



# <sup>令和元年度</sup> 東北大学金属材料研究所 研究部共同研究報告

Research Activity of RDG Collaboration Research in 2019, Institute for Materials Research, Tohoku University.







A two-dimensional metal-organic frameworks (MOFs) having a flexible hollow sheet-type structure,  $\{Fe^{II}(pz)[Au^{III}(CN)_4]_2\}$  (pz = pyrazine; **FeAu**), exhibits remarkable magnetic and structural switching associated with MeOH adsorption and desorption. In situ X-ray diffraction measurement and Rietveld analysis of MeOH clathrate (**FeAu**-MeOH) revealed that the structure was reversibly changed between the close-form and the openform with 90 degree rotation of pz pillar ligands through uptake/release of MeOH.

\*Masaaki Ohba, Haruka Yoshino Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University

### はじめに

#### 研究部共同利用委員会 委員長 杉山 和正

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。令和元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。さらに、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、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。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。認定後は、 ただちに海外研究者を受け入れる制度設計を行い、平成30年度に38件、令和元年度に60件の 国際課題を採択し、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努めております。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。

令和元年度の研究部の共同研究では、国立大学 93 件 (30 大学)、公立大学 7 件 (5 大学)、私 立大学 15 件 (12 大学)、国立共同利用機関 5 件 (3 機関)、国立研究開発法人 13 件 (6 機関)、 高等専門学校 5 件 (5 校)、その他の国内研究機関等 3 件 (1 機関)、海外機関 39 件 (34 機関) の合計で 180 件が採択されました。本報告は令和元年度に行われたこれらの研究部共同研究報 告書(国際課題は平成 30 年度実施分も含む)をまとめたもので、材料物性研究部、材料設計研 究部、物質創製研究部、材料プロセス・評価研究部、ワークショップの報告書を収録していま 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(104 件)、新素材共同研究開発センター(96 件)、強磁場超伝導材料研究センター(119 件)、 計算材料学センター(39 件)および中性子物質材料研究センター(19 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。

#### Introduction

On behalf of the staff of the Institute for Materials Science (IMR), Tohoku University, I am pleased to present the "Activity Report on the Collaborative Research of the Research Divisions, 2019". This report contains scientific highlights and the corresponding statistical data on the collaborative research projects for the fiscal year 2019. I hope that this latest issue will lead many scientists to new advanced areas of materials science.

The Institute for Materials Science, Tohoku University (IMR) was certified as a Joint Usage/Research Center for Materials Science in April 2010, and has been promoting nationwide collaborative research as a global core research center in materials science. In the mid-term evaluations in 2015 and 2018, our own internationalization efforts were highly rated, with the highest score in the comprehensive evaluation. Furthermore, our institute IMR was certified as an International Joint Usage/Research Center in November 2018. Following this honorable certification, we developed an advanced system to accept overseas researchers, and adopted 38 and 60 international projects in 2018 and 2019, respectively. IMR accelerates activities to form the world's top-level research center in the field of materials science, based on the philosophy of contributing to the development of civilization and the well-being of humankind by creating new materials that are truly useful to society.

For the fiscal year 2019, in the Research Divisions, a total of 180 projects were undertaken in the category of collaborative research. This activity report is a compilation of those studies conducted in 2019.

In addition to the activity reports listed here, a number of joint research projects are also being promoted at the International Research Center for Nuclear Materials Science, the Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials, the High Field Laboratory for Superconducting Materials Research, the Center for Computational Materials Science, and the Center of Neutron Science for Advanced Materials. We would appreciate it if you could read those corresponding reports as well.

Research Committee for Institute for Materials Research, Chairman, Kazumasa Sugiyama

December, 2020

### 令和元年度 研究部共同研究 採択一覧 List of RDG collaboration research in FY2019 Adoption

機関別件数

Number of cases by institution

機関/INSTITUTION	件数/NUMBER
国立大学	03
National University	33
公立大学	7
Public University	
私立大学	15
Private University	15
国立共同利用機関	5
National Collaboration Research	J
国立研究開発法人	12
National Research Development Corporation	15
高等専門学校	5
College of Technology	J
その他	3
Other	J
海外機関	30
Overseas Institution	
合計 Total	180



### 地域別件数

Number of cases by area

地域/AREA	件数/NUMBER
北海道 Hokkaido	6
東北 Tohoku	37
関東 Kanto	35
中部 Chubu	15
近畿 Kinki	24
中国 Chugoku	10
四国 Shikoku	3
九州·沖縄 Kyushu,Okinawa	11
海外 Overseas	39
合計 Total	180



### 研究部共同研究等件数調べ Number of RDG collaboration research

### FY2014~FY2019

$\backslash$	重点	研究	一般	研究	若手萌	芽研究	ワーク	ショップ	挑戦	研究	若手海	外派遣	ブリッ	ジ研究		†
	<b>Priority research</b>		General	research	Challengin	g Research	Work	shop	Challengi	ng Project	Oversea	Research	Bridege	Research	То	tal
	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数
	Proposal	Adopted	Proposal	Adopted	Proposal	Adopted	Proposal	Adopted	Proposal	Adopted	Proposal	Adopted	Proposal	Adopted	Proposal	Adopted
平成26年度 FY2014	1	1	102	100	13	13	9	9							125	123
平成27年度 FY2015	5	5	111	111	10	10	6	6							132	132
平成28年度 FY2016	3	3	104	104	10	10	5	5							122	122
平成29年度 FY2017	1	1	100	100	6	6	8	8							115	115
平成30年度 FY2018	6	6	126	124	10	10	9	9			9	9	2	2	162	160
令和元年度 FY2019	1	1	136	134	11	11	10	10	2	2	14	14	8	8	182	180

※追加申請を含む / Include additional proposal



Ħ

次

### Table of Contents

# A: 材料物性研究部 Materials Property Division

### 1. 磁性絶縁体におけるスピン緩和の微視的理論 / Microscopic theory of spin relaxations in magnetic insulators 山本 慧 /Kei Yamamoto 2. 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 /In situ observation of epitaxial growth of silicon-based alloy semiconductor by printing and firing 宇佐美 徳隆 /Noritaka Usami (名古屋大学 /Nagoya University) ······ A3 3. 固体電気化学を用いたクラスレート化合物の内包イオン交換 /Ion exchange using solid-state electrochemistry in clathrate compounds 藤岡 正弥 /Masaya Fujioka (北海道大学 /Hokkaido University) ······ A5 4. Study of optical properties of Na from ultraviolet to vacuum ultraviolet region ガバイノ ジャックリン /Jacquelynn Gabayno (大阪大学 /Osaka University) ······ A7 5. ホウ酸系光学結晶のガンマ線照射耐性と屈折率変化 /Research of gamma-ray irradiation resistance and refractive index of borate optical crystals 猿倉 信彦 /Nobuhiko Sarukura (大阪大学 /Osaka University) ······ A9 6. スピン流材料候補としての有機伝導体のスピン緩和現象 /Spin relaxation phenomenon of organic conductors as spin current material candidates 中村 敏和 /Toshikazu Nakamura (分子科学研究所 /Institute for Molecular Science) …………… A12

7.	中性子散乱用パルス強磁場環境の開発とその応用 /Development of pulsed magnet system for quantum beam and their application for material science
	渡辺 真朗 /Masao Watanabe (日本原子力研究開発機構 /JAEA) A14
8.	分子性磁性体が強磁場中で発現する量子磁気特性 /Quantum magnetic properties of molecuar magnets in high magnetic fields 細越 裕子 /Yuko Hosokoshi (大阪府立大学 /Osaka Prefecture University)
9.	三角格子 Kitaev-Heisenberg 反強磁性体候補物質 A <sub>2</sub> LiRuX <sub>6</sub> (A=Cs, Rb, X=Cl, Br) の低温量子磁性 /Low-temperature quantum magnetic properties of A <sub>2</sub> LiRuX <sub>6</sub> (A=Cs, Rb, X=Cl, Br): candidate of triangular lattice Kitaev- Heisenberg antiferromagnet 田中 秀数 /Hidekazu Tanaka (東京工業大学 /Tokyo Institute of Technology) A20
10.	分子性導体におけるスピン流物性の研究 /Study of spin current physics in molecular conductors 中 惇 /Makoto Naka (早稲田大学高等研究所 /Waseda Institute for Advanced Study)… A23
11.	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 / Low temperature magnetism of gold nano particles contained in electrochemical sugar recognition system 後藤 貴行 /Takayuki Goto (上智大学 /Sophia University)
12.	分子性固体が示す誘電性とトポロジカル物性に関する第一原理計算 /First- principles study of dielectric and topological properties of molecular solids 圓谷 貴夫 /Takao Tsumuraya (熊本大学 /Kumamoto University)
13.	高圧ねじり加工で作製された NbTi 合金の超伝導特性:臨界電流密度の磁場依存 性 /Superconducting property in NbTi alloy processed by high-pressure torsion
	西嵜 照和 /Terukazu Nishizaki (九州産業大学 /Kyushu Sangyo University)

14.	Study of hierarchical lattice dynamics coupled to spin and charge degree of freedom in the organic dimer-Mott insulator 松浦 直人/Masato Matsuura (総合科学研究機構 /Comprehensive Research Organization for Science and Society)	A35
15.	銅酸化物超伝導体 Pr <sub>1.4-x</sub> La <sub>0.6</sub> Ce <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> における2キャリア状態の検証 / Verification of two-carrier state in the cuprate superconductors Pr <sub>1.4-x</sub> La <sub>0.6</sub> Ce <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> 石井 賢司 /Kenji Ishii (量子科学技術研究開発機構 /National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology)	A37
16.	電子添加型銅酸化物高温超伝導体における格子振動/スピン励起と電子系の 結合 /Phonons and magnetic excitations in electron-doped type high-Tc cuprate superconductor 池内 和彦 /Kazuhiko Ikeuchi (総合科学研究機構 /Comprehensive Research Organization for Science and Society)	A40
17.	T' 型電子ドープ系銅酸化物高温超伝導体における還元処理と電子状態に関す る研究 /Study of the reduction annealing and electronic states in the T'- type electron-doped high-Tc cuprate superconductors 足立 匡 /Tadashi Adachi (上智大学 /Sophia University)	A43
18.	La 核高偏極実現のためのペロブスカイト系 La 標的結晶の基礎研究 / Fundamental investigation of perovskite-based lanthanum target crystals for realization of a highly nuclear polarization of lanthanum 飯沼 昌隆 /Masataka linuma (広島大学 /Hiroshima University)	A45
19.	中性子非弾性散乱実験用大型単結晶試料の育成 /Large Single Crystal Growth for neutron inelastic scattering experiments 小林 理気 /Riki Kobayashi (琉球大学 /University of the Ryukyus)	A47
20.	層状ペロブスカイト型 Co 酸化物における頂点酸素スピンによる電気磁気効果の 研究 /Study for apical oxygen spin with magnetoelectric effect in layered perovskite cobalt oxide 宮崎 正範 /Masanori Miyazaki (室蘭工業大学 /Muroran Institute of Technology)	A49

銅酸化物高温超伝導体の表面状態の理論的研究 /Theoretical study on the surface states of High-Tc cuprate superconductors 久保木 一浩 /Kazuhiro Kuboki (神戸大学 /Kobe university)
Research on development of ultra low temperature / high frequency ESR / NMR double magnetic resonance equipment 石川 裕也 /Yuya Ishikawa (福井大学 /Fukui university) ····································
3D プリンタによる高分解能ラジアルコリメータの作製 /Fabrication of high- resolution radial collimator with 3D printer 本田 孝志 /Takashi Honda (高エネルギー加速器研究機構 /KEK)
Practical training of an advanced neutron-scattering experiment with the FLEXX spectrometer at BER II -Participation in the neutron experiment for clarifying magnon polaron induced anti-crossing gap in YIG- 池田 陽一/Yoichi Ikeda (東北大学金属材料研究所/IMR, Tohoku University) A60
Crystallization of Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> alloy semiconductor during rapid cooling for thermoelectric applications Mukannan Arivanandhan (Anna University) A62
In situ Observation of the Solidification Interface and Grain Boundary Development of Two Silicon Seeds with Simultaneous Measurement of Temperature Profile and Undercooling Chung-wen Lan (National TAIWAN University) A64

# B: 材料設計研究部

# Materials Design Division

1.	Direct visualization of nonreciprocal and topological phonon dynamics by microwave impedance microscopy. 新居 陽一/Yoichi Nii (東北大学金属材料研究所/IMR, Tohoku University) B1
2.	Cooling Strategies for the Atomization of Glass-Forming Alloys Volker Uhlenwinkel (Leibniz Institute for Materials Engineering IWT) ······ B3
3.	金属材料の表面改質を考慮した接触・摩擦モデリング/Contact and friction mechanics for surface treatment in metals 渡邊 育夢/Ikumu Watanabe (物質・材料研究機構/National Institute for Materials Science) … B4
4.	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 /Effect of two types of martensite microstructures on development of ferrous martensite morphology 森戸 茂一 /Shigekazu Morito (島根大学 /Shimane University) B7
5.	低・中炭素鋼の調和組織制御による組織形成と力学特性 /Microstructure and mechanical properties of a harmonic structure designed Low and Medium C steels
6.	α鉄における炭素・窒素と合金元素の原子間相互作用 /Atomic interaction of carbon and nitrogen with alloying elements in α iron 沼倉 宏 /Hiroshi Numakura (大阪府立大学 /Osaka Prefecture University)
7.	The effect of defects on segregation of solute atoms and precipitation in Mg alloys Gu Xinfu (Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing)

8.	Alloying elements distribution in the complex microstructure of Al added carbide free bainite steels 余浩/Hao Chen (Tsinghua university/Tsinghua university) ······ B25
9.	Effects of austenite reversion behavior on the retained austenite in low alloy TRIP steel Zhang Xianguang (School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing)
10.	シミュレーションによる摩擦と高効率熱電材料の基礎研究 /Simulation studies for friction mechanism and high-efficiency thermoelectric materials 仙田 康浩 /Yasuhiro Senda (山口大学 /Yamaguchi University)
11.	Laser induced magnetization dynamics in lanthanides Carva Karel (Charles University) B40
12.	低合金 TRIP 鋼板の疲労特性およびプレス成形性 /Fatigue Properties and Press Formability of High Strength Low Alloy TRIP Steel Sheets 長坂 明彦 /Akihiko Nagasaka (長野工業高等専門学校 /National Institute of Technology, Nagano College)
13.	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 /Analysis of pressure dependent deformation and fracture of low-alloy TRIP-steels based on three-dimensional micro-structural observation 松野 崇 /Takashi Matsuno (鳥取大学 /Tottori University) B46
14.	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 -3/Absorption study on specific trivalent lanthanide and valence-different uranium ions by ligand- immobilized soft materials-3 中瀬 正彦 /Masahiko Nakase (東京工業大学 /Tokyo Institute of Technology) B50
15.	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 /Correlation between microstructural evolution and mechanical property change in neutron irradaited materials in JMTR and JOYO 福元 謙一 /Ken-Ichi Fukumoto (福井大学 /University of Fukui)

16.	ハイエントロピー合金における転位と照射欠陥の相関 /Interaction between islocation and irradiation defects in high entropy alloys 藪内 聖皓 /Kiyohiro Yabuuchi (京都大学 /Kyoto University)	ŀ
17.	'オン照射した金属材料の表面硬さに及ぼす水素の効果 /Effect of Hydrogen n surface hardness of ion-irradiated metals 佐藤 紘一 /Koichi Sato (鹿児島大学 /Kagoshima University)	7
18.	みを含む液体金属との共存性に優れた Al 添加低放射化バナジウム合金の探索 / nvestigation for Al-added low-activation vanadium alloys compatible with quid metals containing lead 長坂 琢也 /Takuya Nagasaka (核融合科学研究所 /National Institute for Fusion Science) B59	)
19.	- ノインデンテーション法によるヘリウム誘起繊維状ナノ構造形成メカニズム O解明 /Study of the helium induced nano-fiber formation mechanism by ano-indentation techniques 伊庭野 健造 /Kenzo Ibano (大阪大学 /Osaka University)	
20.	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 /Study n mechanism of material property degradation by high-energy particles radiation 宮澤 健 /Takeshi Miyazawa (東北大学工学研究科量子エネルギー工学専攻 /Department of Quantum Science & Energy Engineering,Tohoku University) B63	3
21.	tudy of the Pressure Effects on Emission Spectra, Band Gap Energy nd Crystal Structure of Nd <sup>3+</sup> -doped Garnets for Pressure Sensors Víctor Lavín della Ventura (University of La Laguna, Spain)	ŀ
22.	夏合構造を有する新規熱電材料の開発 /Development of thermoelectric naterials with complex structure 荻野 拓 /Hiraku Ogino (産業技術総合研究所 /National Institute of Advanced Industrial Science and Technology )	-
23.	ξ機シンチレーターの中性子応答の測定 /Measurement of neutron response n inorganic scintillators 伏見 賢一 /Kenichi Fushimi (徳島大学 /Tokushima University)	7

24.	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 /Optical study of multiple doping in oxide scintillators 清水 俊彦 /Toshihiko Shimizu (大阪大学 /Osaka University)	)
25.	新規開発シンチレータの詳細測定と応用 /Detail measurements and applications of newly developed scintillators 高橋 弘充 /Hiromitsu Takahashi (広島大学 /Hiroshima University)	Ĺ
26.	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 /Development of the phoswich scintillator for low-enery particle identification 川畑 貴裕 /Takahiro Kawabata (大阪大学 /Osaka University)	1
27.	ミュオン偏極を保持するフッ化物シンチレータの開発 /R&D studies of Fluorine compound scintillating materials for preserving muon spin polarization 清水 俊 /Suguru Shimizu (大阪大学 /Osaka University)	7
28.	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 /Band Gap Calculations of XAG (X = Y, Lu and Gd) Crystals for Scintillator Applications ムイ ヴィエト・ロン /Mui Luong (大阪大学 /Osaka University)	)
29.	Pr および Ce イオンとの同時ドーピングによる APLF ガラスの減衰時間の改 善 /Improving APLF glass decay time through co-doping with Pr and Ce ions エンピゾ メルヴィンジョン /Melvinjohn Empizo (大阪大学 /Osaka University)	3
30.	サファイア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 /Evaluation of properties of Zinc Aluminate UV emitting phosphor by thin-film preparation 小南 裕子 /Hiroko Kominami (静岡大学 /Shizuoka University)	7

31.	新規高エネ/ of a novel nuclear me	ルギー分解能シンチレータの開発と核医学への応用 /Development high energy resolution scintillator and its application for edicine 山谷 泰賀 /Taiga Yamaya (量子科学技術研究開発機構 /National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology)
32.	圧電単結晶 temperatur	を用いた高温圧力センサーの開発 /Development of high- re pressure sensors using piezoelectric single crystal 唐木 智明 /Tomoaki Karaki (富山県立大学 /Toyama Prefectural University)
33.	IR-FZ 法に: by the infr	おける酸化物単結晶の大口径化 /Growth of large crystal of oxide ared convergent heating floating zone method 綿打 敏司 /Satoshi Watauchi (山梨大学 /Yamanashi University)
34.	二重ベータ) for double	崩壊探索用シンチレータ結晶の新規開発 /Scintillator development beta decay search 飯田 崇史 /Takashi lida (筑波大学 /Tsukuba University)
35.	マイクロ引 oxide cryst	き下げ法による酸化物単結晶・混晶育成に関する研究 /Study on al growth by micro-pilling-down technique 太子 敏則 /Toshinori Taishi (信州大学 /Shinshu University)
36.	レーザー照 Investigatio irradiation	射下での高効率発光を示す各種シンチレーター材料の探索 / on of scintillators with high luminous efficiency under laser 江島 丈雄 /Takeo Ejima (東北大学多元物質科学研究所 /IMRAM,Tohoku University) B106
37.	Growth of	silicates and garnets for scintillation application Pejchal Jan (Institute of Physics, Czech Academy of Sciences) B108
38.	Growth and	d characterization of ternary alkali metallic halides Kral Robert (Institute of Physics, Czech Academy of Sciences in Prague, Czech Republic)

### C: 物質創製研究部

# Materials Development Division

1.	Ag <sub>3</sub> AuTe <sub>2</sub> petzite の結晶構造精密化と金銀化合物の化学結合性 /Crystal structure analyses of fluorescent sheelite-powellite solid-solution 吉朝 朗 /Akira Yoshiasa (熊本大学 /Kumamoto University)
2.	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 /Crystallographic study of shock-darkened olivine in Martian meteorites 三河内 岳 /Takashi Mikouchi (東京大学 /The University of Tokyo)
3.	オーダー型ランガサイト系結晶の高温物性評価と精密結晶構造解析 /Electrical characterization and crystal structure analysis of order-type langasite family crystals at high temperature 武田 博明 /Hiroaki Takeda (東京工業大学 /Tokyo Institute of Technology)
4.	藍鉄鉱 Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O における鉄の挙動と結晶構造の変化 /The behavior of iron and the change of crystal structure in the Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O 大嶋 江利子 /Eriko Ohshima (一関工業高等専門学校 /National Institute of Technology, Ichinoseki College)
5.	高圧法により合成した水銀含有第9族遷移金属酸化物の結晶構造と機能物 性 /Crystal structure and functional properties of mercury including transition-metal oxides of group nine prepared by high-pressure method 山本 文子 /Ayako Yamamoto (芝浦工業大学 /Shibaura Institute of Technology)
6.	<ul> <li>不純物をドープした炭酸カルシウムの低温下での秩序-無秩序転移の観察 /</li> <li>Order-disorder transformation on impurity-doped calcium carbonate at low temperature</li> <li>鍵 裕之 /Hiroyuki Kagi         (東京大学 /The University of Tokyo)</li></ul>
7.	Na-GTS 型チタノシリケートの Cs イオン交換特性と結晶構造特性 /Cs ion exchange and crystal structural properties of sodium GTS-type titanosilicate 中塚 晃彦 /Akihiko Nakatsuka (山口大学 /Yamaguchi University)

8.	非晶質炭酸カルシウムの局所構造と結晶化過程の相関の解明 /Structure and Crystallization of Amorphous Calcium Carbonate 有馬 寛 /Arima Hiroshi (総合科学研究機構 /Comprehensive Research Organization for Science and Society)
9.	Tetradymite 系列鉱物の構造決定 /Structural study on tetradymite group minerals
	栗林 貴弘 /Takahiro Kuribayashi (東北大学理学研究科地学専攻 /Graduate School of Science, Tohoku University) ····································
10.	リチウムイオン二次電池正極材料の酸素アニオンによる電荷補償時の化学状態 観察 /Chemical state analysis of Li ion in positive electrode materials of lithium-ion secondary batteries. 大石 昌嗣 /Masatsugu Oishi (徳島大学 /Tokushima University)
11.	液体金属 / 遷移金属酸化物界面における完全濡れの機構解明と応用 /Mechanism and applications of perfect wetting at interface between liquid metals and metal oxides 野瀬 嘉太郎 /Yoshitaro Nose (京都大学 /Kyoto University)
12.	High-Magnetic Field Acoustic Resonance Spectroscopy for the Characterization of Advanced Structural and Functional Materials – Metallic Glasses Luckabauer Martin (Faculty of Engineering Technologies (CTW), University of Twente) 
13.	疑似三次元型多孔性磁性体のゲスト応答性 /Guest responsivity of porous magnets having quasi 3D framework 大場 正昭 /Masaaki Ohba (九州大学 /Kyushu University)
14.	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 /Collaboration between theory and experiment: Elucidation of mechanism of ferromagnetic interaction in dinuclear manganese(III) Schiff-base complexes 北河 康隆 /Yasutaka Kitagawa (大阪大学 /Osaka University)

15.	酸化グラフ of nanoco	ェンナノシートを用いたナノコンプレッサーの開発 /Development mpressor by using graphene oxide 速水 真也 /Shinya Hayami (熊本大学 /Kumamoto University)
16.	多重外場応 Complex	答型錯体の設計 /Design of Multi-stimulus Responsive Metal
		張 浩徹 /Chang Hochol (中央大学 /Chuo University) ····································
17.	Structural Alloys	Heterogeneities and Mechanical Behavior of Amorphous
		Jichao QIAO (Northwestern Polytechnical University) C45
18.	金属ガラス on rejuver	の熱的歪みによる若返りの構造学的探求 /Structural investigations nations by the thermal strain in metallic glasses 細川 伸也 /Shinya Hosokawa (熊本大学 /Kumamoto University)
19.	非アフィン Structural affine The	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 / Inhomogeneity in Metallic Glasses Approached through Non- mal Strain Phenomenon 山崎 由勝 /Yoshikatsu Yamazaki (宇部工業高等専門学校 /National Institute of Technology, Ube College)
20.	Zr 基金属太 of dissimil	ガラスリボン材を用いた異種金属板材のスポット溶接 /Spot welding ar metal plates using Zr-based metallic glass ribbons 山本 篤史郎 /Tokujiro Yamamoto (宇都宮大学 /Utsunomiya University)
21.	金属ガラス	成形シミュレーション /Forming simulation of metallic glass 麻 寧緒 /Ma Ninshu (大阪大学 /Osaka University)
22.	The study potentially	of the possibility of obtaining porous nickel tubes, which can be used as anodes for micro-tubular fuel cells Matvienko Aleksandr (Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences)

23.	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 /Spin dynamics measurements in nano size magnets for spin injection using spin pumping 神田 哲典 /Tetsunori Koda (大島商船高等専門学校 /National Institute of technology, Oshima college)
24.	磁性金属ヘテロ構造におけるスピン軌道結合効果 /Spin-orbit coupling phenomena in magnetic heterostructures 温 振超 /Zhenchao Wen (物質・材料研究機構 /National Institute for Materials Science) … C70
25.	正方晶 FeCo 基合金薄膜の一軸磁気異方性と高機能化 /Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy of Tetragonally Distorted FeCo Based Thin Films 長谷川 崇 /Takashi Hasegawa (秋田大学 /Akita University) ····································
26.	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 /Study on superconducting spintronic devices using highly spin- polarized Heusler alloys 重田 出 /Iduru Shigeta (鹿児島大学 /Kagoshima University)
27.	Development and characterisation of a new half-metallic antiferromagnet 廣畑 貴文 /Atsufumi Hirohata (ヨーク大学 /University of York)
28.	「静電浮遊法」を用いたボロン系液体急冷による半導体準結晶の探索 /Search for Semiconducting Quasicrystal by Melt-quenching of Boron using "Electrostatic Levitation" 木村 薫 /Kaoru Kimura (東京大学 /The University of Tokyo)
29.	データ駆動型のコロイド結晶成長研究に向けた数値情報抽出 /Numerical data extraction for data driven crystal growth of colloidal particles 沓掛 健太朗 /Kentaro Kutsukake (理化学研究所 /RIKEN) ····································
30.	溶液成長における溶液構造と結晶性との相関の解明 /Relationship between solution structure and crystal quality for solution growth 小泉 晴比古 /Haruhiko Koizumi (三重大学 /Mie University)

31.	引力系コロイドの2D および3D 結晶化過程の研究 /Studies on 2D and 3D crystallization of attractive colloidal systems 山中 淳平 /Junpei Yamanaka (名古屋市立大学 /Nagoya City University)
32.	光電子ピンセットを用いた電場勾配操作によるタンパク質の結晶化の研究 /The study of protein crystallization by the control of electric field gradients using optoelectronic tweezers 山﨑 智也 /Tomoya Yamazaki (北海道大学 /Hokkaido University)
33.	静電浮遊法を用いた Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 融体の熱物性測定 /Thermophysical property measurements of Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> melt by an electrostatic levitation furnace 小山 千尋 /Chihiro Koyama (宇宙航空研究開発機構 /Japan Aerospace Exploration Agency) … C99
34.	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 /Development of novel hydrogen storage materials with controlled ion mobility 中川 祐貴 /Yuki Nakagawa (北海道大学 /Hokkaido University)
35.	バナジウム系合金水素化物における水素貯蔵特性の劣化機構解明 /Degradation mechanism for hydrogen storage properties of vanadium alloy hydrides 池田 一貴 /Kazutaka Ikeda (高エネルギー加速器研究機構 /KEK)
36.	新規アルミニウム - 遷移金属合金水素化物の探索 /Search for novel aluminum- transition metal alloy hydrides 齋藤 寛之 /Hiroyuki Saitoh (量子科学技術研究開発機構 /National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology)
37.	水素化物ターゲットを利用した希土類系水素化物薄膜の作製と物性探索 / Physical properties investigation of rare-earth hydride thin films fabricated by hydride targets 清水 亮太 /Ryota Shimizu (東京工業大学 /Tokyo Institute of Technology)
38.	バルク Mg および Mg-Al-Zn 合金中に生成した MgH <sub>2</sub> の脱水素化機構の解明 / Dehydrogenation mechanism from MgH2 which formed in bulk Mg and Mg-Al-Zn alloys 近藤 亮太 /Ryota Kondo (関西大学 /Kansai University)

### 39. Investigation of the Interaction of Diamond and Nanodiamond with Binary Metallic Alloys

### D: 材料プロセス・評価研究部

# Materials Processing and Characterization Division

1.	準安定βチタン合金の相安定性とβ安定化元素 /Phase stability and beta- stabilizing elements of meta-stable beta Ti alloys 村山 洋之介 /Yonosuke Murayama (新潟工科大学 /Niigata Institute of Technology)	D1
2.	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 /Analysis of microstructure and mechanism of low temperature superplasticity of Ti alloy having an ultrafine grained heterogenous microstructure 松本 洋明 /Hiroaki Matsumoto (香川大学 /Kagawa University)	D3
3.	Ti-Nb 合金のフレッティング摩耗挙動に及ぼす組織の影響 /Effect of microstructure on Ti-Nb alloy 三浦 永理 /Eri Miura (兵庫県立大学 /University of Hyogo)	D5
4.	歯科補綴装置への付加造形技術の応用 /Application of additive manufacturing for dental prosthetic devices 武本 真治 /Shinji Takemoto (岩手医科大学 /Iwate Medical University)	D7
5.	コバルトクロム合金製付加造形体の陶材焼付金属冠への応用 /Application of additive manufactured cobalt chromium alloy for porcelain-fused metal crown 澤田 智史 /Tomofumi Sawada	
	(岩手医科大学 /Iwate Medical University)	D9
6.	歯科用 Co - Cr - W 合金の高温酸化挙動に関する研究 /High temperature oxidation behavior of Co-Cr-W-based dental alloys 森 真奈美 /Manami Mori (仙台高等専門学校/National Institute of Technology, Sendai Colle	ege)
		D11

7.	急冷鉄基磁歪合金の結晶制御および異相ナノ界面シナジー効果による応力感 受率増大 /High stress sensitivity by the synergetic design of combining the crystalline anisotropy and nano-interface lamination morphology in rapidly solidified iron-based magnetostrictive alloys 古屋 泰文 /Yasubumi Furuya (東北大学マイクロシステム融合研究開発センター(西澤潤一記念研究 センター内) /Micro system Integration Center (Jun-ichi Nishizawa Research Center), Tohoku University) D13
8.	Development of New Cobalt-Base Alloy for Intravascular Stents Kartika Ika (Indonesian Institute of Sciences) D16
9.	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 / Energy measurement of the lowest isomer level in Th-229 by transition edge sensors 山口 敦史 /Atsushi Yamaguchi (理化学研究所 /RIKEN) ······ D19
10.	3 元系ウラン化合物の物質探索 /Exploring materials of uranium ternary compounds 大橋 政司 /Masashi Ohashi (金沢大学 /Kanazawa University)
11.	メスバウァー分光法を用いた擬ホイスラー合金の超微細磁気構造の解析 / Analysis of hyperfine structures for advanced functional materials by Mössbauer spectroscopy 土井 正晶 /Masaaki Doi (東北学院大学 /Tohoku Gakuin University) D23
12.	ビスマスを含む新奇ウラン化合物の探索 /Preparation of new heavy fermion uranium compounds and their characteristics 本山 岳 /Gaku Motoyama (島根大学 /Shimane University)
13.	アクチニウム 225 を用いたアルファ線核医学治療法の開発 /Development of targeted alpha therapy using Actinium-225 豊嶋 厚史 /Atsushi Toyoshima (大阪大学 /Osaka University)
14.	アクチノイド化合物のエキゾチック金属状態 /Unconventional metallic state in actinide compounds 芳賀 芳範 /Yoshinori Haga (日本原子力研究開発機構 /JAEA)

15.	Th-229 照射ターゲットの調製 /Preparation of Th-229 target for photon irradiation
	笠松 良崇 /Yoshitaka Kasamatsu (大阪大学 /Osaka University) D31
16.	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 /Development of a targeted alpha therapy for refractory and recurrent cancer 鷲山 幸信 /Kohshin Washiyama (福島県立医科大学 /Fukushima Medical University) D33
17.	ウラン (VI) 選択性尿素沈殿剤の耐久性に関する研究 /Study on stability of urea precipitants with selectivity to uranium(VI) 野上 雅伸 /Masanobu Nogami (近畿大学 /Kindai University)
18.	ウラン・フタロシアニン錯体の合成と電子状態の測定 /Synthesis of uranium phthalocyanine complex and measurements of its electronic states 山村 朝雄 /Tomoo Yamamura (京都大学 /Kyoto University)
19.	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 /Interaction of Uranium and Calcium Silicate Hydrate 千田 太詩 /Taiji Chida (東北大学工学研究科量子エネルギー工学専攻 /Department of Quantum Science & Energy Engineering,Tohoku University) D42
20.	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 / Specific heat measurements for transition-metal compounds with the strong geometrical frustration 大串 研也 /Kenya Ohgushi (東北大学大学院理学研究科物理学専攻 /Graduate School of Science, Tohoku University)
21.	金属捕捉剤を用いた液体シンチレータの低放射能化 /Radio-Purification of Liquid Scintillator with Metal Scavenger 清水 格 /Itaru Shimizu (東北大学ニュートリノ科学研究センター /Research Center for Neutrino Science,Tohoku University)
22.	遍歴電子系ウラン化合物の磁気秩序相境界における新奇現象 /New Aspects on the Border of Magnetic Order in Itinerant-Electron Uranium Compounds 木村 憲彰 /Noriaki Kimura (東北大学理学研究科物理学専攻 /Graduate School of Science, Tohoku University)

23.	トリウム 229 原液の調製 /Preparation of a stock solution of thorium-229 菊永 英寿 /Hidetoshi Kikunaga (東北大学電子光理学研究センター /Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University) D51
24.	Exotic superconducting states mediated by ferromagnetic fluctuations in the novel actinoids com pounds UTe2. 細井 優/Suguru Hosoi (大阪大学/Osaka University)
25.	ペロブスカイトスラブ型酸化物 Sr <sub>2</sub> (Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> における局所構造とドメイ ン構造 /Crystal structure and nano-structure of perovskite-slab oxide Sr <sub>2</sub> (Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 堀部 陽一 /Yoichi Horibe (九州工業大学 /Kyushu Institute of Technology) D55
26.	InGaN 結晶の極微構造解析 /Microstructural characterization of InGaN epitaxial films 山口 智広 /Tomohiro Yamaguchi (工学院大学 /Kogakuin University)
27.	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 /Structure analysis of stressed ferroelectric thin films 坂元 尚紀 /Naonori Sakamoto (静岡大学 /Shizuoka University)
28.	Si 基板上の非鉛圧電体薄膜の結晶歪制御技術の開発 /Lattice Strain Engineering for Lead-free Piezoelectric Thin Film on a Si wafer 大野 智也 /Tomoya Ohno (北見工業大学 /Kitami Institute of Technology) D61
29.	分光計測を活用したステンレス鋼プラズマ窒化プロセスの制御 /Control of plasma nitriding process for stainless steel utilizing spectroscopic measurement 大津 直史 /Naohumi Ootsu (北見工業大学 /Kitami Institute of Technology) D64
30.	バイアス電流導入法を用いた高感度大気エアロゾル計測装置の開発に向けた 分光学的研究 /Spectrometric study for development of high sensitivity aerosol mass spectrometry with bias-current conduction method 布目 陽子 /Yoko Nunome (広島大学 /Hiroshima University)

31. LIBS ソータ開発に関する基礎研究 /Mutual separation among mixed metals using LIBS sorter and the effect of metal properties on the analytical behavior

大和田 秀二 /Shuji Owada	
(早稲田大学 /Waseda University)	 D68

### W: ワークショップ

### Workshop

- GIMRT X (Cross) ISS- "Kibo" \* X AIRC\*\* ~ International Collaborative Research Platform on Ground and in Orbit ~ 高柳 昌弘 /Masahiro Takayanagi (東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University) ……… W1
- 先端スペクトロスコピーによる高温超伝導体研究 /Advanced Spectroscopies for High-Tc Superconductors

山瀬 博之 /Hiroyuki Yamase

(物質·材料研究機構 /National Institute for Materials Science) … W5

3. J-PARC と JRR-3 の相補利用による偏極中性子科学の新展開 /Development of new science by complemental use of polarized neutrons at J-PARC and JRR-3

南部 雄亮 /Yusuke Nambu (東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University) ……… W8

4. 材料照射研究会 -Irradiation 3.0 に向けて -/Workshop on Radiation Effects and Radiation-Resistant Materials towards "Irradiation 3.0" 笠田 竜太 /Ryuta Kasada

(東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University) ………… W12

 バイオマテリアル研究東北ブロック交流会 - シニア研究者との対話 -/Exchange Meeting on Biomaterials Research in Tohoku Block Exchange Meeting on Biomaterials for Senior Researchers, Young Researchers and Students in Tohoku Area

 G. 強誘電体関連物質の機能発現に関する構造科学の新展開 /Workshop on the Structure Science for the Development of Ferroelectrics and Related Materials

> 木口 賢紀 /Takanori Kiguchi (東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University) …………… W23

7. The 10th International Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells (CSSC10)

8.	4th Intensive Discussions on Growth of Nitride Semiconductors
	Takashi Matsuoka
	(IMR, Tohoku University) ·······W31
9.	13th International Workshop on Biomaterials in Interface Science hidemi kato
	(IMR, Tohoku University) ·······W32

# 研究発表リスト

### List of Publications

1.	発表論文 /Published paper	S1
2.	国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表 /Presentations at	
	international conferences, domestic conferences, symposiums, etc	S9

A: 材料物性研究部 Materials Property Division

### 磁性絶縁体におけるスピン緩和の微視的理論

研究代表者:日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 山本 慧

Microscopic theory of spin relaxations in magnetic insulators Kei Yamamoto Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195

Keywords: spintronics, spin relaxations, phonons

Abstract: Magnetic insulators are considered to be a candidate platform for information technologies that do not rely on conventional electronics. The presence of spin relaxations in magnetic insulators on one hand leads to a loss of spin current signal, but offers useful functions such as spin pumping on the other. Although the origin of spin relaxations in magnetic metals has been studied in detail by microscopic electron transport theories, its insulator counterpart is relatively undeveloped in part due to the lack of an appropriate theoretical framework. Since the only carriers of spin and angular momentum in magnetic insulators at and below room temperature are phonons and magnons, it necessarily boils down to the question of interactions between the localized spins and lattice. In this project, we aim at understanding the microscopic mechanisms of spin relaxations in magnetic insulators from theoretical perspectives. Inspired by a plethora of recent experiments that indicate efficient transfer of angular momentum between spins and lattice, we build theoretical models that suit individual experimental setups that often involve thin films or wires. We try to achieve quantitative predictions by employing field theoretical techniques.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

磁性絶縁体とそのダイナミクスであるスピン波が運ぶ角運動量の流れ、スピン波スピン流は、エレクトロニク スに依存しない情報処理技術の基礎材料候補として研究されている。磁性絶縁体には主に磁気共鳴によるスピン 流の生成源として、およびスピン波によるスピン輸送のチャネルとしての役割が期待されているが、その両面で 決定的に重要な役割を果たすのがスピン緩和である。磁気共鳴におけるスピン流の生成は磁性絶縁体のスピン緩 和が接合した金属等によって増幅される現象であると理解する事ができるが、近年絶縁体の機械的運動や音波が スピン流の受け手として注目されている。一方スピン波スピン流の到達距離は磁性絶縁体中におけるフォノンに よるスピン緩和で決まっている。これらの性質がどのような物質パラメータにより特徴付けられるかを知るため には、スピン波と音波の間の相互作用を正しく理解する事が必要になるが、通常の電子輸送理論をフォノン系に 直接適用する手法には限界があり、理論的には未解明の点が多い。本研究では、薄膜や細線状の磁性絶縁体にお けるスピン波と音波の相互作用を理論的にモデル化し、磁化ダイナミクスに付随するスピンがどのようにして格 子系へと緩和するかを理解することを目的とする。

#### 2. 研究方法(Method)

我々はバルク誘電体の表面に磁性絶縁体の薄膜や細線を接合させた構造における、磁化を担う局在スピンと誘 電体表面を伝播する表面音波の間の相互作用に着目する。最近の実験研究によって、表面音波と磁化の相互作用 は日相反的になる事が知られている。すなわち右方向に伝搬する音波と左方向に伝搬する音波の間で磁化との結 合の強さに違いがあり、特に磁気異方性が強い条件下ではこの非相反性が100%に近くなる事が示された[1]。 実験においては、表面音波を圧電効果によって励起してその伝搬が磁化との結合によりどのような影響を受ける かを調べたが、その逆過程が存在すると考えられる。すなわち、磁化を強磁性共鳴させた場合に左右方向に伝播 する表面音波に対する結合が異なるために、表面音波へのスピン緩和も左右非対称となる事が予想される。また この左右の結合差は磁化の方向と表面音波の伝播方向がなす角度にも強く依存しており、この結果生じるスピン 緩和は強く異方的になると考えられる。この異方的・非相反的なスピン緩和現象を理論的に提案することを当面 の目標に現在計算を進めている。

この現象をモデル化するために、我々はまず表面の存在による点群対称性の低下を考慮に入れた磁気弾性結合

テンソルを導出した。これによって表面音波のひずみテンソルだけでなく回転テンソルも磁化と結合するように なるが、これがスピン波とフォノンの結合の非相反性を増幅する鍵となる。次にこの磁気弾性結合モデルに基づ いて、スピン波と音波の相互に結合した波動方程式を解き、特に外部磁場によってスピン波が共鳴励起された際 にその緩和線幅がどのように角度に依存し、緩和の結果として励起される表面音波の非相反性を見積もる計算を 現在行なっている。ここでの主要な技術的問題点は、磁性体は薄く誘電体は無限の深さを持つ事から、深さ方向 の空間変調を波数によって対角化する事ができないことにある。本研究では、Bauer 教授による先行研究[2]に倣 ってマイクロ波量子光学の手法を適用して、共鳴状態にあるモードだけの間の相互作用以外を無視する近似を用 いることでこの問題を解決できる見込みである。近似の正しさを確認するために、深さ方向を対角化せず数値計 算で直接線幅を評価する方法を用いることも検討している。

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

先に引用した表面音波による磁化との結合の非相反性に関する実験では、磁気共鳴の線幅について図のような磁化の角度に強く依存する結果が得られている。本研究による理論計算の結果としてはこの角度依存性を再現す



図:表面音波励起による磁気共鳴線幅の磁場角度依存性[1]

るものが得られる事が予想されるが、まだ計算は完成していない。スピン緩和の異方性は現在磁気共鳴の分野で 注目を集めつつあるテーマであるが、これほど強い異方性が観測された例は他になく、その発生機構を理論的に 解明する事でスピン緩和の理解に大きく貢献できる事が期待される。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では現在実験的に注目を浴びつつある磁性絶縁体における格子系へのスピン緩和を理論的に基礎付け・ 展開することを目的に、表面音波と磁化の相互作用が非相反的であることに着目して異方的かつ非相反的スピン 緩和を理論的に提案する計算を行なっている。計算はまだ完了していないが技術的な問題は解決済みであり、来 年度始めにも結果をまとめて投稿できる見通しである。スピン緩和の異方性も、音波の非相反性も、物質科学の 注目課題であり、本研究も大きな意義を持つ事が期待できる。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究を遂行するにあたり、金属物性論研究部門のGerrit Bauer 教授、および秘書の寺田美夏様には、研究に関する助言から滞在中の部屋や施設の利用についてまで幅広いサポートを受け賜りました。ここに感謝の意を表します。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) Mingran Xu, Kei Yamamoto, Jorge Puebla et al., preprint, arXiv:2001.09581
- 2) Xiang Zhang, Gerrit E. W. Bauer and Tao Yu, preprint, arXiv:2003.02519

### 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 中原 正博 宮本 聡 福田 啓介 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, Masahiro Nakahara, Satoru Miyamoto, Keisuke Fukuda, Kensaku Maeda<sup>1</sup>, Kozo Fujiwara<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: silicon tin, aluminum, epitaxial growth, printing, firing

We performed *in-situ* observation of epitaxial growth of SiSn alloy on Si(100) by printing and firing. Originally developed Al-Sn paste was screen printed on Si(100) followed by annealing up to 1350 °C. Cross-sectional *in-situ* observation revealed that dissociation of the Si surface proceeds nonuniformly owing to preferential melting of Sn powders with relatively large diameters. Epitaxial growth of SiSn was found to accompany segregation of supersaturated Sn.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

全率固溶系である SiGe 混晶の薄膜は、格子定数とバンドギャップを広範囲で制御することができ、多接合型太 陽電池のボトムセルである Ge 基板を代用する仮想基板として期待されている。また、これに Sn を添加すること で IV 族半導体の直接遷移化が見込め、光学特性向上の面からも注目されている。シリコン単結晶基板上への SiGe や SiSn のエピタキシャル成長は、原子層レベルでの膜厚制御性を有する分子線エピタキシー(MBE)法により主 として研究されてきた。MBE 法では高品質な薄膜が成長可能であるが、超高真空設備など高度な設備が必要であ ることが実用化の障害となっている。

我々は、これまでに Si 基板上に Al-Ge 混合ペーストを塗布して焼成する、単純かつ低コストな高速プロセスに より SiGe 混晶薄膜のエピタキシャル成長が可能であることを実証した[1]。本研究では、SiSn 混晶の薄膜形成に 対する結晶成長の様子をその場観察し、焼成における昇温・冷却過程での Al 混合ペースト界面での溶融・共晶反 応を実時間で検証し、構造評価を行った。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

本実験では、東北大学金属材料研究所・藤原教授らが開発したその場観察装置を使用した。石英るつぼ中のSi のダミーウエハの間に試料を垂直に立て、炉の中に挿入した。加熱炉中の酸素は5Pa以下になるように真空ポン プにより真空引きを行い、Arガスを流して十分に充満させた。その後、試料を目標温度まで昇温速度およそ40℃ /minで熱処理を行った。炉内の温度はるつぼ付近に設置された熱電対により測定した。目標温度(1000℃~1350℃) で5分間焼成を行った後に急冷し、試料が100℃付近まで冷却されてから試料を取り出した。この熱処理の過程 は、垂直に立てた試料の断面について、炉の上方に取り付けられたデジタルマイクロスコープにより録画・記録 した。その動画とロガーを時間ごとに対応させることにより、昇温・冷却過程の各温度でのAl混合ペーストとSi 基板界面の様子を調査した。

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

図1にAl-Snペーストを用いて熱処理温度1000℃としたときのその場観察の結果を示す。昇温過程 において、620℃付近でSi基板とペースト界面の溶解が開始した。溶解は球状に開始し、周りの溶解部 分と比べて特に大きくなっていく部分が観測された。観測時のシャッタースピードや倍率により見や すさは異なったが、予備的に行った1260℃での熱処理にて反応がより明確に見られた。溶解部分が増 大していき、保持・冷却過程においてファセットの形成、冷却過程の900℃付近からは、白い析出物が 形成される様子が観測された。熱処理温度を1350℃とすると、より高温になることによる溶解部分の 重なりが観測された。ここでペースト中の Sn 粒径は 2-30 µm で あり、Al 粒(粒径~5 µm)よりも大きく、これが不均一に分布し ている。そして、反応開始時の溶解部分の大きさは Sn 粒径に近 いことも確認できる。そのため、Si 基板溶解時に、ペースト中を 十分に拡散しなかった Sn 粒の入り込んだ部分が、他より大きな 球状の溶解部分として観測されたと考えられる。

熱処理温度1000℃の試料について、観察した面のEDX像より、 その場観察中に見られた白いものがSnの析出物であることが確 認された。ペースト部に注目すると、より下方にAl、上方にSn が堆積していることが確認された。これは、冷却時にSi基板か ら固体化するためであると考えられる。しかし、観察面・劈開面 のそれぞれの像でみられるように、ペーストと基板界面にもSn が析出している。これから、Si中で平衡固溶限界となったSnが 基板界面に析出物として偏析しながらエピタキシャル成長して いったと推測され、先行研究でも確認された基板界面付近のSn の析出物と対応づけることが出来る。



100 µm

図1 Al-Sn ペースト/Si (100)のその場観 察の様子 (a) RT (b) 650 ℃ (c) 1000℃ (d) 100 ℃ 矢印は溶解部を示す

#### 4. まとめ (Conclusion)

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-Sn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。溶解時には、ペースト中に不均一に分布した Sn 粒が、Si 基板溶解時に優先的に入り込んだため球状に溶解が進行した。また、基板界面付近に平衡固溶限界を超えた Sn が析出物として偏析しながら SiSn 層が成長していったことが推測される。

[1] Shogo Fukami, Yoshihiko Nakagawa, Mel F. Hainey Jr., Kazuhiro Gotoh, Yasuyoshi Kurokawa, Masahiro Nakahara, Marwan Dhamrin and Noritaka Usami, Jpn. J. Appl. Phys. 58, 045504 (2019).
# 固体電気化学を用いたクラスレート化合物の内包イオン交換

研究代表者:北大電子研 藤岡 正弥 研究分担者:東北大金研 森戸 春彦

Ion exchange using solid-state electrochemistry in clathrate compounds Masaya Fujioka<sup>1</sup>, Haruhiko Morito<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for electronic science, Hokkaido University, Sapporo 001-0020

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

Keywords: electrochemistry, clathrate compounds, ion exchange,

The series of clathrate compounds are composed of covalently bonded frameworks and electron-donating guest species which are weakly trapped inside frameworks. Therefore, the electron carrier density can be modulated according to the occupancy of guest species. The development of techniques for the chemical modification or the concentration tuning of guest species in clathrate compounds is significantly important and challenging research. In this research, we focused on the Type-II structured Na-Si clathrate ( $Na_{24}Si_{136}$ ) and applied the proton-driven ion introduction (PDII) to remove  $Na^+$  from Si frameworks, which is the recently developed synthesis method based on the solid-state electrochemistry. By using this method, we successfully reduced the Na concentration from  $Na_{24}Si_{136}$  to  $Na_5Si_{136}$  with maintaining the high crystallinity of Type-II structure. Furthermore, it was fond that the obtained  $Na_5Si_{136}$  shows the high electric conductivity, contrary to our expectations, and includes hydrogen and oxygen atoms, which were detected by TOF-SIMS. These results suggest that H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> or such kind of cations are trapped inside of Si frameworks and provide electrons, instead of Na ions.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

クラスレート化合物は籠状のケージ構造とその内部に内包されるゲストイオンで構成される。この構造が生み出すラットリング効果は、格子の熱伝導率を低減するなど、熱電変換材料として有望である。さらに格子の 組成やゲストイオンの種類によって超伝導が報告されるなど、機能性材料としての大きな可能性を秘めている。 しかし、現状のゲストイオンはアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオン、一部の希土類イオンに限られ、 ケージの構造や組成によっても内包可能なイオンが限定される。つまり、任意のケージとイオンを組み合わせ た物質合成は実現していない。

藤岡はこのような基本骨格とイオンの組み合わせで形成される化合物に対して、ゲストイオンの交換や抜き 出しを固体電気化学的に促す新規手法(プロトン駆動イオン導入法)を開発している<sup>1)</sup>。一方で共同研究者であ る森戸のグループでは、金属フラックスを反応活性場として利用する新しい結晶合成プロセスを用いて、 Naを内包した Si クラスレート単結晶や B 多面体と Si の1 次元鎖が共存する層状化合物など特異な空間構 造を有する新規材料を創製してきた。また得られる単結晶の形態制御についても研究を進めており、Na 内 包型の Si クラスレート単結晶(Type-II)については極めて大きな単結晶が合成可能である<sup>2)</sup>。本研究ではこの、 Type-II 型の Na 内包型 Si クラスレートに焦点を当てて研究を推進する。

この物質から Na を抜きだした場合、エネルギーギャップが 1.2eV 程度の直接遷移半導体となることが予想さ れており、従来の Si 単結晶基板に比べてより高い光吸収を実現し、高効率な太陽光発電デバイスの創製を可能 にするものと期待される。そこで、本研究では森戸グループが作製した Na を内包した Si クラスレート(Type-II) の単結晶に対して、藤岡グループがプロトン駆動イオン導入法を適用し、Na イオンを抜き出すことで、新 規機能性材料の開発に挑戦する。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

図 1 に藤岡グループが開発したプロトン駆動イオン導入法の模式図を示す。挿入写真は森戸グループで合成 された Type-II 型 Na<sub>24</sub>Si<sub>136</sub>の単結晶である。プロトン駆動イオン導入法では、水素 100%雰囲気中で、針状電 極に高電圧を印加し、先端でコロナ放電を発生させる。この放電により水素をプロトンに電離し、Na<sub>24</sub>Si<sub>136</sub>に照 射する。正極から負極に向かう電子の流れを抑制するため、 Na<sub>24</sub>Si<sub>136</sub>直下にイオン伝導輸率1のNaイオン伝導体を設置する。 これによりイオンの移動によって生じる電流のみを観測すること ができる。また、十分にイオンの脱離を行った試料に対して、組 成、結晶構造、電気抵抗率の測定を行った。

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

図 2(a), (b)に 400℃で 100 時間、PDII 処理を行った場合と、400℃ 100 時間、放電を行わずに単純に水素雰囲気中で熱処理した場合の 違いを示す。PDII を 100 時間行った場合、中心部に Na が僅かに残 っているものの、試料から明らかに Na が排出していることが確認 できる。一方で、PDII を行わない場合は、Na イオン濃度にほとん ど変化が見られなかった。図 2(c)で示されるように、この処理を 200 時間行った場合、十分に Na イオンが取り除かれていることが わかる。最終的には Na<sub>5</sub>Si<sub>136</sub>まで Na イオン濃度を減少させること に成功した。

また、この試料のx線単結晶構造解析からはNaイオンが抜き出 されることによる構造の劣化は見られず、極めて良好な結晶構造 が保たれていることが明らかになった。一方、電気抵抗測定から はNaイオンが排出されることで、半導体的な挙動が予想されたが、 Naイオン排出前と伝導特性に大きな変化は見られず、金属的な振 る舞いを示した。

この結果から、Na イオンが排出された空間に、他の元素が導入 され、電子を供給している可能性が考えられる。そこで、TOF-SIMS を用いて組成分析を行ったところ、試料内部から H や O が検出さ れた。現状で科学的エビデンスは得られていないが、プロトン駆 動イオン導入法による Na<sup>+</sup>と H<sup>+</sup>のイオン交換、または、構造中に ヒドロニウム(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)として取り込まれている可能性が示唆された。

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では森戸グループが作製した Type-II 型の Na 内包型 Si ク ラスレート(Na24Si136)にプロトン駆動イオン導入法を適用し、Na イ オンの抜き出しを試みた。処理時間に応じて、試料内部の Na イオン 濃度が減少することを確認し、処理後も極めて高い結晶性を保持する

ことが確認された。また、得られた試料は金属的な振る舞いを示した。これは、電子を供給するゲスト物質が 構造内に取り込まれていることを示唆しており、試料内部からHやOが観測されたことから、プロトンもしく はヒドロニウム等が構造骨格内に取り込まれていると考えられる。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) M. Fujioka et al., J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 17987.
- 2) H. Morito et al., Cryst. Growth Des. 18 (2018) 351.



