectively. Here, we fabricate metal hydride tablets, and attempt to apply them to sputtering targets. MgH_x and YO_xH_y films were deposited on MgO(100) and yttria-stabilized zirconia (YSZ) (111) substrates using MgH₂ and YH₂ targets, respectively. We found that hydrogenation is also achieved, while the exposure of targets to air causes the significant oxygen incorporation into the targets.

<u>1. 緒言</u>

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。また酸素と水素を含む化合物であるイットリウムの酸水素化物(YO_xH_y)に おいて、光照射によって透過率と電気抵抗率が可逆的に変化するフォトクロミック特性が報告されている[2]。こ のような水素化物の機能を引き出すために重要な点は水素量の制御である。これまで、我々のグループでは金属 ターゲットを用いた反応性マグネトロンスパッタ法による TiH₂[3]や NbH[4]のエピタキシャル薄膜作製を報告し てきた。さらなる効率的な水素化を行う上で、金属ターゲットではなく水素化物ターゲットを用いることを検討 し、本研究では金属水素化物(MgH₂、YH₂)の圧粉ターゲットを用いたスパッタ成膜を試み、利用可能性について 検証した。

2. 実験方法

薄膜の作製には反応性マグネトロンスパッタ法を用いた。MgH_x薄膜の作製にはMg金属(φ2インチ)とMgH₂(φ 1インチ)のターゲットを、YO_xH_y薄膜の作製にはY金属(φ2インチ)とYH₂(φ1インチ)のターゲットをそれぞれ 用いた。なお、これらのMgH₂・YH₂の圧粉ターゲット作製は東北大学金属材料研究所折茂研究室の大口准教授 の協力のもと行い、Ar封止した容器内で東京工業大学へと搬送した。スパッタカソードへの取り付け時のみ大気 に曝露している。成膜条件として、基板温度(*T*_s)、アルゴン分圧(*P*_{Ar})、水素分圧(*P*_{H2})、投入電力をそれぞれ室温-300°C、1-3 Pa、0-3 Pa、10-30 W(RF)とし、YO_xH_y薄膜では成膜後に室温下1気圧のO₂ガスに曝して酸化を行っ た。作製した薄膜の構造評価はX線回折を用い、MgH_x成膜時のプラズマ分光による組成評価、YO_xH_y薄膜では キセノン・Hg ランプを用いた紫外光照射による透過率変化の観測を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

3.1 MgH_x薄膜作製

図1に Mg および MgH₂のターゲットを用いた際のプラズマ分光スペクトルを示す。Mg ターゲットでは、波長 280 nm 近傍の Mg 由来の発光スペクトルが観測されたのに対し、MgH₂ではその発光は抑制されている。一方で、 H 原子由来の発光である波長 650 nm 近傍の発光は両者とも観測されており、水素の活性種が存在していること がわかった。このように、水素化物ターゲットを用いることでより水素リッチな環境を実現できうることを確認している。

一方で、スパッタ時の投入電力を上昇させると、MgH₂ターゲッ ト使用時でも波長 280 nm 近傍のピークが強く現れた。Ar 衝突時 の加熱による Mg の昇華に起因し、大量の Mg 供給が起きている ことが原因と考えられる。この点は Mg 金属ターゲットでも見ら れる現象であり、圧粉体使用時においても留意すべき点である。

3.2 YO_xH_y薄膜作製

図 2 に YH₂および Y ターゲットを用いて作製した YO_xH_y薄膜 の光照射による色変化を示す。どちらも透過率が減少しており、 また可逆的に変化することがわかった。

しかしながら、Mgの場合と異なり、Yでは金属ターゲットより も水素化物ターゲット使用時の方が酸素の含有量が多く、作製し た薄膜の色変化が小さいことがわかった。この原因としては、カ ソード装着時における大気曝露の影響でYH2ターゲットが酸素を 含有し、その微量の酸素が膜内へと供給されることが考えられる。 今後はグローブボックス内でのターゲット取り付けと大気非曝露 でのカソード装着を目指し、酸素に極力触れない状態での成膜を 考えている。



図 1: プラズマ分光スペクトル



図 2: YO_xH_y薄膜の光照射による色変化

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では Mg・Y を例として、金属ターゲットと水素化物ターゲットによる反応性マグネトロンスパッタ時の水素化物薄膜への影響を調べた。水素化物ターゲットを使うことで、水素リッチな環境を実現できそうなところまではつかめたが、大気曝露による酸素との結合について考慮する必要がある点を確認した。今後は、完全大気非曝露環境での水素化物ターゲットによるスパッタの実現を目指している。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。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「ハイドロジェノミクス」、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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1]: A. P. Drozdov et al., Nature. 525, 73 (2015).
- [2]: T. Mongstad et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95, 3596 (2011).
- [3]: R. Shimizu, H. Oguchi, S. Orimo, T. Hitosugi et al., APL materials 5, 086102 (2017).
- [4]: Y. Sasahara, R. Shimizu, H. Oguchi, S. Orimo, T. Hitosugi et al., AIP Advances, 9, 015027 (2019).

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 Ueda¹, Takashi Matsuoka², Shigeyuki Kuboya², Tomoyuki Tanikawa², Tetsuya Suemitsu³, Kenji Shojima⁴, Yasuyuki Kobayashi⁵, Yoriko Tominaga⁶ ¹Kanazawa Institute of Technology, Minato-ku, Tokyo 105-0002 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ³Center for Innovative Integrated Electronic Systems, Tohoku University, Sendai 980-8572 ⁴University of Fukui, Fukui 910-8507 ⁵Hirosaki University, Hirosaki 036-8560 ⁶Hiroshima 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 III-V alloy semiconductor thin films and GaN-related thin films are systematically reviewed. Our current understandings on three major degradation modes: rapid degradation, gradual degradation, and catastrophic failure in III-V and GaN-related optical devices are also summarized and compared.

2) N-polar InAlN films were grown on sapphire substrates with the off-cut angle of 0.8° by MOVPE. The maximum mole fraction of InN in an InAlN film was about 67%. N-polar InAlN films had a few % higher InN mole fractions than group-III polar InAlN films. Multiphoton-excitation photoluminescence was demonstrated for the nondestructive observation of threading dislocations in GaN crystals. According to the nonradiative properties of threading dislocations, photoluminescence showed the position of dislocations in a GaN crystal.

3) We have demonstrated the N-polar HEMTs on substrates with small off-cut angle of 0.8°. In general, N-polar HEMTs have employed a MIS gate, and a reverse bias annealing (RBA) has been reported to reduce the interface states at the MIS structures and to improve the stability in Ga-polar

MIS HEMTs. Therefore, the reverse bias annealing is performed on N-polar MIS HEMTs for the first time, and the results are compared with those for Ga-polar MIS HEMTs. The N-polar HEMT exhibited about 20% decrease in the maximum drain current density ($I_{d,max}$) while no degradation in $I_{d,max}$ was observed in the Ga-polar HEMT. The degradation in $I_{d,max}$ in N-polar HEMTs has been successfully minimized by the two-terminal RBA, in which the reverse bias was applied to the gate with only the drain electrode grounded while the source electrode was open.

4) Scanning internal photoemission spectroscopy revealed (i) the initial stage of the degradation of Ni/GaN by applying voltage, (ii) the effect of neutral-beam etching on the GaN surface, and (iii) partial degradation of Ni/SiN_x/SiC MIS structure.

5) We grew 300-nm-thick GaN film on 100-nm-thick AlN buffer layer that was grown on 3-nm-thick h-BN buffer layer on (0001) sapphire substrate with plasma-assisted MBE. XRD for the GaN film grown on the h-BN/AlN buffer layer indicates that the AlN layer on the h-BN layer enables the crystalline quality of GaN film on it to be greatly improved.

6) A GaAs-based compound semiconductors alloy was grown on a GaAs (001) substrate at a substrate temperature of 180 °C using molecular beam epitaxy. The epitaxial layer was characterized by using X-ray diffraction and Hall effect measurements, scanning and transmission electron microscope observations, and Rutherford backscattering spectroscopy. These results indicated a constituent atoms in this alloy segregated from GaAs, and therefore, we need to optimize this alloys' growth condition in future.

<u>1. 緒言</u>

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

<u>2.2 研究の経緯</u>

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系発光デバイスの速い劣化、遅い劣化、および衝撃劣化の3つの主要な劣化モードに関するこれまでの研究成果の纏めを行うとともに、両者の比較検討を進めた。

松岡、窪谷、谷川:窒化物半導体の結晶成長において、高 InN モル分率を有する InAlN の成長は難し く、InAlN の成長技術はこれまでに確立されていない。これは、InN の窒素の平衡蒸気圧がそ の他の半導体に比べて著しく高いためである。窒化物半導体は、c軸方向に III 族極性と N 極性 の二つの極性を持つ。N 極性では、結晶成長表面において、一つの N 原子が三個の III 族原子 と結合しているため、N 原子との結合が強く、N の取り込み促進を期待できる。我々はこの N 極性に着目して、高 InN モル分率 InAlN 薄膜の成長を試みた。

GaN 系半導体基板および薄膜に大量に存在する貫通転位を簡便に観察する新しい手法として、 生体組織のイメージングに用いられている多光子顕微鏡を導入した。赤外波長の超短パルスレ ーザーを GaN 基板に照射し、多光子励起過程を経て GaN から放出されるバンド端発光を観察 した。焦点位置を三次元走査することで三次元発光像を観察した。

末光:N極性 GaN 高電子移動度トランジスタ(HEMT)は、ゲート漏れ電流による弊害を解消するため、MIS ゲート構造が必須である。このため MIS 界面の品質がデバイス特性に大きな影響を与える。MIS 構造の安定性向上の手段として、逆バイアスアニール法が提案され、Ga 極性
HEMT でその効果が確認されている。今回、N 極性 HEMT に逆バイアスアニールを適用し、 その効果を評価した。

- **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 電極の劣化評価を進めた。
- 小林:サファイア基板上 h-BN 上の GaN 薄膜の結晶性を向上させるため、MBE によりサファイア 基板上 h-BN/AlN バッファ層上に GaN 薄膜の成長を行った。h-BN/AlN バッファ層上の GaN 薄膜の結晶性は、h-BN バッファ層上に直接成長した GaN 薄膜の結晶性と比べて、大きく向上 することを見出した。
- **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:

- ・Ⅲ-V族化合物半導体混晶および 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 向を調査分析し、これまでの内外の研究成果を系統的に総括
- ・III-V族化合物半導体発光デバイスおよび GaN 系発光デバイスにおける主要な3つの劣化モードについて、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:
- ・サファイア基板上に成長した N 極性 GaN 薄膜上に、InAlN 薄膜を MOVPE 成長。得られた InAlN 薄膜の最大 InN モル分率は、約 67 %
- ・N 極性と III 族極性の InAlN を、同じ TMIn/(TMIn+TMAl)原料供給比で成長。III 族極性に比べて N 極性の方が数%高い InN モル分率。N 極性は高 InN モル分率化に有効
- ・多光子励起フォトルミネッセンス測定を用いて GaN 結晶に存在する転位の三次元構造を非破壊で 観察

末光:

- ・N 極性 GaN HEMT において、逆バイアスアニールによるゲート MIS 界面の品質向上を試み、 Ga 極性 HEMT と同じく、ゲート伝達特性におけるヒステリシスの低減効果を確認
- ・Ga 極性では見られなかった最大ドレイン電流値の減少が N 極性で確認:N 極性では逆バイアス アニールによってソース抵抗が増加し易いことを示唆
- ・逆バイアスをゲート・ドレイン間にのみ印加したアニールにより、ソース抵抗増加の弊害を解消 塩島:
- ・Ni/GaN ショットキー接触に電圧を印加し、劣化の初期過程を in-situ で可視化することに成功
- ・中性ビームによりエッチングされた GaN 表面を観察し、光電流の増加に影響を及ぼすことを観測
- ・Ni/SiN_x/SiC MIS 構造において、電圧印加により部分的に SiN 層が破壊される現象を明瞭に観測し、 電流輸送機構を解明

小林:

- ・サファイア基板上 h-BN/AlN バッファ層上に MBE により GaN 薄膜を成長
- ・AlN バッファ層の h-BN 上への導入により、その上に成長した GaN 薄膜の結晶性が大幅に向上 富永:

- ・新奇 GaAs 系半導体混晶を、分子線エピタキシー法を用いて 180 ℃で GaAs(001)基板上に成長
- •X線回折法、ホール効果測定法、走査型および透過型電子顕微鏡観察、ラザフォード後方散乱法を 用いて成長試料を評価
- ・試料結晶内で相分離や偏析が起きている可能性を確認

<u>4. まとめ</u>

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、Ⅲ-V化合物半導体混晶および 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速い劣化、遅い劣化、および衝撃劣化の3つの主要な劣化モードについて、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。また、松岡、窪谷および谷川は、 まず、サファイア基板上に成長した N 極性 GaN 薄膜上に、InAlN 薄膜を MOVPE 成長し、InAlN 薄膜 の最大 InN モル分率として約 67 %を実現した。次いで、N 極性と III 族極性の InAlN を同じ TMIn/(TMIn+TMAI)原料供給比で成長した結果、III 族極性に比べて N 極性の方が数%高い InN モル 分率が得られ、N 極性は高 InN モル分率化に有効であることを示した。さらに、多光子励起フォトルミ ネッセンス測定を用いて GaN 結晶に存在する転位の三次元構造を非破壊で観察できた。一方、末光は、 N極性 GaN HEMT において、逆バイアスアニールによるゲート MIS 界面の品質向上を試み、Ga 極性 HEMT と同じく、ゲート伝達特性におけるヒステリシスの低減効果を確認できた。また、Ga 極性では 見られなかった最大ドレイン電流値の減少が N 極性で確認できたことから、N 極性では逆バイアスア ニールによってソース抵抗が増加し易いと推察できた。さらに、逆バイアスをゲート・ドレイン間にの み印加したアニールにより、ソース抵抗増加の弊害を解消できた。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。また、小林は、MBE に より h-BN 上 AlN バッファ層上に GaN 薄膜を成長した。X 線回折から、h-BN 上に AlN バッファ層を 導入することにより、そのバッファ層上の GaN 薄膜の結晶性が、AlN バッファ層がない GaN 薄膜の 結晶性と比べて、大幅に向上することを明らかにした。さらに、富永は、新奇 GaAs 系半導体混晶を、 分子線エピタキシー法を用いて 180 ℃で GaAs(001)基板上に成長した。また、これらの混晶を X 線回 折法、ホール効果測定法、走査型および透過型電子顕微鏡観察、ラザフォード後方散乱法により評価し た結果、結晶内で相分離や偏析が起きている可能性を確認した。

圧電単結晶を用いた高温圧力センサーの開発

研究代表者:富山県大 唐木 智明 研究分担者:東北大金研 大橋 雄二 吉川 彰

Development of high-temperature pressure sensors using piezoelectric single crystals Tomoaki Karaki, Yuji Ohashi¹, Akira Yoshikawa¹ Department of Intelligent Robotics, Toyama Prefectural University, Toyama 939-0398 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: piezoelectric single crystal growth, pressure sensor, piezoelectric device characterization at high-temperature

Langasite-family Ca₃Nb(Ga_{0.5}Al_{0.5})₃Si₂O₁₄ (CNGAS0.5) single crystal was grown by a Czochralski technique along the *x*axis for high-temperature pressure sensor applications. Electrical resistivity was greatly improved by substituting Al for Ga or thermal treatment in oxygen atmosphere at a high temperature. However, the dielectric features associated with loss tangent jump at about 400 °C were not improved. Oxygen vacancies associated with Nb ions were discussed for DC conductivity and AC loss tangent. Compared with the stable ion valence +5 of Ta, Nb usually has a stable ion valence of Nb⁵⁺ together with a very small amount of Nb⁴⁺ in accordance with its electron structure [Kr]4d4 5s1. It was considered that a very small amount of oxygen vacancy V₀•• associated with Nb⁴⁺ was generated during crystal growth. We suggest that the Nb_{Nb}'–VO•• pair formed a deep level *E*' in the forbidden band. Both the DC conductivity and AC loss tangent in CNGAS were caused by VO•• related to B-site Nb. The DC conductivity corresponded to the long-range motion carriers excited from the Nb_{Nb}'–VO•• pair level *E*' and density of states. The density of *E*' states could be reduced by thermal treatment in oxygen atmosphere or Al substituent. The AC loss tangent corresponded to the short-range motion of VO•• that was hardly removed completely.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

タービンやエンジンの燃焼ルームなどの高温環境で使う圧電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。我々は材料コスト、単結晶育成コストの面から Ca₃NbGa₃Si₂O₁₄ (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。高温での絶縁抵抗率の低下と誘電損失の上昇 を解決するため、本研究では、CNGS 中一部の Ga を Al で置換した Ca₃Nb(Ga_{1-x}Al_x)₃Si₂O₁₄ (*x*=0.1-0.6)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、Ca₃Nb(Ga_{0.5}Al_{0.5})₃Si₂O₁₄ (CNGAS0.5)単結晶は 500℃での電気抵 抗率が10¹⁰Ω・cm に達し、最も有望な候補材料として期待される¹⁾。しかしながら、高温絶縁抵抗率が向上した にもかかわらず、誘電損失は殆ど改善されていない。昨年度の結論として、直流絶縁抵抗とは別に、温度が 400℃ 以上になると、どれかのイオン或いは欠陥が交流電界の誘導により、交流的な伝導率が上昇し、結局誘電損失が 大きくなったことが分かったが、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¹⁾。本研究 では、誘電損失原因の探索、結晶育成の再現、圧力センサの試作を行った。

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

CNGASの原料として CaCO₃, Nb₂O₅, Ga₂O₃, SiO₂, Al₂O₃を使用した。調合・仮焼きした原料を Pt るつぼに融解さ せ、約 1370℃で結晶育成を行った。育成された CNGAS0.5 結晶を厚み約 1.3 mm の *x*-cut に切り出し、両面に Pt 電極を形成した後、高温での絶縁抵抗率や誘電特性を測定した。誘電率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) をもって、誘電損失のメカニズムを討論した²⁾。また、約 2x4x7 mm³の試料 を圧電センサハウジングに設置し、空気圧をかけてオシロスコープで出力電圧を観察した。

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

 $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ (CTGS)結晶はCNGS結晶より電気抵抗率が高いことがよく知られている。その原因として、Taは安定した Ta⁵⁺イオンになるに対して、Nb は Nb⁵⁺イオンと極少量の Nb⁴⁺が共存しているので、結晶育成中

Nb₂O₅ (in melt) --> 2Nb_{Nb}['] + Vo^{''} + 4O₀^x (in crystal) + $1/2O_2\uparrow$ (1) が起こり、酸素欠陥が形成してしまった。CNGAS 結晶の酸素熱処理

 $2Nb_{Nb'} + Vo'' + 1/2O_2(ex) \longrightarrow 2Nb_{Nb'} + O_0^x$ (2)

により、一部の欠陥が解消される。また、Nb⁵⁺はランガサイト構造のBサイトにあり、Bサイトを囲んだのはGa³⁺の入っているCサイトである。イオン結合の強さを表す結合解離エネルギーをもって結合の強さを議論すると、 室温ではGa-Oの結合解離エネルギーが285 kJ/molに対し、Al-Oの方が514 kJ/molである。Al-Oの結合がGa-O よりかなり強いことは、Alの部分置換によりBサイトの酸素欠陥が減少されたと考えられる。Nb_{Nb}'-VO••欠陥 ペアの存在により禁制帯にドナー準位E'ができて、そこから励起されたキャリアは長距離モーションキャリア として働き、直流(DC)伝導の原因となる。E'準位の密度はDC抵抗率ρ0に関連する。以上の分析により、Gaを 部分置換した CNGAS 結晶や酸素熱処理した結晶の電気抵抗率が向上する理由を説明できた。

しかしながら、CNGAS 結晶中の酸素欠陥を完全に除去し切れず、短距離モーションキャリアとして B サイト 中でローカル的に働き、交流(AC) 誘電損失となる。このローカル的な働きは DC 伝導に影響しないが、高温に なると、誘電損失に大きく影響する。

CNGAS0.5 単結晶が優れた電気特性を持ち、最も有望な高温圧電圧力センサの候補材料として期待されるので、 育成の再現を行ったが、成功できなかった。不純物の混入により結晶は少し黄色に着色され、その絶縁抵抗率が 低くなってしまった。原料からやり直した結晶育成は、現在継続中である。

高温用圧電圧力センサを作製するにあたり、まず室温での動作確認を試みた。図1に示すハウジングに圧電結 晶を設置し、コンプレッサによって圧力空気を送り込み、出力電気信号をオシロスコープで観察した。一回目の 実験では、圧電結晶をうまく固定しておらず、振動により結晶が割れてしまった。二回目の実験では、オシロス コープに出力電気信号が観察できなかった。オシロスコープの入力インピーダンスが小さいことは失敗の原因で 直流増幅回路が必要だと思われる。



図1.(左) 圧力センサのハウジング外観;(右) 圧力センサの概略図。

4. まとめ (Conclusion)

極少量の Nb⁴⁺が CNGAS 圧電単結晶中に酸素欠陥を形成し、Nb_{Nb}'-VO•• 欠陥ペアが禁制帯にドナー準位 E' を形成してしまった。そこから励起されたキャリアは長距離モーションキャリアとして働き、DC 伝導の原因と なる。酸素熱処理や AI 部分置換で Nb⁴⁺の量が減らされることにより、CNGAS 結晶の高温 DC 絶縁抵抗率が向上 された。しかし、Nb⁴⁺は完全に除去されず、酸素欠陥が短距離モーションキャリアとして B サイト中でローカル 的に働き、AC 誘電損失となる。特に高温の場合、誘電損失が大きくなる。以上の分析により、CNGAS 圧電単結 晶の導電・誘電損失のメカニズムを説明できた。

高品質で実用化できる CNGAS 圧電単結晶が育成できる技術の確立が求められる。また、圧電圧力センサに関して圧電試料の固定方法や出力電気信号の取り出し回路を再考する必要がある。

<u>引用文献(Reference)</u>

1) 唐木智明、大橋雄二、吉川彰:東北大学金属材料研究所共同利用研究(課題 No17K0089)201804 成果報告書。

2) T. Karaki, K. Ito, T. Fujii, M. Adachi, Y. Ohashi, J. Kushibiki, and A. Yoshikawa: Jpn. J. Appl. Phys., 57, 11UD04, (2018).

溶液成長における溶液構造と結晶性との相関の解明

研究代表者:名大未来研 小泉 晴比古 研究分担者:東北大金研 宇田 聡 Relationship between solution structure and crystal quality for solution growth Haruhiko Koizumi, Satoshi Uda¹ Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Furou-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

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

Keywords: solution growth, crystal quality, dynamics of solvation, electric field, x-ray diffraction

X-ray rocking-curve measurements were performed by using tetragonal hen egg white (HEW) lysozyme crystals grown with and without an external electric field at 20 kHz, focusing on the thermodynamic point of view that the entropy of the liquid phase increases under the application of an external electric field. The decrease in the misorientation in the crystals grown with an external electric field at 20 kHz was observed. That is, the crystal quality was improved by applying an external electric field at 20 kHz. This could be attributed to the change in the dynamics of water around protein molecules, which is caused by applying an external electric field.

1. 緒言

結晶の育成方法には様々な手法が存在するが、熱力学的な平衡状態に近い環境で育成することのできる溶液 成長法は、欠陥密度の極めて低い高品質な結晶の育成が期待できる。このため、SiC といった新素材においても 溶液成長法による高品質結晶の育成が試みられている。

気相成長や融液成長と比較して、溶液成長には、結晶内への構成原子(分子)の取り込みにおける各々の過 程において、「脱溶媒和過程」が存在し、この過程の存在が溶液成長を特徴付けている。そして、これまでに溶 媒和と結晶の成長速度との相関を示す結果がいくつか得られてきた。しかし、溶媒和の構造を直接的に観察す ることは困難なことから、溶液成長における溶媒和と結晶成長機構との関連は十分に理解されていない。特に、 溶媒和のダイナミクスと結晶の完全性との相関を指摘する報告はこれまで全くない。このため、溶液成長 法における「脱溶媒和過程」の物理を知ることは、学理の開拓のみならず、SiC といった実用的な材料の高品質 化のためにも極めて重要である。そこで、本研究課題では、溶媒和のダイナミクスに着眼することにより、 溶液成長における溶液構造と結晶性との相関を明らかにすることを目的とする。

近年我々は、タンパク質結晶を育成する際に添加する NaCl などの塩の濃度を高くすると、分子周りに 配位している水分子の動き(ダイナミクス)が早くなるという報告に着眼し^{(1,2}、NaCl 濃度を高くするこ とにより、脱溶媒和過程が促進されること、及び、結晶の完全性が劇的に向上することを明らかにした⁽³。 しかし、NaCl 濃度を高くするとステップ自由エネルギーが増加するため⁽⁴、結晶の完全性の向上が溶媒和 のダイナミクスの変化のみに起因していると結論付けることはできない。電場印加を行うとタンパク質溶液 のエントロピーが増加すると熱力学的に予測されている。そこで本研究では、電場印加によりタンパク質分子 周りの水分子の構造を壊し、溶媒和のダイナミクスのみを早くした結晶を育成し、その結晶の完全性の評価 を試みた。

2. 実験方法

本実験では、溶液成長のモデルとしてタンパク質の一種である卵白リゾチームを用いた。用いられた卵白リ ゾチーム粉末には、多量のNaClが含まれている。このため、透析を行うことにより、リゾチーム溶液から溶液 中に含まれたNaCl分子を取り除いた。そして、リゾチーム濃度が20mg/mL、沈殿剤であるNaCl濃度が0.86 mol/L となるように溶液を調整し、宇田研究室に設置してある結晶育成装置を用いて、正方晶リゾチームを育成した。 また、本実験では、宇田研究室に設置してある電場印加装置を利用し、20kHzの交流電場を印加しながら育成 した正方晶リゾチームも用意した。

育成された結晶の評価には、高エネルギー加速器研究機構の BL20B が用いられた。また、結晶性の評価手法

には、Ω scan 測定(ロッキング・カーブ測定)が用いられた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に電場印加なし、及び、20 kHz の交流電場を 印加しながら育成した正方晶リゾチームの様々な反射 面から得られたロッキング・カーブ曲線の半値幅 β を プロットした図を示す。ここで、直線の傾きの大きさ が、育成された結晶内の配向不整を意味している。Fig. 1 に示されているように、20 kHz の交流電場を印加し ながら育成された正方晶リゾチームの方が直線の傾き が小さくなっており、結晶内の配向不整が小さくなっ ていることが分かる。また、20 kHz の交流電場を印加 しながら正方晶リゾチームにおける面成長速度の過飽 和度依存性を測定したところ、ステップ自由エネルギ ーには変化がなかった。つまり、この結晶内の配向不 整の減少は、タンパク質分子周りの水分子の構造の破 壊による溶媒和のダイナミクスの変化に起因してい ると考えられる。



Fig. 1 Relationship between $\sin^2 2\theta / \lambda^2 \cdot \beta^2$ and $\sin^2 2\theta / \lambda^2$ for tetragonal hen egg white lysozyme crystals grown with and without an external electric field at 20 kHz.

<u>4. まとめ</u>

本研究を行うことにより、溶液成長における溶媒和のダイナミクスが結晶の完全性に影響を与える一つの証拠を示すことができた。今後はさらに、結晶内の歪みにより敏感な Ω-20 scan 測定を行うことにより、溶媒和の ダイナミクスが結晶の完全性に与える影響について調べていく。

引用文献

- 1) K. Aoki, K. Shiraki, T. Hattori: Applied Physics Letters 103 (2013) 173704.
- 2) K. Aoki, K. Shiraki, T. Hattori: Physical Chemistry Chemical Physics 18 (2016) 15060.
- 3) H. Koizumi, S. Uda, K. Tsukamoto, K. Kojima, M. Tachibana, T. Ujihara: Crystal Growth & Design 18 (2018) 4749.
- H. Koizumi, S. Uda, K. Tsukamoto, M. Tachibana, K. Kojima, J. Okada, J. Nozawa: Crystal Growth & Design 17 (2017) 6712.

火星隕石に含まれる衝撃黒色化カンラン石の結晶学的研究

研究代表者:東京大学総合研究博物館 三河内 岳

研究分担者:東京大学大学院総合文化研究科 竹之内 惇志 東京大学大学院理学系研究科 吉田 英人 東北大学金属材料研究所 杉山 和正

Crystallographic study of shock-darkened olivine in Martian meteorites

Takashi Mikouchi¹, Atsushi Takenouchi², Hideto Yoshida³, Kazumasa Sugiyama⁴ ¹The University Museum, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 ²Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8902 ³Graduate School of Science, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 ⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: shock experiment, Martian meteorites, olivine, shock metamorphism, Raman spectra

Abstract: We are continuing mineralogical and crystallographic analysis of shocked olivine in Martian meteorites. In order to further constrain the shock pressure and peak temperature by shock metamorphism, we performed shock recovery experiments on an olivine-phyric basalt from Kitamatsuura, Nagasaki-prefecture, which is a good analog of Martian shergottite meteorites. The bulk basalt samples were pre-heated at 750 and 800 °C and shocked at 22 and 39 GPa in order to explore the temperature effects on shock features. The recovered samples were analyzed with electron microscopy and micro-Raman spectroscopy, and the results indicate a significant reduction in vitrifying pressure of plagioclase (maskelynitization), which is consistent with previous results by static compressions. The pre-heated basalt further enhanced formation of new structural bonds in shocked olivine such as Si-O-Si bonds which are also observed in highly shocked olivine crystals in Martian meteorites. Further temperature-controlled shock recovery experiments will provide constraints to better understand and to characterize various features found in natural shock events.

1. はじめに (Introduction)

地球の上部マントルの最主要構成鉱物であるカンラン石は、隕石をはじめとする地球外物質中に最も普遍 的に存在する鉱物である。火星隕石中のカンラン石は、強い衝撃の結果、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。このような黒色化の原因は、非常に強い衝撃変成作用によってカンラン 石中に晶出した金属鉄ナノ粒子が原因であり、これまでに我々は、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な観察・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てきた。それらの結果から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を指摘した (Takenouchi et al. 2017; 2018)。また、衝撃圧力や到達温度の見積りをカンラン石に見られる組織から行なっ てきているが、その検証のために岩石の衝撃回収実験の結果と比較することを試みている。しかし、衝撃回 収実験では衝撃圧継続時間が短いことなどの理由から、天然で実際に起こる衝撃現象とは乖離する点がいく つか挙げられる。特に高圧での衝撃回収実験では、試料の昇圧において反射法(reverberation)を採用するた めに、天体衝突における同等の衝撃圧の衝撃(single compression)と比べて到達温度が低いことが明らかにな っている(e.g., Tomeoka et al. 1999)。衝撃時の到達温度は、高圧下での反応速度や鉱物の物性に大きな影響を 与えるため、天体衝突による衝撃変成組織を衝撃回収実験で再現するには到達温度の効果を考慮する必要が ある。そこで、到達温度の差による衝撃変成組織の違いを調べるために、試料を加熱してから衝撃を与える 加熱衝撃実験を行い、常温での衝撃実験の結果との比較を行った。

2. 結果および考察 (Results and discussion)

衝撃実験は物質材料研究機構(茨城県つくば市)の一段式火薬銃を用いて行い、ターゲットはカンラン石の斑晶を含む細粒の玄武岩(長崎県北松浦産)を用いた。この玄武岩試料はカンラン石斑状組織を示し、含まれるカンラン石斑晶は、鉄に富んでおり(カンラン石組成:Fo69-12)、また斜長石はラブラドライト組成であり(An45-69Or-2)、火星隕石(特にカンラン石フィリックシャーゴッタイト)と鉱物組織・組成がよく似ているため、模擬試料としては最適であると考えた。ターゲットの玄武岩試料の加熱はステンレスコンテナの周囲に巻いたカンタル線により行い、コンテナに埋めた熱電対によって温度を測定した(e.g., Sekine 1989)。加熱した状態で2度の衝撃実験を行い、推定衝撃圧と衝撃直前の加熱温度はそれぞれ~22.2 GPa と 800 ℃、~

39 GPa と **750** ℃ であった。回収試料の観察・分析は国立極地研究所の走査型電子顕微鏡(SEM: JEOL JSM-7100F)と顕微ラマン分光装置(JASCO NRS-1000)を用いて行った。

観察の結果、~22.2 GPa/800 ℃ で衝撃実験を行った回収試料中の斜長石は顕微ラマン分析で明瞭なピーク を示さなかった。常温で同じ衝撃圧を与えた試料の斜長石では明瞭なラマンピークが観察されたため、衝撃 時の到達温度が高い場合、斜長石のガラス化(マスケリナイト化)に必要な衝撃圧は低くなることが示され た。これは斜長石に対して静水圧実験で得られていた先行研究の結果と調和的な傾向であった(Kubo et al. 2009)。

また、多くのカンラン石は顕著な衝撃変成組織として波状消光や平面状割れ目が発達しており、常温で同 じ衝撃圧を与えた試料と同様の結果を示した(図1)。しかし、一部のカンラン石では顕微ラマン分光分析に よって通常のカンラン石には見られない、670 cm⁻¹付近に新たなピークが生じていた(図2)。これらは輝石 に見られるような Si-O-Si 結合に起因するピークに近い(Ohashi and Sekita 1982)。また、類似したピークは、 これまでの我々の観察で、火星隕石中の高圧相周囲のカンラン石でも見出されている(Takenouchi et al. 2018)。 これは事前に加熱した衝撃実験であったために、最高到達温度が高く、カンラン石中に新たな結合(e.g., SiO4 dimer)が形成された可能性が示唆される。

この様に衝撃実験時の到達温度を調整することで、斜長石のガラス化圧力の低下やカンラン石中での Si-O-Si 結合の形成など、常温での衝撃実験とは異なる結果が得られた。この様な事前加熱を行った衝撃実験と、静水圧の高圧実験とを組み合わせていくことで、これまでに未知であった圧力継続時間の影響を考慮した、 衝撃変成組織と衝撃圧との関係が明らかになっていくと期待される。



図 1: 22.2 GPa・800 ℃ で衝撃実験を行ったカンラン石の後方散乱電子像。二方向に平行な平面状割れ目が 発達している。ol:カンラン石。

<u>3. まとめ (Conclusion)</u>

- ✓ 事前に加熱した状態で火星隕石を模した玄武岩の衝撃実験を行った結果、斜長石のガラス化(マスケリ ナイト化)圧力の低下やカンラン石中での Si-O-Si 結合の形成などが起こることが明らかになった。
- ~ ~39.5 GPa・750 ℃ で衝撃実験を行った結果、通常のカンラン石には見られない、670 cm⁻¹付近に新たな ラマンピークが生じた。
- ✓ 670 cm⁻¹付近の新たなラマンピークは、輝石に見られるような Si-O-Si 結合に起因するピークに近く、火 星隕石中の高圧相周囲のカンラン石でも見出されているが、カンラン石中に新たな結合 (e.g., SiO₄ dimer) が形成された可能性が示唆される。



図2:衝撃実験によるカンラン石のラマンスペクトルの変化。1:実験前(非衝撃)のカンラン石,2:22.2 GPa・室温で衝撃後,3:28.7 GPa・室温で衝撃後,4:39.5 GPa・室温で衝撃後,5:48.5 GPa・室温で衝撃後,6: ~22.2 GPa・800 ℃で衝撃後,7:~39.5 GPa・750 ℃で衝撃後。1-b と 7-b はカンラン石変質物。~39.5 GPa (7a-1 と 7-a-2)で衝撃実験した試料には670 cm⁻¹に顕著なピークが見られる(矢印で示した部分)。

引用文献 (References)

- Kubo T. et al. (2009) Plagioclase breakdown as an indicator for shock conditions of meteorites. *Nature Geosci.*, **3**, 41-45.
- Ohashi H. and Sekita M. (1982) Raman spectroscopic study of the Si-O-Si stretching vibration in clinopyroxenes. *Jour. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 77, 455-459.
- Sekine T. (1989) Shock-induced phase transformation of graphite-like boron nitride to denser forms. *Jour. Materials Sci. Lett.*, **8**, 872-874.
- Takenouchi A. et al. (2017) Mineralogical study of brown olivine in Northwest Africa 1950 shergottite and implications for the formation mechanism of iron nanoparticles. *Meteorit. and Planet. Sci.*, **52**, 2491-2504.
- Takenouchi A. et al. (2018) Shock veins and brown olivine in Martian meteorites: Implications for their shock pressure-temperature histories. *Meteorit. and Planet. Sci.*, **53**, 2259-2284.
- Tomeoka K. et al. (1999) Experimental shock metamorphism of the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3683-3703.

蛍光体 Scheelite-powellite(灰重石-パウエル石)固溶体の結晶構造解析

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 structure analyses of fluorescent sheelite-powellite solid-solution. Akira Yoshiasa¹, Akihiko Nakatsuka², Kazumasa Sugiyama³, Hirsoshi Arima³ ¹ Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555 ² Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611 ³Institute 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 fluorescent emitter and discovered minerals. The single crystals of $CaW_{1,x}Mo_xO_4$ scheelite-powellite solid solutions (x= 0.0, 0.03, 0.08, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8 and 1.0) were synthesized using a melting method. Fluorescence spectra for the solid solutions were performed using JASCO FP-8300 Fluorescence Spectrometer. The maximum fluorescence peak at 419 nm in the CaWO₄ scheelite end-member greatly decreases in intensity and shifts its peak position to 451 nm with only 3% Mo substitution. The change in fluorescence intensity of weak peak at 300 nm are more moderate than those in the strong main peak at 419 nm, the tendency of change due to the Mo substitution is clearly different between these fluorescence peaks. The single crystal X-ray diffraction experiments for the $CaW_{1-x}Mo_xO_4$ solid solutions (x= 0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8 and 1.0) were carried out and the R1 index $(=\Sigma||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|)$ for CaW1-xMoxO4 solid solutions were convergence to 1.22–1.71 % using anisotropic temperature factors. The expansion of the c-axis and shrinkage of the a-axis and the lattice volume occur with increase the small size Mo contents. The Ca-O_{closer} distances in the solid-solutions increase and the Ca-O_{distant} distances decrease with Mo content. Both the increase in the Ca-O closer distances and the large increase in the angles <Ocloser-Ca-Ocloser are directly related to the expansion of the c-axis. The temperature factor at each site in the structure increases in order of M-, Ca- and O-sites. The Debye temperature Θ_D for each atom can be estimated using the Debye-Waller factor based on the Debye approximation. Obtained Θ_D for Ca, W and O in CaWO₄ are 381, 198 and 534 K, respectively. Obtained Θ_D for Ca, Mo and O in CaMoO₄ are 363, 257 and 503 K, respectively. The Mohs hardness of scheelite and powellite are 4.5 and 3.5, respectively. The tendency of Mohs' hardness is consistent with the estimated Debye temperatures. The fluorescence emission of scheelite is sensitive to impurity and disturbance of three-dimensional periodicity.

1. <u>緒言(Introduction,)</u>

蛍光体や熱電材料、超イオン導電体など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[1-5]。さらに、蛍光体である灰重石やパウエル石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、一例として天然蛍光体である灰重石やパウエル石固溶体[CaW_{1-x}Mo_xO₄ scheelite-powellite solid solutions (x= 0.0,0.03,0.08,0.2,0.3,0.5,0.8 and 1.0)]についての研究詳細を主に報告する。

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

固溶体単結晶を熊本大学設置の高温育成装置により作製した。精密構造解析用に単結晶は真球に整形した。灰重石やパウエル石固溶体及び関連鉱物の構造と物性の詳細を知るために、精密な結晶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。CaW_{1x}Mo_xO₄固溶体 (x=0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8 and 1.0)の単結晶X線回折実験 を実行した。CaW_{1x}Mo_xO₄固溶体のR1指数(=Σ||Fo|-|Fc||/Σ|Fo|)は異方性温度因子を用いて1.22-1.71%に収束した。空間 群・構造決定によりDebye-Waller因子の絶対値測定や化学結合特性等の詳細を議論する。

Scheelite-Powellite系は、構成元素であるタングステン及びモリブデンの物理・化学的特徴から、連続固溶体の形成が 容易であると考えられるにも関わらず、天然で広い範囲に及ぶ連続固溶体の形成の報告はなかった。この系は蛍光材料 として多くの合成実験の報告があり、この系では室温から高温に及ぶ合成実験で、連続固溶体が形成されることが確認 されている。灰重石やパウエル石、フェログソン石には、低対称相や不規則性の強い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。組成変化や固溶体形成による対称性や構造変化、不規則構造の詳細を多様な 物質を合成・解析することで、解明を試みてゆく。今回構造フレームワークの乱れと物性との関連性も調査した。今回 の研究プロジェクトでは、灰重石やパウエル石両端成分、及び固溶体の詳細を原子レベルで明らかにすることによって、 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。

3. 結果および考察(Results and discussion)

合成単結晶試料、及び、甲武信鉱山産や大和鉱山産の試料についても構造解析を行った。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 Debye-Waller 因子等を決定した。両鉱物は、化学式が AMO₄(空間群は $I4_1/a$)の灰重石族鉱物に属し、Ca が A 席、W と Mo が M 席を占める。W と Mo は第6族元素であり、類似の化学的 性質および有効イオン半径((^{IV}W⁶⁺=0.42 Å, ^{IV}Mo⁶⁺=0.41 Å)を有する。したがって、これら2つの元素は置換固溶体を 容易に形成すると推論することができる。しかし、天然での広い組成範囲にわたる固溶体形成の報告はほとんどない。 灰重石やパウエル石は共によく知られている蛍光鉱物であり、灰重石は明るい青みがかった白色の蛍光を発し(図 1)、 パウエル石はクリーム色の黄色の蛍光を発する。JASCO FP-8300 蛍光分光計を用い、254.6nm の励起による、 CaW1-xMoxO4 固溶体(x = 0.0、0.03、0.08、0.2、0.3、0.5、0.8 および 1.0)の蛍光スペクトルを図2に示す。灰重石の 強い発光は3%の Mo 添加により急激に減少し、波長も伸びる。





図1. 甲武信鉱山産灰重石試料の蛍光色(ブルーに発光する)



図2. CaW_{1-x}Mo_xO₄固溶体の蛍光発光特性。254.6nm 光で励起した。

CaW₀₉₂ Mo₀₀₈ O₄から CaMoO₄までの広い固溶域では、発光特性にあまり大きな変化は見られず、主ピーク位置は x = 0.08 ~ 1.0 の範囲で 492 nm 付近にある。結晶の蛍光特性が、数パーセントの Mo を置き換えることによって大きく変化する という観察は、以前の報告と一致している。300 nm 付近の小さな蛍光発光ピークも、Mo の置換に伴って非線形的に強 度が減少する (図 2)。 強度は、Mo 含有量とともに減少し、組成 x=0.3 になるまで、ピークトップ位置の長波長側へ のわずかなシフトが観察される。これら蛍光特性の急激で非線形な変化は、少量の異元素の置換と周期性の局所的な乱 れによって発生する。

図3に、CaW1-xMoxO4 固溶体についての格子定数 a および c ならびに格子体積の組成 x に対する変化を示す独特な 格子定数の変化が観測される。 小さなMoが増加するにつれて、固溶体において a 軸の連続的な減少および c 軸の増 加が観察される。灰重石型 CaMO4 構造は、8 配位の A サイトと四面体の M サイトから構成されています(図4)。 C a サイトおよびMサイトは、それぞれ空間群 I4₁/a のワ Wyckoff 位置 4 a および 4 b にあり、原子座標 x、y および z に自由度はない。対照的に、酸素 O は一般的な位置にあり、原子座標の自由度は 3 である。 灰重石型構造における原 子配列は、格子定数(a および b) および結晶学的には 1 種類の酸素原子位置の原子座標によって表される。結晶学的 には、Mサイト中のカチオンと酸素との間の距離は一種類である。図4に固溶体の結晶構造を示す。固溶体中のCa-O_{closer} 距離は、Mo含有量と共に増加し、Ca-O_{distant}距離は減少する。固溶体中のCa 多面体の<O_{closer} 合O_{closer} 角度は、Moの 量が増えるにつれて特に増加する。Ca-Ocloser 距離の増加と<Ocloser Ca-Ocloser 角度の大幅な増加の両方が、ユニーク な c 軸の増加に直接関係している(図 5)。.





図4. 灰重石型 CaW_{0.51}Mo_{0.49}O₄ の結晶構造。角度 <O_{closer}-Ca-O_{closer}の増加がc軸の増加に関係している。



図 5. CaW_{1-x}Mo_xO₄ 固溶体における Ca-O 距離と O-Ca-O 角の組成依存性

 $CaW_{1x}Mo_xO_4$ 固溶体における温度因子は、基本的にMo含有量の増加と共に増加する。Ca および O 原子に関する平均 二乗変位の Ueq 値は、CaWO4 における 0.00735(8)および 0.00948(18) Å² から、CaMoO4 における 0.00817(4)および 0.01065(8) Å²まで増加する。W系よりも高い Debye 温度を有するMo系の原子は、大きい Ueq を有している。Debye 温 度は、物質固有の物理量として、異種物質間で比較できる有用な指標の一つである。 Debye 温度は、結晶の硬さなど の物性と相関している。 各原子の Debye 温度は、Debye 近似に基づいて Debye-Waller 因子から導くことができる。Ueq の値を使用して各原子の Debye 温度を導いた。CaWO₄灰重石のCa、WおよびOについて得られた値は、それぞれ381K、 198K および 534K であった。 CaMnO₄パウエル石のCa、MoおよびOについて得られた値は、それぞれ363K,257K および 503K であった。 灰重石とパウエル鉱のモース硬度は、それぞれ4.5 と3.5 である。 モース硬度の傾向は今回の 観測と一致している。Wo Debye 温度は198K であり、MサイトでのWの有効ポテンシャルは柔らかいことが CaWO4 のトータルのデバイ温度 0D を低下させている原因である。灰重石-パウエル石固溶体の機械的・熱的性質は、M 席の元 素の影響を大きく受けている。

3. <u>まとめ(Conclusion)</u>

天然産蛍光体の灰重石-パウエル石固溶体では非線形な蛍光発光特性の組成依存性が観測される。また、連続固溶体 構造の系統的な変化を原子レベルで解析に成功し、小さなMo置換によるc軸の増加現象や、熱振動特性の変化を定量的 に明らかにした。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、Debye-Waller因子の 回折法による精密決定、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。ここでは陽イオン席の歪みやUeq等を中心に述べてきた。 今後は、この成果に基づき、新規有用デバイス創作に向けた研究へと展開したい。結晶のランダム性・不均一性の構造 評価が、物性のダイナミクスの理解に大きく貢献できると考えている。

超イオン導電体の代表の一つであるHfO2の相転移に伴う構造変化の詳細研究も公表できた。高温相である立法晶相で 初めて詳細な格子常数変化と熱体積膨張変化を観測できた[2]。蛍石型の超イオン導電体であるジルコニア、ペロブスカ イト型の機能性材料、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[1-5]。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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- Crystal structure refinement of MnTe2, MnSe2, and MnS2: cation-anion and anion-anion bonding distances in pyrite-type structures. Makoto Tokuda, Akira Yoshiasa, Tsutomu Mashimo, Hiroshi Arima, Hidetomo Hongu, Tsubasa Tobase, Akihiko Nakatsuka, Kazumasa Sugiyama. Zeitschrift fuer Kristallographie, accepted.
- Pre-Transitional Behavior in Tetragonal to Cubic Phase Transition in HfO2 Revealed by High Temperature Diffraction Experiments. Tsubasa Tobase, Akira Yoshiasa, Hiroshi Arima, Kazumasa Sugiyama,Osamu Ohtaka, Tomotaka Nakatani, Ken-ichi Funakoshi, and Shinji Kohara. Phys. Status Solidi B (2018), 1800090 (5 pages). DOI: 10.1002/pssb.201800090
- Crystal structure refinement and chemical formula of prosopite, CaAl2F4((OH)4-xFx) x = 0.0-1.0. Hidetomo HONGU, Akira YOSHIASA, Aya TESHIMA, Hiroshi ISOBE, Kazumasa SUGIYAMA, Hiroshi ARIMA, Akihiko NAKATSUKA, Koichi MOMMA and Ritsuro MIYAWAKI, J. Mineral. Petrol.Sci. 113 (2018) 152-158.
- 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
- 5) 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

多孔性粒子を利用した難水溶性薬物の溶解性および放出性制御に関する検討

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 内山博雅, 東北大金所 有馬 寬,杉山 和正

Control of dissolution and release profile of poorly water-soluble drugs using porous materials Kazunori Kadota¹, Yuichi Tozuka¹, Hiroshi Arima², Kazumasa Sugiyama²

¹Laboratory of Formulation Design and Pharmaceutical Technology, Osaka University of Pharmaceutical Sciences,

Osaka 569-1094

²Institute of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: powder X-ray diffraction, dissolution profile, calcium carbonate

We studied the improvement of dissolution properties of poorly water soluble drugs and control the drug release from the porous particles. Here, the porous materials of the silica and calcium carbonate were used. The composite materials of drugs and calcium carbonate were prepared by rotary evaporation method. The crystal properties of drugs on the calcium carbonate were detected by powder X-ray diffraction.

The crystallinity peak of drugs were smaller by preparing the composite particles of drugs with calcium carbonate. As a result, the dissolution properties of drugs were different by the physical mixture of drugs with calcium carbonate. We will investigate the composite structure of drugs with porous materials by small angle X-ray scattering and powder X-ray diffraction.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

超高齢社会の日本では、現在医療費削減のために、健康食品やサプリメントを利用したセルフメディケーションが促進されている.しかし、これらの製品中に含まれている有効成分には、水に対する溶解性が低いものが数多く存在する.さらに、健康食品やサプリメントは、医薬品と異なり服用する時間が決められていない、したがって、食品中有効成分の効果が十分に発揮されていないことが問題となっており、難水溶性有効成分の溶解性改善を含めた溶出速度を制御した製剤開発が求められている.これまで、難溶性化合物を多孔性のシリカに非晶質で吸着させることで溶解性を改善する検討が数多くなされてきた1).一方、炭酸カルシウムは食品添加物として認められているが、粒子特性制御の困難さから、薬物の溶出改善や溶出速度制御の添加剤としての使用例がほとんどなかった.

本研究では、米ぬかに含まれるファイトケミカルであり、既に健康食品やサプリメントの有効成分として使用 されているフェルラ酸をモデル化合物として、粒子特性を制御した炭酸カルシウムによる溶解性改善や溶出速度 制御に関する検討を行った.炭酸カルシウムの粒子特性として、粒子径、細孔径、細孔容積などを制御したカル サイト及びバテライトを使用した.

2. 実験方法(Experimental procedure)

2.1 試料

モデル化合物として抗酸化作用を有するフェルラ酸 (FA) を用いた. また, 炭酸ガス化合法により, 2 つの異なる炭酸カルシウムの結晶多形であるカルサイト及びバテライトを調製した. Table1 には,今回使用した炭酸カルシウムの粒子特性を示す.

2.2 多孔性物質への薬物吸着

フェルラ酸 10mg をエタノール 1mL 中に溶解させ, 異なる結晶形の炭酸カルシウム 40mg と混合し, デシケ ーター内で室温下,真空乾燥させ, エタノールを留去し, 製剤を調製した.

2.3 評価方法

粉末 X 線回折装置 (RIGAKU 製, Miniflex600) を用いて 4°/min, 5~35°で測定し薬物原末, 物理的混合物 (PM) 及び調製した試料について結晶性の評価を行った. また, 30mL スケールの溶出試験を行い, 溶出挙動を評価した.

	Calcite	Vaterite
Average particle size (µm)	4.54	4.60
Specific surface area (m ² /g)	149.9	137.0
Pore volume (cm ³ /g)	0.555	0.164
Average pore size (nm)	14.8	4.79

Table1. Particle properties of synthetic calcium carbonate

3. 結果および考察(Results and discussion)

3.1 粉末 X 線回折

Fig1に粉末X線回折の結果を示す.物理的混合物においてはフェルラ酸由来の結晶ピークが確認できるが,真空乾燥製剤はどちらの結晶形においても結晶ピークの消失がみられた.このことから,フェルラ酸は炭酸カルシウムを添加剤として製剤化すると,製剤中に非晶質状態で存在すると考えられる.

3.2 溶出試験

Fig.2に、フェルラ酸原末、フェルラ酸と炭酸カルシウムの物理的混合物及び真空乾燥により作製したサンプルの溶出試験の結果を示す.バテライトを用いて真空乾燥により作製した製剤は、フェルラ酸原末に比べ溶出が遅延した.







4. まとめ (Conclusion)

結晶形の異なる多孔質炭酸カルシウムを添加剤としてフェルラ酸を物理的混合すると、溶出速度が上昇するの に対し、製剤化するとフェルラ酸の溶出が遅延することが明らかとなった.また、結晶形の違いは溶出速度に影 響を及ぼすことが示唆された.

<u>引用文献(Reference)</u>

1) Yu et al., J. Cotrol. Release, 292, 329-347 (2017)

2) Yamanaka et al., Adv. Powder Technol., 29, 606-610 (2018)

NaCa2Cu2V3O12 ガーネットの構造相転移とデバイ温度の決定

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 寬

Akihiko Nakatsuka, Akira Yoshiasa¹, Kazumasa Sugiyama², Maki Okube², Hiroshi Arima²

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Ube 755-8611 Graduate

School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: NaCa₂Cu₂V₃O₁₂ garnet; single-crystal X-ray diffraction; phase transition; Debye temperature

Variable-temperature single-crystal X-ray diffraction study of $NaCa_2Cu_2V_3O_{12}$ garnet was conducted in the range of 123 to 773 K. The present study confirmed that there was no phase transition in this compound in the investigated temperature range, although the previous study reported that the phase transition from cubic to tetragonal symmetry occurred at a temperature below 250 K. It is concluded therefore that the significant static disorder components in constituent atoms observed from the temperature dependence of mean square displacements (MSDs) of the atoms is not due to the reduction of symmetry.

<u>1. 緒言</u>

ガーネット化合物(X₃Y₂Z₀),)は、YIGやYAGなどの磁性材料・光学材料に代表されるように、 さまざまな実用材料として応用されており、材料科学的に非常に重要な物質群である。その結晶構 造は一般に立方晶系(空間群 Ia3d)をとり、X、Y、Z の各陽イオン席には様々な陽イオンが占有し うる。本研究で取り上げたバナジン酸塩ガーネット NaCa2Cu2V3O12は、8 配位 X 席を Na⁺と Ca²⁺、6 配位 Y 席を Cu²⁺、4 配位 Z 席を V⁵⁺が占有している。とくに、6 配位(八面体配位)の Cu²⁺は d⁹の 電子配置をもち、ヤーン・テラー効果が強い遷移金属イオンである。過去の研究において、この化 合物は約 250 K 以下で、協同ヤーン・テラー効果によって立方晶から正方晶へ相転移すると報告さ れた¹⁾が、その相転移の有無を含め、詳細は明らかではない。構造相転移は原子の熱振動と深く関 係していることから、熱振動挙動の詳細を明らかにすることは構造相転移メカニズムの解明にとっ て重要である。また、単結晶 X 線構造解析から求まる原子の平均二乗変位の温度依存性にデバイモ デルを適用することによって各原子におけるデバイ温度の異方性が決定でき、それによって各原子 におけるポテンシャルの異方性を見積もることができる。ポテンシャル係数は力定数に相当し、結 合の強固さなど周りの原子からの相互作用の大きさを知る指標となる。そこで本研究では、 NaCa₂Cu₂V₃O₁₂ガーネットの単結晶 X 線回折の温度変化実験を行い、相転移など結晶構造の温度依 存性の詳細を明らかにし、原子間相互作用と深く関係している各原子のデバイ温度の決定を目的と する。

2. 実験方法

出発物質として Na₂CO₃, CaCO₃, CuO, V₂O₅を用い、FZ 法により NaCa₂Cu₂V₃O₁₂ ガーネット単 結晶を育成した。X 線回折強度測定(MoK α 線: λ = 0.71069 Å)には、直径 0.12 mm の大きさに整 形した単結晶試料を用い、2° ≤ 2 θ ≤ 100°の領域で4 軸回折計により、123 ~ 773 K の温度範囲内の 13 個の温度点で測定を行った。得られた回折強度データに対して、Lp 補正・吸収補正・消衰補正を行 った。測定した 25 個の反射の 2 θ 値から最小二乗法により格子定数を決定した。構造精密化には、 最小二乗プログラム RADY を用いた。立方晶ガーネット構造を仮定した構造精密化の結果、各温度 での信頼度因子は、R = 1.58~1.97%および R_w = 1.03~1.32%に達した。

3. 結果および考察

X線回折の温度変化実験の結果、773Kまでは結晶性を維持しているが、873Kでは完全に結晶性 が失われることがわかった。773 K までの温度範囲内で測定したすべての格子定数は、既報の結果 ¹⁾とは対照的に、誤差の範囲内でa=b=c, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ の関係を満足していた。さらに、立方晶を 仮定した格子定数 a と単位格子体積 V は、ともに温度が上昇するにつれて単調増加し、相転移に伴 う不連続的な変化は見られなかった。このように、格子定数の観測では、測定したすべての温度に おいて立方晶からのずれを確認することはできなかった。一方、原子の平均二乗変位(MSD)の温 度依存性にデバインモデルフィットを行い、各原子のデバイ温度と静的変位成分を求めた結果、この 化合物中のすべての原子において有意な静的変位成分が存在することがわかった。さらに、立方晶 Ia3dの消滅測を破る禁制反射{200}が観測された。これらの観測から、実際はより低い対称性をもつ 可能性を否定できない。そこで、禁制反射{200}の出現が低対称化によるものか、あるいは、多重散 乱に起因するものかを調べるために Ψ スキャンを行った。その結果、Ψ 角の変化に伴い、回折強度 が敏感に変化している様子が観測された。このことから、観測された{200}反射は多重散乱の可能性 が高く、NaCa₂Cu₂V₃O₁₂が低対称化している可能性は低いと考えられた。これについて、さらなる確 証を得るために、空間群 Ia3d(立方晶)のサブグループのうち、{200}反射の出現を許容する R3c、 R3、Fddd、Ibca、I2/a、I1の6種類の対称性を仮定した構造モデルでの構造精密化を試みた。その結 果、各構造パラメータにおいて、立方晶 Ia3d 構造からの有意なずれは観測されなかった。この結果 は、NaCa2Cu2V3O12で観測された各原子の大きな静的変位成分は低対称化によるものではないことを 示している。

<u>4. まとめ</u>

NaCa₂Cu₂V₃O₁₂ガーネットの単結晶 X 線回折の温度変化実験を行い、123~773 K の温度範囲内の 13 個の温度点で構造精密化を行った。その結果、過去の研究において報告された立方晶から正方晶 への相転移は存在しないことが明らかになった。今後、各原子で観測された有意な静的変位成分が何 に起因するのかを明らかにしていく予定である。また、今回の研究で 8 配位イオン (Na⁺, Ca²⁺)、6 配 位イオン (Cu²⁺)、4 配位イオン (V⁵⁺)、 O^{2-} イオンのデバイ温度はそれぞれ 368(5) K、304(5) K、435(13) K、559(9) K と求められたが、これらから各イオンのポテンシャルを求め、原子間相互作用の詳細に ついても今後検討する予定である。

引用文献

1) Z. A. Kazei et al.: Sov. Phys JETP 56 (1983) 854-864.