図 1. プロトン駆動イオン導入法の模式 図と Type-II 型の Na 内包型 Si クラスレ ート (Na<sub>24</sub>Si<sub>136</sub>)。



図 2. (a-c) 各合成条件で Na<sub>24</sub>Si<sub>136</sub>を処 理した時の断面組成像。

# Study of optical properties of Na from ultraviolet to vacuum ultraviolet region

Jacque Lynn F. Gabayno<sup>1,2</sup>, Verdad Agulto<sup>1</sup>, Takuya Ishimoto<sup>1</sup>, Nobuhiko Sarukura<sup>1</sup>, <sup>1</sup>Institute of Laser Engineering, Osaka University, Osaka 565-0871 <sup>2</sup>Department 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 is of interest for ultraviolet and vacuum ultraviolet applications. The transmission range and optical constants of sodium are yet to be determined for this range. In this report, we investigate the surface modification of different materials consisting of CaF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, APLF80, and LiCaAlF<sub>6</sub> upon reaction to Na, and present the results on their stability and optical transparency under high temperatures.

#### <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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), crystalline quartz, calcium fluoride (CaF<sub>2</sub>), and magnesium fluoride (MgF<sub>2</sub>) 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 from UV to the VUV region under different conditions. First, we shall look at feasible schemes to perform transmittance and reflectance measurements to determine the optical constants. Previously, we report on the proposed scheme for such measurements using the imaging spectrometer developed by our group with suitable lens component design for VUV investigations. In this report, we report the surface modifications and morphological effects introduced by the sodium layer on transparent window to find suitable candidate material for this range.

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

The surface modification in different glass and optical crystal due to the Na layer at different reaction temperatures were investigated. The deposition of sodium was implemented in collaboration with Prof. Haruhiko Morito, and the optical transmittance was measured at OU-ILE. Three optical samples were prepared and mounted inside a crucible purged with Ar gas as shown in Fig. 1. The samples consist of a 0.0300 g CaF<sub>2</sub>, 0.0400 g 20Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-80LiF (or APLF80), and 0.0454 g SiO<sub>2</sub>, which were heated at 500 C for 24 hrs. After heating, the samples were washed again with ethanol and water to remove residual Na deposit on the sample surface. The samples were selected based on their known optical transmittance in the UV. For example, CaF<sub>2</sub> has a transmission down to 130 nm, APLF80 to 190 nm, and SiO<sub>2</sub> to 150 nm. From the transmittance data, the optical constants of the promising material such as the refractive index, absorption coefficient, and extinction coefficients can then be extracted.



Fig. 1. Configuration of samples in an Ar-purged crucible for Na reaction (Prof. H. Morito lab)

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

After heating the samples at 500 °C, there was no significant morphology change in the CaF<sub>2</sub> sample. However, both the APLF80 and SiO<sub>2</sub> samples were reacted with Na forming instable compound which dissolved in water. The APLF80+Na reaction totally dissolved in water, meanwhile the Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> was partially dissolved. The CaF<sub>2</sub> sample was heated further for another 24 hrs at 600, 700, and 800 °C to observe the effects on the surface. The samples were again washed with ethanol and water after heating. As shown in Fig. 2a, the morphology and transparency of CaF<sub>2</sub> did not change significantly at 600 °C and 700 °C. But a hazy color from the reaction with Na appears at 800 °C. To compare the transparency of the samples at these temperatures, the spectral transmission of CaF<sub>2</sub> is shown in Fig. 2b. There is significant reduction in transmittance even in the visible which starts to decrease slowly below 400 nm. However, among the three samples considered the absence of substantial surface deterioration in CaF<sub>2</sub> even with its reduced transparency makes it a good candidate material for the Na layer at various operational temperatures. Further evaluation and measurements must be carried out. On the other hand, a LiCaAlF<sub>6</sub> sample, which has also been established for UV application was also reacted at 600 °C, but the surface and transparency deteriorated, as shown in Fig. 2c.



Fig. 2. a) Transparency and surface modification of CaF<sub>2</sub> reacted with Na at 600 °C, 700 °C, and 800 °C. b) Corresponding optical transmission of CaF<sub>2</sub>. c) Na reaction of a LiCaAlF<sub>6</sub> sample at 600 °C.

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

As we continue to develop optical systems and light sources for UV and VUV region, novel candidate materials for this spectral range remains elusive. 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. Thus, we developed the spectrometer system with suitable components for the VUV region, investigate the surface modification and morphological structures of the material, and soon implement optical measurements on suitable materials with high stability to Na. Among the different samples selected with UV and VUV transparency, the candidate material CaF<sub>2</sub> is the most stable but needs further investigation.

## <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

We would like to acknowledge Prof. Haruhiko Morito for the Na-reaction experiment and support for this collaboration.

## <u>引用文献(Reference)</u>

1) M. Cadatal, et al., "Vacuum ultraviolet optical properties of a micropulling-down-method grown Nd<sup>3+</sup>:(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 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 篠原 敬人

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を行う。今年は屈折率計測について、昨年に考案した方法を実現に移し、 そのテストを行った。 図1は実験装置図である。サンプルをウェッジ状に加工、研磨して組み合わせる。サンプルに屈折 された白色光は波長により分散される。この光はイメージング分光器を通して、スクリーン上の各波 長の光の位置情報を保ったまま横軸方向に分光される。屈折率は、サンプルを透過せずにスクリーン にあたる白色光の位置から屈折された光がシフトした距離で算出することができる。



凶工 ヨグルーノ考条の屈扒平計例シスノ、

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

上記屈折率計測の試験として、市販の光学ガラスの45°プリズムペア(N-SF11/S-BSL7, N-SF11/Synthetic quartz)を使用して測定を行ったところ、400nm~650nmの範囲ではセルマイヤー分散式で算出した理論値と比較的よく一致した(図2)。45°プリズムペアでもウェッジサンプルでも、測定の相対精度は従来の屈折率測定法より低いが、本研究では屈折率変化の少ないサンプルを簡便で迅速に初歩的な選別をすることを目標としていたため、1)連続の測定データをとることでfittingの正確性が上がる2)一度に大量なデータを取ることができるため測定が速いというメリットを持つこの方法は十分実用に耐えることが分かった。



図2 市販ガラスの屈折率測定値と理論値の比較1)

# <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。

# <u>引用文献(Reference)</u>

1) Youwei Lai et al 2019 Jpn. J. Appl. Phys. 58 096503

# スピン流材料候補としての有機伝導体のスピン緩和現象

研究代表者:分子研 中村 敏和 研究分担者:東北大金研 木俣 基 野尻 浩之

Spin relaxation phenomenon of organic conductors as spin current material candidates Toshikazu Nakamura, Motoi Kimata<sup>1</sup>, Hiroyuki Nojiri<sup>1</sup> Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: organic conductors, spin current, electron spin resonance, spin relaxation

Spin current materials without dissipation by Joule heat are expected as next-generation electronic device materials. It is very interesting to understand transport phenomena associated with pure spin current and spin relaxation process from the viewpoint of fundamental physics. In recent years, organic materials have been spotlighted due to their plasticity and ease of processing for electronic devices. Organic materials composed of light elements have the advantage of low spin-orbit interaction. Furthermore, since spin reversal is forbidden in pure one-dimensional materials, spin relaxation generally does not occur as the dimensionality of the electronic state decreases. Until now, studies on spin relaxation processes in organic systems have been based on magnetic resonance techniques such as NMR and ESR for bulk materials, and it was difficult to obtain information on device structures and interfaces. However, a pioneering measurement technique that observes spin current by spin pumping (spin pumping) by ferromagnetic resonance excitation and reverse spin Hall effect through exchange interaction at the interface between ferromagnetic material and paramagnetic material. Prof. M. Kimata of Tohoku Univ., is a leader in the measurement method. In this study, we clarify the spin relaxation phenomena of various crystalline organic conductors using a novel spin current measurement technique.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ジュール熱による散逸を伴わないスピン流材料は次世代の電子デバイス材料として期待されている. 基礎物理 の観点からの純スピン流が伴う輸送現象やスピン緩和過程の理解は非常に興味深い.電子デバイス材料は、シリ コンやゲルマニウム, III-V 族半導体を中心に発展してきたが, 近年では可塑性やプロセス化の容易さから有機材 料も脚光を浴びている.軽元素から構成される有機材料は、スピン軌道相互作用が小さいというメリットがある. さらに純1次元物質はスピン反転が禁制であるために、一般に電子状態の次元性が低くなるほどスピン緩和が起 こりにくい、電子構造の異方性が顕著な有機材料は、このようにスピン格子緩和時間が長く、スピン流材料とし て格好の舞台である.主にデバイスの対象とされている有機材料は,高分子が主であった.スピンコートなど薄 膜デバイス構造にしやすく、アルキル鎖の凝集能によりスピンコートでも配向性が良いというのが大きなメリッ トである.ポリチオフェン誘導体などは、特に基礎面からの研究が進んでいる.一方で、最近では電場印加電子 状態ではあるが、結晶性有機導体のデバイス研究も進んでいる. BEDT-TTF など強相関で電子状態が競合してい る系では、電場印加により反強磁性相から超伝導へのスイッチ動作が確認されている.これまでの有機系のスピ ン緩和過程の研究は、バルク物質に対して、核磁気共鳴や電子スピン共鳴といった磁気共鳴手法によるものであ り、デバイス構造体や界面に関する情報を得るのは困難であった.しかし、強磁性体と常磁性体の界面による交 換相互作用を通じて、強磁性共鳴励起によるスピン流注入(スピンポンピング)と、逆スピンホール効果により スピン流を観測するという先駆的な計測手法が注視されている。東北大金研の木俣基准教授はその計測手法のト ップリーダーである.本課題では、種々の結晶性有機伝導体のスピン緩和現象を新規なスピン流計測手法により 明らかにする.

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

分子研の中村は、これまで種々の結晶性有機導体の電子物性研究を行っており、試料作成の経験は豊富である.

分子研にて、スピン伝導層となる常磁性体部分の結晶性有機導体を作成した.当初の対象としては、軽元素だけ から構成され安定である TCNQ 錯体(K-TCNQ など)を作成した.さらに比較としてやや重い硫黄を含むが導電 性が良く1次元電子系を与える TMTTF 錯体((TMTTF)<sub>2</sub>Br 塩など)、また2次元電子系を与える BEDT-TTF 錯体 ((BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> 塩など)を作成する.これらの電荷移動錯体の種々の厚さの単結晶を作成する他、中性 分子の単結晶も作成しておき、こちらの評価も行った.

スピン流計測素子は、スピン注入を行うための強磁性 体パーマロイと Pt からなるスピン検出層の間に、スピン 伝導層となる常磁性体を挿入する.スピンポンピングで は、強磁性共鳴励起した強磁性体により交換相互作用によ って、常磁性体にスピン流が注入される.スピン流がスピ ン伝導層に到達すると逆スピンホール効果と呼ばれる現 象により、電圧信号に変換される.Pt 膜の膜面方向の電位 差を測ることでスピン流を計測できる.

スピン流計測素子の制作や測定は金研の木俣基准教授 がエキスパートなので,金研に来所し技術指導を仰いだ. スピン流計測素子には常磁性体である有機導体を挿入す る.この有機導体部分については,薄い単結晶を貼り合わ せる,溶媒に溶かしてキャストあるいは昇華した後に化学 的なドープを行う,などの方法が考えられる.単結晶を貼 り合わせる方が,モビリティーは高くなるがスピン注入は 非効率になる可能性がある.まず,金研にてスピン流計測



Fig. 1. 一次元有機導体 TMTTF 系の結晶構造

素子を二種の方法で作成し動作評価を行った.この予備測定を通じて,最良なスピン流計測素子の作成条件を詰める.同時に,金研では木俣准教授からスピン流計測に関する技術ならびに解析に関する指導を受けた.予備測 定終了後,一連の結晶性有機物に関するスピン流計測の膜厚依存性や温度変化測定を行い,スピン緩和過程を議 論した.

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

ジュール熱による散逸を伴わないスピン流材料は次世代の電子デバイス材料として期待されている.基礎物理 の観点からの純スピン流が伴う輸送現象やスピン緩和過程の理解は非常に興味深い.スピン流材料候補としての 有機伝導体のスピン緩和現象を調べるためその計測手法のトップリーダーである東北大金属材料研究所の木俣基 准教授とともに,種々の結晶性有機伝導体のスピン緩和現象を新規なスピン流計測手法により明らかにするため に金属材料研究所に来所し評価を行った.

## 4. まとめ (Conclusion)

分子研にて作成したスピン伝導層となる常磁性体部分の結晶性有機1次元電子系を与えるTMTTF 錯体 (TMTTF)<sub>2</sub>Br 塩にたいし評価を行った.金研にてスピン流計測素子を二種の方法で作成し動作評価を行う準 備を進めた.この予備測定を通じて,最良なスピン流計測素子の作成条件を詰める.同時に,金研では木俣 准教授からスピン流計測に関する技術ならびに解析に関する指導を受けた.

# 中性子散乱用パルス強磁場環境の開発とその応用

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 pulsed magnet system for quantum beam and their application for material science

Masao Watanabe, J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

Keywords: pulsed magnets, neutron beams, material science

Development of various measurement techniques, such as magnetization, electric resistance, specific heat, ESR and NMR, have been carried out, high magnetic field environment has become indispensable in material science. Neutron scattering experiments under high magnetic field have unique features such that we can obtain the origin of the induced phase in the high magnetic field. We have already developed proto-type compact pulse magnet system up to 30 T using a orange-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. Since the development was completed in the last fiscal year, in this paper, we report the cooling test and the neutron beam scattering experiment using the new pulsed magnet system.

### 1. <u>諸言(Introduction)</u>

これまで強磁場下において磁化、電気抵抗、比熱、ESR、および NMR といった様々な測定技術の開発が 進んできており、強磁場環境は物性研究において必要不可欠な環境になっている。強磁場を利用した中性 子散乱実験は磁気構造を直接決定できるため、強磁場により誘起される相の起源に関する知見を得ること ができる等の特徴があり、物性研究において非常に重要な方法となっている。近年、J-PARC 等の強力な中 性子ビームの利用が可能になったことで、例えば、磁場誘起超伝導体などにおける強磁場中磁気相関の研 究やマルチフェロイック物質などの新しい凝縮系の研究が目指されている。

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これ までの共同利用研究において、プロトタイプのパルス強磁場発生装置(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 2 K 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。

そこで昨年度から汎用冷凍機を利用したパルスマグネット装置の開発に着手した。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ことができる。昨年度で製作が終了したので、本年度は性能確認試験と 中性子ビーム利用実験を行ったので報告する。

## 2. <u>研究成果(Research progress)</u>

#### 2.1 GM冷凍機を用いたパルスマグネット装置の性能確認

昨年度開発したGM冷凍機を用いた新規パルスマグネット装置の性能確認のため冷却試験を行った。 装置全体および外観写真を図1、コイル周辺部の拡大図を図2に示す。最大30Tの磁場を印加するコイ ルの中心に試料を置くため、試料をサファイア棒で保持し、サファイア棒はGM冷凍機(先端)に取り 付け、試料までを冷却する。また、内パイプの中に入れてあるコイルは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。コイルボビンの内径は13mmΦ、サファイア棒 の外径は7mmΦであるため、両者間の隙間は上下それぞれ3mm程度しかないが、冷却により装置が収縮 するため、コイルボビンとサファイア棒が接触する可能性が懸念された。そこで、窓付きの真空容器を 用いて、冷却試験の際に目視およびカメラで隙間の変移の確認を行った。内パイプ長(図1参照)が約 1m、GM冷凍機長がその1/3の約35cmであり、およその見積もりではそれぞれ2mm,0.7mm程度の収縮が 予想され、その差分約1.3mm程度隙間が小さくなると予想された。冷却前後のコイルボビン周辺の写真 を図3a,bにそれぞれ示す。冷却試験の結果、上部の隙間が冷却前2.5mmから冷却後3.85nmと、1.35nm 隙間が小さくなり、見積もりとほぼ同等で問題ないことが確認できた。また、試料周辺にシールドをし ての冷却温度は約3.5Kであることを確認できた。



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)および外観写真



図 2: コイル周辺部の拡大図



図 3a:コイルボビン周辺(冷却前)



図 3b:コイルボビン周辺(冷却後)

2.2 パルスマグネット装置を用いた中性子ビーム利用実験

開発した本パルスマグネット装置を用いて、J-PARC MLFの中性子源特性試験装置(NOBORU、BL10)に て中性子ビーム利用実験を行った。試料には希土類 Mn ペロブスカイトマルチフェロイック物質 TbMn0<sub>3</sub> を用いた。本装置の動作の健全性確認として、約 30 テスラ(=29.2T)での回折実験を行った例を示す。本 データを取得するにあたって、試料の温度は 7.26K、中性子検出器は 3He ガス位置敏感型検出器 (3He gas Position Sensitive Detector: 3He-PSD)、中性子ビームのパワーは約 500kW、パルス磁場 40 発分の回折 データを積算している。コイル冷却のために約 7 分毎に 1 発パルス磁場を発生させているため、本デー タの取得時間は約 5 時間である。図 4 に取得した回折点の例を示す。横軸は検出器の位置、縦軸は時間 (Time of Flight; TOF) である。30T の他 25,20T などのパルス磁場の回折データも取得することに成 功し、プロトタイプとして開発したGM冷凍機を用いたパルスマグネット装置が十分使用可能であるこ とを明らかにした。



図 4: 約 30 テスラでの回折点の例

2.3 まとめ

開発したGM冷凍機を用いたパルスマグネット装置の性能確認冷却試験を行い、装置が設計通りであることを確認した。本装置をもちいて中性子ビーム利用実験を行い、30テスラの磁場を発生させ、その回折データを取得することができた。

来年度の取り組みとして、すでに試料を回転させるための装置の改良などを検討しており、2020年4月以降に改良部品等の製作を開始し、それを用いて J-PARC MLF の中性子源特性試験装置(NOBORU、BL10)にて中性子ビーム利用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 and H. Nojiri, Journal of Neutron Research 21 (2019) 39–45, DOI 10.3233/JNR-180085.

[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、2018 年度東北大学共同利用研 究報告書 (2019).

# 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:大阪府大院理 細越 裕子 研究分担者:大阪府大院理 三好 克典 瀬戸川 大喜 PARDO Miguel 大阪府大理 谷口 慶 有木 優美 東北大金研 野尻 浩之

Quantum magnetic properties of molecuar magnets in high magnetic fields Yuko Hosokoshi, Katsunori Miyoshi<sup>1</sup>, Hiroki Setogawa<sup>1</sup>, Miguel Parado<sup>1,2</sup>, Kei Taniguchi<sup>3</sup>, Yumi Ariki<sup>3</sup>, Hiroyuki Nojiri<sup>4</sup> Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531 <sup>1</sup>Graduate Student, Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531 <sup>2</sup>Graduate Student, Department of Condensed Matter Physics, University of Zaragoza, Zaragoza 50009, Spain <sup>3</sup>Undergraduate Student, Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531 <sup>4</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

One of the characteristic features of  $\pi$ -conjugated organic radicals is the isotropic nature of electron spins due to the small spin-orbit coupling. This feature generates exotic phenomena due to the quantum fluctuation and attracts interests to quantum spin systems. Quantum spin systems have been extensively studied for the last few decades both experimentally and theoretically. Most extensive study has been done on the S = 1/2 antiferromagnetic chain for its nontrivial ground state. Recently the quantum states of the magnetic lattices with more complicated magnetic interactions attract interests. In this study, we have examined the quantum state of two-dimensional lattice realized by organic radical crystals. We have succeeded in synthesizing a series compounds forming two-dimensional lattice. The measurements of magnetization at 0.5 K in pulsed high magnetic field up to 30 T have revealed the whole magnetization curves of these materials. The ground state and the magnetic state near saturation is discussed.

### <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。分子内に2つのS=1/2を含む有機ビラジカルのπ共役系の拡張によって、選択的に二次元磁 気格子を合成することに成功した。置換基を変化させることにより、類似の構造を持つ一連の化合物を合成し、 強磁場磁化測定を行った。磁気相互作用を同定し、量子磁気状態を考察した。

#### <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<sup>3</sup>He 冷凍機を組み合わせたシステムで、0.5 K において 30 T までの強磁 場磁化測定を行った。測定に用いた試料は、大阪府立大学において合成したフレッシュな単結晶試料を用いた。 二次元磁気格子を形成する4種類の有機ビラジカルの磁化測定を行った。隣接スピン間で磁気相互作用が競合 するフラストレート磁性体について、基底状態を考察し、磁化が飽和に至る全磁場領域の磁化曲線を明らかにし、 その磁気状態を考察した。

飽和近傍で異常を示す2物質について、各磁場領域で電子スピン共鳴の周波数依存性、温度依存性の測定を行った。

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

S=1/2の二次元蜂の巣様磁気格子を、 $\pi$ 共役系を拡張した有機ビラジカルで実現した。置換基の導入などによ り $\pi$ 共役系をわずかに変調させることにより、同型結晶を得、分子間配置のずれと磁気相互作用との相関関係を 抽出した。磁化率測定の結果から、次近接相互作用によるフラストレーションの効果が顕著に現れていると考え られる2物質について、0.5Kの低温において 30T までの強磁場磁化測定を行い、磁化曲線の全貌を明らかにし た。その結果、飽和磁場近傍に新しい磁気相が存在することを明らかにした。

飽和磁場近傍で磁化異常を示す二次元磁気格子、および二重鎖磁気格子を形成する有機ラジカルの単結晶試料 について、各結晶軸方向に磁場を加え、強磁場電子スピンスペクトルを測定した。印加磁場の強さによって出現 する3つの磁気相について、電子スピン共鳴スペクトルの温度依存性を調べ、高磁場相の特異な状態を明らかに した。

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

有機ラジカル分子性結晶が形成する S=1/2 二次元磁気格子について磁化測定を行い、磁化率とともに数値計算 による解析を行い、磁気相互作用を決定した。分子構造のわずかな変化が、磁気相互作用に与える影響と、磁気 状態の変化を明らかにした。次近接相互作用の磁気状態に与える効果を磁化測定から明らかにした。単結晶試料 に対する電子スピン共鳴実験から、それぞれの磁気相の性質を考察した。

#### 謝辞(Acknowledgement)

本研究の一部は、科研費の援助を受けて行われた。

# 三角格子 Kitaev-Heisenberg 反強磁性体候補物質 A<sub>2</sub>LiRuX<sub>6</sub> (A=Cs, Rb, X=Cl, Br) の低温量子磁性

研究代表者:東工大理 田中 秀数

研究分担者:東工大理 渡辺 一充 栗田 伸之 東北大金研 I.F. Diaz-Ortega 野尻 浩之

Low-temperature quantum magnetic properties of A<sub>2</sub>LiRuX<sub>6</sub> (A=Cs, Rb, X=Cl, Br): candidate of triangular lattice Kitaev-Heisenberg antiferromagnet

Hidekazu Tanaka, Kazumitsu Watanabe, Nobuyuki Kurita, I. F. Diaz-Ortega<sup>1</sup>, Hiroyuki Nojiri<sup>1</sup>

Department of Phyics, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8551

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

Keywords: low-dimensional magnet, Kitaev-Heisenberg model, ESR, high magnetic field

We have synthesized Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub> single crystals and investigated its low-temperature magnetic properties via magnetization and ESR measurements. The crystal structure is hexagonal (*P*6<sub>3</sub>22) and is composed of face-sharing RuCl<sub>6</sub> and LiCl<sub>6</sub> octahedra, which are linked alternately to form a chain along the *c* axis. Strong spin-orbit coupling in magnetic Ru<sup>3+</sup> leads to an effective spin-1/2. The *g*-factors for magnetic field *H* parallel and perpendicular to the *c* axis were determined by the paramagnetic resonance at 50 K as  $g_c = 2.72$  and  $g_{ab} = 1.50$ , respectively. This largely anisotropic *g*-factor is ascribed to the trigonal elongation of RuCl<sub>6</sub> octahedron along the *c* axis. The ratio of the coefficient of the trigonal crystal field potential  $\delta$  to the that of the spin-orbit coupling  $\lambda$  was evaluated to be  $\delta/\lambda = -0.52$ . The magnetization process was measured at 0.4 K. The saturation fields for  $H \parallel c$  and  $H \perp c$  were obtained as  $H_s^{\parallel} = 4.4$  T and  $H_s^{\perp} = 6.9$  T, respectively. Magnetization curves for these two different field directions normalized by the *g*-factor coincide roughly with each other, which indicates that the anisotropy in the exchange interaction is rather small. The magnetization curve is largely rounded downwards like that for S = 1/2 antiferromagnetic Heisenberg chain. These results suggest that the exchange interaction is dominant along the *c* direction, and its anisotropy is not large.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

2006年にA. Kitaevによって蜂の巣格子上のKitaev模型が提案され [1],世界的に爆発的な研究が行われている。Kitaev模型は蜂の巣格子上の3つの相互作用リンク(x-,y-,z-link)で, それぞれスピンのx,y,z成分が Ising 的な相互作用をする模型である。大きな特徴は基底状態が量子力学的な無秩序状態(スピン液体)になることが厳密に求められていること,及び熱力学特性と励起が2種類のMajorana Fermi粒子で記述されることである。当初,Kitaev模型は純粋理論模型であったが,JackeliとKhaliullin [2]によって,スピン軌道相互作用の強い八面体配位の $Ru^{3+}$ や $Ir^{4+}$ が辺を共有して蜂の巣格子を形成する場合に,実際に生ずることが理論的に示され,実験的な研究も世界的に広がった。現在,最も詳しく調べられている物質の1つに $RuCl_3$ [3]がある。

現実の物質では相互作用に Kitaev 項以外に Heisenberg 項が 加わることが多い。近年の理論研究によって、様々な格子系 で Kitaev 項と Heisenberg 項の競合により、 $Z_2$  vortex crystal と 呼ばれる不整合な秩序構造が出現することが示されている



Fig. 1: Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>の結晶構造。(a)は[110]方向 から, (b)は *c* 軸方向から見た構造である。

[4-6]。通常の不整合構造は次近接や第3近接相互作用との競合で生ずるが、この $Z_2$  vortex crystal は最近接相互作用にみで生ずる新しい不整合構造である。このように、強いスピン軌道相互作用によって有効スピンが 1/2 になる  $Ru^{3+}$ や  $Ir^{4+}$ を磁性イオンとする磁性体には新しい磁気現象が見出される可能性が大きい。本研究では、我々が初めて合成した  $Cs_2$ LiRuCl<sub>6</sub>の低温磁性を強磁場磁化過程と ESR 測定で詳しく調べた。

図 1 は Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>の結晶構造である。結晶は六方晶系で空間群は  $P6_{3}22$  である。結晶構造の特徴は八面体 RuCl<sub>6</sub> と LiCl<sub>6</sub> が面を共有して交互に連なり, c 軸に沿った鎖を形成していることである。図 1(b)に示したように, 2/3の鎖では Ru<sup>3+</sup>と Li<sup>+</sup> の位置に秩序があるが,図 1(b)の菱形単位胞の角に位置する残りの 1/3 の鎖ではこれらの位置が巨視的には無秩序になっている。

## 2. 実験方法 (Experimental procedure)

Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>の磁化過程の測定は温度 4.2 と 0.4 K において, パルス磁場 H を c 軸に平行及び垂直に加えて測定した。ESR 測定は温度 4.2, 10, 20, 30, 40, 50 K, 周波数 110, 190, 270, 360 GHz において,同じくパルス磁場 H を c 軸に平行及び垂直に 加えて測定した。g 値の決定は温度 50 K のデータを用いて行 った。

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

八面体配位の Ru<sup>3+</sup>は有効スピン 1/2 で表されるが, その g 値は八面体 RuCl<sub>6</sub> の歪みによって異方的になる。Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub> では八面体は c 軸方向に三方対称に伸びている。この状況下 では磁場を主軸である c 軸に平行に加えた場合の g 値が c 軸 に垂直に加えた場合の g 値よりも大きくなる [3]。図 2 は 50 K で測定した常磁性共鳴の周波数磁場ダイアグラムである。常 磁性共鳴線の傾きから磁場を主軸である c 軸に平行に加えた 場合と垂直に加えた場合の g 値はそれぞれ  $g_c = 2.72$ ,  $g_{ab} = 1.50$ と求められた。この結果から, g 値に大きな異方性があること がわかる。文献[3]での g 値の表式と,実験で求められた 2 つ の磁場方向の g 値から,三方対称の結晶場ポテンシャルの係 数  $\delta$ とスピン軌道相互作用の係数 $\lambda$ の比は $\delta$ A = -0.52 と求めら れる。この値が負になることは,八面体 RuCl<sub>6</sub>が三方対称に伸 びている事と矛盾しない。

図 3(a)は温度 0.4 K において,  $H \parallel c \ D H \perp c$ で測定した Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>の磁化曲線である。このデータは温度に依らない VanVleck 常磁性の補正をした結果である。飽和磁場と飽和磁 化の値に大きな異方性がある。 $H \parallel c \ D H \perp c$ での飽和磁場は それぞれ  $H_s^{\parallel} = 4.4$  T,  $H_s^{\perp} = 6.9$  T である。また,飽和磁化 の値はそれぞれ  $M_s^{\parallel} = 1.15$   $\mu_B$ ,  $M_s^{\perp} = 0.62$   $\mu_B$ である。飽和磁



Fig. 2: 50 K でパルス磁場 Hを c 軸に平行及び 垂直に加えて測定した Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>における常 磁性共鳴の周波数磁場ダイアグラム。



Fig. 3: (a) 温度 0.4 K で $H \parallel c \ D H \perp c$  で測定した Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>の磁化曲線。Van Vleck 常磁性の磁化は差し引いてある。(b) g 値で規格化した磁化曲線。破線は等方的 1 次元 S=1/2 反強磁性体の磁化過程に関する Griffiths の解である。

場での磁化の異常はかなり鋭いので、全スピンを保存しない Kitaev 項や Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用はさほど 大きくないと考えられる。 図 3(b)は先の ESR 測定で得られた g 値 ( $g_c$  = 2.72,  $g_{ab}$  = 1.50) で規格化を行った磁化曲線である。磁化曲線は g 値で規格化をすると大雑把には一致している。これは相互作用の異方性が大きくないことを意味している。g 値で規格化された飽和磁化の値は(2/g) $M_s$  = 0.84  $\mu_B$  で 1 よりも小さい。これは図 1(b)の菱形単位胞の角に位置する八面体の鎖の中に RuCl<sub>6</sub>八面体が連続する部分があり、この部分からの磁化が殆ど 0 であるために起こると考えられる。八面体 RuCl<sub>6</sub>が面を共有して連続する場合には、Ru<sup>3+</sup>間の交換相互作用は  $J/k_B$  = 700–900 K になることが Cs<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>の磁化率測定の結果から推定されるので、RuCl<sub>6</sub>八面体が連続する部分からの磁化は 10 T 程度までは 5×10<sup>-3</sup>  $\mu_B$ 以下であると考えられる。

磁化曲線は大きく下に凸の形状をしている。これは低次元量子反強磁性体の磁化曲線に特徴的な振る舞いである。図 3(b)の破線は Griffiths によって得られた S=1/2 の1 次元 Heisenberg 反強磁性体の厳密な磁化曲線 [7] である。実験で得られた Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>の磁化曲線と類似している。これは Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>の交換相互作用のネットワークが1 次元的であることを示唆している。また、この交換相互作用のネットワークは図1 に示した結晶構造とも整合する。Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>が Heisenberg 模型に近い擬1 次元反強磁性体と仮定すると、飽和磁場の値から交換相互作用の大きさが  $J/k_{\rm B}$ =3.9K と求められる。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、我々が新しく合成した Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>の磁化過程と ESR 測定を行い、この物質の低温磁性を調べた。 常磁性共鳴から得られたg値には、大きな異方性があることがわかった。八面体 RuCl<sub>6</sub>が三方対称に伸びている ことが異方性の原因と考えられる。磁化曲線の異方的であるが、g値で規格化すると、大体等方的であることが わかった。磁化曲線の形状から、Cs<sub>2</sub>LiRuCl<sub>6</sub>は Heisenberg 模型に近い S=1/2の擬 1 次元反強磁性体であると結論 される。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) A. Kitaev: Ann. Phys. **321** (2006) 2.
- 2) G. Jackeli and G. Khaliullin: Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 017205.
- 3) Y. Kubota, H. Tanaka, T. Ono, Y. Narumi, and K. Kindo: Phys. Rev. B 91 (2015) 094422.
- 4) I. Kimuchi and A. Vishwanath: Phys. Rev. B 89 (2014) 014414.
- 5) M. Becker, M. Hermanns, B. Bauer, M. Garst, and S. Trebst: Phys. Rev. B 91 (2015) 155135.
- 6) K. Shinjo, S. Sota, S. Yunoki, K. Totsuka, and T. Tohyama: J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 114710.
- 7) R. B. Griffiths: Phys. Rev. 133 (1964) A768.

# 分子性導体におけるスピン流物性の研究

研究代表者:早稲田大学 高等研究所 中 惇 研究分担者:東京大学 新領域創成科学研究科 橋本 顕一郎

Study of spin current physics in molecular conductors Makoto Naka, Kenichiro Hashimoto<sup>1</sup> Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University, Shinjuku, Tokyo 169-8050, Japan <sup>1</sup>Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo, Kashiwa, 277-8561

Keywords: molecular conductor, spin current, spintronics, theoretical calculation

We show that a class of organic antiferromagnets with checker-plate type molecular arrangements, such as a typical strongly correlated system  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X, can serve as a new type of spin current generator, even without the atomic spin-orbit coupling. The mechanism relies on a peculiar spin splitting of the energy bands and a real space anisotropy of the electron or magnon transfers. This is activated by symmetry breaking of the molecular arrangement due to the antiferromagnetic ordering. Based on the multi-site Hubbard model and the effective model, we analyze the spin current transport properties. When an electric field is applied to the doped antiferromagnetic metallic state, the up- and down-spin electrons drift to opposite ways due to the anisotropic transfer integrals, resulting in a spin current perpendicular to the thermal gradient. In the undoped antiferromagnetic insulating phase, a similar spin current generation occurs by replacing the electrons and the external field to magnons and a thermal gradient, respectively. We find that the spin current conductivities are given by symmetric tensors, in contrast to the conventional spin Hall and spin Nernst effects described by antisymmetric tensors. Our findings provide another route to generate a spin current and open a new field of spintronics based on molecular-based magnets.

### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

我々の身の回りの電子機器のほとんどは電流によって動作しているが、もしもこれをスピンの流れであるスピン流に置き換えることができると、発熱によるエネルギー損失が極めて少ない理想的な電子機器が実現可能になる。スピン流を生成する最もポピュラーな方法はスピンホール効果[1-4]と呼ばれる。これは、特定の半導体や金属に電場を印加すると、電場と垂直な方向にスピン流が発生するという現象である。スピンホール効果の起源は、原子核と電子との間に働く電磁気学的なスピン軌道結合である。これが物質中を伝播する電子に対して実効的な

磁場として作用することで、スピン方向に応じて電子の運動方向を変化させ、スピン流を発生させる.しかしな がら、スピン軌道結合は一般に核電荷が大きいほど強くなる傾向があり、大きなスピンホール効果を得るにはプ ラチナなどの希少重金属が必要となる。さらにスピン軌道結合が大きいとスピン流の拡散因子となるため、スピ ン流が物質中を伝わる距離が著しく縮まってしまうというジレンマが付きまとう。このため、スピントロニクス の実現に向けて、新しいスピン流の生成機構が強く求められている。

スピン流を作り出すための基本的な方針は、異なる方向のスピンを異なる方向に流すこと、すなわち「スピン を整流する」ことである。従って、スピン軌道結合に頼らずいかにこの整流を引き起こすかが課題となる。我々 は、スピン軌道結合が極めて小さい軽元素から構成される分子性導体 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl(以下 κ-Cl)に 着目し、その特徴的な分子配列と磁性を活用することで、スピンホール効果に匹敵するスピン流生成効率を実現 する新しい現象を理論計算によって提案したので[5]、ここに報告する。

### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

κ-Cl は低温において反強磁性を示し、加圧や分子置換によって金属絶縁体転移や超伝導を示すポピュラーな分子性のモット絶縁体である[6]。結晶構造は BEDT-TTF(以下 ET)分子からなる伝導層と Cu[N(CN)2]Cl 分子からなる絶縁層が交互に積層した3次元的な構造を持つ。図 1(a)に示すように、単位胞当たり4個の ET 分子が存在し、これらが配向の異なる2種類のダイマーAとBを形成して配列する。ET ダイマー当たりに2個の電子軌道が存在し、これらが図 1(b)に示すダイマー内の強い電子遷移積分によって混成することで図 1(c)の結合性バンドと反結合性バンドを形成する。ダイマー当たりに平均して3個の電子が存在するため、エネルギーバンドは3/4

充填の系となる。

κ-Cl の物性はこれまで多くの研究で詳しく調べら れてきたが、その多くはほぼ完全に充填された結合性 バンドを無視し、フェルミエネルギー近傍の反結合性 バンドのみに着目する単一バンド描像(図 1(c)の破 線のバンド) [7,8]の範囲で行われてきた。これは実空 間においてダイマーを等方的な1個の点と見なす近 似に相当するため、この近似では元の分子配列に存在 する2種類のダイマーAとBの区別が失われる。本 研究ではこの点に注目し、特徴的な分子配列を顕に取 り入れることで、反強磁性状態において特異なスピン 流生成現象が生じることを示す。具体的には図1(b)に 示す ET 分子間の電子遷移積分を持つ強束縛模型に、 ET 分子上の電子間に働くクーロン斥力 U を加えたハ バードモデルを用いて、この系の電子構造とスピン流 の輸送特性を平均場近似と線形応答理論に基づいて 調べる。

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

### A. エネルギーバンドのスピン分裂

図 1(b) に示す反強磁性状態の特徴は、異なるダイ マー上に異なる方向のスピンがそれぞれ整列するこ とである。この反強磁性状態は、ひとたび時間反転の 操作によって各スピンの方向を逆転させると、その後 どのような並進操作を施しても元の状態には戻らな いという特徴を持つ。この性質がエネルギーバンド に、通常の正方格子上のネール秩序状態などでは見 られない、スピンに依存した分裂をもたらす。図 1(d) は平均場近似を用いて求めた反強磁性状態のエネル ギーバンド構造である。スピン分裂は図 1(e) に示す ようにブリルアンゾーン内の kx 軸、ky 軸上とゾーン 境界を除くすべての一般点で生じる。

この特異なスピン分裂は、反強磁性によって生じ るダイマー間の電子遷移積分の実空間異方性の結果 として解釈することができる。図 2 は二次摂動論を 用いて計算した反結合性軌道間の電子遷移積分の実 空間分布を表す。図 2(a)と 2(b)は常磁性相における結



図1: κ-Clの結晶構造とエネルギーバンド構造

(a) ET 面内の分子配列構造。(b) ET 面内で大きな電子遷移積分を持つ分子間ボ ンド。ダイマー上の矢印は反強磁性状態におけるスピンモーメントを示す。(c) 常磁性状態におけるエネルギーバンド構造。緑の実線は分子配向を取り入れた モデルのバンド構造を表す。&rはフェルミ準位を表す。破線はダイマー内の電子 遷移が無限大の単一バンド描像におけるバンド構造を示す。(d) 電子間クーロン 斥力は U=1 eV として平均場近似により得られた反強磁性状態のバンド構造。 (e) (d)の第1バンドのスピン分裂のカラーマップ。スピン分裂は (up スピン電 子のエネルギー) - (down スピン電子のエネルギー) で定義する。矢印は(c)と (d)のバンドのブリルアンゾーン内の経路を表す。

果であり、*A*ダイマーと*B*ダイマーの周りの電子遷移積分は、その分子配向を反映して異なる空間分布を持つことが分かる。ただし、常磁性相ではスピンの方向に関する違いは存在しない。一方で反強磁性相では、図 2(c)-3(f) に示すように、*A*ダイマーの up スピン電子と*B*ダイマーの down スピン電子の異方性が強まり、これらと逆向きのスピンの成分は異方性が弱まる。このスピン依存性が図 1(d) のスピン分裂を引き起こすのである。

#### B. 電場によるスピン流生成

スピン分裂したエネルギーバンドを持つ反強磁性状態にキャリアドープを行い、電場を印加して電流を流すことを考える。図3はy軸方向に印加した電場に対するx軸方向のスピン流伝導度 χ<sub>xy</sub>を、クーロン相互作用Uと単位胞当たりの電子数nの関数として求めた結果を示す。χ<sub>xy</sub>は常磁性金属相と反強磁性絶縁体相ではゼロであるが、電子ドープされた反強磁性金属相では有限の値を持つ。この反強磁性金属相のフェルミ準位は、図1(d)の第

1 バンド内に存在し、そのスピン分裂は図 1(e) に示す 通りである。 χ<sub>xy</sub> はフェルミ面が 2 次元から 1 次元的 な形状へと変化する n=6.2 付近で符号が変化し、広い パラメータ範囲で負の値を示す。

このスピン流生成のメカニズムは図 2(c)-(f)の電子 遷移積分から直観的に理解することができる。電子遷 移積分の異方性から、up スピンの電子は(1,1)と(-1,-1)方向に、down スピンの電子は(1,-1)と(-1,1)方向に それぞれ大きな移動度を持つことが分かる。このた め、y軸方向に電場を印加した場合、up スピンと down スピンの電子は(-1,-1)方向と(-1,1)方向へとそれぞれ ドリフトしながら流れる。その結果、x 軸方向の電流 は up スピン電子と down スピン電子の寄与が互いに 打ち消し合い、純粋なスピン流のみが x 軸負方向に生 じることになる。これが図3に示した負の横スピン流 伝導度を与える。

一方、(1,1)方向に電場を印加した場合、この方向に 大きな移動度を持つ up スピンの電流が down スピン の電流を上回るため、(1,1)方向の電流を伴ったスピン 流が(-1,-1)方向に発生する。これは xy 座標軸を回転 させるとスピン流の伝導度テンソルが対角化されて スピン流生成が縦応答に変化することを意味してお り、χ<sub>uv</sub>が対称テンソルで与えられることを意味してお り、χ<sub>uv</sub>が対称テンソルで与えられることを意味する。 スピン流伝導度と電気伝導度を用いて電流からスピ ン流への変換効率を計算すると、κ-Clに相当するパラ メータで7%程度となる。これはプラチナのスピン軌 道結合によるスピンホール効果の値[9]に匹敵する。

#### C. 温度勾配によるスピン流生成

キャリアドープをしない反強磁性絶縁体状態にお いても、電流に代わってマグノンが運ぶ熱流を用いる ことで、同様のメカニズムでスピン流を作り出すこと ができる。マグノンの伝搬を支配しているのは、隣り 合ったスピンの間に働く交換相互作用であり、この大 きさは(電子遷移積分)<sup>2</sup>/(電子間クーロン斥力)に比例 する。このため、図3のように電子遷移積分が空間的 に異方性を持つ場合、交換相互作用にも同様の異方性 が現れる。従って反強磁性絶縁体状態に温度勾配を印 加すると、高温部から低温部に向かって流れるマグノ ンが、そのスピンの方向によって異なる方向に整流さ れてスピン流が発生する。スピン流伝導度は電流→ス



図2:ダイマー間の電子遷移積分の実空間異方性 (a)(b) 常磁性状態における中心のダイマーの反結合性軌道から周囲のダイマー の反結合性軌道への有効電子遷移積分。(c)-(f) 反強磁性状態における up スピン 電子(c)(d)と up スピン電子(c)(f)の有効電子遷移積分。赤(青)の円の面積は正 (負)の電子遷移積分の相対強度を示す。数値は meV 単位の電子遷移積分の絶 対値を示す。

ピン流変換と同様に対称テンソルで与えられ、熱流からスピン流への変換率は最大5%となり、プラチナにおけるスピンネルンスト効果[10]の1/4程度の値となる。

#### D. 従来のスピン流生成現象との違い

本研究のスピン流生成現象は、スピンネルンスト効果やスピンホール効果とは大きく異なる。従来のメカニズ ムはスピン軌道結合を起源とし、そのスピン流伝導度は反対称のテンソルで表される.これは、外場の方向と生 成されるスピン流の方向が常に直交することを意味する。そして、これらの現象をもたらすスピン軌道結合はス

ピンを非保存量に変え、生成したスピン流を減衰さ せてしまう効果を持つ。これに対して、ここで提案し たメカニズムはスピン軌道結合を必要とせず、スピ ン流伝導度は対称テンソルで与えられ、特異な外場 角度依存性を示す。空間反転対称性を持たない物質 に特有の Rashba 型や Dresselhaus 型のスピン軌道結 合[11]は、図 1(d) とよく似たスピン分裂やスピンホ ール効果をもたらすことが知られているが、本メカ ニズムは空間反転対称性破れを必要としない点でこ れらの現象とも本質的に異なる。量子化学計算の結 果によると、κ-Clのスピン軌道結合による Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用の大きさは数 K 程度 と見積もられており[12]、これは交換相互作用に比べ て小さい値である。さらに、分子性導体は一般にスピ ン流を散乱する不純物や格子欠陥が無機化合物に比 べて少ない。このため、κ-Cl におけるスピン流の寿 命は十分長く、実験による検出が十分に期待できる。



図3:反強磁性金属状態における電流→スピン流変換

スピン流伝導度  $\chi_{xy}$  の U-n 依存性。破線は常磁性相と反強磁性相の相境界を、 青太線は反強磁性絶縁体相をそれぞれ表す。挿入図は(U, n)=(1 eV, 6.1)と(1 eV, 6.4)における up 電子(赤線)と down 電子(青線)のフェルミ面を表す。灰色の 領域は電子の占有状態を示す。

また、この現象は磁気秩序による時間反転対称性の破れを必要とする点で、強磁性金属を用いたスピン流生成と 類似するが、正味の強磁性磁化を必要とせず、このため熱流や電流を伴わない純粋スピン流を生成可能な点で大 きく異なる。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では分子性反強磁性体の分子配向を利用して、スピン軌道結合に頼らずにスピン流を作り出す新しいメ カニズムを理論的に提案した。ここでカギとなる有機化合物の分子配向は、無機化合物における軌道の自由度や 結晶の構造ユニットの回転自由度などと本質的には等価なものである。このため、このメカニズムは必ずしも分 子性磁性体に限らず、様々な無機化合物の反強磁性体にも広く適用可能であると考えられ、今後大きな波及効果 が期待できる。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

低温電子物性学研究部門の佐々木孝彦教授、井口敏准教授ならびに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>

[1] M. I. Dyakonov and V. I. Perel, JETP Lett. 13, 467 (1971).

[2] J. E. Hirsch, Phys. Rev. Lett., 83, 1834 (1999).

- [3] S. Murakami, N. Nagaosa., and S. C. Zhang, Science 301, 1348-1358 (2003).
- [4] J. Sinova et al., Phys. Rev. Lett. 92, 126603 (2004).
- [5] M. Naka et al., Nature Commun. 10, 4305 (2019).
- [6] K. Miyagawa, K. Kanoda, and A. Kawamoto, Chem. Rev. 104, 5625-5653 (2004).
- [7] H. Kino and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 2158-2169 (1996).
- [8] H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama, Chem. Rev. 104, 5005-5036 (2004).
- [9] Y. Wang, P. Deorani, X. Qiu, J. H. Kwon, and H. Yang, Appl. Phys. Lett. 105, 152412 (2014).
- [10] S. Meyer et al. Nature Mater. 16, 977-981 (2017).
- [11] 柳瀬陽一, 播磨尚朝, 固体物理 46, 1-10 (2011).
- [12] S. M. Winter, K. Riedl, and R. Valenti, Phys. Rev. B 95, 060404(R) (2017).

研究代表者:上智大理工 後藤貴行 研究分担者: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, Satoshi Iguchi<sup>1</sup>, Takahiko Sasaki<sup>1</sup>

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

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

#### Keywords: Gold nano-particles, NMR

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

#### <u>1. 緒言</u>

直径数nmナノサイズ金微粒子(GNP)表面に、電気化学 活性部位のルテニウム(図1)あるいはフェロセン錯体プロー ブ、及び糖認識部位であるボロン酸分子とを集積させた糖分子 認識センサーは、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<sup>1)</sup>。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。本年度は、金微粒子と金属錯体間のカップリングの強さを調べるために、 磁化率の測定と NMR 諸量のスケーリングによって超微細結合定数の決定を行った。

#### <u>2. 実験方法</u>

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1 Tにおい て2-290Kの温度範囲でSQUID磁束計(Qu antumDesign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



図2 Ru試料の<sup>1</sup>H-NMR磁場掃引スペクト ル。縦線はシフトゼロの磁場位置を表す。



図1 金微粒子表面に集積させた金属錯体分子RuO分子 HS-(C5H8O2)<sub>2</sub>Ru。末端の硫 黄原子が金原子との親和力で 吸着する。

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-coacryloyldiethyle triamine))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

各温度におけるスペクトルを図2に示す。スペ クトルの線形はガウス関数に近く、ほぼ対称的で あった。図2に FFT 法で測定したスペクトルを示す。 磁場掃引に比べて細かい構造が現れている。ま た、pake-doublet の粉末パターンと思われる分裂 が中心に見える。室温において-400pm 程度の 負のシフトを呈し、温度を下げるに従ってシフトの 絶対値がさらに増大した。ガウス線幅も温度下降 とともに増大した。



図3 Ru 試料の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルのシフト(左軸) 及び線幅(右軸)の温度依存性。実線と破線の曲線 は、図2の磁化率を、超微細結合定数(*A*<sub>iso</sub>, *A*<sub>an</sub>)でそ れぞれスケールしたものをずらして重ねた。

両者の温度依存性を図3に示す。シフト、線幅ともに、静帯磁率とよくスケールし、線幅の変化の方が 大きいことから、双極子相互作用による異方シフトA<sub>an</sub>が支配的であることがわかる。これは Ru-H の配置 (図1)からして妥当である。以上のことは1H-NMRが Ru<sup>II</sup>の S=1/2 スピン磁性を確かにプローブしてい ることを示している。

最後に、室温で観測された FID 信号のフーリエスペクトラムを図7に示す。この方法は磁場掃引法に比べ て高分解能な構造を捉えることが可能である。スペクトル全体の幅は図5に示したものと大差ないが、中 心部分に非常に鋭い二本の鋭いピーク構造が検出された。固体試料でありながら、このようなシャープな スペクトル構造が観察されたと言うことは、何らかの運動による先鋭化(motional-narrowing)が起こってい ることを示している。これは、金粒子から、Ru 錯体までの比較的長いボンドのゆれによって、動いているも のと考えられる。100K以下の低温で FID 信号も見えなくなることは、この構造ゆれが凍結したことを意味し ている。今後、縦緩和率の磁場依存性を測定することで、糖認識部位・電気化学部位から、金微粒子まで のスピン拡散の有無について調べ、糖認識の機構を明らかにする。

#### 参考文献

- 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.

# 分子性固体が示す誘電性とトポロジカル物性に関する第一原理計算

研究代表者:圓谷 貴夫

熊本大学 大学院 先導機構

First-principles study on the dielectric and topological properties of molecular solids

#### Takao Tsumuraya

Priority organization for Innovation and excellence, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan

Keywords: Dirac electron, topological insulator, molecular conductor, metal-insulator transition, first-principles calculations

We study the electronic structure of quasi-two-dimensional (2D) molecular conductor  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> at ambient pressure using first-principles density-functional theory (DFT) calculations. The electronic resistivity of this molecular conductor shows a metal-to-insulator (MI) crossover at the temperature of 50 K ( $T_{MI}$ ). Recent x-ray diffraction and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance experiments revealed that  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> maintains the inversion symmetry below  $T_{MI}$ . The first-principles calculations found a pair of anisotropic Dirac cones at a general *k*-point, where the degenerated contact points are located at the Fermi level. Furthermore, the origin of the insulating state in this system is explained by a small energy gap of ~2 meV opened by a spin-orbit coupling (SOC), in which the Z<sub>2</sub> topological invariants indicate a weak topological insulator. We also provide a tight-binding (TB) model with intermolecular transfer energies evaluated from maximally-localized Wannier functions. The effective model well describes an exotic behavior of the insulating state with the small energy gap of 2 meV induced by SOC.

#### <u>1. 諸言(Introduction,)</u>

擬2次元系分子性導体 α-(BEDT-TTF)2l3は、135K で半金属的な状態から絶縁体へ転移を示し、系は空間反転対称性を破った電荷秩序状態が基底状態となることが知られている.この系では圧力印加により電荷秩序転移を抑制することが可能で、2つの線形なバンド分散の交点(ディラック点)がフェルミ準位に位置する「ゼロギャップ状態」が実現している可能性が理論的に示唆されたことをきっかけに量子ホール効果[2]や離散的なランダウ準位[3]といった質量のないディラック電子系に特有な物性測定が盛んに行われてきた.しかし、圧力下で可能な実験手法は限られており、近年、常圧で質量のないディラック電子系の探索が活発に行われている.その中でも我々はα-(BEDT-TTF)2l3のTTF分子に属する硫黄(S)原子の一部をセレン(Se)置換したα-(BETS)2l3に着目した.この系は低温(50K)で金属的な状態から絶縁体へとクロスオーバーを示すことが報告されているが低温での具体的な電子状態との対応は明らかとなっていない[4].また先行研究として圧力下における X 線構造解析が行われ、0.7GPaにおける結晶構造[5]とバンド構造[6,7]が報告されているが、常圧下および低温における結晶構造と電子状態については解明すべき点が残されている.そこで最近いくつかの実験グループにより低温における。(BETS)2l3の「C-NMR[8]と放射光を用いた X 線構造解析[9]が行われ、この系はα-(BEDT-TTF)2l3とは異なり空間反転対称性の破れが無い可能性が示唆されている.そこで本研究では低温での絶縁化の機構を明らかにすることを目的として、密度汎関数理論(DFT)に基づきα-(BETS)2l3の低温構造(30K)[9]に対するバンド構造を調べた.

### <u>2. 計算方法(Computational methods)</u>

本研究では,第一原理計算には全電子補強平面波 Full-potential linearized plane wave (FLAPW)法[10]に基づく第一 原理計算手法に基づき電子状態計算を実行した. プログラムは波数(k)点と LAPW 基底関数の両方に対する MPI 並列化されており, FLAPW 法に基づく計算コードの中でも比較的大規模な系を扱うことが可能となっている. FLAPW 法では各セルフコンシステントループの1ステップごとに一般化固有値問題を解く部分に最大の計算時 間とメモリーを使用している. この部分は ScaLAPACK の対角化ルーチンを組み込んで並列計算を実行し,単位 胞に 100-200 原子程度を含む系に必要な 3 から 4×10<sup>4</sup> の行列要素を効率的に解くことを可能にしている. 今回, FLAPW 法に基づきディラックコーン近傍のバンド固有値を第一原理計算により対角化法により求め, 3 次元的 にプロットした.スピン軌道相互作用(SOC)を考慮した第一原理計算にはウルトラソフト擬ポテンシャル法 (Quantum Espresso, Version 6.3)を用いた.これらの計算には東北大学金属材料研究所のスーパーコンピュータ (MASAMUNE-IMR)を利用させていただいた.Z<sub>2</sub>トポロジカル数の計算には OpenMX コード[11]を用い,2次元

(WASAWONE-INK) を利用させていたにいた。Z2 トルロシカル数の計算には OpenMX ユート[11]を用い、2 次元 的な時間反転対称点(TRIM)におけるパリティ固有値から計算した.

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

図1にα-(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の*T*<sub>MI</sub>よりも低い温度(30K)で測定された実験構造に対する第一原理バンド構造(SOC なし)を示す.このバンド構造は時間反転対称点(TRIM)を結ぶ対称的な直線上の固有値をプロットしている.一般の*k*点[ディラック点の波数*k*<sub>D</sub> = (±0.2958,∓0.3392,0)]に傾斜したディラックコーンが存在することがわかった(図2).ディラックコーンは傾斜しているが,過傾斜にはなっておらず,また線形なバンド分散の交差点はフェルミ準位に位置している.これはX線構造解析に拡張ヒュッケル法を適用して得られた過傾斜なディラックコーンの開いたフェルミ面[5]とは対照的である.さらにスピン軌道相互作用を考慮した結果,ディラック点近傍に約2 meVのバンドギャップが生じることがわかった.トポロジカルな性質(Z<sub>2</sub>数[12])をTRIMにおけるパリティ固有値を用いて調べた結果,Z<sub>2</sub>数(v; v1 v2 v3)は(0; 0 0 1)となり,この系がz方向に対して弱いトポロジカル絶縁体[12]となっていることも明らかとなった[9].さらに本研究では,相対論効果を考慮して自己無童着に一電子方程式を解くことで得られたブロッホ関数をもとに分子性固体を構成する各分子に局在した最局在ワニエ関数を構築することで約2meVのエネルギーギャップをもつバンド構造を再現する有効モデルを構築することができた[13].



図1: α-(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>に対するバンド分散(SOC なし) 図2: 傾斜したディラックコーン型バンド分散

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では第一原理計算に基づき,常圧における α-(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>バンド構造を調べた.これまで分子性導体系においては軽元素で構成されることからスピン軌道相互作用(SOC)の効果はあまり議論されてこなかった.しかし, α-(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の電子構造においては SOC を考慮しない場合はゼロギャップ状態をもつディラック電子系であるの に対し, SOC を考慮することにより 2 meV のエネルギーギャップをもつトポロジカル絶縁体となることがわかっ た.この系の基底状態を記述する上で SOC が重要な役割を果たしていると結論づけた.さらに SOC を考慮した 最局在ワニエ基底を用いてスピン状態の異なる分子間交換積分を求め,第一原理バンド構造を精度よく再現する 有効モデルパラメータを提案した.

# 謝辞(Acknowledgement)

本研究を進めるにあたり,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澤博教授,鬼頭俊介氏(名大工),鈴村順三名誉教授 (名大理),石井史之准教授,澤端日華瑠氏(金沢大)に感謝申し上げます.

# <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) S. Katayama, A. Kobayashi, and Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 054705 (2006).
- N. Tajima, T. Yamauchi, T. Yamaguchi, M. Suda, Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, Phys. Rev. B 88, 075315 (2013).
- 3) N. Tajima, S. Sugawara, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, Phys. Rev. Lett. 102, 176403 (2009).
- 4) M. Inokuchi et al, Bull. Chem. Soc. Jpn. 68, 547 (1995).
- 5) R. Kondo et al, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 114714 (2009).
- 6) P. Alemany, J-P. Pouget, and E. Canadel, Phys. Rev. B 85, 195118 (2012).
- 7) T. Morinari and Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 094701 (2014).
- 8) 島本他, 日本物理学会 日本物理学会 第 66 回 (2014 年)年次大会 29pCL-15.
- 9) S. Kitou, T. Tsumuraya, H. Sawahata, F. Ishii, K. Hiraki, T. Nakamura, N. Katayama, and H. Sawa, arXiv: 2006.08978
- 10) E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- 11) T. Kato, H. Kotaka, and F. Ishii, J. Phys. Soc. Jpn. Conf. Proc. 5, 011022 (2015).
- 12) L. Fu and C. L. Kane, Phy. Rev. B 76, 045302 (2007).
- 13) T. Tsumuraya and Y. Suzumura, arXiv: 2006.11455

# 高圧ねじり加工で作製された NbTi 合金の超伝導特性:

# 臨界電流密度の磁場依存性

研究代表者:九産大理工 西嵜照和 研究分担者:九大 I2CNER K. Edalati 九工大院工 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

Superconducting property in NbTi alloy processed by high-pressure torsion

 T. Nishizaki, K. Edalati<sup>1</sup>, Z. Horita<sup>2</sup>, T. Akune, N. Sakamoto, T. Nojima<sup>3</sup>, S. Iguchi<sup>3</sup>, and T. Sasaki<sup>3</sup> Department of Electrical Engineering, Kyushu Sangyo University, Fukuoka 813-8503
<sup>1</sup>WPI, International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University, Fukuoka 819-0395
<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550
<sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

A powder mixture of Nb - 47 wt.%Ti was processed by high-pressure torsion (revolution numbers: N = 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100). Magnetization measurements of NbTi were performed as a function of N in order to study the evolution of superconductivity during alloying process. In the initial stage of HPT (rotation numbers: N < 2), the critical current density  $J_c$  is reduced in the weak magnetic field and the upper critical field  $H_{c2}$  shows small value of  $\sim 1$  T at 4.2 K. The results indicate the inhomogeneous distribution of superconducting (Nb/NbTi) and normal state (Ti) regions. With increasing N, the region of Ti disappears and NbTi shows the homogeneous bulk superconductivity with large value of  $J_c$  for N > 50. The relation between the distribution of superconducting/normal state region and vortex pinning property is discussed.

#### <u>1. はじめに</u>

高圧ねじり (HPT: High-Pressure Torsion) 加工をはじめとする巨大ひずみ (SPD) 加工によって高角粒界からな る超微細粒構造を持った金属材料を作製することができ、構造材料および機能性材料としての特性が劇的に向上 することが報告されている [1-5]. SPD 加工で結晶粒のサイズ を 1 $\mu$ m 以下まで微細化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. 超伝導体に関しては、Nb において HPT 加工が超伝導特性に与える効果が 調べられており、臨界温度  $T_{c}$ 、上部臨界磁場  $H_{c2}$ 、臨界電流密度  $J_c$ が HPT 加工で向上することが見出された[6]. また、Nb [6,7] 以外のバルクナノ超伝導体として、V [7,8]、Re [9]、Ta [7] などの超伝導特性も研究されている.

これらの研究から, 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.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.前年度は 合金化過程における上部臨界磁場 H<sub>c2</sub>の振る舞いを調べた [10].継続2年目である本年度は,臨界電流密度 J<sub>c</sub> と 磁束構造の直接観測の結果を報告する.

#### <u>2. 実験方法</u>

HPT 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る.本研究では,HPT 法によって結晶粒を微細化 (ナノ構造化) するだけでなく,Nb と Ti の粉末 (Nb - 47 wt.%Ti) を原料として室温,4 GPa の圧力下で HPT 加工 (回転数: N = 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100) を行い NbTi 合金を作製した[11]. 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.HPT 加工後の磁化特性は,東北大学金属材料 研究所低温電子物性研究部門の SQUID 磁束計 (MPMS-XL),九州産業大学総合機器センターの SQUID 磁束計 (MPMS3) を用いて測定した.

#### 3. 結果および考察

図1は HPT 加工で作製した NbTi の磁化曲線 M(H)を SQUID 磁束計で測定した結果である. 図1(a) に示すように、HPT 加工の回転数が N=2 と小さい場合には、磁化ヒステリシスは小さく、1T 以上の磁場領域では可逆的な磁化曲線となった. T=4 K における磁化曲線が閉じる磁場は1T 程度であり、この磁場は NbTi の原料となる Nb の上部臨界磁場  $H_{c2}$ の値に相当している. このことは、N=2 程度では Ti が Nb 中に十分に拡散されておらず NbTi の生成が不十分であることを示している.

本研究のように、Nb と Ti の粉末を原料とした HPT 加工 では、HPT 加工の回転数 N とともに合金化が進むと予測 されるが、NbTi 合金を作製するためには N を増やして更 なるひずみを付与する必要がある. 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 $\alpha$ -Ti が残存することが確認されている [11].

磁化曲線 M(H) のヒステリシス幅と上部臨界磁場  $H_{c2}$ は Nの増加とともに増加するが、その特性は  $N \ge 50$  で飽 和する傾向が観測された. 図 1(b) に NbTi (N=100) の磁 化曲線を示す. T=4K における磁化ヒステリシス幅は印 加磁場の上限である 7 T においても有限でに残り、NbTi の特性である高い  $H_{c2}$  を反映する結果と考えられる.ま た、磁化ヒステリシス幅の磁場依存性が小さく高磁場ま で磁束ピン止め特性が存在することを示している.

図2に磁化ヒステリシス幅から見積もった臨界電流密 度の磁場依存性  $J_{c}(H)$ を示しており、Nの増加とともに  $J_{c}(H)$ が増加する傾向がみられる.これまでの研究 [10. 11]をもとに、HPT 加工による NbTi の合金過程を3つの 領域に分けて議論する. N=1,2,5の初期段階では、X線 回折や SEM-EDS による組成分析の結果から試料中に  $\alpha$ -Ti が大量に残存することが確認されており、また、磁化 の温度依存性 M(T)や  $H_{c2}(T)$ の振舞から超伝導の主要相 は Nb であり NbTi が第2相としてわずかに生成している ことが分かっている.このことから、図2における N=1, 2,5 の $J_{c}(H)$ も同様に Nb の臨界電流特性を反映している と考えられる.

HPT 加工とともに合金化が進んだ中間的な段階 (N = 10,20) では、NbTi が主要相となるが  $\alpha$ -Ti が試料中でま だ不均一に残ることが組成分析から分かっている [11]. NbTi (N = 10,20) の  $J_c(H)$  の特徴は、図 2 に示すように、 低磁場領域で 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> を超える高い臨界電流を持つが 磁場とともに急速に減少する点である.このことは、低磁 場領域のみに有効な磁束ピン止め中心が存在することを 示している.走査型透過電子顕微鏡を用いたエネルギー 分散型 X 線分光 (STEM-EDS) [11] によると、NbTi (N = 10,20) では Nb と Ti の濃度が揺らいだ ~10 nm 幅のラ メラ構造が観測されており、このラメラ構造が低磁場の 磁束ピン止めに有効であることを示唆している.このこ とは、ラメラ構造が消失する NbTi (N ≥ 50) において低磁



図1 HPT 加工で作製した NbTi の磁化曲線 *M*(*H*). (a) *N*=2, (b) *N*=100.



図 2 HPT 加工で作製した NbTi の臨界電流密度 *J*<sub>c</sub>(*H*).

場のJ<sub>c</sub>(H) が再び低下することからも支持される.

NbTi (*N*=50,100) では,合金化過程で析出していた  $\alpha$ -Ti が消失し均一な NbTi 合金が生成されていることが, 組成分析,磁化の温度依存性, *H*<sub>c2</sub>(*T*) 特性から示されている.このようにして作製された NbTi (*N*=50,100) は, 図 2 に示すように,広い磁場範囲で高い *J*<sub>c</sub>(*H*) を示しており 6 T においても 5×10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup> を超える.これに対 し,通常の溶融方法で作製した NbTi 場合は,そのままでは *J*<sub>c</sub>(*H*) は低く,実用超伝導線材として使用できる *J*<sub>c</sub>(*H*) を得るためには線引き加工と熱処理を繰り返すことで  $\alpha$ -Ti を析出させて磁東ピン止め中心を導入する必要があ る.しかし,本研究の結果は, $\alpha$ -Ti が存在しない NbTi (*N*=50,100) で強い磁東ピン止めを示すことが特徴であ る. HPT 加工で作製した NbTi は *N* とともに合金化が進むだけでなく,結晶粒径を微細化する効果も期待され る.実際に,NbTi (*N*≥50) では結晶粒径が ~64 nm [11] と報告されており,磁東ピン止め中心となる結晶粒界が 高密度に存在している.これらの結果は,結晶粒界が磁東ピン止め中心となる金属系超伝導体では HPT 加工は *J*<sub>c</sub>(*H*) 特性を向上させる有力な手法となることを示している.

#### <u>4. まとめ</u>

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. NbTi の合金化過程における超伝導特性を調べた結果, 合金化の初期課程 (N < 5) では NbTi の合金化が不十分なため Nb の  $J_c(H)$  と  $H_{c2}(T)$  を反映した特性が観測された. 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 合金が作製できた. HPT 加工で作製した NbTi (N = 50, 100) は, 加熱溶融で作製した NbTi よりも高い  $J_c(H)$  が高磁場まで観測され, 微細化された結晶粒 (粒径 ~64 nm) の粒界によって効果的に磁束ピン止め中心が導入されたと考えられる.

# 引用文献

- [1] M. J. Zehetbauer and Y. T. Zhu, "Bulk Nanostructured Materials", (Wiley-VCH, Weinheim, Darmstadt, 2009).
- [2] B. S. Altan, "Severe Plastic Deformation" (Nova Science Publishers, New York, 2006).
- [3] R. Z. Valiev, Alexander P. Zhilyaev, and T. G. Langdon, "Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications", (John Wiley & Sons, New Jersey, 2014).
- [4] I. Sabirov, N. A. Enikeev, M. Yu. Murashkin, and R. Z. Valiev," Bulk nanostructured materials with multifunctional properties", (Springer, New York, 2015).
- [5] R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, and Y. Zhu, Nanostructured Materials, 58 (2006) 33.
- [6] T. Nishizaki, S. Lee, Z. Horita, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Physica C, 493 (2013) 132.
- [7] T. Nishizaki, K. Edalati, S. Lee, Z. Horita, T. Akune, T. Nojima, S. Iguchi, and T. Sasaki, Mater. Trans. 60 (2019) 1367.
- [8] T. Nishizaki, Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2016), (2016) 47.
- [9] 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.
- [10] 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, 東北大学金属材料 研究所 2018 年度研究部報告書 (課題番号 18K0097).
- [11] K. Edalati, T. Daio, S. Lee, Z. Horita, T. Nishizaki, T. Akune, T. Nojima, and T. Sasaki, Acta Materialia 80 (2014) 149.

# Study of hierarchical lattice dynamics coupled to spin and charge degree of freedom in

# the organic dimer-Mott insulator

Masato Matsuura, Takahiko Sasaki<sup>1</sup> Neutron Science and Technology Center, CROSS, Tokai, Ibaraki 319-1106 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: electronic ferroelectrics, organic charge transfer salts, phonon, inelastic neutron scattering

Inelastic neutron scattering measurements on the molecular dimer-Mott insulator  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl reveal a phonon anomaly in a wide temperature range. Starting from  $T_{ins}$ ~50–60 K where the charge gap opens, the low-lying optical phonon modes become overdamped upon cooling towards the antiferromagnetic ordering temperature  $T_{N}$ ~27 K, where also a ferroelectric ordering at  $T_{FE}\approx T_N$  occurs. Conversely, the phonon damping becomes small again when spins and charges are ordered below  $T_N$ , while no change of the lattice symmetry is observed across  $T_N$  in neutron diffraction measurements. Thus, we assign the phonon anomalies to structural fluctuations coupled to charge and spin degrees of freedom in the BEDT-TTF molecules. We consider these inelastic neutron scattering results as an important step that may trigger further systematic studies on lattice dynamics and its coupling to the electronic degree of freedom in the family of organic charge-transfer salts.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

コンデンサーやメモリーなど身の回りの電子機器には非常に多くの誘電体や強誘電体デバイスが使われている。 中でも電子誘電性を持つ分子性有機物質は、非常に速い応答や磁場による電気分極の制御などが可能なことから、 新たなエレクトロニクスデバイスの材料として、また、軽くて柔らかいという性質から、将来のフレキシブルエ レクトロニクス材料としても期待されている。さらに無機化合物に比べて小さな圧力や光を加えることで電気的 性質が大きく変化するなどの新しい機能性を示すことから、基礎研究の対象としても重要で、盛んに研究が行わ れている。しかしながら、電子強誘電性発現の候補物質の一つであり、本研究で対象とした分子性有機物質 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl(κ-Cl)においては、電子誘電性を示唆する誘電率が報告される一方<sup>1)</sup>、電子の偏りを 示す光学的性質がこれまで明瞭には観測されていないことから、誘電性の起源についての議論が続いていた。

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

強誘電体の中には、不均一性のために 巨視的には電気分極が生じない状況でも ナノメータースケールでは電気分極が生 じる物質があり、そのような小さく不均 一な電気分極は、格子励起の異常として 観測されている。電子誘電性を示す分子 性有機物質においても、微視的な電気分 極の発生に伴い格子励起の異常が出現す る可能性を考え、最も適した研究手法で ある中性子非弾性散乱実験に挑戦した。 一般的に分子性有機物質は大きな単結晶 を得ることが難しい為、中性子散乱を用 いた格子励起の観測はいくつかの例外的 に大きな結晶が得られる物質のみに限ら れてきたが、近年の中性子ビーム集光技 術の向上により、劇的に中性子強度が向 上している。本課題では、金属材料研究所



図 1 温度 T=4K、中性子非弾性散乱で測定した格子励起シグナル (左)。波線で示したライン上に格子励起が存在している。実験で 用いた分子性有機物質の単結晶試料(右上)とその構造(右下)。

において複数の重水素化した κ-Cl 単結晶(合計 10mg)の結晶軸を高精度に調整し(図1)、世界で最も高い中性 子フラックスを誇る仏国ラウエ・ランジュバン研究所の IN8 分光器と独国研究用原子炉 FRM2 の PUMA 分光器 を用いて、電子強誘電性を示す候補の一つである分子性有機物質 κ-Cl の格子励起を精密に測定した<sup>2)</sup>。

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

実験の結果、1 点 10 分ほどの測定時間で明瞭 なフォノンモードが得られた(図1)。特に 2.6 meV 付近に観測される格子励起の減衰因子(格子 励起シグナルのエネルギー幅)が 60K 以下で顕 著に増大し、格子励起の寿命(エネルギー幅に反 比例) が極めて短い異常な状態(過減衰状態) に あることを発見した(図2)。このことは格子と 結合した揺らぎがこの温度以下で発達すること を示している。50-60K 以下で物質中を動き回っ ていたパイ電子は二つの分子からなるユニット (二量体)内に閉じ込められるが、このユニット 内でパイ電子には、どちらかの分子に偏るという 運動の自由度は残ることから、パイ電子の局在化 とともに生じる減衰因子の増加は、格子励起とパ イ電子の動きとが密接に関係しあっていること を示唆している。さらに、異常に減衰した格子励 起がパイ電子のスピンや電気分極が秩序化する 27K 以下で通常の状態に戻ることは、格子励起は パイ電子のスピンとも結合していることを示し ています。このように、格子励起の異常という現 象を通じて、電子由来の微視的な電気分極の揺ら ぎが生じていることを突き止めた。



図2(上)中性子非弾性散乱で測定した格子励起の減衰因 子の温度依存性。(下)電気抵抗率と磁化率の温度依存性。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

中性子散乱を用いた分子性有機物質の研究は、例外的に大きな単結晶のできる物質に限られてきた。今回の実 験で使用した分子性有機物質の単結晶試料は僅か 10mg であり、分子性有機物質における格子励起研究の可能性 を大きく拡げるものである。分子性有機物質は、分子間の結合が弱い為に格子が柔らかく、パイ電子の持つスピ ンや電荷の自由度と協調して、多彩な性質を示すことが知られており、様々なエレクトロニクスデバイスへの応 用が期待されている。本研究を端緒として、分子性有機物質の多彩な性質と結びついた格子の研究が中性子散乱 実験により更に加速されることが期待される。

### 謝辞(Acknowledgement)

中性子散乱実験は課題 ILL(7-01-401), MLF(11879), J-PARC MLF(2017B0201)のもとで行われた。本研究は、東 北大学金属材料研究所共同利用、JSPS 科研費 JP 25287080, JP19H01833, JP16K05430, JP18H04298の 助成を受けた。

## <u>引用文献(Reference)</u>

- P. Lunkenheimer et al., "Multiferroicity in an organic charge-transfer salt that is suggestive of electric-dipole-driven magnetism", Nat. Mater. 11, 755 (2012).
- M. Matsuura, Takahiko Sasaki et al., "Lattice dynamics coupled to charge and spin degrees of freedom in the molecular dimer-Mott insulator κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl", Phys. Rev. Lett. **123**, 027601 (2019)

# 銅酸化物超伝導体 Pr1.4-xLa0.6CexCuO4における2キャリア状態の検証

研究代表者:量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター 石井 賢司

Verification of two-carrier state in the cuprate superconductors Pr1.4.xLa0.6CexCuO4

Kenji Ishii

Synchrotron Radiation Research Center, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology,

Sayo, Hyogo 679-5148

Keywords: cuprate superconductor, x-ray absorption spectroscopy, electronic excitation, resonant inelastic x-ray scattering

High-temperature superconductivity in cuprates emerges when carriers are doped in parent Mott insulators. While doped holes predominantly occupy the oxygen 2p orbitals, doping evolution of electronic structure in nominally electron-doped cuprates is not so simplistic; some recent experiments indicate that the doping induces reconstruction of the electronic band structure and holes coexist with electrons. In this project, we examined the two-carrier states in  $Pr_{1.4x}La_{0.6}Ce_xCuO_4$  (x = 0.08 and 0.16) by means of x-ray spectroscopies at the oxygen *K*-edge. In the x-ray absorption spectra, a transition to Cu 3*d* upper Hubbard band hybridized with O 2p orbitals was observed near the absorption edge but a pre-peak feature below the transition, which is an evidence of the O 2p holes in hole-doped cuprates, is missing. When tuning the incident photon energy at the transition to the upper Hubbard band, two kinds of electronic excitations emerge in resonant inelastic x-ray scattering spectra. Momentum-independent and momentum-dependent excitations are respectively ascribed to two-magnon and charge excitations, but these excitations are interpretable without assuming the existence of the O 2p holes. We conclude from these experimental results that, even if the holes exist in the nominally electron-doped cuprates, their orbital character is qualitatively different from that of the O 2p holes in hole-doped cuprates.

#### <u>1. 緒言(Introduction、)</u>

銅酸化物における高温超伝導は、モット絶縁体である母物質にキャリアとなるホール、または、電子をドープ することにより出現すると考えられている。しかし、電子ドープ側の電子状態のドーピング依存性はそれほど単 純ではなく、キャリアの符号を反映するホール係数[1]やゼーベック係数[2]は不足ドープ域の非超伝導組成では負 であるのに対し、超伝導が出現する組成付近での温度により符号反転を起こす領域を経て、ドープ量の多い組成 では全温度域で正となる。また、ARPES[3]や量子振動[4]の測定では、ドーピングが進むにつれて Fermi 面のトポ ロジーが変化することが明らかにされている。ごく最近の報告[5]では、電子とホールが共存する2キャリア状態 が磁気輸送測定で観測される組成において超伝導が発現し、さらに、ホールが担う超流体密度が超伝導転移温度 (*T<sub>c</sub>*) にスケールする関係がホールドープ型のそれと非常によく一致することが示された。これらの結果は、ホ ールが銅酸化物の超伝導を駆動しており、ホールか電子かという見かけのキャリアの種類にはよらない単一の超 伝導発現機構が存在する可能性を示している。

本研究は、いわゆる電子ドープ型銅酸化物の超伝導組成において可能性が指摘されている2キャリア状態、特にホールの存在を酸素 K 吸収端の共鳴非弾性X線散乱 (RIXS)を用いて直接検証することが目的である。原理的には酸素 2p 軌道のホールはX線吸収分光 (XAS) でも検出可能である。しかし、XAS には内殻正孔寿命によるスペクトルの広がりが避けられないこと、酸素 2p 軌道に対応する pre-edge 構造は結合する金属元素との軌道混成の変化によっても容易に変わりうることなどの弱点がある。そのため、酸素に生じるホールの検出には、RIXS で酸素 2p 軌道に由来するバンドでのバンド内励起を測定する方法がより適切であることが、リチウムイオン電池における金属酸化物電極やリチウムの酸化状態の研究で実証されてきている[7,8]。従って、直接的にホールの存在を調べられる酸素 K 吸収端の RIXS は、目的達成のために最適な実験手法と言える。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

実験は SPring-8 BL07LSU の超高分解能軟 X 線発光ステーション(HORNET)で行い、トータルのエネルギー

分解能はおよそ 150 meV であった。測定試料には、超伝導 相が大きく、還元処理による酸素量の調整が広範囲に渡っ て行える Pr1.4xLa0.6CexCuO4 (PLCCO) を選んだ。酸素の組 成は正確には4からずれていると考えられるが、ここでは 便宜的に4と書く。PLCCO単結晶(x=0.08と0.16)をab 面で劈開し、ac 面が散乱面となるように配置した。散乱角 20は135°、試料温度は約15K、入射X線の偏光は電荷励 起が強くなるσ偏光を利用した。以下、CuO2面内での運動 量をqで表す。

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

図1挿入図にx=0.16の酸素K吸収端でのX線吸収スペ クトル (XAS) を示す。528.8 eV 付近にあるピークは、銅 3d 軌道の上部ハバードバンドと混成した酸素 2p 軌道に由 来するものである。ホールドープ系ではさらに低エネルギ ー側に Zhang-Rice singlet バンドによるピークが現れ、ホー ルドープが進むにつれその強度が増大することから、酸素 2p ホールが存在することの実験的証拠となっている[9]。 PLCCO ではそのようなピークは観測されなかった。

図1では、挿入図中の縦棒で示す上部ババードバンドピ ーク近傍の入射光エネルギー(Ei)で測定した RIXS スペク トルを示す。図中横軸は入射光と散乱光エネルギーのエネ ルギー差(試料に与えられたエネルギー)である。1eV以 下に共鳴したスペクトル強度が観測されており、少なくと も Eiが 527.7 eV 以下では 0.4 eV 付近にピークを持つラマ ン成分(Eiによらずエネルギーが一定の成分)が存在し、 高いEi側で蛍光成分(Eiの増加に伴い高エネルギー側にシ フトする成分)に移行していくことがわかる。

ラマン成分が観測できる Ei = 528.5 eV で運動量依存性を 測定した結果を図2に示す。下4つスペクトルのでは、薄 い色が生データ、濃い色がそこから弾性散乱成分を差し引 いたスペクトルである。さらに、一番上には弾性散乱成分 を差し引いた4つのスペクトルを重ねてプロットした。1 eV 以下のスペクトル強度は大部分が運動量に依らない成 分であり、2 マグノン励起がその起源の可能性の一つとし て考えられる。加えて、スペクトル強度の低エネルギー側 にわずかに運動量依存性が見られる。この結果は、1eV以 下の大部分のスペクトル強度が顕著な運動量依存性を持つ ホールドープ系の結果[10]とは明らかに異なっている。こ の運動量依存性を持つ成分は、励起のエネルギーと運動量 の関係が銅のK吸収端、La吸収端で観測された電荷励起の それをほぼ追従していることから、同じ起源の電荷励起が 混成を通して酸素 K 吸収端でも観測されたものと考えるの が自然である。ドーピング依存性については、運動量に依 らない成分はx = 0.08 と 0.16 でほとんど違いがないのに対 し、運動量依存性を持つ成分はx=0.16で強く観測された。

Pr<sub>1.4-x</sub>La<sub>0.6</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> x=0.16 T=15K **q**=(0.06,0) units) (arb. sity Inten XAS 526 527 528 529 530 531 532 533 534 Energy (eV) units) E<sub>i</sub>=529.1eV ntensity (arb. E<sub>i</sub>=529.0eV E<sub>i</sub>=528.9eV E<sub>i</sub>=528.8eV E<sub>i</sub>=528.7eV E<sub>i</sub>=528.6eV E<sub>i</sub>=528.5eV E<sub>i</sub>=528.4eV E<sub>i</sub>=528.3eV -1 -0.5 0 0.5 1 1.5 2

図 1: PLCCO の RIXS スペクトルの入射光エネ ルギー依存性。挿入図はX線吸収スペクトル。

Energy (eV)



図 2: PLCCO の RIXS スペクトルの運動量エネ ルギー依存性。

Energy (eV)

Pr<sub>1.4-x</sub>La<sub>0.6</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> x=0.16 T=15K E<sub>i</sub>=528.5eV

2マグノン励起、電荷励起ともキャリアとして電子のみで解釈可能であり、RIXS においても酸素 2p 軌道ホールの存在を示唆する実験結果は得られなかった。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では PLCCO においてはホールの存在を積極的に示すデータは酸素 K 吸収端での RIXS では得られなかった。ホールドープ系で見られるような Zhang-Rice singlet を形成するような酸素 2p ホールの状態は PLCCO では存在していないと言える。

# 謝辞(Acknowledgement)

本課題は、量子ビーム金属物理学研究部門・藤田全基教授の受け入れによる共同研究として行われました。また、本研究は藤田教授の他、浅野駿(東北大金研)、宮脇淳、原田慈久(東大物性研)の各氏との共同研究によるものです。ここに感謝いたします。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- [1] Y. Dagan et al., Phys. Rev. Lett. 92, 167001 (2004).
- [2] P. Li et al., Phys. Rev. B 75, 020506 (2007).
- [3] N. P. Armitage et al., Phys. Rev. Lett. 88, 257001 (2002).
- [4] T. Helm *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 094501 (2015).
- [5] Y. Li et al., Sci. Adv. 5, eaap7349 (2019).
- [6] S. Asano, K. Ishii et al., J. Phys. Soc. Jpn. 87, 094710 (2018).
- [7] W. Yang *et al.*, J. Power Sources **389**, 188 (2018).
- [8] Z. Zhuo et al., J. Phys. Chem. Lett. 9, 6378 (2018).
- [9] C. T. Chen et al., Phys. Rev. Lett. 66, 104 (1991).
- [10] K. Ishii et al., Phys. Rev. B 96, 115148 (2017).
- [11] K. Ishii et al., Nat. Commun. 5, 3714 (2014).

# 電子添加型銅酸化物高温超伝導体における

# 格子振動/スピン励起と電子系の結合

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

# Phonons and magnetic excitations in electron-doped type high-Tc cuprate superconductor Kazuhiko Ikeuchi Neutron Science and Technology Center, CROSS, Tokai, 319-1106

Keywords: Cuperate Superconductors, Inelastic Scattering, Magnetic excitations, Phonons

We performed inelastic xray scattering (IXS) and inelastic neutron scattering (INS) experiments to investigate a detailed temperature dependence of phonons in electron-doped-type cuprate superconductor (PrLa)1.88Ce<sub>0.12</sub>CuO<sub>4</sub> (PLCCO) x = 0.16 and x = 0.12, respectively. In the xray experiments on the x = 0.16, transverse-acoustic phonon propagating from Q = (4, 0, 0), where is shift from the magnetic  $\Gamma$  point by 45 degree, exhibits softening at low energy region below  $\omega = 10$  meV. The threshold energy is rather higher than that of x = 0.12, even though its superconducting transition temperature lower. On the other hand, the neutron experiments on the x = 0.12 shows that *no temperature dependence* of the phonon frequency was observed even below the gap energy of  $\omega = 5$  meV. We will discuss these results to understand the mechanism of the gap formation on the electronic phase diagram with careful treatment.

#### <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 Pr<sub>1-x</sub>LaCe<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (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超伝導対称性の変化を調べるために、格子振動の観測を 行なってきた。これまでに行った非弾性 X 線散乱実験の結果、x = 0.12 単結晶試料において、運動 量ベクトル Q = (4, 0, 0) から dQ = (0, q, 0) 方向に伝播する横波音響振動の、特徴的な軟化現象の観 測に成功した。この軟化は、エネルギー  $\omega = 5$  meV でみられ、光電子分光で観測された、超伝導ギ ャップと対応することから、ギャップ関数の対称性や成長過程、また、電子状態や準粒子励起間の 相互作用を理解する上で興味深い。さらに、x = 0.126 単結晶試料を用いて、濃度依存性を調べた。 また、より明瞭な結果を得るため、冷中性子三軸実験を行い、x = 0.12 について再現性の確認を行な った。

## 2. 実験方法(Experimental procedure)

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
成装置を用い、(PrLa)1.88Ce<sub>0.12</sub>CuO<sub>4</sub> (PLCCO x = 0.12, x = 0.16)の大型単結晶試料を育成した。この際の滞在費や、研究打ち合わせのための出張費に、共同利用研究費は用いた。

x = 0.16 試料について、非弾性 X 線散乱法により格子振動の測定を行なった。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。

x=0.12 試料について、非弾性中性子散乱法により格子振動の測定を行なった。実験はオーストラリ ア原子炉施設 Ansto の冷中性子非弾性散乱分光器 SIKA で行った。

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

BL35XU で非弾性X線散乱実験を行い、PLCCO x = 0.16 の格子振動の温度変化の測定に成功した。 図 1. 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。 $T_c$  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  $\omega = 10$  meV 程度を境に見られること がわかった。図 1. b-1), b-2) に、それぞれ  $\omega = 10$  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。

角度分解光電子分光法により、PLCCO x = 0.11 の超伝導転移に伴い、 ( $\pi$ , 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、報告されている[4]。( $\pi$ , 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、x = 0.12 においては、同様のエネルギーから振動数低下が観測できた。一方で、x = 0.16 においては、より高いエネルギーから、格子振動 数の変化が現れている。超伝導転移温度は、 $T_c = 20$  K と、x = 0.12 のものより低く (25 K)、つまり 結合エネルギーも低く見積もられる。結合機構が根本的に変化していることも期待できるが、例え ば、電子添加系においては超伝導秩序変数に関連する擬ギャップ問題は特には議論されていないよ うであり、いずれにせよ、軟化現象の起源は明確ではない。

SIKA で非弾性中性子散乱実験を行い、PLCCO x = 0.12 の格子振動の温度変化を測定した。図 1. は、Q = (2, 0, 0) 近傍から、dQ = (0, 0.05, 0) 方向に伝播する横波音響振動のエネルギースペクトルである。この時の振動数は、 $\omega = 2$  meV とみられ、ギャップエネルギー $\omega = 5$  meV より低いが、明瞭な温度変化はみられなかった。エネルギー分解能は、X 線で 1.5 meV 程度であるのに対し、冷中性子では 0.3 meV 程度と高く、単純な分解能の違いに由来する相違とは理解できない。同一物質の同一の励起を測定した際、X 線と中性子で結果が食い違うことは、しばしば起こり、原因も自明ではない。今回の結果についても、慎重な取り扱いを要する結果となった。

#### 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格子振動 の詳細を、電子注入型 PLCCO x=0.12 と x=0.16 について、中性子、X 線非弾性散乱実験を用いて 観測した。x=0.16 の放射光実験により、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。一方で、x = 0.12 の非弾性散乱実験の結果については、X 線と冷中性子で異なる結果を得た。x=0.16 について も、中性子実験による追試を計画中であるが、原子炉施設における政治的理由や感染症予防措置の ため、一年近く、実験が頓挫している。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 に関係し、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となる。 引き続き、系統的な実験を重ね、慎重な議論を尽くしていく。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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 X 線散乱実験により得られた、PLCCO x=0.16 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。



## PLCCO x = 0.12, $8.07E_i$ / PGx2, open-open-60'-60'

図 2. 非弾性中性子散乱実験により得られた、PLCCO x=0.12の格子振動のエネルギースペクトル。

# T'型電子ドープ系銅酸化物高温超伝導体における

# 還元処理と電子状態に関する研究

研究代表者:上智大理工 足立 匡

研究分担者:上智大理工 高垣 依里 永久保 侑祐 東北大金研 浅野 駿 藤田 全基

Study of the reduction annealing and electronic states in the T'-type electron-doped high-T<sub>c</sub> cuprate superconductors Tadashi Adachi, Eri Takagaki, Yusuke Nagakubo, Shun Asano<sup>1</sup>, Masaki Fujita<sup>1</sup>

Department of Engineering and Applied Sciences, Sophia University, Tokyo 102-8554

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

Keywords: high-T<sub>c</sub> superconductivity, electron-doped T'-cuprates, X-ray absorption spectroscopy, reduction annealing

In order to clarify the change of the electronic states through the reduction annealing in electron-doped high- $T_c$  superconducting cuprates with the T' structure, we have performed X-ray absorption spectroscopy using single crystals of the parent compound of the electron-doped T'-cuprate Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> and electron-doped Pr<sub>1.3-x</sub>La<sub>0.7</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> (x = 0.10). It has been found that the absorption intensity increases systematically from the as-grown sample to the protect-annealed, low-temperature-annealed and dynamic-annealed sample in order. Combined with the estimated amount of the oxygen removal from the samples, it has been clarified that the reduction annealing brings about both electron and hole carriers in the sample, which is similar to the preceding results of Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> by Asano *et al*. These results suggest that the existence of multiple carriers induced by the reduction annealing is a universal feature of the superconducting T'-cuprates and play a role for the appearance of superconductivity.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

いわゆる T'構造を有する電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体は、母物質のモット絶縁体に電子キャリアをドー プするだけでなく、As-grown 試料に含まれている過剰酸素を還元アニールで除去することで、超伝導が発現する とされてきた。しかし、近年、薄膜試料[1]と多結晶試料[2]において過剰酸素をうまく除去することで、母物質か ら幅広い電子ドープ領域で超伝導が発現すると報告され、注目を集めている。しかし、還元アニールの効果につ いては、従来の理解である過剰酸素の除去[3]以外に、Cuの欠損の補填[4]などが提案されており、T'型銅酸化物 における超伝導の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'型  $Pr_{1.3.x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$ (PLCCO)の幅広い電子ドープ領域(x = 0.05 - 0.20)の単結晶を用いて、過剰酸素量 $\delta$ と電子ドープ量xの変化 よる電子状態の変化を調べてきた[5-8]。その結果、還元によって反強磁性長距離秩序が壊れて超伝導が発現する こと、超伝導転移温度  $T_c$ が高い試料でも低温で反強磁性相関が発達することを見出してきた。また、電子ドープ 量の増加とともに反強磁性相関の発達は弱まり、超伝導がほぼ消失した試料では反強磁性相関の発達は見られな いことがわかった。これらのことから、反強磁性相関の発達と超伝導の発現に密接な関係があると思われる。

この超伝導に関しては、還元して超伝導を示す試料において、電子だけでなくホールキャリアも存在すること がホール抵抗率[9]などの測定から指摘されている。特に、Asano らによる T'型 Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+8</sub>における最近の X 線 吸収分光の測定から、還元とともにホール量が増大すると提案されている[10]。

この結果を踏まえて、昨年度、我々は、様々な還元を行った T'型銅酸化物の母物質である Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>の単結晶に おいて X 線吸収分光の測定を行った。その結果、還元とともに電子とホールの量が増大する結果を得た[11]。そ こで、本研究では、より詳細な還元効果を明らかにするために、Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>と電子をドープした PLCCO (x=0.10) の単結晶を用いてX線吸収分光の測定を行った。

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4+8</sub>と PLCCO 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、As-grown 試料、800℃で24 時間プロテクトアニール[5]を行った試料(プロテクト試料)、プロテクト試料に 400℃で24 時間低温アニール[12]を加えた試料(低温試料)、低温試料に 500℃で4 時間×6 回のダイナミックア ニール[13]を加えた試料(500℃ダイナミック試料)、500℃ダイナミック試料に 750℃で4 時間×12 回のダイナ ミックアニールを加えた試料(750℃ダイナミック試料)の5 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(Results and discussion)

Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4+8</sub>における還元によって、「As-grown→プロテクト→低温」とアニールを加えることで ab 面内電気抵抗 率が半導体的から金属的な温度依存性に変化することがわかった。また、還元を行うことで、「As-grown→プロテ クト」と「低温→500℃ダイナミック→750℃ダイナミック」では試料の重量が減少するものの、「プロテクト→低 温」では重量の変化が見られなかった。この傾向は PLCCO(x=0.10)でも観測された。このことから、高温の還 元では試料中の酸素が抜けるが、低温の還元では酸素は抜けずに試料内の酸素分布が変化するのかもしれない。 還元による電気伝導性の向上の結果と併せて考えると、「As-grown→プロテクト→低温→500℃ダイナミック→ 750℃ダイナミック」の順に還元が進んでいると考えられる。

Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4+8</sub>における X 線吸収分光の測定の結果、「プロテクト→低温→500℃ダイナミック」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、これらの試料では欠損 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[10]と同様で、還元によってホールキャリアが生成したためと思われる。また、還元とともに電子とホール 量がともに増大することがわかった。PLCCO (x=0.10) でもほぼ同様の結果が得られた。また、PLCCO (x=0.10) では Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4+8</sub>よりも少ない酸素欠損量で電子とホールがともにドープされることがわかった。これも Asano らの 結果[10]と同様で、Ce 置換によって As-grown に含まれる過剰酸素の量が減少するのかもしれない。これらのこと から、プロテクト、低温、ダイナミックの各アニールによって、試料中に生成する電子とホール量がともに増大 することが明らかになった。

### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

T<sup>\*</sup>型 Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4+8</sub>と PLCCO(x=0.10)の単結晶におけるX線吸収分光の測定の結果、「As-grown→プロテクト→ 低温→500℃ダイナミック→750℃ダイナミック」と還元が進むにつれて、試料中で電子とホールがともに生成す る可能性が高いと結論した。このことから、電子とホールの両キャリアが存在することはT<sup>\*</sup>型銅酸化物に共通す る性質であり、超伝導の発現に電子とホールの両キャリアが関わっている可能性があると言える。

## <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) O. Matsumoto et al.: Physica C 469 (2009) 924.
- 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. Sumura et al.: JPS Conference Proceedings 21 (2018) 011027.
- 8) M. A. Baqiya *et al.*: Physical Review B **100** (2019) 064514.
- 9) P. Li et al.: Physical Review Letters 99 (2007) 047003.
- 10) S. Asano et al.: Journal of the Physical Society of Japan 87 (2018) 094710.
- 11) 足立匡他: 東北大学金属材料研究所研究部平成 30 年度年次報告 (2019) 83.
- 12) Y. Krockenberger et al.: Scientific Reports 3 (2013) 2235.
- 13) Y.-L. Wang *et al.*: Physical Review B **80** (2009) 094513.

# La 核高偏極実現のためのペロブスカイト系 La 標的結晶の基礎研究

研究代表者:広大院先端研 飯沼 昌隆 研究分担者:名大 KMI 北口雅暁<sup>1</sup>、名大理 石崎貢平<sup>2</sup>、東北大金研 藤田全基<sup>3</sup>

Fundamental investigation of perovskite-based lanthanum target crystals for realization of a highly nuclear polarization of lanthanum

Masataka Iinuma, Masaaki Kitaguchi<sup>1</sup>, Kohei Ishizaki<sup>2</sup>, Masaki Fujita<sup>3</sup> Graduate school of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530 <sup>1</sup>Kobayashi-Masukawa Institute, Nagoya University, Nagoya 464-8602 <sup>2</sup>Graduate school of Science, Nagoya University, Nagoya 464-8602 <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: perovskite, polarized lanthanum target, crystal growth, twin domain, concentration gradient

For the development of a polarized lanthanum target used for discovery of intrinsic T-violating effects with a polarized neutron beam, we are trying to establish the technique of the crystal growth on a single crystal of LaAlO<sub>3</sub> doped with neodymium ions. Our first goal is to establish the crystal growth method for a small size, so that basic conditions in the floating zone method have been found by our studies. The issues in this year are to explore the method for suppressing the formation of twin domains and to grow the crystals with concentration gradient of the neodymium ions. As the first trial toward suppression studies, we have attempted to control the direction of the crystal growth to the crystal has showed no peaks from the other domain and has completely been different from that of the previous crystal, which had achieved the 50% polarization before. Additionally, we have also successfully grown the crystal with the concentration gradient of the Nd ions. The next issues are to optimize the Nd concentration and to control kinds of impurities for getting high polarization.

# <u>1. 緒言(Introduction、)</u>

偏極中性子ビームは物質科学や物性研究にとどまらず、素粒子・原子核研究にも利用されている。特にLa 核の核 スピンを偏極させた標的を用意すれば、弱い相互作用が引き起こす時間反転対称性の破れが 10<sup>6</sup> 倍増大すると言 われている。La の核スピン偏極は容易ではないが、LaAlO<sub>3</sub> に Nd イオンを常磁性不純物として 0.03mol%ドープ した単結晶を用いれば、50%のスピン偏極が得られたことが確認されている[1]。しかし結晶性に優れた Nd ドー プの LaAlO<sub>3</sub> 単結晶育成技術は未だ確立されておらず、これまで入手不可能な状況にあったため、その後の研究 は全く進んでいない。そこで金研の高度な結晶育成技術を駆使し、偏極 La 標的に利用できる結晶性に優れた結 晶育成技術の確立を目指す。なお LaAlO<sub>3</sub> は双晶を形成しやすいため、双晶形成を抑える工夫も必要となる。常磁 性不純物の濃度や種類の最適化によって、80%以上のスピン偏極を目指す。また高偏極達成のために、LaAlO<sub>3</sub> に 限らず他のペロブスカイト系 La 結晶の可能性も模索する。

# 2. 実験方法(Experimental procedure)

下記の順に進める

- 1) 小さいサイズ(数 mm 程度)の LaAlO3 単結晶作成と結晶構造評価
- 2) La 核偏極の確認(山形大学)
- 3) 不純物の種類と濃度の最適化
- 4)他のペロブスカイト系結晶の模索

1) では、Nd イオンのドープ量を長さ方向に連続的(0%-0.1%)に変えた粉末焼成原料棒を用いて、育成 方向に濃度傾斜がある結晶をフローティングゾーン法で作成する。組成傾斜原料棒の作成は、量子ビーム金 属物理学研究部門の藤田氏と協力して行う。結晶性および構造の評価も同部門で行う。また濃度傾斜結晶の 作成と並行して、双晶形成を抑えるための基礎的な研究も並行して行う。結晶棒から、異なる Nd 濃度の結 晶片を多数切り出し、それら結晶片について La 核偏極の確認2)を行う。これにより、スピン偏極が最大 となる Nd 濃度を決定する(3)。傾斜組成単結晶をフローティングゾーン法で作成することで、この決定 が迅速に行える。また Nd 以外の不純物の最適化も行う。上記の結晶育成と評価のサイクルを確立し、より スピン偏極率の高いペロブスカイト系結晶の探索(4)を行う。

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

La 核偏極装置の整備の遅れから、今回は特にステップ1)のフローティングゾーン法による傾斜組成単結晶の 育成、および双晶形成についての基礎研究を中心に進めた。双晶形成を抑える方法として、種結晶を利用したフ ローティングゾーン法を試したところ、<111>軸を結晶成長方向に制御した結晶育成に成功した。



作成した結晶を評価す るため、MAS プローブに よる高分解 NMR スペク トルを測定した。図から 明らかなように、50%の 偏極度が得られた以前の 結晶の NMR スペクトル [1]と比較すると、双晶ド メインの寄与によるピー クが見られないことが分 かった。Nd イオンをドー

プしていない純粋な LaAlO<sub>3</sub>結晶であること、どの程度まで抑えられたのか不明であること、大型結晶に直接応用 できないなどの課題は残っているが、小さい結晶における双晶形成抑制のための有力な方法となる可能性がある ことが分かった。またフローティングゾーン法による濃度傾斜結晶作成を行い、0%から 0.1%の濃度傾斜を持つ 結晶の作成に成功した。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

小さいサイズの純粋な結晶であるが、<111>軸を結晶成長方向に制御した結晶育成に成功し、双晶構造がほとん ど見られないことが確認できた。少なくとも小さな結晶については、この方法が有力な方法の一つであることが 分かった。またフローティングゾーン法を用いて、0%から 0.1%の能動傾斜を持つ結晶に育成に成功した。La 偏 極装置の整備が整えば、この結晶を用いて Nd イオンの最適化の実験に着手することができる。

#### 謝辞(Acknowledgement)

NMR 測定については、大阪大学大学院理学研究科分析機器測定室の戸田泰人博士にご協力いただきました。また本研究全体の実施に当たっては、東北大学金研・池田陽一助教に多大なるご協力をいただきました。感謝申し上げます。

# <u>引用文献(Reference)</u>

[1] P. Hautle, M. Iinuma : Nuclear Instruments and Methods A 440 (2000) 638-640.

# 中性子非弾性散乱実験用大型単結晶試料の育成

小林理気A,池田陽一B,藤田全基B

琉球大学 理学部A

東北大学金属材料研究所 量子ビーム金属物理学研究部門B

Large single crystal growth for neutron inelastic scattering experiments Riki Kobayashi<sup>A</sup>, Yoichi Ikeda<sup>B</sup>, and Masaki Fujita<sup>B</sup>

<sup>A</sup> Faculty of Science, University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa, Japan 903-0213 <sup>B</sup> Quantum Beam Lab. Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Sendai, Japan 980-8578

Keywords: Single crystal growth, Traveling Solvent Floating Zone (TSFZ) method

We have challenged to grow a large single crystal sample of tetragonal  $Cr_5B_3$ -type  $Ce_5Si_3$  by using the Traveling Solvent Floating Zone (TSFZ) method. As a result of the two experiments, although we obtained a small facet surface on the upper part of the seed rod, the single crystal growth accidentally stopped halfway. We have determined that the cause of the failure is the change in the feed rate of the raw material to the solvent due to the non-ideal cylindrical feed rod. Although we could not obtain a large single crystal of  $Ce_5Si_3$  in this experiment, we were able to get various knowledge necessary for growing the single crystal of  $Ce_5Si_3$ .

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

(Ce,Yb)<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>Pbなどの4/電子系化合物では、磁性原子が幾何学的なフラ ストレーションを持つシャストリー・サザーランド格子(SSL)を形成し ており、フラストレーションの存在が指摘されている.この4/電子系フ ラストレーションの存在は、この研究分野の理解をさらに一歩進める 革新的重要性を持っていると申請者は考えている.何故なら、これらの 物質では4/電子系化合物でしばしば観測される近藤効果を用いること で、この4fフラストレイト系に遍歴性を付加出来る可能性を持つからで ある.これは言い方を変えると、RKKY相互作用と近藤効果のSSL上で の競合状態とも言え、固体電子論の根幹とも係る極めてエキサイティン グな研究テーマであると言える.最近我々は、希土類金属間化合物 Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>が上記のような状態を実現している可能性を見いだした.正方晶 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>型Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>はCeが非等価な結晶学的サイトを2つ持ち、Ce1サイトだ けが11.6 Kで反強磁性転移し、常磁性状態を維持したCe2サイトが約 3.9 Kでスピンダイマー(VBS)を形成することが、バルク測定の結果か



図1 flux法で育成したCe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の単結晶

ら提案されている.このCe2サイトはSSLが直交して二枚重なったような特徴を持ち,再隣接Ce原子を結ぶ と四面体構造を持つ「シャストリー・サザーランド四面体格子(SSTL)」とも呼ぶべき特異な構造を持ってい ることがわかる.SSLの基底状態は再隣接と次近接の相互作用の比によって長距離反強磁性秩序かVBSかの どちらかになることが分かっているので、このSSTLがCe2サイトの基底状態の起源である可能性が高い.し かし今日までVBS形成の微視的な証拠は得られていない.そこで我々は中性子非弾性散乱実験を用いてVBS 形成の直接的証拠であるスピンギャップの観測を行うために、大型単結晶試料の育成を行う.現在までに 我々は図1で示すようなフラックス法を用いた純良単結晶の育成には成功しているが、中性子散乱実験には 大きさが足りない.今回、溶媒移動型浮遊帯域溶解(TSFZ)法を用いたCe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の大型単結晶育成の可能性につ いて検証し、ポジティブな結果が得られたので報告する.