ペロブスカイトスラブ型酸化物 Sr2(Ta,Nb)2O7における

局所構造とドメイン構造

研究代表者:九工大工 堀部 陽一 研究分担者:九工大工 森谷 一史

Crystal structure and nano-structure of perovskite-slab oxide Sr₂(Ta,Nb)₂O₇ Yoichi Horibe, and Kazufumi Moritani Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Fukuoka 804-8550

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

Crystallographic features in Sr₂Ta₂O₇ polycrystalline samples have been investigated by electron diffraction technique utilizing transmission electron microscopy. Electron diffraction patterns with the electron incidence parallel to the $[1\bar{1}2]^*$ direction reveal the presence of double-periodic superlattice reflection spots with the modulation wave vector $\vec{q} = (1/2 \ 1/2 \ 0)$. Furthermore, the superlattice spots on the $[1\bar{1}0]^*$ axis were found to be due to multiple scattering because of the absence of $1/2 \ \bar{1}/2 \ 0$ spot in the $[110]^*$ electron diffraction pattern. These results clearly indicate that the ionic distortions associated with the origin of the $1/2 \ \bar{1}/2 \ 0$ -type superlattice reflection spots are originated from transverse ionic distortions perpendicular to the $[1\bar{1}0]^*$ direction, leading to the double-periodicity along the $[1\bar{1}0]^*$ direction in this system.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

現在、集積回路中のキャパシタ面積の微小化などの要請から、高誘電率材料が注目されている。 高誘電率 材料の一種である Sr₂(Ta_{1-x}Nb_x)₂O₇は、母相としてタンタル酸ストロンチウム Sr₂Ta₂O₇およびニオブ酸ストロンチ ウム Sr₂Nb₂O₇を有する混晶系材料であり、x を系統的に変化させることで、x=0 である Sr₂Ta₂O₇のキュリー温 度 166 K から、x=1 である Sr₂Nb₂O₇の 1615 K まで連続的に強誘電相転移温度を変化させることが出来るため[1]、 使用環境に適した高誘電率材料を作製出来ると期待されている。しかしながら本系において、各温度域におけ る Sr₂Ta₂O₇および Sr₂Nb₂O₇での結晶構造の詳細は解明されておらず、誘電率に大きな影響を及ぼす結晶構造の 温度変化の詳細についても未だ不明な点が多い[2]。特に温度変化に伴う構造相転移の存在は、混晶系材料 Sr₂(Ta_{1-x}Nb_x)₂O₇における誘電特性に大きな影響を及ぼすと考えられることから[2]、これらの母物質における結晶 構造の詳細および構造変化について明らかにすることは必要不可欠であると言える。そこで本研究では、混晶 系高誘電率材料 Sr₂(Ta_{1-x}Nb_x)₂O₇における結晶構造およびその温度変化について明らかにするため、まず母相の一 つである Sr₂Ta₂O₇について試料作製を行うと共に、室温での結晶学的特徴について透過型電子顕微鏡(TEM)によ る電子回折法および明・暗視野法により明らかにした。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

観察に用いた試料は、固相反応法を用いて作製した Sr₂Ta₂O₇ セラミックス試料である。作製した試料の 平均構造解析は、Rigaku SmartLab 粉末 X 線回折装置を用いて行った。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-3000F(加速電圧:300kV)および 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、従来の研究により示唆されている高対称構造(空 間群:Cmcm)を基準に行っている。

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

作製したセラミックス試料から得られた X 線回折曲線において、目的物質である Sr₂Ta₂O₇および主要不 純物相である Sr₅Ta₄O₁₅の回折ピークとは一致しないピークが観察されたことから、本物質における超構造の存 在が示唆された。その詳細について明らかにするため、様々な電子入射方向から電子回折図形の撮影を行った。 図1は、Sr₂Ta₂O₇セラミックス試料から得られた室温における電子回折図形である。図1(a) ~ 1(c)における電子 線の入射方向は、それぞれ[001]*方向、[110]*方向、[201]*方向にほぼ平行である。図1(a)においては、強度の強 い基本格子反射のみが出現しており、これらの回折斑点は基本的に Cmcm 構造によるものとして矛盾なく説明 することができる。一方、図1(b)および図1(c)において、矢印 A で示すような、1/2 $\overline{1}$ /2 1 タイプ位置に弱い強 度の超格子反射が観察できる。これらの超格子反射のうち、(b)において矢印 B で示すような 1/2 $\overline{1}$ /2 0 超格子反 射は、(a)における 1/2 $\overline{1}$ /2 0 位置には見出されない。この結果は、1/2 $\overline{1}$ /2 0 位置の回折斑点は多重回折によるも のであり、これらの超格子反射の出現は[110]*方向に対して垂直な横波イオン変位に起因することを示唆してい る。以上の結果から、超格子反射の出現に関係したイオン変位は[110]*方向に対して垂直な横波変位であり、こ の横波変位を示すイオンが[110]*方向に沿って 2 倍周期を持つことを示していることが明らかとなった。

4. まとめ (Conclusion)

Sr₂Ta₂O₇セラミックス試料における結晶構造の特徴について、透過型電子顕微鏡を用いた電子回折法により調べた。電子回折図形中には、[112]*方向に沿った2倍周期の超構造が見出された。これらの超格子反射のうち、[110]*軸上の超格子反射波多重回折によるものであることが明らかとなった。この結果は、超格子反射の出現に関係したイオン変位は[110]*方向に対して垂直な横波変位であり、この横波変位を示すイオンが[110]*方向に沿って2倍周期を持つことを示していることを示している。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] N. Yamamoto, K. Yagi, G. Honjo, M. Kimura, and T. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. 48, 185 (1980).

[2] N. Ishizawa, F. Marumo, and S. Iwai, Acta Cryst. B37, 26 (1981).



図1 Sr₂Ta₂O₇セラミックス試料から得られた室温での電子回折図形。電子線の入射方向は、それ ぞれ(a) [001]*方向、(b) [110]*方向、(c) [201]*方向にほぼ平行である。

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2

研究代表者:原子力機構 小林 徹 研究分担者:京大 山村 朝雄、原子力機構 土井 玲祐 鈴木 伸一 矢板 毅

Elucidation of ion recognition mechanism of 5f-elements by organic ligands 2 Tohru Kobayashi¹, Tomoo Yamamura², Reisuke Doi¹, Shinichi Suzuki¹, Tsuyoshi Yaita¹ 1Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency ²Institute 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. To date, unfortunately any suitable crystal for x-ray analysis has not been obtained; therefore, we measured solution structure by using XAFS at the BL22XU of SPring-8. The XAFS spectrum indicated that two PTA molecules coordinate to Ce(IV) as tridentate ligand, and interaction of N donors relatively weaker than O donor.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

アクチノイドやランタノイド効率的に分離するための分離法の開発は、原子力発電で生ずる使用済み核燃料 の処理・処分方法の確立等に関連する非常に重要なテーマである。これらf電子系元素は、そのf軌道電子の殆 どが閉殻のs,p軌道の内側に存在しており、一般的には化学結合にはほとんど関与しないと考えられている。従 って、これら元素の有機配位子との錯形成反応に関連する化学的性質はよく似ており、その分離は困難な場合 が多い。しかしながら一方で、アクチノイドの5f軌道電子についてはその一部が化学結合に関与することが指 摘されており、この結合への参加の程度の差を使うことで、例えば有機配位子などによりアクチノイドとラン タノイドの相互分離が実現できると考えられる。さらに近年、有機配位子の微細な伸縮や分子の歪みなど高度 な分子制御することでイオンサイズを精密に認識できることなども明らかにしており、この性質を利用した5f 元素間の効率的な相互分離にも興味が持たれる。そこで本研究では、これらの有機配位子の特性を制御するこ とで特定のアクチノイドを効率的に認識できる化合物を設計・開発することを目的とし、種々の有機配位子に よる U, Th 等とのアクチノイド錯体の詳細な構造解析や各種分光測定を実施し、そのイオン認識メカニズムを明 らかにする。

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

ウラン (IV) および PTA (N-alkyl-N-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide) を混合した溶液試料中からの単

結晶の作成を試みた。また、ウラン (IV) の代替としてセリウム (IV) を用い、種々の条件下で PTA と混合した溶液錯体試料の XAFS スペ クトル測定を SPring-8 の BL22XU にて実施した。

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

ウラン(IV) および PTA を混合した溶液試料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はできなかった。そ こでウラン(IV)の模擬としてセリウム(IV)を用い、その錯体構 造を明らかにすることを目的に、種々の条件下における PTA との混 合溶液の 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



EXAFS 動径構造関数

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ピークが観察された。2.0Å付近 の第一ピークは主として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すると考え られ、第一ピークの遠距離側にショルダーが観測されることから、それぞれの結合距離は異なると考えられる。 また、カーブフィッティングの結果より、PTA の酸素との結合距離は窒素と結合距離より短いことが示唆され 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。カーブフィ ッティングの結果より炭素原子はおおよそ 10 個存在することが示され、このことは、PTA が三座配位子として 働くこと、2分子の PTA が配位していることを示唆している。また、溶液の酸濃度を増加させると PTA は解離 する傾向にあり、これは PTA の窒素原子のプロトン化によるものと推測される。さらにこの解離の過程におい て EXAFS 動径構造関数のピーク位置に明確なシフトが見られ、このことは上記とは構造が異なる化学種の生成 を示唆している。

4. まとめ (Conclusion)

今回の実験では、単結晶構造解析に適したウラン錯体の単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詳細な情報を得ることができた。今後も、U(IV)-PTA 錯体の結晶試料作成および結晶構造解析を試み、XAFS 実験の結果と併せて議論することで、より詳細な配位メカニズムの解明を進める予定である。

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 : 東北大理 平野 祐作 東北大博物館 長瀬 敏郎 東北大金研 杉山 和正 川又 透

Structural variations of minerals having modulated structure with increasing temperature Takahiro Kuribayashi¹, Yusaku Hirano², Toshiro Nagase³, Kazumasa Sugiyama⁴, Toru Kawamata⁴ Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 ²Undergraduate Student, Department of Earth Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 ³The Tohoku University Museum, Tohoku University, Sendai 980-8578 ⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: triphylite, olivine-type structure, high-temperature, phase transformation

Single-crystal and powder X-ray diffraction experiments, EPMA analyses, BSE observations and synchrotron XAFS measurements were conducted on natural triphylite, Li(Fe, Mn)PO₄ and heat-treated one to investigate the thermal behavior of natural triphylite. Samples were heated under atmospheric conditions up to 800°C to force oxidizing.

Characteristic texture, which seems to be exsolution lamellae, was observed in heat-treated samples by BSE observations. The similar texture was observed in a silicate mineral with olivine-type structure found in an angrite meteorite. EPMA analyses shows that the chemical composition of dark long-narrow regions has little Mn contents and the Mn / (Fe +Mn) ratio of light regions become higher than that of before heating. As the results from powder X-ray diffraction measurements and EPMA analyses for a heat-treated sample, the dark area can be assigned to $Li_3Fe^{3+}_2(PO_4)_3$ and the light area is to be (Li, \Box)(Mn²⁺, Fe³⁺)PO₄. Synchrotron XAFS measurements preliminary showed that Fe²⁺ in sample changes to Fe³⁺ after heat-treated.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

LiFePO₄ (triphylite)やLiMnPO₄ (lithiophilite)として知られる天然鉱物では、FeやMnの価数変化に対応して、この他にheterosite (□Fe³⁺PO₄), purprite (□Mn³⁺PO₄), sicklerite (Li, □)(Mn²⁺, Fe³⁺)PO₄および ferrisicklerite (Li, □)(Fe³⁺, Mn²⁺)PO₄ の4種の鉱物種が存在する(□は空席を示す)。こうした遷移金属元素の価数変化の性質を利用して本系列鉱物は、Liイオン電池材料物質として産業的に注目され、材料物質科学的な研究ならびに実用化が進められている。本系列鉱物の構造タイプは、直方晶系のオリビン型構造である。このオリビン型構造を持つ鉱物グループでは、欠陥を伴った変調構造(長周期型)を有するものとして、(Fe²⁺□0.5)Fe³⁺SiO₄の laihunite (単斜晶系)が存在している。本研究の対象鉱物では、Fe や Mn の価数を変化させることで Li 席に空席が生じることから、前述の例のように変調構造を作る可能性が十分に考えられるが、この点に着眼した研究はなされていない。本研究では、大気中で対象鉱物を加熱し、強制的に酸化させることでどのような構造的な変化が生じるかについて再検討するために単結晶法による X 線回折実験、組成分析、放射光 XAFS 測定を行なった。

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

実験には、Parker 鉱山産の triphylite を使用した。本試料の triphylite 相当部分は、見かけ上、色が異なっている 部分が観察されている。エネルギー分散型の EPMA(JEOL, JSM-5410)による Li を除いた組成分析の結果、平均分 析値は P₂O₅ 48.64 wt.%, MnO 20.67 wt.%, FeO 24.44 wt.% total. 93.75%であり、Fe_{0.51}Mn_{0.43}P_{1.02}O_{3.5}の組成式を得た。 Fe : Mn 比は 54 : 46 である。組成分析の結果から、Fe の一部は三価であることが推察される。未処理試料および 800°C を 5 時間経験させた試料の常温における単結晶 X 線回折実験を行なった。単結晶 X 線回折実験は、グラフ ァイトで単色化した MoK α 線(λ = 0.7107 Å, 出力 50 kV, 30 mA)を用いた四軸型自動 X 線回折計(Rigaku, AFC-7S)で おこなった。また、両試料に関する XAFS の放射光実験により試料中の Fe ならびに Mn の価数決定を試みた。な お、対象鉱物の高温酸化実験は、マッフル炉(Sirota, Super 100T)を用いて空気雰囲気で 800°C まで昇温して行なっ た。参考までに本試料は 850°C 付近で融解した。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

熱処理前と熱処理後(800 度で 5 時間保持)の試料に対する後方電子散乱像(BSE 像)を figure 1 に示す。また、熱 処理後の試料を粉末にし、粉末 X 線回折法による相同定を試みた結果、triphylite (or lithiophylite), hematite の他, monoclinic-LFP(単斜晶), rhombohedral-LFP(菱面体晶)などのピークが確認された。

BSE 像からは、熱処理前に一様であった組織が、加熱処理後、特定の2方向に沿って分離した組織へと変化する様子が確認された。対象鉱物に対するこれまでの研究報告では、粉末試料による実験が主であったため、このような組織変化に関する報告を確認出来ていないが、惑星科学的視点では、同じオリビン型構造を持つ angrite 隕石中の Ca を含む Mg-Fe オリビンにおいて同様な組織が観察され、離溶組織と解釈されている(Mikouchi et al. 1995)。

また試料の最外縁部には、Fe 成分が濃集した非常に狭い領域(hematite)が存在する。EPMA による Li を除いた 組成分析を各領域に行った結果、分離した暗く細長い領域は、triphylite 的な組成を持つが Mn がほとんど含まれ ていないことが判明した。一方、明るい部分の化学組成は、暗い部分と同様 triphylite 的な組成を有しているが、 hematite や前述の暗い部分の分離に伴って Fe 量が減少するため、Mn / (Fe+Mn)が高い組成に変化していることが 明らかとなった。粉末 X 線回折実験の相同定の結果と対比すると、暗い領域が monoclinic-LFP もしくは rhombohedral-LFP に相当し、その化学組成式は、Li 量を理想値とした時に Li₃Fe³⁺2(PO₄)₃ と考えられる。同じく、 明るい部分に関しても、Li 量を理想値とした時に(Li, □)(Mn, Fe³⁺)PO₄ と考えられる。予察的な放射光 XAFS 測定 から、加熱処理後の試料中の Fe の価数はほぼ三価に変化していることが示唆されており、この解釈を支持してい る。しかしながら、現時点では Li 量に関する情報がないため、生成された相の化学組成に関しては引き続き検討 していく必要がある。

熱処理後の試料に対する単結晶 X 線回折実験により、格子定数の決定と結晶構造の精密化に成功した。明るい部分の結晶の格子定数は、熱処理前と比べて明らかに大きな値を示している(a 軸長,4.7154(1) Å->4.745(2) Å; b 軸, 10.3921(4) Å->10.4133(11) Å; c 軸長,6.0513(7) Å->6.0862(12) Å)。この傾向は、Fe が二価から三価に変化する時のイオン半径の変化としては逆センスであり、矛盾するように見える。しかしながら、組成分析の結果、該当領域はFe の析出に伴って、Mn / (Fe+Mn)比が相対的に高くなることが示されており、Mn 量の増加に伴う格子定数の増加(Losey et al. 2004)で一部説明することが可能である。残念ながら、現時点ではLi 量に関する情報がないため、より正確な議論を進めるためにはLi 量を確定していく必要がある。



Figure 1. BSE images of natural triphylite and heat-treated one: (a) a non-treated sample; (b) and (c) heat-treated samples.

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) Mikouchi T., Takeda H., Miyamoto M., Ohsumi K. and McKay GA. Am. Mineral. (1995) 80:585-592.
- 2) Losey A., Rakovan J., Hughes JM., Francis CA. and Dyar MD. Can. Mineral. (2004) 42: 1105-1115.

CeF₃薄膜光伝導型紫外光センサにおけるフッ素欠陥制御

研究代表者:名工大 小野 晋吾 研究分担者:名工大 加藤 誠也 東北大金研 山路 晃広 東北大 黒澤 俊介

Control of fluorine defects in photoconductive UV sensors based on CeF_3 thin films

Shingo Ono, Seiya Kato, Akihiro Yamaji¹, Shunsuke Kurosawa²

Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555

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

² New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: fluoride thin film, ultraviolet light, annealing treatment, photoconductive detector

For monitoring ultraviolet light sources, we have developed ultraviolet detectors using fluoride materials which is high durability against ultraviolet light irradiation and wide bandgap material. The detector performance is depending on the content of defects. Here, we report the influence of vacuum annealing treatment which is the method of defect control due to development of high performance ultraviolet detector. We fabricated CeF_3 thin films by pulsed laser deposition method. Thin film was deposited on SiO_2 substrate at 400 °C in vacuum condition. Thereafter, annealing treatment was carried out for 3 hours at 200, 400, 600 °C in vacuum. Interdigitated aluminum electrode was deposited on the thin films by vacuum evaporation method for evaluating as photoconductive detector. Current value was measured when the device was irradiated with ultraviolet light (photocurrent) and not irradiated (dark current) at an applied bias of 100 V. The dark current decrease due to the vacuum annealing treatment. This result is thought due to the reduction of defects. On the other hand, the ratio of photocurrent to dark current increased about 5 times by annealing treatment. We succeeded in developing highly sensitive photodetector.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

紫外光源は、半導体の基板洗浄や液晶パネル製造における表面改質、水質改善・殺菌など幅広い分野に応用 されている。それに伴い、紫外光源をモニタリングするためのセンサの需要が高まっている。 我々のグルー プではこれまでに、パルスレーザー堆積法で作製したフッ化物薄膜を用いて、 光伝導型紫外センサの開発を 行ってきた。¹⁴⁾ このセンサは紫外線を照射した場合と照射しない場合の電気抵抗変化を測定することで、紫外 線を検出する。そのため、センサ性能はフッ化物材料の導電性によって決まり、材料中のフッ素欠陥などの存 在はこの性質に極めて大きな影響を与える。そこで我々は、欠陥の影響を明らかにするため、評価のしやすさ を考慮し、深紫外領域に応答する CeF₃を用いた紫外光センサについての研究を行う。これまでの実験によって、 CeF₃が波長 300nm 以下の領域に対して光伝導特性を示し、ナノ秒以下の応答速度を示すことなどを確認してい る。本研究では、薄膜中の欠陥が光伝導電流、応答波長に及ぼす影響について調べる。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

薄膜化の手法としては、ターゲットと作製する薄膜間の組成ずれの少ないとされるパルスレーザー堆積法を 用いる。薄膜化過程における雰囲気制御は、本研究の対象とするフッ化物材料の場合、酸化物材料などに比べ るとフッ素ガスが毒性を持つことから雰囲気制御が難しいため、この手法を選択する。パルスレーザー堆積法 において、低基板温度での薄膜成長、または、レーザーのパルスエネルギーを大きくすることで、フッ素欠陥 を多く有する薄膜作製が可能である。本研究では、CeF₃焼結体に Nd:YAG レーザーの第4 高調波(波長 266nm, パルス幅:5 ns, 繰り返し周波数:10 Hz, パルスエネルギー:10 mJ)を照射し、400 ℃の SiO₂ 基板上に薄膜を堆積 させた。その後、真空中(6.6 ×10⁻⁵ Pa)にて 200、400、600 ℃で 3 時間アニール処理を行った。さらに、光伝 導型センサとして用いるため、作製した薄膜上に真空蒸着法により、マスクを用いて櫛形のアルミニウム電極 を蒸着させた。

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

アニール処理を施した薄膜の X 線回折による評価結果を図 1 に示す。CeF₃ に起因するピークを確認し、 as-grown 膜と 600℃でアニールを施した薄膜の半値全幅を測定した結果、それぞれ (002) のピークでは 0.552° と 0.491°、(300) のピークでは 0.611°と 0.596°であり、真空アニールによりピークが狭くなっていることを 確認した。また、いずれの薄膜においても 26.5°付近にもピークが確認できこれは CeF₂に起因するピークだと 推定される。これはフッ素の脱離が原因であると考えられ、600℃の薄膜では他の薄膜と比較してこのピークの 割合が減少していることが分かる。



図 1 CeF, 薄膜の XRD 評価結果

CeF₃薄膜に櫛形のアルミニウム電極を蒸着したセンサの光伝導特性を、重水素ランプからの真空紫外光を照 射することで評価した。電極間に印加する電圧を 0~100 V に設定し、紫外光照射時(光電流)と非照射時(暗 電流)の電流値を測定する。光電流値を図 2(a)、暗電流値を図 2(b)、光電流値から暗電流値を差し引いた光照射 によって増加した電流値を図 2(c)に示す。



図2CeF₃光伝導型センサの(a)光電流値(b)暗電流値(c)光照射による電流値の増加量

アニール温度の上昇に伴い、光電流値と暗電流値がしていることが確認できるが、図 2(c)より、光照射による 増加分はほぼ等しいため、主に暗電流値の減少に影響していると考えられる。as-grown 膜と比較すると、200℃ と 400℃の薄膜は 2 倍程度、600℃の薄膜では 5 倍程度、抵抗値の増加が確認された。XRD の評価結果から欠陥 の減少が示唆されており、これが抵抗値にも影響していると考えられる。

次に、透過スペクトルと、100 V の電圧を印加した際の波長応答特性を図3に示す。600 ℃でアニールを行っ た薄膜でバンド端よりも長波長側の透過率が改善され、また波長応答特性もそれに対応するようにより長波長 からの応答が抑制されていることを確認した。以上の結果は、アニールによって欠陥が削減され欠陥準位での 吸収が抑制されたことに起因すると考えられる。



図3 透過スペクトル及び波長応答特性評価

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、真空中でアニール処理を施した CeF₃薄膜を用いて作製した紫外光センサの評価を行った。真空 アニールを施すことにより、結晶性を改善し欠陥を低減することに成功した。この膜質の改善により電気抵抗 値が増加したため、100V 電圧印加時の感度が真空アニールによって最大 5.18 倍向上した。また、長波長側の透 過率が改善されたことにより CeF₃特有の応答波長である 300nm からの応答が可能となった。以上の結果から今 後フッ化物を用いた紫外光検出器開発における真空アニール処理の有用性が証明された。

<u>引用文献(Reference)</u>

- M. Ieda, T. Ishimaru, S. Ono, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Suyama, Y. Yokota, T. Yanagida, and A. Yoshikawa: Japanese Journal of Applied Physics 51(2012) 062202-062202-3.
- 2) T. Ishimaru, M. Ieda, S. Ono, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa: Thin Solid Films 534 (2013) 12-14.
- M. Yanagihara, H. Ishikawa, S. Ono, H. Ohtake: Testing and Measurement: Techniques and Applications (2015) 151-155.
- 4) K. Suzuki, M. C. Raduban, M. Kase, S. Ono: Optical Materials 88 (2019) 576-579.

高エネルギー分解能シンチレータを用いた

電子飛跡検出型コンプトンカメラの開発

研究代表者:京都大理 高田 淳史 研究分担者:東北大 NICHe 黒澤 俊介 京都大理 中村 優太

Development of Electron-Tracking Compton camera utilizing High-Energy-Resolution Scintillators Atsushi Takada, Shunsuke Kurosawa¹, Yuta Nakamura Department of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502 ¹New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: gamma-ray imaging, Compton camera, electron-tracking Compton camera

For the applications in the low-energy gamma-ray astronomy or the nuclear medical imaging, we are developing an electrontracking Compton camera which consists of a gaseous electron tracker and the surrounding scintillation cameras. Here we constructed a medium size ETCC without any radiation shields, and obtained an image of the gamma rays emitted from a PMMA phantom with the irradiation of ¹²C beam having the energy of 290 MeV/u at HIMAC. The detected gamma-ray events are concentrated around the beam, and the end point of the intense area is nearly equal to the position of the Bragg peak. This result means that our ETCC can correctly obtain the gamma-ray distribution in the strong radiation field.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

原子核の脱励起に伴って放射される数百 keV から数 MeV の核ガンマ線は、原子番号及び質量数に固有の波長 を持ち、その観測は様々な分野で用いられている。宇宙から飛来する核ガンマ線の観測からは、元素合成の現場 の直接探査が実施できる上、Ia 型超新星爆発の爆発機構の解明・銀河系内の物質循環の解明などへのプローブと しても期待されている。医療の分野においては、PET や SPECT といった診断技術だけではなく、重粒子線治療や BNCT における副産物としてのガンマ線を観測する事で、目に見えない放射線による治療のモニタリングを可能 にする。また、放射性同位体を用いた薬剤を動物実験で用いれば、生体のまま薬剤がどのように体内を循環する かを見る事が可能となることから、創薬においても活躍が期待されている。

これらの観測を実現させるには、核ガンマ線の画像を取得する「カメラ」が必要となる。しかし、核ガンマ線 は可視光の様にレンズや鏡で集光するには透過力が高すぎ、要求に答えられるだけの画像化技術は確立していな い。この状況を打開する為、コンプトン散乱を利用した電子飛跡検出型コンプトンカメラ(electron-tracking Compton camera: ETCC)を開発してきた。図1(a)に示す ETCC は、3 次元ガス飛跡検出器と位置感度型シンチレーションカ メラからなる。ガンマ線が ETCC へ入射すると、ガス飛跡検出器内でコンプトン散乱を起こす。この時生成され る反跳電子を飛跡検出器でエネルギーと反跳方向及び散乱点を測定し、散乱ガンマ線はシンチレーションカメラ で吸収点とエネルギーを得る。これらの情報からコンプトン散乱後の運動情報を全て得る事が出来る為、運動量 の足し算という簡単な方法で ETCC に入射したガンマ線の到来方向とエネルギーを一意に決定することが可能と なる。コンプトン散乱を利用したガンマ線カメラは多数開発されてきているが、反跳電子の方向を取得する検出 器はほとんど存在しない。反跳方向を測定しない場合、ガンマ線の入射方向は event circle と呼ばれる円環上に制 限されるのみであり、この円環を重ね合わせる事でガンマ線源の方向を推定する他ない。この為、点光源の画像 も図 1(c)上の様に大きく広がったものとなってしまい、SN 比の悪い画像しか取得できない。一方、反跳方向を取 得する ETCC は、入射ガンマ線の到来方向を決定できるため、点光源の画像は図 1(c)下のように鋭くなり、高い SN 比の画像となる。

加えて ETCC は解析によって雑音粒子を排除する方法を二つ備えている。一つは、ガス飛跡検出器内部におけ



図1 (a) ETCC の概念図。散乱ガンマ線と反跳電子の運動量を得る事で、入射ガンマ線の到来方向を決定する。従来のコンプトンカメラは情報が不足し円環となる。(b) 宇宙観測用 ETCCSMILE-2+。(c) 1 つの点線源を従来コンプトンカメラ(上)と SPD 角を導入した ETCC の画像(下)。従来法は円環で大きく広がってしまう上に、偽信号のような不定性が出現してしまうが、ETCC ではこの問題が解消されている。

る荷電粒子のエネルギー損失率を用いた粒子識別である。これにより、「飛跡検出器内部で止まった電子」を選び 出すことが可能となり、中性子により反跳される陽子や原子核、および宇宙線を区別することが出来る。もう一 つは、電子の反跳方向とガンマ線の散乱方向のなす角(図 1(a)中の α)を用いたコンプトン運動学テストである。こ の角度 α は、幾何的に測定できる一方、コンプトン散乱を仮定すると反跳電子と散乱ガンマ線のエネルギーを用 いて計算することもできる。従って、幾何的な α 角と運動学的な α 角を比較することで、コンプトン散乱である かどうかを保証することが可能となる。これらの ETCC 独自な雑音粒子除去能力と従来は成し得なかった高い SN 比の画像取得能力により、様々な放射線が飛来する宇宙環境や BNCT の様に中性子が飛び交う中でのガンマ線観 測が実現される。実際、図 1(b)の宇宙観測用に開発された大型 ETCC は、ISAS/JAXA の気球に搭載され 2018 年 4 月にオーストラリア中央部アリススプリングスから放球され高度 40 km を約 1 日間飛翔し、0.2-1.5 MeV にかけ て銀河中心領域からのガンマ線放射と電子陽電子対消滅線の有意な検出に成功している。

一方で、より高感度な宇宙観測やETCCの医療分野応用に向け、角度分解能の向上が望まれている。特にETCC は入射ガンマ線の到来方向を得るのに散乱ガンマ線の運動量を使用する為、散乱ガンマ線のエネルギーを測定す るシンチレータのエネルギー分解能は、ETCCの角度分解能に大きく影響する。本研究では、医療応用向けに開 発された中型 ETCC を放射線医学総合研究所の HIMAC へ持ち込み、ガンマ線画像取得を試みた。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

図2に使用した中型 ETCC を示す。ガス飛跡検出器としては、20 cm φ×20 cm の有感領域に Ar 95% + CF4 3% +i-C4H₁₀ 2%を2気圧封入し、0.8 mmの間隔で読み出す飛跡検出器を用いた。飛跡検出器では100 MHz でサンプ リングされた荷電粒子の飛跡と50 MHz のフラッシュ ADC で取得された波形情報が、読み出し基板上の FPGA 内 のリングバッファへ書き込まれ、常に最新の20µ秒間のデータを保持する。シンチレータは6×6×26 mm の GSO ピクセルシンチレータを8×8 本並べたものを浜松ホトニクス社のマルチアノード PMT H8500C で読み出す様に して、これを3×3本に並べ飛跡検出器下部に設置した。H8500 からの電荷は抵抗チェーンを用いて四端から読み 出し、2.5 MHz の逐次比較型 ADC でサンプリングされた情報がPMT読み出し回路のバッファに書き込まれ、飛 跡検出器同様に最新の20µ秒間のデータが保持され続ける。飛跡検出器とシンチレーションカメラそれぞれに閾 値が設定してあり、この閾値を超えるエネルギーが検出された場合、トリガー制御回路へとヒット信号が送られ る。トリガー制御回路では、飛跡検出器とシンチレーションカメラのヒット信号の同時を取り、同時の信号が得 られた場合に飛跡検出器とシンチレーションカメラへとデータ取得停止信号を送信する。それぞれの検出器がデ ータ取得停止信号を受け取るとバッファへの書き込みを一時停止し、最新の10µ秒分のデータを Ethernet 経由で 制御 PC へと送信する。送信後、各々の検出器は自動的にデータ取得を再開する。Ethernet を用いたデータ収集シ ステムにより、制御 PC へのデータ送信中のみが不感時間となる上、安価に高速なデータ転送を可能としている。



この ETCC システムで取得されたガンマ線画像を図3に示す。ガンマ線源として、~1 MBq の¹³⁷Cs を用いた。いずれのガンマ線画像も、線源設置位置(図中の十字)に明確なピークがあり、ガンマ線源の位置を正しく測定できている事が見て取れる。この中型 ETCC を放射線医学総合研究所の HIMAC へと持ち込み、PMMA ファントムへ290 MeV/u の¹²C を掃射した際に発生するガンマ線の観測を行った。

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

図 4(a)に実験セットアップを示す。PMMA ファントムは中心軸がビーム軸と一致するように設置、ETCC はビーム軸から 45 cm 程離した。290 MeV/u の¹²C ビームは PMMA ファントム内で 14 cm 程進んで止まる計算であるが、ETCC の光軸はビーム下流側に 2 cm、鉛直方向に 2 cm ずらして設置した。ETCC 周囲には、ガンマ線シール



図4 (a) HIMAC におりる実験の様子。与具奥から灰素とニムを PMMA ファントムに無別し、印発カンマ 線の観測を ETCC で行った。(b) 測定で得られたガンマ線画像。左側からのビームはファントムの端から 14 cm の赤破線の位置付近で止まる計算である。ガンマ線はビームが通過した領域から出ており、ビームによっ て励起された原子核からガンマ線が放射されている事と矛盾がない。

ドやコリメータなどの設置はしていない。この時得られたガンマ線画像を図4(b)に示す。この図の左側からビームが照射されているが、計算から得たビームの停止位置(図中の赤破線)よりも上流側がガンマ線で明るく、下流 側はビームの当たっていないファントム外の領域と変わらない明るさになっている。また、明るい領域もビーム 軸の位置に沿った領域が明るいことも分かる。これはビームによって励起された原子核からガンマ線が放射され ることと矛盾がない。詳細解析が必要であるが、初期解析からは即発ガンマ線の分布の観測に成功したと言える。

4. まとめ (Conclusion)

核ガンマ線のイメージング検出器として、入射ガンマ線の到来方向を一意に決定でき、独自の雑音除去能力を 持っ ETCC を開発している。宇宙観測用の検出器を基に、医学応用に向けた実証実験用として 20 cm ϕ × 20 cm の 飛跡検出器と GSO シンチレーションカメラを用いて中型 ETCC を開発した。この中型 ETCC を HIMAC へ持ち 込み、PMMA ファントムに¹²C を照射した際に発生するガンマ線画像の取得を試みた。得られた画像では、ビー ムに沿った領域がガンマ線で明るい事が確認でき、ビームが止まる処より下流側では有意なガンマ線は観測され なかった。これは、ビームにより励起された原子核からガンマ線が放射されている事と矛盾しない。今後の詳細 解析から医療応用に向けた知見が得られると確信する。一方でガンマ線画像の空間分解能には、まだまだ向上の 余地がある。ETCC によるガンマ線到来方向測定には、散乱ガンマ線の運動量測定が重要である為、散乱ガンマ 線を測定する為のシンチレーションカメラのエネルギー分解能が大きく影響する。この為、本研究と並行して multi pixel photon counter (MPPC)を用いた光読み出し回路の開発を進めてきた。この MPPC 光読み出し回路を用い ると、GSO シンチレータのエネルギー分解能は、662 keV で 7.8% (FWHM)を達成しており、現状の ETCC の空間 分解能を 1.5 倍改善できると見込まれている。今後、GAGG や La-GPS などの高エネルギー分解能なシンチレー タの使用も含めて改善を行っていく。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は東北大学金属材料研究所の共同利用の支援により行われた。

Study of optical properties of Na from ultraviolet to vacuum ultraviolet region

Jacque Lynn F. Gabayno^{1,2}, Verdad Agulto¹, Takuya Ishimoto¹, Nobuhiko Sarukura¹, ¹Institute of Laser Engineering, Osaka University, Osaka 565-0871 ²Department of Physics, Mapua University, Intramuros, Manila, Philippines 1002

Keywords: optical properties, ultraviolet, vacuum ultraviolet, alkali metal, sodium

New optical material based on the alkali metal sodium for ultraviolet and vacuum ultraviolet region is of interest. The transmission range and optical constants of sodium are to be determined for this spectral range. In this report, we look at the available literature and propose an experiment scheme to measure these properties. Measurements of the optical constants will help elucidate its optical and electronic properties and the system developed can be used for future implementation of similar measurements with other alkali metals for UV and VUV applications.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

Recently, the importance of ultraviolet (UV) and vacuum ultraviolet (VUV) light is recognized for its many applications in in optical lithography, surface micromachining, thin film deposition, molecular spectroscopy analysis, medicine, and environment fields. Realizing such potential is made difficult by the available materials and design limitations of optical systems for this region. Suitable components for laser windows, lenses, and mirror substrates have remained few or lacking for certain spectral bands. Typically, sapphire (Al_2O_3), crystalline quartz, calcium fluoride (CaF_2), and magnesium fluoride (MgF_2) are used. These have transparencies that extend to 150, 147, 140, and 110 nm region, respectively, but their optical transmission remains low. Rare earth-doped fluoride crystals prove excellent candidate materials for this region as well. But present crystal growth scheme and the crystal quality limits the application [1 - 3]. As such, new optical materials for UV and VUV wavelengths is being actively sought.

Alkali metals such as sodium are opaque under visible light. However, sodium has achieved anomalous transparency in the vacuum ultraviolet at 210 nm at room temperature [4] and recently, has even been observed optically transparent when subjected to high pressure [5]. It has been deduced that optical transparency can range from 42 to 200 nm of the VUV region. Still very few resource and data are available to back up this prediction.

In this project, our objective is to investigate systematically the optical properties of sodium specific from UV to VUV region under different conditions. First, we shall look at feasible schemes to perform transmittance and reflectance measurements to determine the optical constants. Here we report only the proposed scheme for such measurements using the imaging spectrometer developed by our group with suitable lens component design. In the second phase of this project, we shall measure surface modifications effects introduced by the sodium layer on a VUV transparent window and the optical constants of sodium aiming for better accuracy than those extrapolated in the literature.

2. 実験方法(Experimental procedure)

To facilitate spectral transmission measurements from UV to the VUV region, first we developed a spectrometer system with suitable optical components for the VUV as shown in Fig. 1. The spectrometer is fitted with two achromat lenses, which can be manually interchanged as needed for VUV (using LiCaAlF₆+BaLiF₃ lens) or DUV (using SiO₂+LiCaAlF₆ lens) applications. The lens focal length is 100 mm. The grating resolution is 600 lines/mm and minimum wavelength at 150 nm. The CCD camera (Hamamatsu Photonics) is comes with the spectrometer design.



Fig. 1. Imaging spectrometer fitted with suitable optics components for VUV transmission measurement

Next, the preparation of the sodium layer for transmittance measurements are to be implemented in collaboration with Prof. Haruhiko Morito. Metallic sodium will be deposited in CaF_2 crystal, with known transmission range down to 130 nm. The determination of the optical constants such as the refractive index, absorption coefficient, and extinction coefficients will be extracted from the transmittance data. Surface modifications to the crystal and the morphology of the deposited layers will also be investigated.

3. 結果および考察(Results and discussion)

Spectral transmission measurement of a sodium sample on a CaF₂ crystal and other window materials is initially proposed as in Fig. 2 shown below using the UV/VUV spectrometer developed by the group. Evaluation and measurements are still underway.



Fig. 2. Spectral transmission measurement scheme for sodium sample

4. まとめ (Conclusion)

As we continue to develop optical systems and light sources for UV and VUV region, we are on active search for novel candidate materials for this spectral range. Recent experimental results of Daido et al. [4] measuring directly the partial transparency of metallic sodium in the VUV demonstrate what could be a promising direction to pursue with this material. Thus, we first developed the spectrometer system with suitable components for the VUV region, and will soon implement the optical measurements of sodium samples on fluoride crystal windows, and simultaneously investigate the surface modification and morphological structures of the material.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

We would like to acknowledge Prof. Haruhiko Morito for his generous time and support for this collaboration.

引用文献(Reference)

1) M. Cadatal, et al., "Vacuum ultraviolet optical properties of a micropulling-down-method grown Nd³⁺:(La-0.9,Ba-0.1)"; J. Opt. Soc. America-B, 25, B27-B31 (2008).

2) T. Shimizu, et al., "Er:LiCAF as Potential Vacuum Ultraviolet Laser Material at 163 nm"; Nuclear Science, IEEE Transactions, 57, 1204 – 1207 (2010).

3) K. Yamanoi et al., "Perovskite fluoride crystals as light emitting materials in vacuum ultraviolet region"; Opt. Mat., 36, 769-772 (2014).

4) H. Daido et al., "Demonstration of partially transparent thick metallic sodium in the vacuum ultraviolet spectral range"; Opt. Express, 21, 28182-28188 (2013).

5) Y. Ma et al., "Transparent dense sodium"; Nature, 458, 182-185 (2009).

ホウ酸系光学結晶のガンマ線照射耐性と屈折率変化

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 エンピゾ メルヴィンジョン 来 有未 游 勇 黒田 虹輝 篠原 敬人 河野 景亮

Research of gamma-ray irradiation resistance and refractive index of borate optical crystals Nobuhiko Sarukura , Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi, Yuki Minami,John F. Empizo, Mui Viet Luong, Youwei Lai Institute of Laser Engineering, Osaka University Yamadaoka 2 - 6, Suita, Osaka 565-0871

Keyword: borate crystals, refractive index, gamma-ray irradiation

Short wavelength light is required in academic fields, in industry, medicine, environment and various fields. LB4:Li2B4O7 is expected to be a novel optical material for new short wavelength light sources.

In optical materials under nuclear reactors, space, and other scientific activities involving high-energy radiation such as gamma-ray, long-term exposure, high radiation doses create discoloration. Therefore, monitoring the optical performance of materials can help mitigate potential damage. In this study, we investigate the effects of gamma-ray irradiation on the transmission and refractive index of several materials. We developed a new method using prisms and imaging spectrometer to measure the changes of refractive index before and after irradiation of a sample material.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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。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。四ホウ 酸リチウム(LB4:Li2B407)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。昨年 度は共同研究を通じ、LB4の擬似位相整合法(QPM)波長変換素子の開発を行った。東北大独自の 結晶を成長させる段階で制御する手法で、反転構造を持つ固体を直接成長させることには成功した。 それを用い、レーザー光の波長変換試験も進めた。

その中で、LB4 について、結晶そのものは既に多くの研究があるものであるが、まだ応用可能性 を秘めていることを再確認した。現在当研究グループでは各種光学材料の放射線照射耐性と屈折率変 化の研究を行っている。ガンマ線などの耐放射線材料開発は現在開発の進む核融合炉や原子炉の廃炉 などの極限環境下での需要が大きい。LB4 についても、この従来と異なる視点での調査を進め、極限 環境下での波長変換材料やレンズ・窓材料への可能性を追求することが求められる。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

目的は LB4 のガンマ照射による光学特性の変化を検討することにある。この材料に関し、多くの 知見を持つ東北大学と協力し、使用する LB4 サンプルの準備・選定を行う。今年は以下の実験につ いての検討を行い、Lb4 の基礎調査を進め、計測法についてもガンマ線照射と屈折率計測の手法確立 を一般的なガラスで行った。次年度は LB4 をはじめとした特殊結晶への適用を行う。

1. 検討事項

1-1 LB4 へのガンマ線照射

本研究では LB4 単結晶にガンマ線を照射するために大阪大学産業科学研究所附属の量子ビーム科 学研究施設にあるガンマ線照射施設を利用する予定である。このガンマ線照射施設のガンマ線源はコ バルト 60 で反応によりガンマ線を放出する。この施設には高レベル線量照射のための重コンクリー トに囲まれた 6 m²と10 m²の照射エリアを持つ2 基のホットケーブがあり、各ホットケーブには前面 に厚さ 1mの鉛ガラスおよびコバルト線源遠隔操作用のペリスコープとマニピュレーターが装備さ れている。また放射線照射施設内は室温、大気圧である。コバルト 60 のガンマ線源は現在 3 種類あ り、線源強度 248.9TBq、距離 1m での実行線量率 75.9(Gy/h)の線源を使うことを検討している。

1-2 屈折率を中心とする光学パラメーターの変化

屈折率計測は当グループで新たに提案している手法で行う。これは未照射サンプルと照射サンプル を組み合わせることでその変化量を計測できる。また、イメージング分光器を利用することにより、 広帯域での屈折率が同一光学配置で一度に取得できることから、装置配置による測定精度の低下を防 ぐことができる。また、透過や吸収スペクトルも計測し、LB4の放射線環境下での実用性を評価する。

2. 実施した実験

代表的なガラス材料、特に現在光学ガラスとして普遍的に使われている光学ガラス BK7 について、 放射線照射が光学特性(屈折率、透過率)をどのように影響するかを調査した。ガンマ線の照射は大 阪大学産業科学研究所の量子ビーム科学研究施設のコバルト 60 線源を用いた。照射を行った試料は 直ちにレーザー科学研究所内で光計測(透過率測定、屈折率測定など)を行った。時間経過とともに 計測を繰り返し、回復する時定数を測定した。屈折率測定に関しては、サンプルの形状を特殊な形に 加工することによる新たな屈折率測定法を考案・開発した。

各サンプルについて透過率測定を行い、放射線による吸収を評価する吸収係数を算出した。線量の 増加が吸収係数に与える影響の波長依存性が明らかになった。また、照射直後の透過率測定後、サン プルを室温で保存し、数時間または数日間隔で繰り返して測定を行った。時間経過とともに、各ガラ スサンプルの透過率スペクトルに、もとのスペクトルに回復する傾向が見られた。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

申請者所属はこれまで光学材料の評価技術、放射線の照射技術、放射線損傷の知見を駆使して核融 合などの高エネルギー放射環境下でも使用できる無機光学材料の評価を行ってきた。これまでの研究 では、何種類かの標準材料について放射線照射の影響を調べ、特に屈折率変化からそれを評価する方 法を考案した。今回の放射線の材料への影響や光材料の評価技術を駆使して耐放射線透明材料の開発 指針を確立することが期待され、LB4 への適用を進めていく。

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に協力いただきました。ここに御礼を申し上げます。

窒化物半導体デバイス性能を制限する要因の解明と その克服に向けた結晶評価

研究代表者:弘前大院理工 岡本 浩

研究分担者:千葉大院工 石谷 善博 馬 蓓 京都工繊大院工芸 蓮池 紀幸

Evaluation of nitride semiconductor crystals to clarify the limiting factor of device performance, and to overcome the problems

Hiroshi Okamoto, Yoshihiro Ishitani¹, Bei Ma¹, Noriyuki Hasuike² Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561 ¹Graduate School of Engineering, Chiba University, Chiba 263-8522 ²Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, 606-8585

Keywords: nitride semiconductors, deep level transient spectroscopy, Raman scattering, photoluminescence, infrared spectrum analysis

Nitride semiconductors and new substrate material for them were characterized by photo-current deep level transient spectroscopy (DLTS), time-resolved photoluminescence, infrared spectrum analysis, and Raman scattering. Minority carrier traps which might cause the self-compensating effect of Mg doping were detected by the photo-current DLTS method. Analyses of excitons in GaN revealed their unique characteristics. An algorithm for analyzing IR-refection spectra to evaluate the depth distribution of the layers with high-density electron was developed. The nature of the red luminescence in GaN has also become clear. Regarding the substrate material, Raman studies on SCAM single crystal revealed the chemical stability under the MOVPE growth atmosphere. In addition, Raman spectra suggested that the constituent elements of the SCAM substrate diffuse into the nitride semiconductor layer and it works as a dopant.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

窒化物半導体(GaN、AlN、InN)とその混晶は光・電子デバイスへの応用が進んでいるが、その性能向上に 向けてさらなる欠陥の低減が望まれている他、基礎物性や成長過程における現象などについても未解明な点 が多い。この傾向が特に顕著な InN や高 In 組成の混晶は通信用半導体レーザや太陽電池などの応用が期待 されているにも関わらず成長技術の確立と物性の解明が後れている。また、最も実用化が進んでいる GaN に 関しても低抵抗の p 型結晶を得ることが難しいという問題や、種々の応用が期待される N 極性結晶の結晶品 質の向上や成長特性の解明など、解決すべき課題が多い。また一方、窒化物半導体の成長においては新たな 基板材料の探索もまたホットな研究テーマとなっている。ScAlMgO4単結晶(SCAM 結晶)は GaN 系材料 と極めて良好な格子整合性を持つ結晶で格子不整合が 1.8%と従来のサファイア基板に比べて小さい。さらに SCAM 結晶には強い劈開性があり、その劈開面は原子フラットなエピレディ状態になるため、特別な研磨加 工等が不要になるなど、今後の GaN 系結晶の結晶成長用基板として大いに期待されている。ただし、結晶の 均一性や窒化物半導体結晶の成長雰囲気における化学的安定性についても不明な点が多く、実用に向けて課 題も多く残っている。

本研究では東北大金研の松岡研究室と密接な連携のもとに、GaN とその混晶について光学的特性と電気的 特性の両面から詳細な評価を行うことによりデバイス性能を制限する要因を解明し、その克服に向けた結晶 成長法の確立に資することを目的としている。具体的には、弘前大学グループにおいては主に松岡研究室で 作製された GaN 結晶の各種 DLTS 法を軸とした電気的特性評価、千葉大学グループにおいては赤外分光や 時間分解フォトルミネッセンスによる GaN や InGaN の基礎物性評価を、京都工芸繊維大学グループでは、 ラマン散乱分光法を用いて SCAM 結晶の評価と SCAM 基板上に製膜された GaN 結晶の結晶性について評価 を行っている。

2. 研究経過(Research progress)

弘前大学グループにおいては松岡研究室で作製された p 型 GaN の紫外光励起による光電流 DLTS(別名 MCTS; Minority Carrier Transient Spectroscopy)装置を用い、ショットキー電極を形成した p 型 Ga 試料 において少数キャリアトラップの評価を進めた。

千葉大学グループでは、InGaN系の発光デバイスへの応用を目的として、非輻射再結合過程の解明を目指 した。フォノン相互作用が結晶欠陥などをとおして最終的に発光効率にどのように影響を及ぼすかを明らか にするため、GaNの励起子評価を行った。

京都工芸繊維大学グループでは、これまでに引き続き、ラマン散乱分光法による SCAM 基板の結晶性評価 を行った。主に窒化物半導体結晶の MOVPE 成長雰囲気下(H₂および NH₃ 雰囲気)での SCAM 基板の化学 的安定性について評価を行った。

<u>3. 研究成果(Research results)</u>

弘前大学グループにおいては、N 極性 p 型 GaN において Mg ドーピングを行った際に自己補償を引き起 こす欠陥の性質を明らかにするため、光電流 DLTS 法により少数キャリアトラップの評価を行った。Mg ド ーピング濃度と V/III 比の異なる試料について評価を行った結果、低ドーピング試料では自己補償要因とな り得る高密度なピーク検出されず、中~高ドーピング試料において少数キャリアトラップによるブロードな ピークが観測された。Mg 高ドープ時に導入されるこの少数キャリアトラップが上記自己補償の要因となっ ている可能性が高い。

千葉大グループにおいては理論、実験両面から励起子の主量子数2のゼロフォノン線およびフォノンレプ リカ発光を解析して高次励起準位ほど大きな運動エネルギーを持つことを明らかにし、またフォノン過程を 取入れて素過程の速度や速度係数を計算し、速度方程式を解いて得られたポピュレーション分布から時間分 解 PL における発光成分の寿命の温度依存性の決定要因が初めて明らかになった。励起子準位におけるポピ ュレーション分布は励起条件に大きく依存するため、PL 測定の解析には注意が必要であることも分かった。 これらにより励起子の解離への流れの解明が進んだ。また、GaN の深い準位に関しては、禁制帯幅以下の光 子エネルギーを持つ励起レーザを用いた時間分解 PL により赤色発光をもたらす電子遷移における上準位は 局在準位であり、この準位の電子遷移において主となるのは発光過程であること、またこの準位のおよその エネルギー位置が分かった。これにより励起波長を変えた PL 測定の深い準位の解析に対する有効性が示さ れた。ラマン散乱では、バンドギャップ以下とそれ以上の2波長のレーザを同時に入射する手法により、欠 陥周りでの熱の輸送過程が解析できることが分かった。

京都工芸繊維大学グループでは主にこれまでの成果をまとめることに注力し、論文出版するための実験デ ータの整理を行った。我々のグループでのこれまでの成果は大きく分けて以下の通りである。1. 偏光ラマン
測定による SCAM 結晶のフォノンモードの同定、2. SCAM 結晶の NH₃雰囲気下の熱処理による化学的安 定性、3. SCAM 結晶から GaN 層への不純物拡散、の 3 つがこれまでの主な成果である。1. については現 在論文執筆中であり近々投稿予定である。2. については今年度に東北大金研の松岡研究室と共著にて投稿 (Japanese Journal of Applied Physics, JJAP) した。3. についても投稿に向けて論文執筆中である。

4. まとめ (Conclusion)

Mg ドーピング p型 GaN 結晶の光電流 DLTS による評価から、Mg ドーピングを行った際に自己補償を引き起こす欠陥と考えられる少数キャリアトラップが検出された。

GaN の励起子評価によって高次励起準位ほど大きな運動エネルギーを持つこと、励起条件によりポピュレ ーション分布が大きく変化することが確認され、励起子の解離への流れの解明が進んだ。また、赤外反射ス ペクトル測定において、試料の層状の高密度電子層の深さ分解解析のためのアルゴリズムを開発した。さら に GaN の深い準位が関与した発光とされる赤色発光において準位のエネルギー位置や電子遷移過程が明ら かにされた。

ラマン散乱分光法による評価に関してはこれまでの研究成果から、未知であった SCAM 結晶の物性、特に フォノンモードや結晶成長雰囲気下における化学的安定性のいくつかが明らかになった。得られた成果は、 SCAM 基板を窒化物半導体結晶の成膜用単結晶基板として利用する際に重要かつ有益な情報となる。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の遂行にあたり、有益なご討論とご支援をいただきました東北大学金属材料研究所 松岡教授、谷川 講師、花田助教、窪谷助教に感謝致します。

イオンモビリティ制御を用いた革新的水素貯蔵材料の開発

研究代表者:北大工 中川 祐貴 研究分担者:北大工 礒部 繁人

Development of novel hydrogen storage materials with controlled ion mobility Yuki Nakagawa¹, Shigehito Isobe²

¹Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628 ²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

Keywords: hydrogen storage, lithium ion mobility, complex hydride, hexagonal boron nitride

Complex hydrides are composed of metal cations and hydrogen-containing complex anions. Complex hydrides form intermediate compounds during hydrogen desorption process, which cause the degradation of reversibility of hydrides ¹). In this study, we investigate the effect of cation mobility on the hydrogen desorption properties. The decomposition kinetics of intermediate phases could be controlled by improving the cation mobility. In our previous work, we firstly demonstrate the effect of h-BN addition on the hydrogen desorption properties of LiAlH4²). The desorption profiles of LiAlH4/h-BN composite showed the decrease of melting temperature of LiAlH4, the delay of desorption kinetics in the first step, and the enhancement of kinetics in the second step. In order to clarify the mechanism of H₂ desorption process, we investigated the lithium ion conductivity by AC impedance method and crystalline phases by *in-situ* XRD. The ionic conductivity of 40 mass% BN composite was about 10 times higher than that of milled LiAlH4. In addition, DC measurement showed that the contribution of electrical conductivity was small enough to explain the ion conduction. The *in-situ* XRD measurement revealed the formation of Li₃AlH₆ phase. In the future study, we plan to conduct the structure analysis by using TEM and Raman spectroscopy.

<u>1. 緒言</u>

錯体水素化物は、金属カチオン(Li⁺, Na⁺, Mg²⁺ etc.)と水素を含む錯イオン([BH4]⁻, [AlH4]⁻, [NH2]⁻ etc.)で構成さ れている物質である。高密度の水素を含有しており水素貯蔵材料として魅力的であるが、水素放出温度が高すぎ る、吸蔵速度が非常に遅いという大きな問題点を抱えている。これらの克服のために、材料複合化による反応制 御や触媒添加による速度改善がなされてきたが、実用化に十分なレベルではない。錯体水素化物は中間相の生成 により多段階で水素を吸蔵・放出するが、先行研究ではこの中間相の生成が水素吸蔵特性の劣化要因であること が示唆されている¹⁾。本研究では「金属カチオン」のモビリティ制御による新たな設計指針を提案する。カチオ ンのモビリティを向上させることで、錯イオンが不安定化し、中間相の分解速度の向上が期待される。また、そ の生成を抑制できれば、究極的には1段階での水素吸蔵過程が可能となり、吸蔵速度の飛躍的な改善に繋がる。

申請者の先行研究で、h-BN とミリング複合化した LiAlH4 は h-BN なしのものと比べて、(1)LiAlH4 の融点の低 温化、(2)LiAlH4 の水素放出速度の低下、(3)中間相 Li₃AlH6 の水素放出速度の向上、という特異な特性を示すこと が明らかとなり、リチウムイオンのモビリティ向上によるプロセス変化が示唆された²⁾。しかし、リチウムイオ ンモビリティが水素放出プロセスに及ぼす影響は精査されていない。そこで、本研究では LiAlH4/h-BN 複合物質 のリチウムイオン伝導度と水素放出反応での結晶相変化について評価した。

<u>2. 実験方法</u>

LiAlH₄ (Sigma-Aldrich, 95%)と h-BN (Sigma-Aldrich, 98%)をボールミリング (400 rpm, 2 hr, 0.1 MPa Ar 雰囲気, Ball to powder ratio: 70:1)により混合した。交流インピーダンス装置 (HIOKI, IM3536 LCR METER)により、リチウム イオン伝導度を評価した。電極には Li 箔を使用し、4 Hz-8 MHz の周波数での測定を行った。直流法による電子 伝導度測定 (Solartron, Cell test System 1470E)では、電極に Mo 箔を使用し、測定時の電圧は 1V とした。*In-situ* XRD (PANalytical, X'Pert Pro)は、真空下で室温~170℃の範囲で測定を行った。

3. 結果および考察

交流インピーダンス法によるリチウムイオン伝導度 の測定結果を図1に示す。測定試料は、未処理のLiAlH4、 ボールミリングしたLiAlH4,40mass%h-BN 複合物質の 3種類である。ボールミル粉砕により伝導度が約300倍、 h-BN とのミリングによりさらに約10倍向上した。各試 料の電子伝導度を直流法により測定したところ、40℃で は10°(Scm⁻¹)オーダー以下、80℃では10°(Scm⁻¹)オーダ ー以下の値となり、電子伝導の寄与は非常に小さいこと が分かった。先行研究でも、LiAlH4はリチウムイオン伝 導体であることが示されており³、BN 複合物質でも同 様にリチウムイオン伝導が生じていると考えられる。図 1から導出した BN 複合物質のイオン伝導の活性化エネ ルギーの値は0.70 eV であった。これは、ミリング試料 の 0.71 eV とほぼ同様の値であり、キャリア密度の増加 による伝導度向上が示唆された。

LiAlH₄の融解中の BN の構造変化を明らかにするた め、40mass%BN 複合物質の *In-situ* XRD 解析を行った。 図 2 にその結果を示す。図中の Chamber は、室温での試 料台からの回折プロファイルである。BN 複合物質の 100℃でのプロファイルでは、LiAlH₄ 相が観察された。 また、110℃では、LiAlH₄ 相と Li₃AlH₄ 相が観察された。 また、110℃では、LiAlH₄ 相と Li₃AlH₄ 相が観察された。 り、水素放出反応が開始されたことが分かる。120℃では LiAlH₄相のピークは消失し、Li₃AlH₄相が観察された。h-BN(002)の回折ピークについては、LiAlH₄ 相や chamber 由来の回折ピークと重なっていることが分かるが、Li が h-BN にインターカレーションした結晶相などは確認で きなかった。また、LiAlH₄ の融解による回折ピークの消 失も観察できなかった。この点については、昇温過程中 に融解が生じたためプロファイルに反映されなかった 等の可能性があるため、今後更なる検討が必要である。



図 1. LiAlH4/BN 複合物質と LiAlH4のリチウム イオン伝導度.



図 2. LiAlH4/40mass%BN 複合物質の *in-situ* XRD プロファイル.

<u>4. まとめ</u>

LiAlH₄/h-BN 複合物質のリチウムイオン伝導度と水素放出反応での結晶相変化について評価した。40mass% h-BN 複合物質は、ボールミル粉砕した LiAlH₄の約 10 倍のイオン伝導度を示した。直流法より、本系における電子 伝導の寄与は十分に小さいことが明らかとなった。また、*in-situ* XRD 解析より、Li₃AlH₆中間相の生成が明らかと なった。今後は、TEM 観察やラマン分光測定などの解析も加えて行うことで、反応機構の詳細を明らかにする。

謝辞

イオン伝導度・電子伝導度測定、In-situ XRD 測定にあたり、東北大学金属材料研究所 折茂慎一教授、金相侖助教、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。

引用文献

- 1) Y. Yan, H.W. Li, H. Maekawa, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 19419-19423.
- 2) Y. Nakagawa, S. Isobe, T. Ohki, N. Hashimoto, Inorganics 5 (2017) 71.
- 3) T. Oguchi, M. Matsuo, T. Sato, H. Takamura, H. Maekawa, H. Kuwano, S. Orimo, J. Appl. Phys. 107 (2010) 096104.

ネオジムドープ複合酸化物ガラスを用いた中性子シンチレータの開発

研究代表者:大阪大学レーザー科学研究所 エンピゾ メルヴィンジョン

研究分担者:大阪大学レーザー科学研究所 猿倉 信彦 清水 俊彦 山ノ井 航平 南 佑輝 河野 景亮 来 有未 游 勇 マッセー大学自然科学計算学部 ラヅバン マリルー カダタル

A new neutron scintillator based on a neodymium-doped complex fluoro-oxide glass

Melvin John F. Empizo, You Yong, Youwei Lai, Keisuke Kawano, Yuki Minami, Kohei Yamanoi, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Marilou Cadatal-Raduban¹, and Akira Yoshikawa²

Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan ¹School of Natural and Computational Sciences, Massey University, Albany, Auckland 0632, New Zealand ²Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

Keywords: scintillator, glass, fluoro-oxide, neodymium, rare earth

We report the spectroscopic properties of neodymium (Nd³⁺)-doped APLF glass as a candidate neutron scintillator material. Compared to the 160-nm absorption edge of an undoped APLF glass, a 1.0 mol % Nd³⁺-doped APLF has an absorption edge around 190 nm which corresponds to the interconfigurational 4f-5d transition of Nd³⁺ ions. In addition, the Nd³⁺-doped APLF glass exhibits intraconfigurational Nd³⁺ 4f-4f transitions from the ultraviolet (UV) to the near-infrared (NIR) region. Under 157-nm F₂ laser excitation, Nd³⁺-doped APLF glasses exhibit room-temperature, broadband vacuum UV (VUV) emissions centered at 187 nm which also correspond to the interconfigurational Nd³⁺ 5d-4f transitions. Increasing the Nd³⁺ doping concentration results in similar peak positions and linewidths but with a slight concentration quenching, where the lifetimes shortened from 5.0 ns (0.5 mol % Nd³⁺) to 4.4 ns (2.0 mol % Nd³⁺). These results show the viability of Nd³⁺-doped APLF glass as a potential VUV neutron scintillator for inertial confinement fusion research.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

As reported in one of our recent publications [1] and references therein, neutron detection plays a critical role in realizing inertial confinement fusion as a sustainable energy source. Several characteristic parameters such as plasma areal density and core shape asymmetry can be identified by measuring the neutrons generated by the fusion reaction and then elastically scattered in the high-density fusion plasma. To effectively distinguish the scattered neutrons from other high-energy particles and intense background signals, neutron detectors utilize scintillator materials with high lithium (Li) content and fast decay times [2]. The high Li content and fast decay times are necessary to enhance the detector sensitivity and to discriminate the scattered neutrons from x-rays and primary neutrons simultaneously generated by the fusion reaction. At the Osaka University Institute of Laser Engineering (ILE), we have developed the complex fluoro-oxide glass, 20Al(PO₃)₃-80LiF₃ (APLF) as a host material for rare earth-doped neutron scintillators. APLF has a high Li content of 31.6 mmol cm⁻³ which is comparable to that of a conventional scintillator, KG2 (36.0 mmol cm⁻³) [3]. In addition, APLF glasses have been doped with praseodymium (Pr^{3+}) and cerium (Ce³⁺) ions to exhibit nanosecond decay times under optical, x-ray, and radioactive excitation. For instance, Pr³⁺-doped and Ce³⁺-doped APLF glasses have 5.3 and 28.9 ns decay times without any afterglow or persistence under broadband neutron excitation, respectively [4, 5]. These emission lifetimes are faster than the 39.8 ns decay of a conventional scintillator, GS2 and are attributed to the ions' interconfigurational 4f²5d-4f³ (5d-4f) electronic transitions lying in the ultraviolet (UV) region (220 to 400 nm). Among the rare earth ion dopants, neodymium (Nd³⁺) is a well-known optical activator of laser crystals and has 5d-4f transitions lying in the vacuum UV (VUV) region (170 to 190 nm). Several reports have already investigated the optical properties and fast emission lifetimes of Nd³⁺-doped scintillator materials. These investigations, however, focus on fluoride and oxide single crystals such as LuF₃ [6], LaF₃ [7, 8], BaY₂F₈ [9], LiCaAlF₆ [10], and Lu₃Al₅O₁₂ [11]. Since Nd³⁺-doped VUV scintillators are expected to have faster decay times than those doped with Pr^{3+} and Ce^{3+} , Nd^{3+} -doped APLF can, therefore, be used for high counting rate neutron detectors. Leveraging the high Li content of APLF glass and the fast emission lifetime of Nd^{3+} ions to enhance detector sensitivity and to improve discrimination of the scattered neutrons during a fusion reaction, we investigate the spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped APLF glass to realize its potential application as a neutron scintillator for inertial confinement fusion research. Compared to past and present investigations, this work advances scintillator development by utilizing a VUV optical activator and a complex fluoro-oxide glass instead of the typical Pr^{3+} and Ce^{3+} (UV) activators and bulk fluoride and oxide single crystals. This work specifically aims to compare the absorption spectrum of Nd^{3+} doped glass with undoped APLF and to identify the optical transitions of Nd^{3+} ions in APLF glass.

2. 実験方法(Experimental procedure)

Nd³⁺-doped APLF glasses were prepared using the melt-quenching method with the help of Prof. Takahiro Murata of Kumamoto University [12]. The VUV absorption spectroscopy was first performed at the UVSOR facility of the Institute of Molecular Science (Okazaki, Japan). The 1.0 mol % Nd³⁺-doped APLF sample was placed inside a vacuum chamber maintained around 10⁻⁵ Pa, and the absorption spectrum from 180 to 250 nm was measured by collecting the transmitted beam using a silicon (Si) photodiode located behind the sample. The absorption spectrum from 200 (UV) to 900 nm (near infrared, NIR) was also measured using a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu UV-1600). On the other hand, time-resolved photoluminescence (TRPL) measurements were carried out using an F₂ laser and a VUV Seya–Namioka type spectrometer and streak camera system. The Nd³⁺-doped APLF glass was placed inside a vacuum chamber maintained around 10⁻³ Pa and was excited by the 157-nm, 10-Hz, 1-mJ F₂ laser beam. To avoid the VUV absorption of ambient oxygen, the optical path between the laser and the chamber was purged with nitrogen (N₂) gas. The sample emission was then collected using MgF₂ lenses and was focused onto the entrance slit of the spectrometer coupled to a charge-coupled device (CCD) camera. All measurements were performed at room temperature.

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

Figure 1 shows the VUV absorption spectrum of the 1.0 mol % Nd³⁺-doped APLF glass at room temperature. The 1.0 mol % Nd³⁺-doped glass has an absorption edge around 190 nm which corresponds to the interconfigurational 4f-5d transitions of Nd³⁺ ions. In contrast, the undoped APLF glass has an absorption edge around 160 nm [13]. These results suggest that the lowest level of the 4f²5d excited state configuration (⁴I_{9/2}) of Nd³⁺ ions in APLF is estimated to be around 52,631 cm⁻¹ or 6.53 eV.



Fig. 1. VUV absorption spectrum of 1.0 mol % Nd3+-doped APLFFig. 2. UV-VIS-NIR absorption spectrum of 1.0 mol % Nd3+-dopedglass at room temperature.APLF glass at room temperature

Figure 2 shows the UV to NIR absorption spectrum of the 1.0 mol % Nd³⁺-doped APLF glass at room temperature. The absorption peaks around 330, 350, 356, 428, 461, 471, 476, 511, 524, 581, 627, 681, 735, 745, 801, and 873 nm correspond to the intraconfigurational 4f-4f transitions of Nd³⁺ from the ⁴I_{9/2} ground level to the higher ⁴D_{1/2}, ⁴D_{5/2}, ⁴D_{3/2}, ²P_{1/2}, ⁴G_{11/2}, ²P_{3/2} and ²D_{3/2}, ⁴G_{9/2} and ²K_{13/2}, ⁴G_{7/2}, ⁴G_{5/2} and ²G_{7/2}, ³H_{11/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{7/2}, ²H_{9/2} and ⁴F_{5/2}, and ⁴F_{3/2} levels, respectively. Similar absorption spectra have been observed from Nd³⁺-doped fluorophosphates glasses [14], gadolinium aluminum tetraborate crystals [15], and lutetium aluminum garnet crystals [16].

Figure 3 shows the VUV emission spectra of the Nd³⁺-doped APLF glasses at room temperature under 157-nm F₂ laser excitation. All Nd³⁺-doped APLF glasses exhibit similar broadband VUV emissions around 187 nm which correspond to the interconfigurational 5d-4f transition of Nd³⁺ ions. Considering the spectral resolution of the experimental setup, no significant peak shifting or broadening is observed with increasing doping concentration.





Fig. 3. VUV emission spectra of the Nd^{3+} -doped APLF glasses at room temperature under 157-nm F_2 laser excitation.

Fig. 4. VUV emission profiles of the Nd^{3+} -doped APLF glasses at room temperature under 157-nm F_2 laser excitation.

Figure 4 shows the temporal profiles of the VUV emission from the Nd³⁺-doped APLF glasses at room temperature under 157-nm F₂ laser excitation. The decaying parts of each emission profile are fitted to single exponential functions to determine the emission lifetimes. The Nd³⁺-doped APLF glasses have 187-nm emissions with lifetimes of less than 10 ns. The 0.5, 1.0, and 2.0 mol % Nd³⁺-doped APLF glasses exhibit emission lifetimes of 5.0, 4.6, and 4.4 ns, respectively. As shown in Fig. 5, increasing the Nd³⁺ doping concentration leads to a slight concentration quenching.



Fig. 5. VUV (187 nm) emission lifetimes of the Nd³⁺-doped APLF glasses at room temperature under 157-nm F_2 laser excitation.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

We have performed the absorption and emission spectroscopies of Nd³⁺-doped APLF glass at room temperature. In APLF, the lowest energy level of the 4f²5d configuration of Nd³⁺ ions (⁴I_{9/2}) is estimated around 52,631 cm⁻¹ or 6.53 eV (190 nm). The Nd³⁺-doped APLF glass also exhibits absorption peaks from the UV to NIR region which can be assigned to the different intraconfigurational 4f-4f transitions of Nd³⁺ ions. Moreover, room-temperature VUV emissions centered at 187 nm which correspond to the interconfigurational Nd³⁺ 5d-4f transitions are observed under 157-nm F₂ laser excitation. Increasing the Nd³⁺ doping concentration results in similar emission spectra (similar peak positions and linewidths) but with shorter lifetimes, i.e., 5.0 ns for 0.5 mol % Nd³⁺ to 4.4 ns for 2.0 mol % Nd³⁺. Absorption and emission spectroscopies at low temperatures and under appropriate excitation wavelengths or sources are then anticipated in the future. With high Li content and \leq 5.0 ns emission

decay times, the Nd³⁺-doped APLF glasses are suggested to be used as VUV scintillator materials for inertial confinement fusion research.

謝辞(Acknowledgements)

This work was supported by the Tohoku University Institute for Materials Research (IMR) Joint Research Program Grant No. 18K0079, the Osaka University Institute of Laser Engineering (ILE) Collaborative Research Program Grant Nos. 2018B1-RADUBAN and 2018B1-ANDREW, the Massey University Research Fund (MURF) Project No. 1000020752, and the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) Grants-in-Aid for Scientific Research (KAKENHI) Grant No. 16K06725.

<u>引用文献(References)</u>

- 1) M. J. F. Empizo et al., J. Lumin. 193 (2018) 13.
- 2) N. Izumi et al., *Rev. Sci. Instrum.* **74** (2003) 1722.
- 3) D. C. Wilson et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip. 488 (2002) 400.
- 4) Y. Arikawa et al., *Rev. Sci. Instrum.* **81** (2010) 106105.
- 5) K. Watanabe et al., J. Cryst. Growth **362** (2013) 288.
- 6) K. Fukuda et al., *Opt. Mater.* **33** (2011) 1143.
- 7) E. Y. Wong et al., *Phys. Rev.* **131** (1963) 990.
- 8) N. Abe et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57** (2010) 1278.
- 9) S. Kurosawa et al., Radiat. Meas. 55 (2013) 108.
- 10) Y. Minami et al., Opt. Mater. 58 (2016) 5.
- 11) M. Sugiyama et al., Radiat. Meas. 55 (2013) 103
- 12) K. Yamanoi et al., Opt. Mater. 35 (2013) 1962.
- 13) T. Murata et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 57 (2010) 1426.
- 14) K. Binnemans et al., J. Alloys Cmpd. 275-577 (1998) 455.
- 15) H.-D. Jiang et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40, 5981 (2001).
- 16) M. Sugiyama et al., Opt. Mater. 33 (2011) 905.

金属材料の表面改質を考慮した接触・摩擦モデリング

研究代表者:物質・材料研究機構 渡邊 育夢 研究分担者:東北大金研 宮本 吾郎

Contact and friction modeling of modified surface in metals Ikumu Watanabe¹, Goro Miyamoto² ¹National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: contact and friction, finite element method, surface modification

A deformation state of contact area in friction test has been investigated with nonlinear finite element analyses. A ball-ondisk system has been modeled with finite elements and the contact and friction problem have been solved numerically. The deformation states of a sample have been compared with three cases of different strengths about the depth of plastic deformation region.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

金属材料の表面改質による効果を議論するために、数値シミュレーションで変形状態を再現する。近年、商用 有限要素解析ソフトウェアの性能が飛躍的に向上し、接触・摩擦を含む非線形性の高い問題でも適切に条件を設 定すれば比較的容易に数値解析が可能になってきた。しかしながら、妥当な計算結果を得るためには接触機能や 対象部のメッシュ設定など、計算上のノウハウが必要である。本研究では、東北大学で実施しているボールオン ディスク式摩擦・摩耗試験の数値モデルを作成し、数値シミュレーションを実行する。

2. 有限要素モデリング (Finite element modeling)

実験条件に合わせて、図1のようなレイアウトのボールオンディスク式摩擦・摩耗試験の有限要素モデルを作成した。ボールは直径5mmのアルミナとし、弾性体と仮定した。サンプルは鉄鋼材料で弾塑性体とし、塑性力学特性として三種類の応力-塑性ひずみ関係を用意した。数値シミュレーションには商用有限要素解析ソフトウェア ABAQUS を使用した。ボールとサンプル間の接触は面接触ペナルティ法を採用し、摩擦係数 0.4 とした。また、境界条件はボール上部を剛体拘束して鉛直方向に荷重を付与、ディスク側は同様に底面を剛体拘束し、回転を与える。他の表面は拘束なしとした。



3. 結果および考察(Results and discussion)

図 2 に載荷荷重 10kgf (かなり大きい)の場合の数値解析結果として相当塑性ひずみ(PEEQ; Equivalent plastic strain)および鉛直方向の変位(U2)分布を示す。サンプルの降伏強度に依存して、塑性ひずみの分布領域が変化していることがわかる。塑性変形は材料 A では 0.25mm, 材料 B では 0.45mm, 材料 C では 0.0mm 程度の深さまで生じており、深さ数百 µ m 程度の表面のみの改質であっても、表面改質が期待できることが確認された。



4. まとめ (Conclusion)

本研究では、ボールオンディスク摩擦・摩耗試験の有限要素モデルを作成し、数値シミュレーションを行った。 試験全体のスケールに対して、注目すべき接触部の領域が微小であるため、この領域を微細に有限要素分割した が、今回の条件であっても十分とはいえず、メッシュの改善に取り組む。また、変形履歴による影響も含めた計 算を行い、実験データの比較を行う。

今回は物質・材料研究機構所有の商用有限要素解析ソフトウェア ABAQUS を使用して数値解析を行ったが、 次年度は東北大学金属材料研究所所有の商用有限要素解析ソフトウェア ANSYS での数値解析に取り組む。

謝辞(Acknowledgement)

本研究は物質・材料研究機構 山本由希 氏の支援の下, 行った。

Ti-xNb, xMo 合金の機械的性質と摩擦摩耗挙動

研究代表者:兵庫県立大工 三浦永理 研究分担者:兵庫県立大工(学生)内田恭兵,白石智大,原田宏貴,蔵谷太朗

Mechanical property and wear behavior of Ti-xNb and Ti-xMo alloys

Eri Miura-Fujiwara¹, Kyohei Uchida², Chihiro Shiraishi², Kohki Harada², Taro Kuratani² Department of Science, Sendai University of Technology, Shiroishi 989-9001 ¹Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji Hyogo 671-2280 ²Graduate 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.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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.これまでの結果,Ti-Nb 合金では延性が,Ti-Mo合金ではω_{ab}の析出が耐摩耗性に影響することが示唆された.しかしながら,摩耗試験中 の潤滑液による腐食の影響については検討されていない.特にTi-Mo合金のHanks液中での摩耗では,合金の硬度 や伸びと摩耗量の相関が小さく,低Mo側で比摩耗の増加が起こる事から,摩耗時に腐食が影響する腐食摩耗 (Tribocorrosion)の可能性もあり得る.そこで本申請課題では,合金の耐食性評価及び摩耗試験時の開回路電位の測 定を行い,材料の耐食性の摩耗への影響を調査した.

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

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,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.



Fig. 1. Schematic illustration of frictional testing set up with open circuit potential measurement.



Fig. 2 Mo content dependence of specific wear rate.



Fig. 3 Vickers hardness of Ti-Mo alloys with various Mo content.



Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of Ti-(5, 12, 20)Mo alloys in Hanks balanced salt slution.

(傾きは、各組成でほぼ同じ傾向を示した.FC材、WQ材とも に 5Mo, 7.5Moでは、電位が定常となるまでの時間は、12Mo、 20Moより長い時間を要した。即ち、 5Mo, 7.5Moでは皮膜の 成長速度が遅いことを示している。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

耐食性の高い Ti-Mo 合金の Hanks 液中での摩耗は、腐食の 影響は小さく、定性的には材料の硬度が影響する. $\beta + \omega$ 相の 低 Mo 側 FC 材では β 単相材に比べ比摩耗量が高いが、 α 相が 析出する WC 材では増加が抑制される.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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准教授に 感謝申し上げます.

溶体化処理後の試料は常温大気中または 310 K の Hanks 液中でボー ルオンディスク型摩耗試験機にてスライディング摩耗試験(相手材は ZrO₂)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.摩耗試験時の試料の電位の経時変化を測定するため,試料裏 面に電極を設置し,開回路電位測定を行った.試験時間は,摩耗試験 中(5.4 ks)と摩耗試験後(5.4 ks)とした.装置概略図を Fig.1 に示す.

試料の耐食性評価のため, Hanks 液中でアノード分極測定を行った. 対極は Pt,参照極は Ag/AgCl 電極を用いた.電位走査前にカソード電 位である-1.7 V で 30 min 保持し,不働態皮膜を溶解した.電位走査範 囲は-1.0 V~+3.0 V,電位掃引速度は 1 mV/sec とした.

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

Fig. 2 に比摩耗量と Mo 濃度との関係を示す.大気中と Hanks 液中 では、大気中の比摩耗量が大きくなった. 複相組織を示す 5Mo,7.5Mo は、FC 材より WQ 材の比摩耗量が大きくなる傾向を示した.β単相で ある 12Mo, 20Mo は FC 材と WQ 材の比摩耗量の差は小さくなった. Fig. 3 にビッカース硬さの Mo 濃度との関係を示す.5Mo と 7.5Mo は 硬度が高いが、WQ 材は FC 材に比べて低い値を示す.FC 材の硬度上昇 はα相の析出によると示唆される.単相の 12Mo および 20Mo では熱 処理に拘わらず Hv=250 程度の値を示した.比摩耗の Mo 濃度依存性 と比較すると、大気中及び Hanks 液中共に低 Mo 側で比摩耗量が高く, Mo 量の増加に伴い減少する傾向が見られ、硬度との硬度との相関が

示唆される.特にHanks液中では、硬度の傾向と類似しており、高硬度程比摩耗量が低下した.

5Mo, 12Mo および 20Mo のアノード分極曲線を Fig. 4 に示す. 各合 金の腐食電位 E_{corr} は-0.1~0.3 V の値であり,大きな差は見られなかっ た. 不働態維持電流密度 i_{corr} も組成によって差は見られなかった. +1 Vより貴な領域では, Mo 量の増加に伴ってアノード電流が増加した.

これは, Moの活性溶解を示す. Fig.5 に, 摩耗試験時の開回路電位測 定曲線を示す. 摩耗試験を開始で自然電位の低下が起こり, 試験を終

了で電位がゆっく り上昇し,約7ksで ほぼ一定となっ た. 摩耗試験終了 直後の電位上昇の



Fig. 5 Open circuit potential (OCP) curves of Ti-(5-20)Mo alloys; (a) Ti-(5-20)Mo alloys (FC)., (b) Enlarged view of (a), (c) Ti-(5-20)Mo alloys(WQ), (d) Enlarged view of (c).

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 名古屋大理学研究科 佐藤 憲昭,*東北大金研 山村 朝雄

Preparation of new heavy fermion uranium compounds and their characteristics Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi¹, Yoshinori Haga², Noriaki K. Sato³, Tomoo Yamamura⁴ Graduate School of Material Science, Shimane University, Matsue 690-8504 ¹Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Akou 678-1297 ²Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195 ³Graduate School of Science, Nagoya University, Nagoya 464-8602 ⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: uranium intermetallic, inversion symmetry, antiferromagnetic ordering, U₃TiBi₉

 $U_3 TiBi_9$ is a new antiferromagnetic ternary compound with the hexagonal structure $P6_3/m$. $U_3 TiBi_9$ 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. The antiferromagnetic transition temperature splits under pressure. A difference between the higher and lower transition temperature becomes wide with increasing pressure.

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 Ce₃TiBi₅ に続きU₃TiBi₉を発見した⁽¹⁾。両者はそれぞれ P6₃/mcm および P6₃/m の類似した結晶構造を持つ。ともに磁性サイトに空間反転対称性の欠如があり、T_N = 5.0 K と 31.5 K の反強磁性体である。従って、電流誘起磁化が観測される奇パリティ多極子秩序状態が実現する候補と期待できる。我々は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、本課題において、U₃TiBi₉の圧力下物性も含めた基礎物性を明らかにするとともに、奇パリティ多極子が実現している証拠となる電流誘起磁化などの観測を行う。また金属における電流誘起磁化現象自体が最近注目されている新しい現象でもあるので、U₃TiBi₉におけるこの特性の詳細についても明らかにする。研究を行うためにはウラン化合物を扱える施設が必須である。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

U₃TiBi₉の単結晶試料は Ce₃TiBi₅と同様に Bi の自己フラックス法によって育成される。芳賀氏の協力のもと日本原子力研究開発機構において単結晶育成を行った。得られた単結晶試料は結晶

評価ののち、兵庫県立大に移送され、基礎物性測定を行った。常圧において、通常の4端子法に よる電気抵抗測定および MPMS を用いた磁化率測定を行った。1.2GPa までの圧力下においても 同様に電気抵抗率測定と磁化率測定を行った。また、特定の圧力下においては、希釈冷凍機を用 いて 70 mK まで測定を行い、超伝導性の有無を確認した。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

電気抵抗率の温度依存性は、ウラン化合物に よく見られるような、室温から降温に伴って緩 やかに上昇し70~80 K付近で極大を持ったの ちに、減少しその途中の31.5 Kで反強磁性秩 序を起こし急激に減少する振る舞いを見せる。 常圧では1つの転移に見えていた反強磁性秩 序が圧力下では、図1に示すように、2つに分 裂する。分裂した高温側の転移は加圧とともに さらに上昇し、低温側の転移は下降する。それ ぞれの転移は電気抵抗率の温度依存性から、高 温側が2次転移、低温側が1次転移のように思 われる。低温側の転移において、測定の精度内



図 1. U₃TiBi₉の磁気相図

でヒステリシスは観測されなかった。磁気転移のこの振る舞いは 0.8 GPa までの圧力下磁化測定 においても同様に観測された。また、0.17 および 1.08 GPa において、希釈冷凍機を用いて 70 mK まで電気抵抗率測定を行ったが、超伝導性は現れていない。

4. まとめ (Conclusion)

我々が発見した新しいウラン三元化合物 U₃TiBi₉の圧力下磁気相図を明らかにした。現状で、 磁気転移の詳細は不明であるが、圧力下において明確に2つの逐次転移があることが明らかとな った。今後、Ce₃TiBi₅において観測され始めた電流誘起磁化現象が U₃TiBi₉においても観測され るのかどうかについて、研究を進めていく予定である。また、電気磁気効果にとって、磁気構造 は重要な要素であるので、磁気構造の決定についても進めていく。

引用文献(Reference)

 Gaku Motoyama, Yoshinori Haga, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama and Tomoo Yamamura: Progress in Nuclear Science and Technology, 5 (2018) 157-160.

* Present address: 京都大学複合原子力科学研究所

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. We have already developed proto-type compact pulse magnet system up to 30 T using a cryostat and performed for neutron scattering experiments at two beam-lines, a neutron source diagnostic and test port, NOBORU (BL10), and a chopper spectrometer, HRC (BL12) in the J-PARC MLF. Although a system using cryostats can generally achieve low temperatures of less than 2 K, handling of liquid-helium (LHe) is relatively difficult and then inconvenient. Therefore, we developed a new pulsed magnet system using a Gifford-McMahon (GM)-refrigerator. The use of the refrigerator makes it possible to change the temperature, and even users who are not accustomed to LHe can use the pulsed magnet system, improving convenience and practicality. In this paper, we report on these progresses.

1. <u>諸言(Introduction)</u>

近年、物質科学の分野で自由電子レーザーやパルス中性子と強磁場を組み合わせた実験の重要性が認識 され、新しい手法・分野として広がっている。その背景には、格段に進化した X 線・中性子線生成技術の他 に、これらと組み合わせられるパルス強磁場装置の開発がある。物質科学の分野では、強力な中性子ビー ムの利用が可能になったことで、磁場誘起相転移において、時間変化するパルス磁場のもとでの磁気構造 の時間発展を計測することが目指されている。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利用研究において、プロトタイプの強磁場発生装置(パ ルス電源、コイル (30T)、オレンジクライオスタット用インサート)の開発に成功し、J-PARC MLF の複数 のビームライン (HRC(BL12)、NOBORU(BL10)) において中性子利用実験を行ってきた実績がある[1,2]。

このように実用化に成功したが、いくつかの課題・改良点も見えてきた。液体ヘリウム(LHe)を用いる クライオスタットは一般に2K以下の低温を達成出来る半面、LHeの取り扱いが比較的難しく利便性が悪い。

そこで汎用冷凍機を利用した試料冷却も出来るインサート・コイルを新規に開発した。汎用冷凍機を利 用することで試料の温度可変を可能にし、LHe に不慣れなユーザーでもパルスマグネットを利用可能にな り、利便性と実用性を飛躍的に高める。現在、設計・製作が終了し、GM冷凍機を用いたパルスマグネッ ト装置の組立、および、コイルの製作・通電試験を行ったので報告する。

2. <u>研究成果(Research progress)</u>

2.1 GM冷凍機を用いた新規パルスマグネット装置の開発

設計・製作したGM冷凍機を用いた新規パルスマグネット装置を図1、コイル周辺部の拡大図を図2 に示す。この装置では、試料はサファイア棒で保持し、サファイア棒の根本にGM冷凍機(先端)を接 続し、試料までを冷却する。試料が十分冷えるようにアルミ製のシールド(100k-shield)で囲み、さら に全体は真空層に入れている。また、試料は30Tまでの磁場を印加するためのコイルの中心にいれてあ り、コイルは角パイプで固定し、パルス印加後のコイルの除熱および抵抗値を下げるため液体窒素にて 77K で冷却する。

このパルスマグネット装置の組み立て試験を行った。図3に組み立て後の完成写真を示す。組み立て 時には、組立手順の再確認等も行っている。確認のため、図4に取付前の真空容器内部、図5にインサ ートの写真を示す。図4のように100k-shieldがGM冷凍機先端についている構造となっている。(写真 では冷凍機先端が見えるようにシールドの一部を取っている。)



図1: GM冷凍機を用いたパルスマグネットシステムの全体(断面)



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)



図 3:パルスマグネットシステム組立て後写真



図 4: 真空容器内部写真

2.2 GM冷凍機を用いたパルスマグネット装置用コイルの開発

強磁場下での中性子散乱実験を行うために、最大 30 テスラの磁場を発生可能なコイルを開発した。開 発したコイルの写真を図 5 に示す。コイルは 30 テスラの磁場にも耐える強度を保障するために銀銅合金 のワイヤー(CA10-0PIWC-7、昭和電線ケーブルシステム社製)を用いた。コイルはステンレスボビンに 約17ターン×12層でトータル204ターン巻いている。コイルは内径約14.2mm、外径約44mm、長さ約20.6mm である。コイルを液体窒素で 77K に冷却後に、LCRメーター(3522-50, HIOKI)にて測定したコイルの インダクタンスは 677 μ H(@100Hz)、デジタルマルチメーター(3540, HIOKI)にて測定した抵抗値は 503mΩ である。



図 5: 製作したコイル

コイル製作後に通電試験を行った。図6にパルス電源の充電電圧を2.0kV としてコイルに印加した1パル スの電流波形を示す。ピーク電流値は3.85kA で、このときピックアップコイルにて31.1T のコイル磁場が得 られた。

電源の充電電圧を変えたときの各パルス印加時のピーク電流値とコイル磁場をプロットした結果を図7に示す。このように、B-Ipeak 特性がほぼ linear であり良好な特性が得られた。



2.3 まとめ

GM冷凍機を用いたパルスマグネット装置の設計・製作・組み立て、および、強磁場下での中性子散乱実 験を行うための最大 30 テスラの磁場を発生可能なコイルを開発・製作し通電試験をおこない 30Tが発生可 能であることを確認した。

今後は、組み立て後に真空・冷却試験をおこない、試料の到達温度等を確認する。以上問題ないことを確認の上、6月末には J-PARC MLF NOBORU (BL10)にて中性子利用ビーム実験をおこなう予定である。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] M. Watanabe, H. Nojiri, S. Itoh, S. Ohira-Kawamura, T. Kihara, T. Masuda, T. Sahara, M. Soda and R. Takahashi, JPS Conf. Proc. **25**, 011024 (2019).

[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 (2018).

新規鉄族合金水素化物の高温高圧合成

研究代表者:量研 齋藤 寛之 研究分担者:量研 宇野 和仁、谷上 真惟

High-pressure and high-temperature syntheses of novel iron group alloy hydrides Hiroyuki Saitoh, Kazuhito Uno, Mai Tanikami National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Sayo 679-5148

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

Al₁₃Co₄ alloy was hydrogenated at 9 GPa and 750°C to form novel iron group alloy hydride. The synthesis conditions were determined using in-situ synchrotron radiation x-ray diffraction at BL14B1, SPring-8 by detecting structural changes of the alloy under high pressure. The formed hydride could be recovered at ambient conditions. The x-ray diffraction profile of the recovered hydride could not be explained by a crystal structure of know Al–Co alloy. A hydrogen desorption from the hydride was observed at 170°C at ambient pressure. The crystal structure of the sample was kept through the dehydrogenation reaction, suggesting that the hydride has a property of interstitial one. We have not obtained the single phase of the hydride. We are now optimizing the synthesis condition to obtain the single phase and clarify its crystal structure and properties.

<u>1. 緒言</u>

1 GPa 以上の高圧下では金属と水素の反応性が増加するため、新規水素化物の実現に有利であると期待できる。 ここで放射光 X 線回折その場観察技術を組み合わせると、高温高圧環境下の試料の構造情報をほぼリアルタイ ムで得ることができるため、新規水素化物の合成条件の探索やその最適化を効率的に進めることが可能となる [1]。さらに理論計算による合成予測、および、計算結果と回収試料の分析結果の比較による物性評価を行うこ とで、合成研究が飛躍的に進捗する。筆者らのグループではこの手法を利用して、従来は水素化が困難と考え られていたアルミニウム合金の水素化反応の探索研究を進めている[2]。本課題ではこれまで報告の例の無かっ たアルミニウムと鉄族元素から構成される合金である Al-Co 合金の新規水素化物の合成を試みた。

<u>2. 実験方法</u>

アーク溶解炉を用いて常圧で作製した Al₁₃Co₄合金を乳鉢で粒径 100 μm の粗粒に粉砕し、直径 1 mm 高さ 0.4 mm の円筒形状に圧縮成形したものを出発物質として用いた。試料を室温で 9 GPa まで加圧した後に、750℃まで 100℃/min で加熱し水素流体中に保持した。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。上記の水素化温度圧力条件は、SPring-8 BL14B1 に設置された高圧装置を用いて高温高圧下での試料の構造 変化をその場観察することで決定した。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。回収試料を実験室の粉末 X 線回折装置で評価した。

3. 結果および考察

放射光X線回折その場観察の結果、Al₁₃Co₄合金が9 GPa, 750℃の温度圧力条件で水素化することを見出した。 また、その場観察の結果、水素化反応には少なくとも 12 時間以上必要であることが分かったが、現時点では 24 時間の水素化でも水素化物単相を得ることはできていない。試料中には純アルミニウムや Al₁₃Co₄ 以外の Al-Co 合金が残存していた。単相を得るためには、合金組成、水素化温度圧力条件のさらなる最適化が必要である。

出発物質と高温高圧水素化後の合金の粉末 X 線回折プロファイルを比較したものを図1に示す。水素化反応 により結晶構造が変化することが分かった。水素化物の X 線回折プロファイルは既知の Al-Co 合金の結晶構造 では説明することができなかった。既知の Al-Co とは異なる構造を有する水素化物が生成していることが分か った。回収した水素化物を常圧で加熱したところ約 170℃で水素放出が観察された。水素放出後の X 線回折プ ロファイルを測定したところ、水素放出前の水素化物と同型構造である可能性が高いことが分かった。また、 水素放出に伴い、分解後の試料の格子体積は、水素化物のそれと比べて小さくなっていることも明らかとなっ た。水素放出により単純な格子収縮のみが観察されたことは、得られた水素化物が侵入型水素化物である可能 性を示している。今後、単相の水素化物を合成し、中性子回折を利用した結晶構造解析を行い、水素化物の性 質を明らかにすることを目指す。

<u>4. まとめ</u>

アーク溶解法により作製した Alı3Co4 合金の高温高圧水素化反応条件を探索し、新規 Al-Co 合金水素化物を合成することに成功した。得られた未知構造の水素化物は水素放出しても構造が変わらなかった。この水素化物は侵入型水素化物の性質を有している可能性がある。単相試料の合成が未達成であることから、今後、合成条件の最適化をすすめ単相の合成を試みる。得られた試料について中性子回折測定を行い構造決定を目指す。

謝辞(Acknowledgement)

高温高圧水素化実験用のAlH₃内部水素源合成、アーク溶解による合金作製にあたり、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. 出発物質である Al₁₃Co₄合金(下)とその合金を 9 GPa, 750℃で 12 時間水 素化したのちに常温常圧下に回収された試料(上)の粉末 X 線回折プロファイル。 高温高圧水素化による構造変化が生じていることが確認できる。水素化物の単 位格子は未決定である。

<u>引用文献(Reference)</u>

- H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki, Synchrotron X-ray diffraction techniques for in situ measurement of hydride formation under several gigapascals of hydrogen pressure, Chinese Sci. Bull. 59 (2014) 5290–5301.
- [2] H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo, Y. Katayama, Synthesis and formation process of Al₂CuH_x: A new class of interstitial aluminum-based alloy hydride, APL Mater. 1 (2013) 032113.

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 申 晶潔
研究分担者:	総研大 齋藤 千貴
	東北大金研 余 浩 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 熊本大

Optimization of titanium concentration in high-purity low-activation vanadium alloy for fusion reactors Takuya Nagasaka, Jingjie Shen, Kazuki Saito¹, Yoshitaka Matsukawa^{2*}, Ryuta Kasada², Ken-ichi Fukumoto³, Seiji Sakurai⁴, Kazuhiro Nomura⁴, Hideo Yoshinaga⁴ National Institute for Fusion Science, Toki, Gifu 509-5292 ¹SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Toki, Gifu 509-5292 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ³Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, Tsuruga, Fukui 914-0055 ⁴Taiyo Koko Co., Ltd., Ako, Hyogo 678-0232 *Current address: Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

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. In microstructural observations, precipitation of Ti-CON is saturated above 1 mass% in Ti concentration.

1. <u>緒言(Introduction)</u>

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. <u>実験方法(Experimental procedure)</u>

Cr 濃度を 4~12 mass%、Ti 濃度を 0~4 mass%で系統的に変化させて、高純度 V-Cr-Ti 合金をアーク溶解で作 製した。代表的な組成の合金 H44 (V-4Cr-4Ti) 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。また、Ti-CON 析出の定量のため透過電子顕微鏡観察を行った。

表1 試作合金の化学分析結果

	Cr	Ti	С	Ν	0	C+N+O	Al	Ni	Со	Nb	Мо
H44	4.11	3.89	80	30	180	290	330	6.5	0.36	2.9	2.3

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

冷間加工後 600~1000℃での熱処理では、Cr、Ti 濃 度に関わらず、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 温度とともにスカベンジング効果で生成した Ti 析出 物の熱分解のため硬さは上昇した。すなわち、合金が スカベンジング効果を維持しているかどうかは 1000℃以上での硬さ上昇の有無で判定できる。硬さ 試験からは、Ti が 0.1 mass%であってもスカベンジン グ効果は発揮されていることが示された。V-4Cr-0.1Ti 合金の 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 型構造であること



図1 900℃ (1173 K) 及び1000℃ (1273 K) 熱 処理後のTi-CON 析出物の数密度

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、添加された Ti のほぼ全量が消費されスカベンジング効果を発揮していることになる。電子顕微鏡観察では 20~100 nm のサイズの ti-CON 析出物が観察され、Ti 濃度度ともにサイズが増加する傾向 が認められた。図1に電子顕微鏡観察より得られた Ti-CON の数密度を示す。Ti 濃度 1 mass%以上添加して も析出物は増加せず、サイズの増加も考慮すると析出は一定である。

4. <u>まとめ (Conclusion)</u>

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 合金探索を行った。Ti, Cr 濃度を系統的に変化させた合金試料を作製し、加工後の回復・再結晶挙動、微細組 織の調査を行った。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 されることが明らかとなった。微細組織観察の結果より、Ti を 1 mass%以上添加しても析出は増加しないた め、スカベンジング効果の観点では Ti 濃度は 0.1 mass%以上あれば十分である。今後は他の特性にもとづい た Ti 濃度最適化を行っていく。

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、John McGrady、Oh Sun-Ryung、 Wang Guangchen、Tang Qi、Luo Xiaotong 熊本大学 松川 義孝、 東北大学・金研 笠田 竜太

Development of Zr-based nuclear fuel cladding materials and its mechanical properties Hiroaki Abe, Sho Kano, Huilong Yang, John McGrady¹, Oh Sun-Ryung, Wang Guangchen, Tang Qi, Luo Xiaotong², Yoshitaka Matsukawa^{3,4}, Ryuta Kasada⁴

¹Nuclear Professional School, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokai 319-1188
²Department of Nuclear Engineering and Management, School of Engineering, The University of Tokyo, Hongo 113-8656
³Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto, 860-8555
⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: nuclear fuel cladding, Zr alloys, mechanical properties, texture, hardness

The mechanical properties in a newly-developed Zr-Nb alloy with strong texture in microstructure have been evaluated by tensile, Vickers hardness, and nano-indentation tests. The strength-hardness relationships were discussed with special attention paid to its textured microstructure. It was found that the relation between strength and hardness was distinctly different when the loading direction is parallel or perpendicular to the normal direction of the plate, indicating the strength-hardness relationships are texture-dependent. In addition, the relation between strength and nano-hardness was obtained via the specimens subjected to cold rolling with various reduction rates. This relation allows for the evaluation of strengthening effect using convenient and non-destructive nano-indentation tests instead of elaborate tensile tests, which may have a particularly useful application for nuclear engineering components when considering the irradiation strengthening occurred in these materials.

1. Introduction

Due to the low thermal neutron absorption cross section, high resistance to corrosion and irradiation, as well as satisfactory mechanical strength, zirconium (Zr) alloys have been used widely in the applications in nuclear industry, especially as fuel cladding materials. Nuclear fuel cladding tubes, regarded as the first confinement barrier, play an important role for the safe and stable operation of nuclear power reactors. Therefore, there are ever-ongoing interests in improving the performance of Zr alloys to be capable in advanced nuclear reactors operated at high fuel burnup and extension of fuel cycle. Understanding the microstructure and its resultant mechanical properties in these Zr based alloys is of great importance in terms of (i) developing the new advanced materials with better characteristics, and (ii) predicting the mechanical property change upon the in-pile operation. Regarding the second concern, in many engineering structural materials, the nondestructive (or semi-destructive) hardness measurements performed at a local region have been frequently applied to monitor and predict the comprehensive strength and ductility change of the component, generally based on the widely-accepted empirical equation between hardness (HV) and yield strength (σ_Y), i.e., $H_V \approx 3\sigma_Y$ [1-2].

However, this relation is presumed to be improper for Zr-based fuel cladding materials, because these materials have shown strong texture in microstructure, resulted from the manufacturing process which normally involves severe plastic deformations and heating. It has been revealed from our previous studies that in cold-rolled and annealed Zr and its alloys, the basal poles preferentially tilt by $\pm 20-40^{\circ}$ from the normal towards the transverse direction [3-4]. This inhomogeneous microstructure results in the anisotropic mechanical properties; e.g., the yield strength in Zircaloy-2 fuel cladding tensioned along radial direction is 465 ± 17 MPa, which is much greater than the value tensioned along axial direction (331 ±19 MPa) [5]. It is thus obvious that the relation between hardness and strength in such basal textured Zr alloys needs to be carefully considered.

As a continuation of our previous study, in 2018 fiscal year, we performed systematic mechanical evaluations on a Zr-Nb alloy using conventional tensile test, micro-hardness and nano-indentation tests, so as to reveal the relation between strength and hardness in textured nuclear fuel cladding materials. This study will provide new insights for predicting the degradation behavior of the texured components in nuclear industry applications.

2. Experimental procedure

Zr-1.2Nb (wt. %) alloy was prepared by arc-melting technique in an argon atmosphere from Zr (>99.5%) and Nb (99.9%). The chemical composition of this ingot was analyzed to contain 1.22% Nb, <681 ppm O, <200 ppm Fe, and balanced Zr. The arc-melting process was repeated three times to homogenize the alloying elements. The ingot was firstly cut and solution treated at 1293 K for 1.8 ks, and then quenched into water. After subjecting cold rolling (CR) and the intermediate annealing at 873 K for 10.8 ks, the 1-mm thick plate was prepared. Finally, the plates were annealed at 873 K for 16.2 ks. The 1-mm thick plate is named as Zr-1.2Nb-As. Specimens were subjected to CR at thickness reductions by 10%, 15%, and 20%. These specimens are named as Zr-1.2Nb-(10% or 15% or 20%)CR, respectively.

The microstructure of Zr-1.2Nb-As specimen was characterized by electron backscatter diffraction (EBSD). The phase constitution and stain accumulation within the cold-rolled specimens were examined using a Rigaku X-ray diffractometer (XRD) with Cu-K α . Both the XRD and EBSD measurements were made on the plane perpendicular to the normal direction (ND), i.e., rolling direction-transverse direction (RD-TD) plane. Vickers hardness (HV) tests were conducted using a Matsuzawa MMT-X tester at 300 g load and holding time of 15 s. Ten measurements were performed for each specimen. A SHIMADZU DUH-211S nano-hardness test system with a Berkovich type diamond tip was employed to measure the nano-hardness (Hit). The depth was set as 150 nm, and in total, 120 indents were made for each sample. Small-sized tensile specimens with the gauge section of 5, 1.2 and 0.25 mm in length, width and thickness were prepared. The tensile tests were performed using a SHIMADZU AG-X Plus at the strain rate of 10⁻³ s⁻¹ with the tensile direction parallel to the RD. Vickers hardness and nano-indentation tests were conducted on the TD-RD, ND-TD and ND-RD planes, whereas the tensile tests were performed only on the TD-RD plane.

3. Results and discussion

EBSD measurement revealed that the Zr-1.2Nb-As specimen is composed of equiaxed grains, indicating the completion of recrystallization within this specimen. In addition, it is found that the majority of the c-axes are nearly parallel to ND. The (0001) pole figure is further analyzed. The typical bimodal basal texture is then clearly confirmed. Tensile test results showed that the Zr-1.2Nb-As specimen exhibited a typical ductile deformation behavior with an elongation (EL) of ~32%. With increasing reduction rate, the YS and ultimate tensile strength (UTS) increased steadily; YS and UTS for Zr-1.2Nb-As were 263 and 356 MPa respectively, and the values for Zr-1.2Nb-20%CR were 360 and 470 MPa, which are ~100 and 114 MPa greater. On the other hand, the EL of Zr-1.2Nb-20%CR was ~13%, revealing a great ductility drop by cold deformation.

HV and Hit measurements show the similar tendency, i.e., hardness values increased with increasing of cold rolling ratio in a fixed plane. It is worth noting that the HV and Hit values varied a lot among the RD-TD, ND-RD and ND-TD planes, regardless of the CR reduction, indicating the strong anisotropy in hardness. The HV/Hit in RD-TD plane is much greater than those in ND-RD/TD planes, and the HV/hit in ND-RD is slightly higher relative to the value in ND-TD. The value of Hit is always higher than HV for any fixed plane and specimen, which can be attributed to the indentation size effect involved in nano-indentation tests. After plotting the HV values as a function of the corresponding Hit values respectively in RD-TD, ND-RD and ND-TD planes, a linear relation is exhibited, because HV and Hit are intrinsically determined by the material itself. The coefficient between HV and Hit is determined as roughly ~0.9 in all the planes. To understand the relationship of YS and HV, the YS obtained from RD-TD plane was plotted against the HV from RD-TD, ND-RD and ND-TD planes. The coefficient between YS and HV is much greater in RD-TD, where the coefficient was estimated as 0.267 ±0.035, whereas the values in ND-RD and ND-TD were respectively 0.198 ±0.061 and 0.207 ±0.063. After combining these results, the relationship between Hit and YS can be achieved, as shown in Figure 1[6], which is the summary of the strength-hardness relationships in the present Zr-1.2Nb alloy. The coefficient among YS, HV and Hit are presented for each plane, one noticeable point is that the coefficient among these values varies greatly depending on whether the load direction is parallel or perpendicular to the ND. On the contrary, a subtle deviation was observed within the TD-RD plane.

With regards to the conversion between nano-hardness and strength, it might be particularly useful in studying the irradiationinduced strengthening in nuclear industry applications. As it is well known, macro-mechanical property change can only be evaluated by conventional tension testing, and the ion irradiated specimens can only provide the nano-hardness, due to the limited irradiation depth. This study has developed a convenient method to assess the strengthening effect from the ionirradiated specimens. To be specific, the relation between strength increment and nano-hardness increment is constructed, with the help of Vickers hardness serving as a bridge connecting them together. Using the empirical relationship formulae as shown in Figure 1, the strengthening effect due to irradiation can be easily and directly estimated from the nano-indentation tests on the ion-irradiated specimens. It should be noted here that cautions must be taken when applying this method; the formula achieved from the strength tensioned along a certain direction and hardness tested on a certain plane can only give rise to the strength increment tensioned along the same direction.



Figure 1 Summary of the strength-hardness relationships in Zr-1.2Nb alloy. The ratios of σ /HV in ND-RD and ND-TD planes are calculated from the strength in RD-TD.

4. Conclusions

Tensile tests, Vickers hardness, and nano-indentation tests were performed in textured Zr-Nb alloy plates, to reveal the strength-hardness relationships. Results show that the strength-hardness relationships are highly sensitive to microstructural feature such as texture and dislocations. σ/HV in RD-TD plane is much lower relative to the ratios in the planes perpendicular to ND. Moreover, the relationship between strength increment and nano-hardness increment is constructed, with the connection of Vickers hardness measurement. This approach provides a rapid estimation of strength data from the convenient and non-destructive nano-indentation measurement. In the case of Zr-based nuclear industry applications, this relation can be applied to evaluate the irradiation-induced strengthening behavior from the nano-indentation tests in the ion-irradiated specimens.

Acknowledgement

This study was partially supported under the collaborative project at the Institute for Materials Research, Tohoku University, with the assistance of Kasada-Laboratory.

Reference

- 1) P. Zhang, S.X. Li, Z.F. Zhang, Materials Science and Engineering A 529 (2011) 62–73.
- 2) P.G. Sanders, C.J. Youngdahl, J.R. Weertman, Materials Science and Engineering A 234–236 (1997) 77–82.
- 3) H.L. Yang, Y. Matsukawa, S. Kano, Z.G. Duan, K. Murakami, H. Abe, Journal of Nuclear Materials 481 (2016) 117–124.
- H.L. Yang, S. Kano, L. Chai, J. Shen, Z. Zhao, J. McGrady, Z. Duan, H. Abe, Journal of Alloys and Compounds 782 (2019) 659–666.
- 5) K.L. Murty, I. Charit, Progress in Nuclear Energy 48 (2006) 325–359.
- 6) H.L. Yang, S. Kano, J. Shen, J. McGrady, Z. Duan, H. Abe, Materials Science and Engineering A 732 (2018) 333–340.

常陽・JMTR 中性子照射材の微細組織観察による照射組織発達過程と強度の相関則の研究

(研究代表者) 福元謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所

1.緒言

次世代原子力システムとして高い熱効率と小型化が可能な超臨界水冷却炉(SCWR)が提案され,燃料被覆 管としてステンレス鋼が検討されているが,温度範囲が広く中性子照射量が大きいことから被覆管材料の健全 性がシステムの成立性を決定する重要な課題となっている.特に炉心環境における材料の劣化を予測する上で, 超臨界水による腐食,重照射による照射損傷組織発達に伴う機械的特性の変化のデータの取得が望まれている. 本研究では常陽炉で SCWR 炉心条件を模擬した中性子照射されたステンレス鋼および Ni 基合金の引張試験 と TEM 観察を行い,その機械的性質と微細組織変化のデータを得ることと,そのデータから SCWR や核融合炉 などの高温で重照射される原子力用材料の照射挙動を解明することを目的としている.SCWR の材料研究は Generation IV International Forum(GIF)国際協力の下で,国内関係機関によるコンソーシアムにより実施された. 本研究ではこれらの照射済み試料を国内コンソーシアムより譲渡を受けて,照射後試験を実施した.

2.実験方法

試料は Ni 基合金およびステンレス鋼を用いた(SS310 鋼,Alloy690,Alloy625,T2 鋼(T6N),T3 鋼(T6F), H1 鋼,H2 鋼).T2 鋼と T3 鋼は SUS310 鋼ベースの改良ステンレス鋼で,T3 鋼は微細粒化したものである.H1 鋼は SUS316 鋼に, H2 鋼は SUS310 鋼に Zr を添加したものである.試料は SSJ 引張試験片(16x4x0.25mm)と直径 3mm の TEM ディスクを用い,照射は常陽炉の CMIR-6 照射リグにて,公称温度・公称線量の条件として,485℃・4.3x10²⁵ n/m² および 668℃・4.3x10²⁵ n/m²,照射環境は液体 Na 雰囲気下で行われた.照射後室温にて引張試験と SEM による破 面観察を行った.また TEM により微細組織観察を行い,ボイドや転位について定量的評価を行った.