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

Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>は分解溶融化合物(incongruent-melt-compounds)の一種であり、原料の混合組成比を目的化合物の比から任意でずらすことが困難なチョクラルスキー法やブリッジマン法での大型単結晶の育成が難しい.そこで今回は分解溶融化合物の合成が可能な、TSFZ法を用いた単結晶育成を試みた.TSFZ法は浮遊帯域溶融法の一種であり、原料棒の間にソルベントを挟み込んでその帯域を溶融することで、溶融部分の原料の混合組成比を任意に変えることができる.しかし、TSFZ法は融点の高い酸化物での単結晶育成において多くの実績

を持つものの,融点が比較的低く酸素を排除する必要のある金属間化合物の単結晶育成に関しては酸化物ほどの報告例がない.そこで今回金属材料研究所の藤田研究室が所有するArフローが可能なFZ炉を用いてCe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の単結晶育成が可能か検討した.原料となる多結晶合金は,Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の化学量論比に合わせた原料を アーク炉にてアーク融解させることで棒状の原料棒を複数個作成した.今回ソルベントとして表面の酸化物 を除去したCeの欠片(56.7 mg)を使用し,育成速度は3.0 mm/hと設定した.また単結晶育成はすべてAr雰囲気 中で行っている.

## <u>3. 結果(Results)</u>

実験ではハロゲンランプ点灯後,出力35%でCeソルベントが溶融し, 42%で完全に液体になったことが確認された.その後トラベルを開始し たところ,約3.0 mm程度成長した段階で,図2で示すようにseedとfeedが 分離してしまった.同様の条件で再トライしたが,やはり数mm程度成長 した段階でseedとfeedが分離してしまうことがわかった.これはおそらく アーク炉で作成した原料棒が均一でないために,ソルベントに供給され る単位時間当たりの原料の量が変化してしまい,育成条件が変化してし まったと考えられる.育成させた3.0 mm程度の領域には単結晶面と思わ れるファセットが確認でき,僅かながら単結晶が育成されていることが わかった.得られた試料の表面は黒から赤色の金属光沢を持っており, 表面が少し酸化しているが,表面を軽くこするだけで銀色の金属光沢が 現れることから酸化の影響は少ないことがわかった.



図2 FZ 炉での単結晶育成後の様子

## 4. まとめ(Conclusion)

今回Arガス雰囲気中でのTSFZ法を用いてCe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の単結晶の育成を行った.残念ながら今回の実験で目標である中性子散乱実験用の大型単結晶は得られなかったが、以下に示す重要な知見を得ることができた.

- 1. 金属原料による赤外加熱光の反射の影響が危惧されていたよりも小さく、ハロゲンランプの出力42%程度で十分に原料は融解する
- 2. seedとfeedに用いる原料棒は予め旋盤加工などを行い理想的な円柱状にする必要がある
- 3. 試料の表面酸化の影響はゼロではないが、単結晶育成後に除去できる程度である

次年度はこれらの知見を活かし、CesSi3の大型単結晶の育成に再度挑戦することを計画している.

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

金属材料研究所量子ビーム金属物理学研究部門の池田陽一助教と藤田全基教授から原料を提供して頂き, また結晶育成に関する助言を頂きました.ここに感謝の意を表します.

# 引用文献(Reference)

1) D. Souptel *et al*, Journal of Crystal Growth **273(1)**: 311-319 (2004).

# <u>利用機器名(List of equipments used)</u>

本研究では,量子ビーム金属物理学研究部門(藤田研究室)の「浮遊帯域溶融法単結晶育成装置」を利用さ せて頂きました.

# 層状ペロブスカイト型 Co酸化物における頂点酸素スピンによる電気磁気効果

# の研究

研究代表者:室蘭工業大学大学院工学研究科 宮崎 正範 研究分担者:室蘭工業大学大学院工学研究科 田中 良樹

Study for apical oxygen spin with magnetoelectric effect in layered perovskite cobalt oxide Masanori Miyazaki, Yoshiki Tanaka Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

Keywords: multiferroic, magneto-electric effects, oxygen polarization, Ruddlesden-Popper series, perovskite

Layered perovskite oxide Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> exhibit dielectric anomaly with spin polarization around apical oxygen observed by µSR. This is possible link between the oxygen polarization and ferroelectric (multiferroic) behavior in Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>. We focus on La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>4+δ</sub> and La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>4+δ</sub> which are charge-transfer type oxides, and have same K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type structure, to understand this phenomenon from microscopic point of view by using particle beam such as muon, neutron and synchrotron radiation, in the future. In this study, we growth LaSrCoO<sub>4</sub> and LaSrFeO<sub>4</sub> samples by floating zone method, but we can not obtain single-crystal of LaSrCoO<sub>4</sub>. Resistivity of single-crystalline LaSrFeO<sub>4</sub> shows intrinsic semiconductor gap size with 1.2 eV, and contain none of exceed oxygen. On the other hand, CaH<sub>2</sub> annealed single-crystalline LaSrFeO<sub>4</sub> sample probably success with electron doped. Single crystal samples are too high resistance to measure with PPMS under magnetic field. AC resistivity of polycrystalline LaSrFeO<sub>4</sub> does not show magnetic field dependence at lowest temperature 175 K we can measured, therefore, it is considered that no magnetoelectric effect in LaSrFeO<sub>4</sub> down to 175 K.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

層状ペロブスカイト酸化物 Sr2IrO4 や La2CuO4 電気磁気効果が報告されている。一方で、µSR からは頂点酸素ス ピンに由来する磁性が観測されており、両者の関係に興味がもたれる<sup>1-2)</sup>。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も 3d 電子系でホールが移動しやすい電荷移動型である La2-xSrxCoO4+& (LSCoO) に注目 した。LSCoO(x=1)のとき、Co<sup>3+</sup>は 3d<sup>6</sup> で eg 軌道に反平行スピンで全て埋める low spin (LS)状態 (S=0) 、half-fill 状 態から反平行スピンを1ついずれかの軌道に入り S=2 となる high spin (HS) 状態、そしてこれらの間をとる中間 状態 (MS) をとる可能性がある。HS または MS 状態をとる時、xy 方向より z 軸方向の軌道に電子が入りやすい とすれば、CoO6 面体の頂点酸素との軌道混成成分が増すことにより頂点酸素スピンの誘起とその局在による電子 分極 (誘電分極) が期待できる。もし、そのような局所的な変化が生じていた場合、バルク測定による電気磁気 効果として観測されると考えられる。

そこで本共同研究では、Floating Zone(FZ)法による LSCoO の単結晶を試みた。また、3d<sup>5</sup>の half-filled 状態から わずかに電子をドープした場合(3d<sup>5-6</sup>)の物性の変化を調べる目的で、LaSrFeO<sub>4</sub>(LSFO)の単結晶及び多結晶の 作成を行い、金属水素化物による低温還元法による電子ドープを試みた。

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

まず、単結晶育成に必要な LSCoO の多結晶試料の合成は、目的のモル比になるように La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoO (または Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、SrCO<sub>3</sub> を秤量、混合し、空気中で 1150℃、18 時間焼成した後、粉砕混合、焼成を 2 ~ 3 回繰り返した。 次に、原料棒を作るために 40 MPa の静水圧下で整形した後、1250℃で仮焼きを行い、その後 1450~1300℃で吊 るし焼きを行うことで原料棒を作成した。原料棒(多結晶体)の一部を適当な長さに切り seed 側に配置し、空気 または酸素雰囲気の条件下で 2~5 mm/h の育成速度で単結晶育成を行った <sup>3</sup>)。育成された試料は X 線による Laue 写真及び粉末 X 回折実験(XRD)で結晶性の確認及び不純物等の確認を行った。

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、低酸素圧下で単結晶育成を行った<sup>46</sup>。金属水素化物による低温還元は、CaH2を試験管に真空封入し300℃ で36時間アニールを行った。得られた試料で磁化測定、電気抵抗測定を行った。

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

- (1) LaSrCoO<sub>4</sub> (LSCoO) について
  - ① 1回目

原料棒作成の際に最後の吊るし焼きを 1450℃で行ったところ、試料は灰色となり溶けたような状態で あった。単結晶は、空気中、2.2 mm/h の育成速度の条件で行った。育成中は一見して、結晶育成ができて いるように見えたが、取り出してみたところ表面には光沢があったが、Laue 写真で確認したところ単結 晶化していなかった(図1)。1450℃で焼成した原料棒試料(feed #1)、単結晶育成を行った試料(growth #1) の XRD 測定の結果を図1に示す。

② 2回目

原料棒作成時の吊るし焼きを行う際に、表面が溶けないようにする為に焼き締める温度を 1300℃で焼 成を行ったところ、試料の色は黒色のままであった(feed#2)。FZ 炉による単結晶育成では、酸素雰囲気 下で行った。育成後試料を取り出したところ、試料はもろく単結晶化していなかった。これらを粉砕した 試料(growth#2)の XRD の結果を図1に合わせて示す。

単結晶育成を行なった試料はすり潰した際に配向性が残ってしまっている為、ピーク強度は本来粉末 で得られる平均化された強度と異なっていると考えられる。XRD 測定の結果からいずれも LSCO が主に 検出され、高温による焼成で別の物質に分解している様子はなかった。他方、LSCoO 以外のピークをシ ンボルで示しているが、原料試薬には当てはまらず今のところ特定できていない。単結晶する為の育成 条件を今後、明らかにして単結晶試料による電気磁気効果の有無を調べていきたいと考えている。





図 1. LaSrCoO4 単結晶育成時前後の粉末 X 線回折図(左)と単結晶#1 育成後の Laue 写真(右)

# (2) LaSrFeO<sub>4</sub> (LSFO) について

今回および昨年度、FZ 法により育成された単結晶試料、多結晶試料及び CaH<sub>2</sub> で低温水素還元/水素置換された試料を用いて磁化及び、比熱、電気抵抗率の温度依存性を測定した。磁化(率)の磁場中冷却測定(F.C.)および零磁場冷却測定(Z.F.C.)の温度依存性を図2に示す。いずれの試料においても高温からの磁化の変化は小さく明確な反強磁性転移による変化を示さなかった。Fe<sup>3+</sup>は、S=5/2の大きなスピンを持っているにも関わらず観測された磁化は小さく、明確な転移を示さなかったことから、反強磁性転移温度  $T_N$ よりも高温からすでに強い反強磁性相関が発達していると考えられる。単結晶育成した LSFO 試料の比熱測定を行なったところ約 335 K 付近にピ

ークが観測され T<sub>N</sub>=335 K と見積もった(図 3)。電気磁気抵抗率の温度依存性を図 4 に示す。いずれも半導体的 振る舞いを示した。アレニウス plot からエネルギーギャップの大きさを見積もったところ、今回 FZ で育成され た単結晶 LSFO は真性半導体に近いギャップを持ち、酸素比が限りなく 4.00 に近い試料であると考えられる。こ のことから、単結晶試料を CaH<sub>2</sub> による低温アニールした試料、単結晶 LSFO(H)は、酸素欠損または、水素置換 により電子ドープされたと考えられる。しかしながら、まだ電気抵抗値が大きく、それほど電子キャリアが入っ ていないことから、アニール温度もう少し上げることで改善していきたい。一方、多結晶試料は磁化の温度変化 からも合わせて考えると、空気中で焼成した試料は LaSrFeO<sub>4+δ</sub>となっており、わずかに過剰な酸素を含み、それ が CaH<sub>2</sub> による低温アニールによって還元され $\delta \rightarrow ~0$  に近づいたものと考えられる。なお、多結晶 LSFO のみ最 低温度 175 K で AC 電流による磁気抵抗効果の測定を行なったが磁場による変化はなく、この温度までは電気磁 気効果がないものと推測される。





430

図3. 単結晶 LaSrFeO4の比熱の温度依存性



図 4. LaSrFeO4の As-grown 及び水素置換/還元試料の電気抵抗率の温度依存性及びアレニウス plot

表 1. アレニウス plot から見積もられたエネルギーギャップの大きさ

	多結晶 LSFO	単結晶 LSFO	多結晶 LFO(H)	単結晶 LSFO(H)
エネルギーギャップ	0.216(6) eV	1.2(4) eV	0.46(3) eV	0.31(4) eV (190~300 K)
				0.39(4) eV (300~400 K)

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

今回、LSCoOの単結晶育成を試みたが、単結晶試料を得ることはできなかったが、粉末X線回折測定の結果からは試料が分解しているようではなかったので、最適な育成条件を見つけていきたい。

各種 LSFO 試料の磁化測定、電気抵抗測定などから、低酸素圧下の FZ 法で育成された単結晶試料は、過剰酸素を含まない綺麗な結晶が得られていたことがわかった。また、CaH2低温アニールした試料はわずかに電子キャリアが入ったものであり、目的とする d<sup>e</sup> 電子状態を作るためにアニール条件をさらに工夫していき、LSCoO と共に電気磁気効果の有無を調べていきたいと考えている。

なお、LSFO に関する試料作成及び FZ 法による単結晶育成、各種測定は、本学大学院生、田中良樹君の修士論 文(令和元年度修了)の一部として研究されたものである。

#### 謝辞(Acknowledgement)

東北大学金属材料研究所の共同利用・共同研究制度に深く感謝するとともに、受け入れてくださった研究室の 藤田全基教授、実験面でサポートして下さった谷口貴紀助教、博士課程大学院生(当時)の浅野駿君はじめスタ 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) D. Prabhakaran et al., J. Crys. Grow. 237–239 (2002) 815–819.
- 4) Y. Takeda et al., J. Mater. Chem. 4 (1994) 19.
- 5) K. Oka and H. Unoki, J. Crys. Growth Soc. Jpn.14, 183.
- 6) 宮崎正範、平成 30 年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告

# 銅酸化物高温超伝導体の表面状態の理論的研究

研究代表者:神戸大理 久保木 一浩

Theoretical study on the surface states of High-Tc cuprate superconductors Kazuhiro Kuboki Department of Physics, Kobe University, Kobe 657-8501

Keywords: time-reversal symmetry, spontaneous magnetic field, High-Tc superconductor, flux phase

We have theoretically studied the surface state of high-Tc cuprate superconductor YBCO. By treating a bilayer t-J model using a mean-field theory and the Bogoliubov de Gennes method, local density of states (LDOS) and spontaneous magnetic fields near a (110) surface of YBCO are calculated. Near the (110) surface where d-wave superconductivity is strongly suppressed, flux phase order occurs locally leading to a time-reversal symmetry broken surface state. Since the spontaneous currents flowing in the flux phase in two layers are antiparallel, spontaneous magnetic fields exist in a narrow region inside the superconductor, and essentially vanish outside irrespective of the temperature. The zero-energy peak of the LDOS appearing in the pure d-wave superconducting state at the surface is split in agreement with experiments. These findings can provide consistent explanations for seemingly contradictory experiments on YBCO.

# <u>1. 緒言(Introduction)</u>

代表的な銅酸化物高温超伝導体(cuprate)である YBCO 系において、トンネルコンダクタンス(局所状態密度)のゼロエネルギーピークの分裂が観測されており、これは接合界面(および表面)での時間反転対称性の破れを示唆するものと解釈されている。[1] これまでにバルクとは異なる副次的な超伝導成分を導入してトンネルコンダクタンスのピーク分裂を説明する理論が提唱されているが(たとえば s 波成分を導入して d+is 状態を考える)、この理論が予言する自発磁場の存在は実験的に確認されていない。本研究では異なる立場からこれら複数の実験事実を矛盾なく説明することを試みる。

#### 2. 解析方法(Methods)

単位胞内に2枚のCuO<sub>2</sub>面をもつTBCOの電子状態は2層(bilayer)t-Jモデルによって記述できる。このモデルを秩序変数の空間変化を許す平均場近似法であるBogoliubov de Gennes (BdG)法を用いて解析した。 cuprateではバルクでd波超伝導状態が実現しているが、この状態は(110)表面や接合界面近傍では強く抑制され、この領域においてバルクでは準安定状態にすぎない秩序が出現しうる。t-Jモデルではd波超伝導に次いで低い自由エネルギーをもつフラックス相(flux phase)とよばれる状態がそれに相当し、時間反転対称性が破れることになる。[2,3]本研究では(110)表面付近でのd波超伝導とフラックス相の秩序変数の空間変化をBdG方程式を数値的に解いて決定し、このとき発生する表面に平行な自発電流とそれにともなう自発磁場をBiot-Savart 則を用いて計算した。さらに局所状態密度(LDOS)を計算して実験との比較を行った。

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

YBCO 系での実験に対応するパラメタを採用して数値計算を行った。図1にフラックス相の秩序変数の空間 変化をいくつかの温度(*T*)に対して示す。ここで x は超伝導体内部で(110)表面からの距離を表し x=0 が表 面である。[*T<sub>c</sub>* は超伝導転移温度であり、 t-J モデルにおける反強磁性交換相互作用 *J*(=0.1eV)を用いて *T<sub>c</sub>*=0.1164*J*と与えられる。]この秩序変数が表面近傍(およそ超伝導コヒーレンス長の幅)でのみ有限であり、 x の関数として符号変化していることが読み取れる。この秩序変数に比例した自発電流が表面と平行に流れ、 秩序変数と同様に x の振動関数となる。また、2 層での電流は反平行となる。[3] この2 層モデルを *c* 軸方向 に無限積層した系を考え、Biot-Savart 則を用いて(110)表面付近での自発磁場 *B*を計算した。(この取り扱い では超伝導による磁場の遮蔽効果が考慮されないため、得られた値は磁場の絶対値の上限を与えることになる。) 図2に磁場のz軸(c軸)方向の空間変化を示す。ここで z=-c, 0, c はそれぞれ bilayer の中間位置に対応し[c(=11.7 Å)はc軸方向の格子定数]、表面から 2.34 Å および 11.7 Å だけ離れた位置での  $B_x$  (2 次元面内成分) と  $B_z$  (2 次元面に垂直な成分)を示した。自発電流が staggered であるため磁場は試料表面近傍でのみ有限であり、表面 から離れると急速に減少する。この結果は表面近傍での磁場が観測されにくいことを意味し、実験と矛盾しな い。他方、(d+is)波超伝導状態の場合は自発電流が広い領域で平行電流となり、自発磁場が表面から離れた位置 でも観測可能な大きさとなって実験事実と整合しない。

さらに (110) 表面での局所状態密度を温度 *T* を変化させて計算した結果を図 3 に示す。*T* < 0.19*T<sub>C</sub>* でゼロエネ ルギーピークの分裂が起きるが、これはこの温度領域でフラック相が出現し時間反転対称性が破れるためであ る。この結果は実験事実と整合する。

上記の結果により、自発磁場が現在まで観測されていない事実とゼロエネルギーピークの分裂が矛盾なく説明 できる。ただし理論で得られたピーク分裂の大きさは実験で観測されている値より大きく定量的にはずれがあ る。これは平均場近似で無視されているゆらぎの効果、実際の試料では界面が清浄でないことが原因と考えら れる。

#### 4. まとめ (Conclusion)

本研究では YBCO の電子状態を記述する 2 層 t-J モデルを BdG 法で取り扱い、(110) 表面付近での自発磁場 と局所状態密度を計算した。これによりこれまで互いに不整合であると考えられてきた実験事実を矛盾なく説 明できる可能性を示した。自発磁場は系の表面近傍のごく狭い領域にしか存在しないと予想されるが、µSR、偏 極中性子、スピン偏極 STM などの実験方法でこれが観測されることを期待する。研究成果を[4]にまとめ投稿中 である。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究を行うにあたりご協力をいただいた量子ビーム金属物理学研究部門の藤田全基教授に感謝いたします。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) Review として M. Sigrist, Prog. Theor. Phys. 99, 899 (1998).
- 2) K. Kuboki: J. Phys. Soc. of Jpn. 83, 125001 (2014).
- 3) K. Kuboki: J. Phys. Soc. of Jpn. 84, 064706 (2015).
- 4) K. Kuboki: arXiv. 2001.07982.



(a) B<sub>z</sub> (b) B<sub>x</sub>: 表面から 2.34 Å の位置での値
(c) B<sub>z</sub> (d) B<sub>x</sub>: 表面から 11.7 Å の位置での値
[(c) と(d)では計算結果の 10 倍の値をプロットしている。]



# Research on development of ultra low temperature / high frequency ESR/NMR

# double magnetic resonance equipment

研究代表者:福井大学遠赤外領域開発研究センター 石川 裕也 研究分担者:Turku 大 Sergey Vasiliev, Jarno Järvinen, 東北大金研 野尻 浩之

Research on development of ultra low temperature / high frequency ESR/NMR double magnetic resonance equipment Yuya Ishikawa, Sergey Vasiliev<sup>1</sup>, Jarno Järvinen<sup>2</sup>, Hiroyuki Nojiri<sup>3</sup>

Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui, Fukui 910-8507

<sup>1</sup>Wihuri Physical Laboratory, Department of Physics, University of Turku, Turku, Finland 20014

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

Keywords: ESR, NMR, DNP-NMR, high-field, meanderline

One of the best practical quantum computers so far is the system consisting of phosphorous atoms regularly spaced inside silicon crystal as proposed by B. Kane. It is because of very long coherence time of qubits, scalability of qubits as well as extremely pure silicon can be obtained rather commonly. There has been number of reports about donor spins and dynamical nuclear polarization (DNP) of <sup>31</sup>P spins through ESR measurements. However, there are no reports of direct observation of <sup>31</sup>P-NMR signal, mainly because of small number of nuclear spins. In this work, we developed a thin planar coil (we call 'meanderline') on the surface of Si:P sample using laser lithography and evaporate techniques, for carrying out <sup>31</sup>P-NMR using DNP effect.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

固体量子コンピュータ (QC) に関する研究が世界的に盛んに行われている。中でも Kane により提唱されたモ デル (Si:P) は、量子ビットの長いコヒーレンス時間と量子ビット数の拡張性を共に備えている点において、量子 アニーリング等他の手法と比べ演算速度や情報保持時間について優れており世界的に注目を集めている[1]。Si:P は希薄にドープした<sup>31</sup>P 原子の核スピン (*I*=1/2) を量子ビットとしている。制御を行うには<sup>31</sup>P 核のドープ量に 上限 (<sup>31</sup>P 核の臨界濃度: *n*<sub>c</sub>=3.7×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) があり、その希薄さから<sup>31</sup>P 核の直接観測による報告例は無くスピン ダイナミクスは未解明である。我々は<sup>31</sup>P 核のスピンダイナミクス解明に向けて<sup>31</sup>P 核が量子ビットとして振る舞 う超低温・高磁場領域 ( $T \leq 0.3 \text{ K} \cdot B > 3 \text{ T}$ ) における電子スピン共鳴 (ESR) 及び動的核偏極 (DNP) を用い た核磁気共鳴 (DNP-NMR) を行うため、ESR/NMR 二重磁気共鳴用共振器の開発を行っている[2-4]。<sup>31</sup>P 核の NMR による直接観測には、平板状の試料に対し DNP を効率良く引き起こすためのミリ波を妨げない形状の NMR コイ ルの設置検討が必要であり、NMR 測定の観点から filling factor の高いコイル形状が要求される。そこで、本研究 では meanderline[5]と呼ばれる蛇型の平面型 NMR コイルを Si:P 試料の直上に製作することで、NMR 感度の改善 を試みた。ここでは、Si:P 上に製作した meanderline の製作について報告する。

# 2. 実験方法(Experimental procedure)

<sup>31</sup>P ドープしたものと、高抵抗な非ドープの Si ウエハを 2 種類用意し、各々の表面上に meanderline コイルを蒸 着により製作した。用いた Si ウエハは非ドープのものが厚さ 0.5 mm、<sup>31</sup>P ドープのものは厚さ 0.2 mm であり、 ドープ量は  $5.1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> である。Si:P は 30 K 以下の温度領域において半導体として振る舞うため、常温でのミリ 波特性については不適であることから、高抵抗な非ドープの Si を比較対象として用いた。開発及び製作はフィン ランド Turku 大学と Aalto 大学にて行った。11 段階の製作方法について次に示す。1)Si ウエハをアセトン中で 10 分間超音波洗浄器にかけ洗浄。2)イソプロパノールにて表面洗浄。3)N<sub>2</sub> ガスにて乾燥。4)4500 rpm のスピンコー ターにて Si ウエハ上にフォトレジスト(AZ5214E)を塗布。5)115 ℃にて 2 分間ベーキングを行う。6)ビーム径  $\phi 8 \mu m$  のレーザー (model LW405, MICROTECH 社製)を用い、フォトリソグラフィーを行う。7)AZ351 B 液(水 酸化ナトリウム+四ほう酸ナトリウム)を用い、50秒間現像。8)蒸留水で洗浄。9)コイルとなる銅を蒸着。(本研 究では膜厚 200 nm。)10)アセトン中にて蒸着した銅とレジストを剥がす。11)イソプロパノールで濯ぎ、空気中で 乾燥する。また、Millimeter Vector Network Analyzer (MVNA: ABmillimetre 社製)を用いて D-band 帯におけるミ リ波の透過量測定を行なった。矩形導波管の長手方向に対しコイルの進行方向が平行 (Parallel)、垂直 (Perpendicular)な状態での透過比較を行なった。

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

Si:P ウエハ上に製作した meanderline コイルを図1に示す。 各々の meanderline コイルは 10×10 mm の領域で製作を行っ た。コイルの設計値は、(a) コイル幅 W=187 µm, コイル間隔 C=1631 µm, 3 turns。(b) コイル幅 W=30 µm, コイル間隔 C= 290  $\mu$ m, 16 turns。 (c) コイル幅 W=21  $\mu$ m, C=296  $\mu$ m, 16 turns である。非ドープの Si ウエハ上へ製作した(a)の meanderline を 用い、MVNAを用いて透過測定を行なった結果を図2に示す。 コイルを製作していない非ドープのSiウエハを基準として、 差分を取っている。矩形導波管の長手方向に対し、平行にコ イルが製作されたものはコイルによるミリ波の減衰は見られ なかった。対し垂直なものは 127-130 GHz において約 5 dB 程 度の減衰が見られた。矩形導波管内での電磁波モードを TE10 と考えると、短手方向に対し電界強度が強くなるため垂直な 場合に減衰が大きくなったと考えられる。また、コイルによ る共振は観測されていないことから、ESR 測定において支障 が無いと考えられる。コイル幅がより細くなる他の2種のコ イルでは減衰量の低下が予想されることから、ESR/NMR 二重 磁気共鳴に有用であると期待される。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、磁気共鳴型固体量子コンピュータ Si:P モデル の演示実験に向けて NMR コイルの開発を行った。平面形状 である Si:P に対し、効率良くラジオ波を入射し検出するため



図 1. Si:P ウエハ上に製作した 3 種類の meanderline コイル。



D-band 帯ミリ波による透過測定結果。

試料表面に meanderline コイルを製作した。試料表面のコイルによるミリ波の透過特性を調べるため、コイル幅及 びコイル間隔の異なる3種を製作した。(a) コイル幅 W=187 µm, コイル間隔 C=1631 µm に対し、矩形導波管の 長手方向に平行なコイルに減衰は見られないが、垂直では約5dB 程度の減衰が見られた。試料表面に製作したコ イルによる共振が観測されていないことから、ESR 測定が可能であることが示唆される。今後は L-He 領域での コイル感度の評価等を実施し、希釈冷凍機温度での<sup>31</sup>P-DNP-NMR 観測に挑戦する予定である。本研究は、東北 大学金属材料研究所における共同研究(19K0703)により実施されたものである。東北大学金属材料研究所野尻 浩之教授に感謝申し上げる。

## <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) B. E. Kane : Nature **133** (1998) 393.
- Y. Ishikawa, K. Ohya, Y. Fujii, Y. Koizumi, S. Miura, S. Mitsudo, A. Fukuda, T. Asano, T. Mizusaki, A. Matsubara, H. Kikuchi, H. Yamamori : Journal of Infrared Millimeter and Teraheltz waves 39 (2018) 288-301.
- Y. Ishikawa, K. Ohya, Y. Fujii, A. Fukuda, S. Miura, S. Mitsudo, H. Yamamori, H. Kikuchi : Journal of Infrared Millimeter and Teraheltz waves 39 (2018) 387-398.
- Y. Fujii, Y. Ishikawa, K. Ohya, S. Miura, Y. Koizumi, A. Fukuda, T. Omija, S. Mitsudo, T. Mizusaki, A. Matsubara, H. Yamamori, T. Komori, K. Morimoto, H. Kikuchi : Applied Magnetic Resonance 49 (2018) 783.
- 5) M. L. Buess, A. N. Garroway, J. B. Miller : Journal of Magnetic Resonance 92 (1991) 348-362.

# 3D プリンタによる高分解能ラジアルコリメータの作製

研究代表者:KEK 物構研 本田 孝志

Fabrication of high-resolution radial collimator with 3D printer Takashi Honda

Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, 305-0801

#### Keywords: radial collimator, neutron scattering, 3D printer

I designed and tried to manufacture high-resolution (small gauge-size) radial collimators, which is installed near the sample. NOVA at the J-PARC MLF is conducting neutron scattering experiments for materials structure studies using various sample environments. However the background from sample environments such as the radiation shields and so on should be low as possible for full utilization of the high-intensity. A radial collimator is an effective device for background reduction. In addition to the radial collimator already installed in NOVA, I designed two types of gauge sizes, 2 mm and 5 mm, to enable measurement of minute samples such as glass capillaries and reduction of background from the sample cell. The designs are complete and the prototypes are made of plastic resin. This proposal has not been implemented due to the problem of the license transfer in Oak Ridge National Laboratory.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

J-PARC MLF の高強度全散乱装置(NOVA)では、様々な試料環境を用いた実験を行っている。高強度である ことを活かした短時間測定も可能となっている一方で、試料環境による輻射熱シールドや真空容器などからの バックグラウンドが高くなり、高強度を活かしきれなくなる。バックグラウンド低下のための効果的なデバイ スとして、試料以外の散乱を除去するラジアルコリメータが挙げられる。現状では、ゲージサイズ(この径よ り外側の散乱を除去可能となる)が 32 mm 程度のラジアルコリメータが導入されているが、当該コリメータで は高圧セルや試料セルといった試料直近のバックグラウンド源の除去は不可である。微小試料による実験を可 能にするため、試料セル等からのバックグラウンドも除去可能なラジアルコリメータを設計・製作することを 目的とした。

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

微小試料としてガラスキャピラリ( $\phi$ 0.5 mm)を対象としてゲージサイズ 2 mm を、常用している $\phi$ 6 mm の 試料セルからバックグラウンド軽減としてゲージサイズ 5 mm の二種類の設計を行った。材質に関しては Oak Ridge National Laboratory (ORNL)で使われている中性子吸収体 boron carbide とした[1,2]。製作に関しては、試料 セル直近に設置するタイプのラジアルコリメータとし、boron carbide を用いた 3D プリンタ技術を持つ ORNL で の製作を検討した。

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

Oak Ridge National Laboratory の特許技術を利用するため、先方との NDA を結びつつ製作図面の詳細を決定した。しかし ORNL の事業展開が始まり、現在は提携していた一般企業へのライセンス譲渡の過程が進んでいる 最中で、技術譲渡の段階となっている。この段階では ORNL も当該企業も製作・売買することが不可能となっており、本課題は実施できてない状態である。先方では製作・売買が可能なライセンスの完全譲渡への作業が 現在進行中となっている。

サイズの確認のため、プラスチック樹脂を用いた 3D プリンタでゲージサイズ 5 mm のラジアルコリメータプ

ロトタイプを作製した。下図は作成したプロトタイプとなっており、コリメータの高さは約35mmである。



図 製作したラジアルコリメータのプロトタイプ

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

二種類のゲージサイズ、2 mm と 5 mm の試料直近に設置するラジアルコリメータの設計を行い、プロトタイプをプラスチック樹脂で作製した。現状、ORNLのライセンス譲渡の問題により本課題は未実施となっている。 新型コロナウイルス感染症の影響もあり正確な日程は不明だが、2020 年下期においてコリメータ製作が可能になる予定と先方より連絡を頂いている状況である。

# 謝辞(Acknowledgement)

本研究の受入担当である量子ビーム金属物理学研究部門、藤田全基教授に、ここに謝意を申し上げます。

## 引用文献(Reference)

C. J. Ridley, P. Manuel, D. Khalyavin, O. Kirichek, and K. V. Kamenev, Rev. Sci. Instrum. 86, 095114 (2015).
M. B. Stone, D. H. Siddel, A. M. Elliott, D. Anderson, and D. L. Abernathy, Rev. Sci. Instrum. 88, 123102 (2017).

# Practical training of an advanced neutron-scattering experiment with the FLEXX

# spectrometer at BER II

- Participation in the neutron experiment for clarifying magnon polaron induced anti-

# crossing gap in YIG-

# Yoichi IKEDA

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

#### Keywords: neutron

This report on practical training of an advanced neutron-scattering experiment with the FLEXX spectrometer at the beam port V2 of BER II (Berlin, Germany) is presented. In this experiment, a polarized neutron scattering experiment was carried out with a sigma-x polarization mode to clarify magnon polaron induced anti-crossing gap in YIG. Magnon and phonon branches were disentangled by measuring the energy dependence of four spin-flip and non-spin-flip (up-up, up-down, down-up, down-down) cross sections for a few magnetic fields around the Q = (2, 2, 0) gamma point. A slight change of the width of magnetic excitation spectrum was observed, indicating the possible lifetime enhancement of magnon in magnetic fields.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

C. Kittel が指摘しているように[1], マグノン (スピン波) とフォノン (音波) は,各々の分散曲線が公差する 点において混成し,コヒーレントな準粒子 (magnon-polaron) を形成する.この現象は昔から提案されてはいたが, マグノンスピン輸送への効果については,近年の吉川らによるイットリウム鉄ガーネット (Y<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: YIG) にお けるスピンゼーベック効果の研究によって明らかにされた[2].吉川らは,マグノンとフォノンが混生することに より,磁場中で準粒子の長寿命化が生じ,スピンゼーベック信号の増大が起こり得ることを示した.また,混成 の結果,マグノン分散とフォノン分散の交差点に置いて,図1に示すような有限のエネルギーギャップ (反公差) が形成されることを予想している.この準粒子寿命の増加と,反公差分散のエネルギーギャップを中性子散乱実 験により直接観測し,提案されたスピンゼーベック信号増大の機構を検証することが,実験の目的である.この 実験は東北大金研の南部准教授と CROSS の加倉井博士によって提案され,ドイツ (ベルリン)の研究用原子炉 BER II にて実施することとなった.申請者 (池田) は偏極中性子による非弾性散乱実験のノウハウを習得する為,

実験に同行し, Xu Jianhui 博士, Habicht Klaus 博士らと 共に共同実験を行った.

台風19号(令和元年東日本台風)の影響により,出発 が大幅に遅れたため、予定よりも短い滞在となったが、 この機会を活かし、BERIIにおいて並行して進められて いた高磁場実験装置 HMF・EXED を用いた圧力下非弾 性中性子実験の見学や圧力実験に関する意見交換を行 った.HMF・EXED ではピストンシリンダー型の圧力セ ルを用いて、強磁場(約20T)下、極低温の実験準備が 進められており、主に冷凍機の準備を見学した。



Figure: Magnon and phonon dispersion relations (left) and enlarged schematic figure of magnor polaron at the anti-crossing point (right).

図 1 (cited from Ref [2]) 吉川らにより提案されたマグ ノンとフォノン分散の反公差.

## 2. 実験方法 (Experimental procedure)

中性子実験は、ドイツ・ベルリンの研究用原子炉 BER II ガイドホールのビームポート V2 に設置された冷中性 子三軸分光器 (FLEXX) を用いて行われた.申請書ではスピンエコーモードにより 2 µeV のエネルギーギャップ の観測を計画していたが、分光器の性能の問題のため、 $\sigma_x$  偏極( $\perp Q$ ) モードで実験を行った.実験では、マグノン(磁気散乱)とフォノン(核 散乱)の成分を分離するために、4 つのチャネル(++, +-, -+, --)に対して、 $\Gamma \le Q = (2, 0, 0)$ の周りで Ef 固定のエネルギースキャ ンを行った.超伝導磁石により鉛直方向に磁場を印加し、マグノンおよ びフォノン励起スペクトルの線幅(~寿命の逆数)の磁場変化を調べた.

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

磁場印加によりマグノン励起スペクトルの線幅がわずかに変化する ことが明らかにされた.今後,分解能関数を考慮した解析を行い,定量 的な議論が行われる予定である.実験結果については未公開データのた め,これ以上の詳細は割愛し,代わりに本実験で得られた偏極中性子実 験に関する知見の一部を述べる.偏極中性子実験においては偏極度の高 い入射中性子が必要であるため,ガイド磁場等を実験前に較正し,偏極 度を最大化することが重要である.これに加えて,実験時と同じ環境で 較正を行うことが肝要である.特にエネルギースキャン等を行うときに は,分光器が大きく移動し,各機器の間の距離が変わるため,ガイド磁 場の状態が変わり得ることを想定しなければならない.また実験結果を 左右する要因として,入射中性子の偏極度の最大化と同等以上に,散乱



図 2 冷中性子三軸分光器 FLEXX に おける実験の様子.

前後の偏極度の維持が重要である.経路中の偏極度の変化は、その変化が目に見えないため見落とし易く、偏極 解析時の中性子強度の系統誤差の原因となり易い.偏極度の低下を招く原因としては、経路中のガイド磁場の接 続不備や、磁石の漏れ磁場により磁化した経路中のコンポーネントからの stray field などが挙げられる.実際に今 回の実験では、超伝導磁石と遮蔽体の間の距離が短く、漏れ磁場の影響が無視できなかったため、途中から分光 器を下流へ移動する必要があった.このような実験中の調整は、汎用性の高い FLEXX だからこそ可能だったと 思われる.MLF 等の大型分光器は、設置後の改良が困難であるため、改良の余地を残した初期設計が極めて重要 であることを痛感した.また、MLF や JRR 3 の国内施設の装置を FLEXX 以上に使い易くするためには、機器調 整を自動化する等のソフトウェア整備が必要である.

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

偏極中性子非弾性散乱実験により、スピントロニクス基盤物質 YIG におけるマグノン分散とフォノン分散を測定し、マグノン寿命の磁場変化を調べた.磁場印加によりマグノン励起スペクトルの線幅がわずかに変化することが明らかにされた.台風 19 号(令和元年東日本台風)の影響により、予定よりも短い滞在となったが、高度な偏極中性子実験に参加することで、有益な経験となった.現地で得た中性子実験や、圧力・磁場実験に関する知見を今後の研究に活かしたい.

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

今回の実験への同行を快く受け入れて下さった,金属材料研究所量子ビーム物理学研究部門の南部雄亮准教授 と一般財団法人総合科学研究機構 CROSS の加倉井和久博士に御礼申し上げます.また今回の滞在のきっかけを 与えて下さった金属材料研究所の藤田全基教授と HZB の Oleksandr Prokhnenko 博士,そして GIMRT の支援に御 礼申し上げます.

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) C. Kittel, Phys. Rev. 110, 836 (1958).
- T. Kikkawa, K. Shen, B. Flebus, R. A. Duine, K. Uchida, Z. Qiu, G. E. W. Bauer, and E. Saitoh, Phys. Rev. Lett. 117, 207203 (2016).

# Crystallization of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloy semiconductor during rapid cooling for thermoelectric applications

Si0.7 Ge0.3 was prepared by rapid (~330 ° C/min) and slow cooling (1 ° C/min) for thermoelectric applications. Despite of various cooling rates, the EBSD pattern revealed almost same grain structure of both samples. To understand the reason, crystal growth of Si0.7 Ge0.3 sample was in-situ observed under rapid and slow cooling. The initially grown fine dendrites were re-melted and recrystallized under rapid cooling. The re-melting was not observed under slow cooling. The re-melting and recrystallization are responsible for same grain structures in the alloy.

KD

Rapid cooling alloys will result of polycrystalline material with fine grain structures since large number of nucleation instantaneously forms under rapid cooling as observed in various alloy materials [1]. Therefore, the rapidly cooled  $Si_{1-x}Ge_x$  is expected to have fine grain structures with relatively low variations of Ge composition and thereby the thermoelectric performance can be further improved. However, such kind of rapid crystallization experiments of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloy is not reported in detail except few molecular dynamics simulations of quenching of Si-Ge alloy [2]. Therefore, in the present work we have investigated the growth process of Si-rich  $Si_{1-x}Ge_x$  (x=0.1,  $0.\bar{2}$  and 0.3) under rapid cooling to realize the fine grain structures for thermoelectric performance. high The crystallized Si0.7Ge0.3 samples were analyzed by EDX and EBSD to study the compositional variation and grain structures.

Figure 1 shows the EBSD patterns of Si0.7Ge0.3 samples grown under rapid (a) and slow cooling (b) process. In contrast to the expectation, the grain size and structures are almost the same for both crystals even though the cooling rate in the rapid cooling experiment is more than 300 times faster than that in the slow cooling experiment.

To know the reason for the similar grain structures, crystal growth of  $Si_{0.7}Ge_{0.3}$  was performed under rapid cooling and the growth process was in-situ observed using high speed microscopic camera with recorder. Further, the experiments were repeated by varying the Ge composition as 0.2, and 0.1. Moreover, the crystal growth of  $Si_{1-x}Ge_x$  (x=0.1, 0.2 and 0.3) was performed under slow cooling with the cooling rate of 1°C/min and the growth process was in-situ observed for comparative analysis.

Figure 2 shows the snapshots recorded during the in-situ observation of crystal growth process of  $Si_{0.7}Ge_{0.3}$  and Si under rapid cooling. The first and second rows of



Figure 1: EBSD images of rapidly solidified (a) and slowly solidified (b) Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> sample with colored standard triangle of orientations.

the images show the crystal growth process of Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> at different time periods. Fine dendrites are started to grow nearly 26 seconds after shut downing the power of the heaters. The dendrites are rapidly grown for a short period of 3 seconds and started to re-melt as observed in the snapshot at 30 seconds. The re-melting is continued up to 45 seconds and completely re-melted at 50 seconds. Finally, the recrystallization is observed nearly after 70 seconds as shown in second row of Fig.2. The third row of Fig.2 show the snapshots of growth process of Si at different time periods. Two dendrites are grown under the observed area and the size of the dendrites increased with time without re-melting. From the in-situ observation experiments, it is obvious that the initially fine dendrites of Si0.7Ge0.3 gown completely re-melted under rapid cooling.

The dendrites are easily formed under rapid cooling as well as slow cooling in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> samples. Whereas the dendrites

1



Figure 2: Snapshot images of Crystal/melt interface of Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> and Si at different time. Re-melting is clearly indicated in the images.

are formed in Si during the rapid cooling alone and flat interface with no dendrites are observed under slow cooling. From our previous reports it is cleared that the dendrites are formed through twin boundaries [3]. The present results suggest that the formation energy of twin boundaries may be relatively low in Si1-xGex compared to Si and thereby the dendrites are easily formed in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> even under slow cooling process. However, further experimental results are needed to confirm the same. Moreover, the similar grain structures of Si1-xGex under rapid cooling as well as slow cooling is mainly attributed due to re-melting of initially grown fine dendrites and recrystallization relatively low at temperature.

#### **References**

[1] Dollar, M.; Thampson, A.W., Acta Matall., 35 (1987) 227-235.

[2] Treacy, M. M.; Borisenko, K. B. Science, 335 (2012) 950–953.

[3] Fujiwara, K.; Maeda, K.; Usami, N.; Nakajima, K., Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 055503.

# List of Publications:

 M.Arivanandhan, G. Takakura, D.Sidharth, K. Maeda, K. Shiga, H. Morito, K. Fujiwara, J. Alloy and Comp., 798 (2019) 493-499.

Keywords: Crystal growth; Si1-xGex alloy semiconductor; dendrites Mukannan Arivanandhan (Crystal Physics, IMR) E-mail: arivucz@gmail.com http://www.imr.ac.jp/ index.html

# *In situ* Observation of the Solidification Interface and Grain Boundary Development of Two Silicon Seeds with Simultaneous Measurement of Temperature Profile and Undercooling

The study of the formation and development of grain boundaries in multi-crystalline silicon is of great importance in understanding and optimizing the growth process. This paper aims to study this by *in situ* observation and temperature profile and undercooling measurement of the solidification interface along the groove of a (100) and (100) +20° growth direction grains.

Multi-crystalline silicon naturally possesses a large amount of grain boundaries which act as natural breeding grounds for lattice defects, and these directly affect the minority carrier lifetimes and efficiencies of directionally grown crystals. Therefore, the study of the factors that affect the formation and development of grain boundaries is of great importance in improving and optimizing the growth process. In this regard, the undercooling at the solidification interface groove of two different orientation grains acts as the main driving force for solidification and development of the grain boundary. This study aims to investigate this development by in situ observation of the solidification process with simultaneous measurement of the temperature profile and undercooling. Adjacent silicon seeds of (100) and (100)+20° growth orientations partially were melted in an argon-rich environment before being directionally solidified. In situ visualization and temperature measurements were performed using an infrared microscope (Fig.1), whereas the crystallographic orientations were confirmed using electron backscatter diffraction analysis.



Fig. 1 In situ observation set up.





solidification process prominently show the development of the groove along the bisector of the two silicon grains and its subsequent transformation (Fig. 2). Electron backscatter diffraction analysis confirmed the orientation of the seed crystals and the development direction of the grain boundary. Temperature profile measurements along the axis of growth demonstrate the expected consistency of the undercooling driving force to the interface development by showing its relationship with the measured interface growth speed (Fig. 3). More interesting is the measurement of the negative temperature gradient inside the groove formed by the (111) facets of the (100) and (100) +20° silicon grains. The actual measurement of the theoretically conjectured cause of the increasing instability of the interface during directional growth provides information and insights on the exact effect of the undercooling to the ensuing grain competition between two different orientation seeds and the resulting grain boundary.

Results from the in situ visualization of the

This was the collaborative study between the National Taiwan University and IMR.



Fig. 3 Temperature profile along the groove.

Keywords: Crystal Growth, *In Situ* Observation, Undercooling Kozo Fujiwara (Crystal Physics division) E-mail: kozo@imr.tohoku.ac.jp B: 材料設計研究部 Materials Design Division

# Direct visualization of nonreciprocal and topological phonon dynamics by

# microwave impedance microscopy

Yoichi Nii<sup>1,2</sup>, Daehun Lee<sup>3</sup>, Lu Zheng<sup>3</sup>, Keji Lai<sup>3</sup>, Yoshinori Onose<sup>1</sup> <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan <sup>2</sup>PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), Kawaguchi, 332-0012, Japan <sup>3</sup>Department of Physics, University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, USA

Keywords: Microwave impedance microscopy, phonon nonreciprocity, multiferroics

Emergence of various quantum states such as topological insulator and multiferroics has been discovered related to relativistic spin-orbit coupling (SOC). This relativistic effect has now been found to be applicable to various particles such as electron, photon and magnon. Here, we study relativistic SOC of *phonon*, a quantum of elastic wave. By using advanced microscope called microwave impedance microscopy (MIM), we have directly visualized surface acoustic wave as a time-dependent surface modulation of electric fields on a piezoelectric substrate. With this novel microscope, we have tried to observe novel phonon transport such as nonreciprocal transport and phonon skew scattering. The direct observation of the quantum flow of phonon will pave the new way for advanced acoustic devices.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Relativistic spin-orbit coupling (SOC) has been recognized to play an essential role in condensed matter physics. Emergence of various exotic quantum states such as topological insulator and multiferroics has been discovered related to this relativistic SOC. The SOC triggers entanglement of spin and orbital degrees of freedom, which sometimes induces nontrivial topological spin textures either in real or momentum spaces. This relativistic effect is now applicable to various particles such as electron, photon and magnon, and exotic electromagnetic responses have been found.

As their natural extension, the relativistic SOC of *phonon* where the entanglement of phonon polarization and momentum may induce novel phonon responses such as nonreciprocal transport and topological edge mode. In fact, several related responses such as phonon Hall effect in Tb oxides [1], topological helical edge mode of kHz sound wave in phononic metamaterial [2] have been found. We have also observed nonreciprocal surface acoustic wave (SAW) in a Ni/LiNbO<sub>3</sub> hybrid multiferroic [3]. In addition to them, number of quantum phonon transport such as skew scattering of phonon and topological chiral edge mode remain to be elucidated. Since these phenomena are essentially inhomogeneous, imaging technique is critically important. Here we apply microwave impedance microscopy (MIM) for nanometric spatial imaging of novel phonon transport. By means of transmission-type MIM recently developed by K. Lai group [4], we have tried to directly observe nonreciprocity and scattering of SAW in the hybrid multiferroic.

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

 $Ni/LiNbO_3$  device were fabricated by electron beam lithography and evaporation processes as shown in Fig. 2(a). At the left and right edges of the LiNbO<sub>3</sub> substrate, pairs of interdigital transducers (IDTs) were prepared. By applying oscillating electric field on one of IDT, periodic displacement induced via piezoelectric effect propagates as SAW. A sharp conductive tip probes the oscillating electric fields on the piezoelectric surface (Fig. 1) and in-phase and quadrature-phase of SAW signals were obtained after demodulation.



Fig. 1. A schematic illustration of nonreciprocal SAW imaging using MIM.

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

Figures 2(b) and (c) exhibit an example of AFM and MIM images. These images were simultaneously obtained under application of microwave input (f = 2.86 GHz) to the right side of IDT. The topography image shown in Fig. 2(b) displays six Ni discs having 600 nm diameter at the center. The MIM signal, on the other hand, shows clear periodic contrast throughout the image. The period is about 1.2 um, which corresponds to designed pitch of IDT. Therefore, one can conclude the MIM contrast stems form SAW.

Next, we have tried to observe nonreciprocal transport of SAW under in-plain magnetic field as schematically shown in Fig. 1. We have compared the difference in phase and amplitude for counter-propagating SAWs or equivalently SAWs under reversed magnetic fields. However, it was found that the nonreciprocal phase shift and amplitude modulation is too small to detect. The MIM stage slightly drifts as time passes, which hampered the detection of small nonreciprocal phase shift. Figures 3 displays MIM images with and without magnetic field, and corresponding line profiles along A to B. There is no clear difference between two images. This means that even the reciprocal (*H*-even) effect, which is much larger than nonreciprocal (i.e., H-odd) effect, is not detectable.

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

We have applied MIM technique to directly observe nonreciprocal phenomena of phonon. Although we have succeeded in observing SAW propagation for the Ni/LiNbO<sub>3</sub> hybrid multiferroic, the nonreciprocal effect and even reciprocal magnetic field effect was too small to detect. However, I learned the basics and several related techniques about MIM, which help to construct similar system in the lab in Japan. We also plan to apply MIM to observe other topological transport of phonon for the future.



Fig. 2. (a) Optical image of Ni/LiNbO<sub>3</sub> device. (b) AFM image around the center of device, and (c) MIM image of the same area. Periodic contrast corresponds to SAW.



Fig. 3. Fourier filtered MIM images (a) without and (b) with in-plane magnetic field. (c) Line profiles along A to B shown in (a) and (b).

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

This project was partly supported by JSPS KAKENHI (Grant No. JP18K13494).

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) C. Strohm et al., Phys. Rev. Lett., **95**, 155901 (2005)
- 2) C. He et al., Nat. Phys., **12**, 1124 (2016)
- 3) R. Sasaki, Y. Nii, Y. Iguchi, and Y. Onose, Phys. Rev. B 95, 020407(R) (2017)
- 4) L. Zheng et al., Phys. Rev. Applied. 9, 061002 (2018)

# Cooling Strategies for the Atomization of Glass-Forming Alloys

Cooling strategies are required to increase the cooling rate during atomization of soft ferromagnetic glass-forming alloys. Higher cooling rates result in amorphous powders, but imply water as a cooling medium, providing an oxide layer around the particles that are sensitive to the magnetic properties. Therefore, the effect of oxide layer formation on magnetic properties were investigated. The powders were consolidated via SPS and analyzed.

The combination of gas atomization and powder metallurgy is a promising method to overcome current size and geometric limitations in bulk metallic glass production. Glass formation mostly depends on high-purity material (HP), as impurities provide heterogeneous nucleation. Cheaper compositions with commercial purity (CP) are desired for commercial viability. Moderate glass-formers such as soft ferromagnetic alloys have а higher tendency to crystallize due to cooling rate limitations and kinetically related growth.

The goal of this collaboration was the development of novel cooling strategies during gas atomization to increase the heat transfer coefficient. Increasing the heat transfer coefficient leads to an increased cooling rate, allowing the production of glassy particles with commercial purity. These cooling strategies imply water as a cooling medium. Quenching of hot melt droplets with water may introduce film boiling, appearing to be sensitive to the local heat transfer coefficient, and thus, decreasing the cooling rate. Additionally, water can act as potent nucleation sites, which may result in crystalline particles.

The glassy particles were produced by using close-coupled gas atomization for two soft ferromagnetic alloys: Fe<sub>43.2</sub>Co<sub>28.8</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> and Fe<sub>76</sub>B<sub>10</sub>Si<sub>9</sub>P<sub>5</sub> (at.%). Quenching the particles via spray cone cooling or liquid quenching (Fig. 1) results in fully amorphous particles which were not entirely able to be produced with conventional gas atomization.

The magnetic properties of the as-atomized powders and consolidated toroidal ring shapes were investigated. Fig. 2 shows the saturation magnetization of the two soft ferromagnetic alloys. The FeCoBSiNb as-atomized particles cooled with water showed a distinctively higher saturation magnetization and glass-forming ability (not shown here) compared to the particles synthesized with conventional gas atomization. It is assumed that hydrogen improves the glass-forming ability and magnetic properties, however, the underlying mechanisms are currently not clear and present room for further investigation. The FeBSiP alloy has a lower corrosion resistance, resulting in lower magnetic properties when cooled with water.