3.結果

引張試験の結果から,全ての試料で485℃の照射において硬化が確認された.Alloy625の降伏応力の増加と著 しい延性の低下が確認された.Alloy625を除いてすべての試料で延性破面が確認され,Alloy625では粒界割れを しており,破面上にボイドの形成が確認された.微細組織観察結果から定量的評価を行った.観察されたスエリ ング量は 1%以下であった.既存材において,SUS310 鋼ではボイドの形成は見られなかったが,Alloy690 と Alloy625ではボイドの形成が確認された.T2 鋼とT3 鋼でボイドの形成が確認されたが,H1 鋼とH2 鋼ではボイ ドの形成は確認されなかった.H1 鋼とH2 鋼は668℃照射において析出物の形成が確認された.

4.考察

参考文献[1]から非照射のH1鋼とH2鋼の微細構造が700℃以上で変化し,析出物が形成することが確認されて いる. 668℃照射において形成した析出物も中性子照射の影響よりも照射温度により析出したと考えられる. ボイド発生の抑制として微細粒化とオーバーサイズの元素の添加が考えられている.今回の結果から Zr 添加

によるボイド形成の抑制効果は確認されたが,微細粒化 によってボイドの形成が促進された可能性がある.微細 組織画像より転位数密度,ボイド数密度を計測し,計測結 果から Baily-Hirsh の式と Orowan の式を用い応力増加量 を算出した.その結果をまとめたグラフが図1である. $\Delta \sigma$ yが降伏応力増加量の実験値 $\Delta \sigma$ y (calc.)が降伏応力増加量 の計算値である.H1 鋼と H2 鋼は実験値と計算値が一致し ているので転移組織が照射硬化量を律則していると考え られる.T3 鋼は実験値と計算値が大きく異なるという結 果になった.これは微細粒構造が硬化量に影響を及ぼし, 計算値よりも実験値が低い値になったと考えられる.

5.参考文献 [1] J.Kaneda et al., the proceedings of ICAPP, (2007)



高エネルギー粒子照射環境下における材料特性劣化の機構に関する研究

研究代表者:東北大工 長谷川 晃 研究分担者:東北大工 宮澤健、野上修平、服部剛弥、井藤大智

Study on mechanism of material property degradation by high-energy particles irradiation Akira Hasegawa, Takeshi Miyazawa, Shuhei Nogami, Takaya Hattori, Daichi Ito Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: Fusion reactor, Plasma facing materials, Tungsten, He implantation

Abstract : The effects of helium (He) on mechanical properties of hot-rolled pure W were investigated using a high-energy He-implantation and post-implantation tensile tests. After the He implantation, the tensile specimens were heat treated at 1100 °C for 100 h in order to recrystallize the pure W. The post-implantation annealed specimens showed that recovery and recrystallization were suppressed by the He implantation.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

タングステン(W)は高融点、スパッタリンクへの抵抗が高いこと、水素吸蔵量が少ないことなどから、核融 合炉のプラズマ対向機器の有力な候補材料として考えられ、現在建設中の核融合実験炉 ITER の不純物排気装置 であるダイバータへの適用をめざして材料の開発や機器製作などが進められている。核融合炉においては核融合 反応の結果生ずる 14MeV の高エネルギー中性子がプラズマからのエネルギー取りだしに使われるが、この中性 子は周辺構造材料中の原子との衝突により、はじき出し損傷や核変換反応をおこし、多量の格子欠陥や核変換生 成元素を材料中に発生させる。これらの格子欠陥や核変換生成元素により材料は硬化や脆化をおこし、体積が膨 張したり、熱伝導率の低下などの劣化現象を起こす。はじき出し損傷による材料の劣化については、原子炉の中 性子を用いて研究が進められているが、核変換、特に 14MeV の高エネルギー中性子によっておこる(n,α)反応 などの気体核変換元素(α粒子、すなわちヘリウム)を発生する反応は、Wの場合には中性子のエネルギーが 10MeV 以上でないと起こらないため、核分裂中性子を使った原子炉照射では模擬照射ができない。核融合炉にお けるダイバータの予想使用期間(5年間)に、核反応によって生ずる He の濃度は最大 20appm とされており、比 較的発生量が少ないものの、He はW を含むほとんど全ての材料に固溶せず、容易に集合して材料中の転位や粒 界上に気泡(He bubble)として析出して、粒界脆化や空孔集合体形成の核となって体積膨張(Void swelling)等を 促進するのではないかと考えら、研究が進められてきたが、W における He の挙動はほとんど調べられて来なか った。本研究ではこのW中における微量なHeによる機械特性や微細組織安定性への影響を明かにすることを目 的として研究を行った。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

研究では粉末焼結と熱間圧延により製造された純 W の厚板(7mmt)から切り出した試験片を試料として用いた。純 W の素材はアライドマテリアル社製で、900℃x20分の応力除去熱処理を施した試料で、この厚板より厚さ0.23mmtの微小引張り試験片(SS-J)を切り出し、実験に供した。本報告では He 注入していない応力除去処理材を、受け入れまま(As-received)材と記す。

He 注入は、東北大学サイクロトロンラジオアイソトープセンターのサイクロトロン加速器を用いて 50MeV に 加速した He²⁺イオンを、アルミフォイルの厚さを変えた回転式エネルギーディグレーダーを通して照射すること で、照射時のエネルギーを 0~50MeV にほぼ連続的に変化させて、試験片の厚さ方向にほぼ均一になるように照 射した。He の注入量は照射ビームの積算カレント数から求め、20、100、200appm の 3 つの異なる He 濃度となる ように注入した。この照射によって W 中に導入されるはじき出し損傷の量はそれぞれ約 0.002、0.01、0.02dpa で あった。この He 注入時の試験片の温度は熱電対によってモニターし、照射中の温度は 100℃以下となるように照 射を行った。SRIM 計算コードによるこの照射による W 中の He とはじき出し損傷の分布を図1 に示す。 照射後、He 注入した試験片を真空排気した石英管中に封入し、1100℃にて 100 時間の焼鈍を行い、ビッカース

硬さ測定を行って、He 注入による硬さの変化とその後の熱処理による影響を調べた。ビッカース硬さ試験は荷重を200gfとし、室温にて負荷時間 15 秒で行った。また、He 注入材の真空中 400℃での引張り試験を行って、再結晶によるWの低温環境下での引張り時における機械特性への注入Heの影響を調べた。引張り試験時のひずみ速度は1x10⁻³/s で行った。事前の受け入れまま材では、1100℃x100時間の熱処理で完全に再結晶を起こし、熱間加工時の硬化が回復し軟化が見られていた。



図1. SRIM コードにより計算した本実験でのW中のHeとはじき出し損傷の入射深さ方向の分布(He注入量100appmの場合)。

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

図2にHe注入直後と、1100℃x100h熱処理後の純Wの硬さ測 定の結果をHeの注入量に対してプロットした結果を示す。He 注入をしていない試験片ではこの熱処理により応力除去処理状 態から再結晶の状態を示す硬さに変化(軟化)した。He注入材 は注入ままでは 20,100,200appm の注入量に応じた硬化の増大が 見られた。これらは 1100℃x100hの熱処理により、わずかに軟化 はしたものの、どのHe 量でも再結晶状態にまで硬さが軟化する ことはなかった。



図2 He 注入とその後の熱処理による硬さの変化

図3に受け入れままの試験片と、1100°Cx100h 熱処理をした Heの非注入材、20,100,200appmの He を注入した

試験片を、400℃で引張り試験をした応力-ひずみ線図を示す。He 注入をしていない応力除去処理材はこの熱処理で再結晶した結 果、降伏応力は低下し、伸びも大きくなった。一方、He 注入し た試験片では降伏応力も伸びも、受け入れまま、すなわち熱処理 前の応力除去処理材と同じ応力-ひずみ線図となった。

これらのことから、He は本来再結晶する温度でも W の応力除 去処理状態の微細組織である転位のセル組織からなる加工組織 を保つことが明らかとなった。また He 濃度として 20appm でも 十分にその影響を発現することが明らかとなった。この微細組織 の状態では He が W の粒界脆化を引き起こすこともないことも 明らかとなった



図 3 He 注入と熱処理を施した W の 400℃での応力・ひずみ線図

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

粉末冶金と熱間加工で製造した純 W の応力除去処理材に対して、20,100,200appm の He を注入し、その後に再結晶相当の熱処理を施した試験片の硬さ測定と 400℃での引張り試験を行った。その結果、20appm 以上の He 注入によって供試材の再結晶は起こらず、He による粒界脆化も発生しないことが明かとなり、わずかな He により、W の加工組織の回復および再結晶が抑制され、延性も保たれることが分かった。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の実施にあたって、α放射体実験室の白崎講師の御協力に感謝致します。

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 京大複合研・東北大金研 山村朝雄

Anisotropic transport properties in strongly correlated actinide compounds Yoshinori Haga¹, Naoyuki Tateiwa¹, Jiří Pospíšil¹, Tomoo Yamamura³

¹Advanced 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 spin and orbital 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. We introduce interesting examples of uranium compounds showing ferromagnetism with significantly localized characteristics.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

アクチノイド元素およびその化合物の振舞いは、主として5f電子の挙動に支配され、しばしば同じくf 殻を持 つ元素である希土類と対比される。希土類元素の多くが3価のイオンとなり、溶液中はもちろん、金属中でも安 定であることは、イオン半径が原子番号とともに極めてゆっくり変化するランタノイド収縮としてよく知られて いる。一方、単体金属中では、アクチノイド元素のイオン半径(Wigner-Seitz 半径)は3価あるいは4価イオンと して期待される半径よりもはるかに小さい。このことは5f電子が伝導帯に移り、金属結合に寄与していることを 示唆しており、実際に単体のウランは磁性を示さない。一方、ある種の金属間化合物や酸化物では磁性、時には 超伝導を示すことがあり、化学的環境がその電子状態大きく影響することも知られている。本研究では、最近我々 が見出した新物質の電子状態の特徴を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

我々は最近、新しいウラン化合物強磁性体 URh₆Si₄、URh₆Ge₄を見出した。本物質は、六方晶 LiPd₆P₄型結晶構 造(P6m2)をとる[1]。単結晶は、原子力機構においてテトラアーク炉を用いた引き上げ法により育成した。X線 回折により結晶構造及び包囲を決定後、物性測定用に整形し、その一部をアルファ放射体実験室に輸送した。ア ルファ放射体実験室では、電気抵抗・ホール効果及び比熱を、物理特性測定システム (PPMS)を用いて測定した。 また、磁気特性は原子力機構において、磁気特性測定システム (MPMS)を用いて測定した。

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

物性測定の結果、URh₆Si₄、URh₆Ge₄ 共に 15K 付近にキュリー点を持つ強磁性体であることが明らかとなった。 セリウムの同型物質が最近報告されており、CeRh₆Ge₄ がやはり強磁性体であることがわかっている。一方で Ge を Si に置換した CeRh₆Si₄ では、単位胞体積が小さいために磁性が消失した価数揺動状態にある[2]。これと比較 すると、URh₆Si₄、URh₆Ge₄ では、単位胞体積が異なるにも関わらず、極めて類似した電子状態をとっていると解 釈せざるを得ない。電気抵抗や比熱の振舞いも類似していることを実験的に確認し、現在詳細な解析を行ってい る。

また、ごく最近になって、本物質から 5f 電子を取り除いた ThRh₆Ge4 が存在することも見出しており、物性に 対する 5f 電子以外の寄与、及びフェルミ面特性を調べている。現在のところ、少なくとも URh₆Ge4 では、局在 5f 電子によると思われる振舞いが観測されており、ウラン化合物としてはかなり珍しい物質である可能性が高い。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

今年度までの研究によりウラン金属間化合物の新たな物質の発見を報告できる見込みである。また、これらの 系の5f電子状態に関する理解がかなり進んだ。本報告書で取り上げた結果は、現在詳細な解析を進め、最終報告 として発表予定である。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) R. Buschmann, H. Schuster: Z. Naturforsch. B 46 (1991) 699.
- 2) E. Matsuoka et al.,: J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 073704.

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 渡邉 瑛介 二宮 秀美 福田 貴光 篠原 厚 京大複合研 山村 朝雄 大槻 勤

Recoil desorption of metal ion from phthalocyanine complex Yoshitaka Kasamatsu, Yudai Shigekawa, Yuki Yasuda, Eisuke Watanabe, Hidemi Ninomiya, Takamitsu Fukuda, Atsushi Shinohara, Tomoo Yamamura¹, Tsutomu Ohtsuki² Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ³ Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, 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 and to investigate the chemical conditions of the recoil products. We developed an apparatus for collecting recoil products from alpha emitters and determined recoil ratio. In addition, we investigated the chemical conditions of the products after recoiling by obtaining the electron spectra for ^{235m}U recoiling out from ²³⁹Pu.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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どの程度飛び出してくるのか、また 飛び出した後の化学状態はどうなっているのかを調べる手法を確立することを目的とする。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、²²⁸Thを用いてその反跳効率の測定を行った。30 年度は反跳核の化学状態の調査を行 った。²³⁹Pu の電着試料を作成し、そこからアルファ壊変によって生成する^{235m}U を捕集し、電子の エネルギー分光を行った。捕集した試料そのものに加えて、簡単な錯体としてフッ化物や塩化物錯 体の合成を試み、その化学状態を調べた。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

²³⁹Pu をイオン交換法を利用して精製し、電着線源を作成した。分子電着法により直径 18 mm、約 100 kBq の線源を作成した。この試料を反跳核捕集装置に設置し、そこから反跳してくる^{235m}U を直 径 4 mm の銅版上に捕集した。銅版上のウランに対してガス反応を利用して錯体の合成を行った。 反応セルの中に銅版を設置し、そこにフッ化水素ガス、もしくは塩化水素ガスを 5 分間通じた。温 度は 100 度にして行った。つまり、試料としては、捕集したそのままの試料、捕集後フッ化水素ガ スを反応させた試料、塩化水素ガスを反応させた試料の 3 種類を用意した。

電子測定装置は、チャネルトロン検出器を用いた。検出の前段に阻止電位を印加することによっ て電子のエネルギースペクトルを得た。^{235m}Uは内部転換によって基底状態に脱励起する。そのため、 その内部転換電子のスペクトルから電子の結合エネルギーの情報が得られ、どのような化学状態を とっているのかを推定することができる。

3. 結果および考察(Results and discussion)

得られた電子スペクトルは3つの試料で明確に異なっていた。捕集されたそのままの試料は迅速 に酸化された可能性が高いと考え、ウラニル構造の酸化ウランの電子分光スペクトル及び計算化学 の結果と比較した。フッ化水素試料と塩化水素試料は6フッ化ウラニル、4塩化ウラニルのスペク トル、計算結果とそれぞれ比較を行った。特にフッ化水素試料では非常によい一致が見られた。塩 化水素試料は、XPS 測定では塩素のピークが大きく、妨害となるため比較が困難であったが、計算 結果と良い一致が観測されたため、塩化ウラニルになっていることが推定できた。酸化ウランとの 比較では若干のエネルギーのズレが観測された。しかし、6p₁₂のピークの分裂幅がそれぞれ XPS の 測定結果と一致していたため、ウラニル構造をとっていることは確認することができ、酸化物を含 めて化学状態の推定は、配位数や構造の若干の違いはあっても想定と大きく異なっていないことが 分かった。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

反跳核分離装置によって捕集したアルファ壊変における反跳生成物の捕集とその化学状態の推定 を電子分光法を用いて行った。ウラン試料の XPS 測定や計算の文献値との比較から、今回用意した 試料の化学状態の推定に成功し、それぞれ安定なウラニル構造を取っていることが分かった。また、 反跳後の原子核は多価のイオン状態であり、反応性が高いため速やかに周囲の元素と反応すること が分かった。

今回の期間では、ウランやトリウムの様々な化学状態(錯体)の薄い試料を作成することには成 功しなかったため、反跳効率の試料の化学状態依存性を調べることができなかった。今後、こちら の研究が進めば、医学利用に適した錯体の合成の探索の方向も進めて行けると期待できる。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 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)..

難治性・再発性がんの治療を目指したα線内用療法の開発

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,京大複合研 山村 朝雄

Development of a targeted alpha therapy for refractory and recurrent cancer

Kohshin Washiyama¹, Mitsuyoshi Yoshimoto², Yukie Yoshii³, Tomoo Yamamura⁴

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 Integrated and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 560-0043

Keywords: pancreatic cancer, RGD peptide, actinium-225, radionuclide therapy

Pancreatic cancer is a refractory cancer and 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. Radionuclide therapy using alpha nuclide such as ²²⁵Ac is now the most focused in the cancer treatment. In this study, we examined the labelling condition of ²²⁵Ac to DOTA-E[c(RGDfK)]₂ and biodistribution of ²²⁵Ac in normal mice. We successfully labeled DOTA-E[c(RGDfK)]₂ with ²²⁵Ac under acidic or alkaline conditions. The biodistribution study of ²²⁵Ac-acetate revealed significant high uptake of ²²⁵Ac-acetate in liver and femur.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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。そのため、従来の治療方法とは異なる新たな治療方法の革新が求められている。近年、アルファ核種を利用した核医学治療は、革新的な癌治療法として近年注目されている。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、酸素濃度に依存しないのが特徴である。さらに、高LET放射線は、抗癌剤や放射線治療に対し高い抵抗性を示す癌幹細胞に対しても、細胞障害性を示すことが報告されている。また、飛程が非常に短いため、周辺臓器への被曝の影響はほとんどない。

これまで我々は、膵癌に高発現している αvβ3インテグリンに着目し、γ線放出アイソトープの¹¹¹Inを標識した DOTA-c(RGDfK)(αvβ3インテグリンイメージング剤)が、特異的に膵癌を描出できることを見いだしてきた。ま た、¹¹¹In 標識 DOTA-c(RGDfK)や¹¹¹In 標識 DOTA-E[c(RGDfK)]₂等の類似ペプチドが膵癌に高集積することも明 らかにしてきた。これらの結果を基にして実施してきた金属材料研究所での共同研究の結果からは、アルファ線 を放出するアルファ放射体²²⁵Ac が DOTA-E[c(RGDfK)]₂に標識できることを明らかにしたが、同時に、標識する 為の条件がこれまで取り扱ってきた遷移金属元素のインジウムや希土類元素のイットリウムと異なり、非常に 難しいことも明らかになった。本課題では、これまでの共同研究に置いて確立した標識条件を下に、基礎実験か ら細胞や動物を用いた非臨床試験に移行する。

本年度は、これまでの結果をもとに標識条件の再確認を行った。また、²²⁵Ac 単独の体内動態を評価し、代謝な どにより²²⁵Ac 標識化合物から²²⁵Ac が遊離した際に注意すべき臓器の確認を行った。

2. 実験方法(Experimental procedure)

²²⁵Ac 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²³³U から壊変生成したものを精製して用いた。²³³U およびその娘核種²²⁹Th を陰イオン交換樹脂カラムに吸着させ、²²⁵Ac のみを溶離液として回収し、国立がん研究センター先端医療開発センターに輸送し、実験に用いた。

²²⁵Ac 標識の検討

これまで、2Mトリスバッファー(pH9.0)、反応温度 95 度で標識に成功した。一方、酸性条件下(pH 6.0)での標識も近年報告されている。そこで、酸性条件下での標識も検討することとし 3M 酢酸アンモニウム(pH 6.0)中で²²⁵Ac 標識を行った。標識の確認は、HPLC により行った。

²²⁵Acの体内動態

²²⁵Ac 塩酸溶液に 3M 酢酸アンモニウム (pH6.0) を加え、²²⁵Ac-acetate 溶液を調整した。マウス(Balb/c・6 週 齢・メス)に尾静脈より ²²⁵Ac-acetate 溶液(13 kBq/100 μL)を投与し、経時的(5分、1、4、24、72 時間後)に 屠殺した。各臓器を取り出し、組織重量を測定した。また、糞、尿を採取した。組織は採取後 8 時間以上経過さ せ、²²⁵Ac から生成される ²²¹Fr や²¹³Bi が 225Ac と放射平衡に達した後に、 γ 線測定を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

²²⁵Ac 標識の検討

酸性条件下(pH6.0)又はアルカリ条件下(pH 9.0)において²²⁵AcをDOTA-E[c(RGDfK)]₂に標識し、HPLCにより評価した(図 1)。アルカリ条件下と同様に、酸性条件下でも²²⁵AcをDOTA-E[c(RGDfK)]₂に標識することができた。薄層クロマトグラフィー法により標識率の評価した結果、標識率は約50%であった。今後標識率の改善に向けて、反応時間や温度についてさらに検討を進めていくとともに、モデル動物を用いて²²⁵Ac標識DOTA-E[c(RGDfK)]₂の体内動態を検討し、治療実験を行う予定である。



図 1)²²⁵Ac 標識後の PHLC 解析

²²⁵Ac の体内動態

²²⁵Ac-acetate をマウスに投与し、経時的に分 布を測定した結果を図 2 に示す。²²⁵Ac-acetate は特に肝臓や骨への顕著な高集積を示した。肝 臓へは投与 4~72 時間後まで 40%ID/g 以上の 高集積を維持していた。また、骨への集積も経 時的に上昇し、投与 24 時間後に 39%ID/g の集 積を示した。これらの結果は文献で報告されて いる結果 1.2とも一致した。以上このことから、 ²²⁵Ac がキレート剤から遊離した際には、肝臓 や骨への集積増加を示すことが考えられた。一 方、²²⁵Ac-尿への排泄はほとんど認められなか



図 2) ²²⁵Ac-acetate の体内分布

ったが、糞への排泄が経時的に認められた。しかし、²²⁵Ac-acetateは肝臓からのクリアランスが非常に遅いため、糞への排泄には非常に時間を要することが考えられた。今後、²²⁵Ac-acetate単独投与時における血液 毒性や肝毒性などの副作用評価を進めていく予定である。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

²²⁵Ac 標識 DOTA-E[c(RGDfK)]2の合成を従来同様再現性良く行うことができた。また、治療実験の基礎データ

となりうる ²²⁵Ac-acetate の正常臓器への分布も明らかにすることができた。今後、モデル動物を用いて ²²⁵Ac 標識 DOTA-E[c(RGDfK)]₂の治療実験を行う。

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(18K0092)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アクチノイド物質科学研究部門の青木大教授およびアルファ放 射体実験施設の白崎謙次講師には深く感謝いたします。

引用文献(Reference)

- I.A. Davis, K.A.Glowienka, R.A. Boll, K.A. Deal, M.W. Brechbiel, M.Stabin, P.N. Bochsler, S. Mirzadeh, S.J.Kennel.: Nuclear Medicine and Biology 26(5) (1999) 581-589.
- 2) Z. Jiang, E. Revskaya, D.R. Fisher, E. Dadachova.: Current Radiopharmaceuticals 11(3) (2018) 215-222.

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

研究代表者:新潟大 後藤 真一 研究分担者:新潟大 廣瀬 耀 井上 浩樹 理化学研究所 加治大哉 庭瀬 暁隆 東北大電研 菊永 英寿

Construction of detection system for short-lived SF nuclide by using decay products of ²²⁹Th Shin'ichi Goto, Hikaru Hirose¹, Hiroki Inoue², Daiya Kaji³, Akitaka Niwase³, Hidetoshi Kikunaga⁴ Department of science, Niigata University Ikarasi 950-2181 ¹Undergraduate student, Department of science, Niigata University Ikarasi 950-2181 ²Graduate student, Department of science, Niigata University Ikarasi 950-2181 ³ Nishina Center, RIKEN Wako 351-0198 ⁴ Institute for Materials Research, Tohoku University Sendai 980-8577

Keywords: spontaneous fission, Rf isotpe, GARIS, 217At, 229Th 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. ²¹⁷Ac ($t_{1/2} = 32.2$ ms) which is one of the decay products of ²²⁹Th is suitable for that purpose. In this work, ²²¹Fr sources were prepared recoiling from ²²⁵Ac source, and test experiments for the focal plane MANON in which the source of ²²¹Fr was installed were performed. ²²⁵Ac was separated from decay products of ²²⁹Th, especially ²²⁵Ra, and was electrodeposited onto stainless steel disk. About 61 % of ²²⁵Ac was deposited as the source. After that, ²²¹Fr recoiling from ²²⁵Ac source was collected on Al disk applied a voltage of 100 V under atmospheric pressure. The collection efficiency was 3.2 % because the ²²⁵Ac source was very thick. Installing the ²²¹Fr source with the focal plane MANON, alpha spectra of ²¹⁷At were measured with PIN photo diodes which were arranged at an angle every 13°. When the wheel of MANON was rotated with 100 rpm, measured half-life of ²¹⁷At with 100 rpm was 30.0 ± 1.1 ms. From these results, the focal plane MANON can be used to measure SF nuclei with the life time of milliseconds order.

1. <u>緒言</u>

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,²⁵⁸Fm 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、²²⁹Th の壊変生成物である ²²¹Fr (*t*_{1/2} = 4.9 min)の娘核である ²¹⁷At (*t*_{1/2} = 32.2 ms)を用いることを考案した。

本研究では、²²⁹Th の精製廃液から²²⁵Ac (t_{1/2} = 9.9 d) 分離して線源を作製し、2 度の反跳により²¹⁷At を得て焦点面 MANON のオフラインテスト実験を行うことを目的とした。

2. <u>実験方法</u>

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 ²²⁹Th 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 DGA branched resin を用いて 225 Ac を分離・精製した。溶離した 225 Ac をいったん蒸発乾固したのち、4%シュウ酸 9.0 mL と飽和塩化アンモニウム水溶液 1.5 mL に溶解させ、電流密度 0.85 A cm⁻²、50 分で 0.5 mm 厚のステンレス板に電着した。

²²¹Fr 線源は, ²²⁵Ac 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 ²²¹Fr を捕集することで作 製した。できるだけ Al 捕集板の表面付近に ²²¹Fr を沈着させるため,大気圧下で捕集 Al 板に-100 V を印加し て捕集した。捕集時間はすべて 20 分とし,捕集後すぐに焦点面 MANON に設置した。また,一部の Al 板に ついて,高純度 Ge 半導体検出器にて ²²¹Fr からの γ線を測定し捕集効率を求めた。

焦点面 MANON の回転円盤には 0.5 μ m の mylar 膜が張り付けてあり, 膜から 2 mm 離れた位置に ²²¹Fr 線 源を取り付けて ²¹⁷At を捕集した。 ²¹⁷At の捕集効率測定のため,回転円盤を回転させずに 20 分間 ²¹⁷At を捕 集し, mylar 膜を取り外して高純度 Ge 半導体検出器にて ²¹⁷At の壊変生成物である ²¹³Bi からの γ 線を測定した。 つぎに,回転円盤を 100 rpm で回転させ,回転方向に 13°毎に 6 列配置した PIN photo diode 検出器にて α 線を測定し,角度ごとのイベント数から ²¹⁷At の半減期を求めた。

3. <u>結果および考察</u>

²²⁹Th 精製廃液から ²²⁵Ac を分離・精製したのち, 電着を行ったところ, はじめ 15 分間は電流密度 0.85 A cm⁻² を保てることができたが, それ以降はこの電流密度を維持することができなかった。原因を特定できなかったため, やむを得ず電圧を 40 V として電着を継続した。その結果, 電着効率は 61 %で, 放射能は 193 kBq であった
作製した²²⁵Ac線源から反跳する²²¹Frを捕集した結果,捕集効率は3.2%であった。立体角を考慮すると約45%が捕集されるはずであったが,電着線源が厚かったためであると考えられる。電着中に電流密度が変化するという予備実験と異なる挙動であったことが原因であると考えられ,今後,この点を改善していかなければならない。しかし,本実験で得られた²²¹Frの放射能は焦点面 MANON のテスト実験を行うのに充分であったため,今回はテスト実験を行うこととした。

焦点面 MANON に設置した ²²¹Fr 線源からの反跳により ²¹⁷At が回転円盤の捕集膜に捕集された割合は,約83%であった。その後,100 rpm で回転円盤を回転させて α 線を測定した際のスペクトルの一例を図1に示す。測定系へのノイズを十分除去することができなかったため分解能はよくないが,反跳により捕集された²¹⁷At と壊変生成物である ²¹³Po のピークが観測された。²¹⁷At は回転捕集膜の表面に付着しているため,膜の背後に設置した検出器による α 線スペクトルの分解能は若干悪くなるものの,実験的に問題になる程度ではなかった。13°毎に配置した検出器で測定されたイベント数の一例を図2に示す。回転数100 rpm では13°回転するのに 21.7 ms かかるため,これにより得られた半減期は 30.0 ± 1.1 ms であった。²¹⁷At の半減期の文献値は 32.6 ± 0.3 ms であり,ノイズによるパイルアップのために高計数率で数え落としが起こったと考えれば十分近い値が得られたと言える。以上の結果より,焦点面 MANON は当初の設計通りに動作することが確認され、ミリ秒オーダの超重元素の自発核分裂特性の測定に使用できることが分かった。



図_{1α}線スペクトルの一例。221Fr線源側の検 出器(a)と反対側の検出器(b)によるもの。

図2 半減期解析の一例。破線は68% 信頼限界。

4. <u>まとめ</u>

本研究では、²²⁹Th の壊変生成物である²¹⁷At を用いて、半減期がミリ秒オーダの核種の自発核分裂特性を 測定するために開発した「焦点面 MANON」の動作テストを行った。まず、²²⁹Th 精製廃液から²²⁵Ac を分 離・精製し、電着線源を作製した。電着効率は 61 %程度で前回の実験および新潟大での予備実験と同程度 であったが、²²⁵Ac 電着線源から反跳した²²¹Fr を大気圧下、100 V で捕集したところ、捕集効率が 3.2 %であ った。予備実験では非常に薄い線源の作製に成功していたが、実際の実験では予備実験での電着条件を再現 できず、不純物などが堆積した厚い線源になってしまったことが原因であると考えられる。²²¹Fr の捕集効率 は悪かったものの焦点面 MANON のテスト実験に必要な放射能は得られたため、焦点面 MANON の捕集薄 膜へ ²¹⁷At を捕集して α 線測定を行った。²¹⁷At の捕集膜への捕集効率は 83 %で、測定系へのノイズが多かっ たものの、²¹⁷At と壊変生成物である ²¹³Po のピークを観測できた。また、回転円盤を 100 rpm で回転させて 13°毎に配置した検出器で測定されたイベント数を解析したところ、²¹⁷At の半減期として 30.0±1.1 ms を得 た。ノイズの影響を考慮すると、文献値 32.6±0.3 ms に十分近い値であるといえ、このことから焦点面 MANON は半減期がミリ秒オーダの自発核分裂特性の測定に使用可能であるといえる。

謝辞

本研究は東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室の白崎室長はじめスタッフの皆様のご協力により 実施することができました。ここに厚く感謝申し上げます。

短寿命アルファ線放出核種における放射線防護のためのデータ取得

研究代表者:阪大放射線機構 吉村 崇

研究分担者:京大複合原科研 山村 朝雄 東北大金研 白崎 謙次 阪大放射線機構 豊嶋 厚史 兼田 加珠子 永田 光知郎 阪大院理 篠原 厚 笠松 良崇 張 子見 市村 聡一朗 阪大院医 渡部 直史 白神 宜史

Data acquisition for radiation protection in use of short-lived alpha-particle emitter Takashi Yoshimura, Tomoo Yamamura¹, Kenji Shirasaki², Atsushi Toyoshima³, Kazuko Kaneda³, Kojiro Nagata³, Atsushi Shinohara⁴, Yoshitaka Kasamatsu⁴, Zijian Zhang⁴, Soichiro Ichimura⁵, TadashiWatabe⁶, Yoshifumi Shirakami⁶ Institute for Radiation Sciences, Osaka University, Suita 565-0871 ¹Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 590-0494 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ³Institute for Radiation Sciences, Osaka University, Toyonaka 560-0043 ⁴Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043 ⁵Graduate Student, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043

⁶Graduate School of Medicine, Osaka University, Suita 565-0871

Keywords: Actinium-225, Radiation safety regulation, dispersal rate, animal experiment

We studied excretion rates and washing-out efficiencies of ²²⁵Ac, which is a promising candidate for targeted alpha therapy, in an animal experiment to provide experimental proof for the evaluation of its dispersal rates and inflow rates into a drain. Actinium-225 was obtained by milking from a ²²⁹Th source. In animal experiments, ²²⁵Ac in saline was injected into normal mice. After euthanasia and dissection at 24 h and 48 h after the injection, gamma rays of ²²⁵Ac and its descendant nuclides in organs, charcoal-implanted filter papers, urine, and feces were measured using a gamma-counter after reaching radioactive equilibrium to quantify distribution of ²²⁵Ac. While approximately 90% of ²²⁵Ac remained in the mouse body, approximately 10% and 1% of ²²⁵Ac were excreted as urine and feces, respectively. ²²⁵Ac was negligibly observed in the charcoal-implanted filter papers to collect ²²⁵Ac contained in exhaled breath. Washing-out measurement showed that ²²⁵Ac can be removed from the cage by the first washing with water. These results suggest that dispersion and inflow rates of ²²⁵Ac in animal experiments can be well suppressed by proper treatment and provide the first experimental ground for reasonable safety management of short-lived alpha emitters.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

近年、短寿命α線放出核種を使った核医学治療法の研究が精力的に進められている[1]。この短寿命α線放出核 種のニーズの増加や期待は、近い将来の大規模核種製造と利用環境の必要性を示しており、従来の長寿命核種と 同様の規制のあり方は、その基礎研究・応用研究の推進を遅らせる要因となることが懸念される。このような研 究開発を支え推進するには、作業者や公共の安全を確保しつつ、合理的な放射線管理が我が国でも行われること が必要となる。そのため、放射線管理上の根拠となる基礎データを収集し、使用の実態を調査の上、これらに基 づいて規制を合理的に運用するのが方策の一つであり、その拠り所となるガイドラインの策定が求められている。 更に、それを正当に運用するには、施設や管理者の対応のみならず、利用者が自ら合理的な運用を理解し能動的 な安全管理を行うことが求められ、まさに安全文化の醸成が必須とされている。

本研究グループでは、今後核医学治療法における利用増加が予想される短寿命 a 線放出核種²¹¹At、²²³Ra、²²⁵Ac について、放射線施設での核種許可使用量といった法令の根拠になる飛散率等のデータの取得を進めている。本 研究申請では、アルファ線放射体実験室にて保有する²²⁹Thからミルキングによって²²⁵Acを得て、動物実験にお ける²²⁵Acとその壊変核種の空気中への飛散量、表面汚染、排気、排水中への混入量を取得した。²²⁵Acを用いた アルファ線核医学治療法は世界的に進められている[2]ものの、その飛散量や排水混入量といった安全性に係わる

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

ミルキングによる²²⁹Th からの²²⁵Ac の分離

アルファ放射体実験室において、²²⁹Th 保存溶液から²²⁵Ac のミルキングを行った[3,4]。8 M 硝酸でコンディシ ョニングした 2 つの陰イオン交換カラム(Muromac 1x8, 100-200 mesh)を直列に配した。0.5 mL の 8 M 硝酸に溶 解した²²⁹Th を 2 段カラムに通液し、さらに 8 M 硝酸 0.5 mL で²²⁹Th 容器を洗ってカラムに流した。その後、8 M 硝酸 3 mL を 2 段カラムに通液し、さらに 7 段カラムのみ 8 M 硝酸 3 mL を通液した。これらの 8 M 硝酸溶離液に ²²⁵Ra、²²⁵Ac が含まれる。その後、上段カラムに 2 M 塩酸 10 mL と純水 5 mL を流し、²²⁹Th を溶出させて回収し た。²²⁵Ra、²²⁵Ac が含まれる 8 M 硝酸溶液に蒸留水 7.5 mL を加えて 4 M 硝酸溶液として調製した後、DGA resin カラム(Branched, 2 mL)にこの溶液を流した。さらに 4 M 硝酸 6 mL を通益した。これらの 4 M 硝酸溶離液に ²²⁵Ra が含まれる。その後、0.05 M 硝酸 10 mL を DGA カラムに流し、²²⁵Ac を溶出して²²⁵Ac 溶液試料とした。 動物実験における²²⁵Ac の飛散率測定実験

²²⁵Ac を阪大 RI センターに輸送した後、動物実験を行った。まず、²²⁵Ac 溶液試料をホットプレートを用いて 蒸発乾固し、生理食塩水に溶解した。動物1 尾あたりの投与量が 10 kBq となるように、投与直前に生理食塩水で 液量を 100 µL/尾に調整した。また、動物実験には日本 SLC 社より購入した ddY マウス(雄、5 週齢)を一週間 馴化の後に正常動物として使用した。

飛散率測定実験では、床敷材(SSP 社製アルファドライ)を計量し、個別飼育ラック(LP-30LED-8AR、LP-80LED-6CTAR、日本医科器械)に設置したマウスケージ(夏目製作所 KN-600-T、W220×L320×H135mm)に100g/ケージとなるよう敷き詰めた。²²⁵Ac 試料を尾静脈投与したマウスをマウスケージに投入し、投与後 0.5、1、2、3、24、48 時間後に床敷を攪拌した後、その一部を採取して微量天秤で計量した。また、マウスからの呼気を採取できるよう、活性炭含浸フィルタ(78-0781-93(エスコ)charcoal 150 g/m², thick 1.8 mm)を用いて飼育ラックの上部に蓋をした。投与後 24、48 時間後に糞を全量採取した。投与 48 時間後にはマウスを解剖してガンマカウンターに入る大きさに細断した。各測定試料を採取後、²²⁵Ac とその子孫核種が放射平衡に達する時間が経過した後、飛散率が算出できるよう、これらの測定試料と標準液(投与液)とを交互に測定した。

動物実験における²²⁵Acの排水中濃度測定実験

動物実験における汚染排水は主に機器の洗浄時に生じる。中でもケージ交換が最も水を使用する。そこで、動 物飼育したケージの洗浄液を測定し、排水中に含まれる²²⁵Acの量を見積もった。上記の飛散率測定実験と同様 の手順でマウスに²²⁵Acを投与して48時間後に、代謝ケージ(KN-646、夏目製作所)からRI投与マウスおよび 糞、床敷を取り除いた。これに滅菌蒸留水を20mL注ぎ、底面をすべて覆うように10回濯いでシンチレーション バイアルに回収した。これを5回繰り返した。得られた溶液試料をガンマカウンターで測定した。

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

動物実験における飛散率測定

図1にマウス投与24時間後と48時間後における²²⁵Acの分布を示している。投与後の時間にかかわらず、²²⁵Acの64%が軟組織に集積し(ほとんどが肝臓に集積)、25%が骨に集積することがわかる。また、尿として10-11%、 糞として1%が排出されている。また、呼気による排出はほとんど検出されていない。これらの事から、²²⁵Acは 9割が体内に留まる一方で、排泄される²²⁵Acのほとんどは尿を介することがわかった。すなわち、通常の飼育に 用いられる床敷により²²⁵Acを十分捕集する事ができる。

動物実験における²²⁵Acの排水中濃度測定実験

図2に、飼育ケージの洗浄回数に対する、洗浄液に含まれる²²⁵Acの量変化を示している。24 時間と 48 時間に おいてほとんど差は観測されていない。両条件において、最初の蒸留水によってほとんどすべての²²⁵Ac が回収 されていることがわかる。また、アルファサーベイを用いて微量なアルファ線を測定したところ、拭き取りによ り汚染のほとんどを除去することが可能であることがわかった。



図 1. 投与後 24 時間(左)と 48 時間(右)における 225Ac の分布



図 2. 投与後 24 時間(左)と 48 時間(右)における 225Ac の排水含有量変化

<u>4. まとめ (Conclusion)</u>

²²⁵Ac の投与動物から排出される割合は 10%と低く、それらはほぼ尿を介して排泄される一方、呼気からの飛散 は無視できることが明らかとなった。床敷など尿を飛散させない適切な処置を行う事により動物実験中の²²⁵Ac の飛散はほとんどないと考えられる。また、洗浄による排水の際は、初回の洗浄水を適切に処理することで排水 中への混入がほとんどないことがわかった。また、現実的な動物実験や臨床試験では、ターゲッティング分子に 標識された²²⁵Ac が用いられ、標的とする臓器に高く集積するため、排泄される²²⁵Ac はさらに少ないと考えられ る。そのため、本研究の結果は十分安全側に立った実験的根拠となり得る。

<u>引用文献(References)</u>

- A. Morgenstern, C. Apostolidis, C. Kratochwil, M. Sathekge, L. Krolicki, F. Bruchertseifer: Curr. Radiopharm. 11 (2018) 200.
- C. Kratochwil, F. Bruchertseifer, F. L. Giesel, M. Weis, F. A. Verburg, F. Mottaghy, K. Kopka, C. Apostolidis, U. Haberkorn, A. Morgenstern: J. Nucl. Med. 57 (2016) 1941.
- 3) C. Apostolidis, R. Molinet, G. Rasmussen, A. Morgenstern: Anal. Chem. 77 (2005) 6288.
- 4) B. Zielinska, C. Apostolidis, F. Bruchertseifer, A. Morgenstern: Solv. Extr. and Ion Exch., 25 (2007) 339.

ウラン(VI)選択性尿素沈殿剤の耐久性に関する研究

研究代表者:近畿大理工 野上 雅伸 研究分担者:近畿大院総理工 西村 圭右 浜城 遼

Study on stability of urea precipitants with selectivity to uranium(VI)

Masanobu Nogami, Keisuke Nishimura¹, Ryo Hamashiro¹

Faculty of Science and Engineering, Kindai University, Higashi-Osaka 577-8502

¹Graduate Student, Graduate School of Science and Engineering Research, Kindai University, Higashi-Osaka 577-8502

Keywords: uranium(VI), precipitants, urea compounds, nitric acid, stability

Stability of two cyclic urea compounds, 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU) and tetrahydro-2pyrimidinone (PU), was investigated as a part of development of selective precipitants for uranium(VI) species in nitric acid media. Both candidate precipitants were heated or irradiated by gamma-ray in HNO₃ solutions. Heating and irradiation experiments have revealed that the residual ratios of PU were higher than those of DMPU under similar conditions. This suggests that the stability of PU is higher than DMPU. It would be recommended that DMPU and PU should be used in HNO₃ under 2 and 6 mol/dm³, respectively, in case at e.g. 90 °C to suppress sudden decomposition of the precipitants.

For precipitation experiments, the precipitation ratios for U(VI) were found to decrease to the extent that no precipitates were observed for the heated or irradiated samples. The decrease would result from the ring-opening of cyclic DMPU and PU. However, the tendency of the decrease in the residual ratio and the precipitation ratio was found different, which should be investigated in more detail.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

沈殿法による使用済燃料再処理は、高純度のウランとプルトニウムの回収が必要な軽水炉用燃料の再処理に は不向きだが、操作が簡便であることが利点であり、軽水炉燃料並みの除染係数を必要としない高速炉用燃料 再処理には適用できる可能性がある。我々はこれまで、硝酸酸性水溶液用の+6 価のウラン(U(VI))を選択的に沈 殿する沈殿剤の開発に関する研究を行ってきており、中でもその耐久性(耐熱性および耐y線性)の評価に注力 してきた[1]。近年は候補沈殿剤として環状尿素化合物に着目し、硝酸中でこれらの照射および加熱試験を行い、 その残存率評価や構造変化の推定を行っている。しかし、耐久性の最終的な評価には、照射・加熱試料のU(VI) 沈殿能の検討が必要不可欠であることから、本研究ではこれを行うことを目的とした。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

(1) 耐久性試験

本研究で使用した環状尿素化合物は 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU)および tetrahydro-2- pyrimidinone (PU)(図 1)[2,3]の二つである。



図 1 DMPU(左)および PU(右)の化学構造

加熱試験では、0.5 M DMPU または PU を含む最大 8 M (= mol/dm³) HNO₃ を、再処理実運転時の液温より高温

となる 90 ℃ になるまで加熱撹拌した。所定温度到達時刻を加熱開始(0分)とし、最大 360分加熱しながら、所 定時間毎にサンプリングした。加熱終了後、試料を¹H NMR で分析し、得られた DMPU および PU のピーク面 積の変化から耐熱性を評価した。

一方、γ線照射試験では、京都大学複合原子力科学研究所の⁶⁰Coγ線照射施設において、0.5 M DMPU または PU を含む 2~4 M HNO₃ を室温、大気開放条件で約 140 時間γ線照射した(線量:最大約 0.63 MGy)。照射後の試 料の耐γ線性を加熱試料と同様にして評価した。

(2) 沈殿試験

加熱および照射試料のうち、再処理実運転時の条件を考慮して、加熱、照射後のDMPU(3,4 M HNO₃)および 照射後のPU(3,4 M HNO₃)を使用した。それらの試験液と代表的な FP イオン 2 mM を含む 3,4 M HNO₃ をそれぞ れ 2 cm³ 遠沈管に入れ、撹拌した後、30 分静置した。その後、10 分間遠心分離し、上澄み液の FP イオン濃度を ICP-OES で測定した。得られた FP イオン濃度から沈殿率(Precipitation Ratio: P.R.)を評価した。また U(VI)は、0.5 M U(VI)を含む 3,4 M HNO₃を使用し、静置時間 1 時間、遠心分離時間 10 分として同様に沈殿率を算出した。

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

(1) 耐久性試験

¹H NMR スペクトルにおいて、DMPU は(a)1.9, (b)2.7, (c)3.1 ppm、PU は(a)1.8, (b)3.2 ppm にそれぞれピークを 有している(図 1)。各ピーク(a)の面積比から算出した硝酸水溶液中における DMPU および PU 残存率の経時変化 を図 2 に示す。360 分後の DMPU の残存率は、1 M HNO₃ 中において約 100 %、2 M HNO₃ 中においては約 80 % を示した。また、3 M HNO₃ 中では昇温中約 89 ℃ で激しく反応し、褐色の気体(NO_x)が発生した。加熱後の試料 を¹H NMR で測定したところ、DMPU のピークが全て消失し、DMPU は完全に分解されたことが示唆された。 一方、PU は、1~6 M HNO₃ 中において、360 分後の残存率は約 100 %を示した。また、8 M HNO₃における残存 率は 300 分で約 80 %となり、330 分で DMPU 同様に NO_xが発生し、加熱終了後の残存率は約 10 %となった。

加熱試験と同様にして算出した DMPU および PU の硝酸水溶液中における残存率の線量依存性を図3に示す。 DMPU では、両硝酸濃度で約0.15 MGy で残存率はほぼ0%となった。また PU では、両硝酸濃度での残存率は 約0.50 MGy で10%程度となった。¹H NMR スペクトルにおいて、DMPU および PU のピークが減少するととも に新たなピークが出現した。DMPU および PU は分解によりマロン酸が生成すると予想される[4]。しかし、得 られたピークはマロン酸とは異なっていた。そのためこのピークは DMPU および PU の開環化合物に由来する ものと考えられる。



図 2 加熱による DMPU および PU 残存率の 経時変化



図 3 γ線照射による DMPU および PU 残存率の 線量依存性

(2) 沈殿試験

DMPU および PU の 3,4 M HNO₃における金属イオンの沈殿率を表1に示す。DMPU において、U(VI)では未 処理試料の沈殿率が 30~44 %であったのに対し、加熱・照射試料では最大 8.1 %まで減少した。また、Pd(II)で は全試料で 10~18 %の沈殿率となった。一方、PU では U(VI)沈殿率が最大 5.1 %、Fe(III)沈殿率が 7.9 %、Pd(II) 沈殿率が照射試料において 17~25%となった。なお、沈殿率が約10%以下の試料では肉眼で沈殿の生成は認め られなかった。また PU で、静置約12時間後、未処理の試料にのみ U(VI)沈殿が見られた。これは、親水性の 高い固体である PU を硝酸に溶解した液と U(VI)を反応させたため、沈殿生成に時間を要したためと考えられる。

		P.R. [%]													
		Zr(IV)		Nd(III)		Mo(VI)		Fe(III)		Re(VII)		Pd(II)		U(VI)	
	硝酸濃度	3M	4M	3M	4M	3M	4M	3M	4M	3M	4M	3M	4M	3M	4 M
DMPU	未処理	~0	6.8	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0	18.2	12.5	44.0	30.6
	90℃加熱	~0	~0	2.7	~0	~0	2.0	~0	~0	1.4	0.4	10.5	12.0	6.3	8.1
	γ線照射	2.3	~0	~0	~0	1.8	~0	0.2	~0	~0	~0	18.1	18.1	6.6	6.8
PU	未処理	~0	1.9	~0	~0	~0	~0	7.9	3.3	2.6	0.0	0.8	~0	~0	5.1
	y線照射	2.7	~0	~0	4.6	~0	~0	~0	~0	~0	~0	17.6	25.8	2.0	3.1

表1 DMPUおよびPUの3,4MHNO3における各種金属イオンの沈殿率

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

耐久性試験より、同条件で比較すると DMPU より PU の残存率が上回っており、DMPU より PU が耐久性に 優れていることが分かった。また、両沈殿剤には分解が突発的に生じる閾値が存在しており、その分解抑制の 観点から、90℃の場合、DMPU は 2 M、PU は 6 M 以下の硝酸の使用が望ましいことが示唆された。

沈殿試験より、未処理の DMPU で確認できた U(VI)沈殿が、加熱・照射後の試料では確認できないほど U(VI) 沈殿率が減少した。沈殿率の減少は DMPU および PU の開環によると考えられるが、両沈殿剤共に残存率と沈 殿率の減少傾向には差異があり、今後より詳細に検討する必要があることが明らかとなった。

謝辞(Acknowledgement)

本研究の遂行にあたり、白崎謙次室長を始めとするアルファ放射体実験室の皆様には大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

<u>引用文献(Reference)</u>

- M. Nogami, Y. Sugiyama, T. Kawasaki, M. Harada, Y. Kawata, Y. Morita, T. Kikuchi, Y. Ikeda: Sci. China Chem. 55 (2012) 1739.
- 2) T. Suzuki, K. Takao, T. Kawasaki, M. Harada, M. Nogami, Y. Ikeda: J. Nucl. Sci. Technol. 51, (2014) 514.
- 3) T. Suzuki, K. Takao, T. Kawasaki, M. Harada, M. Nogami, Y. Ikeda: Polyhedron 96 (2015) 102.
- 野上 雅伸, 田中 雅人, 宮田 直也, 佐藤 信浩, 鈴木 智也, 池田 泰久: 第 56 回放射化学討論会 (2012) 3P24.

ソフトプラズマイオン化質量分析法の構築に向けた分光学的研究

研究代表者:広島大院総 布目 陽子

Spectrometric study for development of soft plasma ionization mass spectrometry

Yoko Nunome

Graduate school of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521

Keywords: glow discharge plasma, emission spectrometry, soft ionization

Abstract A system combining a soft plasma ionization (SPI) source with a quadruple mass spectrometer (q-MS) has been developed and applied to direct and on-line analysis of volatile organic compounds (VOCs) with no sample preparation.

To consider ionization reactions in the SPI source, optical emission spectra were observed through a quartz window for viewing the discharge plasma attached with a sample introduction side of the SPI source, and taken in a wavelength range of 200 - 500 nm for ambient air and nitrogen plasmas at a discharge pressure of 2.5 kPa.

From the results for emission spectra, there were significant differences between nitrogen and air different plasmas. Therefore, ionization reactions of VOCs in the SPI source would differ depending on the discharge gases.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

近年、健康に有害な影響を及ぼすとして PM2.5 や PM10 などの大気浮遊粒子状物質(エアロゾル)が注目されている。人為起源や自然起源から放出された揮発性有機化合物(VOC)は、大気中で光化学反応の酸化過程によって二次生成有機エアロゾル(SOA)が生成する。SOAは、さまざまな有機成分から構成されており、その起源や生成過程は複雑で未解明な点が多い。したがって、SOAの生成前駆体の一つである VOC をリアルタイムに計測することは VOC の排出削減対策に非常に有効である。

代表者らは VOC のリアルタイム分析を目指した質量分析用ソフトプラズマイオン源を開発してきた¹⁾⁻³。VOC のイオン化にグロー放電プラズマを利用した SPI 源は、一般的な、平行平板型やグリム型(平板陰極中空陽極)ではなく、同軸状に配置された中空陽極-中空陰極で構成している。電極間に生成されるグロー放電プラズマは、 円筒状であるため、試料はほとんどプラズマに接することなく、ソフトにイオン化が行われる。

本研究では、放電ガスとして大気と窒素ガスを使用した際における SPI 源内で生じるイオン化反応の違いについて発光分光スペクトルより解明する。

2. 実験方法(Experimental procedure)

SPI 源からのグロー放電プラズマを観察するため、イオン源の試料導入側を石英ガラスに替え、分光器 (USB2000+XR1-ES, Ocean Optics, Inc., USA)の測光部を同軸上に設置した。放電条件は、放電電流を 30 mA、放 電圧力を 2.5 kPa とした。また窒素ガス(G1 grade, 99.99995%, Japan Fine Products Co., Japan)を用いる際は、SPI 源やバルブ、ガス導入系を十分に真空引きを行った後、窒素ガスを導入した。分光器の積算時間は 40 秒とした。

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

放電ガスとして大気と窒素ガスを用いたときの発光スペクトル(波長範囲:200~500 nm)の比較を図1に示 す。発光強度はいずれの放電ガスでも窒素分子の第二正帯で最も強度が強い337.1 nm で規格化している。

得られた発光スペクトルには、窒素分子の 2nd-positive system (C³ Π_u – B³ Π_g ; 297.7~405.9 nm) および窒素分子イオンの 1st-negative system (B² Σ_u ⁺ – X² Σ_g ⁺; 391.4~470.9 nm) が大気プラズマ中と窒素プラズマ中ともに確認 された。励起状態の窒素分子由来の発光線が確認されたことから、長寿命の準安定状態の窒素分子がプラズマ中 に生成されていることが示唆され、準安定状態の窒素分子は、プラズマ中で起こる様々な化学反応のエネルギー 供与体として働くと考えられる。また、窒素分子イオンのピーク強度は大気下の方が窒素ガス下より大きくなっていた。大気プラズマの放電電圧は、約 0.32 kV であり、窒素プラズマの約 0.26 kV より高かったため、より高い 電圧によって、プラズマ中の電子の運動エネルギーが増大し、大気プラズマでは窒素分子イオンの数が多くなる と考えられる⁴。



窒素分子の第二正帯や窒素分子イオンの第一負帯に 加え、NO 分子のγ-system (A²Σ⁺-X²Π; 215.5~272.2 nm) も大気と窒素ガス下ともに観測された。NO 分子の 発光強度は、大気プラズマの方が窒素プラズマより低か った。これは、NO 分子が大気プラズマ中の酸素分子に よってクエンチされているからだと考えられる⁵。また、 窒素プラズマ中に酸素分子や水分子が少しでも(~100-1000 ppm) 混入すると NO 分子の発光強度が増加するこ とが分かっている⁶。

OH[•]の 3064-Å system ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$; 306~309 nm) は、 窒素分子の第二正帯と重なっていたが、窒素プラズマ中 でしか観測されなかった。窒素プラズマ中の OH[•]の強度 は酸素分子が減少すると増加すると報告がある ⁴。した

がって、酸素分子の存在は OH 帯の発光を弱めると考えられる。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

大気プラズマでは、対象試料に対し、励起窒素分子や窒素分子イオン、NO 分子イオンがイオン化反応に関与 し、それぞれ、ペニング型のイオン化や電荷移動交換、ヒドリド引き抜き反応が起きると考えられるが、OH⁻に ついてはイオン化反応に関与しないことが示唆された。一方、窒素ガス下では、OH⁻の 3064Å帯が観測されたこ とから、励起窒素分子や窒素分子イオン、NO 分子イオンだけでなく、OH⁻もイオン化反応に関与し、水素原子 引き抜き反応も起こる可能性があることが示唆された。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- Y. Nunome, K. Kodama, H. Park, K. Matsumoto, S.C. Lee, K. Kitagawa, Direct detection n of nanoparticles and components in smoke by time-of-flight mass spectrometry with soft plasma ionization, Microchem. J. 99 (2011) 470 – 477. doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.025
- Y. Nunome, H. Park, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, S.C. Lee, K. Kitagawa, K. Wagatsuma, 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. doi.org/10.1080/00387010.2014.905962
- Y. Nunome, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, K. Wagatsuma, Development of soft ionization using direct current pulse glow discharge plasma source in mass spectrometry for volatile organic compounds analysis, Spectrochimica Acta Part B, 139 (2018) 44 – 49. doi.org/10.1016/j.sab.2017.11.002
- 4) F. Liu, W. Wang, W. Zheng, Y. Wang, Investigation of spatially resolved spectra of OH and N₂⁺ in N₂ and H₂O mixture wire-plate positive pulsed streamer discharge, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 69 (3) (2008) 776 781. doi:10.1016/j.saa.2007.04.033.
- N. Liu, V. P. Pasko, Modeling studies of NO-γ emissions of sprites, Geophysical Research Letters 34 (16) L16103. doi:10.1029/2007GL030352.
- Z. Machala, M. Janda, K. Hensel, I. Jedlovský, L. Leštinská, V. Foltin, V. Martišovitš, M. Morvová, Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications, Journal of Molecular Spectroscopy 243 (2) (2007) 194 – 201. doi:10.1016/j.jms.2007.03.001.

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

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、京都大学 山村 朝雄

Analysis of hyperfine structures for advanced functional materials by Mössbauer spectroscopy Masaaki Doi¹, Rie Y. Umetsu², Asao Yamamura² ¹Graduate School of Engineering, Tohoku Gakuin University, Tagajyo 985-8537 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Mn_{3-x}Fe_xGa thin film, magnetic anisotropy, Mössbauer spectroscopy, hyperfine structure

The Mn-Fe-Ga alloys are one of the attractive materials with tunable multifunctional properties and huge potential for various applications¹). These facts let this material interesting for physical investigations. Because of there have been few reports about their thin films²), it is necessary to obtain the knowledge of their thin films' behavior. In this work, $Mn_{3-x}Fe_xGa$ thin films have been fabricated by using an ultra-high vacuum electron beam vapor deposition system and their magnetic properties were investigated. Fe₂MnGa film with thickness of 2 nm shows out of plane anisotropy $K_u = 8.9 \text{ Merg/cm}^3$ with $M_s = 555 \text{ emu/cm}^3$ while the film with thickness of 20nm shows in plane anisotropy.

<u>1. 諸言</u>

Mn-Ga 合金薄膜は飽和磁化(200 - 600 emu/cm³)¹⁻³⁾、高結晶磁気異方性(~ 10⁷ erg/cm³)¹⁻³⁾、高スピン分極率(~ 88%)⁴⁾を示し、MRAMの次世代材料として魅力的な特性を持っている。また、Mn-Ga 薄膜は組成の変化により強磁性やフェリ磁性を示し、チューナブルな飽和磁化と高結晶磁気異方性を有することが報告されている。 そのため、Mn-Ga 合金薄膜は現在盛んに研究が行われているが、蒸着法を用いた MnGa 合金薄膜の報告はわずかしかない。また、さらなる磁気特性の向上の観点から、Mn-Ga の Mn の一部を Fe で置換した Mn-Fe-Ga 薄膜においても知見を得ることが求められている。そのため本研究では、異なるバッファー層上に超高真空 電子ビーム蒸着装置を用いて Mn_{3-x}Fe_xGa 組成変調薄膜を作製し、結晶構造および諸磁気特性の関係を明らか にすることを目的とした。

2. 実験方法

ターゲットにはアーク溶解炉で作製した Mn-Ga 合金を使用した。成膜は超高真空電子ビーム蒸着装置(EB) で行い、基板には MgO(100)単結晶基板を用いた。膜構成はそれぞれ MgO 基板/Mn_{3-x}Fe_xGa (2~20 nm) /Cr (10 nm)、MgO 基板/Cr (5 nm)/Mn_{3-x}Fe_xGa (20 nm)/Cr (10 nm)、MgO 基板/Cr (5 nm)/Mn_{3-x}Fe_xGa (20 nm)/Cr (10 nm)である。各種評価は、結晶構造を X 線回折装置(XRD)、結晶成長評価を反射高速電子回折装置(RHEED)、磁気特性は超伝導量子干渉磁束系(SQUID)、表面形態は原子間力顕微鏡(AFM)、組成分析はエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)を用いて評価した。

<u>3. 結果および考察</u>

異なる下地上(MgO基板、Crバッファ、Cr/Ptバッファ)に基板温度 $T_s = 300^{\circ}$ CでMn_{3-x}Fe_xGa薄膜20 nmを作製し、結晶構造と磁気特性の評価を行った。Fig. 1はFe組成と飽和磁化および磁気異方性の関係をまとめたものである。下地の違いによらず、飽和磁化はx = 1.3の場合に最も大きく、その後Fe組成をさらに増加させたx = 2.0の場合には低下する傾向が確認された。これは、XRDパターンの結果よりFe組成の増加に伴いc軸の減少が確認され、原子間距離が近くなったためと考えられる。結晶構造は、x = 0.7ではすべて $D0_{22}$ 構造であったが、x = 1.3の場合にはバッファを用いていない試料のみ $D0_{22}$ 構造で、Cr、Cr/Ptバッファを用いた試料では面内容易軸をもつ $L2_1$ 構造が確認された。また、x = 2.0の場合にはすべて $L2_1$ 構造であった。なお、垂直磁気異方性は $D0_{22}$ 構造を示した試料からのみ確認され、最も大きな値はバッファを使用していない試料でx = 0.7において K_u =

6.3 Merg/cm³が確認された。また、熱処理温度の検討を行ったところ、飽和磁化は熱処理温度の上昇とともに低下し $T_a = 400^{\circ}$ Cで337 emu/cm³が確認され、磁気異方性は熱処理前とほぼ同等の6.4 Merg/cm³が得られた。 MRAM応用にあたっては、磁化反転のエネルギーを小さくすることや熱揺らぎ耐性が求められ、これは低い 飽和磁化と大きな磁気異方性が必要なことを意味する。そのため、熱処理は比較的大きな磁気異方性を保持 しつつ低飽和磁化化が可能であり、これら結果はMn-Fe-Ga薄膜がMRAM応用に適した材料であることを示し た。このように、下地を検討することで異なる結晶構造及び磁気特性が得られることが明らかとなった。ど の組成においてもバッファ層を使用していない試料が最も飽和磁化が高くなる結果が得られたが、これはバ ッファを使用した場合には拡散により飽和磁化が低下するためであると考えられる。さらに MgO基板/Fe₂Mn Ga (2 nm)/Cr (10 nm)とし、基板温度 $T_s = 200^{\circ}$ C熱処理は600°Cとして作製した試料において垂直容易軸を示す ことが確認され、飽和磁化は $M_s = 555$ emu/cm³であり、磁気異方性は比較的大きな $K_u = 8.9$ Merg/cm³が確認さ れた (Fig.2)。この垂直磁気異方性は基板とのミスフィットによる格子歪あるいは界面磁気異方性に起因して いることが考えられる。

今後は、Mnの一部をFeで置換した薄膜中の⁵⁷Feプローブ法による超微細磁気構造解析をメスバウァー分光 法によって明らかにするとともに垂直磁気異方性の起源を解明し、新規高磁気異方性材料の設計指針を得る ことを目標とする。



Fig. 1 $M_{\rm s}$ and $K_{\rm u}$ vs. composition x. Circle and square dots indicate saturation magnetization and magnetic anisotropy, respectively.



Fig. 2 Magnetization curves of Fe₂MnGa thin films with thickness of (a) 20nm and (b) 2nm.

<u>4. まとめ</u>

- $Mn_{3-x}Fe_xGa$ (20 nm)薄膜の垂直磁気異方性は $D0_{22}$ 構造を示した試料からのみ確認され、最も大きな値は バッファを使用していない試料で x = 0.7 において K_u = 6.3 Merg/cm³ が確認された。
- $Mn_{3-x}Fe_xGa$ (x = 1.3)の場合にはバッファを用いていない試料のみ $D0_{22}$ 構造で、Cr、Cr/Pt バッファを用いた試料では面内容易軸をもつ $L2_1$ 構造が確認された。
- $Mn_{3-x}Fe_xGa$ (x = 2.0)の場合にはすべて $L2_1$ 構造であり、膜厚 20nm では面内磁気異方性を示すが、膜厚 2nm では垂直磁気異方性を示し、そのときの飽和磁化は $M_s = 555 \text{ emu/cm}^3$ であり、磁気異方性は $K_u = 8.9 \text{ Merg/cm}^3$ である。

<u>謝辞</u>

本共同研究にご対応いただきました青木 大 (アクチノイド物質科学研究部門 教授)先生に感謝申し上げます。

<u>引用文献</u>

- 1) S. Mizukami, T. Kubota, F. Wu, X. Zhang, T. Miyazaki, H. Naganuma, M. Oogane, A. Sakuma, and Y. Ando, *Phys. Rev. B*, **85**, 014416 (2012).
- 2) Y. Takahashi, H. Makuta, T. Shima and M. Doi, T. Magn. Soc. Jan. 1, 30-33 (2017)
- 3) Y. Takahashi, K. Sato, T. Shima and M. Doi, AIP ADVANCES 8, 056315 (2018)
- 4) B. Balke, G. H. Fecher, J. Winterlik, and C. Felser, Appl. Phys. Lett. 90, 152504 (2007).

超伝導転移端センサーによるトリウム 229 アイソマーエネルギーの測定

研究代表者:理研 山口 敦史

研究分担者:京大山村 朝雄 理研 羽場 宏光 東北大電子光 菊永 英寿 JAEA 中村 圭佑 滝本 美咲 JAXA 村松 はるか 満田 和久 九大 湯浅 直樹 阪大 重河 優大

Energy measurement of the lowest isomer level in Th-229 by transition edge sensors Atsushi Yamaguchi, Tomoo Yamamura¹, Hiromitsu Haba, Hidetoshi Kikunaga², Keisuke Nakamura³, Haruka Muramatsu⁴, Kazuhisa Mitsuda⁴, Misaki Takimoto³, Naoki Yuasa⁵, Yudai Shigekawa⁶ RIKEN, Wako 351-0198

¹Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Osaka 590-0494

²Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826

³Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1192

⁴Japan Aerospace Exploration Agency, Sagamihara 252-5210

⁵Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, Motooka 819-0395 ⁶Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043

Oraduate School of Science, Osaka Oniversity, Toyonaka 500-0045

Keywords: Th-229, Transition edge sensor, Gamma-ray spectroscopy, Nuclear transition

Thorium-229 is an attractive system because it possesses an ultranarrow nuclear transition and the transition wavelength is estimated to be in the optical region (7.8 \pm 0.5 eV). The nuclear clock - an atomic clock based on this nuclear transition – is expected to have unprecedented frequency accuracy and stability because the atomic nucleus is highly isolated from the environment due to the screening by atomic electrons. However, the transition energy has not yet been precisely measured. In this study, we aim to improve the accuracy of energy measurement of the lowest isomer level in Th-229 by measuring the energy of gamma-ray at 29 keV, which is emitted when Uranium-233 decays to Th-229, with a transition edge sensor (TES). We optimized a design of TES to achieve high energy resolution at 29 keV. From the test measurement, we confirmed that our TES had an energy resolution of 15 eV (FWHM) at 30 keV. The energy measurement with an U-233 source is in progress.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

本研究の目的は、原子核遷移の共鳴周波数を基準とする光周波数標準の実現をめざし、トリウム 229 の超低エ ネルギー核遷移の遷移エネルギーを精密に測定することである.

現在までに測定された遷移エネルギーの値の中で最も信頼性が高いと考えられているのは、2007 年 にアメリ カのローレンス・リバモア国立研究所のグループが発表した 7.8±0.5 eV である [1]. しかしこれ以降遷移エネ ルギーの値は更新されておらず、文献 [1]の追試実験を含めより正確で信頼性の高い測定をめざして、世界中で 激しい競争が繰り広げられている.本研究では、超高分解能ガンマ線検出器である超電導転移端センサー(TES, Transition Edge Sensor)を用いて、ウラン 233 が a 崩壊してトリウム 229 に壊変するときに放出されるエネル ギー29 keV のガンマ線が、核遷移のエネルギー(7.8 eV)で分裂している様子を観測し、その分裂幅から遷移エネ ルギーを精密に決定することを目指す.

2. 実験方法(Experimental procedure)

実験では、TES を希釈冷凍機により温度 65 mK まで冷却し、冷凍機の外側(大気側)に置かれた線源から厚さ 1 mm のベリリウム窓を通して TES に入射してくるガンマ線のエネルギーを測定する.

昨年度大洗センターで実施した測定では、26 keV においてエネルギー分解能が 40 eV 程度 (FWHM)であった. この素子は、テスト測定ではエネルギー分解能が 20 eV 程度であったため、およそ 2 倍悪化していた.この悪化の原因は、線源から放出される X 線/ガンマ線が、TES が取り付けられている基板に吸収されてしまい、結果とし



図1 (左) コリメータをとりつけた TES 素子(4 ピクセル). 0.3 mm ののぞき穴の先に TES 素子がある. (右)コ リメータを取り付けた TES 素子で測定したエネルギー30 keV 付近の特性 X 線(Cs-Ka1, Ka2)のスペクトル. 半 値全幅(FWHM)で 15 eV の分解能が得られた.

て TES の温度を不安定にしていることであった. この問題を改善するため、今回は TES 素子の上にコリメータ (材質:りん青銅)をとりつけ、TES 素子のみに入射ガンマ線が当たるように改良した(図1).

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

コリメータをとりつけた TES で測定した、エネルギー30 keV 付近の特性 X 線 (Cs - Ka1, a2)のスペクトルを図 1(右)に示す. コリメータにより、TES 基板にあたる X 線は大幅に抑制され、ほぼ設計値と同じである分解能 15 eV (半値全幅) が達成された. 現在は、この TES 素子を使用して、U-233 線源から放出されるエネルギー29 keV のガンマ線の測定を実施中である.

4. まとめ(Conclusion)

トリウム 229 の超低エネルギー核遷移の遷移エネルギーを精度良く測定するための超伝導転移端センサーTES を開発した. エネルギー30 keV で分解能 15 eV が得られていることが確認され、現在は U-233 線源を用いた測定 を実施中であり、今後はそのデータから Th-229 の原子核遷移のエネルギーを決める.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本課題を実施する機会を与えてくださった、アクチノイド物質科学研究部門 青木 大 教授に感謝します.本課題で使用した U-233 は、日本原子力研究開発機構と東北大学金属材料研究所共同研究(17K0204)による、U-233 共同利用プロジェクトから提供いただいたものです.

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] B. R. Beck, et al., Phys. Rev. Lett. 98, 142501 (2007).

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 久保裕幹, 早稲田大学創造理工学部 米山基樹

> Fundamental Study on the Development of LIBS sorter Shuji Owada, Hiroki Kubo¹, Motoki Yoneyama²

Professor, Faculty of Science and Engineering, Waseda University,

Okubo 3-4-1, Shinjyuku-ku, Tokyo, 169-8555

¹Graduate Student, Department of Earth Sciences, Resources and Environmental Engineering,

Waseda University, Okubo 3-4-1, Shinjyuku-ku, Tokyo, 169-8555

²Undergraduate Student, Department of Earth Sciences, Resources and Environmental Engineering, Waseda University, Okubo 3-4-1, Shinjyuku-ku, Tokyo, 169-8555

Keywords: LIBS, sorting, quantitative analysis, metals, plastics

Fundamental LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) analyses has been conducted under the conditions of various laser-pulsed energy by using various metal and various plastics samples.

For metal samples, plasma temperatures had an almost liner relationship with their heat conductivity, in especial, copper had much lower peak intensity because of its high heat conductivity. For plastics samples, we examined the applicability of LIBS analysis to black plastics, which were difficult to be identified by a conventional NIR sorter, and has got an important result that the black plastics showed a clear hydrogen peak and the possibility of the identification by LIBS sorter could be demonstrated. We also focused on the possibility of using LIBS sorter by identifying the C/H ratio with theoretical values. The relationship between measured C/H ratio and theoretical one had a clear correlation.

<u>1. 緒言</u>

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、東北大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)において、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。

各種金属の混合物であるミックスメタルや、各種プラスチック類の選別が期待されるが、レーザー照射条 件や素材物性を変化させて各種素材を分析することにより、LIBS ソータの素材認識能力を明確にする必要が ある。特に銅をLIBS ソータにより分析した際の発光強度は、他金属のそれと比較して著しく低いことが分か っているが、原因を解明出来ていない。本研究では、この原因を探ることおよび、プラスチック類の相互分 離、特に従来法では識別困難な黒色プラスチックの LIBS での識別可能性を探った。装置はいずれの項目につ いても、東北大学・金研所有の LIBS 分析装置を借用した。

<u>2. 実験方法</u>

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。

金属物性の違いが LIBS 分析に与える影響調査: 各種の金属試料に対してレーザーパルスエネルギーを変化 (1,3,5,10,15 mJ) させ、各条件につき 10 回ずつ LIBS 分析を行った。

各種プラスチック類の識別可能性の検討: 元素構成比・色が異なるプラスチック試料に対してレーザーパル スエネルギーを変化(1,10,20,40,80,160 mJ)させ,各条件につき10回ずつLIBS分析を行った。

<u>3. 結果および考察</u>

3.1 金属物性の違いが LIBS 分析に与える影響調査

金属素材物性の違いが LIBS 分析に与える影響を調査するにあたり,レーザー照射直後に発生するプラズ マの状態に着目した。図1に,銅・アルミニウム・鉄・亜鉛の各標準試料におけるレーザーパルスエネルギ ーとプラズマ温度の関係を示す。プラズマ温度は式(1)より得られたボルツマンプロットの近似直線の傾き¹⁾ から算出した。ここで,ε:発光強度,λ:波長,A:自然放出係数,g:多重度,E:上位エネルギー準位,k:ボ ルツマン係数,T:励起温度,K:定数である。

$$\ln\frac{\varepsilon\lambda}{Ag} = -\frac{E}{kT} + \ln K \tag{1}$$

図1より,各金属により各レーザーパルスエネルギーにおけるプラズマ温度の大きさ,傾向が大きく異な ることが分かる。また,LIBS ソータで分析した際の発光強度と同様,銅のプラズマ温度は他金属に比べて著 しく低いことが分かった。さらに,LIBS ソータのレーザーパルスエネルギーが lmJ と固定されていることに 着目し,この時の各金属のプラズマ温度と物性値との関係性を探った。図2は各金属の熱伝導率との関係を 示したものであり,非常に高い相関が得られた。このことから,金属の熱伝導率が高いほど,レーザー照射直 後の試料表面で熱がより早く拡散し,試料表面の温度が低くなることで生成するプラズマの温度も低くなる ことが考えられた。

今回の実験では、レーザーパルスエネルギーが小さく、レーザーを照射した際に生成するクレータが十分 に測定出来なかった。今後より大きなレーザーパルスエネルギーで検討を行い、クレータ形状とプラズマ状 態の関係を考察し、素材物性ごとの励起挙動を明らかにする必要があると思われた。



3.2 各種プラスチック類の識別可能性の検討

図3に黒色のABS(acrylonitrile butadiene styrene)樹脂試料に対してレーザーパルスエネルギー160 mJでLIBS 分析した際に得られたスペクトル波形を示す。スペクトル波形を分析したところ,波長247.85 nm に炭素の

原子発光スペクトル,波長 656.28 nm に水素の原子発光スペクトルが確認された²⁾。

さらに図 4 ABS 白・黒 2 種類の色の試料に対する分析結果として、レーザーパルスエネルギーと水素の原 子発光スペクトルにおける発光強度の関係を示す。レーザーパルスエネルギーが 20 mJ 以上の時、スペクト ルピークが観測された。水素の原子発光スペクトルにおいて、黒色試料の発光強度よりも白色試料の方が大 きかった。これまで各種プラスチックは近赤外線吸収特性の差によりソーティングが行われてきたが、黒色 プラスチックの場合はすべてが吸収されてその識別が不可能であったが、LIBS においては、比較的高いピー クを観測することができた。これは黒色試料においてはレーザーパルスエネルギーが内部に吸収されてプラ ズマ発生に十分なエネルギーが蓄積されたためと考えられた。プラスチック類はその種類によって C/H の比 率が異なるので、今回、黒色プラスチックにおいても水素の明瞭なピークが認められたことは、今後の同種 プラスチック類の LIBS ソータによる識別可能性を示唆するものと思われた。



図3 レーザーパルスエネルギー160 mJ において ABS(黒)を分析した際のスペクトル波形



図 4 ABS 白・黒の水素の原子発光スペクトル (656.28 nm)におけるレーザーパルスエネルギーと発 光強度の関係

また,複数のプラスチック試料に対してレーザーパルスエネルギー160 mJ で LIBS 分析を行った際に得ら れた炭素・水素の原子発光スペクトルの発光強度から,式(2)を用いて発光強度に基づく C/H 比を算出した。 ここでは,各スペクトルピークの発光強度を原子量で除することで,この比が試料を構成する原子数比に相 当すると仮定した。

これと各プラスチック試料を構成する炭素・水素の理論原子数比と上記指標を比較したものを図5に示す。 この測定時のレーザーパルスエネルギーは160 mJ であり、プロットはスペクトル発光強度に基づく C/H 比 の平均値を,誤差範囲はその最大値と最小値をそれぞれ示す。図5より、両指標の相関係数 R²は0.62 と決し て高くはないが、ある程度の相関は認められ、LIBS により得られる C/H 強度比により各種プラスチック類の 相互分離の可能性が示された

今回の実験では単発レーザーによりスペクトルを測定しその発光強度の平均値から縦軸の値を算出したため,各原子発光スペクトルの発光強度には比較的ばらつきが大きかったことが原因として考えられ,今後は レーザーを複数回照射し,その積算値からばらつきが小さい発光強度を測定すること等を検討する必要があ



図5 各試料における構成炭素・水素原子数比と発光強度に基づく炭素・水素比の対応 (レーザーパルスエネルギー:160 mJ)

<u>4. 結言</u>

東北大学・金研に設置のLIBS分析装置を用いて、試料や分析条件を変化させることにより、金属およびプラスチック類のLIBSソータによる相互分離の可能性を探った。結果の概要を以下に示す。

・金属物性の違いが LIBS 分析に与える影響調査: 各種金属素材のプラズマ温度は互いに大きく異なり,その値は,素材の熱伝導率と大きく関係することが判明した。銅の熱伝導率は他金属に比べて高いため,これが LIBS ソータによる銅スペクトル強度低下の主たる原因と考えられた。

・各種プラスチック類の識別可能性の検討: レーザーパルスエネルギーが 20 mJ 以上の時, 黒色プラスチッ ク試料に対しても炭素・水素の原子発光スペクトルが確認され, これらの試料に対する LIBS 分析の有効性が 示唆された。また, 各試料の構成炭素・水素原子数比と発光強度に基づく炭素・水素比を比較し, その対応 を確認した結果, 各測定回における着目ピークの発光強度のばらつきが大きいものの, 理論値と測定値間に は明らかな正相関が認められ, 今後のプラスチック試料相互分離の可能性が示された。

<u>謝辞</u>

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頂いた我妻和明教授,そして,その操作 に関する懇切丁寧な指導および本研究への助言を賜った柏倉俊介助教に心より感謝申し上げます。

引用文献

1) 山本学, 村山精一: プラズマの分光計測, (学会出版センター, 1983)

2) NIST, アメリカ合衆国における国立標準技術研究所, NIST, National Institute of Standards and Technology for the United States of America. "https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database"

電子ドープ型銅酸化物超伝導体における

スピン・電荷励起への還元アニール効果

研究代表者:量研放射光 石井 賢司

Reduction annealing effects on spin and charge excitations in electron-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, electronic excitation, resonant inelastic x-ray scattering

We performed a resonant inelastic x-ray scattering study of the electron-doped cuprate superconductor Nd2_{-x}Ce_xCuO₄ focusing on reduction-annealing effect on spin and charge excitations. In the parent Nd₂CuO₄, a clear charge-transfer gap is observed in the as-grown sample while charge excitation spectra demonstrate that electrons are doped in the reduced sample. For the x = 0.16 sample, which is located in the superconducting phase in the conventional phase diagram, spin excitation is almost unchanged between the non-superconducting as-grown sample and the superconducting reduced sample. This result indicates that the high-energy spin excitation is marginal for the superconductivity and a reduction annealing effect on spin excitations at lower energy triggers the superconductivity in electron-doped cuprates.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

銅酸化物における超伝導は、反強磁性モット絶縁体の母物質にホールまたは電子をドープすることにより出現 する。電子ドープ型超伝導体で最も多く研究がおこなわれている物質は*RE*2xCexCuO4 (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu)と いう化学組成で、いわゆる T'構造と呼ばれる平面四配位の Cu を持つ。超伝導体では電子をドープするために+3 価の*RE*が+4 価の Ce に 15%ほど (x~0.15) 置換されているが、合成したそのままの結晶は超伝導体とはならず、 超伝導発現のためには還元アニール処理が必要となることが知られている[1]。最近、新たな還元処理方法の導入 により、従来考えられていたよりも低い Ce 濃度 (x)まで超伝導相が広がっており[2]、そのような試料では反強 磁性に由来した擬ギャップが消失していることが明らかになった[3]。さらに、T'構造を持つ薄膜や粉末試料で は、酸素量をうまく制御することで Ce 置換を行っていない x=0 の試料でも超伝導が報告されるに至った[4,5]。 従来、還元アニール処理は結晶中に残存した少量の過剰酸素を取り除き、電子濃度を微調整するものと考えられ ていた。しかし、これらの最近の結果は、還元アニール処理は電子濃度の調整を超えて、電子ドープ銅酸化物の 超伝導や磁気的特性に大きな影響を与えていることを示唆しており、還元アニール処理が電子状態に与える影響 を系統的な測定で再検討することが求められるようになってきている。

銅酸化物など強相関電子系においては、スピンと電荷のダイナミクスにより電子の運動が特徴付けられており、 その両方を調べることが不可欠である。本研究では、電子ドープ型銅酸化物において、超伝導発現に不可欠とさ れる還元アニールが電子状態、特にスピン・電荷励起に与える影響を、放射光を用いた共鳴非弾性X線散乱(RIXS) により調べることを目的とする。

2. 実験方法(Experimental procedure)

測定試料は、浮遊帯域溶融法で作成した単結晶 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ (x = 0,0.05,0.16)に対し、通常の条件 (x = 0 は 800[°]C で 10 時間、x = 0.05 と 0.16 については 900[°]C で 10 時間)での還元アニール処理を施す前(as-grown)と処理後 (reduced)のものを金研で用意した。還元処理をした x = 0.16 については、転移温度 14K での超伝導が確認でき ている。また、銅原子あたりの酸素量は 4 からずれていると考えられるが、ここでは便宜的に 4 とする。以下で は、特徴的な結果が得られた x = 0 と 0.16 について示す。

銅 K 吸収端 RIXS を利用した電荷励起の測定は SPring-8 の BL11XU で行った。Si(400)モノクロメーター、 Ge(733)アナライザーを使用し、エネルギー分解能は約 270 meV であった。スピン励起については銅 L₃ 吸収端



図 1: Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ (x = 0, 0.16)の銅 K 吸収端 RIXS スペクトル。

RIXS の実験を Taiwan Light Source の BL05A で実験を行い、エネルギー分解能は約 130 meV であった。K 吸収端、 L₃吸収端、いずれの実験も π 偏光のX線を試料の ab 面に入射し、X線のエネルギーは過去の実験[6,7]と同じ共鳴 条件に合わせた。試料は冷凍機の最低温度 10-20 K とした。

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

図1に銅K吸収端RIXSで測定した電荷励起スペクトルを示す。図中qはCuO2面内での運動量である。スペクトルは3-6eVの強度で規格化している。図1左のNd2CuO4(x=0)のas-grown試料では、測定した全てのqで1eV付近のスペクトル強度が消失しており、この物質の電荷移動ギャップに対応する。一方、reduced試料では有限の運動量において、電荷移動ギャップ内に強度が現れている。この変化はCe置換により電子をドープした場合[6,8]と一致しており、Ce置換をしていないx=0の試料においても還元アニールにより電子がドープできていることがわかる。本研究での還元アニール条件ではx=0の試料で超伝導は発現しておらず、また、Ce置換のない単結晶試料で超伝導を発現させる還元方法はまだ見つかっていないが、この結果は、適切な条件で還元が進み十分な電子がドープされれば、粉末試料[4]や薄膜試料[5]と同様に超伝導が発現する可能性があることを示すものと言える。

図1右に示す x = 0.16 の電荷励起スペクトルでは、q = (0,0)を除く運動量で観測されている 1-3 eV の運動量依存性を持った構造がドープされた電子の励起に対応する。一方、q = (0,0)で2 eV 付近にピークを持つ励起は電子ドーピング量にはほとんど依存せず、電荷移動ギャップを越える励起である[6,8]。還元アニール効果という観点では、前者の励起強度が増大、特に、その低エネルギー側である 1 eV 以下での増大が顕著である。この増大は、第一には還元アニールにより電子ドープ量が増加したことによるものと考えるのが自然である。還元アニールによる 1 eV 以下でスペクトルの変化は Pr2-xCexCuO4の光学伝導度でも観測されており[9]、同様に電子ドープ量の増加によるものと議論されている。

図2には銅L3吸収端でのRIXSスペクトルを示す。図中の実線はフィットの結果で、x=0では弾性散乱(紫線)、フォノン励起(黄線)、スピン励起(1マグノン励起、青線)、2マグノン励起(水色線)、電荷励起(reduced 試料のみ、緑線)、dd 励起(灰色線)の和でスペクトルが再現できた。x=0.16については、スピン励起のピーク 幅が広がったことによってフォノン励起、2マグノン励起の成分を抽出するのが難しいことから、弾性散乱、ス



図 2: Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ (x = 0, 0.16)の銅 L₃吸収端 RIXS スペクトル。黒点が実験データ、実線がフィットの結果である。フィットで考慮した成分については本文参照。

ピン励起、電荷励起、dd 励起の和としてフィットした。図中の青棒はスピン励起のピーク位置である。

ここではスピン励起の還元アニール効果に焦点をあてる。反強磁性長距離秩序がある x = 0 の as-grown 試料で は、反強磁性スピン波のスピン励起が鋭いピークとして観測されている。x = 0 の reduced 試料でもほぼ同じエネ ルギー位置にスピン励起のピークが観測されているが、as-grown 試料と比べてピーク幅が広がっている。電荷励 起の観測から明らかになったように reduced 試料では電子がドープされており、その電子による散乱によってス ピン波の寿命が短くなりピーク幅が広がったものと理解される。電子ドープが進んだ x = 0.16 の試料では、ピー ク幅がさらに広がっている。また、以前の報告[7]と同様に、x = 0 と比べるとピーク位置が高エネルギー側にシフ トしている。還元アニール効果という点では、フィットの結果においてスピン励起のピーク位置と幅を定量的に 比較したが、有意な差は見出せなかった。つまり、実験精度の範囲では非超伝導体の as-grown 試料と超伝導体の reduced 試料との間でスピン励起に差は見られず、RIXS で観測されるおよそ 200 meV 以上の高エネルギーのスピ ン揺らぎは超伝導にとってそれほど影響はない結果であると言える。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本課題では、電子ドープ型銅酸化物 Nd_{2.x}Ce_xCuO₄において、超伝導発現に不可欠とされる還元アニールが電子 状態、特にスピン・電荷励起に与える影響を、放射光を用いた共鳴非弾性X線散乱(RIXS)により調べた。電荷 励起の結果からは、Ce 置換を行なっていない x = 0 の試料においても還元アニールを行った reduced 試料では電 子がドープできていることがわかった。一方、x = 0.16 のスピン励起の測定では、実験精度の範囲では非超伝導体 の as-grown 試料と超伝導体の reduced 試料との間でスピン励起に差は見られず、高エネルギーのスピン揺らぎは 超伝導にとってそれほど影響はないことを示唆する結果となった。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。また、本研究は藤田教授の他、浅野駿(東北大金研)、芦田万純、水木純一郎(関西学院大)、岡本淳、Di-Jing Huang (台湾 NSRRC)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) H. Takagi et al., Phys. Rev. Lett. 62, 1197 (1989).
- 2) T. Adachi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 82, 063713 (2013).
- 3) M. Horio et al., Nat. Commun. 7, 10567 (2016).
- 4) T. Takamatsu et al., Appl. Phys. Express 5, 073101 (2012).
- 5) Y. Krockenberger et al., Sci. Rep. 3, 2235 (2013).
- 6) K. Ishii et al., Phys. Rev. Led. 94, 207003 (2005).
- 7) K. Ishii et al., Nat. Commun. 5, 3714 (2014).
- 8) K. Ishii et al., AIP Conf. Proc. 850, 403 (2006).
- 9) T. Arima et al., Phys. Rev. B 48, 6597 (1993).

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 Sato¹, Shin-ichi Orimo¹ Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba 305-0801 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metal hydride, valence fluctuation

Hydride substitutional effect has been investigated with respect to the contribution to the magnetism and conductivity of oxides such as iron-based superconductors. Recently, in hydrides, high-temperature superconductor H_3S ($T_C > 200$ K) have also been found.

Although hydrides have been studied as hydrogen storage, there have been few studies in terms of valence fluctuation. Therefore, with regard to the metal compound with valence fluctuation YbPd whose crystal structure does not change before and after hydrogenation, synthesis and experiment are carried out paying attention to structural physical properties.

In this study, we synthesize the hydride, and study from the viewpoint of charge ordering and structural change by neutron scattering in NOVA, J-PARC.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

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、 鉄系超伝導体[1]等の酸化物の磁性・伝導性への寄与に関して研究が行われている。水素化物で は近年、H₃Sにおける 200 K を超える高温超伝導体も見つかっている[2-3]。水素化物は水素貯 蔵としての研究はされているが、価数搖動といった観点ではこれまでの研究例は少ない。そこで 水素化前後で結晶構造が変化しない価数搖動系金属化合物 YbPd に関して、構造物性に着目し合 成、実験を行う。

本研究では、当該水素化物の合成を行い、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)で中性子回折実験を行うことで、価数搖動転移・構造変化の観点から水素 化効果を研究する。

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

Yb 金属及び Pd 金属をセルフフラックス法で YbPd 金属を合成する。合成した YbPd 金属を 用いて、室温、重水素ガス 1MPa 下で 24 時間、重水素化させた。水素量は中性子回折から見積 もるため、軽水素ではなく重水素を用いている。

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

セルフフラックス法によって合成された YbPd 金属は X 線回折から Yb₃Pd₄が主相であること が判明した。下図に水素化前後の 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、格子定数の変化から水素吸蔵による格子膨張が観測された。



図 水素化前後における X線回折プロファイル

現在、J-PARC MLFの NOVA にて中性子回折実験を行っており、Yb₃Pd₄水素化物の報告は ないため、水素量及び水素位置を含めて解析を行う。また温度依存性に関しても 4 月に行う予 定である。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Yb-Pd 合金を用いて重水素化を行い、Yb-Pd 水素化物の合成を行った。X 線回折プロファイルの格子定数の変化から水素吸蔵による格子膨張が示唆された。現在、中性子回折実験から水素量を含めた構造精密化を行っている。

<u>引用文献(References)</u>

[1] M. Hiraishi et al., Nature Phys. 10, 300 (2014).

- [2] A. Drozdov *et al.*, Nature 525, 73 (2015).
- [3] M. Einaga et al., Nature Physics 12, 835 (2016).
- [4] J. Phys. Soc. Jpn. 80, SA094 (2011).

電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体 Pr1-xLaCexCuO4の

磁気励起と格子振動

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

Phonons and magnetic excitations in electron-doped type high-Tc cuprate superconductor Kazuhiko Ikeuchi, Shuichi Wakimoto¹

Neutron Science and Technology Center, CROSS, Tokai, 319-1106 ¹Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, 319-1195

14011410 Solonood 1000041011 Control, Capanin Control By 11geney, 10144, 010 1100

Keywords: Cuperate Superconductors, Inelastic Scattering, Magnetic excitations, Phonons

We performed inelastic neutron scattering (INS) and inelastic x-ray scattering (IXS) experiments to investigate a detailed temperature dependence of magnetic excitation and phonon in electron-doped-type cuprate superconductor (PrLa)1.88Ce_{0.12}CuO₄, respectively. The INS with chopper spectrometer effectively showed that the magnetic excitation exhibits paramagnon behavior and no-change against temperature change around superconducting transition temperature on its energy spectra. On the other hand, transverse-acoustic phonon propagating from Q = (4, 0, 0), where is shift from the magnetic Γ point by 45 degree, exhibits softening at low energy region below $\omega = 5$ meV. The temperature dependence can be consistently understood with a *d*-wave gap formation, having amplitude at around $q = (\pi, 0)$ and nodes along (π, π) direction, on the Fermi surface of this system associating with the superconductivity. These results will lead to open the way for studying the gap symmetry owing to directly observing the quasi particle excitations.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

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。しかし、超伝導 状態を含めた相図上の電子正孔対称性は自明ではない。近年では、仮にイオン価数均衡から計算上 伝導面に電子が導入されるような系であっても、その濃度次第では、バンドフィリングを反映して、 キャリヤーとして正孔がもたらされる、といった可能性も議論されている。つまり、電子添加濃度 が高濃度になるにつれ、キャリヤーが電子から正孔に切り替わる様子が指摘されている[1]。これは、 本銅酸化物系で発現する高温超伝導の理解においても、重要である。実際、電子をドープした超伝 導体 PrixLaCexCuO4 (PLCCO)等では、スピン秩序相境界近傍(いわゆる量子臨界点近傍)で、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や、理論 計算などから指摘されている[2,3]。

本研究では、電子添加濃度の変化に伴う電子系の変化を、超伝導対称性の観点から明らかにす ることを目標としている。超伝導対称性の変化は、超伝導の引き金となる電荷間引力機構が、スピ ン揺らぎから格子振動に変化することを示唆しており、電子系と準粒子励起間の相互作用の理解と いう観点から興味深い。ギャップ関数の対称性や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、電子添加型銅酸化物高温超伝導体 PLCCO の大型単結晶 試料を育成し、中性子および X 線非弾性散乱実験を行なった。

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

特に非弾性中性子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)1.88Ce0.12CuO4 (PLCCO x = 0.12)単結晶を実験に用いた。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 で行った。

さらに、格子振動の測定を非弾性 X 線散乱法により測定した。実験は大型放射光施設 SPring-8 の 高分解能非弾性 X 線散乱分光器 BL35XU で行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

BL01 4SEASONS で非弾性中性子散乱実験を行い、電子注入型高温超伝導体 PLCCO x = 0.12 の磁気励起の温度変化の詳細な測定に成功した(図 1.)。図 1. は、磁気 Γ 点 $q = (\pi, \pi)$ 位置でのエネルギースペクトルである。本系の磁気励起は、スペクトル強度が $\omega = 0$ meV から瘤状構造を持って立ち上げる、いわゆるパラマグノンとなっていることが示された。特に T = 50 K より高い温度では強度が減少するが、一方で超伝導転移温度 $T_c = 25$ K 上下では特徴的な変化は観測されなかった。

さらに、BL35XU で非弾性 X 線散乱実験を行い、PLCCO x = 0.12 の格子振動の温度変化の測定に 成功した。図 2. a) は、Q = (4, 0, 0) から、dQ = (0, q, 0) 方向に伝播する横波音響振動を、運動量(横 軸) - エネルギー(縦軸) 軸に対して示したものであり、フォノンの分散関係である。T。上下で分 散関係を比較したところ、非常に微小ではあるものの、低温でフォノンの振動数が低下することを 発見した。この振動数の低下は、フォノンのエネルギースケールにして $\omega = 5 \text{ meV}$ 程度を境に見ら れることがわかった。図 2. b-1), b-2) に、それぞれ $\omega = 5 \text{ meV}$ 上下での、各 q 位置におけるエネル ギースペクトルを示したが、この振動数低下の様子がよりよくわかる。

PLCCO x = 0.11 の超伝導転移に伴い、 (π , 0) 近傍で振幅を持つ d 波的なギャップが電子系に見ら れることが、角度分解光電子分光法により報告されている[4]。(π , 0) 近傍のギャップは、準粒子励 起に $\omega = 5$ meV 程度の影響をもたらすものと見積もられ、本実験で観測できた、格子振動の振動数 低下との密接な関係を示唆する。また、磁気励起スペクトルが T_c 上下で顕著な変化を示さなかっ た様子は、電子系のギャップが (π , π) 方向にノードを持つことと、整合して理解できる。つまり、 本研究において、超伝導ギャップ関数の対称性を、準粒子励起の観測を基に同定しうる結果が得ら れたものと考えられる。準粒子励起は系の応答を直接的に特徴づけ、Cooper 対を形成するにあたっ て "糊付け"の役割を果たすものである。解析を進めて超伝導状態との関係を明らかにし、相図状 での高温超伝導ギャップ関数の振る舞いについて、調べていく予定である。

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 と格子振動の詳細を、電子注入型 PLCCO x = 0.12 について、中性子、X 線非弾性散乱実験を用い て観測した。その結果、磁気励起スペクトルの温度変化の様子を明らかにし、超伝導転移温度上下 で、特徴的な変化が見られないことを示すことができた。その一方において、磁気Г点から 45°違 えた運動量位置から伝播する格子振動の温度変化を測定し、転移温度上下で特徴的な振動数低下を 観測することに成功した。これらの温度変化は、超伝導ギャップ関数の対称性と密接に関係するこ とを示唆する結果であり、銅酸化物高温超伝導体の相図上におけるギャップ関数の変遷を調べる上 で重要であると考えられる。

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) Y. Li et al., arXiv 1810.04634.
- 2) J. A. Skinta et al., PRL 88 (2002) 207005-1.
- 3) V. A. Khodel et al., PRB 69 (2004) 144501.
- 4) H. Matsui et al., PRL 95 (2005) 017003.



図 1. 非弾性中性子散乱実験により得られた、PLCCO x=0.12の磁気励起のエネルギースペクトル。



図 2. 非弾性 X 線散乱実験により得られた、PLCCO x=0.12の横波音響フォノンの a) 分散関係と、 b) エネルギースペクトル。

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:京都大複合原子力研 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 Shimizu¹, Tomoo Yamamura², Yuto Kamei¹ ¹Research Center for Neutrino Science, Tohoku University, Sendai 980-8578

²Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori-cho 590-0494

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. We found a metal scavenger based on silica gel with an aminopropyl functional group is the best one in the ²¹²Pb 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. We confirmed the light output and transparency of the liquid scintillator are stable with respect to the scavenging, and found no evidence of the increase of major radioactive impurities. In the ²¹²Pb removal test, we achieved a high removal efficiency more than 90% with the 40-mm-thick adsorption layer in the flow rate of 140 L/h.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

本研究は、地下実験施設で行われているカムランド実験の高感度化に貢献する新しい低放射能化技術の開発を 目的としている。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。さらにカムランド実験では、同位体(¹³⁶Xe)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¹³⁶Xeの二重ベータ崩壊の研究¹¹を進めている。これらの実験で測定感度を制限する放射性不純 物として、環境中に存在する²³⁸Uを起源とする²¹⁰Pbがある。蒸留法による純化によって²¹⁰Pb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高効率で回収する金属吸着剤 (メタルスカベンジャー)^{2,3)}を利用し、液体シンチレータにおける放射性金属除去の新手法の確立を目指す。

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

メタルスカベンジャーによる放射性鉛の吸着除去率を評価するため、金属材料研究所アルファ放射体実験室に おいて ThO₂線源から発生する²²⁰Rn 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²¹²Pb(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²¹²Pbの吸着除去率は、吸 着前後の²¹²Bi-²¹²Po崩壊レートを比較することで評価できる。これまでの研究によって小規模な装置による鉛吸 着除去試験では、シリカゲルにアミノプロピル基(·NH₂)を添加したタイプのメタルスカベンジャーが有力で あることが分かっている。そこで、本研究では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・評価を 行い、液体シンチレータ検出器の低放射能化のための高効率な純化手法の確立を目指す。小規模装置による試験 では、直径 1 cm の直管型吸着カラムに液体シンチレータを連続して送り込むカラムプロセスによる吸着純化を 行い、1 回の純化によって約 94%の除去効率を得た。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を製作し、設計流量 150 L/h の実機装置を実験室内に再現した。²¹²Bi-²¹²Po 崩壊のシンチレーション計数には5 個の光電子増倍管と多チャンネル入力の波形デジタイザを使用することで、 吸着前後の複数の液体シンチレータサンプルを同時に評価できるように測定を効率化した。実証試験では(1)光 透過率・発光量・放射性不純物量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。

3. 結果および考察(Results and discussion)

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 m³に相当する純化における液体シンチレータの性能への影響を確認した。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ている。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 9 cm 光透過率は 0.24%以内で安定して おり、純化しても LAB の高い光透過率が維持できることを示した。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誤差 2%の範囲内で有意な変化は見られず、発光性能への影響が十分に小さいことを 確認した。主要な放射性不純物である U, Th, ⁴⁰K については ICP-MS 分析によって有意な増加は見られなかった。 ただし、Th 濃度については自己循環中に溶出量が一定であることを仮定した場合の上限値(<10⁻¹⁵ g/g)が目標値 (10⁻¹⁶ g/g) よりも1桁程度大きく、より高感度な測定による検証が必要である。

鉛除去については LAB を 4 回まで自己循環させ、タンク内に残留する鉛をどこまで低減できるか検証した。 流量は 130~240 L/h の範囲で変化させ、除去率の評価から約 140 L/h が最適であることを確認した。最適化された 流量においても 4 回までの循環では目標の 90%の除去率が達成できなかった。そこで、吸着カラムの吸着層の厚 みを 2 cm から 4 cm に拡張することでメタルスカベンジャーの使用量を約 2 倍に増やし、カラムプロセスにおけ る鉛吸着効率の向上を試みた。その結果、3 回の循環によって約 90.4±0.4%の除去率を達成できることが分かっ た(図 1)。実機装置の除去率は小規模装置よりも低く、カラム内での流速の非一様性などの影響が考えられるが、 吸着層の厚みを増やすことで改善できることを確認した。



図1:鉛の除去効率。拡張カラムによる改善によって3回の循環で90%以上の除去率を達成。

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。今後は液体シンチレータの種類による除去率の変化につ いて調査を進め、最適な吸着パラメータを決定する予定である。 <u>引用文献(Reference)</u>

- 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 Akai¹ Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Ube 755-8611

¹Faculty of Global Science Studies, Yamaguchi University, Yamaguchi 753-8541

Keywords: multi-scale modeling, friction, energy dissipation, thermoelectric material

Abstract : The multi-scale modeling is capable of investigating material properties or system behavior ranging from macroscopic to atomic scales. A computational model for friction force microscopy (FFM) that concurrently couples motions of atoms on the surface and cantilever is proposed. Our model enables us to obtain the details of atomic behavior on the surface as well as the modulation of the cantilever, which lead to a better understanding of the mechanism of the energy dissipation from microscopic view point. We also calculated the electronic structure of the type II semiconducting clathrate Cs-Ba-Ga-Sn to study effects of Sn-defect on band structure. The calculated band structure shows the existence of dangling bonds that appear as some flat bands. We find two kinds of flat bands, one is due to p-like states, and another is s-like states.

<u>1. はじめに</u>

マクロスケールで生じる物性はミクロスケールでの原子・分子の振る舞いに大きく左右される.異なるスケールで用いられる手法を組み合わせるマルチスケール・シミュレーション(MS法)の手法を用いて,摩擦のエネルギー散逸と熱電材料物性の研究を実施した.

原子スケールの世界では化学結合や表面の効果が支配的になり、従来の経験的な摩擦の法則は成立しない. 一方、各分野では原子・分子スケールの開発が進められており、表面での原子の挙動や摩擦を適切にコント ロールすることが急務である. MS 法を用いて原子スケールの摩擦の解明に取り組んだ.

熱電変換材料では高い熱電能および電気伝導と低い熱伝導が求められる。熱電能はキャリア濃度を低減す ることにより増大するが、電気伝導はキャリア濃度に対して逆の傾向を示す。キャリア濃度の最適化と共に キャリア移動度の向上が鍵となる。更に、移動度の高い材料では熱伝導も一般に高いため、結局のところ熱 電材料では特異な構造を持つ物質が注目される。本研究ではクラスレート半導体に注目し、電子構造制御の 視点で探索している。

2. 計算・シミュレーションの方法

摩擦のエネルギー散逸に関して、接触面の原子の動きとµmスケールの挙動を動的に結合した摩擦のシミ ュレーションを行い、接触面での原子の振る舞いが摩擦にどのように表れるのかを調べた. プローブ顕微鏡 の一つである摩擦力顕微鏡(Friction Force Microscopy,以下,FFM)をMS法を用いてモデル化した.FFMの プローブ(探針)一試料表面間の原子群は分子動力学法による粒子モデルで表現し、一方、カンチレバーは 一次元の弾性連続体(単振動のバネ)とした. 先端・表面間の原子モデルは数万~数十万個の粒子を用いた 大規模分子動力学法となるため、金属材料研究所のスパコンを使用した.

熱電材料として注目されているクラスレート半導体はカゴ状のネットワーク構造を持ち、カゴに原子が内 包される特徴的な結晶構造を有す。このネットワークを介した高いキャリア移動度に加え、内包原子の非線 形振動によるフォノン散乱に起因する低い格子熱伝導が実現可能である。これにより高い熱電性能が期待されるが、更に高い熱電性能の向上が求められる。このため、本研究ではマルチバレイバンド構造の実現により、1つのバレイ内のキャリア数が少ないがバレイ全体では多数のキャリアを持つことで、高い熱電能と高い電気伝導を実現させることを目指す。そのような可能性を持つクラスレート半導体として Cs-Ba-Ga-Sn 系に注目した。今年度はこの系において、ホスト原子の欠損とバンド構造の関係について電子構造計算手法を用いて調べた。

3. 結果および考察

摩擦のエネルギー散逸に関して、NaCl(100)表面の摩擦のエネルギー散逸を調べた.FFM 観測では NaCl 表面でノコギリ状のカンチレバーの挙動が観測されている¹⁾.上記の計算モデルを用いて、プローブと表面の 界面付近での原子の様子や摩擦による熱エネルギーの散逸の仕組みを調べた.界面付近で原子スケールの stick-slip 運動が発生した.この運動が現れると、カンチレバーは観測されているようなノコギリ状の振動を 示す.界面での stick-slip 運動により NaCl 表面に熱が発生し、この熱エネルギーは表面試料の格子振動を通 して直ちに散逸されることがわかった(下図).このことから、摩擦で発生した表面原子の熱エネルギーは格 子振動により散逸することが明確に示された.



図: NaCl 表面原子のスナップショット²⁾. 原子の色は各原子の運動エネルギーを示す. プローブの原子が右 にスライドすると,接触面の原子が同時にスリップする. この時,表面原子の温度が急激に上昇するが(中 央), この熱はスリップ後に直ちに散逸される

熱電材料であるクラスレート半導体 Cs8Ba16Ga40Sn96 (CBGS96)は12 面体と16 面体のカゴ分子が組み合わ さってできるタイプ II クラスレート構造を持ち、クラスレート構造の中でも比較的大きなカゴ状分子により 構成される。注目する CBGS96 は Cs と Ba がゲスト原子となり、Ga と Sn のホスト原子が作るカゴ状ネット ワークに内包される。この時、イオン半径の大きい Cs が 16 面体に、イオン半径が小さい Ba が 12 面体のカ ゴ構造に内包される傾向が強い。また、単位格子内の 136 個のホスト原子において、Ga が 40 個で Sn が 96 個の時、Zintl 則により真性半導体となる。実際、そのような条件で真性半導体になることがバンド構造の計 算から確かめられている。本研究では CBGS 系において Sn が欠損しやすいことを考慮し、単位格子から Sn を 2 つ欠損させた Cs8Ba16Ga40Sn94 (CBGS94)のバンド構造を計算し、欠損による影響を調べた。

Sn を欠損させることにより、隣接する原子にダングリングボンドが生じ、局在性の強い軌道が現れること が確認された。局在的な軌道は CBGS94 の Fermi 準位の直上と約-5.5eV 低いところに現れた。Sn の軌道は s 軌道と p 軌道により構成されており、s 軌道の特徴が強い軌道が 2 つ低エネルギー側に、p 軌道の特徴が強い 軌道が 6 つ Fermi 準位近傍に位置している。一般に、ホスト原子は通常の 4 族半導体と同様に sp3 混成軌道 を構成していると考えられるが、今回の計算では s 軌道と p 軌道が分離したダングリングボンドとして見え ることが示された。

<u>4. まとめ</u>

異なるスケールで用いられる手法を組み合わせる MS 法の手法を用いて, 摩擦のエネルギー散逸と熱電材 料物性の研究を実施した.

原子スケールの摩擦とエネルギー散逸の仕組みを解明するために、摩擦のマクロな挙動と界面の原子の動

きを組み合わせた摩擦の計算モデルを作成した.このマルチスケールな摩擦モデルの計算から,FFM で観測 されている特徴的なカンチレバーの挙動を再現すると同時に,接触面での原子スケールの摩擦の様子を明ら かにすることができた.摩擦のエネルギーは表面の熱エネルギーとして現れ,この熱が表面試料中で速やか に散逸する様子が捉えられた.

高性能熱電材料として期待されるクラスレート半導体に注目し、マルチバレイバンド構造が期待される CBGSのSn欠損とバンド構造の関係について計算を行なった。Snを欠損させたCBGSのキャリア特性はZntl 則を再現する結果となった。さらに、ダングリングボンドのエネルギー準位は sp3 混成軌道より孤立した原 子系の軌道のようにs軌道とp軌道が分離したエネルギー構造を示す結果となった。

<u>謝辞</u>

本研究は、東北大学金属材料研究所の計算科学研究部門の支援の下で行われた. ここに深く感謝する.