Fig. 1: Spray cone cooling and liquid quenching during gas atomization.



Fig. 2: Saturation magnetization as a function of different cooling strategies for different particle class sizes. The particles were consolidated via SPS. Liquid quenching results in a higher saturation magnetization for the FeCoBSiNb alloy.

Keywords: Amorphous, Gas Atomization, Powder Metallurgy Noriharu Yodoshi

Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-2-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

<sup>]</sup> E-mail: ynoriharu@imr.tohoku.ac.jp

# 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 mechanics for surface treatment in metals Ikumu Watanabe<sup>1</sup>, Goro Miyamoto<sup>2</sup> <sup>1</sup>National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0041 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 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,摩擦係数を適宜設定する。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。



図 1: ボールオンディスク式 摩擦・摩耗試験の有限 要素モデル

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

#### 摩擦係数の影響:

図 2 に材料 A に関して集中荷重 10kgf (かなり大きい)とした場合における摩擦係数の影響を調査した結果を 示す。摩擦係数が大きい場合,表面部に顕著な塑性変形が現れる。また,表面に変形が集中する結果,摩擦係数 が低い場合と比較して,表面から離れた領域では応力が低くなる。図3にこの計算中の接触面積の変化を示す。 摩擦係数が高い場合では,表面に塑性変形が導入される際に接触面積が顕著に大きくなっている。既に塑性変形 が導入された後となる2周目ではこの傾向はみられない。

摩擦条件を適切に設定することが試験を再現する上で重要となることが示された。

#### 集中荷重の影響:

図4に材料Bに関して集中荷重の大きさの影響を調査した結果を示す。ここでは、摩擦係数は0.4とした。集 中荷重が大きいほど表面の応力は大きいことは自明である。しかしながら、内部の応力分布は集中荷重の大きさ に対して相似に分布しておらず、必ずしも集中荷重が大きいほど、応力が大きいとは限らない。

これは材料特性や摩擦の影響を含む塑性変形状態で決まる非線形な関係であると考えられ、本研究において有 限要素解析で現象を評価したことで、はじめて得られた知見である。

#### 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。 円盤回転を 1.5 周まで計算したことで塑性変形履歴による影響も含めた計算を行った。表面改質のような局所的 な対象に関する実験結果を完全に表現するということは難しいが、力学に基づいて考察するための資料を提供す ることはできることを確認した。

#### 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。



図 2: 相当塑性ひずみ(PEEQ)および相当応力(Mises)分布における摩擦係数の影響







# 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:島根大次世代たたら協創セ 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 Hayashi<sup>1</sup>, Anh Hoang Pham<sup>2</sup>, Tadashi Furuhara<sup>3</sup>, Goro Miyamoto<sup>3</sup> NEXTA, Shimane University, Matsue 690-8504 <sup>1</sup>Interdisciplinary Center for Science Research, Shimane University, Matsue 690-8504 <sup>2</sup>Department of Physics and Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504 <sup>3</sup>Institute 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 microstructure. To control the toughness of the martensitic steels, we have to clarify the development of the microstructure. In the present study, we characterised the microstructure in a medium-carbon martensitic steel using step-quenching technique to clarify the development of the microstructure. Near martensitic transformation start temperature, coarse martensite crystals form on the austenite grain boundaries. The coarse martensite crystals grow a little, and fine lath martensite regions which form after the coarse martensite grow faster than coarse martensite crystals. The development of medium-carbon lath martensite regions, which develop as packets with plural blocks, are different from that of low-carbon lath martensite.

#### 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処理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。

今年度は多段階焼入法を応用した組織凍結法を使って中高炭素鋼マルテンサイトの組織形成過程を観察した。従来の多段階焼入れはマルテンサイト変態開始温度(Ms)以下の温度まで急冷し、マルテンサイト晶が現れたところで Ms 点以上まで加熱し保持する。この処理によって焼入れによって現れたマルテンサイトが焼戻され、その後急冷することにより生じるマルテンサイトと区別することができる。しかし、中炭素鋼ラスマルテンサイトの場合、Ms 点が低く粗大な炭化物が現れず、焼入れ後に加熱するとベイナイトが現れるためこの手法は適用しにくい。これに対し、申請者らはマルテンサイトと生成する炭化物や組織が異なる板状ベイナイトに着目し、部分焼入れ後に板状ベイナイトが生成する温度域で保持することでを焼入れ後に生成させることで組織の識別性の向上をはかった。この手法を用いて、中炭素鋼マルテンサイト組織形成過程を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 実験方法

試料は Fe -0.49C -2.04Mn (mass%)を用いた。この合金の変態温度を熱膨張計で測定したところ、300℃で線 膨張係数が変わることから Ms 点を 300℃とおいた。また、170℃で線膨張係数が一定となることから、その 温度を変態終了温度(Mf)とした。変わることからこの合金に 1000℃、600s でオーステナイト化処理を行っ た後に Ms 点以下、Mf 点以上の各々の温度にソルトバスで等温保持し、マルテンサイトを一部生成させた。 その後、300℃で 1800s に保持することで未変態であったオーステナイト部分を下部ベイナイトに変態させ た。下部ベイナイト中の炭化物はベイニティックフェライト内で一方向に形成され、等温保持中に焼き戻し を受けたマルテンサイト中の炭化物は一方向に並ばないため、この炭化物の並び方で下部ベイナイトと焼戻 しマルテンサイトとを区別した。

観察は JEOL JSM-7001FA 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 方位データやそれらを元に作成した組織マップを使用し解析を行った。

#### 結果および考察

Fig. 1(a)に 1000℃保持後に水冷を行った試料の光学顕微鏡写真を示す。試料は全面マルテンサイト組織を

持っており、これらの観察から旧オーステナイト粒径は 120µm である事が分かった。Fig. 1(b)に明度で示さ れた電子線回折図形の鮮明さの上に紙面法線方向を標準ステレオ三角の色相で示した図(以降、結晶方位図) を示す。黒破線は旧オーステナイト粒界を示している。白破線で示す旧オーステナイト粒界を見てみると、 旧オーステナイト粒に沿うように単一マルテンサイト領域が現れていることが分かる。旧オーステナイト粒 界に沿う粗大なマルテンサイトは、以前の研究においてバタフライマルテンサイトもしくは 225 マルテンサ イトのような一部に変態双晶を持つ板状マルテンサイトとされており、本研究で見られた粗大なマルテンサ イトも板状マルテンサイトの一種と見なすことができる。



Fig. 1 (a) Optical micrograph and (b) coloured orientation image and grey-scaled image quality map of water quenched specimen in Fe-0.49-2.04Mn alloy.

Fig. 2(a)にオーステナイト化後に Ms 点直上の 300℃に急冷し 600s 保持を行った試料の走査型電子顕微鏡像 を示す。Fig. 2(a)では周りより黒く粗大な箇所が旧オーステナイト粒界付近の白線で示す箇所に観察される。 これは Fig. 1(b)で観察された板状マルテンサイトと同じものであると考えられる。Fig. 2(a)の白破線部の拡大 像を Fig. 2(b)に示す。炭化物の形状から焼戻しマルテンサイトと板状ベイナイトの判別を行った結果をそれ ぞれ図中の M および B として示す。このマルテンサイトの結晶方位を解析したところ単一バリアントで構成 されていることが明らかになった。これらの観察結果から、Fig. 1(b)の粗大なマルテンサイト領域は焼入れ初 期に現れたマルテンサイトであり、旧オーステナイト粒界から板状マルテンサイトがラスマルテンサイトに より先に生じていることが示される。



Fig. 2 SEM images 300 °C quenched specimen: (a) low and (b) high magnification images.

Fig. 3(a)は 280℃で等温保持を行った 2 段階焼入れ試料の SEM 像である。この中で白破線と黄破線で囲っ た箇所はそれぞれ同じオーステナイト粒内に生成した粗大なマルテンサイトとラスマルテンサイトを示して いる。粗大なマルテンサイトは 300℃材と比べると枝を伸ばすように成長しているように観察されるが、大 きく成長はしていない。ラスマルテンサイトは旧オーステナイト粒界近傍だけではなく粒内にも多く観察さ れていた。組織全体では粗大なマルテンサイトよりもラスマルテンサイトの方が多く、ラスマルテンサイト の方が成長が早いことが示唆される。Fig. 3(a)撮影後、同一領域に精密研磨を施して局所結晶方位解析を行っ た結果を Fig. 1(b)に示す。研磨しているため多少のずれがあるが、粗大なマルテンサイト内に 1µm 径程度の 周囲と異なる結晶方位を持つ領域が確認される。これらの領域は周囲のマルテンサイト領域と小角の方位関 係持つ領域や双晶関係を持つ領域である傾向が見られた。ラスマルテンサイト領域は複数のブロックを含む パケットを構成していることが分かる。旧オーステナイト粒内部のラスマルテンサイトも同様の傾向を持っ ており、生成初期の段階で複数のブロックが組み合わさって成長することが予測される。



Fig. 3 (a) SEM image and (b) orientation image map of 280 °C quenched specimen.

以上の結果から中炭素鋼マルテンサイトでは、1)旧オーステナイト粒界から粗大なマルテンサイトが生成 され成長する、2)後から現れるラスマルテンサイトが粗大なマルテンサイトよりも速く成長する、3)ラスマル テンサイトは複数のブロックを含むパケット単位で成長する事が明らかになった。

## 4. 結言

中炭素鋼ラスマルテンサイトの組織形成過程の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. 組織形成初期には旧γ粒界に粗大なマルテンサイト晶が現れる。
- 2. 粗大なマルテンサイトが現れた後にラスマルテンサイトが現れるが、成長はラスマルテンサイトの方が早い。
- 3. パケット成長時には複数のブロックを含むパケット単位で成長する傾向にある。

# 低・中炭素鋼の調和組織制御による組織形成と力学特性

研究代表者:立命館大学理工 飴山 惠、研究分担者:東北大金研 古原 忠

Microstructure and mechanical properties of a harmonic structure designed Low and Medium C steels Kei Ameyama<sup>1</sup> and Tadashi Furuhara<sup>2</sup> <sup>1</sup>Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University <sup>2</sup> IMR, Tohoku University

Keywords: heterogeneous structure, harmonic structure, high strength and high ductility, nano grain, local elongation

The microstructure and mechanical properties of harmonic structure designed Fe-0.3mass% carbon steel was investigated. The compacts of Fe-0.3mass% carbon steel with conventional Homogeneous structure (Homo), and Harmonic Structure (HS) consisting of fine grains (Shell) and coarse grains (Core) were fabricated by a powder metallurgy method. The mechanical milling (MM) leads to the formation of nano ferrite grains at the deformed surface of MM powder particles. After sintering, the Homo and HS compacts had ferrite ( $\alpha$ ) and perlite (P) phases. The Shell had finer  $\alpha$  + P phases than Core, and the fraction of the P in the Shell was larger than that in the Core. It was considered that the carbon segregation occurs at the deformed surface of MM powder particles due to nano ferrite formation. As a result, the number of austenite nuclei increases in Shell. Therefore, the HS compact has both the grain size gradient as well as a phase constituent gradient. As-sintered HS indicated superior mechanical properties compared to the Homo counterparts. The mechanical properties were improved by further heat treatments. Those as-sintered and heat-treated HS compacts indicated a large increase of ductility and tensile toughness. Such outstanding and unique mechanical properties of the HS were attributed to the enhancement of the local elongation after necking. These superior mechanical properties are considered to be due to the micro and macro synergy effects.

#### <u>1.緒言</u>

構造用金属材料の高強度化・高靱性化は非常に重要な課題であるが、加工硬化が小さな金属材料では、塑 性不安定条件に早期に至るために、高強度と高延性の両立は困難である。この高強度と高延性の二律背反の 解決方法として、従来の均一組織材料とは異なるヘテロ構造材料<sup>(1),(2)</sup>が注目されており、その一つである調和 組織材料においても高強度と高延性が両立できることが明らかとなった<sup>(3)~(7)</sup>。調和組織は、微細結晶粒組織 と粗大結晶粒組織が混在したバイモーダル組織の一つで、微細結晶粒領域が粗大結晶粒領域を包み込んだ網 目構造を持っている。組織が等方的に拡がっているため力学的性質に異方性がなく、しかも、粉末冶金法を 応用しているため作製できる形状の自由度が高い。

これまでに様々な金属材料の調和組織材料で高強度と高延性の両立が確認され、調和組織制御による力学 特性の向上が示唆されているが、相変態を伴う炭素鋼への調和組織制御の適用は検討されていなかった。そ こで、本研究では、0.3mass%炭素鋼を用いて、調和組織の組織形成過程と力学特性の検討を行った。

#### <u>2. 実験方法</u>

供試材として、ガスアトマイズ法により作製した市販の平均粒子径 149.5µm の 0.3mass%C 炭素鋼粉末を 用いた。化学組成は、C: 0.33, Si: 0.96, Mn: 0.96, P: 0.007, S: 0.003, Ni: 0.02, Cr: 0.07, Fe: bal. (mass%)で
ある。この炭素鋼粉末に対し、メカニカルミリング (MM: Mechanical Milling) を行った。MM 粉末を放電 プラズマ焼結 (SPS) により焼結した。焼結条件は 1063K で 3.6ks (加圧力 100MPa) とした。得られた焼 結体は、再度、1063K で 0.6ks 保持後、水焼入れし、引き続き、573K、673K、723K、773K、873K の各焼 戻し温度で 1.8ks 保持後、空冷した。粉末および焼結体の組織観察には、SEM-EBSD、TEM を用いた。機 械的性質は、マイクロビッカース測定、ならびに引張試験 (室温、試験片平行部幅 1mm×板厚 1mm、評点 間距離 3mm、初期ひずみ速度:  $5.6 \times 10^{-4}s^{-1}$ ) により評価した。

#### 3. 実験結果および考察

Fig.1 に、供試粉末の、(a)、(b):未加工状態、(c)、(d):MM後、の組織を示す。(a)、(c)は粉末外観SEM 像、(b)、(d)は粉末断面SEM像である。未加工粉末はアトマイズ時に生成したサテライト微細粒子が表面に 付着しているが、ほぼ球状を呈しており、粉末表面には矢印で示すような急冷凝固により生じたデンドライ ト状組織が認められる。一方、MM後の粉末では未加工粉末表面に観察された微細粒子は認められず、凹凸 の著しい表面形状で、平均粒子径が191.4μmとなり未加工粉末(149.5μm)よりも大きくなった。これは(d) に観察されるように、MM加工によって微細な粉末粒子が粗大粉末表面に鍛接された結果と推測される。

このような MM 粉末の表面近傍の詳細な観察を行った。Fig.2(a)に MM 粉末断面の粉末表層部の SEM 像 を示す。MM により粉末表層近傍にはおよそ十数µm 厚さの層状の加工層が形成され、その内側には lath 状 のマルテンサイト(a')組織が確認される。Fig.2(b)~(d)は、このような加工層の(b): TEM 明視野像、(c): 暗 視野像、そして、(d):明視野像(b)に対応した領域からの制限視野電子線回折像、である。これらから、BCC 構造の偏平状および等軸状のナノ結晶粒組織が形成され、リング状の回折図形はこれらが大角粒界であるこ とを示している。このようなナノ結晶組織の形成は MM 加工された粉末において共通した特徴である<sup>(4)</sup>。



Fig.1 SEM images of the initial powder (a, b), and 180ks Mechanical Milled (MM) powder (c, d) of 0.3mass% carbon steel.
(a),(c): appearance and (b), (d): cross-section. An arrow in (a) indicates dendrites on the powder surface.



Fig.2 SEM and TEM images of cross-section of MM180ks 0.3mass% carbon steel powder particle. (a) SEM image, (b) TEM bright field image, (c) TEM dark field image, and (d) TEM SAD pattern from deformed zone.

Fig.3 に、未加工粉末焼結体(以下、Homogeneous: Homo 材)の SEM 組織を示す。(b)は(a)の拡大である。焼結体の相対密度はほぼ 100%であった。A<sub>1</sub>温度と A<sub>3</sub>温度の間の 1063K で焼結された未加工粉末の焼結体は、初析αとパーライト(P)からなる典型的な炭素鋼の組織を呈している。α粒径とパーライトブロックの寸法はそれぞれ 8.4µm と 8.1µm であり、また、パーライトの面積割合は 40.3%であった。Homo 材には旧粉末粒子界面に相当する組織は認められなかった。これに対し、MM 粉末焼結体(以下、Harmonic

Structure: HS 材)では異なる組織が形成された。Fig.4 に HS 材(相対密度ほぼ 100%)の組織を示す。(a) に SEM 像、 (b)に(a)の模式図、(c)、(d)に Shell、Core のそれぞれの拡大像を示す。MM 粉末の焼結体は Shell と Core からなる調和組織を形成しており、Shell が網目状に拡がった組織となっている。Shell、Core はともに初析  $\alpha$  とパーライトから構成されており、Core の  $\alpha$  粒径とパーライトブロックの寸法はそれぞれ 9.2µm と 7.9µm であった。しかし、Shell では初析  $\alpha$  とパーライトブロックの寸法はより微細となっており、 それぞれ 2.1µm と 1.7µm であった。また、HS 材の Shell および Core のパーライトの面積割合は、それぞれ 55.7%と 38.2%であり、Shell で高い値を示した。さらに、Core では Homo 材と同様な組織であるが、 Homo 材よりも少ないパーライト割合となっていた。



Fig.3 SEM images showing ferrite ( $\alpha$ ) and pearlite (P) phases in as-sintered Homo compact of 0.3mass% carbon steel at (a) low and (b) high magnification.



Fig.4 Microstructure of as-sintered HS compact of 0.3mass% carbon steel. (a) representative SEM image at low magnification and (b) its schematic representation. The enlarged SEM images of (c) Core and (d) Shell of (a).

0.3mass%C 鋼粉末に超強加工を行った後に焼結すると、昇温過程で加工粉末のナノ α結晶粒界に炭素の 偏析が生じ、ナノ α粒界に炭化物が生成すると考えられる。Hidaka ら<sup>(6)</sup>は、共析鋼の MM 加工で生じるナ ノ α組織では、ナノ α粒界への炭素の偏析により粒界エネルギーが低下することを指摘している。すなわち、 偏析する炭素量は α粒径と密接な関係を有し、十数 nm の α粒組織では 1mass%程度の炭素が粒界に偏析し うる。MM 粉末では、表層部の大角粒界を持つナノ α組織と粉末内部のラスマルテンサイト組織の間の結晶 粒径の違いによる粒界エネルギー差により、粉末表層部のナノ α組織に炭素が偏析する一方で、粉末内部で は炭素が減少すると推測される。その結果、焼結過程の A<sub>1</sub>温度以下では多くの微細炭化物が α粒界に析出し、 同時に炭化物による α粒界のピン止めによって微細な (α+炭化物)2 相組織が形成される。さらに、A<sub>1</sub>温度 以上では微細 α粒界や炭化物が γ相の優先的な核生成場所として働いて微細 (α+γ)2 相組織が形成され、 焼結後の降温中に γ相がパーライト変態し、室温で微細 αと微細パーライトからなる組織となる。焼結体中 の炭素の偏析量は、Homo 材で 0.33mass%としたとき、Fe-C 二元系平衡状態図を仮定してパーライトの面 積割合から推定したところ、Shell 領域ではおよそ 0.40mass%程度、Core 領域ではおよそ 0.29mass%であ った。したがって、焼結体は、粉末表層部のナノ結晶組織から形成された Shell では炭素偏析量が多いため にパーライト量も多く、微細粒組織となり、一方、粉末中心に近い Core では Homo 材よりも炭素量が低下 し、少ないパーライト量で、α粒径もやや粗大になったと考えられる。

Fig.5 に引張試験の結果をまとめた。(a)は引張強度と全伸びの関係、(b)は引張強度と応力ひずみ線図の面積から求めた破断までに要するエネルギー(引張靭性)の関係である。破線で囲んだ HS 材は Homo 材に比

べて、強度、延性、引張靱性ともに著しく向上している。調和組織材料の降伏強度や0.2%耐力は、均一組織 材料と同様に微細粒割合や硬質相割合に依存する。しかし、延性は均一組織材料と異なり、加工硬化率が大 きくなり均一伸びが増大する場合<sup>(6)</sup>と、Shell 網目構造により変形の局所化が抑制され局部伸びが増大する場 合<sup>(7)</sup>とがあり、両者が複合された場合が多いと考えられる。相対的に高強度の Shell の網目構造がマクロに試 験片全体に展開したためにこのような差違が生じたと推測されるが、このような変形機構については、さら に詳細な検討が必要である。



Fig.5 Summarized mechanical properties of Homo and HS compacts before and after tempering. (a) Tensile strength vs. total elongation, and (b) Tensile strength vs. absorbed energy to fracture (tensile toughness).

#### <u>4 まとめ</u>

メカニカルミリング(MM)を市販の0.3mass%炭素鋼粉末に適用し、調和組織制御を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) MM 加工された粉末表層にはナノフェライト(α) 組織が形成された。その後、MM 粉末を焼結することで調和組織材料が作製できた。
- (2) 調和組織材料の Shell では Core に比べより微細な(α+パーライト)組織が形成された。また、Shell のパーライト割合は Core に比べて多いことが明らかとなった。これは、(i) ナノ結晶化による炭素原子 の偏析、(ii) 炭素原子の偏析に起因した焼結時の Shell でのγ相生成の促進、(iii) γ相の核生成場所の 増加、によるものと考えられる。
- (3)本炭素鋼の調和組織材料は、焼結まま、焼戻し後のいずれの場合も均一組織材料と比べて、強度、延性、 引張靱性のいずれにおいても優れた機械的性質を示した。局部伸びの増大による延性の向上による寄与 が大きいことが明らかとなった。このような調和組織材料の力学的特異性は、ミクロの変形とマクロの 変形の相乗効果によるものと考えられる。

#### <u>引用文献</u>

- 1) E.Ma, T.Zhu: Mater. Today, 20 (2017), 323-331.
- 2) E.Ma: JOM, 58 (2006), 49-53.
- 3) K.Ameyama, M.Ota: Japan Soc. Powder Powder Metall., 64 (2017), 3-10.
- 4) T.Sekiguchi, K.Ono, H.Fujiwara, K.Ameyama: Mater. Trans., 51(2010), 39-45.
- 5) S.K.Vajpai, C.Sawangrat, O.Yamaguchi, O.P.Ciuca, K.Ameyama: Mater. Sci.Eng.C, 58(2016), 1008-1015.
- 6) M.Nagata, N.Horikawa, M.Kawabata, K.Ameyama: Mater. Trans., 60(2019), 1914-1920.
- 7) Z.Zhang, S.K.Vajpai, D.Orlov, K.Ameyama: Mater. Sci. Eng. A, 598(2014), 106-113.
- 8) H.Hidaka, Y.Kimura, S.Takaki: Tetsu-to-Hagané, 85(1999), 52-58.

# 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),吉貞 真理(学士課程学生)

Atomic interaction of carbon and nitrogen with alloying elements in α iron NUMAKURA Hiroshi, ISHIKAWA Ukyou\*, YOSHISADA Shinri\*\*

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

\* Graduate student, Graduate School of Engineering, 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 deigning high-strength steels based on interstitial-substitutional solute atom clusters, we study the stability of such clusters in bcc iron and their formation mechanism. In this term, the interaction energy between N and Ti atoms in  $\alpha$  iron has been evaluated by measuring the solid solubility of N in a series of dilute Fe-Ti alloys. The addition of Ti of the order of 0.1 % appreciably increases the amount of absorbed N in nitriding experiments. Analysis based on a simple statistical thermodynamic model gives an interaction energy of -0.33 eV. DFT-based theoretical calculations of the i-s interaction energy have been carried out for C-Ti, C-Nb, N-Ti, and N-Nb. In all the four cases the interaction is strongly repulsive for the first neighbour configuration but attractive for the second neighbour (N-Ti, N-Nb) and also for the third neighbour configurations (C-Ti, C-Nb). These findings are useful in interpreting the experimental results.

#### <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 a 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 a 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<sup>1,2)</sup>.今年度の共同研究では,前年度に続いて Fe-Cr-N 三 元希薄合金における N-Cr クラスタ形成挙動の調査 (電気抵抗と力学スペクトル測定による追跡と三次元アト ムプローブ分析による溶質原子の分布状態の解析), a 鉄に微量固溶した N 原子と Ti 原子の相互作用エネル ギーの実験による再評価,および C-Ti, C-Nb, N-Ti, N-Nb の相互作用の密度汎関数理論に基づく第一原理計 算による評価に取り組んだ。第一の N-Cr クラスタ形成についてはデータ解析が未了のため,本報告では第二 と第三について述べる.

#### 2. N-Ti 相互作用の実験による評価

Fe-Ti 希薄合金をパラ平衡条件で窒化し N の吸収量への Ti の影響から N と Ti の相互作用係数を求める実験を 2017 年度におこない一応の結果を得たが、相互作用係数の値の誤差がいずれも 10%以上と大きいこと、600 K での窒化で吸収された N の濃度が設定した濃度を大きく超えていたこと、その温度での相互作用係数の絶対値が理論に反して高温での値より顕著に小さいなどの問題があり、データの信頼性が十分でなかった. そこで、同じ手順・条件で再度実験をおこなった.

合金試料の Ti 濃度は前回と同じく 0.05, 0.10, 0.15 % (モル濃度,以下同じ)としたが,作製した試料を 分析したところ若干低く,0.03,0.07,0.09%であった.これらの分析値と各試料の液体窒素温度での電気抵 抗の値の関係は,Ti 濃度が 0.02 %から立ち上がる形となっていた.その濃度の Ti は固溶していないと考え て,実効的な Ti 濃度は分析値からそれを差し引いて 0.01,0.05,0.07 %と推定した.これらの試料に水素と アンモニアの混合ガスで低い窒素ポテンシャルで窒化処理を施し,窒素を固溶させた.TiN の析出を抑制す るために温度は低く時間を長くし、条件は 670 K×33 h、630 K×79 h、600 K×165 h として、純鉄に吸収さ れる N の濃度がいずれにおいても 100 ppm 程度になるように水素とアンモニアガスの分圧を調整した.これ らの窒化処理において N 原子は棒状試料の中心まで十分に拡散する.これに対して Ti 原子の拡散距離は 1~ 5 nm 程度で、分散固溶状態がほぼ保たれ、パラ平衡状態の三元過飽和固溶体となっているはずである.

各温度での窒化で吸収された N の濃度  $x_N$  と Ti の実効濃度  $x_{Ti}$ <sup>eff</sup>の関係を図 1 に示す。今回はいずれの温度 においても純鉄に吸収された窒素の濃度は狙い通り約 100 ppm となった。三元(過飽和)固溶体となっていれば、N の濃度と Ti の濃度の関係は、Wagner の相互作用係数  $\varepsilon_N$ <sup>(Ti)</sup>を用いて

$$x_{\rm N} = x_{\rm N}^{\circ} \exp\left(-\varepsilon_{\rm N}^{\rm (Ti)} x_{\rm Ti}^{\rm eff}\right) \tag{1}$$

と表される. 図中の曲線はそれぞれのデータにこの式を  $x_N^\circ$ と  $e_N^{(TI)}$ をパ<sup>(TI)</sup>をパラメターとしてあてはめたものであ る. 得られた  $e_N^{(TI)}$ の値を表1に示す. 1行めが前回, 2行めが今回得られた値である. 誤差は一桁小さく,よ り信頼度の高い結果が得られた. 次の列の「大局的効果」とは,s原子の固溶による母結晶の体積変化が外界 の窒素ポテンシャルと平衡するN濃度に影響を与えることの相互作用係数への寄与<sup>2)</sup>,最後の「局所的効果」 は,相互作用係数の実験値から大局的効果の寄与を差し引いた値である. 鉄の体積はTiの固溶により大きく なるのでN原子は溶け込みやすく,すなわち平衡固溶度は上昇するはずである. よってこの効果の相互作用 係数への寄与は負である. その値は,Tiによる鉄の体積変化(実験値)とNの溶解熱の鉄の体積依存性(理 論計算値)から得られる. 局所的効果は溶媒内でN原子とs原子が近接配置において親和的(引力的)また は反発的(斥力的)に相互作用することの寄与を表しており,本研究で着目しているのはこれである. 二準 位系トラップモデル<sup>3</sup>)による理論式

$$\varepsilon_{\rm N}^{\rm (Ti)} = \frac{z}{m} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \right]$$

を用いてこれらの局所的効果の値から求めた N-Ti 原 子間の相互作用エネルギー $\Delta E$ の値は,第1近接配置, 第2近接配置に対してそれぞれ-0.37 eV, -0.33 eV と なった(上の式中, z は s 原子1個あたりのトラップ サイトの数, m は母結晶の格子点1個あたりの i 原子 のサイトの数で, bcc 結晶中の八面体格子間位置の場 合は3, k はボルツマン定数, T は温度). 先の実験か ら得られた値(-0.40 eV, -0.36 eV)よりも絶対値が やや小さいが, N-Ti 対の相互作用は N-V や N-Cr よ りも強く引力的であるという結論は変わらない.な お,次に述べるように第一原理計算では N-Ti 対は第 二近接配置が安定という結果が得られている. (2)



図 1. 窒化した試料に吸収された N の濃度と試料の Ti 濃 度の関係.実線はそれぞれのデータにあてはめた式 (1) の理論曲線.

#### 3. C/N-Ti/Nb 相互作用の電子論計算による評価

C-Ti, C-Nb, N-Ti および N-Nb 原子間の相互作用エネルギーを,密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理 電子論計算によって評価した.置換型溶質原子 s を 1 個含む bcc 構造の鉄の結晶と,さらに 1 個の C 原子ま たは N 原子を八面体格子間位置に含む結晶の全エネルギーをスーパーセル法によって計算し,それらの差か ら炭素/窒素の溶解エネルギーを求めた.これと純鉄へ溶解エネルギーへの差が,実験で評価した C/N-s 相互 作用エネルギーに相当する.bcc 鉄の単位胞を 3×3×3 および 4×4×4 に配列したスーパーセル(格子点数 はそれぞれ 54, 128) それぞれにおいて溶解エネルギーを計算し,格子点数が無限大すなわち無限希薄濃度に 対する値を外挿により求めて相互作用エネルギーを算出した.この方法については先に発表した論文 4 に詳 述している.計算は金研スーパーコンピュータで汎用パッケージ VASP 5.2 を用い, N-s 原子対の第 1 近接配 置から第 5 近接配置までの配置について相互作用エネルギーを求めた.得られた各配置の相互作用エネルギ ーを図 2 に示す.C-Ti/Nb (a), N-Ti/Nb (b) いずれにおいても第 1 近接配置では相互作用エネルギーの値は正 で相互作用は反発的,いっぽう第2近接配置では負となっていて親和的であり,固溶 Ti/Nb 原子の第2近接 八面体格子間位置は C/N 原子のトラップサイトになる.これらの計算結果は既報 5-7)と定性的に一致するが, 外挿によって正確な値を求めたことで,実験と定量的に比較できる.図2(b)に示した実験値(丸印)は,実 験により得られた相互作用係数から2準位トラップモデルによって第1近接配置あるいは第2近接配置を仮 定して得られた値である.これらを理論計算により得られた値と比較すると,実験の誤差範囲(丸印の大き さの範囲内)に入ってはいないが, N-Ti, N-Nb いずれも第2近接サイトがトラップサイトになっていると推 測できる.



図 2. 第一原理計算で評価した bcc 鉄中の i-s 溶質原子対の相互作用エネルギー. (b)の丸印は実験で得られた相互作用 係数から第1あるいは第2近接配置を仮定して求めた値.

#### <u>4. まとめ</u>

実験と理論の両面から bcc 鉄中の i-s 相互作用の定量的評価に継続して取り組んできた. 今回の結果から, N-Ti と N-Nb 溶質原子対は第 2 近接配置が安定で,その相互作用エネルギーは-0.2 あるいは-0.3 eV であり, これまで調べてきた N-V や N-Cr よりも強いことが明らかになった. 今後,この方法で他の組み合わせにつ いても信頼できる評価をおこなった上で,これらの溶質原子対がナノクラスタに発展してゆくキネティクス とメカニズムの解明につなげたい.

#### 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 房邦夫氏に感謝する.

#### 引用文献

- 1) Numakura, H.: Proc. 3rd Int. Symp. Steel Sci., ISSS-2012, Iron and Steel Institute of Japan, 2012, p. 19.
- 2) H. Numakura: Arch. Metall. Mater. 60 (2015), 2061.
- 3) R. Kirchheim, Acta Metall. 30 (1982), 1069.
- 4) M. Souissi, Y. Chen, M. H. F. Sluiter, H. Numakura, Comp. Mater. Sci. 124 (2016), 249.
- 5) 澤田 英明, 川上 和人, 杉山 昌章, 日本金属学会誌 68 (2004), 977.
- J.-D. Kamminga, T. P. C. Klaver, K. Nakata, B. J. Thijsse, G. C. A. M. Janssen, J. Comput. Aided. Mater. Des. 10 (2003), 1.
- 7) M. H. F. Sluiter, Proc. 3rd Int. Symp. Steel Sci., ISSS-2012, Iron and Steel Institute of Japan, 2012, p. 29.

# The effect of defects on segregation of solute atoms and precipitation in Mg alloys

Xin-Fu Gu<sup>1,2</sup>, Yongjie Zhang<sup>2</sup>, Goro Miyamoto<sup>2</sup>, Tadashi Furuhara<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China

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

# Abstract

This report summarized our research progress with the support of GIMRT program [Grant No.19K0503]. The research topic includes 1) The effect of Li on the precipitation in Mg-Sn-Li alloy, 2) The effect Al and Zn on precipitation in Mg-Sn alloy, 3) The preference of crystallographic feature for precipitates on the grain boundary in Mg-Al-Zn alloy.

Keywords: Magnesium, Precipitation, Segregation, Crystallography

During 16th Nov. ~ 14 Dec. 2019, we carried out an international collaboration in Furuhara laboratory, Institute for Materials Research, which is supported by the Global Institute for Materials Research Tohoku (GIMRT). During this period, we roughly worked on 1) The effect of Li on the precipitation in Mg-Sn-Li alloy, 2) The effect Al and Zn on precipitation in Mg-Sn alloy, 3) The preference of crystallographic feature for precipitates on the grain boundary in Mg-Al-Zn alloy. These three topics will be briefly summarized below. Some of the data are still needed to be further analyzed.

# 1. The effect of Li on the precipitation in Mg-Sn-Li alloy

Li is a light element which would be benefit for weight saving purpose. Here, Mg-3Sn (T3, wt.%) and Mg-3Sn-0.5Li (TL305) are compared to show the effect of minor addition of 0.5% (wt.%) on the ageing response. Fig. 1 shows the ageing response for

different Mg-Sn alloys with/without containing Li at 160 °C and 200 °C for various periods. Apparently, the addition of Li will contribute significant ageing response, while ageing response in Mg-Sn alloy is quiet low. The reason why Li addition accelerates the ageing response will be investigated 3D atom probe and atomic resolved high angle annular dark field (HAADF)-scanning transmission electron microscopy (STEM).

The spatial resolution is anisotropic in 3DAP, and the resolution along the needle axis is the best, which is smaller than 0.25nm (distance between two layers of hcp structure). Therefore, the needle axis should be closely parallel to  $(0001)_h$  plane normal to obtain high resolution information of chemical distribution. The procedure of 3DAP sample preparation is as below. Firstly, the grain with normal direction close to  $(0001)_h$  is selected by electron backscatter diffraction (EBSD) system. Then the needle is prepared by Focus ion beam (FIB) system equipped in scanning electron microscope (SEM, Quanta 200, FEI). The 3DAP data is taken with CAMECA Leap 4000 at 35-50K. A pulse fraction of 20% and a pulse frequency of 200 kHz are used.



Fig. 1 The ageing response for different Mg-Sn alloys.

Fig. 2 shows the HAADF-STEM images aged at 160°C for 30min for Mg-Sn-Li alloy. According to Z principle, the bright contrast in the image is due to the Sn. Whether the clusters contain Li or not will be further verified by 3DAP. Another possible question is may be the precipitates are small and embedded in the matrix, thus a [0001] view of the precipitates is needed.



Fig. 2 HAADF-STEM images aged at 160°C for 30min for Mg-Sn-Li alloy. (a) Low Mag view, (c) Atomic structure. The zone axis is along [11-20].

Fig. 3 shows the corresponding 3DAP result. Actually, the Sn and Li atoms are tended to be together to form precipitates or cluster. The concentration of the clusters is shown in Fig. 3b, and the ratio of Sn and Li is about 1.4:1.



Fig. 3 3DAP for the sample aged at 160°C for 30min for Mg-Sn-Li alloy. (a) Element distribution of Sn and Li, (b) The concentration profile across a precipitate.

Fig. 4 shows HAADF-STEM images aged at 160°C for 165min for Mg-Sn-Li alloy. Obvious precipitates are observed from [11-20] zone axis. There may be other precipitates with interface paralleling to the (0001) plane, which needs further investigation. The precipitates may be Li2MgSn, and the lattice parameter is 0.688nm. The orientation and habit plane is also determined in this work.



Fig. 4 HAADF-STEM images aged at 160°C for 165min for Mg-Sn-Li alloy. (a) Low Mag view, (c) Atomic structure

Fig. 5 shows the corresponding 3DAP result for long time ageing. The precipitate enriches of Li and Sn, lower than 50% and 25%, and the ratio between Sn and Li is nearly the same as short time ageing. The reason is unknown.



Fig. 5 3DAP for the sample aged at 160°C for 165 min for Mg-Sn-Li alloy. (a) Element distribution of Sn and Li, (b) The concentration profile across a precipitate.

In addition, new types of linear defects are found and no obvious segregation of Sn at the defects is shown according to the HAADF-STEM image. This defect is not stacking fault, and it changes locally three layers in Fig. 6.



Fig. 6 HAADF-STEM images of planar defects aged at 160°C for 30min for Mg-Sn-Li alloy. (a) Low Mag view, (c) Atomic structure

# 2) The effect Al and Zn on precipitation in Mg-Sn alloy

Another project is aimed at studying the effect of Al and Zn in Mg-Sn by 3DAP. Two effects of Al and Zn have been found as shown in Fig. 7. The first effect is segregation to the interface of Mg<sub>2</sub>Sn, and the second effect is to form secondary particles for inhomogeneous nucleation of Mg<sub>2</sub>Sn. These effects would expect to be benefit to the precipitate strengthening effect by restricting the precipitates growth and increment of nucleation site. Fig. 7 Element distribution for the sample aged at 200°C for 10h for Mg-Sn-Al-Zn alloy by 3DAP. Sandwich type precipitates of Mg2Sn and MgAlZn are found. Moreover, there is a thin layer of Zn and Al around Mg2Sn precipitates due to the segregation. Fig. 8 shows the concentration profile through the precipitate and it shows peaks at the interface. The segregation could be more than 5 at. % in the interface.



Fig. 7 Element distribution for the sample aged at 200°C for 10h for Mg-Sn-Al-Zn alloy by 3DAP.



Fig. 8 Element distribution for a precipitate in Mg-Sn-Al-Zn alloy by 3DAP. (a) Sn, (b) Zn, (c) HAADF-STEM image, (d) Concentration profile across the precipitate.

# 3) The preference of crystallographic feature for precipitates on the grain boundary in Mg-Al-Zn alloy

The purpose of this project is to investigation on the precipitation crystallography at the grain boundary. The precipitate on the grain boundary is typically larger than intragranular precipitation, and the precipitates at the triple junctions of grain boundaries are even larger, indicating the effect of defects on the precipitation. The orientation relationship between the precipitate and the matrix has been determined, and it holds Burgers orientation relationship with at least one of the neighboring grain. The grain boundary orientation is determined by combing the FIB and EBSD mapping. The relationship between the precipitates and the orientation of grain boundary will be further analyzed.



Fig. 9 EBSD mapping of Mg17Al12 in AZ80 sample. (a) Image quality mapping, (b) Orientation mapping (IPF-Z), (c) Phase mapping.

# Summary

1. Li and Sn tend to segregate and form Li-Sn clusters in Li modified Mg-Sn alloy.

2. The Li-Sn clusters transform to Li-Sn enriched precipitate, and the content of Li and Sn deviates from  $Li_2MgSn$ .

3. The effect of Al and Zn in Mg-Sn is investigated by 3DAP. Two effects of Al and Zn have been found. The first effect is segregation to the interface of  $Mg_2Sn$ , and the second effect is to form secondary particles for inhomogeneous nucleation of  $Mg_2Sn$ .

4. The precipitation of  $Mg_{17}Al_{12}$  precipitates on grain boundary has been characterized by EBSD method, and the precipitates hold Burgers orientation with one of the grains.

# Future Plan:

Due to time limitation, we only finished part of the work, further experimental or theoretical work should be done in near future.

1. The stability of Li on planar defects will be revealed, and the structure of the tips will be characterized further.

2. Effect of Li on higher Sn (or other) alloys will be further investigated.

3. The preference of crystallographic features for  $Mg_{17}Al_{12}$  on the grain boundaries will be further analyzed based on crystallographic models.

4. Write at least one paper based on the work mentioned above.

# Acknowledgement

The supported by the Global Institute for Materials Research Tohoku (GIMRT), Japan [Grant No.19K0503] is greatly appreciated.

# Alloying elements distribution in the complex microstructure of Al added carbide free bainite steels

Luyao Fan, Jianing Zhu, Haokai Dong, Hao Chen Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, China

#### Host Professors at IMR: Yongjie Zhang, Miyamoto Goro, Furuhara Tadashi

Abstract: Carbide free bainite steels (CFB) has attracted significant interest from both academia and industry due to its excellent balance of strength and ductility. Al is regarded as a promising substitution of Si to suppress the carbide formation. However, the effect of Al addition on the bainite transformation is still not well understood. In this project, kinetics of bainitic transformation at 400°C,450°C and 500°C in an Fe-0.2C-3Mn-2Al(wt.%) alloy is investigated by dilatometer. Carbon concentration in retained austenite are measured by X-ray diffraction(XRD) and electron probe micro analysis(EPMA). The experimental results are preliminarily compared with various model predictions, including Pare-Equilibrium(PE), Local-Equilibrium(LE), Gibbs Energy Balance(GEB), WBs and T<sub>0</sub> models. However, it is found that except the PE model, all the other models agree with the experimental results to some extent. Therefore, it is hard to conclude the best model to describe the effect of Al addition on the bainite transformation kinetics based on the present results.

Keywords: transformation kinetics, carbide free bainite, austenite, carbon partitioning

#### **1.Introduction**

Carbide free bainite steels (CFB) has attracted significant interest from both academia and industry due to its excellent balance of strength and ductility. The typical microstructure of CFB steels consists of the strong bainitic ferrite with a length of ~10 $\mu$ m and a thickness of ~0.2 $\mu$ m, and a certain amount of retained austenite. Retained austenite would transform into martensite during deformation, leading to the so called transformation induced plasticity effects. In order to obtain retained austenite, Si is usually added into CFB steels to suppress carbide formation during the bainite transformation. However, Si addition may deteriorate the galvanizability of the steel due to the formation of Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> on the steel surface, and thus restrict its practical application in the automotive industry. It has been found that Al can also suppress carbide precipitation during bainitic transformation. Al addition could also significantly affect the kinetics of bainite transformation as it changes the chemical driving force for the transformation. However, bainitic transformation in the Al added CFB steels was not much investigated yet.

In this study, kinetics of bainite transformation and carbon partitioning behavior in the Al added CFB steels were preliminarily investigated using various techniques (e.g. SEM, EPMA, XRD etc.), and the experimental results are compared with the PE, LE, Gibbs Energy Balance(GEB), WBs and T<sub>0</sub> models[1-7].

#### 2.Experimental procedure

As Al can significantly accelerate the kinetics of ferrite formation, it is challenging to avoid grain boundary ferrite formation during cooling in the Fe-C-Al ternary alloys. Mn can retard grain boundary ferrite formation, and the effect of Mn on the bainitic transformation is relatively clear at present. Therefore, in this work, an Fe-0.2C-3Mn-2Al(wt.%) steel was selected to investigate the effect of Al addition on bainitic transformation. The detailed composition of the steel is shown in Table 1. The steel was melted in vacuum and followed by hot-forging and hot-rolling. Homogenization in Ar atmosphere at 1200°C for 48 hours was performed to eliminate segregation.

	Table 1. Ch	emical composition	(mass%)	Al Fe				
Steel	С	Mn	Al	Fe				
0.2C3Mn2Al	0.21	3.04	1.98	Bal.				

The kinetics of isothermal bainite transformation was measured by a Bahr 805A dilatometer with cylinder samples of  $10 \text{mm} \times \Phi 5 \text{mm}$ . The samples were slowly heated to 950°C and held for 5min for full austenitization. They were then rapidly cooled to 400°C, 450°C or 500°C for isothermal treatment until the bainite transformation was fully completed, as shown in Figure 1.

The microstucture of the samples were observed by OM, SEM and EBSD. Carbon distribution in bainitic ferrite and retained austenite was measured using EPMA. The OM samples are etched by 3% Nital. The XRD, SEM, EBSD and EPMA samples are all finely grinded and then electrolytically polished with 20% HClO<sub>4</sub> and 80%  $C_2H_5OH$  for about 60s. The scanning speed of XRD was 1°/min.



Figure 1.Sketch of the heat treatment process

#### 3. Results and discussion

Fig. 2 shows the dilatation as a function of time during the isothermal bainite transformation at various temperatures. It shows that with decreasing transformation temperature the kinetics of bainitic transformation increase, and the degree of transformation also increases. Figure 3 shows the OM and SEM images of the Fe-0.2C-3Mn-2Al samples transformed at various temperatures. A mixture of bainitic ferrite and film-liked retained austenite was found in all samples. From a higher magnification SEM image as shown in Figure 3(b)(d)(f), it can be confirmed that the precipitation of carbides during bainitic transformation in the Fe-0.2C-3Mn-2Al samples was effectively suppressed.



Figure 2. Length changes of the specimens as a function of time



Figure 3. OM and SEM images of the Fe-0.2C-3Mn-2Al samples transformed at (a)-(c) 400°C, 250s; (d)-(f) 450°C, 160s;(g)-(i) 500°C, 120s

Figure 4 shows the EBSD image quality map of the specimen transformed at various temperatures. The width of bainitic ferrite is about  $1\mu m$ . Retained austenite is marked in green and the black regions are identified as fresh martensite due to its poor image quality.



Figure 4. EBSD image quality maps of the Fe-0.2C-3Mn-2Al sample transformed at (a)400°C for 250s, (b)450°C for 160s, (c)500°C for 120s with phase maps marking retained austenite in green

Figure 5 shows the X-ray diffraction pattern of the samples isothermally transformed at 400  $^{\circ}$ C, 450  $^{\circ}$ C and 500  $^{\circ}$ C respectively. The volume fraction of retained austenite at 400  $^{\circ}$ C, 450  $^{\circ}$ C and 500  $^{\circ}$ C are estimated to be 10.0%,15.4% and 1.9% respectively. The average carbon concentration in retained austenite can be estimated from the austenite lattice parameter[8], which is shown in Fig 8.



Figure 5. X-Ray diffraction pattern of the samples transformed at 400°C,400°C and 500°C

Figure 6 and Figure 7 shows the microstructure and the corresponding carbon distribution of the samples transformed at 500°C and 450°C measured by EMPA. It can be qualitatively found that the fluctuation of carbon content match well with the distribution of bainitic ferrite and austenite in both samples. Carbon is substantially enriched in retained austenite but depleted in bainitic ferrite. However, we also found that carbon concentration varies to some extent with different austenite grains. This may be due to the ultrafine microstructure in the Al added CFB steels, and the width of retained austenite film is near the resolution limit of EPMA. Since the microstructure formed at 400°C is even finer, the EPMA results is not reliable (not shown here).



Figure 6. (a, c, e) SEM images showing the microstructure of Fe-0.2C-3Mn-2Al alloy isothermally transformed at 500  $^{\circ}$ C for 120s, and (b, d, f) the corresponding carbon profiles measured by FE-EPMA along the lines in (a), (c), and (e), respectively.



Figure 7. (a, c, e) SEM images showing the microstructure of Fe-0.2C-3Mn-2Al alloy isothermally transformed at  $450^{\circ}$ C for 160s, and (b, d, f) the corresponding carbon profiles measured by FE-EPMA along the arrows in (a), (c), and (e), respectively.

In Figure 8, carbon concentration in retained austenite estimated from XRD measurements are plotted together with NPLE, PE, GEB, WBs and  $T_0$  model predictions. The average carbon content in retained austenite estimated from XRD data are comparable, while carbon content measured by EPMA is in general substantially smaller at the same transformation temperature. Obviously, the PE prediction is higher than all these experimental results. The GEB and WBs model predictions match well with the experimental results while the discrepancy between  $T_0$  and NPLE model predictions and experiments is not so distinct. Based on these results, it is hard to determine the model that best describes the effect of Al addition on the bainite transformation kinetics.



Figure 8. The predicted and experimentally estimated carbon concentration in retained austenite

#### 4. Summary

The addition of Al can significantly suppress carbide formation during the bainite transformation in the Fe-0.2C-3Mn-2Al(wt.%) alloy. The bainitic microstructure formed at 400, 450 °C and 500 °C is rather fine with a width of ~1 $\mu$ m. Carbon concentrations in retained austenite measured by XRD are relatively close while those measured by EPMA result is significantly smaller. By comparing the experimental results with various kinetic model predictions, it is found that PE model deviate significantly from experiments, while the other models, i.e. the LE, GEB, WBs and T<sub>0</sub> models, agree with the experimental results to some extent. Therefore, it is hard to determine best model to describe the effect of Al addition on the bainite transformation kinetics based on the present results. Further experiments are required.

#### Acknowledgement

This work is supported by the RDG program (19K0504) from GIMRT.

### **Reference**

- 1) Hultgren A: Trans. Am. Soc. Met. 39 (1947) 915
- 2) Coates D E: Mater. Trans. 4B (1973) 395
- 3) Chen H, Van Der Zwaag S: Acta Mater. 72 (2014) 1
- 4) Zhang C Y, Yang Z G, Enomoto M, et al: ISIJ Int. 56 (2016) 678
- 5) Zener C: Trans. AIME 167 (1946) 550.
- 6) Bhadeshia H, Edmonds D: Acta Metall. 28 (1980) 1265
- 7) Leach L, Kolmskog P, Hoglund L, et.al A: Metall. and Mater. Trans. A 49 (2018) 4509
- 8) Holmes B, Dyson D J: J Iron Steel Inst. 208 (1970) 469

# Effects of austenite reversion behavior on the retained austenite in low alloy TRIP

#### steel

Xianguang Zhang<sup>1</sup>, Goro Miyamto<sup>2</sup>, Tadashi Furuhara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing (USTB), Beijing 100083, China <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Intercritical annealing, reverted austenite, austempering, retained austenite

Transformation induced plasticity (TRIP) steel with martensitic matrix is an ideal material for automotive steel due to its excellent high strength and ductility balance and stretch-flangeability. The TRIP steel martensite matrix is fabricated through intercritical annealing and austempering treatments taken martensite as an initial structure. The content and stability of retained austenite (RA) plays a key role in controlling the ductility of the TRIP steel. However, the previous studies were mainly concerning the effects of austempering conditions on the content and stability of RA. There is no systematic study on the effects of austenite reversion on the RA up to now. In the present study, the effects of austenite reversion on the RA was studied. It was found that the morphology of reverted austenite largely determined the morphology of retained austenite. The retained austenite inherited the Mn content in the former reverted austenite region and further enriched with carbon. Bothe X ray and atom probe measurement show that the carbon enrichment exceeded the  $T_0$  prediction.

#### **<u>1. Introduction</u>**

Low alloy transformation induced plasticity (TRIP) steel with martensitic matrix is an ideal material for automotive steel due to its excellent high strength and ductility balance and stretch-flangeability. The content and stability of retained austenite (RA) is a key factor determines the ductility of the TRIP steel. The RA in the low alloy TRIP steel with martensitic matrix is obtained though austenite reversion by intercritical annealing and austempering. However, the previous studies were mainly concerning the effects of austempering temperature and time on the content and stability of RA. There is no systematic study on the effects of austenite reversion on the RA up to now. Recently, it was reported <sup>[1-2]</sup> by the present authors that fine acicular and coarse globular austenite were formed during intercritical annealing of martensite structures, and Mn and Si are clearly partitioned between acicular austenite and tempered martensite (TM) matrix. The morphology and composition of the reverted austenite should have a strong influence on the RA after intercritical annealing. In order to well control the RA, it is important to clarify the effects of austenite reversion on the formation of RA and the mechanisms behind it.

#### 2. Experimental procedure

A Fe-2Mn-1.5Si-0.28C low alloy steel is used in study. The samples cut from a hot rolled plate were homogenized at 1423 K in a vacuum tube for 24 h. After the homogenizing treatments, no obvious segregation of the alloying element was detected by electron probe microanalysis. The homogenized samples were austenitized at 1323 K for 1.8 ks, and then quenched into ice brine to obtain full martensitic microstructures with prior austenite grain size of approximately 200  $\mu$ m. The subsequent intercritical annealing and austempering treatments were carried out by isothermal holding in a salt bath. Thin specimens  $0.8 \times 10 \times 8$  mm<sup>3</sup> in size were used to shorten the heating time before reaching the salt bath temperature. Preliminary experiments found that the volume fraction of reverted austenite can reach the steady state after intercritical annealing at 1003 K for 10.8 ks and 1048 K for 6 s, respectively. The same conditions were adopted in the present study for the intercritical annealing. Then, the intercritical annealed samples were austempered at 673 K for various periods. Microstructural characterizations were carried out by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and

electron backscattered diffraction (EBSD) techniques. In addition, the C, Mn and Si contents at the RA and Tempered martensite interface were measured by atom probe tomography (APT). The volume fraction of RA and the average C content were measured by X-ray diffraction (XRD) method.

#### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the change in microstructure after intercritical annealing (ITA) and austempering treatments. Acicular austenite grains were formed after annealing at 1003 K for 10.8 ks. By austempering at 673 K for 600 s, the acicular austenite grains were partially decomposed into bainitic ferrite (BF) and became thinner, as shown in Fig. 1(b). The amount of RA was measured to be 26.3% by XRD. In contrast, coarse globular and acicular austenite mixed structures were formed after annealing at 1048 K for 60 s, in which the acicular austenite is thinner than that formed after annealing at 1003 K for 10.8 ks shown in Fig. 1(a). After austempering at 673 K for 600 s, thin film and fine blocky untransformed austenite were formed, and the amount of RA was measured to be 32.2%.



Fig. 1 Microstructure change of the specimen after intercitical annealing at (a) 1003 K for 10.8 ks and (b) austempering at 673 K for 600 s; (c) intercitical annealing at 1048 K for 60 s and austempering at 673 K for 600 s. γ<sub>A</sub>(M): acicular γ (martensite at room temperature), γG(M): globular γ, TM: tempered martensite, UA: untransformed austenite, RA: retained austenite.

To confirm the existence of RA after austempering, EBSD analyses were carried out. Fig. 2(a) shows the backscattered electron image after ITA at 1003 K for 10.8 ks and austempering at 673 K for 600 s. Fig. 2(b), 2(c) and 2(d) shows the ferrite ( $\alpha$ )+austenite ( $\gamma$ ) orientation map,  $\gamma$  orientation map and phase map of the same area. Both  $\alpha$  and  $\gamma$  phases can be well detected by the EBSD measurements, and the existence of thin film RA is confirmed. Fig. 3(a) and (b) show the SEM image and  $\gamma$ -orientation map of the same area after ITA at 1048 K for 60 s and austempering at 673 K for 600 s. It is quite clear that globular austenite decomposed into fine blocky RA. Therefore, the morphology of the reverted austenite largely determined the morphology of the RA after austempering.

The carbon content of RA is an important parameter, which determines the stability of RA. The carbon content in RA is quantitatively analyzed both by XRD and APT methods. Fig. 4 shows C, Mn and Si maps and their profiles across RA / TM+BF interface measured by APT after ITA at 1003 K and austempering at 673 K for 600 s. Significant enrichment of C into RA is clearly observed. The carbon content is measured to be 1.2 mass% near the interface.

The quantified C contents in RA measured by APT and XRD methods after ITA at both 1003 K and 1048 K and austempering at 673 K for 600 s are summarized in Fig. 5, in which the  $T_0$  lines with uniform bulk composition and Mn/Si

partitioned during ITA were plotted for comparison. The C contents are all exceeded the T<sub>0</sub> predictions for both cases.



Fig. 2 (a) Backscattered electron image after ITA at 1003 K for 10.8 ks and austempering at 673 K for 600 s; (b)  $\alpha$ + $\gamma$  orientation map, (c)  $\gamma$  orientation map and (d) phase map of the same area.



Fig. 3 (a) Backscattered electron image after ITA at 1048 K for 60 s and austempering at 673 K for 600 s; (b) γ orientation map of the same area.



Fig. 4 (a) C, Mn and Si maps and (b) their profiles across RA/TM+BF interface after intercritical annealing at 1003 K for 10.8 ks and austmpering at 673 K for 600 s.



Fig. 5 C contents min RA measured by APT and XRD methods.

#### 4. Conclusion

In this study, the effects of intercritical annealing on the retained austenite after austempering was investigated. It was found that the morphology of reverted austenite largely determined the morphology of retained austenite. Fine acicular austenite results in film retained austenite, while coarse globular austenite leads to blocky retained austenite. The retained austenite inherited the Mn content in the former reverted austenite region and further enriched with carbon. Bothe X ray and atom probe measurement show that the carbon enrichment exceeded the  $T_0$  prediction.

#### **Acknowledgement**

One of the authors X. Zhang gratefully acknowledges the financial support from GIMRT during this research performed at Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University.

#### Reference

- 1) X. Zhang; G. Miyamoto; T. Kaneshita; Y. Yoshida; Y. Toji; T. Furuhara: Acta Mater. 2018, 154: 1–13.
- 2) X. Zhang, G. Miyamoto, Y. Toji, S. Nambu, T. Koseki, T. Furuhara: Acta Mater., 2018, 144: 601-612.

# シミュレーションによる摩擦と高効率熱電材料の基礎研究

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

Simulation studies for friction mechanism and high-efficiency thermoelectric materials Yasuhiro Senda, and Koji Akai<sup>1</sup>

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Ube 755-8611 <sup>1</sup>Faculty of Global Science Studies, Yamaguchi University, Yamaguchi 753-8541

Keywords: multi-scale modeling, friction, energy dissipation, thermoelectric material

The multi-scale modeling is capable of investigating material properties or system behavior ranging from macroscopic to atomic scales. To investigate the properties of the friction, we have proposed a computational model that concurrently couples motions of atoms at microscopic contact area to macroscopic motion using classical molecular-dynamics method. This model enables us to understand the mechanism of the energy dissipation and stick-slip motion in the friction from microscopic view point. We have also studied the electronic structure on type-I clathrate Na-Ga-Ge that is a candidate of the high-performance thermoelectric materials with the multi-valley band structure. The multi-valley band structure is brought by the bond net-work of host atoms, and its characteristic band is shifted by the guest Na ion to the bottom at the conduction band. It is very interesting viewpoint for design of multi-valley band engineering.

#### <u>1. はじめに</u>

産業界における摩擦と熱の放出によるエネルギー損失は膨大である.本研究では摩擦を低減化し,排出される熱を有効に活用するための基礎的な研究として,(1)低摩擦実現へ向けた原子スケールでの摩擦の仕組みの解明(2)熱エネルギーから効率的にエネルギーを取り出すための熱電材料の研究を実施した.

(1)の研究では、金研共同研究で開発したマルチスケール・シミュレーション法(MS法)を用いて摩擦の 基本的なしくみを原子スケールから明らかにした.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、接触面の原子の振る舞いと摩擦との関係を調べた.さらに、計算材料 学研究部門の久保百司教授との共同研究により、液中での摩擦の仕組みの解明へ向けた研究を開始した.

(2)の研究において、高性能な熱電材料には高い熱電能と電気伝導、低い熱伝導が要求される.クラスレート半導体は特徴的な原子配列によりガラス並みに低い格子熱伝導が実現しており、熱電材料として注目している.課題は熱電能と電気伝導に代表される電子物性であり、高い熱電性能をもたらす電子物性の発現がきたいされる.本研究ではこの課題に対して、バンド構造のマルチバレイ化の可能性を検討している.これまで、マルチバレイ型バンド構造を持つ Cs-Sn 系を検討してきた.今回は、同じタイプ I 構造を持つ Na-Ga-Ge系に着目する.

#### 2. 計算・シミュレーションの方法

(1)の研究では、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)の 計算モデルを,MS法を用いて作成した.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バネとする.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.

(2)の研究に関して、熱電変換材料の高性能化については、色々なアプローチがあるが、本研究ではマルチバレイ型のバンド構造を実現することで、出力因子を向上させることに注目している。いわゆるバンドエンジニアリングとなるため、電子構造の解析が中心となる。電子構造の計算には密度汎関数法に基づく計算パッケージを用いた。対象とするクラスレート半導体はかご状の原子配列を持ち単位格子内に多数の原子

を持つことが特徴であり、当然、実空間構造が複雑であるとともに、それを反映するバンド構造も複雑になり、結果の可視化による解析も検討を行なった.

#### 3. 結果および考察

(1)の研究では、NaCl イオン結晶表面での FFM モデルを作成し、プローブ(探針)一試料表面の接触 面に発生した摩擦力を調べた.カンチレバーの走査により、NaCl 格子構造にひずみが生まれ、ひずみ応力が 閾値を超えたときに、すべり面が発生してカンチレバーが急激に移動した.これらの挙動は、いわゆるステ ィック・スリップ(SS)モードと呼ばれ、一般に摩擦が生じる場面では頻繁に観測される.接触面で原子ス ケールのすべり面が発生することにより FFM でミクロな SS モードが観測されることを見出した[1].滑り摩 擦力は有限温度での熱振動の影響を受ける.この熱振動によって摩擦力のすべり速度依存性が現れることが 知られているが、接触面での原子の挙動やその熱振動が摩擦に与える影響は依然明らかではない.そこで、 本研究の FFM モデルを用いて、熱振動が原子スケールの SS モードに与える影響を調べた.①接触面での温 度上昇とともに SS モードでの摩擦力が低下すること、②接触面での原子の熱振動の影響により、SS モード での摩擦力に速度依存性が現れることを示した[2].

(2)の研究で着目するタイプI構造のクラスレート半導体 Na-Ga-Ge(NGG)はn型特性を持ち,伝導帯端のバンド構造が熱電性能を特徴づける.同様にタイプI構造のクラスレート半導体であり,無次元の熱電性能指数が1を超える Ba-Ga-Ge(BGG)系のバンド構造と比較しておく.NGGのバンド構造はX点にバンド端があり,M点付近ではバンド端から 0.1eV 程度高エネルギー側で分散の小さなバンド構造となっている.BGGでは,M点に価電子帯のバンド端がある.一般に,ゲスト原子のイオン半径が小さくなるとX点が下がる傾向を持ち,NGGの場合もBaに比べNaのイオン半径の方が小さいため,バンド端がM点からX点への変化している.この時,バンドのエネルギーが0.1eVと比較的小さいこととM点近傍のバンドの分散が小さく状態密度が大きいことから,マルチバレイ構造に特有の大きな熱電能が期待できることである.更に,マルチバレイ構造の起源を明確にするため,価電子帯端のバンドに強く影響するゲストを抜いた仮想構造でバンド構造を計算し,マルチバレイ型のバンド構造が価電子帯に埋もれる形で現れることがわかった.なお,これによるホスト原子軌道とゲスト原子軌道の関係については,3次元での可視化の検討を進めている.

#### <u>4. まとめ</u>

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マルチスケールな摩擦のシミュレーションを 実施した.摩擦力顕微鏡における接触面での原子の挙動やその熱振動が摩擦に与える影響を明らかにした. 低摩擦の実現に向け,液中あるいは潤滑剤中での摩擦のメカニズムを解明するために,久保百司教授との共 同研究を通して液中での摩擦の研究を開始した.

タイプI構造を持つクラスレート半導体 Na-Ga-Ge のマルチバレイ型バンド構造に対して,実空間の原子配 列と逆格子空間のバンド構造の関係に注目しつつ計算を行った.その結果, Na-Ga-Ge のマルチバレイ型のバ ンド構造は主にゲスト原子である Na の s 軌道により構成される描像ではなく,ホスト原子の軌道ネットワー クが強く影響していることが示唆される結果を得た.つまり,ホスト格子のバンドがベースとなり, Na の影 響を受けることで,バンド端に現れ,電子物性を特徴づけていることがわかった.

#### <u>謝辞</u>

本研究は、東北大学金属材料研究所の計算材料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>

- "Computational model for friction force microscopy: stick-slip motion and thermal energy on surface", Y. Senda, Appl. Phys. Express Vol. 12 045505(2019).
- "Effect of thermal fluctuation of atoms on stick-slip motion in sliding friction studied by a computational model" Y. Senda, to be submitted.

## Laser induced magnetization dynamics in lanthanides

研究代表者: Charles Univ. Carva Karel 研究分担者: Tohoku Univ., IMR Michi-To Suzuki

Title of the cooperative research in English

Sasakama Date, Momiji Narugo<sup>1</sup>, Dozo Aoba<sup>2</sup>, Yu Akiu<sup>2</sup>, Sakura Hirose<sup>3</sup>, Rika Sakunami<sup>3</sup> Department of Science, Sendai University of Technology, Shiroishi 989-9001 <sup>1</sup>Graduate Student, Department of Science, Sendai University of Technology, Shiroishi 989-9001 <sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8599 <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: magnetism, first-principles calculation

In order to study the coupling between 4f and 5d moments in lanthanides, the spin dynamics model generalized to an orbital-resolved form will be used. We will calculate exchange splitting in Tb and other lanthanides as a function of angle between 4f and 5d moments and magnetic disorder. The results will be compared to the existing ones for Gd. We will also examine the possible change of the exchange interaction between lanthanide atoms. Overall, ultrafast dynamics in lanthanides possess many open questions, for example the different response in Gd and Tb. An explanation for that is missing, it has just been speculated that this fact is connected to the presence of orbital momentum in Tb. The project will attempt to shed more light on this question. From a more general point of view the project helps to achieve the control of magnetism without classical magnetostatic fields, since lanthanides appear to play a crucial role in this quest.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

A very promising way to change the magnetization of thin magnetic layers is by means of ultrashort optical pulses, where a significant magnetization change on a sub-ps timescale can been achieved, as observed in pump-probe experiments. Despite significant effort, many unanswered questions remain in this field. Thermodynamically the situation is clear, the transfer of energy from the heated electronic system to the magnon system leads to magnetization decrease. However, on the very short timescale we have a chance to understand the spin change process on a deeper level.

Demagnetization experiments have also stimulated reopening old questions about the character of finite temperature magnetism, for example in Gd. The debate whether the d-electrons there follow rather the Heisenberg or the Stoner model can now addressed also with new tools to look at the excited state, where furthermore the state of 4f and 5d electrons can be distinguished. This is somewhat an extension of the above mentioned question, apart from transversal and longitudinal excitations one can also consider excitations of the 4f to 5d momentum coupling, as we have already done in our calculations for Gd.

In order to study the coupling between 4f and 5d moments in lanthanides, the spin dynamics model generalized to an orbital-resolved form will be used. We will calculate exchange splitting in Tb and other lanthanides as a function of angle between 4f and 5d moments and magnetic disorder. The results will be compared to the existing ones for Gd. We will also examine the possible change of the exchange interaction between lanthanide atoms. Overall, ultrafast dynamics in lanthanides possess many open questions, for example the different response in Gd and Tb [1]. An explanation for that is missing, it has just been speculated that this fact is connected to the presence of orbital momentum in Tb. The project will attempt to shed more light on this question. From a more general point of view the project helps to achieve the control of magnetism without classical magnetostatic fields, since lanthanides appear to play a crucial role in this quest.

#### <u>2. 方法(Procedure)</u>

The proposed theoretical research will benefit from several ab initio techniques:

i) the relativistic TB-LMTO-CPA method in the atomic sphere approximation [2, 3],

ii) the full-potential linearized augmented plane-wave (FLAPW) method as implemented in the WIEN2k program [4] and in the ELK program (<u>http://elk.sourceforge.net/</u>), Although all the above mentioned demagnetization experiments have to be done for thin

layers, bulk calculations often turn out to provide sufficient information for the studied effect, and the effect of interfaces will thus be neglected when possible, in order to maintain modest numerical requirements. In this visit, we intensively discussed about the collaborative theoretical research about the first-principles simulation of demagnetization and develop the program code for that.

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

In this visit, we discussed about the collaborative theoretical research concerning the simulations of magnetization dynamics based on first-principles calculations and new target materials to investigate. We shared understanding of recent progress of first-principles study of magnetization dynamics and further step to proceed the collaborative work.

We have studied this problem in Gd metal pumped by a fs laser, employing first principles exchange interaction between atomic moments, as well as the intra-atomic exchange between 4f and 5d orbitals. We have also calculated exchange splitting in Tb as a function of angle between 4f and 5d moments and magnetic disorder. Spin dynamics solution of the corresponding effective orbital-resolved Heisenberg Hamiltonian has shown disparate magnetization dynamics of the 4f and 5d moments, in a good agreement with the experiment. We have found that the different magnetic response in Gd and Tb is mainly due to orbital momentum, which has significant value in Tb, but is negligible in Gd. This orbital momentum accelerates spin-lattice coupling in Tb.

#### <u>4.まとめ(Conclusion)</u>

The visit has been succesfull. It has helped to accelerate research of the coupling between 4f and 5d moments in lanthanides, and their role in ultrafast magnetization dynamics. In the end we were able to understand the difference between Gd and Tb dynamics. We have agreed on new target materials to investigate.

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

We acknowledge the use of supercomputing system, MASAMUNE-IMR, at CCMS, IMR, Tohoku University in Japan.

#### <u>引用文献(Reference)</u>

[1] M. Wietstruk et al., Phys. Rev. Lett. 106, 127401 (2011)

[2] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, P. Weinberger, Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces (Kluwer, Boston, 1997)

[3] I. Turek, J. Kudrnovský, V. Drchal, Phys. Rev. B 89, 064405 (2014)

[4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien, Austria, 2001)

# 低合金 TRIP 鋼板の疲労特性およびプレス成形性

研究代表者:長野高専 長坂 明彦 研究分担者:東北大金研 北條 智彦

Fatigue Properties and Press Formability of High Strength Low Alloy TRIP Steel Sheets

Akihiko Nagasaka, Tomohiko HOJO<sup>1</sup>,

Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology (KOSEN), Nagano College, 716 Tokuma, Nagano 381-8550 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: v-bending, TRIP steel sheet, springback, residual stress, bainitic ferrite matrix

#### Abstract

Effect of retained austenite characteristics on V-bending in ultrahigh strength TRIP-aided steel sheets with bainitic ferrite matrix (TBF steel) was investigated for automotive applications. V-bending test was performed on a hydraulic testing machine using a rectangular specimen (50 mm in length, 5 mm in width, 1.2 mm in thickness) and 88-degree punch (2.0 mm in punch radius) and 88-degree die (die width in 12 mm, 0.8 mm in die radius) in processing speed of 1 mm/min. The main results are as follows.

- (1) The 0.2C-1.5Si-1.5Mn (mass%) TBF steel sheets were able to perform V-bending by strain-induced martensitic transformation of TRIP effect. On the other hand, ferrite-martensite dual-phase (MDP0) steel sheet of 900 MPa grade was not able to perform 90-degree V-bending because of initiation of crack in tension area.
- (2) TBF375 steel sheet of 1 100 MPa grade was able to enable the 90-degree V-bending that considered an amount of springback ( $\Delta \theta = \theta_2 \theta_1$ ), in which the  $\theta_1$  and the  $\theta_2$  are a bending angle on loading and a bending angle after unloading respectively, of more than 2-degree by controlling a punch bottom dead center.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年,自動車の衝突安全性と車体軽量化による燃費向上を目的として,ピラーやバンパービームには引 張強さ TS が 1470MPa 級のホットスタンプ部材が広く用いられている<sup>1)</sup>。これらの部材は将来的に 1470 MPa 級超高強度鋼板を冷間プレス成形によって製造される。そのため,1470 MPa 級超高強度鋼板を V 曲 げ加工<sup>24)</sup>により冷間でプレス成形するにはスプリングバックの影響を考慮する必要がある。冷間プレス加 工性,および衝突安全性を考慮する場合,残留オーステナイトの TRIP<sup>5)</sup> (Transformation Induced Plasticity) 効果を利用した低合金 TRIP 鋼板の適用が期待できる。とくに,母相をベイニティックフェライトとした TRIP 型ベイニティックフェライト (<u>T</u>RIP-aided steel sheet with <u>b</u>ainitic <u>f</u>errite matrix: TBF) 鋼板は次世代の超 高強度鋼板として期待される。しかしながら,低合金 TRIP 鋼板の V 曲げ加工に関する研究は十分に行わ れていない<sup>3)</sup>。

そこで、本研究では TBF 鋼板 3の 90°V 曲げ加工性の検討を行った。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

Table 1 に供試鋼の化学組成を示す。本研究では 0.2C-1.5Si-1.5Mn, mass%の化学組成を有する冷延鋼板 (板厚 1.2 mm)を用いた。この鋼板に 950°C×1200 s の y 域焼鈍と 375 および 450°C×200 s のオーステン パ処理を施し, TBF 鋼を作製した <sup>6.7)</sup>。以後,これらの鋼をオーステンパ処理温度  $T_A$  から TBF375 および TBF450 と呼ぶ。ここで、オーステンパ処理温度には、TBF 鋼の  $M_S$ 点(420°C)の前後の温度を採用した。  $M_S$ 点(420°Cは次式(1)より求めた <sup>7)</sup>。

 $M_{\rm S} = 550 - 361 \times (\%{\rm C}) - 39 \times (\%{\rm Mn}) - 0 \times (\%{\rm Si}) + 30 \times (\%{\rm Al}) - 5 \times (\%{\rm Mo}) \quad \cdot \quad \cdot \quad (1)$ 

比較として, (0.1-0.4)C-1.5Si-1.5Mn, mass%の化学組成を有する冷延鋼板に 780℃×1200 s の二相域焼鈍と 400℃×1000 s のオーステンパ処理を施した TRIP 型複合組織鋼 (TDP1~4 鋼) および 0.14C-0.21Si-1.74Mn, mass%を有する残留オーステナイト y<sub>R</sub> を含まないフェライト・マルテンサイト複合組織鋼 (MDP0 鋼) を 用いた。

Steel	С	Si	Mn	Р	S	Al
TBF	0.20	1.51	1.51	0.015	0.0011	0.040
TDP1	0.10	1.49	1.50	0.015	0.0012	0.038
TDP2	0.20	1.51	1.51	0.015	0.0011	0.040
TDP3	0.29	1.46	1.50	0.014	0.0012	0.043
TDP4	0.40	1.49	1.50	0.015	0.0012	0.045
MDP0	0.14	0.21	1.74	0.013	0.0030	0.037

Table 1. Chemical composition of steels used (mass%).



Fig. 1. Experimental apparatus for V-bending.

引張試験にはJIS13B号引張試験片を用い,インストロン型万能試験機により,クロスヘッド速度1mm/min (ひずみ速度2.8×10<sup>-4</sup>/s) で行った。

V 曲げ試験にはワイヤ放電加工した 50 mm×5 mm の短冊状試験片(圧延方向は長手方向に直角)を用い、油圧式疲労試験機により、88°V パンチ(先端曲率半径 2 mm,成形速度 1 mm/min)および 88°V ダイス(ダイス溝の幅 l=12 mm,ダイス肩半径 0.8 mm)で成形した<sup>2,3)</sup> (Fig. 1)。なお、基本鋼の TDP2 鋼において、負荷時の曲げ角  $\theta_1=92^\circ$ 、除荷後の曲げ角  $\theta_2=90^\circ$ になるようにスプリングバック量  $\Delta\theta$  (= $\theta_1-\theta_2$ )の 2°を考慮してパンチ下死点の変位  $S_{max}=10.6$  mm を設定し、下死点での保持時間 2 s で V 曲げ加工を行った<sup>8)</sup>。

残留オーステナイトの初期体積率  $f_{\gamma 0}$  (vol%) は X 線回折法 (Mo-K<sub>a</sub>線) により回折面 (200) <sub>a</sub>, (211) a, (200) <sub>y</sub>, (220) <sub>y</sub>および (311) <sub>y</sub>の5ピーク法を用いて求めた<sup>9</sup>。また,残留オーステナイト中の初期 炭素濃度  $C_{\gamma 0}$  (mass%) は Cr-K<sub>a</sub>線の回折面 (220) <sub>y</sub>から求めた格子定数  $a_y$  (nm)を次式(2)に代入して計算 した<sup>10</sup>。

 $C_{\gamma 0} = (a_{\gamma} - 0.35467) / 4.67 \times 10^{-3} \cdot \cdot \cdot (2)$ 

ビッカース硬さ試験には、ダイナミック微小硬度計(荷重 98.1 mN,保持時間 5 s,負荷速度 1.42 mN/s) により、鋼板の曲げ部断面パンチ側から x=0.1 mm 間隔に半径方向の硬さ分布を測定し、ビッカース硬さ HVで評価した。また、EBSD 解析(解析領域 40  $\mu$ m×40  $\mu$ m,ステップサイズ 0.2  $\mu$ m),FEM 解析,およ び残留応力測定(cosa 法,  $\alpha$  相, 30 kV, 1.5 mA, ヤング率 E=206 GPa,ポアソン比 v=0.3,X線の入射角 度 35.0 deg,試料距離 39.0 mm,  $\mu$ -X360s,パルステック工業(株))を行った。

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

Table 2 に供試鋼の  $\gamma_R$ を特性および機械的性質を示す。TDP 鋼において、C 添加量の増加に伴い、 $\gamma_R$ の初期体積率  $f_{i0}$ 、 $\gamma_R$ を中の初期炭素濃度  $C_{i0}$ および有効炭素濃度  $f_{i0} \times C_{i0}$ はそれぞれ増加する。TDP 鋼の引張強さ TS は高 C 鋼ほど高くなる。 $\gamma_R$ を含まない MDP0 鋼の降伏比 YR は 0.5 以下の低降伏比を示す。

TBF 鋼の  $M_{\rm s}$ 点(420°C)以下の 375°Cでオーステンパ処理を施した TBF375 の組織は主にベイニティックフェライトと  $\gamma_R$ をからなり、 $\gamma_R$ の大半はフィルム状に存在する  $^{70}$ 。一方、450°Cでオーステンパ処理を施した TBF450 では同様にベイニティックフェライトを母相とし、第二相として  $\gamma_R$ の他にマルテンサイトが存在する  $^{70}$ 。このとき、TBF375 と比べ、TBF450 の  $f_{\gamma_0}$ は増加する。また、引張強さ *TS* は TBF450 と比べ、TBF375 では 1100MPa 以上と高くなる。

Fig. 2 に TBF375, および TBF450 の曲げ荷重 P-変位 S 曲線を示す<sup>8)</sup>。Fig. 2 より, (O-A) は純粋曲げ変 形に相当する領域で,このときの曲げに必要な力は弾性曲げ変形から塑性曲げになるのに要する A 点の荷 重  $P_1$ である<sup>8)</sup>。一方,荷重が一時低減する (A-B) 間は板がダイス内に滑り込む過程の B 点の荷重  $P_2$ であ る。(B-C) 間は曲げが完了する段階の C 点の荷重  $P_3$ である。TBF375 は TBF450 に比較して  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ は 高くなる。これは, TS および降伏応力 YS の違いが一因と考えられる。また TBF 鋼は,それぞれスプリン グバック量が大きく,除荷後の曲げ角  $\theta_2$  は  $\theta_2$ =90°とはならなかったため,パンチ下死点を制御すること で, θ<sub>2</sub>=90°の V 曲げ加工が可能となった。なお, MDP0 鋼は V 曲げ部でクラックが発生し, 曲げ加工は困難であったが, TBF 鋼は, 残留オーステナイトのひずみ誘起マルテンサイト変態(SIMT)<sup>11</sup>によってき裂の発生を抑制したことに起因する。

Fig.3 に、V 曲げ加工におけるパンチ先端部板厚半径方向 x のビッカース硬さ HV 分布を示す。 Fig.3 より、曲げ部の引張側と圧縮側は曲げ部中立面と比べ、HV が高くなる。これは、引張側でのひずみ誘起マルテンサイト変態(SIMT)が一因と考えられる。また、TBF375 の引張側の HV が最も高く、TBF450 と TDP2 鋼の HV は同程度であることがわかる。

Fig. 4 に EBSD による TBF375 の相マップを示す。V 曲げ試験片断面において,(a)が無ひずみ部(母材)(b)が V 曲げ部凸側(引張側, x=1.1 mm)を示す。青色部分が母相のフェライト(bcc),赤色部分が残留オーステナイト(fcc)である。(b)の fcc=0.32 vol%は(a)の fcc=2.33 vol%と比べ,激減していることがわかる。これは、曲げ変形の際,残留オーステナイトがマルテンサイトにひずみ誘起変態したことを示唆する。V 曲げ中立面は弾性変形領域で、無ひずみ部と同様である。V 曲げ部凸側のひずみが最大となり、一方、圧縮 V 曲げ部凹側は圧縮変形が支配的であることから、残留オーステナイトがマルテンサイトに相変態する際の約 3%の体積膨張は抑制され、無ひずみ部に比較して、変態量は少ないが母相の転位密度が高くなることで、中立面と比べ、HV が高くなったと考えられる(Fig. 3)。以上のことより、ビッカース硬さ HV、および EBSD-相マップの関係から、TBF 鋼の 90°V 曲げのひずみ誘起マルテンサイト変態挙動を裏付けることができる。

Steel	$T_{\rm A}$	$f_{\gamma 0}$	$C_{\gamma 0}$	$f_{\gamma 0}  imes C_{\gamma 0}$	YS	TS	UEl	TEl	YR	$TS \times TEl$
	(°C)		(mass%)	(mass%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)		(GPa%)
TBF375	375	0.089	1.16	0.103	971	1154	4.4	7.8	0.84	9.0
TBF450	450	0.112	0.96	0.108	617	918	14.2	18.2	0.67	16.7
TDP1	400	0.049	1.31	0.064	429	651	27.8	37.2	0.66	24.2
TDP2	400	0.079	1.38	0.109	527	831	31.4	35.8	0.63	29.7
TDP3	400	0.132	1.41	0.186	562	895	28.6	32.2	0.63	28.8
TDP4	400	0.170	1.45	0.247	728	1103	29.2	32.8	0.66	36.2
MDP0	-	-	-	-	434	923	9.3	11.3	0.47	10.4

Table 2. Retained austenite characteristics and mechanical properties.

 $T_A$ : austempering temperature,  $f_{\gamma 0}$ : volume fraction of retained austenite,  $C_{\gamma 0}$ : carbon concentration in retained austenite,  $f_{\gamma 0} \times C_{\gamma 0}$ : total carbon concentration of retained austenite, *YS*: yield stress or 0.2% offset proof stress, *TS*: tensile strength, *UEl*: uniform elongation, *TEl*: total elongation, *YR*: yield ratio (=*YS/TS*) and *TS*×*TEl*: strength-ductility balance.



Fig. 2. Bending load (*P*)–punch stroke (*S*) curves for TBF375 and TBF450 steels.



Fig. 3. Variation in Vickers hardness (*HV*) at cross-section after bending for TBF375, TBF450 and TDP2 steels.



Fig. 4. Phase maps of bcc and fcc for TBF375 steel of (a) microstructure and (b) outer surface of specimen.

#### 4. まとめ (Conclusion)

ベイニティックフェライトを母相に有する TRIP 鋼(TBF 鋼)板の V 曲げ加工に及ぼす残留オーステナ イト特性の影響を調査した。主な結果は以下の通りである。

(1) 0.2C-1.5Si-1.5Mn, mass%からなる TBF 鋼の曲げ部断面の変形状態は,板厚最外表面側の塑性変形域で, ひずみ誘起マルテンサイト変態による TRIP 効果により,900MPa 級の MDP0 のような引張り側でのクラッ クの発生を抑制し,スプリングバックを考慮した 90°V 曲げ加工を可能にすることができた。

(2) スプリングバック量 Δθ (2°以上)の大きい残留オーステナイト初期体積率の高い 1100MPa 級の 0.2C-1.5Si-1.5Mn, mass%からなる TBF375 は、パンチ下死点を制御することで 90°V 曲げ加工を可能にすること ができた。

(3) ビッカース硬さ*HV*,およびEBSD-相マップにより,0.2C-1.5Si-1.5Mn, mass%からなるTBF 鋼の90°V 曲げのひずみ誘起マルテンサイト変態挙動を裏付けることができた。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

最後に、本研究の一部は東北大学金属材料研究所における 2019 年度研究部共同利用研究(課題番号: 19K0032)、東北大学金属材料研究所・一般研究および長野工業高等専門学校・2019 年度特別経費によって 行われた。ここに、深謝いたします。また、本研究に際しご協力をいただきました東北大学金属材料研究 所・東北大学大学院工学研究科の柴山由樹氏、三次元設計能力協会の丹羽嘉明氏、長野工業高等専門学校、 藤田雅也氏、大橋拓未氏、宮坂真湖氏、和田一秀氏、児玉創磨氏、小森雅己氏、齊藤大貴氏、廣瀬祐登氏、 市川孝夫氏、大久保雄也氏、佐藤孝幸氏にお礼申し上げます。さらに、残留応力測定はパルステック工業 (株)社製μ-X360s により測定された。ここに感謝申し上げます。

引用文献(Reference)

1) H. Fujimoto, K. Hamada, T. Okada and H. Fujii: *Quarterly J. Jpn. Soc. Welding Soc.*, **34** (2016), 285 (in Japanese).

2) H. Ogawa and T. Hanaya: Journal of the JSTP, 50 (2009), 399 (in Japanese).

- 3) J. Yanagimoto and K. Oyamada: ISIJ Int., 46 (2006), 1324.
- 4) M. You: FORM TECH REVIEW, The Amada Foundation, (2018), 15 (in Japanese).

5) V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr and R. Busch: Trans. ASM, 60, (1967), 252.

6) A. Nagasaka, K. Sugimoto, M. Kobayashi, Y. Kobayashi and S. Hashimoto: Tetsu-to-Hagane, 87 (2001) 607 (in Japanese).

7) A. Nagasaka, Y. Kubota, K. Sugimoto, A. Mio, T. Hojo, K. Makii, M. Kawajiri and M. Kitayama: ISIJ Int., 50 (2010), 1441.

8) S. Osada and Z. Yanagimoto: Kiso Karawakaru Sosei Kakou (Kaiteiban) (Plastic Working from the Basics (revised version)), Corona Sya, Tokyo, (2010), 77 (in Japanese).

9) H. Maruyama: J. Jpn. Soc. Heat. Treat., 17 (1977), 198 (in Japanese).

10) Z. Nishiyama: Marutensaito Hentai (Kihonhen) (Martensitic Transformation (Basic)), Maruzen, Tokyo, (1971), 13 (in Japanese).

11) K. Sugimoto, M. Kobayashi and S. Hashimoto: Metall. Mater. Trans. A, 23A, (1992), 3085.

# 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 鳥取大学 左納 伊織

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

structural observation

Takashi Matsuno, Ikumu Watanabe<sup>1</sup>, Tomohiko Hojo<sup>2</sup>, Iori Sanou<sup>3</sup> Engineering Faculty, Tottori University, Tottori 680-8552 <sup>1</sup>National Institute for Material Science, Tsukuba 305-0047 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>3</sup>Graduate School of Sustainability Science, Tottori University, Tottori 680-8550

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

Herein, microvoids in transformation-induced plasticity steel were analyzed using three-dimensional (3D) scanning ion microscopy. The micropillars, including the microvoids, were cut from a tensioned small round-bar specimen. Using scanning ion microscopy images with a 50-nm pitch, the pillars were sequentially sliced after image acquisition. The 3D image comprised sliced images and indicated extensive void coalescence because an elongated part of void was present in both the tension and normal directions. Furthermore, the electron back scattering diffraction analysis verified the existence of  $\gamma$ -phase near the void. The mechanism will be presented in detail in a future study; however, the initial microstructure has been analyzed in the proposed study. The  $\gamma$ -phase grains were colored manually because the  $\gamma$ -phase was partially transformed by focused ion beam technique. The proposed method successfully sectioned  $\gamma$ -phase in 2D images; therefore, all the slice images will be sectioned using this method in a future study.

#### <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 CO<sub>2</sub>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,昨年度(2018年度)においては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 元イメージ像の構築を試み,そのために Focus Ion Beam(FIB)によるスライス像の取得を行った.本年度において はこの画像中のボイド部と金属組織部のセクショニングを進めて実際に3次元のマイクロボイド像を作成,破壊 の起点の探索を試みた.加えて,変形前の初期組織の3次元像を得るべくマイクロボイド像と同様のスライス像 取得を行った.

#### <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 915℃まで加熱して 1200 秒保持した後, 450℃のオーステンパ後に油冷を行っている.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

# Table 2 Mechanical properties of the TBF steel

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

#### <u>2.2 観察用サンプル</u>

マイクロボイドの3次元像については、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40µm 程度の四辺形の柱を残すように加工した.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.この柱を FIB により20µm の四辺形柱へ成形し、これを0.05µm 間隔で FIB スライスした.この際のビーム強度は15 kV, 2.7 nA に設定した.比較的高いビーム強度でありスライスによって残留オーステナイトも変態してしまうが、元々変形部の残留オーステナイトは変形によってほとんどが変態してしまっている.そのため、スライスの時間的な効率を重視したものである.スライスの都度にガリウムイオンによる SIM(Scanning Ion Microscope)像を撮影し、加えて 0.5 µm 間隔で 0.1 µm ステップの EBSD 解析を行った.





Fig. 1 Initial shape of small-roundbar tensile specimen

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

初期組織についても電解研磨したサンプルに対してピコ秒レーザーにより 40 µm 角の柱を作成し,その後に FIB にて 20 µm 四方の柱へ成形した.スライスの際のビーム強度は 7.5 kV, 5.5 nA に設定した.残留オーステナ イトが完全には無くならない程度の強度として設定をしている.0.1 µm 間隔でスライスを行い,その都度に 0.1 µm ステップにて EBSD 測定を行った.

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

#### 3.1 3次元マイクロボイド像

Fig.3 のようなスライス部の SIM 像より, Fig.4 に示す三次元マイクロボイド像を作成した.3 次元像構築ソフトである Amira を用いた.

Fig.3 から引張軸に垂直方向に延伸したボイドであることが分かるが、スライスにより明らかとなった3次元像では引張軸に対しても延伸した箇所がいくつか存在する(Fig.4).ボイド上部がその代表的な部位となる.複数のボイドが連結して画像のような大きなボイドになったことが推測される.

Fig.5 は EBSD 像(IQ+Phase)である.ボイド近傍において未変態の γ 相が複数確認できる.これらの γ 相は引張 軸上に層を成すように分布している.ボイドが生成する事で近傍の応力が低下することで、このような破断寸前 の変形域においても未変態の γ 相が存在したものと考えられる.2020 年度においてはボイドの淵の組織を詳細に 分析することで、その起点を明らかにする.







Fig. 5 EBSD (IQ+phase map)

# 3.2 初期組織のスライス像

初期組織(変形前の組織)のスライス像(SIM 像)を Fig.7 に示す. Fig.8 は初期組織の EBSD 像(IQ+phase) である.残留γはFIBにより変態をしてしまったため、完全な形では残らなかった. IQ 値ではフェライトとの識 別がつくので、Fig.8 を参照に残留γ相が検出された IQ 値の高い粒を人手により塗りつぶした. Fig.9 にその画像 を示す. 2020年度においてはこれを全スライス(170枚)に実施する事で,3次元のTBF像を作成する.



Fig. 7 Continuous SIM images



Fig. 8 EBSD (IQ+phase map)



Fig. 9 Image of retained austenite colored

# 4. まとめ (Conclusion)

2019 年度の本研究テーマにおいては、2018 年度に撮像したマイクロボイドのスライス像を3次元化した.この ボイドは超高張力鋼である TBF 鋼の小丸棒引張試験部より切り出したものである.3次元像により複数のボイド が連結している事が推測された.ボイド淵の金属組織像の可視化を進め、破壊の起点がうかがえるまでの像を得 た.2020 年度に完全なものを作成し、ボイドの起点と成長、連結のメカニズムを明らかにする.

加えて TBF 鋼の変形前初期組織の 3 次元像も取得した.残留γ相が FIB により部分的に変態してしまったが IQ により識別が可能であった.γ相が検出される高 IQ 値の粒を人手で色を付けることで完全な TBF 鋼の組織像 を得る見込みを得た.2020 年度はこれを 170 枚のスライス像に適用し,3 次元像を作成する.

# 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-3

研究代表者:東工大先導原研 中瀬 正彦 研究分担者:東工大 針貝美樹 青山友花子 立岡壮太郎 増田歩 京大複合原科研 山村朝雄 東北大金研 白崎謙次 永井満家

Absorption study on specific trivalent lanthanide and valence-different uranium ions by ligand-immobilized soft materials-3

Masahiko Nakase<sup>1</sup>, Miki Harigai<sup>1</sup>, Yukako Aoyama<sup>1</sup>, Sotaro Tachioka<sup>1</sup>, Ayumu Masuda<sup>1</sup>, Tomoo Yamamura<sup>2</sup>, Kenji Shirasaki<sup>3</sup> and Mitsuie Nagai<sup>3</sup> <sup>1</sup>Laboratory for Advance Nuclear Energy, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, JAPAN <sup>2</sup> Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Asashiro-Nishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494, JAPAN <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8577

Keywords: hydrogels, adsorbent, ion recognition, uranium, thorium, lanthanide

Understanding of coordination chemistry of f-elements (actinide and lanthanide) not only in solution but also in soft material is important for development of highly selective adsorbents for treatment of spent nuclear fuels (SNFs). To develop selective adsorbents for f-element separations, general adsorption behaviors of hexavalent and tetravalent actinide (U(VI) and Th(IV)) and trivalent lanthanide (Ln(III)) by ligand-immobilized hydrogels were implemented and the relation between polymeric characteristics and complex structure was studied. The gel adsorbent thin-coated onto porous silica was also developed.

### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

原子力発電で発生する使用済み核燃料には少量でも高放射毒性のマイナーアクチノイド(MA)が含まれ, 随伴生成する化学的性質が類似したランタノイド(Ln)から分離することにより放射性廃棄物の減容化,最 終処分場面積の削減が可能となる. MA とランタノイド(Ln<sup>3+</sup>)のイオン認識,また同じ化学形態のf元素間 の分離は学術的にも重要である.そこで配位子に重合性官能基を付加して感温性モノマーと共重合したハ イドロゲル吸着材に注目した.配位子をゲル中に取り込むことでイオン認識はより複雑な化学に支配され, その諸因子が吸着に及ぼす影響を解明することでイオン認識性向上と新規分離手法,プロセスの提案が可 能となると考えた.種々のf元素(An と Ln の総称, An は 5d, Ln は 4d 元素)の系統性からイオン認識性を 理解するめ,6 価 U,4 価 Th 並びに3 価 Nd, Eu の吸着挙動等を調査した.最終年度はさらに工学適用性を 高めるために,多孔質シリカへの薄膜塗布と,これによるイオン認識性への影響,更に放射光施設での錯体 構造,高分子的観点からの検討を進めた.

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

ゲルの概念図と搭載した配位子を Figure 1 に示す.配位子搭載型吸着剤は, Nisopropyl acrylamide (NIPA)と N,N<sup>2</sup> methylenebis acrylamide (BIS)を一定割 合で加えた上で重合性官能基を有する配 位子と共重合した.NIPA/BIS の共重合ゲ





ルは、臨界温度(諸条件により変化する)を境に膨潤状態と収縮状態が変化する. バルク状のゲル吸着剤は既 報のように準備した[1]. 工学適用のための多孔質シリカの表面への薄膜塗布条件は固液比を変化させるこ とで行った. 吸着試験は既報のように、諸定量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、所定時間振とうして吸着させた後に水相中の金属イオン濃度の変化を ICP-OES で分 析することで吸着量を評価した[2].

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

架橋剤濃度を変化させて多孔質シリカに薄膜塗 布して合成した吸着材の SEM 画像を Fig 2 に示 す.まず所定量の多孔質シリカをバイアルにとり わけ,そこに何度かの施行の末決定した濃度の単 量体,架橋剤,架橋剤型配位子,重合開始剤を狙 った固液比となるよう DMF に溶かし,24 時間静 置して界面張力で全体に染み渡らせた.その後,オ ーブンで75℃,24 時間反応させた後に蒸留水で複 数回洗浄して性状の良い担持型の吸着材を得た.

Fig. 2 の(A),(B),(C)はそれぞれ NIPA, BIS, PDA 濃



**Figure 2** ゲルを塗布した多孔質シリカ SEM 画像

度が 1, 0.025, 0.05 mol/L, 1, 0.05, 0.05 mol/L, 1, 1, 0.5 mol/L とした条件である. 架橋剤である BIS, PDA 濃度 が低い場合は多孔質シリカの表面の微細な構造が見えるが, 濃度増加と共に粒子同士の凝集がみられ表面積が減 少する様子が観察された. 但し, PDA の重合性官能基はアリルであり、より重合しやすいアミド構造を有する BIS と異なり、PDA と NIPA のみではゲル化しなかった.

吸着実験では、シリカに担持した場合でも基本的な U, Th 吸着特性は変化しなかったが、バルク状態よりも単 位体積当たりのゲル体積、吸着剤濃度が低下するために抽出性能としてはバルクの方が良い結果を得た.一方で、 バルク状態では高分子の膨潤収縮性によって体積が大きく変化するゲルでも、シリカ担持した場合は肉眼では粒 径変化が見られなかったことから、シリカ担持型のゲル吸着材は膨潤・収縮特性を保ちながらもカラム剤として 抽出クロマトグラフィーに適用できると考えられる.吸着特性に加えて錯体構造に関する知見も調査した. SPring-8 BL14B1における時分割 XAFS による昇温過程における Eu 周りの動径構造変化を調べたところ、架橋 剤濃度が低いとゲルの膨潤・収縮状態変化に伴う錯体構造(配位数に対応するパラメータ)の変化が示唆された。 同条件で Photon Factory BL6A での SAXS 実験により、臨界温度を境に高分子の状態が変化する様子が観察さ れ、錯体構造と高分子鎖の状態、温度との明確な相関が見出された.架橋剤濃度を低下させると高分子の状態変 化が大きくなり、錯体構造変化も明確にみられるものの、吸着量は低下するトレードオフの関係にあることから、 吸着材を改良する際は、架橋剤ではなく単量体にf元素吸着性能を持たせたものを合成して検証する必要がある.

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

3年にわたるゲル吸着剤による施設利用共同研究を総括した.1,2年目は配位子合成,バルクゲル合成と基本的なU,Thの吸着挙動を調査して国際会議や論文で報告した[2,3].3年目は多孔質シリカに薄膜塗布した吸着材を合成し,抽出クロマトグラフィー法に適用可能な見通しを得た.各種放射光実験により錯体構造と高分子構造の相関に関する理解が進展した.放射光実験では核燃料物質の扱いの制限からゲルを構成する単量体である NIPA の酸素と相互作用しない Ln3+をf元素として用いたが,吸着実験からは UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>や Th<sup>4+</sup>はアミド酸素との相互作用が示唆されている.従って,今後 α 放射体実験室から U 試料を仕出して UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>や Th<sup>4+</sup>と NIPA のアミド酸素 との相互作用解明といった研究展開が考えらえる.

# <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) M. Nakase et al., Extended X-ray absorption fine structure study on gel/liquid extraction of f-block elements, Prog. Nucl. Sci. Technol., 5, 55–60, 2017
- 2) M. Nakase et al., Adsorption study of U and Th by *N*,*O* hybrid donor ligand-immobilized hydrogels, Separ Sci Technol, 54(12), 1952–1959, 2019

3) M.Nakase et al., Study on U/Th separation by monoamide-immobilized hydrogel adsorbents, GLOBAL2019, Seattle, US, 2019 (oral)

# 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:福井大原子力研 福元謙一 研究分担者:東北大金研 a 放射体 白崎謙次 福井大 藤田江示 三浦柊一郎 梅原弘平

Correlation between microstructural evolution and mechanical property change in neutron irradiated materials in JMTR

and JOYO

Ken-ichi Fukumoto<sup>1</sup>, Kenji Shirasaki<sup>2</sup>, Koji Fujita<sup>1</sup>, Shuichiro Miura<sup>1</sup>, Kohei Umehara<sup>1</sup>

## <sup>1</sup> RINE/Univ. of Fukui, 914-0055, Japan

<sup>2</sup> IMR/Tohoku Univ., 980-8577, Japan

A temperature-controlled irradiation experiment in a fast reactor, Joyo was conducted in 2006. In the framework of this experiment, vanadium binary alloys with undersized atom such as V-Fe and V-Cr alloys, were selected as representative target materials in order to evaluate the effect of temperature history during reactor operation for swelling behavior from a point of view for nucleation and growth rate of void formation.

Specimens were unalloyed vanadium, V-xFe (x=0.1, 1, 3, 5 at.%). Irradiation experiments were performed in a fast reactor, Joyo with an irradiation temperature controlled irradiation rig. A couple of irradiation conditions with or without temperature control called as MARICO-II irradiation capsule were performed with  $1.1x10^{26}$  n/m<sup>2</sup> at 472C for the temperature-control rig and  $3.0x10^{26}$  n/m<sup>2</sup> at 472C for the weeper rig (the temperature-uncontrolled and -monitored rig). Microstructural observation by TEM and micro-Vickers indentation were carried out as post irradiation experiments.

A bimodal distribution of void sizes can be seen in unalloyed vanadium irradiated in weeper rig in contrast to a unimodal distribution of void size in unalloyed vanadium irradiated in temperature controlled rig. It is expected that peak shift also related to differences in vacancy diffusion rate or void sink strength relative to additions of undersized solute elements, such as Fe. The temperature variation which overlaps different stages of defect cluster formation will influence the microstructural evolution.

#### 1. 緒言

原子力材料の中性子照射下における損傷組織発達過程を明らかにすることは照射下挙動予測や劣化予測診断を行う上で重要である。従来の中性子照射場では炉起動停止時の照射温度変動があり、一定照射温度に対する損傷組織発達からの各種特性変化を理解する上で障害となる。このためJMTR などで温度制御照射リグを用いた一定温度制御下での中性子照射実験から照射損傷組織発達やその機械的特性への温度履歴効果について明らかにすることに成功してきた。しかしJMTR では損傷量 0.1dpa 以下に限定され、1dpa 以上の重照射下における温度制御照射実験として常陽炉にて MARICO-II 照射リグを用いた照射実験を 2006~7 年に実施された。MARICO-II 照射リグは 2015 年夏に常陽炉から回収・解体され、2018 年夏に東北大金研大洗センターにて照射後試験が可能となった。本報告は MARICO-II 照射にて通常照射および温度一定照射したバナジウム合金の損傷組織 TEM 観察を行いスエリング挙動における照射温度履歴効果について明らかにする。

#### 2. 実験方法

試料はバナジウム合金V-xFe(x=0, 0.1, 0.3, 1, 3, 5) 二元系合金を中心に準備した。常陽炉のMARICO-II 照射では、ヒータ制御一定温度照射(照射温度472℃、中性子線量1.1x10<sup>26</sup>n/m<sup>2</sup>(E>0.1MeV))およびオンライ ンウイーバ通常照射(照射温度472℃、中性子線量3.0x10<sup>26</sup>n/m<sup>2</sup>(E>0.1MeV))で液体ナトリウム環境下で中性 子照射を行った。照射後試料は東北大金研仙台地区α放射体実験室に搬送され、電解研磨後加速電圧200kVで 室温TEM観察を行った。

#### 3. 結果

V-xFe 合金は 500℃近傍で中性子することにより大きくスエリング(ジャイアントスエリング) する性質を

持ち、ボイド形成に非常に敏感な材料である。このため照射による損傷組織への温度変動効果を判別する上 でボイド形成の観点から検証しやすい材料といえる。図1に V-xFeの MARICO-II 照射による損傷組織のボイ ドイメージ像を示す。得られた写真からボイドについて数密度及びサイズの分布を計測しボイド分布の従来 型商社と温度制御照射で比較した図を図2に示す。照射による組織観察からボイド形成分布を測定すること によって以下の照射温度変動影響が観察された。(1)従来型照射において線量あたりのボイド形成頻度は高 く、ボイド成長は抑制されている。(2)温度制御された照射においては数密度は低く、ボイド成長が著しい。 このため線量あたりのスエリングは温度制御材で高く計測された。(3)従来型照射では材料(V=0.3,1,3Fe) によってはボイド分布がバイモーダル分布を示しており、温度制御型はユニモーダル分布を示している。

これらの相違は雄従来型では低温⇔高温の交番照射によるボイド核である空孔型集合体の核形成が低温で 優先的に行われ高温で成長されるというプロセスを数回繰り返すことで、小さなボイド核が照射により形成 された移動点欠陥のシンクとして機能することにより優先的な核形成とその後のボイド成長の抑制をもたら したといえる。温度制御型一定温度照射では、核形成頻度は低いが成長は点欠陥バランスが一定の状況が照 射期間一定に推移するため安定な成長を行い効率的なスエリング形成を行ったといえる。これらの違いから 従来型照射においてはボイド形成領域での温度照射においては、低温高温の交番サイクル照射によりボイド 形成が抑制され、ボイドスエリング量を過小評価しているおそれがあると、本研究から指摘される。



図1 常陽炉 MARICO-II キャプセル照射による V-xFe(x=0, 0.1, 0.3, 1, 3, 5)の損傷組織写真。 上段は温度一定照射、下段は従来型照射を示す。



図 2 常陽炉 MARICO-II キャプセル照射による V-xFe(x=0, 0.1, 0.3, 1, 3, 5) 二元系合金のボイド形成分 布図。黒が従来型照射、白が温度制御一定照射のボイド分布を示す。

#### 謝辞

原子力材料工学研究部門 笠田竜太教授と量子機能物性学研究部門 大野裕准教授に実験にて多大な支援 を受けましたこと謝意を示します。

# ハイエントロピー合金における転位と照射欠陥の相関

研究代表者:京大エネ研 藪内聖皓 研究分担者:京大エネ科 Yun Zong,東北大金研 笠田竜太

Interaction between dislocation and irradiation defects in high entropy alloys Kiyohiro Yabuuchi<sup>1</sup>, Yun Zong<sup>2</sup>, Ryuta Kasada<sup>3</sup> <sup>1</sup>Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011

<sup>2</sup>Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011

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

Keywords: dislocation, irradiation defect, high entropy alloy

The materials used in fusion reactors are exposed to high heat flux and high energy particles. Refractory high entropy alloy (HEA) has higher melting points and promising irradiation tolerance behavior. The irradiation hardening and microstructure evolution under ion irradiation in MoNbTaVW high-entropy alloy were investigated in this study. MoNbTaVW alloy was produced by arc melting method and ion irradiation with 6.4 MeV Fe3+ was carried out at several temperatures. T the irradiation hardening of MoNbTaVW depends on the irradiation temperature. The hardness is increasing with the increase of irradiation temperature up to 500°C, and then decreasing. The highest irradiation hardening was observed at the irradiation temperature of 500° C. At the irradiation temperature of 1000° C, the irradiation hardening is less than those at lower temperatures. Comparing the irradiation hardening between MoNbTaVW alloy and recrystallized pure W, the irradiation hardening of MoNbTaVW alloy is higher than that of pure W at the irradiation temperature of 300, 500, and 700 °C. However, at the irradiation temperature of 1000°C, irradiation hardening of MoNbTaVW alloy was lower than that of pure W at high irradiation temperature alloy was lower than that of pure W at high irradiation tolerance than pure W at high irradiation temperature.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

次世代のエネルギー源として期待される核融合炉の実現に向け、核融合炉内で超高温のプラズマと対向するプ ラズマ対向材料(Plasma Facing Material, PFM)の開発が急務である。PFM はプラズマからの非常に高い熱流束と中 性子等の粒子線照射という極限環境下においても、その健全性を保つ必要があるが、それらを満足する材料は未 だに存在しない。現在、融点と熱伝導率が高く耐熱性に優れ、中性子やイオンによるスパッタリング耐性にも優 れるタングステン (W)が最も有力な PFM の候補とされている。しかし、近年の純 W に対する熱負荷試験の結 果、核融合実験炉 (ITER)で想定される熱負荷によってき裂が発生することが報告されている[1]。延性に乏しい W は、き裂の発生が機器の致命的な破壊に直結する可能性があり、き裂の発生は何としても防がなければならな い。さらに、熱負荷による再結晶脆化と粒子線照射による照射脆化によってき裂が発生、進展し易くなることも 問題であり、機械特性と脆化耐性に優れた、信頼性の高いタングステン材料の開発が必要とされている。

ハイエントロピー合金は、従来合金には見られない特異で優れた力学特性を示すものが多く存在することが明 らかとなり、世界中で注目され多くの研究が展開されている。原子力材料分野においても、耐照射性への期待か ら、ハイエントロピー合金についての様々な研究が行われている。本研究では、ハイエントロピー合金の核融合 炉材料としての適用を視野にいれつつ、しかしながら、まだまだ発展途上であるハイエントロピー合金の基礎学 理の解明に寄与する研究を展開する。構造材料の機械特性について議論する上では、転位の挙動について理解を 深めることは極めて重要であり、特に照射欠陥と転位とのインタラクションを解明することは、原子力材料の耐 照射性を議論する上で必要不可欠である。そこで、本研究ではハイエントロピー合金における転位と照射欠陥の 相互作用を明らかにすることを最終目的とし、今年度はWをベースとしたハイエントロピー合金を作製した後、 京都大学に設置されたイオン加速器 DuET を用いてイオン照射実験を実施し、その後金研にあるナノインデンタ ーG200 を用いて照射前後の硬さ評価を実施する。

### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

供試材として、WVNbMoTa 合金を用いる。純W、純V、 純Nb、純Mo、純Taを購入し、アーク溶解にてWNbMoTaV 合金を作製した。作製したWNbMoTaV合金は、均一化を 目的として1200℃にて48時間の熱処理を行った。純Wは 再結晶処理を行い、供試材とした。熱処理後、ボタン材か ら $\phi$ 3mm×0.5mmのディスク形状試験片を切り出し、表 面にSiCペーパーを用いた機械研磨およびNaOH水溶液 による電解研磨を施しイオン照射実験に供した。イオン照 射は京都大学エネルギー理工学研究所の有するDuETを 用いて行った。6.4MeVのFe<sup>3+</sup>イオンを、300℃、500℃、 700℃および1000℃にて、9.36×10<sup>15</sup> ions/m<sup>2</sup>/sのビームフ ラックスで2.53×10<sup>19</sup> ions/m<sup>2</sup>まで照射した。照射によるダ



メージプロファイルを図1に示す。照射前後の試験片は東北大金属材料研究所にある Nano Indenter G200 を用い てナノインデンター試験を行った。

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

WNbMoTaV 合金のナノインデンター試験の結果を図 2 に示す。深さが増すにしたがって硬さが減少するインデン テーションサイズエフェクト (ISE) が観察されたが、非 照射 (unirr) のデータを見てもわかるように、それほど顕 著な ISE は観察されていない。また、300℃、500℃照射材 では、300nm 深さまで硬さが一旦増加してから減少してい る。このような結果ではNix-Gaoモデルを適用してバルク 相当硬さを求めることは困難であり、本実験では、ある特 定の深さにおける硬さを相対的に比較することとした。 350nm 深さでの硬さを公称値として取得した結果を図 3 に、pure W の結果[2]も含めて示す。WNbMoTaV 合金にお いて、照射温度 500℃までは照射硬化量は増加し、それよ り高温では照射硬化量は減少した。図3では700℃以下で pure W より照射硬化は大きいが、これは結晶のサイズが WNbMoTaV 合金で138 µm、pure W で 27 µm と顕著に異 なっていることが照射欠陥の組織発達に影響を及ぼした 結果と考えられ、単純に比較はできない。一般的に粒径が 小さいと粒界シンクに吸収される欠陥が増加し、その分照 射硬化は抑制されると考えられる。そのような粒径の関係 にも関わらず、照射温度 1000℃の結果では、WNbMoTaV 合金の照射硬化はpure Wに比べて顕著に抑制されている。 このことから、少なくとも高温領域で WNbMoTaV 合金の 照射硬化は pure W よりも小さく、その点で耐照射性に優 れることがわかった。

### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究ではハイエントロピー合金における転位と照射 欠陥の相互作用を明らかにすることを最終目的とし、今年 度は W をベースとしたハイエントロピー合金を作製した



図 2 WNbMoTaV 合金のナノインデンター硬



図 3 ナノインデンテーション硬さの照射温 度依存性

後、京都大学に設置されたイオン加速器 DuET を用いてイオン照射実験を実施し、その後金研にあるナノインデ ンターG200 を用いて照射前後の硬さ評価を実施した。その結果、少なくとも高温領域で WNbMoTaV 合金の照射 硬化は pure W よりも小さく、その点で耐照射性に優れることがわかった。今後、照射後に変形を加えた WNbMoTaV 合金の TEM 観察を行い pure W と比較することで、ハイエントロピー合金における転位と照射欠陥 の相互作用を明らかにしていく予定である。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- [1] S.E. Petschanyi and J. Linke, Fus. Eng. Des., 82 (2007) 1657-1663.
- [2] Zhexian Zhang, Eva Hasenhuetl, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, Nuclear Materials and Energy, 9 (2016) 539-546.