<u>引用文献</u>

- 1) A. Socoliuc et al., Phys. Rev. Lett. <u>92</u>,134301 (2004).
- 2) Y. Senda, Applied Physics Express <u>12</u>, 045505 (2019)

プロトン-電子結合による分子性結晶の新規物性の理論的開拓

研究代表者:早大高等研 中惇

Theoretical exploration of new physical property due to proton-electron coupling in molecular crystals Makoto Naka

Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University, Shinjuku, Tokyo 169-8050

Keywords: molecular conductor, electron correlation, proton-electron coupling, quantum proton tunneling, optical response

 κ -X₃(Cat-EDT-TTF)₂ [X = H, D] (abbreviated as X-Cat) is a new molecular compound with a unique structure, in which molecular dimers are connected by hydrogen bonds. Although H-Cat is a typical Mott insulator, it does not exhibit any magnetic long-range orders down to low temperatures. On the other hand, in the deutrated compound D-Cat, a nonmagnetic CDW state accompanied by cooperative proton-displacements appears. Behind these electronic states, the proton-electron coupling and the quantum proton motion in the hydrogen bond are expected to play important roles. In this study, we construct an effective model for X-Cat and investigate the electronic state and optical response. We adopt the extended Hubbard model coupled with the hydrogen-bond system, and analyze this model by using the mean-field approximation and exact diagonalization method. Three types of the competing electronic and protonic phases, CDW phase, polar charge-ordered phase, and antiferromagnetic Mott insulating phase are found. Observed softening of the inter-dimer excitation due to the proton-electron coupling implies reduction of "Hubbard U", due to the quantum proton motion. Implications for the recent experimental results in X-Cat are discussed.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

プロトンは電子とならび、液体・結晶・高分子といった様々な形態の物質中に普遍的に存在し、誘電性や化学 反応性などの機能物性を発現させる。特に生体中では、プロトンと電子の連動が突然変異などの致命的現象の引 き金になることが指摘されており、古くから議論がなされている。対照的に、生体分子よりもむしろ単純な固体 結晶におけるプロトン-電子結合の物理的性質は、その「モデル」となる物質が極めて少なかったため、ほとんど 理解が進んでいない。近年、顕著なプロトン-電子結合を示す新規分子性導体 κ-*X*₃(Cat-EDT-TTF)₂[*X*=H,D]¹⁾(以下 *X*-Cat) が合成されたことを皮切りに、次々と関連物質が合成され、物性物理学的観点からのプロトン-電子結合の 研究が活発化している。

X-Cat は、Cat 分子ダイマーにより構成された伝導面が積層した構造を持つ。伝導面の構造は典型的な有機モット絶縁体である κ-(BEDT-TTF)系と類似するが、伝導面間にアニオン層を持たず、代わりに Cat 層間が水素結合で 繋がれていることが特徴である。これまでに特異な量子スピン液体状態²⁾や磁性、誘電性に対する顕著な同位体 (H→D)置換効果³⁾が実験で確認されており、これらの性質は水素結合中のプロトン系の状態が電子状態を著し く変化させることを示唆している。本研究では X-Cat を念頭に置いて、プロトン-電子連動系の微視的なモデルを 構築し、これを数値的に解析することで、実験で観測されている特異な性質の微視的起源を解明することを目指 す。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

Cat 分子上の π 電子系とこれらを繋ぐ水素結合中のプロトンの運動自由度を取り入れた微視的なモデルハミル トニアンを構築する。まずホール系を記述する模型として、Cat ダイマー内とダイマー間の電子遷移ならびに電 子間クーロン斥力を考慮した拡張ハバード模型を用いる。水素結合中のプロトンについては、第一原理計算の結 果に基づいて二極小ポテンシャル中に存在することを仮定し、これを擬スピン演算子によって表す。さらに、プ ロトンとホール間に斥力相互作用を考慮する。このモデルを平均場近似と厳密対角化法を用いて解析する。平均 場近似による解析では、三次元的な H-Cat の結晶構造を考慮し、ホールの電荷・スピンならびにプロトンの静的 な安定秩序構造を調べる。他方厳密対角化法による解析では、平均場近似を超えた量子多体効果を取り入れる代 わりに、H-Cat の結晶構造を簡単化し、伝導面間方向の Cat ダイマーと水素結合のネットワークを取り入れた一 次元モデルを用いて、動的な光学応答を詳しく解析する。

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

図1(a)は、二極小ポテンシャル中のプロトンの量子 トンネリング (tpro) とプロトン-ホール結合 (g) をパ ラメータとして、平均場近似により得られた基底状態 の相図を示す。tomが大きくgが小さい領域では、各ダ イマーにホールが1個ずつ分布した反強磁性モット 絶縁体状態(図1(b))が安定化する。この時、面間の プロトンは二極小ポテンシャル中で量子的に揺らい だ状態を取る。一方で、tpro が小さくgが大きい領域で は、プロトンが一方のポテンシャル極小に局在し、さ らに斥力gによってホールがプロトンを避けるように 移動することで、ダイマー間でホール数がほぼ2-0に 不均化した電荷密度波相(図1(c))が安定化する。ス ピン磁気モーメントはダイマー内で一重項を形成し てゼロとなる。これら二相の間に、ダイマー内部でホ ールの偏り(電気双極子)が生じた電荷秩序相(図1 (d))が出現する。この結果は、プロトン系の状態によ



図1:(a) 平均場近似により得られた基底状態相図。(b) 反強磁性絶縁体相、 (c) 電荷秩序相、(d) 電荷密度波の電荷・スピン・プロトン秩序構造。橙(白) の楕円は電荷リッチ(プア)のCat分子、矢印はスピン、面間の青い円はプロ トンをそれぞれ表す。

ってホール系の磁性と誘電的性質が大きく変化することを示している。

図2は、厳密対角化法によって得られた電荷とスピンの相関関数の tpro-g 依存性を示す。tpro が大きく g が小さい領域では反強磁性スピン相関のみが大きく発達する一方で、tpro が小さく g が大きい領域では、電荷密度波の相関数が強く発達することが分かる。そして電荷密度波相関の発達とともに、反強磁性スピン相関が著しく抑制

される。また、これら二状態の中 間領域では、電荷秩序相関の発達 が見られる。この結果は、平均場 近似により得られた相図(図1(a)) と定性的にコンシステントであ る。このことは、X-Catのプロト ン-電子相関現象では、伝導面間 方向のダイマーと水素結合のネ ットワークが本質的な働きをす ることを示唆している。



図2:厳密対角化法により得られた一次元格子モデルの(a)反強磁性スピン相関関数、(b)電荷密度波相関 関数、(c)電荷秩序相関関数のt_m-g 依存性。

次に、厳密対角化法に基づいた連分数展開を用いて基底状態におけ る光学応答を調べる。図3は、 t_{pro} を固定した光学電気伝導度のg依存 性を示す。ここでは、g の増加に伴って基底状態が反強磁性モット絶 縁体→電荷秩序→電荷密度波と逐次的に変化する。g が小さいモット 絶縁体領域では、二つのピーク構造AとBが見られる。これらはそれ ぞれ、隣接ダイマー間でホール占有数が1-1→2-0と変化するハバ ード励起と、ダイマー内で反結合軌道から結合軌道へホールが励起さ れるダイマー励起に相当する。g を増加させると、ハバード励起のエ ネルギーが減少(ソフト化)し、逆にダイマー励起のエネルギーは増 加(ハード化)する。さらにgを増加させて電荷密度波相関が発達す る領域に入ると、ハバード励起はgに比例してエネルギーが増加する 別の励起(ピークC)へと変化する。これは隣接ダイマー間でホール 数が2-0→1-1と変化する電荷移動励起と考えられる。一方、ダイマ ー励起のエネルギーは一定値(ピークD)に落ち着く。また、電荷秩 序相関が発達する中間領域において見られるピークEは、ダイマー内



図3:厳密対角化法により得られた一次元格子モデル の光学伝導度のg依存性。下から0.5刻みでgが増加 する。A-Eは主要な電荷励起に相当するピークを表す。 実線と破線は解析的に求めた電荷励起エネルギーを示 す。
で片方の分子にホールが局在化することにより、励起エネルギーが増加したハバード励起とみなすことができる。 図3の実線と破線はAからEのピークに相当する電荷励起のエネルギーを、tpro=0の孤立ダイマー極限において 解析的に求めた結果を示しており、それぞれのピーク位置の変化をよく再現していることが分かる。

最後に、得られた結果に基づいて、H-Cat において観測されているスピン液体状態の起源を考察する。図2(a) と(b)に示す通り、モット絶縁体状態における反強磁性スピン相関は、プロトンによって誘起される電荷密度波揺 らぎによって著しく抑制される。このことは、プロトン自由度がスピン液体の実現に重要な役割を担うことを示 唆している。図1(c)に示す電荷密度波相におけるホールとプロトンの秩序構造は、重水素置換体である D-Cat に おいて X線回折により確認されている電荷秩序構造と一致している。また H-Cat についても、一部の試料が D-Cat と同様の電荷秩序転移を示すことが最近の実験から明らかになっている。これらの結果は、H-Cat がモット絶 縁体相と電荷密度波相の相境界のごく近傍に位置し、強い電荷密度波揺らぎによって磁気秩序化が阻害された状 態にあることを強く示唆する。さらに電荷密度波相近傍では、プロトンの反強誘電的な揺らぎを反映した誘電率 の増大が期待されるが、これはごく最近 H-Cat において実験で観測されている⁴⁾。また、図3の光学伝導度に見 られるハバード励起のソフト化は、分子内の有効的なハバードUがプロトン揺動により遮蔽されて減少すること を示している。Uが小さい金属-モット絶縁体転移の近傍で生じる電荷揺らぎがスピン液体の発現に重要な役割を 果たすことは、すでに BEDT-TTF 系をはじめとした多くの有機モット絶縁体で指摘されている。Cat 系において もプロトンを介した同様の電荷揺らぎが、特異なスピン液体を安定化させている可能性も考えられる。ハバード 励起のソフト化は、プロトンの量子ダイナミクスが電子状態に影響を及ぼすこと示す一つの証拠であり、中赤外 分光実験によって直接検証が可能であると期待される。

4. まとめ(Conclusion)

本研究では、近年新規合成された水素結合型分子性導体 к-X₃(Cat-EDT-TTF)₂[X=H,D]を対象として、その微視的 な有効模型を構築し、これに基づいて電子・プロトン状態とその光学応答を相補的な二つの数値的手法により調 べた。その結果、基底状態における電荷・スピン構造が、プロトンの遍歴・局在によって劇的に変化することを 示した。これは実験で観測されている顕著な同位体置換効果をよく説明する。また光学伝導度の解析から、プロ トンの量子揺らぎを介して電子系にもたらされる電荷揺らぎが、特異なスピン液体状態を安定化させる可能性が あることを指摘した。本研究で得られた結果は、文献 5)と 6)にまとめられている。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

低温電子物性学研究部門の佐々木孝彦教授ならびに橋本顕一郎助教をはじめ、部門メンバーとの多くの有益な 議論に感謝いたします。

<u>引用文献(Reference)</u>

- T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao. R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, and H. Mori: Nature Commun. 4 (2013) 1344.
- T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori: Phys. Rev. Lett. 112 (2014) 177201.
- A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio, and H. Mori: J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 12184.
- M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, Y. Suzuki, K. Sugii, S. Yamada, Y. Imai, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, H. Mori, T. Sasaki, and M. Yamashita: Nature Commun. 8 (2017) 1821.
- 5) Makoto Naka and Sumio Ishihara: Phys. Rev. B 97 (2018) 245110.
- 6) 下澤雅明,上田顕,橋本顕一郎,中惇:π電子とプロトンの連動による新しい量子液体状態―絶対零度まで揺らぎ続ける電気・磁気双極子―,固体物理 54 (2019) 43-54.

シンチレータ応用の為のガーネット結晶のバンドギャップ計算

研究代表者:大阪大学レーザー科学研究所 ロン ヴィエト ムイ 研究分担者:大阪大学レーザー科学研究所 清水 俊彦 マリルー カダタル ラヅバン 加藤 弘樹

Band Gap Calculations of XAG (X = Y, Lu and Gd) Crystals for Scintillator Applications Luong Viet Mui¹, Toshihiko Shimizu¹, Hiroki Kato¹, Marilou Cadatal-Raduban², Akira Yoshikawa³ ¹Institute of Laser Engineering, Osaka University Osaka 565-0871 ²Institute of Natural and Mathematical Sciences, Massey University ³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: garnet crystal, band gap, electronic structure, scintillator

Oxide materials based on the garnet structure are promising candidates for scintillator applications because of their wide optical transparency and well-mastered technology as laser hosts. Band gap modification of these materials can improve their response as scintillators. In particular, we can make significant improvement of the light yield because it is inversely related to the band gap. In this regard, the electronic band structure and density of states of perfect oxide materials with garnet crystal structure, namely Y₃Al₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂ and Gd₃Al₅O₁₂ will be calculated. The change in their respective band gaps for different pressure conditions will be considered in the calculations.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Oxide materials based on the garnet structure are promising candidates for scintillator applications because of their wide optical transparency and well-mastered technology as laser hosts. These materials can be also easily doped with rare-earth elements such as Nd, Lu and Gd. For example, the Nd3+-doped Y3Al5O12 (YAG) is a well-known solid state laser crystal where the YAG composite is found to be an ideal material for high temperature structural ceramic applications. On the other hand, the Ce-doped Lu3Al5O12 (LuAG) single crystal was shown as a candidate scintillator material due to its fast scintillation response of about 60-80ns and high light yield of about 12,000-14,000 photons/MeV. The Gd3Al5O12 (GdAG) is also an attractive host for scintillators because of its relatively high density of 6.2 g/cm3 which reduces the material size and range of Compton scattered photons for lower energy γ -rays..

Band gap modification of these materials can improve their response as scintillators. In particular, we can make significant improvement of the light yield because it is inversely related to the band gap. In this regard, the electronic band structure and density of states of perfect oxide materials with garnet crystal structure, namely YAG, LuAG and GdAG, will be calculated. The change in their respective band gaps for different temperature and pressure conditions will be considered in the calculations.

2. 実験方法 (Experimental procedure)

The garnet structure belongs to the space group Ia3d. The cations are all in the special lattice positions labelled as a, c, d with no positional degrees of freedom, while the oxygen atoms are placed in the general positions. Yttrium and lutetium occupies dodecahedral 24(c) positions. On the other hand, there are two different sites for aluminum ions, namely octahedral 16(a) and tetrahedral 24 (d) in the lattice as shown in figure 1. The garnet unit cell is quite large and consists of eight formula units (160 atoms). Therefore, the work will be done with the help of supercomputer.

Based on the above structural parameters and experimental lattice constants, the garnet crystals will be optimized in both volume and atomic coordinates using different approximations. The bulk moduli as well as crystal structures of different garnet crystals will be determined and compared with experimental results to confirm the calculations. Once the crystal structure is optimized, the electronic band structure and the total and partial density of states (DOS) will be calculated. The energy level transition, type and band gap energies will be determined from the results. All numerical calculations are based on density functional theory (DFT) using different approximations. This method employs plane-wave basis sets and projector-augmented

wave (PAW) pseudopotentials, which will be implemented within the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).



Figure 1. The unit cell structure of Y₃Al₅O₁₂

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

Since the number of atoms for garnet crystal is large. Therefore during this year, we are trying to optimize the crystal structure of garnet structures and also doing the calculations for some other laser host materials. The calculations are on the ways however, at the moment there are electronic band structure and density of state results from the similar material $LiLuF_4$ compound as below:



Figure 2. The simulated electronic band structure and density of states of the LiLuF4 crystal

The electronic band structure and density of states of LiLuF4 crystal are shown in figure 2. LiLuF4 has a direct band gap with both the valence band maximum and the conduction band minimum at the Γ point. The widths of the valence and conduction bands of LiLuF4 crystal are 3.8 eV and 4.22 eV, respectively. The calculated band gap energy is 10.55 eV, which is in good agreement with the previous calculations for a pure LiLuF4 crystal, although they did not indicate whether they observe a direct or indirect band gap.

Based on this calculation of LiLuF4, we would like to extend the calculation for garnet crystals in the near future.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

The electronic band structure and optical properties of perfect LiLuF4 crystal have been calculated by DFT, employing planewave basis sets and projector-augmented wave (PAW) pseudopotentials LiLuF4 is found to have a direct band gap of 10.55 eV defined by the F 2p and Li 3s orbitals. From the success of this calculations, we will apply to garnet crystal calculations in the near future.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。

第 4 部

研究部 若手萌芽研究

円筒放電型核融合中性子源における重水素化チタン薄膜の材料特性評価

研究代表者:向井 啓祐 研究分担者:東北大金研 笠田 竜太

Deuterium desorption by Ti deposition for increasing neutron production Keisuke Mukai¹, Shin Kusuda², Ryuta Kasada³ ¹Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Gokasho, Uji 611-0011 ²Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Uji, Kyoto, 611-0011, Japan ³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Neutron source, Deposition, Deuterium, Fusion neutron

This study aims to increase neutron production rate from the compact DD fusion neutron source by the coating of Ti and deuterium absorption on the cathode. In this fiscal year, the preliminary test of deuterium absorption and discharge test were carried out at Kyoto University. The neutron production rate with the coated cathode was approximately one order higher than that without coating at the same discharge condition. The significant increase is attributed to increase of deuterium atomic density on the cathode material. Damages of the coating and partial peel-off were observed after the discharge test. Hence, peering behavior of the coating during the discharge will be further investigated in our future work.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

当研究グループではこれまでに、医療機器や核融合中性子試験への応用を目指し、円筒形放電核融合中性子源 に関する研究を行ってきた^[1].円筒放電型核融合装置は、主にエネルギー源としての利用を目的に作られたトカ マクやヘリカルなどの大型核融合装置と比較して、小規模装置で核融合反応を起こすことが可能であり、医療用 機器や可搬型の分析機器としての応用が期待される.小型中性子源は電流及び電流を増加させれば中性子発生率 が増大するが、投入電力が高くなれば大型の電源や電極の冷却機構を必要とするため、可搬型のメリットが失わ れる.現状の中性子発生率は10⁶ n/s 程度であり、さらに中性子発生率を増大する必要がある.そこで本研究で は、中性子源の電極へのTi 薄膜を施すことで、効率的な中性子の発生を目指した.

2. 実験方法 (Experimental procedure)

蒸着源としてチタン合金フィラメントを用いたア ルバック機工株式会社製のチタンゲッターポンプ PGT-3F型を使用した。Tiゲッターポンプを用いてオ ーステナイト鋼製試料の表面にTi膜(膜厚:約1µm) を蒸着した。蒸着膜の密着性や膜質を向上させるため に、蒸着は10⁴~10³ Paの真空条件にて行った。ポンプ は270Wで30秒通電,60秒休止サイクルの定格使用 で寿命が75時間のチタン合金フィラメントが三本備 わっている.本研究ではそのうちの一本を使用し,電 源には専用電源ではなく株式会社高砂製作所製の ECRイオン源のソレノイド用電源EX-750L2を用い, 外部制御端子にYOKOGAWA 製ファンクションジェ ネレーターFG120から30秒オン60秒オフの信号を入



図1 真空容器中の Ti 蒸着(I)と表面観察画像(II)

カすることで,定格動作を行った.図1(I)に外部真空容器内でのチタン蒸着時の様子を示す.試料はフィラメントの下部に配置して試料業面にTiコーティングを施し,蒸着後にD2雰囲気で表面の重水素化を行った.

3. 結果および考察(Results and discussion)

図1(II)に蒸着なし(a),2時間蒸着を施した 銅試料表面(b)の光学顕微鏡写真(倍率:300倍) を示す.チタン蒸着を行った試料では表面が銀 色となったことが確認された.また一部の領域で 蒸着されたチタンが剥離する現象が発生した.こ の部分の蒸着されたコーティングは手で触った 程度で剥げるほどもろかった.チタン蒸着後,ガ ス圧10Pa程度のD₂ガスで6~9時間保ったため, 蒸着したチタンがD₂ガス固溶限界に達し,D₂が チタンと反応して重水素化チタン TiD₂を形成し たとことが原因として考えられる.

図2に2時間のチタン蒸着を施した陰極φ50× 100mmを用いた場合の中性子発生率を示す.2時間の蒸着を用いて中性子発生を行い、カリフォル ニウム中性子源を用いて校正したヘリウム計数 管で中性子発生率を測定した.10 mA,45 kVの放



図2 チタン蒸着を2時間行った電極の印加電圧と 中性子発生率の関係

電条件において、中性子発生率は1.88×10⁶n/s であった. これはチタン蒸着無しの場合と比較して約11倍の中性 子発生率の増加である. これより、チタン蒸着時間又は蒸着量が中性子発生率に影響を与えていることがわかっ た. また、中性子発生率が電流値に比例しなかった理由として、チタン蒸着後、10 mA、30 mA の順で測定を行 ったため、10 mA での放電により蒸着していたチタンが少し剥がれ 30 mA での中性子発生率が 10 mA と比べ低 くなったと考えられる. 使用後の電極を光学顕微鏡で観察したところ、電極表面には損傷や剥離が確認された。 放電によって表面重水素が失われることや中性子発生量が減少することが懸念される. 今後の研究では、コーテ ィングの損傷に伴う重水素化物の保持/乖離への理解を深めることで、中性子を安定的かつ効率的に発生する成膜 に関する知見を得る.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では小型放電型中性子源から中性子を効率的に発生することを目指し、電極への Ti コーティング及び放 電試験を実施した. 真空容器中の Ti ゲッターポンプを用いて試料表面に Ti 膜(膜厚:約1µm)を蒸着し、D2ガ ス中で電極表面に重水素を吸着させた. Ti コーティングを施した電極からは,同放電条件のコーティングなしの 条件と比較して,約1桁の中性子発生率の増大が確認された. これは Ti コーティングに伴う,表面の重水素密度 の上昇に起因すると考えられる. 実験後にはコーティングの剥離や損傷が確認されたため,今後の研究では安定 な膜の成膜条件の探索を行う.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本共同利用の遂行においてご助力頂きました金属材料研究所 原子力材料工学研究部門の笠田竜太教授に感謝 申し上げます.

<u>引用文献(Reference)</u>

 K. Noborio, Y. Yamamoto, S. Konishi, "Neutron production rate of inertial electrostatic confinement fusion device with fusion reaction on surface of electrodes" *Fusion Sci. Technol.* (2007) 52, 1105–1109.

結晶シリコン界面の未結合手不活化における水素機能の解明

研究代表者:名大工 後藤 和泰 研究分担者:名大工 望月 健矢 東北大金研 秋山 英二 北條 智彦

Study on functions of hydrogen at c-Si interface for passivation Kazuhiro Gotoh, Takeya Mochizuki¹, Tomohiko Hojo², Eiji Akiyama² Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603 ¹Graduate Student, Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: crystalline silicon, titanium oxide, interface, hydrogen, surface passivation

We studied the hydrogen desorption from titanium oxide (TiO_x) coated crystalline silicon (c-Si) heterojunctions providing excellent passivation performance. Thermal desorption spectroscopy (TDS) was employed to investigate hydrogen bond states of the heterojunctions using with and without silicon oxide (SiO_x) interlayers. The effective carrier lifetime (τ_{eff}) increased after annealing, while the contact resistance (ρ_e) decreased. Furthermore, higher τ_{eff} and lower ρ_e were obtained for the TiO_x/SiO_x/c-Si heterojunctions in comparison with the TiO_x/c-Si heterojunctions. TDS clarified that the hydrogen contents in the TiO_x/SiO_x/c-Si heterojunctions is smaller than that in the TiO_x/c-Si heterojunctions. In addition, activation energy of hydrogen desorption (E_A) of the TiO_x/c-Si and TiO_x/SiO_x/c-Si heterojunctions, respectively. From these results, we conclude that the improved passivation performance of TiO_x/SiO_x/c-Si heterojunctions was realized by lower contents of Si-H₂ bonds before annealing and hydrogens are hard to desorb by annealing. Therefore, the residing Si-H₂ bonds after annealing can be attributed to excellent passivation performance TiO_x/SiO_x/c-Si heterojunctions.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

結晶シリコン(c-Si)表面は、太陽電池の動作に重要な少数キャリアライフタイムを決定づける領域であり、電 子デバイスの特性を大きく左右する。特に太陽電池のような表面積が大きいデバイスでは、表面におけるキャリ ア再結合の抑制が非常に重要である。この表面再結合を抑制する技術はパッシベーションと呼ばれ、20%以上の 高い変換効率を示す太陽電池では、例外なくパッシベーション技術が施されている。

近年、TiO_xをヘテロ接合に用いた結晶シリコン太陽電池が注目を集めている。TiO_x/c-Si 界面のバンドオフセットは、電子と正孔に対してそれぞれ-0.8 eV と 2.7 eV 程度であり、c-Si 内で光生成した電子を選択的に取り出すのに有利とされている。さらに、原子層堆積(ALD)法を用いた TiO_xを製膜することにより、22%以上の高い変換効率を示すことが報告された。¹⁾この高い変換効率の一因は、ALD-TiO_x/c-Si 界面の再結合が抑制された結果である。この界面再結合抑制の原因は、シリコン酸化膜(SiO_x)の形成、Si-O-Ti 結合の存在²⁾、未結合手の水素化や負の固定電荷³によるものといった主張はあるものの、いまだ議論の下にある。

TiO_x/c-Si 界面の不活性化における水素機能の解明には、試料の水素含有量と水素結合状態を定量的に測定する 必要がある。本研究では、高品質な TiO_x/c-Si ヘテロ構造を作製し、東北大学の金属材料研究所の昇温脱離分析 (TDS) 装置を用いた水素の分析とを連携させる。キャリアライフタイムと水素の脱離分析の相関を調査するこ とで、太陽電池に重要な電気的特性と水素脱離の紐付けを行い、優れた太陽電池特性を得るためには水素がどの ように存在する必要があるのかを明らかにすることを目的とした。本研究では、SiO_x 中間層を導入した TiO_x/SiO_x/c-Si と TiO_x/c-Si ヘテロ構造を作製し、そのパッシベーション性能の測定と TDS 測定を行った。その結 果、高いパッシベーション性能示す TiO_x/SiO_x/c-Si ヘテロ構造では、もともとの水素の含有量が少なく、水素の脱 離が容易でないことが新たに明らかになった。

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

浮遊帯溶融 (FZ) 法で成長した n 型 c-Si(100)基板を 5%のフッ化水素酸 (HF) で洗浄し、純水で 1 分間リンス した後、原子層堆積 (ALD) 法を用いて TiO_x/SiO_x/c-Si と TiO_x/c-Si の 2 種類の構造を作製した。SiO_x 中間層は、塩 酸、過酸化水素水、水を 1:1:4 で混合した SC2 と呼ばれる溶液に 60 °C で 10 分間浸すことで形成した。TiO_x と SiO_x の合計の膜厚を 4 nm とし、両面に製膜した。試料断面の構造図を図 1(a)、(b)に示す。パッシベーション効果 発現のため、製膜後に 350 °C で 3 分のフォーミングガスアニーリング (FGA) を行った。実効キャリアライフタ イム (τ_{eff}) を疑似定常状態光伝導度法により測定した。また、FGA 前の試料に対して東北大金研秋山研究室の昇 温脱離装置 (TDS) を用いて、試料からの水素分子の脱離を分析し、Si と H 原子の結合エネルギー (E_{Si-H}) を算 出した。さらに、接触抵抗 (ρ_c) 測定を Cox-Stark 法 ^{4,5)}を用いて電流-電圧 (*I-V*) 特性から調査した。*I-V* 測定の ために、裏面の TiO_x を 5% HF により剥離して c-Si 面を露出させ、TiO_x 面に Al の点電極、c-Si 面に Sb 添加 Au (Au-Sb) のべた膜を真空蒸着により堆積した。試料断面の模式図を図 1(c)に示す。



図1 作製した(a) TiO_x/c-Si、(b) TiO_x/SiO_x/c-Si ヘテロ構造と(c) 接触抵抗測定用試料の断面模式図

3. 結果および考察(Results and discussion)

FGA 前後の TiO_x/SiO_x/c-Si と TiO_x/c-Si 構造の τ_{eff} の少数キャリア注入量依存性を図 2 に示す。また、少数キャリア注入量が 1×10¹⁵ cm⁻³ における τ_{eff} と ρ_e を表 1 に示す。SiO_x 中間層を導入することで、大幅に τ_{eff} が向上し、 ρ_e が低下している。すなわち、SC2 で形成した SiO_x 中間層により、電気的特性が向上していることが分かった。我々は、FGA によるの τ_{eff} の向上は、TiO_x/c-Si 構造においてはアニールによる SiOx 層の形成 ⁶ すること、TiO_x/SiO_x/c-Si においては TiO_x 層から SiO_x 層へ Ti と O 原子が拡散し、Ti を含有した化学量論比に近い SiO_x 層が形成⁷ したことよるものが一因であることを報告した。



図 2 FGA 前後の TiO_x/SiO_x/c-Si と TiO_x/c-Si 構造の teff の少数キャリア注入量依存性

表 1 TiO₄/SiO₄/c-Si と TiO₄/c-Si 構造の少数キャリア注入量が 1×10¹⁵ cm⁻³における FGA 前後の teft と pc

Structure	$ au_{ m eff}$ [µs]		$ ho_{\rm c} [{ m m} \Omega \cdot { m cm}^2]$	
	Before FGA	After FGA	Before FGA	After FGA
TiO _x /n-c-Si	70.4	496.0	-	0.023
TiO _x /SiO _x /n-c-Si	887.9	1686.8	-	0.012

次に、この τ_{eff} の向上に関して、どのように水素が影響しているかを調査するため、TDS を用いての FGA による水素脱離の影響を調べた。図3は、FGA 前の(a) TiO_x/c-Si と(b) TiO_x/SiO_x/c-Si 構造の TDS から得られた昇温温度と水素分圧の関係を示す。低温側、高温側のピークはそれぞれ a1 と a2 と呼ばれ、SiH₂、SiH 結合由来の脱離である。a1 と a2 ピークに注目すると、SiO_x 中間層を導入することにより、ピーク強度が減少している。これは試料から脱離する水素量が減っていることを意味する。一般的に、HF 処理をした直後の c-Si 表面のダングリングボンドは水素終端されていることが知られている。⁸⁰すなわち、SC2 溶液処理により SiO_x が c-Si 表面に形成したことにより、HF 処理で形成した SiH と SiH₂の結合が減少したためと考えられる。さらに、昇温速度の増加に伴い、a1 と a2 のピーク位置が高温側にシフトしていることが確認できる。昇温速度に伴うピークシフトは、次の方程式に従うことが知られている。^{9,10)}

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_{\rm des}}{kT_{\rm p}} + \ln\left(\frac{E_{\rm des}}{\sigma k}\right) \tag{1}$$

ここで、 T_p はピーク温度、 β は昇温速度、 E_{des} は脱離の活性化エネルギー、kはボルツマン定数、 σ は立体因子である。この式から、縦軸を ln(T_p^2 /HR)、横軸を T_p^{-1} にしたグラフを描くことにより、水素脱離に伴う活性化エネル ギーを求めることができる。高いパッシベーション効果は 350 °C、3 分の熱処理後に得られていることから、本 研究では低温側の al ピークに着目した。図4は、TiO_x/c-Si と TiO_x/SiO_x/c-Si 構造の al ピークに関して、ln(T_p^2 /HR) の T_p^{-1} に対する関係を示す。図4 からも見て取れるように線形関係が得られたため、式(1)から SiH2 からの水素 の脱離の活性化エネルギー E_{SiH2} を求めた。算出した E_{SiH2} を表 2 に示す。より高いパッシベーション性能を示す TiO_x/SiO_x/c-Si 構造の E_{SiH2} は、TiO_x/c-Si 構造の値より大きく、FGA 前の SiH₂結合中の H 原子は TiO_x/SiO_x/c-Si 構 造の方が脱離しにくいことが明らかになった。よって、TiO_x/SiO_x/c-Si 構造においては、FGA 中に H 原子が脱離せ ず、ダングリングボンドが形成されにくいと考えられる。すなわち、水素の量が少なく、かつその水素が脱離し にくいことにより、高いパッシベーション効果が発現することが示唆される。



図 3 FGA 前の(a) TiO_x/c-Si と(b) TiO_x/SiO_x/c-Si 構造の TDS から得られた昇温温度と水素分圧の関係

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、高いパッシベーション効果を示す TiO_x/c-Si ヘテロ構造にける水素機能の解明を目指し、その電気 的特性と水素脱離の関係性を調査した。TiO_x製膜前に SC2 溶液を用いて SiO_x中間層を形成することで、パッシベ ーション性能が大きく向上した。また、TDS 分析から、FGA 前の TiO_x/SiO_x/c-Si 構造では、TiO_x/c-Si 構造と比較 して水素分圧が減少、すなわち、TiO_x/SiO_x/c-Si 構造において含まれる水素の含有量が少ないことが分かった。さ らに、SiH2 の脱離の活性化エネルギーは、TiO_x/SiO_x/c-Si 構造の方が TiO_x/c-Si 構造に比べて大きい、すなわち水 素が脱離しにくいことが分かった。この、もともと試料に含まれる水素量が少なく、かつ、熱処理の際に水素が 脱離しにくいことが、高いパッシベーション性能に貢献していることが考えられる。本研究により、高いパッシ ベーション性能示す TiO_x/c-Si ヘテロ構造と水素脱離の関係を初めて明らかにすることができた。



表 2 TiO _x /c-Si と TiO _x /S	TiO _x /c-Si と TiO _x /SiO _x /c-Si 構造の E _{SiH2}		
Structure	$E_{\rm SiH2} [{\rm eV}]$		
TiO _x /c-Si	1.76		
TiO _x /SiO _x /c-Si	2.13		

図 4 TiO_x/c-Si と TiO_x/SiO_x/c-Si 構造の al ピーク に関する ln(*T*_p²/HR)の *T*_p⁻¹に対する関係

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)及び文部科学省(MEXT)科研費 JP18H05514の支援を受けて行われました。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) X. Yang, K. Weber, Z. Hameiri and S. De Wolf, Prog. Photovolt: Res. Appl. 25, 896-904 (2017).
- G. Sahasrabudhe, S. M. Rupich, J. Jhaveri, A. H. Berg, K. A. Nagamatsu, G. Man, Y. J. Chabal, A. Kahn, S. Wagner, J. C. Sturm, and J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 134, 14842-14845 (2015).
- 3) B. Liao, B. Hoex, A. G. Aberle, D. Chi, and C. S. Bhatia, Appl. Phis. Lett. 104, 253903 (2014).
- 4) R. H. Cox and H. Starck, Solid-State Pergamon Press 10, 1213-1218 (1967).
- 5) R. P. Gupta, J. B. White, O. D. Iyore, U. Chakrabarti, H. N. Alshareef, and B. E. Gnade, Electrochem. And Solid-State Lett. **12**, H302-H304 (2009).
- T. Mochizuki, K. Gotoh, A. Ohta, S. Ogura, S. Miyazaki, K. Fukutani, and N. Usami, Appl. Phys. Express 11, 102301 (2018).
- 7) T. Mochizuki, K. Gotoh, Y. Kurokawa, T. Yamamoto, and N. Usami, Adv. Mater. Interfaces 5, 1801645 (2018).
- 8) Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, and V. A. Burrows, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2104-2109 (1989).
- 9) P. Martín, J. F. Fernández, and C. R. Sánchez, Phys. Stat. Sol. (a) 182, 255-260 (2000).
- 10) W. Y. Choo and J. Y. Lee, Metall. Trans. A 13A, 135-140 (1982).

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 新堀 拓哉, 武政 友佑, 及川 光彬, 白井 千尋, 関 勇希

Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy of Tetragonally Distorted FeCo Thin Films Takashi Hasegawa, Takuya Niibori, Yusuke Takemasa, Mitsuaki Oikawa, Chihiro Shirai, Yuki Seki Department of Materials Science, Akita University, Akita 010-8502

Keywords: FeCo, tetragonal distortion, magnetic anisotropy

The development of magnetic materials with high saturation magnetization (M_s) and uniaxial magnetic anisotropy (K_u) is required for the realization of high-performance permanent magnets capable of reducing the power consumption of motors and data storage devices. Although FeCo-based materials with the body-centered cubic structure (bcc) exhibit the highest M_s values among various transition metal alloys, their low K_u magnitudes makes them unsuitable for permanent magnets. Recent first-principles calculations and experimental studies revealed that the epitaxial FeCo thin films with the body-centered tetragonal (bct) structure and thicknesses of several nanometers exhibited K_u values of 10⁶ J·m⁻³ due to epitaxial stress, which required further stabilization. In this work, the FeCo lattice stabilized via VN addition were characterized by high K_u magnitudes exceeding 10⁶ J·m⁻³.

1. 緒言 (Introduction)

我が国のモーターによる消費電力量は国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/m³、理論最大値は約500 kJ/m³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977K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/m³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) 外力を加えて無理やり結晶を歪ませる。(例. エピタキシャル FeCo と下地との格子不整合を利用)

(b) 内力で自発的に結晶を歪ませる.(例.FeCoへの第3元素添加による bet 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/m³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 bet-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_oが得られることを報告している³⁾。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、bet 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。具体的には、X=V,Y=N の組み合わせを検討した。



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-VN磁性層(t=20.0 nm)を、それぞれ基板加熱温度が300°C、200°Cで成膜し、最上部に酸化防止層のSiO₂(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(Inplane XRD, Out-of-plane XRD)を用いた。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

上述のように、以前からの課題であった厚膜領域 ($t \ge 5$ nm) において、正方晶 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。具体的に は、今年度は X=V,Y=N の組み合わせを検討した。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 = 1.00)の磁性材料として知られている。また Fe-N 系の材料では、bct 構造 (c/a = 1.10)の Fe₁₆N₂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=N とした FeCo-VN 薄膜を、本研究の中では厚膜領域に属する膜厚 20 nm で作製した。

図 2 は、MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ (Fe_{0.5}Co_{0.5})_{90-x2}V_{10-x2}N_x ($0 \le x \le 9.6 \text{ at.}\%, t = 20 \text{ nm}$)/ SiO₂ (t = 5 nm) 連続薄膜の、(a) In-plane XRD と(b) Out-of-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、bcc FeCo (200)及び bcc FeCo (002)系列のピークのみが観測されることから、FeCo 基合金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。図中の赤矢印は FeCo 基合金由来のピークを指している。図 2(a)の bcc FeCo (200) ピークに注目すると、N 添加量 (x) の増加に従い、赤矢印が bcc ラインと fcc ラインのちょうど中間位置 (65 $\le 2\theta \le 75$ deg.) に見られる。目視では Rh ピークと重複しており判別が難しいが、B.G.を差し引くことで明瞭 なピークが観察された。図 2(b)の bcc FeCo (002)ピークに注目すると、xの増加に従い、赤矢印が bcc ライン から fcc ラインに向かって漸近している。すなわち FeCoVN では、N 添加量に依存して結晶構造は bcc 構造 から bct 構造を経て fcc 構造まで連側的に変態することが分かる。



図 2 MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ (Fe_{0.5}Co_{0.5})_{90-x/2}V_{10-x/2}N_x (0 ≤ $x \le 9.6 \text{ at. }\%, t = 20 \text{ nm}$)/ SiO₂ (t = 5 nm)連続薄膜の(a) In-plane XRD と(b) Out-of-plane XRD パターン.

図3は、上述の(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{90-x/2}V_{10-x/2}N_x薄膜(t = 20 nm)の軸比c/aのx依存性を示している。格子定数 $a \ge c$ はそれぞれ In-plane XRD とOut-of-plane XRD から算出した。これまでの筆者の研究報告では、第三元素無添加の 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 = 1.00)へと変態していたが⁴)、本試料では膜厚が20 nm と比較的厚い領域であるにもかかわらず、N 添加量が2.0 ≤ $x \le 5.0$ at.%の領域で bct 構造(c/a = 1.25)が得られている。また N 添加量に依存して結晶構造は bcc 構造から bct 構造を経て fcc 構造まで連側的に変態している。

図 4 は、上述の(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{90-x/2}V_{10-x/2}N_x薄膜(t=20 nm)の一軸磁気異方性定数(K_u)の(a)x依存性と(b)軸比c/a依存性である。図 4(a)をみると、図 3 で軸比c/aが 1.25付近をとったN添加量 2.0 $\leq x \leq 5.0$ at.%の領域で、 K_u は極大をとっている。図 4(b)中には、FeCoの理論計算値が灰色でプロットされている。 K_u のc/a依存性は、実験と理論計算で概ね傾向を同じくしており、c/aが 1.2付近で K_u は極大を示している。今回の実験における K_u の最大値は 1.2 × 10⁶ J·m⁻³ と見積もられた。



図3 (Fe_{0.5}Co_{0.5})_{90-x/2}V_{10-x/2}N_x薄膜の軸比 c/aのN添加量(x)依存性.



図4 (Fe_{0.5}Co_{0.5})_{90-x/2}V_{10-x/2}N_x薄膜の磁気異方性定数(K₀)の(a) x 依存性と(b) 軸比 c/a 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最終目的として、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。具体的には、今年度は X=V、Y=N とした FeCo-VN に着目した。これまでの筆者の研究報告では、第三元素無添加の 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 = 1.00)へと変態していたが、本試料では膜厚が 20 nm と比較的厚い領域であるにもかかわらず、N 添加量が $2.0 \le x \le 5.0$ at.%の領域で bct 構造(c/a = 1.25)が得られた。 K_u の最大値は 1.2×10^6 J·m⁻³ と見積もられた。また N 添加量に依存して結晶構造は bcc 構造から bct 構造を経て fcc 構造まで連側的に変態した。以上より、FeCo への VN 同時添加は、将来的な bct FeCo 基合金のバルク化に向けた非常に有効な材料設計指針になると考える ⁵。

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(18K0062)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。

<u>引用文献 (References)</u>

- 1) T. Burkert et al.: Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 027203.
- 2) Y. Kota and A. Sakuma: Appl. Phys. Exp. 5 (2012) 113002.
- 3) T. Hasegawa et al.: Scientific Reports 7 (2017) 13215.
- 4) K. Takahashi et al.: J. Phys. D: Appl. Phys. 51 (2018) 065005.
- 5) T. Hasegawa et al.: Scientific Reports 9 (2019) 5248.

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 μ SR. 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, we growth $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (*x*=0, 0.125, 0.5) and $LaSrFeO_4$ samples by floating zone method. We succeed in obtaining good single-crystals to find suitable atmosphere conditions, 0.1%-3% of O₂ on mixture Ar/O₂ gas as the atmosphere for *x*=0.125, and LaSrFeO_{4-\delta}.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

層状ペロブスカイト型酸化物 Sr2IrO4は、70-90 K 付近で周波数依存性を持つ誘電率ピークを示す と共に、約 10 K 以下で *P-V* 曲線において誘電損失を示す。さらに、誘電率ピークの温度以下では誘 電率が磁場依存性を示すことから大きな電気磁気効果の可能性が示唆されている¹⁾。また、この温 度付近から頂点酸素付近で0.03 μB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、 その起源とこれらとの関係に興味が待たれる²⁾。これまで、K₂NiF₄ 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、Sr₂IrO₄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+δ} (LSNO) 及び LaSrFeO₄ (LSFO) に注目した。LSNO(*x*=0)のとき、 Ni²⁺は、 x^2-y^2 と $3z^2-r^2$ の軌道に電子が1つずつ入り 3*d*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、結晶化されなかったりした。 また、LSFO は、Fe³⁺($3d^5$, *S*=5/2)の half-filled の電子状態を持つ。今回、両物質系の単結晶育成で酸素 分圧を調整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。

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

LSNO の合成では、まず目的のモル比になるように La₂O₃ と NiO、SrCO₃ を秤量、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⁴⁾。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。

LSFO の合成は、La₂O₃、SrCO₃、FeO を原料定数モル比になるように秤量、混合し、間に2、3 回粉砕混合を挟んで1300℃、合計 96 時間焼成を行った。原料棒は、上記と同様に1100℃で仮焼きの後、1450℃で吊るし焼きを行い、いくつかの雰囲気条件下(酸素、Ar)で単結晶育成を行った ⁵⁻⁰。

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

(1) La₂NiO_{4+δ} (LSNO, x=0) について

これまでの研究で FZ 炉を用いた単結晶育成において、安定して融帯を保って育成可能な条件を得ており⁷、育成された結晶を次の育成時の種結晶として使うことで単一ドメイン化を行った。 $Ar/O_2 \sim 1.5\%$ の混合雰囲気下で育成を行った。それぞれ、約 $\phi 4 \text{ mm} \times 7 \sim 8 \text{ cm}$ 程度の単結晶を複数本得た。結晶性を調べるために測定した Laue 写真の様子及び質量磁化の温度依存性を図1に示す。



図 1. La₂NiO_{4+δ}単結晶#13の(001)方向からみた Laue 写真(左)と質量磁化の温度依存性(右)

(2) $La_{2-x}Sr_{x}NiO_{4+\delta}$ (LSNO, x=0.125) について

過去の文献を参考に O₂/Ar~3%の雰囲気条件下の FZ 炉で単結晶育成を行った。LSNO (x=0) の 時より融帯は安定し、 ϕ 6mm 程度の比較的太くて大きな単結晶を得た。また、質量磁化測定の結果 を図2に示す。

(3) $La_{2-x}Sr_{x}NiO_{4+\delta}$ (LSNO, x=0.5) について

FZ 炉における単結晶育成条件を過去の文献を参考に O₂/Ar~40%の雰囲気条件で行い、単結晶を 得ることができたが、その後、多くのひび割れが生じてしまった。今後改善するために、原料棒用 多結晶試料を合成する段階から、過剰酸素分圧下で行ったり、添加する NiO の量を多くするなど、 改善が必要であると考えられる。得られた質量磁化測定の結果は、図3に示す。



(4) LaSrFeO₄ (LSFO) について

単結晶育成条件は、文献 5)と LSNO (x=0) の条件を参考に行った。FZ 炉で、種結晶を用いず多 結晶から単結晶育成を行った。空気中での育成では、融帯が垂れやすく育成側がどんどん太ってし まった。LNO と状況が類似していたことから育成条件を参考にして、O₂/Ar 混合ガス雰囲気下で、 酸素 10%、5%、1%と酸素分圧を下げていくと、~1%で育成が安定し、 ϕ 5.4 mm×約 6 cm 程度の単 結晶を得ることができた。2本分の育成を行い概ねドメインが抜け単結晶化していることをいくつ かの場所を変えながら Laue 写真を撮り確認した(図 4)。なお、原料棒を作る際に La₂O₃の焼成が不 十分であったり、焼成温度が少し低めで未反応の La₂O₃ があった時、育成された単結晶は、空気中 では安定せず、粉々に崩れてしまった。



図 4. FZ 炉により育成された、LaSrFeO4の単結晶試料(上)と Laue 写真(下)

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

今回、これまで育成を行ってきた LSNO(x=0, 0.5)の単結晶育成に加え、新たに LSNO(x=0.125)と LSFO の単結晶育成を試みた。その結果、LSNO(x=0.125)と LSFO でそれぞれ安定した育成条件を得 た。また、LSNO(x=0.5)については、過剰酸素雰囲気下中で比較的きれいな結晶を得ることができた が、試料がひび割れてしまう問題があり、今後の課題である。また、x=0 については、概ね単相の 単結晶を得られたと考えられ、まずミュオンナイトシフト測定用の試料の軸出しとカッティングを 行った。また、中性子回折実験測定可能な単一ドメイン試料であるのか、γ線回折実験や中性子実 験など何らかの方法で確認を行っていきたいと考えている。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

東北大学金属材料研究所の共同利用・共同研究制度に深く感謝するとともに、受け入れ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の方々に心よりお礼を申し上げます。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 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) Y. Takeda et al., J. Mater. Chem. 4 (1994) 19.
- 6) K. Oka and H. Unoki, J. Crys. Growth Soc. Jpn.14, 183.
- 7) 宮崎正範、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、pp.325-327 (2018 年).

静電浮遊法を用いた Y3Al5O12 融体の熱物性測定

研究代表者:宇宙航空研究開発機構 きぼう利用センター 小山 千尋 研究分担者:宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 石川 毅彦

Thermophysical property measurements of Y3Al5O12 melt by an electrostatic levitation Chihiro Koyama¹, Takehiko Ishikawa²

¹JEM utilization center Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Tsukuba, 305-8505 ²Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, Tsukuba, 305-8505

Keywords: thermophysical properties, molten oxide, electrostatic levitation, supercooled liquid

The densities of molten yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) and compounds of the Al₂O₃ - Y₂O₃ system were measured over a wide temperature range with an electrostatic levitation technique. The levitation and melting were achieved using two CO_2 lasers and electrical field of around 10 kV/m under vacuum ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa). The variation of molten Y₃Al₅O₁₂ density with temperature was $3695 - 0.25 (T - T_m) / (kg \cdot m^{-3})$ with $T_m = 2240$ K, yielding the thermal expansion coefficient, $a = 6.8 \times 10^{-5}$ $^{5}/\text{K}^{-1}$. The coefficient was maximal among compounds of the Al₂O₃ - Y₂O₃ system (33.3% \leq Al₂O₃ concentration \leq 100%). The melts with the large coefficient vitrified while melts with small coefficient didn't vitrify. It suggested that the molten thermal coefficient is a factor affecting verification in the Al₂O₃ - Y₂O₃ system.

<u>1. 緒言(Introduction</u>)

イットリウムアルミニウムガーネット (Y3Al5O12; YAG) 結晶は,優れた光学特性と機械的特性を有するため, レーザー発振媒質として一般的に広く利用されている[1,2].

YAG 結晶は、融点付近で YAG 組成の融液を凝固させることで安定相として析出する. しかしながら、過冷却 状態で融液が凝固すると、平衡状態図に存在しない準安定相が析出する.たとえば、過冷却度 250K 付近で YAG 融液が凝固した際には, YAlO₃(YAP) と α-Al₂O₃の共晶(図 1 破線)が析出する[3,4]. さらに過冷却が進み, 核形 成が起きず融液が凝固すると、ガラス相が析出する[5].またガラス中に、同じ組成を持ちながら異なる構造を持 った二つの相の存在を示唆した報告もされている[6]. このように YAG の過冷却融液から様々な非平衡相が析出 するため、融液の構造や熱物性に興味が持たれている[7-9]. これまでに過冷却融液の構造は、主にガス浮遊法と

X線あるいは中性子回折を組み合わせて YAG やその近傍組成において調 べられてきた[7,8].一方, 過冷却融液の熱物性値においては, 研究例は極 めて少ない[9]. これは従来の熱物性値測定では、坩堝が必要となり、坩堝 壁から不均一核形成が容易に生じるため過冷却状態を維持,制御が困難で あることに起因する.

そこで本研究は、過冷却状態を容易に制御可能である静電浮遊法[10、 11]を利用した.静電浮遊法は、帯電させた試料と電極間に働くクーロン 力と重力を釣り合わせることで浮遊させる手法である.浮遊した試料をレ ーザー加熱により融解し、レーザー出力の制御により過冷却度を容易に変 えることができ、非接触で熱物性値を測定することができる.

本研究は、静電浮遊法により、熱物性値の中で基本となる密度と熱膨張 率を YAG および YAG 近傍組成の融液において、精密に測定し、準安定相が 析出する機構の解明を試みた.



<u>2.実験方法(Experimental procedure)</u>

原料は純度 99.999%の Y2O3 および Al2O3 粉末を利用した. 各原料を所望の組成になるように, 秤量混合し, プレ ス機(30 MPa, 1 min)で圧粉体を形成した.圧粉体をガス浮遊法により大気圧下で浮遊溶融し 20mg 程度の球状 の多結晶体を作成し、密度測定用の試料とした.また組成は、 エネルギー分散型 X 線分析(EDS)により確認した.

試料の浮遊溶融は、図2に示す静電浮遊炉を利用した. 試料 をステンレス製チャンバー内に装填し、ターボ分子ポンプで真 空排気(10⁻⁴~10⁻⁵Pa)した. 排気後、電極(2)で鉛直方向に、 横電極(3)で水平方向に電圧(7-13 kV)を印加し、試料を浮 遊させた. 試料位置は試料に位置検出用He-Neレーザ(4)を照 射し、位置検出用センサ(5)に投影して検出した. 検出位置 をもとに電極間に印加された電圧をPID制御することで、安定 浮遊を維持した.

試料の加熱冷却は、3方向からのCO₂レーザー(6)(100 W, 10.6 μm)の出力制御により行った.試料温度は2台の放射温度計(7)(波 長0.9 μmおよび0.96 μm,周期120 Hz)により測定した.試料の撮影は、CCD カメラ(8)を利用した.撮影方法に関して、試料の自己発光が強いため、 紫外光を背景光とし、カメラにハイパスフィルターを挿入し試料の影を撮 影した(図3).カメラのピクセル当たりの長さ補正には、直径2mmのSUS 製べアリング球を用いた.浮遊実験用としては、直径2mm程度の球状試料 を用いた.

密度は,実験後に秤量した試料の質量(*m*)を画像解析から算出した体積(*V*)で割ることで求めた.

Vを算出するため、画像の輝度変化から試料の輪郭を抽出し、輪郭を

$$r(\theta) = \sum_{n=0}^{5} a_n P_n(\cos \theta), \tag{1}$$

で表される調和関数でフィッティングした ($P_n(\cos\theta)$: Legendre多項式). フィッティングより得られた $r(\theta)$ から以下の式よりVを求めた.

(2)

$$V = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\pi} r(\theta)^3 \sin \theta d\theta \,.$$

一方,質量は,電子天秤により測定した.密度測定後の試料の重量は,測定前と比較して最大で1.0 wt.%の減少であり,ほぼ蒸発が起きていないことを確認した.

3. 結果および考察(Results and discussion)

3.1 YAG融液密度の温度依存性

図4にYAG組成融液の密度測定結果を,表1に,図4から算出した密 度温度依存性ρ(T)と熱膨張率αを示す.

Paradisらによる密度 [9] (図4 \Box) は、本研究(o) と同様に静電浮 遊法で測定された.ただし、本測定では真空下で、ParadisらはN₂雰 囲気(450 kPa)下で行われた.本研究と比較して、ばらつきが大き く、 $\rho(T)$ 、 α 共に8%弱の誤差が生じた.誤差やばらつきの原因とし て、融液の輪郭検出の精度や浮遊の安定性に起因すると考えられる. 本研究で利用した静電浮遊炉は、先行研究で利用された浮遊炉と比 べて電極や光学系の改良がされ、浮遊の安定性と輪郭検出精度が向 上した。これにより、先行研究に比べて、ばらつきが小さくなり、 密度がより正確に測定されたと考えられる.

Fratelloらによりアルキメデス法で測定された結果[12](◇)と比較 すると融点付近における密度は本測定と良く一致した.一方,熱膨張率 は本測定やParadisの結果の1/4となり大きな誤差が生じた.誤差を生じさ





図2 静電浮遊炉の模式図



図 3 YAG 融液のバックライト 観察像

せる一因として、るつぼから汚染などが考えられる.

室温でのYAG組成のガラスの密度(4.09×10³) Kg/m³) [9]と表1の各式から計算された室温での密 度を比較することで精度を検証した.計算の結果, 4.25×10³ Kg/m³ (本測定), 4.63×10³ Kg/m³ (Paradis), 3.83×10³ Kg/m³ (Fratello)となり、ガラス密度との各誤 差は、3.7%、11.7%、6.8%となった.

以上より先行研究と比較してYAGの融液密度はよ り高い精度で測定されたことを確認した.

YAG近傍組成の融液の融液の密度測定を行い,測定結果から各組成の

熱膨張率 (α) を算出した (図5). αは, YAG融液 (Al₂O₃濃度62.5at.%)

ガス浮遊法でYAGやαの大きい組成(76.5%)の融液を急冷凝固すると

容易にガラス化した(図6).一方,他の熱膨張率の小さい組成の融液 においては、ガラス化は生じなかった.これは、YAG等aが大きい融液

は、温度低下に対する原子間距離の収縮が大きいため、原子の再配列

がし難くなり、ガラス化が生じたと考えられる. 一方αが小さい融液で

3.2 YAGおよびYAG近傍組成融液の熱膨張率

において最も大きな値を示した.

ESL in vacuum

Method

(Present work)	$3695 - 0.25(T - T_m)$	6.8×10 ⁻⁵
ESL in N ₂ (Paradis)	3990 - 0.29(<i>T</i> - <i>T</i> _m)	7.3×10 ⁻⁵
Archimedes (Fratello)	3689 - 0.065(<i>T</i> - <i>T</i> _m)	1.8×10 ⁻⁵

 $\rho(T)/\text{kgm}^{-3}$

表1YAG融液の密度と熱膨張率

a / K⁻¹



4. まとめ(Conclusion)

られる.

静電浮遊法を利用してYAGおよびYAG近傍組成の融液密度測定を行った. 先行研究 と比較してYAGの融液密度はより高い精度で測定された.またYAG近傍組成

の熱膨張率の算出結果から、大きな熱膨張率を示す融液は、ガラス化し易いこ とが示唆された。

図6 浮遊凝固後のYAGガラス

謝辞(Acknowledgement)

本研究遂行に当たり、ご指導ご助言頂きました東北大学金属材料研究所結晶材料科学研究部門の宇田聡教授並 びに岡田純平准教授に厚く御礼申し上げます。

<u>引</u>用文献(Reference)

- [1] A.A. Kaminskii, Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996,
- [2] Y. Zhou, J. Crystal Growth 78 (1986) 31.
- [3] B. Cockayne, B. Lent, J. cryst. Growth 46 (1979) 371.
- [4] B. Cockayne, J. Less-Common Met. 114 (1985) 199.
- [5] J.K.R. Weber, A.D. Hixson, J.G. Abadie, P.C. Nordine, G.A. Jerman, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 1868.
- [6] S. Aasland, P.F. McMillan, Nature 369 (1994) 633.
- [7] J.K.R. Weber, S. Krishnan, S. Ansell, A.D. Hixson, P.C. Nordine, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 3622.
- [8] G. N. Greaves, M. C. Wilding, S. Fearn, D. Langstaff, F. Kargl, S. Cox, Q. Vu Van, O. Majerus, C. J. Benmore, R. Weber, C. M. Martin, and L. Hennet, Science 322 (2008) 566.
- [9] P.F. Paradis, J. Yu, T. Ishilawa, T. Aoyama, S. Yoda, J.K.R. Weber, J. Crystal Growth 249 (2003) 523.
- [10] W.-K Rhim, S. K. Chung., R. E, Spjut, Rev. Sci. Instrum. 64 (1993) 2961
- [11] T. Ishikawa, P. -F. Paradis, S. Yoda, J. Japan Soc. Microgravity Appl. 18 (2001) 106.
- [12] V.J. Fratello, C.D. Brandle, J. Crystal Growth 128 (1993) 1006.

金属-有機構造体(MOF)の局所構造評価

研究代表者: 関西学院大学 理工学部 田中大輔 研究分担者: 東北大金研 宮坂等 高坂亘

Evaluation of the Local Structures of Metal-Organic Frameworks (MOFs) Daisuke Tanaka¹, Hitoshi Miyasaka, Wataru Kosaka² ¹Graduate Student, Department of Science, Sendai University of Technology, Shiroishi 989-9001 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: mixed-metal MOFs, solid solution, magnetic interaction

Recently, Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted attention as new porous crystalline materials. In particular, solid solution type MOFs composed of two or more kinds of metal ions are expected to provide new functionalities. In this research, we focused on one of flexible MOFs; cordination polymer with interdigitated structure $\{[M(ipa)(bpy)]_n\}$ ($M = Co^{II}$, Ni^{II}, Cu^{II}, or Zn^{II}, ipa = isophthalate, bpy = 4,4'-bipyridine; **MCID-1**), which show specific gate-type adsorption behavior. We synthesized CID-1 composed of single- and multi-centered metal ion species by using four kinds of metal ions; Co, Ni, Cu and Zn. We evaluated the correlation between their crystal structures and adsorption properties. The detail analysis demonstrated that the adsorption behaviors were affected by both of the combination of centered metal ions and their mixed ratio. These results revealed that adsorption properties can be controlled by the combination of centered metal ion species. The distribution of metal ions was estimated from magnetic interaction measured by superconducting quantum interference device.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

金属イオンと架橋配位子からなる骨格中に細孔構造を 持つ「金属-有機物構造体 (MOF)」が、分離、触媒等の 面から環境・エネルギー問題を解決するキーマテリアル として、近年高い注目を集めている。特に、ある種の構造 を持つ MOF は、吸着質の圧力が一定の閾値を超えた時に 構造相転移を伴う吸着を開始する(ゲート効果の発現)。 この吸着開始圧(ゲート圧)は吸着質に大きく依存する。 その結果、構造相転移を示す MOF はゲート圧の低い吸着 質を選択的に吸着する。この特性を利用した分離剤の開 発が世界中で活発に検討されているが、現時点ではゲー ト圧を支配する因子は十分に明らかになっていない。特 に、溶媒等の合成条件を変えただけで、同じ結晶構造を 持つ MOF のゲート圧が変化してしまい、再現性がとれな い現象が報告されており、ゲート効果を分離プロセスに 応用する上で致命的な問題となっている。本研究では、 構造柔軟な MOF の結晶中を固溶化し、完全結晶からのズ レに相当する非周期的な局所構造を導入する。さらに、 従来無視されてきた局所構造が構造相転移を伴う吸着に 与える影響を系統的に評価し、ゲート効果を自在に制御 するための合成指針を確立する。本研究ではそのような



Fig 1. [M(ipa)(bpy)]ⁿの結晶構造。(a) 2 次元レイヤ 一構造(b)構造中の1次元リボン構造(c)レイ ヤーの集積構造。

非周期的な構造評価の手法として特に、超伝導量子干渉計(SQUID)を利用して、局所的な磁気的な相互作用を 評価することにより、MOFの結晶構造中での金属イオンの分布に関する情報を収集した。

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

本研究では MOF の一つである相互嵌合型多孔性金属錯体 { $[M(ipa)(bpy)]_n$ } (M=Zn, Cu, Ni, Co, ipa = isophtalic acid, bpy=4,4' -bipyridine; MCID-1)に注目した(Fig. 1)¹⁻²⁾。Zn, Cu, Ni, Co 四種類の金属を用いて固溶体 M¹_xM²_{1-x}CID-1 及び M¹_xM²_yM³_{1-xy}CID-1 を合成し、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDX)及び粉末 X 線回 折測定を用いて固溶体 CID-1 中の金属イオンの分布構造と含有比を測定した。さらに、SQUID による磁化率測定 から、金属イオン間の時期的な相互作用を評価することで、異種の金属イオンがどのように分布をしているかの 情報を収集した。また、合成した MCID-1 固溶体が示す水吸着挙動を、定容法による蒸気吸着実験を行うことに より評価した。

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

Co, Ni, Cu, Zn 四種類の金属イオンを用いて単一金 属 MCID-1 及び固溶型 MCID-1 を合成し、得られ た結晶の結晶構造及び吸着特性を評価した。その 結果、中心金属の違いや固溶化させる金属の組み 合わせ、金属の含有比によって水蒸気の吸着挙動 に変化が見られ、中心金属によって吸着特性を制 御できることが示唆された (Fig.2)。これは、中心 金属の d 電子の数の違いにより、正八面体構造か らずれたひずんだ構造の安定性から説明される。 つまり、MCID-1 は、水の吸着後に配位構造がひず み、水のクラスター構造を形成することで吸着構 造が安定化されることが単結晶 X 線構造解析より 明らかとなっている。そのため、ひずんだ構造を 取りやすい銅もしくは亜鉛の含有比が高い固溶体



Fig. 2 CoCID-1, NiCID-1, CuCID-1, ZnCID-1, Ni/CoCID-1, Zn/NiCID-1, 及びZn/CoCID-1の水の吸 着等温線。計測は298 K で行った。

では、比較的水の吸着が低圧で起こるのに対し、正八面体構造が安定な Co と Ni の含有比が高い場合は、高圧側 まで吸着の開始がみられない。

また、固溶体中の金属イオンの分布を評価するために、SEM-EDX 測定と SQUID による磁化率測定を行った。 SEM-EDX 像から、Cuイオンを含む固溶体では、金属イオンの分布に偏りが生じ、同一条件で合成した場合でも、 粒子ごとに金属イオンの組成比が異なる不均一な構造を取ることが明らかとなった。一方で、磁化率測定の結果 より、Zn と Ni もしくは Zn と Co を固溶化させた場合は、同種の金属で2核錯体を作っており、ミクロな構造中 ではドメインを形成しているのに対し、Co と Ni は時期的な相互作用が確認され、完全に固溶化していることが 強く示唆された。これは、異種金属含有 MOF の結晶形成機構が、中心金属の種類、特にひずんだ構造の安定性 に強く影響を受けることを示唆している。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では MOF の一つである相互嵌合型多孔性金属錯体 {[M(ipa)(bpy)]_n} (M=Zn, Cu, Ni, Co, ipa=isophtalic acid, bpy = 4,4'-bipyridine; MCID-1)に注目し、Zn, Cu, Ni, Co 四種類の金属を用いて固溶体 M¹_xM²_{1-x}CID-1 及び M¹_xM²_yM³_{1-x-y}CID-1 を合成した。結晶構造解析と水蒸気の吸着等温線から、配位構造のひずみが水の吸着開始圧力 に強い影響を及ぼすことが示唆された。SEM-EDX 及び磁化率測定を用いて固溶体 CID-1 中の金属イオンの分布 構造と含有比を測定した。その結果、仕込み比が同一であっても用いる金属の組み合わせによって分布及び含有 比に違いが見られた。これは、異種金属含有 MOF の形成機構が中心金属の組み合わせに強く影響を受けること を示唆している。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) Y. Kamakura, N. Hosono, A. Terashima, S. Kitagawa, H. Yoshikawa, D. Tanaka, ChemPhysChem 2018, 19, 2134-2138.
- 2) S. Horike, D. Tanaka, K. Nakagawa, S. Kitagawa, Chem. Commun. 2007, 32, 3395-3397.

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

研究代表者:関西大化学生命工 近藤 亮太 研究分担者:関西大学化学生命工・北浦 孝直 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 MgH₂ which formed in bulk Mg and Mg-Al-Zn alloys Ryota Kondo¹, Nobuaki Yamamoto², Hiroyuki T. Takeshita¹, Toyoto Sato³, Shin-ichi Orimo³ ¹ Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University, Osaka 564-8680 ² Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, Osaka 564-8680 ³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: hydrogen storage, Mg, MgH2

Mg forms a core-shell type hydride which the surface is covered with MgH₂ as shell and unreacted Mg remains at the internal side as core. On the other hand, MgH₂ 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 MgH₂(MgH₂(int)) should be revealed. In this study effect of precipitated Mg₂Si particles for MgH₂(int) was investigated. The coefficient of thermal expansion of Mg₂Si was lower than that of Mg, therefore it was expected that thermal residual strain was introduced around Mg₂Si particles. After hydrogenated Mg with Mg2Si samples MgH₂(int) was formed around Mg2Si particles.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

MgはMgH2生成時に高い理論水素吸蔵量(7.6 mass%)を有し、軽量かつ原料が安価であるた め、実用性の高い水素貯蔵材料として注目されている。実用化の課題の1つに内部に未反応の Mgが残留する問題がある。バルク体のMgおよびMg-Al-Zn合金を水素化すると、Mgの表層 とは独立して内部の結晶粒界上にMgH2が生成され、内部のMgH2の最大粒径は圧延材の方が 焼鈍材より大きくなることが報告されている¹⁰。以下、Mg表層に形成されたMgH2をMgH2(sur)、 Mg 内部に形成された MgH2(int)と記述する。圧延材は焼鈍材に比べ残留ひずみが多く、 MgH2(int)が圧延材の方が焼鈍材よりも最大粒径が大きくなっていたことから、MgH2(int)の生 成・成長には残留ひずみが影響しているものと推察される。そこで Mg と熱膨張率が異なり、 固溶範囲を持たないMg2Si を Mg 内部に析出させ、Mg2Si 周囲に残留ひずみを生じさせること を試みた。また、合金組成中の Si 濃度に応じて Mg2Si 析出量が異なるものと予測される。そこ で本研究では、Mg-Si 合金の Si 濃度が及ぼす水素化組織への影響を明らかにすることを目的と した。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

SUS430 管に Mg-(1.5、3.0、4.5)mol%Si となるようそれぞれ純 Mg(99.9%)、Mg₂Si(99.9%) を秤量し、真空排気を行った後 Ar ガスを導入し封入した。Mg-(1.5、3.0、4.5)mol%Si を 1.5Si、 3Si、4.5Si と記述する。そのステンレス管を石英ガラス管に挿入し真空封入した後、電気炉で 1373 K まで昇温後 3.6 ks 保持し、炉冷した。作製した試料の観察には光学顕微鏡(OM)と電子 顕微鏡(SEM)、構成相は X 線回折装置(XRD)、試料の組成分布はエネルギー分散型X線分光器 (EDS)で評価した。作製した試料をバルク(5^w x 8^l x 3^h mm)に整形し、Ar ガス循環型グローブ ボックス(酸素濃度 1 ppm 未満、露点 212 K~215 K)内で乾式研磨し試料管に挿入、ジーベルツ 型装置で *P*_{H2}=4.0 MPa、*T*=673 K、*t*=10.8 ks の条件で水素化した。水素化後の試料は XRD、 OM、SEM、EDS で評価した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

1.5、3、4.5Si はどれも母相に加えて、rod 状組織が観察された。EDS を用いてその組織を分析 した結果、Mg:Si の mol 比が 2:1 となり Mg₂Si であることがわかった。rod 状組織となった 理由は体積分率の小さい Si が冷却時の共晶凝固中に Mg₂Si となり析出したものと報告されて いる ²⁾。1.5、3、4.5Si の Mg₂Si は結晶粒界に沿うように観察され、どの試料でも Mg₂Si の大き さの違いは認められなかった。一方、体積分率は Si 濃度の増加とともに増加した。水素化後の 1.5、3、4.5Si それぞれの試料で XRD プロファイルから MgH₂ のピークが検出された。OM で 断面組織を観察した結果、MgH₂(sur)と MgH₂(int)が観察され、MgH₂(int)は Mg₂Si 付近の結晶 粒界上に生成していた。Fig. 1 に Mg に対しての Mg₂Si の体積分率と MgH₂(int)の体積分率の 関係を示す。Mg₂Si 体積分率の増加とともに MgH₂(int)体積分率が増加していることがわかり、 MgH₂(int)生成頻度も増加することが分かった。Mg と Mg₂Si の線膨張係数αはそれぞれ α Mg = 26.0 x 10⁻⁶ K⁻¹、 α Mg₂Si = 10.9 x 10⁻⁶ K⁻¹であることから、冷却時に Mg の収縮量が大きく Mg と Mg₂Si の界面で引張応力が生まれ、熱ひずみが発生する。これまでの結果から、発生した熱ひ ずみによって MgH₂(int)が優先的に生成したものと考察している。

<u>引用文献(Reference)</u>

1) R. Kondo, et al., J. Japan. Inst. Met. Mater., 80 (2016) pp. 753-758.

2) 齋藤幸夫, まてりあ, 49(2010) pp. 593-597.

核融合炉ブランケット材料中微細析出物の照射および熱時効下における安定性

研究代表者:東京大学 叶野 翔

研究分担者:東京大学 阿部 弘亨、楊 会龍、趙 子寿、申 晶潔、 John McGrady、Oh Sun-Ryung、 田中 凛太朗、Wang Guangchen、Tang Qi、Luo Xiaotong 熊本大学 松川 義孝、 東北大学 笠田 竜太

Irradiation and/or thermal ageing stability of fine precipitates in blanket material for fusion reactor Sho Kano, Hiroaki Abe¹, Huilong Yang¹, John McGrady¹, Oh Sun-ryung², Rintaro Tanaka², Wang Guangchen², Tang Qi², Luo Xiaotong², Yoshitaka Matsukawa³, Ryuta Kasada⁴

Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokai-mura 319-1188

¹ Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokai-mura 319-1188

²Department of Nuclear Engineering and Management, School of Engineering, The University of Tokyo, Hongo 113-8656

³Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kumamoto University, Kurokami 860-8555

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

Keywords: F82H, irradiation, fine precipitate, radiation induced amorphization

Reduced Activation Ferritic/Martensitic (RAFM) steels such as F82H are candidate structural materials for the fusion DEMO reactor. The material properties of these steels, such as high temperature strength, resistance to irradiation damage, and microstructure stability have been improved due to the formation of numerous fine carbides, which are however reported to be unstable under irradiation. The purpose of this study is to clarify the stability of fine precipitates (MX- and $M_{23}C_6$ -type) in F82H steel under several kinds of irradiation conditions. The amorphization behavior of $M_{23}C_6$ under 573 K Fe ion irradiation was confirmed, despite the fact that the Fe ion implantation energy and displacement damage were varied from 2.8 to 10.5 MeV and from 1 to 50 dpa, respectively. From dark-field imaging and high-resolution microscopy observations, the amorphization was confirmed in the majority of the $M_{23}C_6$ precipitates in the irradiated region. Nevertheless, a few of the precipitates still maintained their crystal structure, and part of precipitate exhibited the coexistence of amorphous and crystalline phases inside particle. Regarding to the segregation of chemical elements such as Cr and W and variation of Cr/W ratio in precipitate, no major differences were identified comparing irradiated and un-irradiated region by the STEM-EDS mapping.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

核融合ブランケット構造材料の候補材料である F82H 鋼ならびに ODS 鋼は微細析出物($M_{23}C_6$ 、MX、 Y_2O_3 、 Y_2TiO_3 等)による析出強化と母相組織の熱的安定性向上により、核融合炉の極限環境下においても材料の健全性 を担保している^[1-3]。しかし、近年の研究報告では、時効影響が見え難い温度領域での照射により、これらの析出 物が不安定化し、消失ないし非晶質化する現象が報告されている。これまでに本研究グループでは、モデル鋼な らびに実機材料への電子線照射その場観察やイオン照射により、析出物不安定化の機構論的解釈に向けた研究取 組を実施し、照射下における析出物の収縮ならびに消失挙動は照射誘起/促進拡散現象によって程度よく説明出来 ることを見出している^[4-6]。また、当該材料は実炉環境下において 500°C以下の温度域で使用されることから、こ れまでに熱的安定性に関する評価が数多く実施されてきている。例えば、F82H 鋼に関しては、650°Cにおいて ≈3000hr の熱時効を施すことで、 $M_{23}C_6$ が LAVES 相(構成元素: Fe、Cr、W)へと変化ないし分解する。この LAVES 相はクリープや衝撃特性を低下させることから、LAVES 相は材料寿命を決める微細組織因子と考えられている が、この形成過程については、これまでに2種類の機構が提案されており、 $M_{23}C_6$ が一旦、 M_6C へと変化し、そ の後、LAVES 相を形成する説と、 $M_{23}C_6$ 内部において構成元素の濃度変調が生じ、析出物界面から LAVES 相が 形成する説である。この解釈については、未だ統一的な理解が得られておらず、照射ならびに熱時効下における 微細組織変化ないし、機械特性劣化の予見に向けた課題の一つとして考えられている。

このように、F82H鋼への照射や熱時効の各々の影響を個別に調査した研究報告は数多く存在するものの、実炉

環境下での安定性を評価するためには、これらの重畳影響を評価する必要がある。これらより、本申請では、実 炉環境下における M₂₃C₆や MX の相不安定化を予見すること目的とし、本年度は(本報告書では)、F82H 鋼なら びにそのモデル鋼に対してイオン照射を行い、材料中に析出物状態で存在する系への、析出物の不安定化挙動を 評価した。

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

量子科学技術研究開発機構 六ケ所核融合研究所(QST)において研究開発の進められている F82H 鋼(F82H-IEA、F82H-BA12)ならびに、そのモデル鋼の F8、20CN、20N 材に対して、東京大学所有の1.7 MV タンデトロ ン加速器を利用してイオン照射を実施した。ここで、イオン注入エネルギーや照射温度、照射量を制御すること で、析出物の不安定化挙動への照射条件の影響を評価した。なお、F8 は低炭素のフェライト母相中に Cr₂₃C₆が分 散析出しており、一方で、20CN、20N 材はフェライト母相中に Ta 炭窒化物、窒化物が分散析出した系のモデル 鋼である。F82H 鋼では、焼戻しのマルテンサイト組織を有しており、転位やラス粒界等を多く含んだ微細組織特 徴を有しいる。これは、透過電子顕微鏡(TEM)観察において析出物からのコントラストが不明瞭となる。そこ で、モデル鋼では、母相組織をフェライト単相とし、且つ、粗大粒化させることで母相組織を単純化し、照射下 における析出物の不安定化挙動を詳細に使用した。照射後試料は収束イオンビーム(FIB)加工によって、照射面 の縦断面観察試料形状に加工し、その後、FIB による表面の加工組織の除去のため、低エネルギーAr スパッタリ ング処理を行い、TEM 観察に供した。TEM 観察では、汎用観察手法の明視野像(BF)、暗視野像(DF)、制限視 野電子線回折像(SAD)観察に加え、析出物の組成分析のため、走査型透過電子顕微鏡におけるエネルギー分散 型 X 線分析(STEM-EDS)のマッピング、ならびに、高分解能 TEM(HRTEM)観察を実施し、照射下における 析出物の不安定化挙動を評価した。

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

573 K において 2.8 MeV-Fe イオン照射材における縦断面 TEM 観察より、BF ならびに DF 像観察から照射領域 中に存在している $M_{23}C_6$ の非晶質化が確認された。また、照射領域中の大部分の $M_{23}C_6$ は Fe イオン照射によって 非晶質化していたが、SAD 観察より、一部の析出物からの回折斑点が確認された。なお、室温において、Fe イオ ン照射した試料においても、同様の微細組織特徴を有していたことから、照射下において $M_{23}C_6$ は非晶質化する ものと、結晶構造を維持するものに大別されることが分かった。573 K において 10.5MeV-Fe イオン照射材の HRTEM 観察より、析出物の粒内において非晶質化した領域と結晶性を維持した領域が共存していることが分か った。また、結晶領域は析出物粒内においてドメイン状に分布しており、粒子径が~100 nm のもので、10 nm 程度 のドメイン状の結晶性領域が 2-3 個程度分散して存在していることを確認した。なお、同試料の STEM-EDS 分析 結果からは、DF 像観察によって非晶質化の確認された $M_{23}C_6$ において、析出物の形成箇所での Cr と W の明瞭な 濃縮が確認されたが、未照射領域ないし未照射材との比較では、析出物の Cr や W 濃度変化への照射影響につい ては確認されなかった。これは、照射誘起非晶質化現象が析出物の組成変化に依存したものではないこと、すな わち、析出物への照射欠陥の蓄積に由来した非晶質化現象であることを示唆する結果と考えられるが、STEM-EDS の分解能や試験片形状影響について、未だ精緻な分析が実施されていないことから、引き続き、この詳細評価を 通し、析出物の不安定化機構の解明につなげる計画としている。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

照射下における M₂₃C₆の不安定化を評価するため、QST で研究開発の進められている F82H 鋼に対し、タンデ トロン加速器による Fe イオン照射を行い、照射後の TEM 観察によって析出物の不安定化挙動を評価した。その 結果、573 K 以下の温度域における M₂₃C₆の非晶質化が確認された。この機構としては、析出物への照射欠陥の 蓄積に由来した非晶質化と推測されているものの、未だ追加評価の余地が残されており、引き続き、この評価を 進めることで、照射下における析出物の不安定化機構の明確化は進める計画としている。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究を進めるに当たり、微細組織観察、ならびに、その像解釈に原子力材料工学研究部門 笠田研究室からの

<u>引用文献(Reference)</u>

- Yanfen Li, Jiarong Zhanga, Yiyin Shan, Wei Yan, Quanqiang Shi, Ke Yang, Jingji Shen, Takuy Nagasasa, Takeo Muroga, Huilong Yang, <u>Sho Kano</u>, Hiroaki Abe, J. Nucl. Mater., 517, 307-314 (2019)
- Jingjie Shen, Huilong Yang, Zishou Zhao, John McGrady, <u>Sho Kano</u>, Hiroaki Abe, Nucl. Mater. Eng., 16, 137-144 (2018)
- [3] Jingjie Shen, Takuya Nagasaka, Takeo Muroga, Yanfen Li, Huilong Yang, <u>Sho Kano</u>, Hiroaki Abe, Fusion Eng. Design, (2019) (in press)
- [4] <u>Sho Kano</u>, Huilong Yang, Jingjie Shen, Zishou Zhao, McGrady John, Dai Hamaguchi, Masami Ando, Hiroyasu Tanigawa, Hiroaki Abe, J. Nucl. Mater., 502, 263-269 (2018).
- [5] <u>Sho Kano</u>, Huilong Yang, Shen Jingjie, Zhao Zishou, John McGrady, Dai Hamaguchi, Mamami Ando, Hiroyasu Tanigawa, Hiroaki Abe, Nucl. Mater. Energy 17, 56-61 (2018).
- [6] Sun-Ryung Oh, <u>Sho Kano</u>, Huilong Yang, John McGrady, Hideo Yasuda, Hiroaki Abe, J. Nucl. Mater., (2019) (under review)

フッ化物結晶の放射線耐性評価

研究代表者:大阪大学レーザー科学研究所 山ノ井 航平 研究分担者 : 大阪大学レーザー科学研究所 福井 優介、岩崎 稔広、加藤 弘樹

Radiation hardness of fluoride crystals

Kohei Yamanoi, Yusuke Fukui, Toshihiro Iwasaki, Hiroki Katoh

Institute of Laser Engineering Osaka University, Yamadaoka 2-6, Suita, Osaka 565-0871 Japan

Keywords: nuclear fusion reactor, radiation hardness, color center, optical material

In nuclear reactors, space, and other scientific activities involving high-energy radiation such as gamma-ray, long-term exposure can produce serious radiation effects leading to the rapid deterioration of optical components. In optical glasses, high radiation doses create discoloration. Therefore, monitoring the optical performance of glass can help mitigate potential damage. In this study, we investigate the effects of gamma-ray irradiation on the transmission and refractive index of several glass materials. We also report a new method based on two right angle prism configuration and imaging spectrometer to measure the changes of refractive index before and after irradiation of a sample material.

1. 緒言 (Introduction,)

ITER を始めとする核融合炉においては燃料プラズマの計測のために、様々な波長範囲での計測が行われ、そ の計測のための窓となる透明材料が必須である。また、原子力発電所廃炉においても、カメラ等により原子炉 の内部を直接見ることが求められている。これらの強い放射線の中での長時間の使用は難しいと言わざるを得 ない。しかし、現状は放射線耐性という観点から透明材料を系統別に評価をおこなった例は極めて少ない。さ らに、ガラス材料では放射線耐性が低いことが予想されているが、結晶、特にフッ化物結晶は放射線由来のカ ラーセンターができにくい可能性がある。そこで本研究では強い放射線がある中でのモニター技術の確立に貢 献するため、放射線に強い材料、もしくは繰り返し使用できる材料の開発を目的として、種々の透明材料への 放射線耐久評価を行った。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

大阪大学産業科学研究所(ISIR)のガンマ線照射施設において、ガンマ線源 Rabbit11(128 TBq)から 5cm 離 した場所に数種類のサンプルを97時間設置(1.4MGy照射)し、それらの吸収係数とその時間変化を測定した。 図1に照射の見取り図を示す。



図1 照射の見取り図

3. 結果および考察(Results and discussion)

図2にガンマ線照射前後の代表的なサンプルの写真、図3に吸収係数を示す。照射直後に可視域での大幅な 吸収係数の増加がみられ、その後、室温大気下で、徐々に回復する効果がみられた。



図2 サンプル1の照射前と照射後

図4に420nmでの照射前透過率と照射後の透過率の差(Δ T)の時間経過を示す。照射直後から急激な回復が 見られるが、その回復は飽和する。 Δ Tの時間経過を Δ T=A1*exp(-t/t1)+A2*exp(-t/t2)+y0の関数でフィッテイン グすると、回復の時定数は66時間と980時間であり、2つの成分からなることがわかった。これらの成分はそ れぞれ、サンプル中に生じた損傷に由来するものだと考えられる。また、透過率の回復は室温でのアニール効 果によるものであると考えられる。損傷の由来は主にサンプル中の酸素欠損や分子間の結合が切れたことによ るものと考えられるが、詳細はESR 測定などを行って同定する必要がある。室温では Δ T が 30%程度まで回復 するが、これらの損傷を完全に回復させるには高温でのアニールが必要だと考えられる。



4. まとめ(Conclusion)

本研究において、数種類のサンプルヘガンマ線を照射し、その影響を光学的に観測することに成功した。強い放射線耐性を持つ物も見つかり、応用への期待が高まる。今後、その他のサンプルへの照射実験、ガンマ線 照射による屈折率の変化と損傷の由来を詳細に調べ、放射線耐性の高い透明材料の開発評価を行う。

謝辞(Acknowledgement)

サンプルの準備にあたり、吉川彰教授、山路晃広助教からはご助言ご助力をいただきました。深く感謝申し 上げます。

分子性導体が示す多様な電荷秩序状態および,

Fe-Mn-Si, Mg-Zn-Y 合金系の長周期積層構造に対する第一原理計算

研究代表者:圓谷 貴夫

熊本大学 大学院 先導機構

First-principles study of various charge ordered states of molecular conductors and long-period stacking ordered states in Fe-Mn-Si and Mg-Zn-Y alloys

Takao Tsumuraya

Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

Keywords: Molecular conductor, Charge order, Hydrogen bonding, Density-functional theory, Hybrid functional

Molecular conductors show a rich variety of ground states such as antiferromagnetic state, quantum spin liquid, superconductivity, charge ordering, spin-density wave ordering, spin-Peierls state, and so on. Such a richness of properties originates from relatively large Coulomb interactions. For example, in the presence of dimerization of molecules in a quarter-filled system, an insulating state called as the dimer-type Mott insulator often appears. On the other hand, another insulating phase seen in strongly-correlated system is a charge ordered (CO) state, where the charge density becomes disproportionate between molecular sites. However, to the authors' knowledge, there is no report of first principles density-functional theory (DFT) study on insulating states mentioned above. It should be noted that standard exchange-correlation functionals such as local-density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) often fail to reproduce the insulating states of the strongly correlated systems. Thus, we need accurate, reliable, but efficient computational approaches which can be applied to complex molecular systems with a reasonable cost. In this study, we study the insulating states on the basis of first-principles calculations; applied to the molecular conductors experimentally showing charge ordered insulating ground state.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

分子性導体は対アニオンまたはカチオンの選択や圧力印加により、金属-絶縁体転移、電荷秩序、スピン密度波、 スピンパイエルス、反強磁性、超伝導といった多様な電子相が現れる.これらの電子相の発現には電子間クーロ ン相互作用が重要な役割を果たしており、実験と理論が密接に連携して研究が進んでいる.その中で、密度汎関 数理論(DFT)に基づく第一原理計算手法も近年盛んに分子性固体に適用されるようになってきた.しかし、DFT の枠組みで一般的に用いられている局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)に基づく計算を強相関絶縁 体物質に対して実行すると、電子を過剰に非局在化させる傾向があるため、実験結果に反して金属的なバンド構 造が得られてしまうことが多い.これはLDAやGGAにおける自己相互作用の問題として知られており、分子性 導体における第一原理計算の問題点である.本研究では、この枠組みを超えた電子論的な手法を発展させ電荷不 均一状態を有する分子性物質系に対して適用することにより質的に新しい展開を目指す.

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

本研究では、非磁性の電荷秩序状態を示す擬2次元系分子性導体 α-(BEDT-TTF)2Isおよび水素結合系分子性導体 κ-D3(Cat-EDT-TTF)2の低温構造に対して、GGA汎関数の短距離交換項にのみハートレーフォック法の厳密な交換 項を取り入れるハイブリッド汎関数法Heyd-Scuseria-Emzerhof (HSE06)[1]に基づく第一原理計算手法を用いて電 子状態を調べ、GGAで得られた結果と比較する. さらにHSE06汎関数による構造最適化を実行し、分子間での電 荷不均一量やそれに伴う格子の歪みにみられる物質依存性を明らかにする.

3. 結果および考察(Results and discussion)

a) 擬2次元系分子性導体 α-(BEDT-TTF)213

α-(BEDT-TTF)₂I₃は, 135K付近で構造相転移を起こし,極低温では異なる分子サイト間で電荷の偏りが生じて 空間反転対称性が破れた構造を持つことが複数の実験手法から報告されている[2, 3].さらに近年,強誘電性の発 現を強く示唆する誘電率のCurie-Weiss 的発散とヒステリシス曲線が観測されたことから,強誘電体の候補物質 として注目されている[4]. しかし,実験手法によって電荷不均一量の見積もりに違いが見られており,計算結果 との対応が望まれている.

本研究では、第一原理計算手法に基づき、実験的に決定された低温構造のバンド構造を調べた結果、GGAの範囲内でもわずかにバンドギャップが開くことがわかった.X点における直接ギャップはGGAでは0.11 eVであるが、HSE06を用いると0.22 eVへと増大する.また、A点でも0.09eV(GGA)から0.15 eV(HSE06)へと直接ギャップが増大することが分かった.さらに分子間での電荷不均一量やそれに伴う格子の歪みを調べる目的で内部座標に対する構造最適化を実行した.その結果、GGAを用いた場合にはBEDT-TTF分のTTF骨格部分のC一C結合距離が全て等しくなってしまうのに対し、HSE06汎関数を用いると実験構造と同様に結晶に含まれる4つの分子が固有のC一C結合距離を示すことがわかった(図1参照).得られた結合長の値は実験構造にみられる傾向と一致する.このことからHSE06汎関数は低温での電荷秩序相を安定化させることが可能であり、さらに分子間に存在する電荷不均一性に伴う格子歪みを定量的に予測することが可能であることが明らかとなった.



図1: α-(BEDT-TTF)₂I₃の結晶構造とBEDT-TTF分子におけるC-C結合距離

b) 水素結合系分子性導体 κ-D₃(Cat-EDT-TTF)₂

水素結合系 κ-H₃(Cat-EDT-TTF)₂ は,近年,水素結合上のプロトンが電子と連動して揺らぐことで量子常磁性と 量子常誘電性が同時に現れることが報告されている[5].この分子性導体は他の多くの分子性導体とは対照的に伝 導層間に孤立した絶縁層が存在せず,異なる伝導層に属する 2 つの Cat-EDT-TTF 分子ユニット間で 1 つの水素 (H)を共有する特異な構造を有する[図 2][6].



図2: H₃(Cat-EDT-TTF)2の分子構造

本研究ではこれまで、GGAの範囲内で分子間に存在するH原子を変位させた状態から構造最適化を行った結果、 H が片方のユニットに局在化した安定構造を見出し、異なる分子間で電荷の不均一化が起こることを報告している[7].また、分子間で共有されたHを重水素(D)置換すると、低温でDの局在化と同時に電荷秩序が生じ、強い格子 変形を伴って非磁性状態へ転移することが実験から報告されている[8].しかし、重水素体(D体)の低温構造の電 子状態は明らかになっていない.そこで本研究では、D体の低温構造に対する第一原理電子状態計算を実行し、バ ンド構造と電荷の不均一性の程度を調べた.図2にD体の低温構造に対するバンド構造を示す.GGA汎関数を用い ると実験に反して半金属的な電子状態が得られてしまう[図3(a)].一方、HSE06汎関数を用いると、バンドギャッ プが僅かではあるが開くことが分かった [図3(b)].



図3: κ-D₃(Cat-EDT-TTF)2の電荷秩序相のバンド構造: (a) GGA, (b) HSE06汎関数

さらに分子間での電荷不均一性に見られる格子歪みの物質依存性を調べる目的で内部座標に対する構造最適化を実行した結果,上記のa)の系と同様にHSE06汎関数による原子座標の最適化を実行すると,実験で観測されている様なCat-EDT-TTF分子のTTF部分のC一C結合長の違いを再現することができた[図4].



図4: κ-D₃(Cat-EDT-TTF)2の2量体構造とTTF骨格中心部におけるC-C結合長

Cat-EDT-TTF 分子間で共有された水素は左右どちらの酸素方向に寄るかという自由度を持っており,秩序パターンは2通り考えられる.1つは実験の低温重水素秩序相で観測されているような,水素が付いている(付いていない)分子同士が二量体を組んでいる[図 5(a)参照].この場合,空間群はP-1となり,系は空間反転対称性を持っている.我々が予測した水素秩序相も,このパターンを仮定している.一方,水素が互いに逆方向に秩序化し,水素が付いている分子と付いてない分子とが二量体を組むパターンが実現した場合,系は空間反転対称性を破り,

強誘電体へ転移する可能性が考えられる [図 5(b)参照].本研究では異なるパターンを持つ2つの構造に対して, ハイブリッド汎関数を用いて原子座標の最適化を行い,2つの構造間の安定性を調べた結果,実験で観測されて いる様な空間反転対称性のある構造[図 5(a)]がエネルギー的に安定であることが明らかとなり,またバンド構造 も絶縁体的であり系の基底状態をよく記述できている.一方,強誘電体的な(重)水素秩序パターンの場合には, 系は不安定化し金属的なバンド構造が得られてしまうことも明らかとなった[図 5(b)].



図5:水素秩序パターン(a) P-1構造(反強誘電相)と(b) P1構造(強誘電相)

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、低温で非磁性の電荷秩序状態を示す擬2次元系分子性導体 *a*-(BEDT-TTF)₂I₃および水素結合系分子 性導体 *κ*-D₃(Cat-EDT-TTF)₂の低温構造に対して、HSE06ハイブリッド汎関数法に基づく第一原理計算を実行し、 電子状態と構造安定性を調べた.一般にGGAがバンドギャップの値を過小評価することが知られているが、 HSE06汎関数を用いることによって実験で確認されている様な絶縁体的なバンド構造が得られることが分かった. さらにHSE06汎関数を用いて構造最適化を実行した結果、分子間での電荷不均一量やそれに伴う格子の歪みを再 現する結果が得られた.HSE06汎関数による第一原理計算は計算コストが非常に高いという難点があるが、計算 機能力と汎関数の改良が進むことで、今後、分子性導体系への適用が進むと期待される.

謝辞(Acknowledgement)

本研究を進めるにあたり,水素結合系分子性導体に対する実験研究をされている東北大学金属材料研究所低温電 子物性研究室の佐々木孝彦教授,井口敏准教授,橋本顕一郎助教,伊藤 桂介助教と議論いただき,大変感謝い たします.また共同研究者である宮崎剛氏(物材機構),妹尾仁嗣氏(理研)に感謝申し上げます.

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 124 (2006) 219906.
- 2) K. Yamamoto et. al, J. Phys. Soc. Jpn, 77 (2008) 074709.
- 3) T. Kakiuchi et. al, J. Phys. Soc. Jpn 76 (2007) 113702.
- 4) P. Lunkenheimer et: al, PRB 91 (2015) 245132.
- 5) M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, Y. Suzuki, K. Sugii, S. Yamada, Y. Imai, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, H. Mori, T. Sasaki, and M. Yamashita, Nat. Commun. **8** (2017) 1821.
- T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, and H. Mori, Nat. Commun. 4 (2013) 1344.
- 7) T. Tsumuraya, H. Seo, R. Kato, and T. Miyazaki, Phys. Rev. B 92 (2015) 035102.
- A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio, and H. Mori, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 12184.
第 5 部

研究発表リスト

平成30年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧

表	寺における登	ノポジウムな	シ国		調文数	発表☆			題数	採択課		
ワーク ショップ	若手萌芽 研究	一般研究	重点研究	ワーク ショップ	若手萌芽 研究	一般研究	重点研究	ワーク ショップ	若手萌芽 研究	一般研究	重点研究	
0	0	11	0	0	0	3	0	1	2	10	0	1金属・合金
0	1	12	0	0	0	0	0	1	1	8	0	2半導体
0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	3	0	3 セラミックス
0	0	14	0	0	0	2	0	0	0	3	0	4 超伝導材料
0	15	17	0	0	3	18	0	0	2	15	0	5 磁性、磁性材料
0	0	6	0	0	0	3	0	0	0	1	0	6複合材料
1	0	4	0	0	0	2	0	1	0	2	0	7 生体材料
0	0	5	0	0	0	1	1	0	0	3	1	8非晶質・ガラス、液体状態、準結晶
0	0	19	0	0	0	3	0	0	0	6	0	9薄膜、超微粒子
0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	10精製、溶解、凝固、接合、相図
0	3	21	0	0	0	4	0	0	2	15	0	11結晶成長、欠陥
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12表面、界面
1	0	6	0	1	0	9	0	1	0	7	0	13 結晶構造(X 線、 電子線回折)
0	0	19	0	0	0	3	0	0	0	5	0	14 電気的、光学的性質
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15 電気化学的性質、腐食、触媒
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16 機械的性質
0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	1	0	17 低温
0	0	11	0	0	0	1	0	1	0	2	0	18 強磁場、高圧
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19 超高温、プラズマ
0	0	5	0	0	0	1	0	0	1	5	0	20照射、原子力(材料)
0	0	9	0	0	0	2	0	0	0	6	0	21照射、原子力(アクチノイド)
0	0	12	0	0	0	3	0	0	0	5	0	22分光、分析、NMR、メスバウアー
0	0	13	0	0	0	0	0	0	1	5	0	23中性子、電子、イオン、×線散乱
0	0	7	0	0	2	6	0	0	1	3	0	24計算材料科学
2	19	194	0	1	5	67	1	5	10	106	1	小計
	213	015			/4	74			. 22	122		合 計

※海外課題は含まない

発表論 文

金属·合金

- Experimental evaluation of domain wall dynamics by Barkhausen noise analysis in Fe₃₀Co₇₀ magnetostrictive alloy wire、山崎貴 大 古屋泰文 中尾航、10.1016/j.jmmm.2018.11.011、Journal of Magnetism and Magnetic Materials、Volume 475、2019年、240-248
- 2. 鉄鋼材料におけるマルテンサイト相の組織とその評価、森戸 茂一、 熱処理、58、2018年、310-313
- 3. Lath and Butterfly Composite Martensite Microstructure of a Medium-carbon Steel and its Quantitative Evaluation、T. Hayashi, S. Morito, T. Ohba、ISIJ Int.、58、2018年、1524-1531

セラミックス

- Synthesis and Physical Properties of Layered Copper Oxytellurides Sr2TMCu2Te202 (TM = Mn, Co, Zn)、Dongjoon Song, Gabin Guélou, Takao Mori, Masayuki Ochi, Kazuhiko Kuroki, Hiroshi Fujihisa, Yoshito Gotoh, Yuki Iwasa, Hiroshi Eisaki, Hiraku Ogino、10.1039/C8TC04506B、Journal of Materials Chemistry C、6、2018年、12260
- Thermoelectric properties of Nb-doped SrTiO₃/TiO₂ eutectic solids fabricated by unidirectional solidification、Y. Yokota, S. Horii, H. Ogino, M. Yoshino, A. Yamaji, Y. Ohashi, S. Kurosawa, K. Kamada, A. Yoshikawa、10.1007/s11664-018-06880-2、J. Electron. Mater.、accepted、2019年

超伝導材料

- 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, 10.1088/1742-6596/969/1/012074、Journal of Physics: Conf. Series、969、2018年、12074
- Hydrostatic Pressure Effects on Superconducting Transition of Nanostructured Niobium Highly Strained by High-Pressure Torsion、M. Mito, Y. Kitamura, T. Tajiri, K. Nakamura, R. Shiraishi, K. Ogata, H. Deguchi, T. Yamaguchi, N. Takeshita, T. Nishizaki, K. Edalati, and Z. Horita、J. Appl. Phys., 125, 2019年、125901 1-13

磁性、磁性材料

- Low-Temperature Magnetism of Gold Nano Particles Contained/in Electrochemical Sugar Recognition System、T. Goto, Y. Kitamoto, K. Matsui, H. Kuroe, A. Endo, T. Hashimoto, T. Hayashita, S. Iguchi, and T. Sasaki、 10.1109/TMAG.2018.2872134、IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS、 VOL. 55, NO. 22300404、2019年、2300404 (4 pages)
- 2. Perpendicular magnetic anisotropy in sputter-deposited Fe/MgO interfaces tuned by W/buffer and Tb capping layers、Yuki Iida, Jun Okabayashi, and Seiji Mitani、10.1063/1.5038777、Applied Physics Letters、113・25、2018年、252401 1-5

- Triplet Diradical Cation Salts Consisting of Phenothiazine Radical Cation and Nitronyl Nitroxide、Takuma Tahara, Shuichi Suzuki, Masatoshi Kozaki, Daisuke Shiomi, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Yota Mitake, Yuko Hosokoshi, Hiroyuki Nojiri, and Keiji Okada、DOI: 10.1002/chem.201900513、Chem. Eur. J. 25、2019年、Early view
- Systematic study of the UNiX₂ternary compounds (X=C, Si, Ge)、 Kohei Ohashi, Kae Maeta, Masaki Sawabu, Masashi Ohashi, Tomoo Yamamura, doi: 10.15669/pnst.5.116、Progress in Nuclear Science and Technology、5、2018年、116-118
- X-ray diffraction study of the caged magnetic compound DyFe₂Zn₂₀at low temperatures、M. Ohashi, K. Ohashi, M. Sawabu, M. Miyagawa, K. Maeta, Y. Isikawa、 doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.、Physica B、536、2018年、821-823
- Pressure effect on spin-glass behavior in Ce_{0.9}Er_{0.1}Al₂、Kazuhei Wakiya, Guanghui Hua, Ryohei Fuseya, Masashi Ohashi, Masatomo Uehara, Izuru Umehara、doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.、 Physica B、536、2018年、454-456
- 7. Magnetic properties of the UNiGe₂ at low temperature、Kohei Ohashi, Masashi Ohashi, Masaki Sawabu, Masahiro Miyagawa, Kae Maeta, Tomoo Yamamura、10.1088/1742-6596/969/1/012029、Journal of Physics: Conference Series、969、2018年、012101-1-4
- 8. Strong electronic influence of equatorial ligands on frontier orbitals in paddlewheel dichromium(II, II) complexes, P.J. Huang, Y. Natori, Y. Kitagawa, Y. Sekine, W. Kosaka, H. Miyasaka, 10.1039/C8DT04347G, Dalton Transactions, 48, 2018 年、908-914
- 9. One-Dimensional Chains of Paddlewheel-Type Dichromium(II,II) Tetraacetate Complexes: Study of Electronic Structure Influenced by σ - and π -Donation of Axial Linkers、P.J. Huang, Y. Natori, Y. Kitagawa, Y. Sekine, W. Kosaka, H. Miyasaka、10.1021/acs.inorgchem.8b00352、Inorganic Chemistry、 57、2019年、5371-5379
- 10. Fabrication of L10-FeNi by pulsed-laser deposition、Masahiro Saito, Hisaaki Ito, Yuta Suzuki, Masaki Mizuguchi, Tomoyuki Koganezawa, Toshio Miyamachi, Fumio Komori, Koki Takanashi and Masato Kotsugi, 10.1063/1.5087041、Applied Physics Letters、 114、2019年、72404
- Transport properties of epitaxial films for superconductor NbN and half-metallic Heusler alloy Co₂MnSi under high magnetic fields、Iduru Shigeta, Takahide Kubota, Yuya Sakuraba, Shojiro Kimura, Satoshi Awaji, Koki Takanashi, Masahiko Hiroi、 10.1016/j.physb.2017.09.074、Physica B: Condensed Matter、 536、2019年、310-313
- 12. 情報ストレージの大容量化に資する超高密度磁気記録媒体(特集:磁 気技術の将来展望~超スマート社会Society5.0に向けて~)、長谷川 崇、日本電気学会誌、Vol. 139, No. 1、2019年、14-17
- 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
- Stabilisation of tetragonal FeCo structure with high magnetic anisotropy by the addition of V and N elements、T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Takemasa, M. Oikawa、10.1038/s41598-019-41825-7、Scientific Reports、9、2019年、5248 1-9

- Magnetic excitations and transport properties in frustrated ferromagnetic chain、H. Onishi、 https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2、J. Mag. Mag. Mat.、479、2019 年、88-90
- Dynamical quadrupole structure factor of frustrated ferromagnetic chain、H. Onishi、 https://doi.org/10.1016/j.physb.、Physica B:Condensed Matter、 536、2018年、346-349
- Dynamical DMRG study of spin and charge excitations in the four-leg t-t'-J ladder、T. Tohyama, M. Mori, and S. Sota、 https://doi.org/10.1103/PhysRevB、Phys. Rev. B、97、2018年、 235137
- Magnetic Phase Diagram of Frustrated Spin Ladder、T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, https://doi.org/10.1103/PhysRevB、Phys. Rev. B、97、2018年、 144424
- Three-dimensional iron(II) porous coordination polymer exhibiting carbon dioxide-dependent spin crossover、J. W. Shin, A. R. Jeong, S. Jeoung, H. R. Moon, Y. Komatsumaru, S. hayami, D. Moon, K. S. Min、DOI: 10.1039/C8CC00678D、Chem. Commun.、54、2018年、4262-4265
- Third-Order Magnetic-Susceptibility of Itinerant-Electron Metamagnet UCoAl、
 M. Maeda, T. Asai, T. Komatsubara, T. Yamamura, N. Kimura、
 10.15669/pnst5.108、Progress in Nuclear Science and Technology、5、2018年、108-111
- Quantum Phase Transition in Itinerant-Electron Ferromagnet System U(Co_{1-x}Os_x)Al、M. Maeda, A. V. Andreev, K. Shirasaki, T. Yamamura, N. Kimura、10.7566/JPSJ.87.094713、Journal of the Physical Society of Japan、87、2018年、094713 1-7

複合材料

- Direct Photochemical C-H Carboxylation of Aromatic Diamines with CO2 under Electron-Donor- and Base-free Conditions、 Takeshi Matsumoto, Daiki Uchijo, Takuji Koike, Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang、10.1038/s41598-018-33060-3、Sci. Rep. 、8、2019 年、14623
- Tuning Electron Acceptability of the [Mo6S8] Cluster Core by Decorating with Methyl Groups on Face-Bridging µ3-Sulfides、 Takeshi Matsumoto, Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang、 10.1002/ejic.201800587、Eur. J. Inorg. Chem.、2019年、3900-3904
- 3. 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. 、24、2018年、7398-7409

生体材料

 Loading of Fluvastatin onto Gelatin-Coated Titanium Implants.、Shinji Takemoto, Kaori Sasaki, Shiho Sugawara, Setsuo Saitoh, Tomofumi Sawada, Masayuki Taira, Koji Tanabe, Masao Yoshinari, Masayuki Hattori, John A. Jansen, Sander G.G. Leeuwenburgh、Key Engineering Materials、782、2018年、233-237 2. Corrosion behavior of titanium in response to sulfides produced by Prophromonas gingivalis、Rino Harada, Eitoyo Kokubu, Hideaki Kinoshita, Masao Yoshinari, Kazuyuki Ishinara, Eiji Kawada, Shinji Takemoto、Dental Materials、34(2)、2018 年、183-191

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀過冷却合金組成のインサート金属箔積層材を用いた SUS304板材/CP-Ti板材抵抗スポット溶接、青木 拓也,山本 篤史郎、 10.2472/jsms.68.199、材料、68、2019年、199-204

薄膜、超微粒子

- Band gap engineering of Ca_xSr_{1-x}F₂ and its application as filterless vacuum ultraviolet photodetectors with controllable spectral responses、K. Suzuki, M. C. Raduban, M. Kase, S. Ono、Optical Materials、88、2019年、576-579
- イオンミリング法による強誘電体薄膜の断面加工とAFM解析、坂元尚 紀;脇谷尚樹;鈴木久男;宮崎智史;川口昂彦、まてりあ、57(12)、 2018年、602
- 3. A hysteresis loop in electrical resistance of NbH_x observed above the $\beta - \lambda$ transition temperature, Yuki Sasahara, Ryota Shimizu, Hiroyuki Oguchi, Kazunori Nishio, Shohei Ogura, Hitoshi Morioka, Shin-ichi Orimo, Katsuyuki Fukutani, and Taro Hitosugi, 10.1063/1.5066367, AIP Advances, 9, 2019年,015027 1-5

結晶成長、欠陥

- Kink Distance and Binding Energy of Colloidal Crystals、J. Nozawa, S. Uda, S. Guo, A. Toyotama, J. Yamanaka, N. Ihara, J. Okada、10.1021/acs.cgd.8b00942、Cryst. Growth Des.、18、2018 年、6078-6083
- 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、 10.1021/acs.cgd.8b00063、Cryst. Growth Des.、18、2018年、2948 -2955
- 3. High light yield calcium iodide (CaI2) scintillator for/astroparticle physics、Takashi Iida, Kei Kamada, Masao Yoshino, Kyoung Jin Kim, Koichi Ichimura, Akira Yoshikawa、 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A、未定、2019年
- Importance of Hydration State around Proteins Required to Grow High-Quality Protein Crystals、H. Koizumi, S. Uda, K. Tsukamoto, K. Kojima, M. Tachibana, and T. Ujihara、 10.1021/acs.cgd.8b00798、Cryst. Growth Des.、18、2018年、4749-4755

結晶構造(X線、電子線回折)

 Shock veins and brown olivine in Martian meteorites: Implications for their shock pressure-temperature histories、 Takenouchi A., Mikouchi T. and Yamaguchi A.、 10.1111/maps.13120、Meteoritics and Planetary Science、53、 2018年、2259-2284

- 2. Pre-Transitional Behavior in Tetragonal to Cubic Phase Transition in HfO2 Revealed by High Temperature Diffraction Experiments.、Tsubasa Tobase, Akira Yoshiasa, Hiroshi Arima, Kazumasa Sugiyama,Osamu Ohtaka, Tomotaka Nakatani, Ken-ichi Funakoshi, and Shinji Kohara.、10.1002/pssb.201800090、Phys. Status Solidi B、2018年、1800090
- Crystal structure refinement and chemical formula of prosopite, CaAl2F4((OH)4-xFx) x = 0.0-1.0、Hidetomo HONGU, Akira YOSHIASA, Aya TESHIMA, Hiroshi ISOBE, Kazumasa SUGIYAMA, Hiroshi ARIMA, Akihiko NAKATSUKA, Koichi MOMMA and Ritsuro MIYAWAKI、J. Mineral. Petrol.Sci.、113、2018年、152-158
- 温度を変数とした地球内部アナログ物質の構造研究: CaGe03高圧ペロ ブスカイト相について、中塚晃彦、日本結晶学会、60[1]、2018年、 24-31
- 5. 配位多面体でみたイオン性結晶の構造安定性、中塚晃彦、化学と教育、66[9]、2018年、438-439
- 6. The vanadate garnet Ca₂NaCd₂V₃O₁₂: a single-crystal X-ray diffraction study、M. Tokuda, A. Yoshiasa, T. Mashimo, K. Iishi and A. Nakatsuka、、Acta Crystallographica、C74[4]、2018 年、460-464
- 7. Rutile and anatase types of temperature dependent pre-edge peak intensities in K-edge XANES spectra for AO (A = Mn), A_2O_3 (A = Sc, Cr and Mn), and AO_2 (A = Ti and V)、T. Tobase, A. Yoshiasa, T. Hiratoko, A. Nakatsuka, Journal of Synchrotron Radiation、25、2018年、1129-1134
- 8. Crystal structure refinement and chemical formula of prosopite, CaAl₂F₄[(OH)_{4-x}F_x] x = 0.0-1.0、H. Hongu, A. Yoshiasa, A. Teshima, H. Isobe, K. Sugiyama, H. Arima, A. Nakatsuka, K. Momma and R. Miyawaki、Journal of Mineralogical and Petrological Sciences、113[3]、2018年、152-158
- ariable-temperature single-crystal X-ray diffraction study of SrGeO₃ high-pressure perovskite phase、A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, K. Fujiwara and O. Ohtaka、、Journal of Mineralogical and Petrological Sciences、113[6]、2018年、280-285
- 10. Pressure-induced structural changes of basaltic glass、 Tomonori OHASHI, Tatsuya SAKAMAKI, Ken-ichi FUNAKOSHI, Akio SUZUKI、10.2465/jmps.171114a、Journal of Mineralogical and Petrological Sciences、113・6、2018年、286-292

電気的、光学的性質

- 1. Enhanced photocurrent in InGaN/GaN MQWs solar cells by coupling plasmonic with piezo-phototronic effect、Chunyan Jiang, Yan Chen, Jiangman Sun, Liang Jing, Mengmeng Liu, Ting Liu, Yan Pan, Xiong Pu, Bei Ma, Weiguo Hu, Zhong Lin Wang、Nano Energy、57、2018年、300-306
- 2. Selective thermal radiation at the longitudinal optical phonon energy under geometric condition of metal-semiconductor mesa stripe structures、Yoshihiro Ishitani, Tomoyuki Aoki, Hidenori Funabashi, and Ken Morita、10.1063/1.5047458、Applied Physics Letters、113、2018年、192105
- 3. Statistics of excitonic energy states based on phononicexcitonic-radiative model、Yoshihiro Ishitani, Kensuke Oki, and Hideto Miyake、Japanese Journal of Applied Physics、in printing、2019年、in printing



- Development of dc and ac magnetic-measurement system for a ferromagnetic superconductor, uranium digermanide、Akira Yamaguchi, Hiroyuki Tanaka, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama, Gaku Motoyama and Tomoo Yamamura、10.15669/pnst.5.119、 Progress in Nuclear Science and Technology、5、2018年、119-122
- Crystal structure and magnetic properties of new ternary uranium compound U₃TiBi₉、Gaku Motoyama, Yoshinori Haga, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama and Tomoo Yamamura、10.15669/pnst.5.157、Progress in Nuclear Science and Technology、5、2018年、157-160
- 3. How the Electronic Structure in URu₂Si₂ Changes with Temperature: A High-Resolution Compton Scattering Study、 Akihisa Koizumi, Yasunori Kubo, Gaku Motoyama, Tomoo Yamamura, Yoshiharu Sakurai、https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.、J. Phys. Soc. Jpn. 、87、2018年、064703-1-6
- 4. AC magnetic-field response of the ferromagnetic superconductor UGe₂ 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

強磁場、高圧

 1. 理論計算予測にもとづく新規水素化物の高温高圧合成、齋藤 寛之, 高木 成幸, 佐藤 豊人, 折茂 慎一、 https://doi.org/10.4131/jshprevi、高圧力の科学と技術、28・4、 2019年、291 - 298

照射、原子力(材料)

- On the strength-hardness relationships in a Zr-Nb alloy plate with bimodal basal texture microstructure, Huilong Yang, Sho Kano, Jingjie Shen, John McGrady, Zishou Zhao, Zhenggang Duan, Hiroaki Abe, 10.1016/j.msea.2018.07.028, Materials Science and Engineering: A, 732, 2018年、333-340
- 2. Crystal structure and magnetic properties of new ternary uranium compound U3TiBi9、Gaku Motoyama, Yoshinori Haga, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama and Tomoo Yamamura、10.15669/pnst.5.157、Prog. Nucl. Sci. Tech.、5、2018 年、157-160
- Variation of half-life and internal-conversion electron energy spectrum between ^{235m}U oxide and fluoride、Y. Shigekawa, Y. Kasamatsu, Y. Yasuda, M. Kaneko, M. Watanabe, and A. Shinohara、Phys. Rev. C、98、2018年、014306 1-5

分光、分析、NMR、メスバウアー

 Transient response of the emission signal in pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry associated with bias-current introduction method、Yoko Nunome, Kenji Kodama, Kikuyasu Sasaki, Kazuaki Wagatsuma、 10.1016/j.sab.2018.04.023、Spectrochim. Acta Part B、146、2019 年、50-56

- 2. Shallow electron traps formed by Gd2+ ions adjacent to oxygen vacancies in cerium- doped Gd3Al2Ga3O12 crystals、Mamoru Kitaura, Shinta Watanabe, Kei Kamada, Kyoung Jin Kim, Masao Yoshino, Shunsuke Kurosawa, Toru Yagihashi, Akimasa Ohnishi, and Kazuhiko Hara、10.1063/1.5043218、Applied Physics Letters、113、2018年、041906 1-5
- 3. Thickness dependence of Fe buffer layer on magnetic properties for MnxGa thin films、K. Sato, Y. Takahashi, H. Makuta, T. Shima and M. Doi、T. Magn. Soc. Jpn. 、2、2018年、48-51

計算材料科学

- Analysis of tip stability in adhesion process in AFM using potential energy surface: stability versus dissipation、 Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen、 10.1380/ejssnt.2018.132、e-Journal of Surface Science and Nanotechnology、16、2018年、132
- 2. Molecular Dynamics Studies on Pressure-Induced Structural Change of Poly(4-methyl-1-pentene) Melts、Katsumi Hagita and Yasuhiro Senda、10.7566/JPSJ.87.114803、Journal of the Physical Society of Japan、87、2018年、114803
- 3. Structural change and correlation between side chains in Poly(4-methyle-1-pentene) melt、Yasuhiro Senda、 10.7566/JPSJ.87.114601、Journal of the Physical Society of Japan、87、2018年、114601
- Computational model for friction force microscopy: stick-slip motion and thermal energy on surface、Yasuhiro Senda、 10.7567/1882-0786/ab0859、Applied Physics Express、12、2019 年、45505
- 5. π電子とプロトンの連動による新しい量子液体状態—絶対零度まで揺 らぎ続ける電気・磁気双極子—、下澤雅明,上田顕,橋本顕一郎,中 惇、、固体物理、54、2019年、43-54
- 6. Electronic state and optical response in a hydrogen-bonded molecular conductor、Makoto Naka, Sumio Ishihara、 https://doi.org/10.1103/PhysRevB、Phys. Rev. B、97、2018年、 245110
- Effective Hamiltonian of Topological Nodal Line Semimetal in Single-Component Molecular Conductor [Pd(dddt)₂] from First-Principles、Takao Tsumuraya, Reizo Kato, and Yoshikazu Suzumura、10.7566/JPSJ.87.113701、J. Phys. Soc. Jpn.、87、2019 年、113701 1-5
- 8. High Pressure Crystal Structure and Electrical Properties of a Single ComponentMolecular Crystal [Ni(dddt)₂] (dddt = 5,6dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolate)、Hengbo Cui, Takao Tsumuraya, Hamish H.-M. Yeung, Chloe S. Coates, Mark R. Warren and Reizo Kato、10.3390/molecules24101843、Molecules、24、2019 年、1843 1-12