# イオン照射した金属材料の表面硬さに及ぼす水素の効果

研究代表者:鹿児島大工 佐藤 紘一 研究分担者:鹿児島大工 清原 篤史 京大エネ研 藪内 聖皓 東北大金研 笠田 竜太

Effect of hydrogen on surface hardness in ion-irradiated metals Koichi Sato, Atsushi Kiyohara, Kiyohiro Yabuuchi<sup>1</sup>, Ryuta Kasada<sup>2</sup> Graduate school of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065 <sup>1</sup>Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji 611-0011 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: hardness, nanoindentation, hydrogen, tungsten

In fusion reactor materials, a large amount of gas atoms are introduced by the nuclear transmutation reaction and the exposure to a fusion plasma. The hydrogen isotopes interact with the irradiation-induced defects, and remain in the materials. Retention of hydrogen isotopes leads to a decrease in mechanical properties of materials, e.g. hydrogen embrittlement etc. In this study, the change in the hardness of ion-irradiated tungsten after hydrogen charging was investigated using the nanoindentation test. Defects were introduced by irradiation with Fe-ions at 6.4 MeV. Irradiation dose at damage peak area was 5 dpa. High pressure hydrogen charging (H.C.) were performed. The pressure was 0.1, 1.0, and 5.8 MPa. The temperature, and time for H.C. were 573 K, and 100h, respectively. Hardness increased after irradiation because of the accumulation of irradiation-induced defects. After hydrogen charging, hardness increased further. Hydrogen contributes to the increase in the hardness in the ion-irradiated tungsten.

#### <u>1. 緒言(Introduction、)</u>

核融合炉のプラズマ対向機器であるダイバータは高い熱負荷と中性子照射を受ける[1,2]。その構造材料中では、 核変換によってガス原子が生成すると同時に、磁力線で導かれたエッジプラズマからガス原子が導入される[2]。 ガス原子は欠陥と相互作用し、脆化やスエリングを助長する[3]。タングステンは国際熱核融合実験炉 ITER にお いてダイバータの構造材料として用いられ、水素固有濃度は非常に低いが、水素原子と欠陥の結合エネルギーが 高く、欠陥を含む材料中では水素原子の保持量が増加する[4]。また、水素が材料の機械的特性を変化させること は一般に水素脆化としてよく知られているが、ダイバータの水素による機械的特性の劣化についても調べる必要 がある。例えば、ITER のダイバータの冷却配管近傍では本実験で用いた高圧水素チャージの温度である 573K に なる部分がある[2]。そこで、本研究ではタングステンの機械的特性の中で硬さに注目し、イオン照射したタング ステンの硬さに及ぼす水素の効果を調べることを目的とする。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

本研究では(株)アライドマテリアル社製の純度 99.95%、厚さ 0.2mm のタングステン板を用いた。その板から 直径 3mm のディスク状の試料をレーザー放電加工により切り出し、10<sup>4</sup>Pa 以下の真空中で再結晶温度以上の 1773K で1時間の熱処理を行った。また、試料の両面を 9µm、3µm、1µm のダイヤモンド粉末で研磨し、0.05µm のコロイダルシリカを用いて最終仕上げを行った。試料に対する欠陥の導入には京都大学エネルギー理工学研究 所の複合ビーム材料照射装置(DuET)を用いた。6.4MeV の Fe<sup>3+</sup>イオンを 6.59×10<sup>19</sup>/m<sup>2</sup>まで照射した(損傷量は 損傷ピーク位置(表面から約1.2µm)で5 dpa)。また、照射温度は 573 K であった。水素チャージは、3 つの異な る圧力 0.1MPa、1.0MPa、5.8MPa の水素ガスに 543K で 100h 曝露することによって行った。ジーベルツ則に基づ く固溶水素濃度はそれぞれ 4.28×10<sup>-13</sup>、1.35×10<sup>-12</sup>、3.26×10<sup>-12</sup>である。硬さ試験には東北大学金属材料研究所に 設置されている NanoIndenter G200を用いた。用いた圧子はバーコビッチ圧子であった。連続剛性測定法を用い て、約 1µm までの硬さと深さのプロファイルを連続的に取得した。試験温度は 298K(室温)で、ひずみ速度は 0.05/s であった。

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

図1にナノインデンテーション試験で得られた試料表面からの深さに対する押し込み硬さの変化を示す。イオン照射材はどの押し込み深さにおいても、未照射材に比べて硬くなり、水素チャージを行うことで更に硬さは上昇した。笠田らは下記の式によって、各押し込み深さにおけるバルク相当硬さを提案している[5]。

$$H_{0}(h) = \sqrt{H(h)^{2} - \frac{1}{h} \frac{dH(h)^{2}}{d(\frac{1}{h})^{2}}}$$

上式を用いて得たバルク相当硬さを図2に示す。水素チャージ後、押し込み深さが150nmから350nmの範囲で バルク相当硬さが上昇した。しかし、水素チャージ圧力に対するバルク相当硬さの変化は明確には表れなかった。 鉄を用いた分子動力学計算では、原子空孔は移動する転位と出会うと転位と一緒に(一原子分のjogとして)移 動すると報告されている[6]。しかし、水素を捕獲した原子空孔は転位と出会ってもその場に留まるため、塑性変 形による空孔集合体の核形成が促進する[6]。本研究では、あらかじめイオン照射によって形成した転位ループや 原子空孔集合体に水素が捕獲されるが、水素チャージの圧力が上昇するにしたがって、捕獲水素数が増加すると 考えられるにもかかわらず、硬さは上昇しない。詳細なメカニズムは分子動力学などのシミュレーションによっ て調べる必要がある。



ージの有無によるナノインデンテーション硬さ の深さ依存性の変化



#### 4. まとめ (Conclusion)

本研究ではイオン照射したタングステンの硬さに及ぼす水素の効果を調べた。イオン照射を行うと照射欠陥の 形成により、硬さが上昇した。それに水素チャージを行うと、硬さが更に上昇した。しかし、水素チャージを実 施する圧力を 0.1MPa から 5.8MPa の範囲で変化させても、硬さに変化はみられなかった。その硬化のメカニズム は今後シミュレーションと比較して調べる必要がある。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- [1] M. Merola et al., Fusion Eng. Des. 89 (2014) 890.
- [2] H. Bolt et al., J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 43.
- [3] S. Kajita et al., Nucl. Fusion 47 (2007) 1358.
- [4] K. Ohsawa et al., Phys. Rev. B 82 (2010) 184117.
- [5] R. Kasada et al., Fusion Eng. Des 89 (2014) 1637
- [6] S.Z. Li et al., Int. J. Plast. 74 (2015) 175.

# 鉛を含む液体金属との共存性に優れた AI 添加低放射化バナジウム合金の探索

研究代表者:核融合研 長坂 琢也

研究分担者:総研大 齋藤 千貴 核融合研 申 晶潔 ベルギー原研 Valentyn Tsisar 東北大金研 余 浩 笠田 竜太

Investigation for Al-added low-activation vanadium alloys compatible with liquid metals containing lead

Takuya Nagasaka, Kazuki Saito<sup>1</sup>, Jingjie Shen, Valentyn Tsisar<sup>2</sup>, Hao Yu<sup>3</sup>, Ryuta Kasada<sup>3</sup>

National Institute for Fusion Science, Toki 509-5292

<sup>1</sup>SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Toki 509-5292

<sup>2</sup>Studiecentrum voor Kernenergie- Centre d'Etude de l'energie Nucleaire, 2400, Belgium

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

Keywords: heavy metal corrosion, advanced nuclear reactor systems, mechanical properties

Low-activation vanadium alloys are promising for the structural material for fusion reactor blanket due to their superior hightemperature strength, good resistance to neutron irradiation and compatibility with liquid lithium coolant. The present study seeks improvement of their oxidation corrosion resistance to extend the application to other liquid metal coolant including lead, which is expected for advanced fission nuclear reactor systems. This paper preliminary reports the results of alloy fabrication with compositions of V-(5-15)Cr-1Ti-( $3\sim12$ )Al.

## <u>1. 緒言(Introduction、)</u>

低放射化バナジウム合金(V-4Cr-4Ti合金)は高温強度、耐照射性、液体リチウム冷却材との共存性に優れることから核融合炉ブランケットの構造材料として期待されている。さらに、照射後の崩壊熱が小さいので中性子照射環境で固有の安全性を持つ材料でもある。V 合金は高温で活性なため、雰囲気にわずかでも水分や酸素が含まれると表面に酸化膜が形成されるが保護的な酸素拡散障壁とならないために侵入型不純物酸素をバルクが吸収し、著しい硬化と脆化を示す。また、五酸化バナジウムの融点が 690℃と低く、熱的に不安定なために容易に溶融または冷却材中に溶解して大きな腐食減肉を示す。これら酸化腐食がV 合金の周途を還元性の強い液体リチウム冷却材中のみに制限している要因となっている。本研究では、V 合金の高温強度と低放射化特性の利点を活かし、核融合炉におけるリチウム鉛ブランケット、あるいは先進原子炉における鉛ビスマス冷却材中にその適用範囲を広げることを目指す。これまでの研究部との共同研究により、保護的な耐酸化被膜の形成が期待される Cr を従来より高濃度とした合金が開発されている。一方で、先進原子炉研究分野では AI 添加鉄鋼材料が開発されている。本研究ではこれらの成果をV 合金に応用し、リチウム中と比較して酸素ポテンシャルが大きい雰囲気でも耐酸化腐食特性に優れた合金組成を探索することを目的とする。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

市販の高純度 V、Cr、Ti, Al を用い、Ti 濃度は 1 mass%に固定し、Cr 濃度 5-15 mass%、Al 濃度 3-12 mass%の範 囲で変化させた Al 添加 V 合金 50 g ボタンをアーク溶解で作製した。表 1 に試作合金の組成を示す。表では原料 に用いた高純度 V (V-LI) 及び、核融合炉用に開発されている参照合金 NIFS-HEAT-2 (NH2)の組成も示してい る。NH2 の Cr 濃度は 4 mass%であるが、試作合金では保護的な耐酸化被膜形成が期待できる Cr を増量した。一 方 Cr 増量により室温での硬さが上昇して低温延性を損ねるため、Ti 濃度は減らした。Ti には、不純物として含 まれる C, N, O を析出させ母相 V から取り除いて延性を改善するスカベンジング効果、中性子照射下で生成する 空孔と相互作用して易動度を落としボイドスエリングを抑制する効果を持ち、それらの効果が期待できる最低限 の量は最近の研究により 0.5~1 mass%とされているため、本研究では 1 mass%を選択した。Al 濃度については鉄 鋼で検討されている 3 mass%以上として耐酸化性の改善を狙った。アーク溶解ボタンは電子ビーム溶接にて SUS304 製容器に真空封入した。封入後は大気中で約 1000℃に加熱し、鍛造のためプレス加工をした。プレス荷 重は試料の強度に依存し 150~220 トンであった。鍛造後に SUS304 製容器を除去し、厚さ約 5 mm の円盤を得た。

表1 原料 V (V-LI)、参照合金 NIFS-HEAT-2 (NH2)、本研究で試作した Al 添加合金の化学組成(mass%) V-LI, NH2 は分析値であり、その他の試作合金は配合値

	V	Cr	Ti	Al	С	N	0
V-LI	Bal.	0.0002	0.0006	0.0270	0.0120	0.0116	0.0069
NH2	Bal.	4.00	4.02	0.0060	0.0050	0.0096	0.0122
#1	Bal.	5	1	12			
#2	Bal.	10	1	12			
#3	Bal.	15	1	12			
#4	Bal.	5	1	3			
#5	Bal.	5	1	6			
#6	Bal.	5	1	9			

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

令和元年度は#1~3 については鍛造後の封入容器除去まで、#4~6 については鍛造まで終了した。図1 に熱間鍛造後の試料外観を示す。全ての試料で鍛造後中に亀裂が生じ、次工程の冷間圧延に進むことはできなかった。鍛造後のビッカース硬さの測定結果を図2 に示す。AI 添加合金は無添加合金に比較して高度が3~4 倍位あり非常に



図1 熱間鍛造後の合金試料

硬く、熱間鍛造の温度 1000℃でも十分に軟化しなかったために試料が破断したと考えられる。図 2 では 硬さの Cr 濃度依存性も示している。単位 Cr 濃度あたりの硬化量が Al 添加合金では無添加合金に比較して3倍程度と大きい。V-Cr 二元系は全率固溶型合金であるが、これと Al 添加合金は硬化挙動が異なることから、硬化と延性低下を促進する金属間化合物の析出等、固溶強化以外の以外の因子があることが示唆される。今後は、表1の#4~6 で示したように Al の添加量を減らして硬化を抑制した合金の加工を行うとともに、微細組織観察等により Al 添加が V 合金の機械的性質に及ぼす影響を明らかにしていく予定である。



性及び、AI無添加合金との比較

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

鉛を含む液体金属中におけるバナジウム合金の酸化腐食を抑制するため、Al 添加合金を試作した。V-(5~15)Cr-1T-12Al 合金は 1000℃での熱間鍛造中に破壊し板材加工ができなかった。今後は Al 添加を減らして硬化を抑制し た合金の試作により合金組成の最適化をすすめる予定である。

# ナノインデンテーション法によるヘリウム誘起繊維状ナノ構造形成メカニズム

# の解明

研究代表者:大阪大学 伊庭野 健造 研究分担者:東北大金研 笠田竜太

Study of the helium induced nano-fiber formation mechanism by nano-indentation techniques Kenzo Ibano, <sup>1</sup>Ryuta Kasada

> Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: tungsten, helium plasma, surface nanostructure, nano-indentation

Discovered in fusion plasma research, fibrous nanostructures grow when metals are exposed to high flux helium plasma. This structure is expected to be applied to catalysts and sensors due to its extremely complex surface morphology. In order to realize actual device applications, it is desirable to elucidate the growth mechanism and enable shape control. In this study, nanoindentation measurements were carried out on samples of fibrous nanostructures. Nanostructured surfaces, non-irradiated surfaces and their interfaces were measured. In addition to the reduction in hardness due to the brittleness of the nanostructures, a reduction in hardness due to sub-surface nanobubbles was also observed on non-nanostructured surfaces at the interface. Furthermore, the hardness was reduced to a depth of 2 µm, suggesting that the formation of He nanobubbles may extend deeper than previously expected.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

核融合プラズマ研究で発見された繊維状ナノ構造は、金属にヘリウムプラズマを高フラックス照射する ことで成長する[1]。この構造は表面形状が極めて高い複雑性を持つことから、触媒やセンサ[2]などへの応 用が期待されている。実際にデバイスへの応用を実現するためには、成長メカニズムを解明し、形状制御が 可能になることが望ましい。そこで、ヘリウム誘起繊維状ナノ構造の形成メカニズム解明を目的とした研究 を実施した。形成メカニズムの有力な仮説として、ヘリウムバブルの破裂が挙げられる。プラズマ照射によ って材料中に流入したヘリウム原子が凝集し、表面近傍にバブルを形成する。このバブルが成長し、破裂す ることにより特異な形状が形成されると考えられている。[3]本研究では繊維状ナノ構造を形成した試料に 対してナノインデンテーション法を用いて圧力を加え、外力によるバブルの破裂、また破裂に伴う機械的特 性変化の測定を試みる。

## 2. 実験方法(Experimental procedure)

大阪大学において ECR プラズマもしくはヘリコン波加熱プラズマを用いてタングステン材料にヘリウム プラズマ照射を行い、表面近傍にヘリウムバブルを蓄積させた試料を用意した。このとき、プラズマ照射時 の試料温度、もしくはプラズマのフルエンスを変えることで、ヘリウム誘起ナノ構造が形成する手前かつヘ リウムバブルが十分に表面近傍に成長している条件を調べた。照射後試料の表面状態は、SEM を用いて観 察した。得られた試料を東北大学金属研究所において微小硬さ試験(ナノインデンテーション)を実施した。 ナノインデンテーション法においては、微小圧子を用いて試料表面に荷重をかけることで、微小領域におけ る表面硬さを測定した。

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

W, Mo, W-Mo について、He プラズマ照射後の表面について SEM 画像を図1に示す。概ね 200nm 程度の高さを 持つ繊維状ナノ構造の成長が確認できる。これら試料を用いてナノインデンテーション測定を行い、微小硬さを 測定した。非照射表面から照射面に向けて測定を繰り返し、微小硬さの変化を観察した。W-Mo について各測定 位置の対応を図2に示した。ナノインデンテーション測定においても照射面において表面数百 nm の領域につい て非照射面と比較して著しい硬さの減少が見られる。また、W-Mo について測定点 5~8 は非照射面であるが、照 射面と同様な硬さ低下が見られた。これは表面にナノ構造が成長していなくても、数十~百 nm の領域に He ナノ バブルが蓄積していることを示唆する結果である。さらに Mo13~15 においてはナノ構造に起因する表面近傍の 硬さ減少だけでなく、2µmの深さまで非照射面と比較して硬さが低減している。これは従来考えられていた領域 よりさらに深部に He プラズマ照射の影響が及んでいることを示唆している。今回の発見はプラズマ照射下にお ける He の拡散・凝集挙動に関して新たな知見となる可能性があり、今後 RBS を用いた深さ方向組成解析や断面 TEM 観察などにより、更なる追従が必要である。

#### 4. まとめ (Conclusion)

Mo, W-Mo, W 表面に He プラズマを照射し、繊維状ナノ構造の形成を確認した。非照射面、照射面共にナノイ ンデンテーションによる表面硬さを測定したところ、ナノ構造による硬さ低減、照射/非照射界面領域の非ナノ構 造化表面においても硬さの減少が見られた。さらに Mo 試料においてはナノ構造形成部において 2µm 深さまで の硬さの減少が見られた。繊維状ナノ構造の形成には表面近傍数十 nm における領域が重要視されていたが、He の拡散・凝集の影響がより広範囲に及んでいることを示唆する新知見が得られた。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本共同研究にご協力くださいました関係者の皆様に御礼申し上げます。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) M.J. Baldwin et al., Nuclear Fusion 48 (2008) 035001
- 2) K.Ibano et al., Japanese Journal of Applied Physics, 57 (2018) 040316

3) A.M.Ito et al., Jounal of Nuclear Materials 463 (2015) 109-115





W-Mo

W

図1 ヘリウムプラズマ照射後の Mo, W-Mo, W 表面の SEM 観察像(傾き 45°)



図2 ヘリウムプラズマ照射後の Mo, W-Mo, W 表面のナノインデンテーションによる硬さの押し込み位置依存性

# 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 宮澤健

研究分担者:東北大工 長谷川晃、野上修平、佐藤祐輔、羅杜

Study on mechanism of material property degradation by high-energy particles irradiation

Takeshi Miyazawa, Akira Hasegawa, Shuhei Nogami, Yusuke Satou, Luo Du

Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: Fusion reactor, Plasma facing materials, Tungsten, He implantation

Recrystallization behavior on 0.2-20 appm He implanted powder metallurgical processed W plate at higher temperature region were investigated, and the effect of He on the mechanical properties were examined by tensile test at high temperature. The He implantation effect on tensile properties (up to 20 appm) was not clearly observed at 1100 °C. Results of tensile tests showed that recrystallization was suppress at 1300 °C from 0.2 appm, and the effects might saturate above 20appm at 1300 °C.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

核融合炉プラズマ対向材料としてタングステン(W)が期待されている。核融合炉では高エネルギー中性子との (n, α)反応によってW中においてヘリウム(He)が生成する。既往研究より、Wは20 appmのHe を注入すること によって、Wの再結晶が起きる1500℃であっても加工転位による微細な亜結晶粒界のセル組織が保たれること で、再結晶による軟化が抑制されることが分かっている。しかしながら、そのHe による効果がどの濃度域まで 有効であるのかは分かっていない。そこで本研究では、0.2~20 appmのHe を注入した純W板材における組織安 定性と引張特性に及ぼすHe 注入濃度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)

試料は㈱アライドマテリアル製の粉末冶金と熱間圧延によって製造された純W板材であり、900℃×20分間の 応力除去熱処理を施した板材を受入れまま材とした。引張方向が圧延方向に対して直交するように厚さ0.2mmの 微小引張試験片を圧延面から採取した。AVFサイクロトロン加速器を用いて50MeVのHe<sup>2+</sup>をエネルギーディグ レーダを介することで試験片厚さ方向に均一にHeを注入した。注入時の温度は100℃以下に制御し、注入量は 0.2, 2, 20 appmとした。1500℃までの熱処理を実施し、ビッカース硬さ、金相観察と引張試験を実施した。

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

図1に最大引張強さの He 濃度依存性を示す。図中の ラベルは、(照射温度/熱処理温度/引張試験温度)を意味 している。熱処理はせずに1300℃にて引張試験した結果 (RT/Non/1300℃)では、受入れまま材は再結晶により最大 引張強さが低下したが、注入まま材は He 濃度が増加す るにつれて最大引張強さが増加した。He 量の増加に伴っ てHeによる再結晶抑制効果は強まり、20 appm において はほとんど再結晶せずに高温強度が維持されたと考えら れる。He 注入後に 1500℃にて熱処理した材料を 1300℃ にて引張試験した結果(RT/1500℃/1300℃) では、20 appm の He 注入後熱処理材では 1500℃の熱処理によって回復 するため、最大引張強さが減少したが依然として 300 MPa以上の強度を維持していた。一方で、2 appm および 0.2 appmのHe注入材の最大引張強さは受け入れまま材 と同等な 200 MPa 以下に低下したことから、再結晶した と考えられる。



# Study of the Pressure Effects on Emission Spectra, Band Gap Energy and Crystal Structure of Nd<sup>3+</sup>-doped Garnets for Pressure Sensors

Matter under extreme pressure conditions is the subject of multidisciplinary studies that join diverse fields as physics, chemistry, geology, material science, microbiology, or food technology. The high pressure technique applied to rare earth ions in crystalline garnets provides a unique insight into the electronic structure and luminescence properties of the optically active ion. This study is focused on the possible applications of Nd<sup>3+</sup> luminescence in garnets in optical pressure sensing.

Nd<sup>3+</sup>-doped RE<sub>3</sub>(AlGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (RE=Gd,Y,and Lu) crystalline garnets have been synthesized by a  $\mu$ -pulling technique [1]. With the decrease of the RE atom size and the relative concentrations of Al<sup>3+</sup> and Ga<sup>3+</sup> ions, the chemical pressure related to the decreasing volumes of the (Al,Ga)O<sub>4</sub> tetrahedral, (Al,Ga)O<sub>6</sub> octahedral and REO<sub>8</sub> dodecahedral units drive the garnets toward a more compacted structure, while changing the band gap structure.



Fig. 1 (Up) Tauc-plot of the fundamental absorption edges of different garnets and (Bottom) emission spectra and lifetimes of YAG, YAGG and YGG garnets at ambient conditions.

The application of hydrostatic pressure in a diamond anvil cell (DAC) also increases the crystal-field strength felt by the  $RE^{3+}$  ions

Keywords: Garnet; Luminescence; High Pressure Full Name: Victor Lavin E-mail: vlavin@ull.edu.es

while decreases the orthorhombic distortion of the REO<sub>8</sub> local environment and varies the fundamental absorption edge of the crystals. These effects alter the absorption and emission properties of the Nd<sup>3+</sup> ion measured in the near-infrared associated with the  ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}|_{9/2-13/2}$  transitions.





As an example, the pressure-induced shift of the emission spectrum corresponding to the near infrared  ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}|_{9/2}$  transition of Nd<sup>3+</sup> ions in a YAG crystal was obtained from ambient conditions up to 44 GPa in order to test its suitability as an optical pressure sensor. The R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub> $\rightarrow$ Z<sub>5</sub> transitions are characterized and fit the requirements of an ideal optical pressure sensor.

#### <u>References</u>

[1] A. Yoshikawa, B.M. Epelbaum, K. Hasegawa, S.D. Durbin, T. Fukuda, J. Cryst. Growth 205, 305 (1999).

# 複合構造を有する新規熱電材料の開発

研究代表者: 産総研 荻野 拓 研究分担者: 東北大金研 吉川彰 東北大 NICHe 横田有為、鎌田圭

Development of thermoelectric materials with complex structure Hiraku Ogino, Akira Yoshikawa<sup>1</sup>, Yuui Yokota<sup>2</sup>, Kei Kamada<sup>2</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, 305-8568 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577 <sup>2</sup>New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: single crystal, eutectic, thermoelectric materials

Keywords: metallic glass, amorphous alloys, rapidly solidification, supercooled liquid (not more than 5 keywords)

In this study, we have investigated the effect of eutectic structure on thermoelectric materials. La doped  $SrTiO_3(STO)/TiO_2(TO)$  eutectic fibers were grown by one-dimensional pulling down method (so-called  $\mu$ -PD method). Crystalline fibers with La:STO/TO eutectic structure with columnar texture (rod and matrix) were successfully grown, which is similar to that of Nb:STO/TO eutectic crystals. This year we have grown new crystals with changing growth rate, and successfully controlled 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  $0.02 \sim 5 \,\text{mm/min}$ . 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 効利用のために重要であるが、現状の変換効率は十分ではなく、その向上が課題とされている。熱電材料の開発 において、熱から電気への変換効率を表す無次元性能指数 ZT は、ZT = ( $S^2 \sigma \kappa$ )T [S:ゼーベック係数、 $\sigma$ 電気伝導 度、 k 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り、この値が大きい材料で、大きな電 気伝導度σと小さな熱伝導率κを達成することが ZT の増加に必要となるが、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。一方最近では、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。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]。特に、高速な結晶育成が 可能な独自技術であるマイクロ引き下げ法 (μ-PD 法)を用いることで、従来の一方向凝固と比較して共晶組織が 非常に微細化できることが分かっている。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 を低減し、高い熱電特性を実現することを目指した。今年度は、昨年度までに実証された Nb:STO/TO 共晶組織 を、より熱電特性の高い組成で実現すべく、La ドープを行った La:SrTiO<sub>3</sub>(STO)/TiO<sub>2</sub>(TO)系共晶ファイバーを作製 し、熱電材料としての特性評価を行った。

## 2. 実験方法(Experimental procedure)

試料合成はμ-PD 法により行った。出発原料を、共晶組成となるよう SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を秤量・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

図 1. µ-PD 法により育成した Nb:STO/TO 共晶結晶

共晶体結晶を作製した。μ-PD 法を用いて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、一回の育成中に速度を変更して育成を行った。

XRD 装置を用い、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)を用いて熱電特性を測定した。



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

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 図 2. La:STO/TO の微細組織 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、試料全体で 均一であった。また結晶育成速度を変えることで、共晶組織のサイズを制御でき、育成速度を 1mm/min まで引き 上げることで、最小で 1μm までの組織を形成できることを明らかにした。そこで本年度は、実際に La ドープを 行った STO と、TO との共晶を作製して物性評価を行った。

図1に、育成した結晶の写真を示す。一回の育成中に育成速度を変えることで、複数の条件の試料を一度に作 製することに成功した。また図2に育成した結晶の断面図を示すように、育成方向に共晶組織が発達し、育成速 度の増加と共に組織が微細化していることを確認した。この試料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0.02 mm/min 育成結晶で約3.7 W/m•K、0.5 mm/min 育成結晶で約6.3 W/m•K となった。STO 単結晶で報告されている熱伝導率は約10 W/m•K(300 K)であり、いずれもこの値の半分から1/3 近くと非常に低 いことが分かった。ただし、低温では熱伝導率が逆転するものの、室温での熱伝導率は組織が微細化した0.5 mm/min 育成結晶の方が高い。現状ではこの理由は不明である。また以前作製したNb:STO/TO 共晶の熱伝導率の 値は更に低いが、これはこの結晶の電気抵抗率が非常に高いためで、総合的な熱電特性は今回の結晶の方が高い ことが期待できる。このように、La:STO/TO 共晶でも、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。引き続き特性評価を進め、熱電特性を明らかにする。また STO/TO 以外の材料系の探索も行う予定で ある。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Nb:STO/TO で確認された熱伝導率低減効果を、より特性の 高い組成で実現すべく、La:STO/TO の共晶体結晶の作製・評 価を行った。µ-PD 法により一度に様々な育成速度で STO/TO 共晶ファイバーを作製し、Nb:STO/TO と同様に共晶組織が形 成されていること、育成速度と共に組織が微細化することを 確認した。試料の熱伝導率を評価したところ、室温での値は 3.7~6.3 W/m•K と、STO 単結晶の半分程度であることが分か った。今後更に熱電特性の評価を進め、特性を明らかにする と共に、より高い熱電特性を持つ材料の探索を進める。

# <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.



# 無機シンチレーターの中性子応答の測定

研究代表者:徳島大理工 伏見 賢一

Measurement of neutron response in inorganic scintillators Ken-Ichi Fushimi

Department of Physics, Tokushima University, 2-1 Minami Josanjima-cho Tokushima city, Tokushima 770-8560

Keywords: neutron scattering, inorganic scintillator, scintillation property

Abstract should be written in English (about 100-200 words). The following is the summary of instruction for preparing the annual report. Set the line width to 1.0 or equivalent throughout. Use Roman font (e.g. "Times" for Macintosh and "Times New Roman" for Windows) throughout the report. Set the font size of all the text is 10 point, except for the title written in Japanese located at the first line. Use 14 point font for the title in Japanese. You need not to write the title and author names in Japanese if you submitted the application form for your cooperative research in English, however, use the bold Roman font and set the font size to 14 point for the title of the report. In the body of the annual report, you can modify letters by using **bold**, *italic*, <u>underline</u> and other function of your word processor if necessary. You can put figures and tables in your report. Submit your manuscript via the IMR cooperative research website after converting to a PDF document. Remember to embed all the font used in the PDF document, or your report may not be published correctly.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

### 1.1 宇宙暗黒物質探索と中性子応答測定の意義

宇宙暗黒物質は宇宙構造の進化を説明するために必須な物質で、質量エネルギーの密度構成比は全宇宙の27% を占めるとされている。宇宙暗黒物質の候補は我々の銀河系の重力場に補足され、地球付近では0.3~0.5 GeV/c/cm3 の質量密度で分布していると考えられている。宇宙暗黒物質の最有力候補である WIMPs (Weakly Interacting Massive Particles)は、質量数 GeV/c2 以上の重い素粒子で、通常の原子核とは弱い相互作用で弾性散乱を起こすと 考えられている。

WIMPs の探索についてはこれまで、多くの探索実験が行なわれているが未だに有意な信号は得られていない。 WIMPs を探索するために必須となるパラメーターは、探索に使用するシンチレーターに対する WIMPs の応答関 数である。シンチレーターにおける WIMPs と原子核との弾性散乱の応答は、高速中性子と原子核との弾性散乱 と類似しているため、高速中性子を用いて応答を測定することがこれまでの研究でも行なわれている<sup>1,2</sup>。

本研究では、NaI(Tl)シンチレーターの高速中性子に対する応答を簡便に測定する方法を検討し、将来開発される新規シンチレーターの応答測定を簡便かつ迅速に行なう手法を確立することを目的とする。

#### 1.2 消光因子の定義

放射線検出器に入射した放射線による信号応答は、同じエネルギーであっても放射線の電荷、質量によって異なり、重い粒子ほど電離信号および蛍光信号の強度が小さくなる<sup>3</sup>。この現象を quenching という。シンチレーターの場合、電子よる蛍光光子数N<sub>e</sub>と、同じ運動エネルギーの重イオンによる蛍光光子数N<sub>I</sub>との比

 $f = \frac{N_I}{N_o}$ 

(1)

で定義される。本研究ではNaI(TI)シンチレーターに含まれる原子核、ナトリウムとヨウ素に対する消光因子をそれぞれ測定した。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

中性子線源としては、簡便に使用できる<sup>252</sup>Cfを用いた.多くの実験では加速器による反応で発生する一定エネ ルギーの高速中性子を用いているが、加速器施設の使用に際して多くの手続きおよび時間制限が厳しい。密封線 源の<sup>252</sup>Cfからは核分裂に伴う高速中性子が発生し、そのエネルギーは一定ではないが、モンテカルロシミュレーションによってその応答を精密に評価することが可能になったため、簡便な方法によって機動的な実験を可能にできることを検証した。今回用いた NaI(TI)結晶は、宇宙暗黒物質探索に使用する結晶の一部を切り出した直径 2.54 cm、長さ 2.54 cm の円柱形で、潮解を防ぐためにアルミニウムの容器に密封している。

<sup>252</sup>Cfの核分裂に伴ってガンマ線も発生するため、飛行時間法で粒子識別を行なった。NaI(Tl)から 1.0 m 離れた 位置に液体シンチレーター(LS)を設置し、NaI(Tl)と LS 間の飛行時間の差を利用して高速中性子による事象を選 別することに成功した。

NaI(TI)とLSの蛍光信号を光電子増倍管で電流信号に変換し、700 MHz のサンプリングが可能なデジタイザ(drs-4)を用いて信号波形を取得した。取得した信号波形の平均到達時間を次の式で定義し、弾性散乱と<sup>127</sup>Iの非弾性 散乱を弁別した。

$$t_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^{1024} t_i a_i}{\sum_{i=1}^{1024} a_i}$$

ここで、t<sub>i</sub>およびa<sub>i</sub>は、それぞれ信号の到着時刻およびその時刻の信号電荷量を表す。

(2)

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

図1に、飛行時間法によって高速中性子による事象を選別した後の、NaI(TI)信号の信号平均到達時間分布を示す。赤線の下側に弾性 散乱の事象、上側に非弾性散乱による事象が確認できる。高速中性 子による信号を確実に識別して弾性散乱の事象分布を観測するこ とに成功した。

弾性散乱事象のエネルギー分布を、Geant4 によるモンテカルロ シミュレーションと比較して消光因子を求めた。その結果、電子の エネルギーで較正した NaI(Tl)シンチレーターの 3~5 keV の範囲で で $f_{Na}$ =0.11±0.02、 $f_I$ =0.05±0.01 であった。本研究の結果を先行研 究との比較を図 2 に示す  $^{+0}$ 。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究によって、無機シンチレーターの中性子に対する蛍光 応答の簡便な計測方法を確立した。線源の強度が十分あれば短 時間で十分な精度の測定を行なうことが可能で、多数の無機シ ンチレーターを系統的に測定する事が可能である。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究には、東北大学金属材料研究所の吉川教授、黒澤准教 授、山路助教の協力および助言を多数いただきました。ここに 感謝申し上げます。

## <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) H. S. Lee et al., J. High Energy Phys. 08, 093(2015)
- 2) R.J.Gaitskell et al., Nucl. Phys B. Proc. Suppl. 51B(1996) 281
- 3) J. Lindhard et al., Mat. Fys. Medd Dan. Vid. Selsk. 33(10)(1963)
- 畑和実、修士論文(徳島大学大学院総合科学教育部地域科 学専攻基盤科学分野(理系)) 2020 年 2 月。





図2: 先行研究との比較。もとの図は H.S.Leeら<sup>1</sup>による。

# 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 ムイ ヴィエト・ロン エンピゾ メルヴィンジョン 猿倉 信彦 篠原 敬人

> Optical study of multiple doping in oxide scintillators Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi, 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)

2019 年度はいくつかの試料について光学計測を行った。ただそ、計測に使用する予定であった装置が老朽化のため故障したため充分な結果が得られなかったため、2020 年度も継続して実験を行う。

また、材料入手の遅れから、やや予定を変更し、結晶に加え Ce と Pr の複数ドープのガラスの光学 計測を中心にすすめた。

#### 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。 ただし、UVSORの設備が経年劣化によりダウンし、実験が十分に行えなかった。

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。

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

Ce と Pr の複数ドープのガラスについては計測データが揃い、議論が終わったことで、論文化を行った。共同研究対応教員である吉川教授と共著である論文を発表した<sup>1)</sup>。今回の研究で新たに観測された Ce と Pr ドープイオン間のエネルギートランスファー(図1)メカニズムについて一定の結論が出たため、今後の Ce と Pr ドープ結晶への知見として活用可能である。





#### <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。

# <u>引用文献(Reference)</u>

 Yuki Minami et al., Spectroscopic investigation of praseodymium and cerium co-doped 20Al(PO3)(3)-80LiF glass for potential scintillator applications, Journal of Non-Crystalline Solids 521 UNSP 119495(2019)

# 新規開発シンチレータの詳細測定と応用

研究代表者:広島大理 高橋 弘充 研究分担者:広島大理 内田 和海

Detail measurements and applications of newly developed scintillators Hiromitsu Takahashi, Nagomi Uchida Department of Physical Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8526

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

In this research, we studied radiation detectors consisting the newly developed scintillator, Ce-doped Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (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 at below 520 nm. With changing the scintillator size and measuring the emission spectra/light yields, we identified this self-absorption effect is less significant than reflection loss caused by the material wrapping the scintillator, although the color of GAGG scintillator is yellow (not transparent). The attenuation coefficient of the Ce:GAGG with 5x5 mm<sup>2</sup> was estimated as 0.01 mm<sup>-1</sup> (~100 mm).

#### <u>1. はじめに</u>

東北大学吉川研究室では、放射線に高い感度を持つシンチレータ結晶の開発が行われており、開発された熱中 性子の検出効率が高い LiCaAlF<sub>6</sub> (LiCAF) や、ガンマ線の検出効率が高くエネルギー分解能の良い Ce ドープ Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Ce:GAGG) などが世間で広く使われるにいたっている。我々は、これらを宇宙空間や高層大気で 利用し、天体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、<sup>60</sup>Co 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(詳細は昨年度までの報告書参照)。

#### 2. 研究成果

今年度は、継続して 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 定量評価した。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。昨年度からデータ解析を定量的に進めることで、成果を論文として投稿中である。

実験に利用した GAGG のサイズは、断面が 5x5mm<sup>2</sup>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。シンチレータ毎に装置との距離を 一定に保つことは難しいため、縦軸の絶対値は比較せず、ピーク強度で規格化することで相対的な発光スペクト ルの変化を調べた。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)を巻いた。

発光スペクトルを比較すると、シンチレータが 5 から 30 mm に長くなるにつれ、520 nm 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。ただし、520 nm よりも長波長側では、 シンチレータの長さによる発光スペクトルの形状の変化は見られない。この結果、シンチレータをどれだけ長く しても、シンチレータ内部で 520 nm 以下で自己吸収される成分の割合は、全体の 10%程度ということが明らか になった。これは、GAGG シンチレータが透明ではなく黄色であるが、この色はシンチレータの自己吸収にはほ とんど悪影響を及ぼしていないことを示す。



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。色の違いはシンチレータの長さの違い。5,10,20,30mm<sup>2</sup>。

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。そこで上の実験と同一の GAGG 周囲を、上記のブラックシートではなく ESR (3M 製) で巻いて光検出器としてフォトダイオードを接着し、実際に 662 keV のガンマ線を照射した際のエネルギースペ クトルも計測した。横軸の ADC channel がガンマ線を検出してシンチレータが放出した光子数(に比例してフォ トダイオードから出力される電子数)に比例している。長さが 5 mm では 662 keV ピークは 2300 channel であっ たものが、30 mm と長くなると 1800 channel まで、およそ 2/3 に減衰している。この割合は、上の発光スペクト ルで求めた GAGG 内部での自己吸収の 10%相対変化よりも大きい。よって、GAGG シンチレータを長くした際 に検出される光子数が減少する原因は、GAGG 内部での自己吸収ではなく、シンチレータの側面で ESR などの反 射材により不完全な反射を繰り返していることが原因と考えられる。



図2:図1と同じGAGGシンチレータに反射材 ESR を巻いて測定した 662 keV ガンマ線のエネルギースペクトル。2000 channel 前後に見られる 662 keV の光電吸収ピークが、シンチレータの長さが長くなるほど低 ADC channel へ移動している。

今回利用した ESR を巻き  $5x5mm^2$  底面にフォトダイオードを接着して読み出した条件では、検出される光子数 が 1/e に減衰する長さ(減衰長)は 0.01 mm<sup>-1</sup> (~100 mm) と見積もられる。

## <u>3. まとめ</u>

我々は新規開発された 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を定量評価するため、5 から 30 mm までシンチレータの長さを変えて、発 光スペクトルの形状の相対変化と光子数の絶対値を測定した。発光スペクトルの相対変化は 10%しかなく、エネ ルギースペクトルにおいて検出される光子数の絶対値が 2/3 に減少する主要因は、シンチレータの側面で反射材 ESR などによる反射が不完全であることに起因することが分かった。今回の 5x5mm<sup>2</sup>の底面を持つ細長いシンチ レータ形状では、減衰長(1/e に光子数が減衰する長さ)は 0.01 mm<sup>-1</sup> (~100 mm)であった。

今回の成果から、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。これらは、将来衛 星に搭載する大型の検出器について、減衰量や一様性を設計する際に考慮すべき情報となる。

#### <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。データ解析についても貴重な意見をいただ き、ここに感謝の意を表します。

# 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 土方 佑斗

大阪大理 坂梨公亮 大阪大 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, Kohsuke Sakanashi, Kento Inaba<sup>1</sup>, Shiyo Enyo<sup>1</sup>, Shintaro Okamoto<sup>1</sup>, Takanobu Doi<sup>1</sup>, Tomofumi

Nagae<sup>1</sup>, Yuto Hijikata<sup>1</sup>, Tatsuya Furuno<sup>2</sup>, Shunsuke Kurosawa<sup>3</sup>, Akihiro Yamaji<sup>4</sup>

Department of Physics, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043

<sup>1</sup>Department of Physics, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8502

<sup>2</sup>Research Center for Nuclear Physics, Osaka University, Ibaraki, Osaka 567-0047

<sup>3</sup>New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

<sup>4</sup>Institute for Material Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: pulse-shape analysis, particle identification

We carried out a pulse-shape analysis of the output signals from the GAGG scintillator in order to establish a new particle identification technique for low-energy charged particles.  $\alpha$  and  $\beta$  particles emitted from radiation sources bombarded the GAGG scintillator, and the scintillation photons were detected by an avalanche photo diode (APD). Electric signals from the APD were processed by using a charge-integrating preamplifier and recorded by a flash analogue-to-digital with a sampling rate of 750 MHz. It was found that  $\alpha$  particles can be distinguished from  $\beta$  particles with an accuracy better than 99% by utilizing a correlation between the pulse height and the rise time of the electric signal from the charge-integrating preamplifier.