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. 数理材料設計はトイツールか魔法の杖か、渡邊育夢、日本鉄鋼協会 材料の組織と特 性部会 若手フォーラム、2018年7月24日、物質・材料家旧機構
- 2. 計算機支援工学による材料研究・開発の加速、渡邊育夢、材料設計ソリューションセミナー「Materials Design~シミュレーションによる材料開発設計のイノベーション~」、2018年5月29日、伊藤忠テクノソリューションズ株式会社 本社 霞が関ビル20F
- 3. 極低炭素鋼ラスマルテンサイトに含まれる界面の3次元構造、森戸茂一, A. Pham, 大 庭卓也, 林泰輔, 宮本吾郎, 古原忠, 足立吉隆、平成31年3月耐熱金属材料第123委員 会研究会、2019年3月5日、東京
- 4. 鉄鋼材料におけるマルテンサイト相とその組織、森戸茂一、第85回日本熱処理技術協 会講演大会、2018年6月1日、東京
- 5. 高炭素鋼ラスマルテンサイトに含まれる三次元ブロック組織の特徴、森戸茂一, A. Pham, 大庭卓也, 林泰輔, 古原忠, 宮本吾郎、第176回日本鉄鋼協会秋季講演大会、 2018年9月21日、仙台
- 6. 中炭素ラスマルテンサイトのバリアント選択とバリアント境界形状、林泰輔, 森戸茂 一, 大庭卓也、第176回日本鉄鋼協会秋季講演大会、2018年9月19日、仙台
- 7. Measurement of carbon content in Japanese swords by using EBSD、Anh Hoang Pham, 大庭 卓也, 森戸 茂一, 林 泰輔, 遠山 文夫、第176回日本鉄鋼協会秋季講演 大会、2018年9月19日、仙台
- 8. α鉄における固溶N原子と置換型溶質原子の相互作用、沼倉宏、日本鉄鋼協会シンポジウム「鉄鋼中の軽元素と材料組織および特性」研究会 最終報告会、2019年3月22日、東京
- 9. α鉄におけるN-TiおよびN-Nb相互作用、沼倉宏,石井朝晃,林思龍,宮本吾郎、日本 金属学会第163回秋期講演大会、2018年9月21日、仙台
- 10. α鉄におけるN-VおよびN-Cr相互作用とi-s溶質原子クラスタリング、石川右京, 搆口 未祐, 沼倉宏、日本鉄鋼協会第176回秋季講演大会、2018年9月20日、仙台
- 11. α鉄中のS-C原子間相互作用、渡邊賢大, 沼倉宏、日本鉄鋼協会第176回秋季講演大 会、2018年9月20日、仙台

半導体

- 1. 多光子励起フォトルミネッセンスによるHVPE成長GaN結晶の貫通転位と成長形態の非 破壊観察、谷川智之、松岡隆志、第47回結晶成長国内会議、2018年11月1日、仙台
- 2. NaフラックスGaNバルク単結晶の単独転位における漏れ電流特性とバーガースベクトルの解析、濱地威明、藤平哲也、今西正幸、森勇介、酒井朗、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年3月12日、東京
- 3. Monte Carlo simulation of carbon incorporation in GaN MOVPE、S. Yamamoto, Y. Inatomi, A. Kusaba, P. Kempisty, Y. Kangawa、International Symposium on Growth of III-Nitride (ISGN-7)、2018年8月7日、Warsaw, Poland
- 4. Monte Carlo study of influence of MOVPE growth condition on carbon concentration in GaN epi-layer、S. Yamamoto, Y. Inatomi, A. Kusaba, P. Kempisty, K. Shiraishi, Y. Kangawa、International Workshop on Nitride Semiconductor 2018、2018年11月12日、金沢
- 5. Naフラックスサファイア溶解法における溶液Li濃度とGaN結晶中Li濃度の関係、山田 拓海、今西正幸、村上航介、中村幸介、吉村政志、森勇介、第66回応用物理学会春季 学術講演会、2019年3月11日、東京
- 6. Growth of InGaAs:N δ-doped superlattices for multi-junction solar cells、S. Umeda, S. Yagi, N. Miyashita, Y. Okada, H. Yaguchi、7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion、2018年6月12日、Waikoloa, HAWAII
- 7. 各種基板上に成長したIn203の結晶構造と電気的特性評価、横尾 浩和、小林 拓也、 カ武 健一郎、山口智広、尾沼猛儀、本田徹、第1回結晶工学 x ISYSE 合同研究会、 2018年11月29日、東京
- 8. HVPE法におけるマルチストライプマスクを用いたGaNの高品質化、池内 裕紀、金子 拓司、井本 良、岡田 成仁、只友 一行、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019 年3月12日、東京工業大学大岡山キャンパス,東京都

- 9. HVPE法を用いたGa・N両極性GaNの単一極性化、江崎 建弥、重藤 祐輔、岡田 成仁、 只友 一行、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年9月21日、名古屋国際会議 場. 愛知県
- 10. 多光子PL顕微鏡による窒化ガリウム中転位の三次元観察、田中敦之,永松謙太郎,久 志本真希,出来真斗,新田州吾,本田善央,天野浩、第10回ナノ構造・エピタキ シャル成長講 演会、2018年7月13日、名古屋大学, 愛知
- 11. Observation of Dislocation Propagation in GaN on GaN Structure with a Multiphoton Excitation Photoluminescence Microscope, tsushi Tanaka. Kentaro Nagamatsu, Shigeyoshi Usami, Maki Kushimoto, Manato Deki, Shugo Nitta, Yoshio Honda, Hiroshi Amano, International Symposium on Growth of III-Nitrides ISGN-7、2018年8月9日、Warsaw, Poland
- 12. GaNデバイスのキラーとなる転位欠陥とその低減法、田中敦之,宇佐美茂佳,福島颯 太,安藤悠人,久志本真希,出来真斗,新田州吾,本田善央,天野浩、第79回応用 物理学会秋季学術講演会、2019年3月20日、名古屋国際会議場, 愛知
- 13. ALD法で作製したTiOx/SiOx/結晶Siへテロ界面のパッシベーション効果発現メカニズ ム ~水素原子脱離の影響~、望月健矢、後藤和泰、北條智彦、黒川康良、秋山英 二、宇佐美徳隆、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年3月10日、東京

セラミックス

- 1. CuTe層を持つ層状複合アニオン化合物の熱電特性、岩佐 祐希、Song Dongjoon、 Guelou Gabin、森 孝雄、越智 正之、黒木 和彦、藤久 裕司、後藤 義人、永崎 洋、 荻野 拓、第79回応用物理学会秋季学術講演会、2019年9月19日、名古屋市
- 2. Fabrication and Characterization of Ru-O Based Conductive Oxide Thin Film, Kenshin Narisawa, Takanori Takahashi, Masahito Yamaguchi, Kiyoshi Uchiyama, Smasys2018 (The 6th International Conference on Smart Systems Engineering 2018)、2019年10月11日、山形県米沢市

超伝導材料

- 1. Observation of vortex trapping and expulsion in superconducting rings of amorphous MoGe thin films, N. Kokubo, S. Okayasu, T. Nojima, T. Sasaki, 31th International Symposium on Superconductivity、2018年12月12日、国内:つ くば市
- 2. 微小超伝導体に閉じ込めた量子磁束状態と制御(招待講演)、小久保伸人、日本物理 学会、2018年9月10日、国内:京都府(同志社大学)
- 3. 微小超伝導体における渦糸状態の制御と磁気プローブ、小久保伸人、第26回渦糸物理 国内会議、2018年12月3日、国内:いわき
- 4. 超伝導薄膜リングにおける磁束集束効果と渦糸捕捉、小久保伸人、岡安悟、野島勉, 佐々木孝彦、日本物理学会、2019年3月15日、国内:福岡(九州大学)
- 5. 電子ドープ型T'銅酸化物における µSRから見た電子状態、足立匡、科研費合同研究 会「真性T'構造銅酸化物における電子状態とノンドープ超伝導機構の解明」「中性 子スピンプリズム法の確立と超伝導体の電子多自由度マルチダイナミクスの研究」、 2008年12月22日、登別
- 6. Reduction and electron-doping effects on the Cu-spin correlation in electron-doped high-T_c cuprates $Pr_{2-x-y}La_yCe_xCuO_{4+\delta}$, T. Adachi, T. Sumura, M. A. Baqiya, T. Ishimoto, H. Kuwahara, K. Kurashima, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R. Kadono, Y. Koike, 12th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M2S-HTSC-XII)、2018年8月21日、北京、中国
- 7. 電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体における µSRから見たCuスピンゆらぎと電子状 態、足立匡、量子ビーム若手研究会/CMRCプロジェクト研究会「超伝導体とその周辺 物質に対する量子ビーム研究の新展開」、2019年3月5日、仙台
 8. MLFミュオンでプローブする高温超伝導体のスピンゆらぎ、足立匡、日本物理学会第
- 74回年次大会、2019年3月14日、福岡
- 9.高圧ねじり加工で作製されたNbTiの磁東ピン止め特性、西嵜照和, K. Edalati, 堀田 善治,阿久根忠博,坂本進洋,野島 勉,井口 敏,佐々木孝彦、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018年9月9日、京田辺市
- 10. 高圧ねじり法で作製したNbTiの超伝導特性、加治香之介, 鶴田達也, 西嵜照和, K. Edalati, 堀田善治, 阿久根忠博, 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9回研究発表会、2018年11月3日、福岡市

- 11. 巨大ひずみにより微細構造を導入したNbTiの超伝導特性、西嵜照和, K. Edalati, 堀 田善治, 阿久根忠博, 坂本進洋, 野島 勉, 井口 敏, 佐々木孝彦、第26回渦糸物理国 内会議、2018年12月3日、いわき市
- 12. 巨大せん断ひずみを初期導入したタンタルにおける超伝導転移の静水圧縮効果、重岡 駿,野海のぞみ,北村雄一郎,美藤正樹,西嵜照和,K. Edalati,堀田善治、第124 回日本物理学会九州支部例会、2019年12月8日、大分市
- 13. 巨大ひずみ加工によるNbTiの合金化過程における走査SQUID顕微鏡観測、西嵜照和, K. Edalati, 堀田善治, 阿久根忠博, 坂本進洋, 野島 勉, 井口 敏, 佐々木孝彦、日 本物理学会 第74回年次大会、2019年3月19日、福岡市
- 14. Formation of Type II Superconductivity in Bulk Nanostructured Ta Processed by High-Pressure Torsion、T. Nishizaki, S. Lee, K. Edalati, Z. Horita, T. Akune, N. Sakamoto, T. Nojima, S. Iguchi, and T. Sasaki、International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials、2018年7月 10日、Paris, France

磁性、磁性材料

- 1. ルテニウム錯体を修飾した金ナノ粒子糖センサーのNMR、後藤貴行,北本千紘,橋本 岡,遠藤明,早下隆士,井口敏,佐々木孝彦、日本物理学会、2018年9月9日、信州大 学(松本キャンパス)
- 2. Low-Temperature Magnetism of Gold Nano Particles Contained in Electrochemical Sugar Recognition System、T. Goto, Y. Kitamoto, K. Matsui, H. Kuroe, A. Endo, T. Hashimoto, T. Hayashita, S. Iguchi, and T. Sasaki, International conference on magnetism 2019、2018年7月16日、San Francisco
- 3. Development of Organic Quantum Magnets、Yuko Hosokoshi、International Conference on Magnetism (ICM2018)、2018年7月15日、California, USA
- 4. Fe微粒子上に作製したPt薄膜における異方性磁気抵抗効果、宮尾康平、神田哲典、水 ロ将暉、高梨弘毅、応用物理学会中四国支部講演会、2018年8月4日、国内:広島
- 5. UTC2 (T=Fe, Ni, Co)の結晶育成、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、2018年11月24日、金沢
- 6. UTC2 (T=Fe, Ni, Co)の磁性、前田加衣, 大橋政司, 山村朝雄、日本物理学会秋期大 会、2018年9月10日、京田辺
- 7. Pressure induced superconductivity in α -cerium、M. Ohashi、DEPARTMENT OF MAGNETIC RESEACH SEMINAR, Institute of low temperature and structure research、2019年3月6日、Wroclaw, Poland
- 8. DFT study of ferromagnetic interaction in dinuclear metal complexes: Orbital complementarityrevisited、Y. Kitagawa, R. Teramoto, S. Aoki, H. Tada, I. Era, M. Nakano、43rd International Conference on Coordination Chemistry、 2018年8月1日、Sendai, Japan
- 9. ハーフメタルホイスラー合金Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si/超伝導体NbN/超伝導体NbN薄膜の高磁場 中輸送特性II、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74回年次大会、2019年3月16日、福岡
- 10. ハーフメタルホイスラー合金Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si/超伝導体NbN薄膜の高磁場中輸送特性、 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2018年 秋季大会、2018年9月10日、京都
- ハーフメタルホイスラー合金Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si/超伝導体NbN薄膜の超伝導ゆらぎ効果、 重田出,松岡将吾,窪田崇秀,篠崎文重,高梨弘毅,廣井政彦、日本物理学会2018年 秋季大会、2019年9月9日、京都
- ハーフメタルホイスラー合金Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si/超伝導体NbN 薄膜の超伝導ゆらぎ効果、 松岡将吾,重田出,窪田崇秀,篠崎文重,高梨弘毅,廣井政彦、第10回半導体材料・ デバイスフォーラム、2018年10月20日、熊本
- 13. Uniaxial magnetic anisotropy of tetragonally distorted FeCo-based alloy films、Takashi Hasegawa、ASRC 2018 Summer Review Meeting、2018年6月11日、東 京

- 14. ネオジウム磁石をしのぐ世界最強磁石になりうる正方晶FeCo、長谷川崇、平成30年度 JST新技術説明会、2018年12月6日、東京
- 15. 熱処理したFeCoAlC薄膜の格子歪と一軸磁気異方性、武政友佑, 熊谷洸平, 長谷川 崇、第42回日本磁気学会学術講演会、2018年9月14日、東京
- 16. アモルファス基板上に成膜したFeCoX (X=VC, VN)の正方晶構造の安定性、及川光彬, 坂本真人, 新堀拓哉, 長谷川崇、第42回日本磁気学会学術講演会、2018年9月14日、 東京
- 17. FeCo薄膜へのVC添加によるbct構造の安定化と一軸磁気異方性、長谷川崇,及川光 彬、電気学会研究会資料(マグネティックス研究会)、2018年8月9日、奈良
- 18. FeCoへのWN添加による正方晶構造の安定化と一軸磁気異方性、長谷川崇,新堀拓哉, 中村靖子,武政友佑,及川光彬,白井千尋,関勇希,中川颯太、第42回日本磁気学会 学術講演会、2018年9月14日、東京
- 19. FeCo薄膜へのVN添加によるbcc-bct-fcc構造変態と一軸磁気異方性、長谷川崇,新 堀拓哉,中村靖子,武政友佑,及川光彬,白井千尋,関勇希、電気学会研究会資料 (マグネティックス研究会)、2018年12月11日、横浜
- 20. 正方晶FeCo基合金薄膜の作製と一軸磁気異方性、長谷川崇、第70回スピンエレクトロ ニクス専門研究会、2018年12月19日、仙台
- Uniaxial magnetic anisotropy of tetragonal FeCo based alloy films、T. Hasegawa, M. Sakamoto, T. Niibori, Y. Nakamura, M. Oikawa, Y. Takemasa, D. Yamamoto、The 5th International Conference of Asian Union of Magnetics Societies、2018年6月7日、Jeju, Korea
- 22. Uniaxial Magnetic Anisotropy of bct FeCo-based Alloy Films、T. Hasegawa, M. Sakamoto, T. Niibori, Y. Nakamura, M. Oikawa, Y. Takemasa, D. Yamamoto、21th International conference on magnetism、2018年7月17日、CA, USA
- 23. Sr2Ir04の電気磁気効果と磁気抵抗効果、石原瑞稀、宮崎正範、木下拓海、西山勇 弥、磯田広史、戎修二、日本物理学会第74回年次大会、2019年3月15日、九州大学
- 24. Sr2Ir04における誘電特性と電気磁気効果、宮崎正範,石原瑞稀,木下拓海,西山勇 弥,磯田広史,平石雅俊,岡部博孝,小嶋健児,門野良典,石川喜久,神山崇,戎修 二、2018年度量子ビームサイエンスフェスタ(第10回MLFシンポジウム、第36回PFシ ンポジウム)、2019年3月12日、つくば
- 25. μSRからみたRP型酸化物の酸素スピンと電気磁気効果、宮崎正範、科研費合同研究会「真性T'構造銅酸化物における電子状態とノンドープ超伝導機構の解明」「中性子スピンプリズム法の確立と超伝導体の電子多自由度マルチダイナミクスの研究」、2018年12月22日、登別市
- 26. 2次元Fe酸化物La₂-_xA_xFeO₄ (A=Sr, Ca)の合成、田中良樹、佐々木鴻、川南達、宮崎正 範、戎修二、第54回応用物理学会北海道支部/第15回日本光学会北海道支部 合同学 術講演会、2019年1月5日、函館市
- 27. μ SRによるLa₂NiO_{4+δ}における頂点酸素スピンの観測、宮崎正範, 鈴木謙介,藤田全基, 竹下聡史, 平石雅俊, 小嶋健児, 門野良典, 戎修二、日本物理学会2018年秋季大会、2018年9月9日、同志社大学
- 28. 熱ホール効果を示すTb3Ga5012のフォノンと結晶場、森道康,藤田全基,南部雄亮, 河村聖子,古府麻衣子,中島健次. C. Urlich, O. P. Sushkov、日本物理学会74回年次 大会、2019年3月15日、福岡
- 29. スピンクラスターによるフォノンホール効果、森道康, 楠瀬博明、日本物理学会2018 年秋季大会、2018年9月12日、京田辺
- 30. Temperature dependence of spin stiffness in ferri-magnet、M. Mori、9th JEMS Conference 2018、2018年9月4日、Mainz, Germany
- 31. 異方的三角格子反強磁性体A₃ReO₅Cl₂ (A=Ca, Sr, Ba, Pb)の磁性、小金聖史, 平井大悟郎, 木俣基, 野尻浩之, 広井善二、日本物理学会 第74回年次大会、2019年3月14日、福 岡
- 32. 比熱測定でみたUCoAIの強磁性量子相転移、前田瑞穂、第10回アルファ放射体実験室 利用研究会、2019年2月15日、仙台

複合材料

- 1. [Co(3,6-DTBQ)₂(R-py)₂]系原子価互変異性錯体における置換基導入効果、小西 龍之 助、日本化学会第99春季年会(2019)、2019年3月16日、甲南大学
- 2. Thermal- and pressure-induced transformation of new valence tautomeric complex、Ryunosuke Konishi、Frontier in Chemistrty Armenia、2018年10月21日、 Yerevan, Armenia

- 3. Thermal- and pressure-induced transformation of new valence tautomeric complex、Ryunosuke Konishi、International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry (ISNSC10)、2018年7月10日、Dresden, Germany
- 4. 低スピン型ビスセミキノネートCo(II) 錯体が示す熱及び圧力誘起状態変化、小西 龍 之助、第68回錯体化学討論会、2018年7月28日、仙台
- 5. 含長鎖シス型原子価互変異性錯体の鎖長依存性、越阪部 佑佳、日本化学会第99春季 年会(2019)、2019年3月16日、甲南大学
- 6. Redox-active Ligands as Photo-responsive Electron/Proton Poolers、Ho-Chol Chang、ICCC2018、2019年8月3日、仙台

生体材料

- 1. Loading of Fluvastatin onto Gelatin-Coated Titanium Implants.、Shinji Takemoto, Kaori Sasaki, Shiho Sugawara, Setsuo Saitoh, Tomofumi Sawada, Masayuki Taira, Koji Tanabe, Masao Yoshinari, Masayuki Hattori, John A. Jansen, Sander G.G. Leeuwenburgh.、30th Synmposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine (Bioceramics 30)、2019年10月 28日、名古屋、日本
- 2. 表面処理したチタンへのゼラチン固定、武本真治, 佐々木 かおり, 齋藤 設雄, 平 雅之、第71回日本歯科理工学会春期学術講演会、2019年4月15日、枚方
- 3. 鋳造Ti-Cr合金への陶材の焼付強さ、澤田智史, 菅原志帆, 佐々木かおり, 齋藤設 雄, 平 雅之, 武本真治、第72回日本歯科理工学会秋期学術講演会、2018年10月6 日、札幌
- 4. Wear behavior and mechanical properties of Ti-Mo alloys in Hanks balanced salt solution、Eri Miura-Fujiwara, Ayaka Watanabe, Yasuhiro Tanaka, Thoru Yamasaki、Thermec2018、2018年7月12日、Paris, France
- 5. Comparative Study of Apatite Formation on Copolymer Modified with Different Anionic Functional Groups in Simulated Body Environment、Ryo Hamai, Osamu Suzuki, Yuki Shirosaki, Yukari Shiwaku, Toshiki Miyazaki、Bioceramics 30 (30th Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine)、2018年10月28日、名古屋、日本

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

- 1. A structural study of a rejuvenation effect in amorphous Gd-Co metal by anomalous x-ray scattering、S. Hosokawa, J. R. Stellhorn, Y. Yamazaki, H. Kato, N. Blanc, and N. Boudet、The 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM2018) (2-6 July 2018, Rome)、2018年7月5日、ローマ、イタリア
- 2. Open volume behavior in bulk amorphous alloys studied by positron annihilation techniques、F. Hori、3nd Kyoto Workshop on Positron Sciences、 2018年11月8日、京都
- 3. 界面を過冷却合金化したSUS304-CP-Ti異種金属板材のスポット溶接、山本 篤史郎, 青木 拓也、日本材料学会材料WEEK、2018年10月16日、京都
- 4. 異種金属接合界面における過冷却現象、山本 篤史郎、日本材料学会金属ガラス部門 委員会、2018年5月18日、姫路
- 5. インサート箔材により過冷却合金化したSUS304-CP-Tiスポット溶接部の急冷微細組 織、青木 拓也,山本 篤史郎、軽金属学会、2018年5月26日、熊本

薄膜、超微粒子

- 1. CeF₃薄膜を用いた紫外光センサの真空中アニール処理による欠陥制御、加藤 誠也、 鈴木 健太郎、大谷 潤、加瀬 征彦、小野 晋吾、第66回応用物理学会春季学術講演 会、2019年3月10日、東京
- 作製手法の異なるCaF₂単結晶にドープしたEu²⁺及びEu³⁺イオン分布の多光子蛍光計 測、伊藤 広朗、寺川 周作、田中 美帆、小野 晋吾、山路 晃広、黒澤 俊介、吉川 彰、2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会、2018年9月19日、名古屋

- 3. Short pulsed laser ablation of fluorides and thin film deposition for ultraviolet optoelectronics、Shingo ONO, Fumihiro ITOIGAWA, Akira Yoshikawa、Laser Ignition Conference 2018 (LIC2018)、2018年4月26日、東京
- 4. フッ化セリウム薄膜のフッ素脱離が与える光センサ特性への影響、加藤 誠也、鈴木 健太郎、大谷 潤、小野 晋吾、加瀬 征彦、2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演 会、2018年9月18日、名古屋
- 5. Electrical Properties of CSD Derived (1-x) (K_{0.5}, Na_{0.5})NbO₃-x (Bi_{0.5}, Na_{0.5})ZrO₃ Thin Films、A. Sakamoto, S. Tanaka, S. Hirai, T. Matsuda, N. Sakamoto, H. Suzuki, T. Shiraishi, T. Kiguchi, T. Konno, T. Ohno、The 35th International Korea -Japan Seminar on Ceramics、2018年11月22日、江陵
- 6. 液相法によるSi基板上への非鉛圧電体KNN-BNZ 薄膜の作製、田中禎章、平井慈人、松田剛、坂本尚紀、鈴木久男、木口賢紀、大野智也、日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム、2019年9月5日、名古屋
- 7. 深紫外発光アルミン酸亜鉛蛍光体の薄膜化、小南 裕子、 原 和彦、黒澤俊介、第 373 回蛍光体同学会講演会、2018年8月31日、東京
- 8. Structure and cathodoluminescent properties of ultraviolet emitting Zn(AllxGax)204 alloy phosphor、Hiroko Kominami, Kaito Imagawa, Taiga Matsuura, Kazuhiko Hara, Shunsuke Kurosawa、The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference、2018年7月10日、Kyoto, Japan
- 9. Depth profile of ZnAl2O4 layer on sapphire substrate by cathodoluminescence、Hiroko Kominami, Kaito Imagawa, Kazuto Kijima, Kazuhiko Hara, Shunsuke Kurosawa、The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference、2018年4月10日、Kyoto, Japan
- NbH_x (x>~0.8) エピタキシャル薄膜の電子輸送特性における温度ヒステリシスの発現、
 笹原 悠輝,清水 亮太,西尾 和記,大口 裕之,小倉 正平,森岡仁,折茂 慎一,福谷 克之,一杉 太郎、第3回固体化学フォーラム研究会、2018年6月12日、京都
- 11. イットリウム酸水素化物エピタキシャル薄膜のフォトクロミック特性評価、小松 遊 矢,清水 亮太, 西尾 和記, 宮内 雅浩, 一杉 太郎、第79回応用物理学会秋季学術講 演会、2018年9月18日、名古屋
- 12. TiH2-δエピタキシャル薄膜の伝導キャリアの水素組成依存性、笹原 悠輝, 清水 亮太, 西尾 和記, 大口 裕之, 小倉 正平, 折茂 慎一, 福谷 克之, 一杉 太郎、第15回 水素量子アトミクス研究会/第1回ハイドロジェノミクス研究会、2018年11月15日、 柏
- 13. イットリウム酸水素化物エピタキシャル薄膜における太陽光照射による大きな抵抗減 少、小松 遊矢,清水 亮太,西尾 和記,宮内 雅浩,一杉 太郎、2018年 日本表面真 空学会学術講演会、2018年11月20日、神戸
- 14. イットリウム酸水素化物エピタキシャル薄膜の作製と光応答特性評価、小松 遊矢, 清水 亮太, 西尾 和記, 宮内 雅浩, ビルデ マーカス, 福谷 克之, 一杉 太郎、第12 回物性科学領域横断研究会、2018年11月30日、奈良
- 15. 反応性マグネトロンスパッタ法を用いたEuH2エピタキシャル薄膜の作製、小松 遊矢, 清水 亮太,小林 成,西尾 和記,一杉 太郎、第66回応用物理学会春季学術講演会、 2019年3月10日、東京
- 16. Epitaxial growth of CaNxHy thin films using reactive magnetron sputtering、 Seoungmin Chon, Shigeru Kobayashi, Kazunori Nishio, Ryota Shimizu, Taro Hitosugi、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年3月9日、東京
- 17. 金属水素化物薄膜のエピタキシャル成長と物性制御、清水 亮太、平成30年度仙台プ ラズマフォーラム、2019年1月21日、仙台
- 18. Creation of novel functionalities in metal hydrides thin films using fullyautomatic and autonomous growth processes、Ryota Shimizu、PRESTO International Symposium on Materials Informatics、2019年2月10日、東京
- 19. Hydrogen-content-dependent physical properties observed in metal hydride epitaxial thin films、Ryota Shimizu、The 4th Japan-Korea Joint Symposium on Hydrogen in Materials、2018年11月15日、Buyeo, Korea

精製、溶解、凝固、接合、相図

1. セメント系材料によるウランの閉じ込め効果と処分システムについて、新堀雄一, 千 田太詩、東北大学「原子炉廃止措置基盤研究・人材育成事業」研究成果報告会、2019年 2月25日、仙台市

結晶成長、欠陥

- 1. 印刷と焼成によるSi基板上へのSiGe層のエピタキシャル成長におけるSi基板方位の影響、深見 昌吾、中原 正博、Mel F. Hainey, Jr.、中川 慶彦、有元 圭介、後藤 和泰、 黒川 康良、前田 健作、藤原 航三、ダムリン マルワン、宇佐美 徳隆、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年3月12日、東京
- 2. 印刷と焼成によるSi基板上へのSiGe層のエピタキシャル成長における熱処理条件の効果、深見 昌吾、中川 慶彦、後藤 和泰、黒川 康良、中原 正博、ダムリン マルワン、宇佐美 徳隆、第79回応用物理学会秋季学術講演会、2018年9月18日、名古屋
- 3. Epitaxial growth of SiGe on Si substrate by printing and firing of Al-Ge mixed paste, Shogo Fukami, Yoshihiko Nakagawa, Kazuhiro Gotoh, Yasuyoshi Kurokawa, Masahiro Nakahara, Marwan Dhamrin, Noritaka Usami, Materials Research Society Fall Meeting & Exhibits、2018年11月27日、ボストン、米国
- 4. Evaluation of Phoswitch-type scintillation detector to distinguish lowenergy charged particles、Shiyo Enyo, Takahiro Kawabata, Yoshiko Kanada-En'yo, Kenichi Yoshida, Shunsuke Kurosawa, Akihiro Yamaji, Tatsuya Furuno, Kento Inaba, Yuki Fujikawa, Takanobu Doi, Yui Arakawa, Ryota Kongo, Kousuke Sakanashi, Shu Takagi, Yuto Hijikata, Rinko Matsumoto, Tak、5th Joint Meeting of the APS Division of Nuclear Physics and the Physical Society of Japan、2018年10月26日、
- 5. データ科学手法による結晶成長炉内の最適温度測定位置の検討、沓掛健太朗、 Boucetta Abderahmane、工藤博章、松本哲也、宇佐美徳隆、第47回結晶成長国内会 議、2018年11月2日、仙台
- 6. 枯渇引力による3次元コロイド結晶構造の成長機構、山本瑠璃,豊玉彰子,奥薗 透,野澤純,宇田 聡,山中淳平、第47回結晶成長国内会議、2018年11月2日、仙台
- 7. Crystal growth and scintillation properties of Eu doped Ca(BrxI1-x)2、K. Kamada, T. Iida, K. Kim, M. Yoshino, R. Murakami, Y. Furuya, A. Yamaji, S. Kurosawa, Y. Yokota, Y. Ohashi, A. Yoshikawa、2018 IEEE Nuclear science Symposium and Medical Imaging Conference、2019年11月14日、Sydney, Australia
- 8. Scintillation properties of undoped and Eu-doped Ca(Br,I)2 single crystals, Kei Kamada, Takashi Iida, Yuki Furuya, Masao Yoshino4, Kyoung Jin Kim, Yasuhiko Shoji, Rikito Murakami, Akihiro Yamaji, Shunsuke Kurosawa, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, and Akira Yoshikawa, 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LumDeTr '18), 2019年9月10日、Prague, Czech Republic
- 9. 宇宙史研究のためのCal2シンチレータ開発の現状II、飯田崇史、鎌田圭、吉野将生、 K. J. Kim、日本物理学会 秋季大会、2018年9月14日、松本
- 10. 二重ベータ崩壊探索実験のための新規シンチレータ開発、飯田崇史、第33回「放射線 検出器とその応用」、2019年1月29日、つくば
- (招待講演)新規シンチレータによるニュートリノ物理、飯田崇史、Scintillator for Medical, Astroparticle and Environmental Radiation Techniques II (SMART2018)、2018年5月18日、沖縄科学技術大学院大学
- 12. High light yield calcium iodide (CaI2) scintillator for astroparticle physics、Takashi Iida, Kei Kamada, Masao Yoshino, Kyoung Jin Kim、15th Vienna Conference on Instrumentation、2019年2月19日、ウィーン、オーストリア
- Vienna Conference on Instrumentation、2019年2月19日、ウィーン、オーストリア 13.構造柔軟な疎水性MOFの金属イオン固溶化による水吸着特性制御、樋川 新太・鎌倉 吉伸・吉川 浩史・田中 大輔、第99回日本化学会春季年会、2019年3月16日、兵庫県 神戸市
- 14. Noncontact Thermophysical Property Measurements of Molten Oxides by Electrostatic Levitation Furnaces Onboard International Space Station、 C. KOYAMA, H. TAMARU, H. SARUWATARI, M. OHSHIO, H. ODA, Y. NAKAMURA, T. ISHIKAWA、 Noncontact Thermophysical Property Measurements of Molten Oxides by Electrostatic Levitation Furnaces Onboard International Space Station、2018 年11月26日、アメリカ、ボストン
- 15. 静電浮遊炉を用いたY₃Al₅O₁₂融体の熱物性測定、小山千尋,渡邊勇基,仲田結衣,石 川毅彦、第47回結晶成長国内会議、2018年11月1日、仙台

- 16. 垂直ブリッジマン法によるニオブ酸カリウムナトリウム(KNN) 混晶育成と強誘電性、星野樹,前田秀滋,塚田太郎,後藤美寿々,太子敏則,番場教子,小川陽平,大畑宙生、第47回結晶成長国内会議、2018年11月1日、仙台
- 17. 蛍光X線ホログラフィーによるマルチフェロイック物質Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})0₃の元素選択局 所構造解析、木村耕治、横地恒平、近藤陸弥、漆原大典、尾原幸治、 八方直久、浅 香透、松下智裕、岩田真、林好一、日本物理学会第74回年次大会、2019年3月15日、 九州大学伊都キャンパス
- 18. リラクサー強誘電体の単結晶育成と蛍光 X 線ホログラフィーによる格子歪み解析、木 村耕治,横地恒平,近藤陸弥,漆原大典, 尾原幸治,八方直久,浅香透,松下智裕, 岩田真,林好一、第13回日本フラックス成長研究発表会、2018年12月13日、名古屋
- 19. "Monolithic LaBr3(Ce) absorber and segmented GAGG scatter detectors in a Compton camera arrangement for medical imaging"、S. Liprandi, S. Takyu, T. Binder, G. Dedes, K. Kamada, M. Kawula, R. Lutter, F. Nishikido, I. I. Valencia, R. Viegas, T. Yamaya, K. Parodi, P. G. Thirolf、2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference、2018年11月17日、シドニー、 オーストラリア
- 20. "Compton-PET imaging of 10C for Range Verification of Carbon Ion Therapy"、 A. Mohammadi, E. Yoshida, Y. Okumura, M. Nitta, F. Nishikido, A. Kitagawa, K. Kamada, K. Parodi, T. Yamaya、2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference、2018年11月16日、シドニー、オーストラリア
- 21. "Development of the 4-Layer GAGG DOI Detector for a Scatterer of Compton Camera"、S. Takyu, E. Yoshida, N. Inadama, F. Nishikido, M. Nitta, K. Kamada, K. Parodi, T. Yamaya、2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference、2018年11月14日、シドニー、オーストラリア
- 22. "Crystal growth and timing performance of the CeBr3 single crystals coupled with dSiPM"、M. Yoshino, K. Kamada, Y. Shoji, Y. Furuya, Y. Yokota, S. Kurosawa, A. Yamaji, F. Nishikido, T. Yamaya, A. Yoshikawa、2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference、2018年11月14日、シ ドニー、オーストラリア
- ドニー、オーストラリア 23. "新しいコンセプトの装置「Whole Gamma Imaging」における陽電子・ガンマ線同時 放出核種イメージングのための検出器応答関数の提案"、田島英朗, 吉田英治, 奥村 勇介, 菅幹生, 河地有木, 鎌田圭, Katia Parodi, 山谷泰賀、第37回日本医用画像工 学会大会、2018年7月25日、筑波大学
- 24. タンパク質をモデルとした溶液成長における溶媒和構造と結晶性との相関、小泉晴比 古,宇田聡,塚本勝男,橘勝,小島謙一,宇治原徹、第47回結晶成長国内会議、2019 年10月31日、仙台

結晶構造(X線、電子線回折)

- 1. カンラン石玄武岩の加熱衝撃実験による衝撃変成組織、竹之内 惇志・三河内 岳・ 小林 敬道・関根 利守・山口 亮・大野 遼、日本鉱物科学会2018年年会、2018年 9月19日、山形
- 2. Combining Non-Destructive Magnetic and Raman Spectroscopic Analyses for Mars Sample Return - Powerful Tools In Situ and in Laboratory、Hoffmann V. H., Kaliwoda M., Hochleitner R., Mikouchi T. and Wimmer K.、Second International Mars Sample Return、2018年4月25日、ベルリン、ドイツ
- 3. Measuring Shock Stage of Itokawa and Other Asteroid Regolith Grains by Electron Back-Scattered Diffraction、Zolensky M., Martinez J., Sitzman S., Mikouchi T., Hagiya K., Ohsumi K., Terada Y., Yagi N., Komatsu M., Ozawa H., Taki Y., Yamatsuta Y., Takenouchi A., Hasegawa H., Ono H., Higashi K., Takata M., Hirata A., Kurokawa A. and Yamaguchi S.、Hayabusa 2018: 6th Symposium of Solar System Materials、2018年12月6日、相模原
- 4. Pre-Heated Shock Recovery Experiments of Olivine-Phyric Basalt for Estimations of Planetary Shock Events、Takenouchi A., Mikouchi T., Kobayashi T., Sekine T. and Yamaguchi A.、81st Annual Meeting of the Meteoritical Society、2018年7月26日、モスクワ、ロシア

- 5. Coesite and Other Silica Polymorphs in the Nakhla Martian Meteorite、 Mikouchi T., Yamashita R., Takenouchi A., Ono H., Kagi H. and Yamaguchi A.、 81st Annual Meeting of the Meteoritical Society、2018年7月27日、モスクワ、ロ シア
- 6. 難水溶性薬物の溶解性における炭酸カルシウムの粒子特性の影響、山本真実,藤森美 季,内山博雅,門田和紀,山中真也,戸塚裕一、日本海水学会、2018年6月7日、千葉
- 7. Viscosity of potassium titanosilicate melt at high pressure、鈴木昭夫、日本 地球惑星科学連合2019年大会、2019年5月27日、千葉

電気的、光学的性質

- ワイドギャップ半導体における励起子-フォノン系の非熱平衡解析、大木 健輔, 馬
 氏, 森田 健, 石谷 善博、第2回フォノンエンジニアリング研究会、2018年7月14 日、ホテルKKR熱海
- 2. InGaAs 量子井戸中の拡散電子スピンに作用する内部有効磁場、川口 晃平, 深澤 俊樹, 志田 博貴, 齋藤 康人, 北田 貴弘, 石谷 善博, 森田 健、第79回応用物理学会 秋季学術講演会、2018年9月21日、名古屋国際会議場
- 3. ラマン散乱マッピングによるInGaNの局所フォノン場評価、齋藤 直道, 瀧口 佳祐, 馬 蓓, 森田 健, 飯田 大輔, 大川 和宏, 石谷 善博、第79回応用物理学会秋季学術 講演会、2018年9月19日、名古屋国際会議場
- 4. 赤外分光法によるGaNの高電子密度層の空間分布評価、湯明川, 馬ベイ, 森田健, 石谷善博、テラヘルツ科学の最先端V、2018年12月6日、千葉大学
- 5. 高強度THzパルス照射下におけるGaAs中光励起電子スピンの時空間ダイナミクスシ ミュレーション、高澤一朗太,石谷善博,森田健、第29回光物性研究会,、2018年12 月7日、京都大学
- 6. InGaAs量子井戸中拡散電子スピンに作用する内部有効磁場、川口晃平, 深澤俊樹, 志 田博貴, 齋藤康人, 北田貴弘, 石谷善博, 森田 健、第29回光物性研究会、2018年12 月7日、京都大学
- 7. 小型フーリエ変換赤外分光装置の製作と測定法の確立、中山政裕, 菅野裕吾, 石谷善博, 北田貴弘, 森田健、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年3月11日、東京工業大学
- 8. 空間スキャン法によるInGaAs量子井戸スピン軌道相互作用係数の導出、志田博貴,川 ロ晃平,高澤一朗太,齋藤康人,北田貴弘,石谷善博,好田誠,森田健、第66回応 用物理学会春季学術講演会、2019年3月12日、東京工業大学
- 9. GaN, AIN, ZnOにおける励起子の非熱平衡解析、大木 健輔, 野町 健太郎, 西川 智秀, 馬 蓓, 森田 健, 石谷 善博、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年3月11日、 東京工業大学
- 10. 高濃度SiドープGaNの深さ方向結晶性の赤外およびラマン分光評価、湯 明川, 馬 蓓, 森田 健,上野耕平,小林 篤,藤岡洋,石谷善博、第66回応用物理学会春季学術 講演会、2019年3月11日、京工業大学
- 11. GaNの深い準位の直接光励起による発光特性の考察、菊地 萌, 上原大輔, 馬 蓓, 森 田 健, 三宅秀人, 石谷善博、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年3月11日、 東京工業大学
- 12. Control of THz emission and absorption resonating with LO phonon energy by meal/semiconductor-composite materials、Yoshihiro Ishitani、ICPS 2018、2018 年7月31日、Montpellier, France
- 13. Optical evaluation of spin diffusion and spin-orbit parameters in an InGaAs/InAlAs multiple quantum wells、Ken Morita, Toshiki Fukasawa, Kohei Kawaguchi, Takahiro Kitada, Yoshihiro Ishitani, 10th International School and Conference on Physics and Applications of Spin Phenomena in Solids, 2018 年8月6日、Kepler University, Linz
- 14. Finite-difference Time-domain Simulation Of Terahertz Pulse Generation By Non-collinear Phase Matching Using Obliquely Crossed Optical Pulses、Ken Morita, Yuta Osumi, and Yoshihiro Ishitani、43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves、2018年9月10日、
- 15. Optical properties of metal-semiconductor composites in THz-mid infrared region、Yoshihiro Ishitani, Hironori Sakamoto, Tomoyoki Aoki, Hidenori, Funabashi, and Ken Morita、International Conference on Nanomaterials and Nanotechnology、2018年10月11日、Stockholm, Sweden

- 16. Optical absorption and emission in THz-mid infrared region of metalsemiconductor composites、Yoshihiro Ishitani、Nano ST 2018、2018年10月26日、 Potsdam, Germany
- 17. Statistics of excitonic energy states based on phonon-exciton-radiation model、Yoshihiro Ishitani, Kensuke Oki, Tsubasa Yamakawa, Bojin Lin, Bei Ma, and Ken Morita、International Workshop on Nitride Semiconductors、2018年11月 13日、Kanazawa, Japan
- 18. Evaluation of deep levels in N-polar GaN epitaxial layers by photo-current DLTS: An approach to reveal the self-compensation effect of Mg doping in ptype GaN、Hiroshi Okamoto、Forth Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors (IDGN-4)、2018年11月20日、Tohoku University
- 19. Interactions of phonon, electron, and photon in nitride semiconductors、 Yoshihiro Ishitani, Kensuke Oki, Naomichi Saito, Tsubasa Yamakawa, Daisuke Uehara, Shungo Okamoto, Moe Kikuchi, Keisuke Ebisawa, Bojin Lin, Bei Ma, and Ken Morita、Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors、2018年 11月20日、Tohoku University

強磁場、高圧

- 1. PULSED MAGNET SYSTEM AT MLF IN J-PARC、渡辺真朗、野尻浩之、10th International Workshop on Sample Environment at Scattering Facilities (ISSE)、2019年9月3日、ドイツ、ポツダム
- 2. 放射光その場観察を利用した高配位水素化物の高温高圧合成、齋藤 寛之、材料中の 水素機能解析技術第190委員会 平成30年度第3回講演会、2018年10月26日、仙台
- 3. 放射光その場観察を利用した新規水素化物の高温高圧合成、齋藤 寛之、第15回 水 素量子アトミクス研究会 / 第1回ハイドロジェノミクス研究会、2018年11月15日、柏
- 4. アルミニウム-遷移金属系合金の高温高圧水素化反応、齋藤 寛之、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の新展開:高圧物質科学と地球惑星科学、2018年12月13日、仙台
- 5. Synthesis of novel hydrides using quantum beam techniques、Hiroyuki Saitoh, Masahiro Morimoto, Uno Kazuhito, Tanikami Mai, Kazuhiro Dangi, Shin Murakami, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Shin-ichi Orimo, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo、The 17th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, Korean Neutron Beam Association、2019年1月 8日、太田、韓国
- 6. High-pressure and high-temperature synthesis of novel hydrides、Hiroyuki Saitoh, Mai Tanikami, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Shin-ichi Orimo, Kazutaka Ikeda、International Meeting on Study of matter at extreme conditions (SMEC2019)、2019年4月1日、マイア ミ、アメリカ
- 7. High-pressure synthesis of aluminum-based hydrides、Hiroyuki Saitoh, Masahiro Morimoto, Kazuhiro Uno, Mai Tanikami, Kazuhiro Dangi, Sin Murakami, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Shin-ichi Orimo, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, The 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018), 2018年11月1日、広州、中国
- 8. アルミニウム-遷移金属系合金の高温高圧水素化反応、齋藤 寛之, 森本 勝太, 宇野 和仁, 谷上 真惟, 村上 心, 談儀 和祐, 町田 晃彦, 綿貫 徹, 高 木 成幸, 佐藤 豊人, 折茂 慎一, 池田 一貴, 大友 季哉、水素化物に関わ る次世代学術・応用展開研究会 第5回研究会、2018年11月22日、つくば
- 9. アルミニウム-遷移金属系合金の高温高圧水素化、齋藤 寛之, 森本 勝太, 宇野 和仁, 谷上 真惟, 談儀 和祐, 町田 晃彦, 綿貫 徹, 佐藤 豊人, 高木 成幸, 折茂 慎一, 池田 一貴, 大友 季哉、第59回高圧討論会、2018年11月26 日、岡山
- Al-Co合金の高温高圧水素化反応、齋藤 寛之, 谷上 真惟, 談儀 和祐, 綿貫 徹, 佐藤 豊人, 高木 成幸, 折茂 慎一、日本金属学会 2018年秋期(第163回) 講演大会、2018年9月20日、仙台
- Al-Cr系合金の高温高圧下水素化反応の探索(2)、齋藤 寛之, 宇野 和仁, 綿貫 徹, 佐藤 豊人, 高木 成幸, 折茂 慎一、日本金属学会2019年春期(第164回)講演 大会、2019年3月22日、北千住

照射、原子力(材料)

- 1. Effects of Ti addition on the microstructure and mechanical properties of high purity vanadium alloys、Shen Jingjie, Nagasaka Takuya, Tokitani Masayuki, Muroga Takeo, Matsukawa Yoshitaka, Kasada Ryuta、日本金属学会、 2019年3月22日、東京
- 2019年3月22日、東京 2. Slip-assisted {10-12} twinning in a Zr alloy from a quasi in-situ electron backscatter diffraction observation under uniaxial tensile tests、Huilong Yang, Sho Kano, John McGrady, Hiroaki Abe、金属学会、2018年9月19日、仙台
- 3. 次世代炉向け改良ステンレス鋼の/次世代向け改良ステンレス鋼の中性子照射による 引張特性と微細組織変化、西村光隆、福元謙一、鬼塚貴志、松井秀樹、日本金属学会 北陸信越支部連合講演会、2018年12月1日、長野
- 4. 常陽照射した次世代炉向け改良ステンレス鋼の機械的性質と微細組織変化、西村光 隆、福元謙一、鬼塚貴志、松井秀樹、日本原子力学会、2018年9月5日、岡山大
- 5. Adsorption study of U and Th by N,O-hybrid donor ligand-immobilized hydrogels、Masahiko Nakase, Tomoo Yamamura, Kenji Shirasaki, Iemitsu Nagai, Kenji Takeshita、20th Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications、2018年10月23日、Tenessee: USA

照射、原子力(アクチノイド)

- 1. URh6X4 (X = Si, Ge)の電子状態と伝導特性、芳賀芳範、松本裕司、立岩尚之、山本 悦嗣、山村朝雄、日本物理学会、2019年3月15日、福岡
- 2. Ferromagnetism in intermetallic uranium compounds URh6X4 (X = Si, Ge)、 Yoshinori Haga, Yuji Matsumoto, Naoyuki Tateiwa、International Workshop on Dual Nature of f-Electrons、2018年7月12日、Wroclaw, Poland
- 3. 阻止電場一磁気ボトル型電子分光装置の開発およびU-235mの内部転換電子分光測定、 重河 優大, 笠松 良崇, 山北 佳宏, 安田 勇輝, 近藤成美, 渡邉 瑛介, 篠原 厚、第 62回放射化学討論会、2018年9月18日、京都
- 4.²²⁵Ac/²¹³Biと²¹¹Atの核薬学研究の最先端、鷲山幸信、第58回日本核医学会学術総会、 2018年11月16日、沖縄県宜野湾市
- 5. 短寿命アルファ線核種Ac-225の合理的規制に向けた飛散率測定、山村朝雄, 白崎謙 次, 坂本清志, 菊永英寿, 鷲山幸信, 篠原厚, 吉村崇, 豊嶋厚史, 兼田(中島)加珠 子, 張子見, 永田光知郎, 渡部直史, 大江一弘, 羽場宏光、日本放射線安全管理学 会、2018年12月6日、名古屋
- 動物実験における短寿命アルファ線核種の体内外の分布、兼田(中島)加珠子, 篠原 厚,吉村崇,豊嶋厚史,張子見,永田光知郎,渡部直史,大江一弘,山村朝雄,白崎 謙次,菊永英寿,羽場宏光,鷲山幸信、日本放射線安全管理学会、2018年12月6日、 名古屋
- 7. 短寿命α線核種の飛散率等の基礎データ取得と合理的法規制に向けた安全性検証と放射線管理法の開発、篠原 厚、日本放射線安全管理学会、2019年12月6日、名古屋
- 8. 短寿命α線核種の合理的規制のためのデータ取得による安全性検証と安全管理・教育 方法の開発、篠原厚、吉村崇、豊嶋厚史、兼田加珠子、張子見、永田光知郎、渡部直 史、大江一弘、畑澤順、山村朝雄、白崎謙次、菊永英寿、羽場宏光、鷲山幸信、日本 放射化学会、2019年9月20日、京都
- 9. 短寿命アルファ線放出核種の合理的規制のためのAc-225飛散率の評価、白崎謙次,坂 本清志,菊永英寿,山村朝雄、日本原子力学会東北支部第42回研究交流会、2018年12 月11日、仙台

分光、分析、NMR、メスバウアー

1. Self-bias current introduction method to improve transient response of the emission signal in pulsed radio-frequency glow discharge optical emission spectrometry, Yoko Nunome, Kenji Kodama, Kikuyasu Sasaki, Kazuaki Wagatsuma, 4th International Glow Discharge Spectroscopy Symposium (IGDSS2018)、2018年4月17日、海外:ベルリン、ドイツ

- 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、第78回分析化学討論会、 2018年5月27日、国内:山口
- 3. Ce:GAGG 結晶における浅い電子捕獲中心の起源、八木橋 亨, 渡邊 真太, 北浦 守, 鎌田 圭, 黒澤 俊介, 大西 彰正, 原 和彦、第79回応用物理学会秋季学術講演会、 2018年9月21日、名古屋
- 4. Ce3+をドープしたGdxLu3-xAl2Ga3012混晶の浅い電子捕獲中心の赤外吸収、八木橋亨, 北浦 守, 鎌田 圭, 黒澤俊介, 渡邊真太, 大西彰正, 原 和彦、第38回希土類討論 会、2018年5月15日、東京
- 5. ガドリニウムガーネット結晶中の優先占有サイトと格子ゆらぎに関する研究、北浦 守,谷本 拓, 鎌田 圭, Kyoung Jin Kim, 吉野将生, 伊奈稔哲, 山根久典, 渡邊真 太, 東 純平, 山本 勇, 大西彰正, 臼杵 毅、第34回希土類討論会、2018年5月15日、 東京
- 6. Mg2+ codoping effect on shallow electron traps in Ce:GAGG crystals、Mamoru Kitaura、The 2018 Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2018)、2018年7月9日、Bydgosczc, Poland
- 7. Mn_{3-x}Fe_xGa組成変調薄膜の作製と磁気特性、佐藤 啓, 片山靖和, 嶋 敏之, 土井正 晶、日本磁気学会、2018年9月13日、東京
- 8.229-Th異性体準位のTESマイクロカロリメータを用いた分光研究、村松 はるか、第18 回 高エネルギー宇宙物理連絡会、2019年3月19日、東京大学 本郷キャンパス
- 9. 原子核時計の実現に向けて、山口 敦史、異分野基礎科学研究所特別講演会、2018年 12月14日、岡山大学 理学部
- 10. 原子核時計実現に向けたTh-229原子核時計遷移探索実験、山口 敦史, 村松 はるか, 満田 和久, 湯浅 直樹, 前畑 京介, 中村 圭佑, 滝本 美咲, 羽場 宏光, 菊永 英 寿、2019重元素核化学ワークショップ、2019年3月27日、理化学研究所 和光事業所
- 11. トリウム229異性体のX線マイクロカロリメータを用いた分光実験、村松 はるか,湯 浅 直樹,林佑,紺野良平,山口 敦史,満田 和久,山崎 典子,菊永 英寿,中村 圭佑,滝本美咲,前畑 京介、日本物理学会 第74回年次大会、2019年3月14日、九州 大学(伊都キャンパス)
- 12. TES型マイクロカロリーメータによる233U線源のγ線スペクトルの解析手法、湯浅 直樹, 前畑 京介, 村松 はるか, 満田 和久, 山口 敦史, 中村 圭佑、第79回 応用物理 学会秋季学術講演会、2018年9月21日、名古屋国際会議場

中性子、電子、イオン、X線散乱

- 1. 共鳴非弾性X線散乱による電子励起の観測、石井賢司、量子ビーム若手研究会/CMRC プロジェクト研究会「超伝導体とその周辺物質に対する量子ビーム研究の新展開」、 2019年3月6日、仙台
- 2. Reduction annealing effects on charge and spin excitations in Nd_{2-x}Ce_xCuO₄、 Kenji Ishii, Shun Asano, Masaki Fujita, Masumi Ashida, Jun-ichiro Mizuki, Biqiong Yu, Martin Greven, Jun Okamoto, Amol Singh, Di-Jing Huang, Workshop on Resonant Inelastic and Elastic X-ray Scattering 2018、2018年6月25日、 Didcot, England
- 3. 硬X線偏光計PoGO+による「はくちょう座X-1」の観測結果、高橋 弘充、大気球シンポ ジウム、2018年11月1日、国内:相模原
- 4. 硬X線偏光計PoGO+気球実験によるブラックホール連星系「はくちょう座X-1」の観 測、高橋 弘充、日本物理学会2018年秋季年会、2018年9月14日、国内:松本
- 5. 硬X線偏光検出器 PoGO+気球実験による Cygnus X-1 の偏光観測、高橋 弘充、日本天 文学会2018年秋季年会、2018年9月19日、国内:姫路
- 6. Performance Study of Large CsI(TI) Scintillator with MPPC Readout、Kento Torigoe、New eyes on X-ray astrophysical with Japanese and Chinese observatories、2018年11月19日、国内:相模原
- 7. Performance Study of Large CsI(TI) Scintillator with MPPC Readout、Kento Torigoe、the 5th International Workshop on New Photon-Detectors (PD18)、2018 年11月27日、国内:東京
- 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、亀井雄斗、 LBGT2019、2019年3月10日、仙台
- 9. Study on Liquid Scintillator Purification using a Metal Scavenger、亀井雄 斗、地下素核国際会議2019、2019年3月8日、仙台

- 10. メタルスカベンジャーを用いた液体シンチレータ検出器の極低放射能化、亀井雄斗、 アルファ放射体実験室利用研究会、2019年2月15日、仙台
- 11. 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(2)、亀井雄 斗、日本物理学会2018年秋季大会、2018年9月15日、松本
- 12. Neutrinoless Double Beta Decay and Liquid Scintillator Detector、亀井雄斗、 International School for Strangeness Nuclear Physics 2018、2018年8月1日、大阪
- 13. メタルスカベンジャーによる液体シンチレータの純化(2)、亀井雄斗、SMART2018、 2018年5月17日、沖縄

計算材料科学

- 1. クラスレート半導体Ba8Ga6Sn30のゲストイオンポテンシャルと電磁場相互作用の検 討、福田遼太,赤井光治,岸本堅剛,小柳剛,栗巣普揮,山本節夫、第15回日本熱電 学会学術講演会、2018年9月14日、仙台
- 2. クラスレート半導体Cs-Ba-Ga-Snの欠陥準位に関する電子状態の検討、岸本堅剛,赤 井光治、第15回日本熱電学会学術講演会、2018年9月13日、仙台
- 3. プローブ顕微鏡で発生したフォノンのシミュレーション研究、仙田康浩、第66回応用 物理学会春季学術講演会、2019年3月9日、東京
- 4. 摩擦力顕微鏡の計算機シミュレーション、仙田康浩、第79回応用物理学会秋季学術講 演会、2018年9月19日、名古屋
- 5. 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II、 仙田康浩、日本物理学会 2018年秋季大会、2018年9月12日、京都
- 6. Computational Model of Friction Force Microscope、Yasuhiro Senda、14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14)、2018年10月22日、仙台、日本
- 7. Electronic State and Optical Response in a Hydrogen-bonded Molecular Conductor、Makoto Naka、International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2018、2018年7月2日、BEXCO, Busan, Korea

発 行 日	2019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