#### 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。しかし、原子核散乱実験において標的から大立体角に放出される低エネルギーの荷電粒子を粒子 識別しつつ高効率で測定することは技術的に容易でない。そこで我々は、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ホスウィッチ型検出器の開発を試みてきた。 ホスウィッチ型検出器に荷電粒子を入射した場合の出力波形から早い成分と遅い成分を抽出して、それ ぞれの波高を決定すれば、前面と後面のシンチレータにおける荷電粒子のエネルギー損失を独立の決定 することが可能となり、エネルギー損失の相関を調べることで、荷電粒子の種類を識別することが可能 になると期待された。しかし、実際にホスウィッチ型検出器を試作して性能評価を行ったところ、結晶 表面に育成した薄膜の一様性が十分でなく、陽子とα粒子に対する粒子識別の正解率は約80%に留まっ た。そこで、我々はホスウィッチ型の検出器開発から方針を転換し、単一のシンチレーション検出器か らの信号の波形を解析することにより粒子識別を行うことを着想した。我々の過去の研究により、 GAGG シンチレータは陽子とα粒子に対するエネルギーあたりの発光量が有意に異なることが明らかに なっている。発光量の変化は、出力波形にも影響を与えていると期待され、シンチレータからの出力波 形を詳細に調べれば、粒子識別できる可能性がある。本研究では、GAGG シンチレータに対し放射線源 からのα線とβ線を入射させ、その波形から粒子種別を行うことを試みた。

#### 2. Experimental Procedure

図1に実験セットアップを示す。18 mm 立方の GAGG 結晶の側面に反射材(3M ESR フィルム)を巻き付けた後に、アバランシ ェフォトダイオード(APD)(Hamamatsu S8664-1010)にマウントした。低エネルギー 粒子を入射させるために GAGG 結晶の前面 には反射材を取り付けず結晶を露出させ た。APD からの出力信号は電荷積分型前置



増幅器(Mesytec MPR-16)において増幅され、FADC(CAEN V1742)を用いて波形を取得した。FADC のサンプリング率は 750 MHz であり、イベント毎に 1024 点(1.36 マイクロ秒)の波高を記録した。

#### 3. <u>Results and discussion</u>

図2に<sup>241</sup>Amからの $\alpha$ 線(赤)と<sup>90</sup>Srからの $\beta$ 線(青)に対して取得した波形を示す。ただし、波形の違いを分かりやすくするために、それぞれの波形は最大波高が1となるように規格化されている。図1からは、 $\beta$ 線に比べ $\alpha$ 線では信号の立ち上がりが有意に遅くなっており、波形解析を行うことで粒子識別可能であることが確認できる。

信号が最大波高の10%から70%まで変化する時間を「立ち上がり時間」と定義し最大波高と立ち上がり時間の相関を調べた結果を図3に示す。赤と青の点がそれぞれα線とβ線を測定したデータである。立ち上がり時間の閾値を98 ns に設定することでα線とβ線を99%の精度で弁別することに成功し



図 2: 電荷積分型増幅器からの出力波形。赤と 青の実線はそれぞれ α 線と β 線の波形を示 す。



図 3: 電荷積分型増幅器からの出力信号の最 大波高と立ち上がり時間の相関。赤と青の点 はそれぞれα線とβ線のデータを示す。

た。

今後は、東北大学ラジオアイソトープセンターのサイクロトロン、ないしは、神戸大学海事科学部の タンデムペレトロン加速器において加速したビームを用いて、陽子・重陽子・三重陽子・<sup>3</sup>He・<sup>4</sup>He など の軽イオンに対する発光応答・出力波形の測定を行う。α線とβ線では波形に明らかな違いが見られ容 易に粒子識別を行うことができたが、原子核同士はシンチレータ中におけるエネルギー損失の傾向が類 似しており、粒子種別やエネルギーに応じて複雑に変化する波形を立ち上がり時間という僅か1つの観 測量に縮約する従来型手法による粒子識別は容易でないと予測される。そこで、我々は近年発展の著し い機械学習技術を波形解析に導入し、信号波形のもつ情報を劣化させることなく多次元解析することに よって、従来手法の限界を超えた新しい荷電粒子識別技術の確立を目指す。 ミュオン偏極を保持するフッ化物シンチレータの開発

研究代表者:大阪大学理 清水 俊 研究分担者:東北大金研 鎌田 圭

Suguru Shimizu, Kei Kamada<sup>1</sup>

Department of Physics, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577

Keywords: Violation of time reversal invariance,  $K^+$  decay, preservation of muon polarization, Fluorine compound scintillating materials

The violation of time reversal invariance (*T*-violation) has long been an important issue in particle physics. Recently, a new experimental method to search for *T*-violating transverse muon polarization in  $K^+ \rightarrow \pi^0 \mu^+ \nu$  decay is proposed. In this new experiment, the measurements of the  $\mu^+$  momentum vector, the  $\pi^0$  momentum vector, and the  $\mu^+$  polarization will be performed by the same electro-magnetic calorimeter. One of key issues is the choice of a scintillating material which can preserve the  $\mu^+$  spin polarization for several  $\mu^+$  lifetimes. A test experiment to measure the residual polarization in a CeF3 scintillating crystal at room temperature was performed at J-PARC Material and Life Science Facility (MLF). The CeF3 single crystals grown by the micro-pulling down method were provided by the IMR group. We concluded that the residual  $\mu^+$  polarization in CeF3 is high enough to perform the new T-violation experiment.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

本研究は静止させた荷電 $K^+$ 中間子崩壊を用いて<u>時間反転不変性の破れ</u> (*T非保存*)を発見することを目的としている。 $K^+ \rightarrow \pi^0 \mu^+ \nu$ 崩壊( $K_{\mu3}$ )で生 成するミュオン( $\mu^+$ )の崩壊面に垂直なスピン偏極成分(横偏極  $P_T$ )を精密 に測定する(図 1)。有限な $P_T$ の存在は、標準模型を超えた新しい物理現象 で記述される *T*非保存の発見となる。従来の研究では  $P_T$ の実験精度が 10<sup>-3</sup> 程度であったが、本研究では新たな測定方法を導入することで 10000 倍の  $K_{\mu3}$ イベントを収集し、10<sup>-5</sup>まで感度を向上させる</mark>ことで $P_T$ 発見を目指す[1]。 本研究の土台には KEK-PS で行った E246 実験がある[2]。E246 実験では、 静止 $K^+$ 崩壊から放われた出されるミュオンを磁気スペクトロメータ、 $\pi^0 \rightarrow$ 



図1: *Kµ*3の崩壊面と 横偏極 *P*<sub>T</sub>の向き

γγで発生するγ線を CsI(Tl)電磁カロリーメータ、ミュオン偏極をスペクトロメータの後方に設置されたポラリ メータで測定していた(図 2a)。しかし、スペクトロメータやポラリメータの立体角や運動量領域が小さく、*K*<sub>µ3</sub> イベントを効率的に集めることが出来ない問題点を抱えていた。これらを根本的に解決するために、磁気スペク トロメータの使用を止め、全ての粒子をカロリーメータで測定するという発想に至った。すなわち従来のπ<sup>0</sup>測定



に加えて、ミュオンの運動量ベクトルもカロリーメータで行い、ミュオンの偏極度は静止後に放出される陽電子 の信号を隣の結晶で観測することで、その非対称度から求める(図 2b)。ここでの重大な結論として、<u>これまで磁</u> 気スペクトロメータの使用によって小さかった検出器アクセプタンスが、1000倍に跳ね上がることである。現在 の J-PARC のK<sup>+</sup>ビーム強度は KEK-PS の 10倍であることを考慮すると究極的には約 10000倍のK<sub>µ3</sub>瞬間レートに 相当する。統計精度向上に本質的な問題をかかえている従来実験の持つ様々な困難さを、この手法によって解決 できることになる[1]。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure): ミュオンが減偏極しないカロリーメータの開発

新しいT非保存実験において鍵となる事柄の1つに、ミュオンの偏極を10µsec程度保持できるカロリーメータ 物質を見出すことにある。ミュオン偏極は、一般的なカロリーメータ物質中で瞬時に消失することが知られて いるが、フッ素を含む物質内中で水素結合に類似した複合状態:F-µ-Fが80-200K程度の低温では形成され、偏極 の消失の原因であるミュオン-電子分子が生成されない可能性(常温においても)もあった[3]。本研究では、東北 大学金研で提供されたフッ化セリウム(CeF3)をJ-PARC MLFが供給する偏極ミュオンビームを用いて、残留偏 極度を測定する実験を行った[1, 4]。CeF3の単結晶は、東北大学が有するmicro-pulling-down成長法によって製 作された[4]。ミュオンの偏極度は、ミュオン崩壊µ<sup>+</sup> → e<sup>+</sup>vvで発生する陽電子放出方向の非対称度から求める ことが出来る(陽電子はスピン方向に放出されやすい)。MLF施設から供給される100%の偏極度を持つミュオン ビームをCeF3サンプルに打ち込み、サンプルのまわりを囲んだ陽電子検出器によって陽電子非対称度が測定さ れる。残念ながら、使用したCeF3の大きさが約2mm×2mmとビームサイズに比べて小さく、信号の40%程度を 占めるバックグラウンド効果を補正する必要があった。図3にカプトンテープ上に固定したCeF3サンプルと、そ れをJ-PARC MLFにあるミュオン偏極度測定装置に設置する様子を示す。





図3:左:CeF3サンプルをカプトンテープに固定。(右):CeF3サンプルをJ-PARCMLF実験エリアに設置している。

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

図 3(a)の青丸が、ミュオンスピンに垂直方向の磁場を印可した場合の陽電子非対称度分布で、歳差運動が観測されている。また図 4(a)赤丸はミュオンスピンに平行方向の磁場を印可していて、スピンの向きが固定されている。 そのため陽電子非対称度も変化せず、少量の緩和現象のみが確認される。黒丸は銀サンプルを用いた偏極度較正 用のデータで、100%偏極度に対応する。これにより、CeF3中ではミュオンの偏極度が 90%以上保持できること が確認され、CeF3が将来のT非保存実験で使用可能であることを実験的に見出すことに成功した[1]。また、磁 場を印可しない場合のデータを図 3(b)に示す。この場合、フッ素による内部磁場によるミュオンスピン歳差運動 が観測され、実際に複合状態:F・µ・F が形成されたことが確認された[1]。また、CeF3以外にも様々なフッ化物や 酸化物結晶を用いて偏極度を測定したが、CeF3 ほどの性能を有する結晶を見出すことが出来なかった。今後は CeF3 のサンプルを大きくすることで、バックグランドの混入が無視できる実験を行い、偏極度の絶対値を高精度 で求める。また、CeF3 以外にも将来のT-非保存探索実験に使えるシンチレータを探すとともに、今回開発した技 術を応用できる研究を探求する。



図 4:(a): CeF3 サンプルに横磁場(青丸)と縦磁場(赤丸)を印可した場合の陽電子非対称度。偏極度 較正用の銀データ(黒丸)も示す。(b): ゼロ磁場の陽電子非対称度。複合状態:F-µ-F 形成を示唆する スピンビート現象が観測された。

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

時間反転対称性の破れは、古くから素粒子物理の重要な問題であると認識されてきた。最近、この問題を解決す るために、時間反転対称性を破る $K^+ \rightarrow \pi^0 \mu^+ \nu$ 崩壊( $K_{\mu3}$ )で生成するミュオン( $\mu^+$ )の崩壊面に垂直なスピン偏極 成分を精密に測定する実験方法が提案された。これは、従来の実験で使用している磁器スペクトロメータを用い ず、ミュオンの運動量、 $\pi^0$ の運動量、ミュオンの偏極度、の全てを同一の電磁カロリーメータで行う手法である。 この研究において、ミュオン偏極を 10µsec 程度保持できるカロリーメータ物質を選定することが極めて重要で ある。本研究では、東北大学金研で提供されたフッ化セリウム(CeF3)をJ-PARC MLF が供給する偏極ミュオンビ ームを用いて、残留偏極度を測定する実験を行った。結果として、CeF3 中ではミュオンの偏極度が 90%以上保 持できることが確認され、CeF3が将来の *T*非保存実験で使用可能であることを実験的に見出すことに成功した。 また、磁場を印可しないデータから複合状態:F- $\mu$ ·F が形成されたことが確認された。今後も、更なる測定精度を 向上させる研究を継続する。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の共同研究者(K. Horie, Y. Igaashi, H. Ito, S. Kimura, A. Kobayashi, M. Mihara, A. Yamaji, A. Yoshikawa)全 員に感謝の意を表する。また、J-PARC E36 メンバーとの議論は、とても重要かつ有意義であったことも付け 加えたい。

## <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) S. Shimizu et al., Nucl. Instrum. Methods A945, 162587, (2019).
- 2) M. Abe, et al., Phys. Rev. D 73 (2006) 072005.
- 3) J. H. Brewer, et al., Phys. Rev. B 33 (1986) 7813.
- 4) K. Kamada, et al., Opto-Electron. Tev. (4) (2019) 011062.

# Band Gap Calculations of XAG (X = Y, Lu and Gd) Crystals for Scintillator Applications

# 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

Luong Viet Mui<sup>1</sup>, Toshihiko Shimizu<sup>1</sup>, Hiroki Kato<sup>1</sup>, Marilou Cadatal-Raduban<sup>2</sup>, Akira Yoshikawa<sup>3</sup> <sup>1</sup>Institute of Laser Engineering, Osaka University Osaka 565-0871 <sup>2</sup>Institute of Natural and Mathematical Sciences, Massey University <sup>3</sup>Institute 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 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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  $\gamma$ -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 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

# 3. 結果および考察(Results and discussion)

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 LaF3 compound as below:



Figure 2: the electronic band structure and density of states of LaF3 crystal

Figure 2 shows the electronic band structure and density of states of LaF3 calculated along the high symmetry lines of the first Brillouin zone. The valence band maximum and the conduction band minimum are both located at the high symmetry gamma point. Thus, LaF3 has a calculated direct band gap energy (Eg) of 10.9 eV. This is higher than previously reported calculated band gap energies of 6 eV using an all-electron full-potential linear augmented plane wave method as implemented in the Wien2K code, 7.6 eV using the local spin density approximation plus Coulomb interaction (LSDA+U),40) and 7.74 eV29) using local density approximation (LDA). Our calculated value is smaller than the 11.9 eV band gap energy calculated using complete neglect of differential overlap (CNDO) based on the linear combination of atomic orbitals (LCAO). The band gap using GW approximation is 10.8 eV.

The direct band gap transition originates predominantly from the  $F^-(2p)$  states of the valence band maximum and the La3+ (4f) states of the conduction band minimum. The width of the valence band is 3.5 eV. Examining the PDOS further reveals

that the outermost core band originates mainly from the La3+ (5p) state. Therefore, the PDOS of LaF3 alludes to the possibility of Auger-free luminescence or cross luminescence (CL). Cross luminescence is also called core-to-valence luminescence because upon excitation, an electron in the outermost core band is excited to the conduction band. The resulting hole in the core band relaxes very quickly to the band edge and is subsequently annihilated by an electron from the filled valence band. The relaxation results to the emission of a photon, which is what is observed as CL. This transition is characterized by a very fast photoluminescence decay time component. Meanwhile, the electron promoted to the conduction band annihilates the hole in the valence band left after CL via the formation of self-trapped excitons (STE). This transition could either be radiative or non-radiative. When photoluminescence is observed through STE, this transition results to a slow photoluminescence decay time component. Experiments with undoped LaF3 are being planned in the near future to understand the role of STE and whether the formation of STE contributes to the slow decay component. The planned experiments will also verify CL in LaF3. The presence of CL will enhance the potential of LaF3 as a fast-response scintillator for many applications requiring a fast, high-energy radiation detector.

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

The electronic structure of LaF3 obtained from first principles DFT calculations using PBE0 as implemented in VASP reveal that the fast decay component could be due to partial CL as an electron from the bottom of the valence band fills the hole in the outermost core band. The experimental and numerical results allude to the potential of LaF3 as a fast-response scintillator, through CL, for many applications especially those relying in time-of-flight measurements.

Based on this calculation of LaF3, we would like to extend the calculation for garnet crystals 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

Even though research topic is slightly difference, but I still would like to thanks the Tohoku University Collaborative Research grant (19K0069) for supporting me. Therefore, this grant is included in the acknowledgment of our publications as shown in **Reference** 

# 引用文献(Reference)

- Mui Viet Luong, Nobuhiko Sarukura, Minh Hong Pham, Peter Schwerdtferger, Marilou Cadatal-Raduban, "Numerical investigation of the electronic and optical properties of LiLuF4 vacuum ultraviolet material", Japanese Journal of Applied Physics, 59 072001 (2020).
- 2) Cadatal-Raduban, Marilou, Yoshikawa Akira, Luong Viet Mui, Pham Minh Hong, Shimizu Toshihiko, Sarukura Nobuhiko, Togashi Tadashi, Yamanoi Kohei, "Investigation of cross luminescence in lanthanum fluoride as a potential fast-response scintillator", Japanese Journal of Applied Physics 59, 052005 (2020).
# Pr および Ce イオンとの同時ドーピングによる APLF ガラスの減衰時間の改善

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 アグルト バダッ ド カニラ 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 東北大学金属材料研究所 吉川 彰 山路 晃広

Improving APLF glass decay time through co-doping with Pr and Ce ions

Melvin John F. Empizo, You Yong, Verdad C. Agulto, Yuki Minami, Kohei Yamanoi, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko

Sarukura, Marilou Cadatal-Raduban<sup>1</sup>, Akihiro Yamaji<sup>2</sup>, and Akira Yoshikawa<sup>2</sup>

Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

<sup>1</sup>School of Natural and Computational Sciences, Massey University, Albany, Auckland 0632, New Zealand

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

Keywords: scintillator, glass, fluoro-oxide, co-doping, rare earth

We report the improved decay time of a 20Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-80LiF (APLF) glass co-doped with praseodymium ( $Pr^{3+}$ ) and cerium ( $Ce^{3+}$ ) ions. The  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped glass has the 320-nm absorption edge and 325-nm emission peak of the  $Ce^{3+}$ -doped glass along with the 239 and 266-nm emission peaks and 400 to 650-nm absorption peaks of the  $Pr^{3+}$ -doped glass. With co-doping, energy transfer from  $Pr^{3+}$  to  $Ce^{3+}$  ions is observed leading to the improvement of the decay times of the  $Pr^{3+}$  interconfigurational 4f5d-4f (5d-4f) transition. The  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped glass exhibits a 263-nm  $Pr^{3+}$  emission decay time of 1.3 ns which is 90% faster than that of the  $Pr^{3+}$ -doped glass. Our results show exciting prospects for the complex fluoro-oxide APLF glass as a potential ultrafast scintillator for neutron detection.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

At the Osaka University Institute of Laser Engineering (ILE), our nuclear fusion research focuses on fast ignition laser fusion, a process wherein the fuel target is imploded by multiple laser beams and subsequently ignited by a high-intensity laser. To examine the fusion plasma and attain controlled fusion reactions, we derive the efficiency of each nuclear fusion event from the plasma areal density. This characteristic parameter is measured using the neutrons generated by the fusion reaction and then elastically scattered in the high-density plasma. To effectively distinguish the so-called "down-scattered" neutrons from other high-energy particles and intense background signals, the neutron detectors are placed close to the fusion plasma resulting in a very short time-of-flight (TOF) window. Since scintillator materials are the core-sensing components that drive capabilities of and impose limitations on detectors, down-scattered neutron diagnostics relies on luminescent materials which exhibit high neutron sensitivity, very fast decay times, and low afterglow or persistence. To address these technical challenges, we have recently developed the novel and complex fluoro-oxide glass, 20Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-80LiF<sub>3</sub> (APLF) as a potential neutron scintillator material. With a high lithium (Li) content of 31.6 mmol cm<sup>3</sup>[1] which is comparable to that of a conventional scintillator, KG2 (36.0 mmol cm<sup>-3</sup>) [2], APLF glass is a suitable down-scattered neutron receptor because the large cross-section of the neutron and Li reaction coincides with the energy of the down-scattered neutrons. In addition, APLF glasses doped with praseodymium  $(Pr^{3+})$  and cerium  $(Ce^{3+})$  ions have excellent performances which exceed those of a commercial  $Ce^{3+}$ -doped lithium silicate glass scintillator, GS2. For instance, Pr3+-doped and Ce3+-doped APLF glasses have 5.3 and 28.9-ns decay times - faster than the 39.8-nm decay time of GS2 – without any afterglow or persistence under broadband neutron excitation, respectively [3,4]. Further shortening the APLF decay time is necessary in order to place the neutron detector closer to the fusion plasma. Decay time shortening can be achieved by co-doping which facilitates the energy transfer processes between the dopant ions leading to luminescence quenching.

In this regard, we aim to further develop APLF glass as a neutron scintillator material and improve APLF's decay time through co-doping the glass with common rare-earth ion dopants,  $Pr^{3+}$  and  $Ce^{3+}$ . Compared to past and present investigations,

this work advances scintillator development by utilizing two rare earth ion dopants simultaneously for a complex fluoro-oxide glass instead of individual dopants for typical bulk fluoride and oxide single crystals. Our work specifically aims to identify the optical transitions of both  $Pr^{3+}$  and  $Ce^{3+}$  ions in APLF glass, compare the spectroscopic properties of  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped glass with the  $Pr^{3+}$ -doped and  $Ce^{3+}$ -doped glasses, and determine any improvement on the APLF glass' emission decay times.

### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

The  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped APLF glass, together with the  $Pr^{3+}$ -doped and  $Ce^{3+}$ -doped samples, was prepared using the meltquenching method with the help of Prof. Takahiro Murata of Kumamoto University [5]. Absorption spectroscopy from 150 (ultraviolet, UV) to 650 nm (visible, VIS) was first performed using a UV-VIS spectrophotometer (Shimadzu UV-1600). Photoluminescence (PL) spectroscopy was then carried out using the fourth harmonics (217 nm, 4 $\omega$ ) of a Ti:sapphire laser operating with 1-kHz repetition rate. For time-integrated PL (TIPL) spectroscopy, the sample emission was fiber-fed to a handheld spectrometer, while for time-resolved PL (TRPL) spectroscopy, the sample emission was focused on a spectrograph coupled to a streak camera and a charge-coupled device (CCD) camera. Moreover, PL excitation (PLE) spectroscopy was done at the solid-state spectroscopy beamline (BL7B) of the synchrotron radiation facility (UVSOR-II) at the Institute for Molecular Science (Okazaki, Japan) [6]. This beamline consists of a 3-m normal incidence monochromator with a dynamic range of 40 to1000 nm. Each sample was placed inside a vacuum chamber maintained at 10<sup>-6</sup> Pa and was excited by the synchrotron radiation. The sample emission was then fiber-fed to the spectrometer which consists of a photomultiplier tube (PMT) for PLE measurements. All spectroscopy measurements were conducted at room temperature.

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

Figure 1 shows the absorption spectra of the  $Pr^{3+}$ -doped,  $Ce^{3+}$ -doped, and  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped APLF glasses. The  $Pr^{3+}$ -doped glass exhibits an absorption edge around 230 nm which corresponds to the interconfigurational 4f5d transitions of  $Pr^{3+}$  ions. On the other hand, the  $Ce^{3+}$ -doped glass has an absorption edge at 320 nm - similar to that of the  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped glass - which corresponds to the interconfigurational 4f5d transitions of  $Ce^{3+}$  ions. In addition, the  $Pr^{3+}$ -doped and  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped glasses exhibit similar absorption peaks from 400 to 650 nm. The peaks around 444, 468, 480, and 590 nm correspond to the intraconfigurational 4f transitions of  $Pr^{3+}$  from the  $^{3}H_{4}$  ground level to the higher  $^{3}P_{2}$ ,  $^{3}P_{1} + ^{1}I_{6}$ ,  $^{3}P_{0}$ , and  $^{1}D_{2}$  levels, respectively. The  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped glass exhibits both the absorption edge of the  $Ce^{3+}$ -doped glass and the absorption peaks of the  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped glass.



Fig. 1. Absorption spectra of  $Pr^{3+}$ -doped,  $Ce^{3+}$ -doped, and  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped APLF glasses.

Figure 2 shows the UV emission spectra of the  $Pr^{3+}$ -doped,  $Ce^{3+}$ -doped, and  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped APLF glasses under 217nm excitation. The  $Pr^{3+}$ -doped glass exhibits an emission peak at 266 nm with a shoulder around 239 nm. These 239 and 266nm emissions correspond to the interconfigurational 4f5d  $\rightarrow$   $^{3}H_{5}$  and 4f5d  $\rightarrow$   $^{3}H_{6}$  transitions of  $Pr^{3+}$  ions, respectively. On the other hand, the Ce<sup>3+</sup>-doped glass has a broad emission peak at 323 nm which corresponds to the interconfigurational  $4f_{5d} \rightarrow {}^{2}F_{7/2} + {}^{2}F_{5/2}$  transitions of Ce<sup>3+</sup> ions. Both Pr<sup>3+</sup>-doped and Ce-doped glass emissions can be observed on the Pr<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> co-doped glass. However, with Pr<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> co-doping, the 239 and 266-nm Pr<sup>3+</sup> emissions are relatively weaker than the broad 323-nm Ce<sup>3+</sup> emission.



Fig. 2. UV emission spectra of  $Pr^{3+}$ -doped,  $Ce^{3+}$ -doped, and  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped APLF glasses.

Figure 3 shows the 263-nm emission ( $Pr^{3+} 4f5d \rightarrow {}^{3}H_{6}$  transition) decays of the  $Pr^{3+}$ -doped and  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped APLF glasses under 217-nm excitation. These profiles are fitted to exponential functions to determine the emission decay times. The  $Pr^{3+}$ -doped glass exhibits a decay time of 18.9 ns. On the other hand, the  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped glass exhibits a decay time of 1.3 ns which is 90% faster than that of the  $Pr^{3+}$ -doped glass. The drastic improvement of the  $Pr^{3+}$  decay time with co-doping can be associated with the strong decrease in the emission intensity as observed in Fig. 2. Furthermore, the decay time shortening along with the emission intensity reduction indicates that the  $Ce^{3+}$  ions quench the  $Pr^{3+}$  emission in APLF glass through an efficient electric dipole-dipole non-radiative energy transfer mechanism.



Fig. 3. 263-nm emission ( $Pr^{3+}$  4f5d  $\rightarrow$  <sup>3</sup>H<sub>6</sub> transition) decays of  $Pr^{3+}$ -doped and  $Pr^{3+}$ /Ce<sup>3+</sup> co-doped APLF glasses.

Figure 4 shows the PLE spectra of the  $Pr^{3+}$ -doped and  $Ce^{3+}$ -doped APLF glasses monitored at 240 and 325 nm, respectively. Compared with the  $Pr^{3+}$ -doped glass, the  $Ce^{3+}$ -doped glass exhibits a very broad excitation channel from 100 to 350 nm. Similar to its absorption spectrum in Fig. 1, the  $Ce^{3+}$ -doped glass' excitation spectrum completely overlaps with the  $Pr^{3+}$ -doped glass emission (Fig. 2). These results confirm that a non-radiative energy transfer process from the  $Pr^{3+}$  to  $Ce^{3+}$  ions leads to the quenching of the  $Pr^{3+}$  emission. The energy transfer from the excited 5d level of  $Pr^{3+}$  to the lower 5d level of  $Ce^{3+}$  depletes the Pr<sup>3+</sup> emission resulting in very short decay time as observed from the Pr<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> co-doped APLF glass (Fig. 3).



Fig. 4. PLE spectra of  $Pr^{3+}$ -doped and  $Ce^{3+}$ -doped APLF glasses.

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Improvement of the APLF glass decay time was achieved through co-doping with  $Pr^{3+}$  and  $Ce^{3+}$  ions. A decay time of 1.3 ns was obtained from the 263-nm  $Pr^{3+}$  emission of the  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped glass. This decay time is approximately 90% faster than that of the  $Pr^{3+}$ -doped glass under the same excitation conditions. Both the absorption and excitation spectroscopy results reveal that the  $Ce^{3+}$  absorption and excitation overlap with the  $Pr^{3+}$  emission. Together with the emission spectroscopy results, our observations indicate energy transfer from the  $Pr^{3+}$  to  $Ce^{3+}$  ions leading to luminescence quenching and faster decay times. Although the decay time shortening is associated with the reduction of the emission intensity, the ultrafast decay time of the  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  co-doped APLF glass is an important feature for TOF measurement applications such as those done at ILE.

### <u>謝辞(Acknowledgements)</u>

This work was supported by the Tohoku University Institute for Materials Research (IMR) Joint Research Program Grant No. 19K0070, the Osaka University Institute of Laser Engineering (ILE) Collaborative Research Program Grant No. 2019B1-RADUBAN, 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) T. Murata, S. Fujino, H. Yoshida, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 570 (2010) 1426-1429.
- D. C. Wilson, W. C. Mead, L. Disdier, et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip. 488 (2002) 400-409.
- 3) Y. Arikawa, K. Yamanoi, T. Nagai, et al., Rev. Sci. Instrum. 81 (2010) 106105.
- 4) K. Watanabe, Y. Arikawa, K. Yamanoi, et al., J. Cryst. Growth 362 (2013) 288-290.
- 5) Y. Minami, J. C. Gabayno, V. C. Agulto, et al., J. Non-Cryst. Solids 521 (2019) 119495.
- 6) E. Shigemasa, UVSOR Activity Report (2010) 25.

# サファイア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、静岡大工 園田直樹、川嶋智寛

Evaluation of properties of Zinc Aluminate UV emitting phosphor by thin-film preparation Hiroko Kominami<sup>1</sup>, Kaito Imagawa<sup>2</sup>, Naoki Sonoda<sup>1</sup>, Tomohiro Kawshima<sup>1</sup> <sup>1</sup>Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8651 <sup>2</sup>Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8651

Keywords : ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Thin film, Ultra violet emission, Thermal diffusion

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films for deep UV emitting phosphor prepared by deposition of ZnO on sapphire substrates and thermal diffusion process at 1000 °C. The distribution of the emitting layer of thin films was analyzed from the relationship between the penetration depth of electron beam by increasing acceleration voltage and the UV emission intensity by cathodoluminescence.

1. 緒言

殺菌や浄水の分野では、殺菌剤や消毒薬といった薬品を利用する方法に変わり、紫外光によ る光化学を用いる方法が主になりつつある。紫外光の中でも、250 nm 付近の紫外光は、殺菌作 用が強いことが知られている。現在、紫外殺菌用光源には水銀ランプやキセノンランプが用いら れているが、前者は破損した際の環境・人体への影響、後者は紫外域での発光効率が低いといっ た課題を抱えている。以上の背景から、これらを代替する新規紫外光源の開発が求められている。 我々は、その光源の発光層への応用が期待できる蛍光体材料として、電子線励起により 250 nm 付近にピークを示すアルミン酸亜鉛(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)に着目した。

現在、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の基礎物性は明らかにされておらず、デバイス応用にあたって必要な屈折率 や吸収係数などの値は得られていない。従来、粉末試料での評価を行ってきたが、表面散乱の影 響から光学特性の評価が困難であった。そのため ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を薄膜化することで、評価が容易にな ると考えた。また薄膜化により AlGaN 系深紫外 LED のように固体デバイスへの応用が期待でき る。

この研究では、サファイア基板上に ZnO を堆積させ、熱拡散により ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜を作製している。得られた薄膜について、電子線励起発光測定(CL)を用いた電子線侵入深さの変化に伴う 発光強度の上昇、および FE-EPMA による元素マッピングの2つの観点から評価を行い、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜内の膜質および発光層について分析した。

2. 実験方法

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜作製の手順および作製条件を Fig.1 に示す。a 面サファイア基板上に ZnO 層を 約 350 nm、ZnO 層のアニール中の再蒸発を防止 するためのキャップ層として a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>約 50nm を RF マグネトロンスパッタ法により堆積させた。 その後、大気雰囲気下においてアニールを施し、 サファイアと ZnO を相互熱拡散させることで ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜の形成を試みた。作製した薄膜を、 X線回折測定(XRD)による配向性および結晶性、 電子線励起発光発光(CL)による発光層の形成領 域、FE-EPMA による薄膜内部の Zn、Al の分布 から評価した。

3. 結果と考察

Fig.2 に a 面サファイア基板を用いて作製した 試料の XRD パターンのアニール時間依存性を示 す。アニール前の試料では、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の回折ピーク は確認されず、34°付近に ZnO(002)の回折ピークが 確認された。アニールした試料では、60°付近に ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (333)の回折が確認され、選択的な成長が確 認された。また、この回折ピークの半値幅を調べた ところ、5 時間では約 0.27°、25 時間では約 0.15°、 125 時間では約 0.10°と結晶性が大きく向上するこ とが確認された。また、ZnO(002)の回折ピークは、 50 時間アニールした試料では消失した。この結果か ら、堆積させた ZnO がサファイア基板から供給され た Al と反応し、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の形成に関与していない表 面の ZnO が昇華したと考えられる。

Fig.3 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各加速電圧に対する CL スペ クトルを示す。250 nm 付近のピークは、酸素欠陥に



Fig.1 Experimental procedure of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film preparation.



Fig.2 XRD patterns of  $ZnAl_2O_4$  thin films annealed for several hours in air.

起因した ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の発光、512 nm のピークは、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn の発光、700 nm にピークを有する発 光は、サファイア基板から供給された Cr の発光である。紫外発光は、加速電圧の上昇に伴い強 度の増加が確認できる。Fig.4 に、アニール時間を変化させたときの紫外発光ピーク位置を示す。 紫外発光のピーク位置は、25 時間以内のアニールでは、235~240 nm 付近、50 時間以上の長時 間のアニールでは、245~250 nm へシフトする傾向が見られた。我々の粉末試料で行った過去の 研究から、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の紫外発光のピーク位置は、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相の Zn 比が小さい (Zn poor)場合には、短波長側(240 nm 付近)、化学量論組成では 250 nm 付近、Zn 比が大 きい(Zn rich) 場合には、長波長側(260 nm 付近)にシフ トすることが確認されている。このことから、今回作 製した薄膜は、アニール時間が 25 時間以下おいては、 Zn Poor であるのに対し、50 時間以上においては、化 学量論組成に近い薄膜が形成されたと考えられる。こ の結果は、XRD 測定での ZnO(002)回折ピークが 50 時 間で消滅し、ZnO が基板と完全に反応したという考察 と相関している。

Fig.5 に ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の UV 発光、および Cr の 700 nm 付近のピーク強度の加速電圧依存性を示す。Fig.5(a)の 5時間アニールした試料では、6kV 付近より Crおよ び ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の発光が確認された。このことから、5時 間アニールでは表面に ZnO が残留しており、電子線の 侵入が阻害され、低速領域では ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の発光が得ら れなかったと考えられる。また、Feldman の式を用い て電子線の侵入深さを計算したところ、ZnAl2O4は、表 面より約360 nm の深さのZnO との界面で形成されて いると考えられる。また、Fig.5(a)の5時間アニールし た薄膜では、Cr の発光強度は、加速電圧に伴い上昇の 傾向がみられるが、Fig.5(b)の 50 時間アニール、(c)の 125 時間アニールした薄膜では飽和の傾向がみられ た。以上より、50時間以上のアニールで、Zn が基板 側に十分に拡散し、基板中の Cr が薄膜の表面に達し たものと考えられる。

Fig.6 に作製した薄膜の加速電圧の変化に対する 紫外発光強度および電子線侵入深さの関係を示す。Y 軸は発光強度、R 軸は侵入深さを表しており、2つの 軸が同じ強度比になるように示した。25時間アニール した試料の紫外発光強度は、低速領域で侵入深さの傾 きと異なっているが、4~8 kV では概ね同じ傾きにな った。これは、Zn が十分に拡散しておらず、表面付近 に残留したためであり、4 kV 以上で電子線が良質な ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>発光層に侵入したと考えられる。4 kV および



Fig.3 CL spectra of  $ZnAl_2O_4$  thin films annealed for 125 hours in air.



Fig.4 CL peak positions of  $ZnAl_2O_4$  thin films annealed for several hours in air.



Fig.5 CL peak positions of UV and Cr emissions vs. Acceleration voltages.

8kV で得られる侵入深さは、約100nm および約650 nm と考えられることから、表面より約100~650nm の領域に ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が形成されていると考えられる。 50時間以上アニールした試料では、侵入深さと等し い傾きとなり、8kV付近からの紫外発光の傾きは小 さくなる傾向が見られた。これは、表面から650nm 付近まで均一な発光層が形成されていると考えられ る。強度に関しては、50時間、75時間が大きく、100 時間以降では低下した。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の紫外発光は、ZnO や ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同様に、酸素欠陥に起因していると考 えられている。今回、過剰なアニールにより発光強 度が減少した原因として、図3に示したように、結 晶性が向上し、酸素欠陥が減少したことが考えられ

Fig.7 に SEM 像、および FE-EPMA による 元素マッピングを示す。5 時間アニールした試 料では、Zn は薄膜表面まで存在しており、ZnO 膜が表面に残留していると考えられる。一方、 長時間アニールをすることにより、Zn と Al の 分布箇所が一致した。これは ZnO が完全に反応 し、ZnAl<sub>2</sub>O4 膜が形成されていると考えられ、こ れまでの考察と相関性が確認できる。

発光層の厚さは紫外発光強度と電子線侵入深さ の関係から 650 nm 程度であることが示唆され た。しかし、SEM 像、および Zn、Al の分布か ら結晶層は 50 時間アニールした薄膜では 400



Fig.6 Relationship between CL peak intensity and penetration depth of electron beam.



Fig.7 FE-SEM observation and Zn/Al distributions of cross-sectional  $ZnAl_2O_4$  thin films.

nm、125 時間アニールした薄膜では 300 nm 程度である。よって、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶層よりも深く、 Zn が僅かに拡散している領域まで発光層として機能していると考えられる。また、アニール時 間の長時間化に伴い、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶層が薄くなった原因として、長時間アニールの過程におい て ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が再蒸発した可能性が考えられる。

4. まとめ

新規殺菌用光源の発光層の材料として応用が期待される ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 蛍光体に着目し、基礎物性の解明を目的として研究を行っており、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の作製を試みた。今回、a 面サファイア基板上に ZnO を堆積させ、1000℃で異なる時間アニール処理し、熱拡散により ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜を作製した。アニールを行うことにより、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(333)の選択的な成長が確認され、長時間のアニー

ルにより、結晶性の向上が見られた。CL 測定より、240 nm 付近に ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>による深紫外発光が 確認された。25 時間までのアニールでは、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相の Zn 比が小さい(Zn poor)な膜、50 時間以 上のアニールをした試料では化学量論組成に近い膜が形成されていることが確認された。

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>および Cr の発光の加速電圧に対する発光の変化から、50 時間および 75 時間アニー ルした試料は、発光強度が大きく、発光強度と侵入深さの関係は、8 kV まで同じ相関を示し、 約 650 nm 程度の均質かつ高品質な膜が形成されていると考えられる。SEM 像および Zn、Al の 分布から ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶層の厚さは、400 nm 程度であることが確認できた。加速電圧に対する 発光強度と電子線侵入深さとの関係からは発光層は約 650 nm まで形成されていると考えられ、 Zn が拡散している領域までが発光層として機能していると考えられる。

#### 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。

# 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,鎌田 圭, 吉野 将生

量研機構放医研 田久 創大, Han Gyu Kang, Akram Mohammadi, 小畠 藤乃, 錦戸 文彦, 稲玉 直子, 田島 英朗

Development of a novel high energy resolution scintillator and its application for nuclear medicine Taiga Yamaya<sup>1</sup>, Akira Yoshikawa<sup>2</sup>, Kei Kamada<sup>2</sup>, Masao Yoshino<sup>2</sup>, Sodai Takyu<sup>1</sup>, Han Gyu Kang<sup>1</sup>, Akram Mohammadi<sup>1</sup>, Fujino Obata<sup>1</sup>, Fumihiko Nishikido<sup>1</sup>, Naoko Inadama<sup>1</sup>, Hideaki Tashima<sup>1</sup> <sup>1</sup>National Institute of Radiological Sciences (NIRS), National Institutes for Quantum and Radiological Science and

Technology, Chiba 263-8555

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

Keywords: scintillator, crystal growth, nuclear medicine, Compton camera, positron emission tomography

We have developed novel high energy resolution scintillators and conducted their applications for nuclear medicine. Currently we are developing a new imaging technology 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 a scatterer to a PET ring. In 2019, by remodeling the previously developed WGI prototype for zirconium-89 mouse imaging, we succeeded in obtaining Compton images (909 keV gamma-rays) almost comparative to PET images (511 keV annihilation gamma-rays). Furthermore, we developed a two-layer staggered Ce:GAGG scatterer detector for improvement of the WGI performance and investigated its energy characteristics. We will continue to improve the WGI performance and develop a new 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 Gd<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce (GAGG) シンチレータに注目し、PET (positron emission tomography) 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(コンプトンイメージング)」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[1]。WGI は PET 検出器リングにコンプトンイメージング用散乱検出器リングを挿入することで、様々なガン マ線のイメージングを1つの装置で可能とする独自アイディアである。

昨年度成果として、GAGG シンチレータを散乱検出器として搭載した WGI コンセプト実証機を開発し、PET とコンプトンイメージングが 1 つの装置で実施できることを示した。本年度は、試作した WGI コンセプト実証 機を改良して小動物イメージング試験を行うとともに、性能向上に向けた新たな検出器開発研究を行った[2-4]。

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

#### 2.1 小動物イメージング試験

散乱検出器リングを小動物実験に特化した構成に改造した WGI 装置を Figure 1 (a)に示す。改造した散乱検出 器リングは、GAGG 結晶 (0.9×0.9×6.0 mm<sup>3</sup>) を 24×24 に配列し、8×8 配列の浜松ホトニクス製 multi-pixel photon counter (MPPC) に光学接続した検出器モジュールを1 リング 10 個(直径 94 mm)、体軸方向に 2 リング(体軸 視野 52 mm)並べた。吸収検出器リング (PET リング)は、GSOZ 結晶 (2.8×2.8×7.5 mm<sup>3</sup>) を 16×16×4 に配列し た 4 層 DOI (depth of interaction) 検出器を1 リング 40 個(直径 660 mm)、体軸方向に 4 リング (体軸視野 210 mm) 並べた。健常マウスに<sup>89</sup>Zr シュウ酸塩(oxalate)を 9.8 MBq 投与し、22 時間後に測定を実施した (Figure 1 (b))。 <sup>89</sup>Zr は陽電子と 909 keV のシングルガンマ線の両方を放出するため、同じ分布に対して PET モードとコンプトン イメージングモードの両方で測定を行うことで、両者を直接比較することができる(Figure 1 (c))。散乱検出器リ ングの体軸方向の長さは 52 mm であり、マウスの全身が収まらないため、上半身(ヘッド)と下半身(ボディ)の2つのベッド位置でそれぞれ1時間ずつ測定を行った。



Figure 1 The remodeled WGI prototype for a small animal study (a), measurement setup for a mouse experiment with a head position bed (b), and decay process of <sup>89</sup>Zr (c).

## 2.22 層スタガー型 GAGG 散乱検出器

コンプトンイメージングはガンマ線が反応した位置と付与エネルギーを基に画像化を行うため、検出器には高 い位置分解能とエネルギー分解能が要求される。WGI コンセプト実証機では 1 層の GAGG 散乱検出器を用いた が、MPPC の出力信号の非線形性のためにエネルギー分解能の向上が課題として挙げられた。この非線形性は結 晶ブロック内でシンチレーション光を効率良く広げることで低減できると考え、2 層スタガー型(Figure 2 (a))の GAGG 散乱検出器を開発した。

1.45×1.45×4.5 mm<sup>3</sup>の GAGG 結晶を 1 層目 13×13、2 層目 14×14 でアレイ化し、1 層目を 2 層目に対して結 晶サイズの半分ほどずらして光学接着した(Figure 2 (b))。2 層スタガー型結晶ブロックは、MPPC アレイモジュ ール(s12642-0808PA-050, MPPC 素子サイズ: 3×3 mm<sup>2</sup>, 8×8 配列,サブピクセルサイズ: 50×50 μm<sup>2</sup>)に光学接着 した。結晶識別性能、出力信号の線形性、エネルギー分解能を調べた。データ収集系には NIM (Nuclear Instrumentation Module)・CAMAC (Computer-Aided Measurement And Control) 規格のシステムを用いた。



Figure 2 Schematic of the staggered detector (a), and a schematic and photo of the developed detector (b).

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

### 3.1 小動物イメージング試験

リストモード OSEM (Ordered Subset Expectation Maximization) 法をもとに再構成した 3 次元画像を、上方向と 横方向から MIP (Maximum Intensity Projection) 投影した画像を Figure 3 に示す。PET 画像のサブセット数は 16、 反復回数は10、コンプトンイメージング画像のサブセット数は16、反復回数は50と経験的に決めた。コンプトンイメージングの収束が遅いのは、検出器応答関数の広がりが直線でモデル化される PET と比べて大きいためと 考えられる。

Figure 3 (a)と(b)を比較すると、PET モードに比べてコンプトンモードは空間分解能が劣ってはいるものの、骨に集積する<sup>89</sup>Zr シュウ酸塩の分布が鮮明に描出されており、互いによく一致した分布が得られた。コンプトンイメージングモードでは、散乱検出器リングの外側の領域にも感度があり画像化できるが、内側に比べると歪みがあり、体軸方向に縮まる傾向があることが観察された。Figure 3 (c)は、ボディ位置で測定し、コンプトンイメージングモードで画像再構成した結果であるが、散乱検出器内に位置する足の付け根の集積が、外側に位置していたFigure 3 (b)の画像の場合よりも鮮明に描出されていることがわかる。



PET mode

Compton imaging mode

Figure 3 Reconstructed images (MIP: maximum intensity projection) for PET mode (a) and Compton imaging mode with two mouse bed positions: head (b) and body (c). For each image pair, the left image is from the top and right one is from the side.

# <u>3.22 層スタガー型 GAGG 散乱検出器</u>

Figure 4(a)に<sup>22</sup>Na 点線源の一様照射時のポジションマップを示す。365 個ほぼ全ての結晶が識別可能であった。 このマップに示す関心領域(region of interest: ROI)を用いて結晶識別を行い、各結晶の出力信号の線形性を算出 した(Figure 4(b))。1層 GAGG 検出器では662 keV のガンマ線に対し26.7%の線形性低下があったが、2層スタ ガー型では15.8%に低減した。662 keV におけるエネルギー分解能は9.3%から7.5%に改善した(Figure 4(c))。 1層 GAGG 散乱検出器に比べシンチレーション光が結晶ブロック内で広がったため、シンチレーション光を受光 できるサブピクセル数が増えて MPPC の非線形性が低減されたと考えられる。



Figure 4 Position map resulting from an irradiation with photons from a <sup>22</sup>Na source (a), correlation of gamma ray energy and average peak channels (b), and overall energy spectrum of <sup>137</sup>Cs after energy calibration (c).

## 4. まとめ(Conclusion)

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、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 装置を改良し、<sup>89</sup>Zr を投与したマウスのイメージ ングに成功した。得られた3次元のマウス画像はコンプトンイメージングとしては革新的なものであり、フルリ ング型のコンプトンイメージングが可能な WGI では、これまでにない高精細なコンプトンイメージング画像が 得られることを実証した。また新たに開発した2層スタガー型 GAGG 散乱検出器は、コンセプト実証機の散乱検 出器と比較して優れたエネルギー分解能を示した。

今後も装置性能向上に向けた研究開発を継続する。加えて、高速な結晶育成・材料探索が可能である μ-PD 法 を用いた高エネルギー分解能ハロゲン化物シンチレータの開発や、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、試作したシンチレータアレイと光センサを組み合わせた検出器での特性評価なども並 行して行っていく。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- T. Yamaya, E. Yoshida, H. Tashima, Y. Okumura, M. Suga, N. Kawachi, K. Kamada, K. Parodi, "Concrete realization of the whole gamma imaging concept," Conf. Rec. 2017 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), 2017.
- [2] 山谷 泰賀,"次世代 PET 研究報告書 2019," QST-R-15, 2020/1/18, https://www.nirs.qst.go.jp/usr/medicalimaging/ja/study/pdf/QST\_R\_15.pdf
- [3] H. Tashima, E. Yoshida, H. Wakizaka, M. Takahashi, K. Nagatsu, A. Tsuji, K. Kamada, K. Parodi, T. Yamaya, "Whole gamma imaging of 89Zr-injected mouse: comparison of PET and Compton imaging," the 2019 IEEE Nuclear Science Symposium (NSS) and Medical Imaging Conference (MIC), MIC-19-02, 2019. (2019/11/2, oral, Manchester)
- [4] S. Takyu, E. Yoshida, A. Mohammadi, K. Kamada, T. Yamaya, "Two-Layer DOI Staggered GAGG Scatterer Detector for WGI," the 2019 IEEE Nuclear Science Symposium (NSS) and Medical Imaging Conference (MIC), M-01-004, 2019. (2019/10/30, poster, Manchester)

# 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 Ohashi<sup>1</sup>, Akira Yoshikawa<sup>1</sup> Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyama Prefectural University, Toyama 939-0398 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: piezoelectric single crystal growth, pressure sensor, impedance matching

Langasite-family  $Ca_3Nb(Ga_{0.5}Al_{0.5})_3Si_2O_{14}$  (CNGAS0.5) single crystal was grown by a Czochralski technique along the *x*-axis for high-temperature pressure sensor applications. A specimen with 3 mm diameter and 3 mm thickness was cut out from the ingot, and then Pt electrode was sputtered on both sides. The sample was set in a simple iron housing. Air pressure was applied and an oscilloscope was used for observation of the output voltage. But no output was observed under pressure of 0.4 MPa. It was considered that the main reason was mismatching of the impedance.

## <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ー用材料として、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 Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (CNGS) に着目し、高 温での電気抵抗率が優れている Ca<sub>3</sub>Nb(Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (CNGAS0.5)単結晶を、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した。本研究では、有望な候補材料として期待される CNGAS0.5 単結晶も用いて圧力セン サーの試作を行った。

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

CNGAS の原料として CaCO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用した。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 結晶を直径 3mm 厚み 3mm の *x*-cut に切り出し、両面 に Pt 電極を形成した。試料を簡易的な鉄製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。

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

受圧窓の開口直径が2mmの場合、0.4MPaの空気圧をかけてみたが、オシロスコープには出力が観察されなかった。CNGAS0.5の材料定数は比誘電率が16、圧電定数 d<sub>11</sub>が4.1 pC/N として計算すると、0.4MPa に対する出力は5V となるはずである。しかし、試料の静電容量はと0.33 pF小さく、1 kHz での出力インピーダンスに換算すると480 MΩとなる。オシロスコープの入力インピーダンス 50 Ωに比べて、かなり大きい。恐らくこれが原因でセンサーの出力とオシロスコープの入力インピーダンスにミスマッチングが生じて、測定不能となった。

480 MΩという高い出力インピーダンスに対応できるオシロスコープは勿論、信号増幅用のプリアンプのないだろう。一般的に、FET を工夫して使えば1 MΩといった非常に高い入力インピーダンスも可能だとされているが、 それにしてもそのままでは使えないことが分かった。改善案として、直径 3mm 厚み 0.2 mm の *x*-cut を 15 枚で並 列にすれば、出力インピーダンスが 225 分の1 に小さく、2 MΩになる。出力電圧が 0.3V に変わったが、まだ十 分に増幅できるレベルである。

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

CNGAS0.5 結晶を圧電圧力センサーに応用する際、試料のサイズや出力電気信号の取り出し回路を再考する必要がある。

# 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  $SrTiO_3$  crystals by the infrared convergent heating floating zone method using Halogen lamps as heat sources were optimized. To melt a feed rod, both the sintering temperature of the feed and the tilting of the mirror-lamp (M-L) system were found to be important. The sintering temperature of 1600°C and the tilt angle of 5 degree were useful to melt the feed rod safely. The higher feeding rate than 14.0 mm/h was also important to avoid the heat damage of the feed rod. However, the reproducibility of the grown crystal was not good when the polycrystalline feed was used as a seed. Some grown crystals were crack-free. The other grown crystals contained many cracks. When the single crystal was used as a seed, the formation of the cracks was controlled. A crack-free crystal was grown along <111>. The crystal grown along <100> contains many cryacks. At last we succeeded to grow crack-free SrTiO<sub>3</sub> crystals.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

SrTiO<sub>3</sub>(STO)はペロブスカイト構造をとり、電子デバイス作製用基板単結晶として工業的に利用されている.この STO バルク単結晶の量産には、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、育成雰囲気を変化させることが難しい.また、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や雰囲気制御による結晶欠陥制御が難しい.

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れることから,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これまで困難であった.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 15mm <sup>1</sup>から 45mm <sup>2)</sup>まで拡大させることに成功している.この技術を STO の結晶育成に適用しようとしてきた. STO の融点が 2080℃と高いことから,高融点物質の溶融に適したとされるキセノンランプを加熱光源とした IR-FZ 法による STO 単結晶を目指してきた.しかし,育成結晶に生じるクラックの問題を解決することは困難であった.そ こで加熱光源をハロゲンランプに変更してクラックのない STO 結晶の育成条件の確立を目指した.

# 2. 実験方法(Experimental procedure)

純度 99.99 %の TiO<sub>2</sub>と純度 99.9 %の SrCO<sub>3</sub>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.原料棒は,加圧成形後の大きさで,長さが 約 100 mm,直径は, 10 mm であった.原料棒は必要に応じて,1400℃から1600℃で6 時間焼結したり,加圧成型 しただけで未焼結のまま結晶育成に用いたりした.焼結した場合,原料棒の直径は 8.5 mm に変化した.

ハロゲンランプを加熱光源とした STO 単結晶の育成には傾斜赤外線単結晶合成装置(株式会社クリスタルシス テム: TLFZ-4000-H-VPO)を使用した.この装置では,集中加熱に用いる回転楕円面鏡をシャフトに回転軸に対し て遠ざける方向に水平移動することが可能であることに加えて,回転楕円面鏡の集光点となる焦点位置を中心に して最大 20°まで回転楕円面鏡を傾けることが可能である. キセノンランプを用いた育成では、安定な溶融帯形成に加点楕円面鏡を 10°傾けた条件で未焼結原料棒を用いることが有効であった.本研究では、そのことを踏まえて、原料棒の作製条件の最適化を手始めに、傾斜角度、検量供給速度/結晶育成速度、結晶育成方位を最適化した.まず、未焼結原料を用いて、回転楕円面鏡の傾斜効果を調べ、その後、原料棒の焼結効果を調べた.次に焼結原料を用いた傾斜効果を調べ、原料供給速度と結晶育成速度の効果を調べた。最後に結晶成長方位の効果を調べた.

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

キセノンランプを用いた育成で,溶融帯を安定して保 持するには未焼結原料を用いて回転楕円面鏡の傾斜角 度を 10°にする必要があったことから,先ず,未焼結原料 を用いた傾斜効果を調べた.図1に傾斜角度変化させた 条件で形成した溶融帯の様子を示した.いずれの場合で も,溶融帯上部の融液と原料棒との界面が不均一で育成 結晶との接触も生じると同時に溶融帯がバランスを崩して 育成結晶側に崩落しやすく,安定した溶融帯を保持する ことが困難であった.融液と原料棒との不均一な界面は, 融液の一部が浸み込むことにより誘発されていると推 定された.

そこで、原料の焼結効果を調べた.しかし、図 2(a)に 示したように 1400℃で焼結した原料を用いた場合は、 未焼結原料棒を使用した育成と同様に浸み込みが発 生し、溶融帯の安定保持が困難であった.一方、図 2(b)に示したように焼結温度を 1600℃とした場合、融液 の浸み込みは抑制できたもの、溶融帯近傍の原料棒に 大きな亀裂を生じ、原料棒の破断により溶融帯の形成 が困難になった.焼結炉の制約により、より高温条件で の焼結が困難であったことから、図 2(c)に示したよう に結晶育成時の傾斜角度を0°から5°に変更した.そ の結果、融液の原料棒への浸み込みと原料棒の亀 裂の発生の両方を抑制することができた.原料棒に 生じる亀裂については、図 2(c)に示した傾斜角度が 5°の条件でも生じ、時間の経過に伴って拡大する様 子が確認された.

そのため、原料供給速度をそれぞれ、6.0、8.0、 14.0mm/h に変化させて、その効果を調べた.この時、 結晶成長速度は、橋梁供給速度と一致するように変 化させた.いずれの場合も溶融帯を形成した直後は 図 2(c)のように原料棒に生じる亀裂は限定的であっ た.しかし、原料供給速度が 6.0 あるいは 8.0mm/h の 場合、限定的に生じた亀裂が時間の経過とともに図 3(a)、(b)に示したように拡大し、原料棒が破断するこ



図 1. 未焼結原料を用いた際の溶融帯近傍の様 子. 傾斜角度は(a) 0°. (b) 5°. (c) 10 である. (a) (b) (c)



図 2. 焼結温度と変化させた原料棒用いた際の溶融 帯近傍の様子. 焼結温度と傾斜角度の条件は, (a) 1400℃. 0°. (b) 1600℃. 0°. (c) 1600℃. 5°である.



図 3. 1600℃で焼結した原料を用いて傾斜角度 5°の条 件で形成した溶融帯の様子. 原料供給速度と結晶成長 速度は同一で, (a) 6.0 mm/h, (b) 8.0 mm/h, (c) 14.0 mm/h である.

とで溶融帯が崩壊した.一方,原料供給速度が 14.0 mm/h の場合は, 亀裂が著しく大きくなることなく, 溶融帯近 傍まで残り, そのまま溶融した. 原料供給速度が 14.0 mm/h では,原料棒に亀裂が生じたとしても 6.0 mm/h や 8.0 mm/h の場合に比べて亀裂部分が溶融帯に到達するまでの時間が半分程度に短くなる. そのため, 亀裂が大きく 発達する前に溶融できたと推定された.

以上のことより、ハロゲンランプを加熱光源とした赤外線加熱浮遊帯溶融法による STO 結晶の育成において安

定した溶融帯を形成できる条件が、1600℃以上で焼結した原料棒を用い、赤外線集中加熱炉の回転楕円面鏡の傾斜角度を 5°以上とし、原料供給速度を14.0 mm/h 以上とすることであることがわかった.

しかし、この条件でSTO結晶の育成を繰り返すと図 4 に示したように結晶によってクラックフリーの良好な 結晶が育成される場合とクラックが多数生じた結晶が 育成される場合があった.方位出しした種結晶では なく、多結晶棒を種結晶とした結晶育成であったこと から、成長方向により、クラックの発生が影響されるこ とが示唆された.

実際,育成方向に垂直な断面のラウエ写真を確認 したところ,クラックフリーの結晶では,成長方向が <111>に近く,クラックが多数生じた結晶では,成長 方向が<110>に近いことがわかった.結晶方位を確認し て育成結晶の単結晶部分を切り出し,<111>と<100>に 育成した結果が図 5 である.図 5(a)に示したように <111>に育成した結晶は,クラックのない良好な結晶で あったのに対し,図 5(b)に示したように<100>に育成し た結晶は,育成方向に対して斜めに周期的にクラック が生じた結晶となった.このことから,STO 単結晶の育 成方向によってクラックの生じやすさに違いがあること がわかった.図5(a)に示した結晶径は7mmで,育成結 晶に生じるクラックを抑制できなかったものの,Xe ラン プを加越高原とした STO 結晶の育成で達成された 19 mmに比べると小さかった.結晶育成に必要なハロゲン記 しかった.



図 4. 1600℃で焼結した原料を傾斜角度 5°で原料供給 速度と結晶成長速度は同一の 14.0 mm/h 条件で多結 晶棒を種結晶として育成した SrTiO<sub>3</sub> 結晶. (a)クラッ クのない結晶の例, (b)クラックが生じた結晶の例



晶に生じるクラックを抑制できなかったものの, Xe ラン 図 4. 結晶方位の異なる単結晶を種結晶に用いて育 プを加越高原とした STO 結晶の育成で達成された 19 成した SrTiO3結晶. 育成方向は(a)<111>, (b)<100> mmに比べると小さかった. 結晶育成に必要なハロゲンランプの出力は90%程度であり,より一層の大口径化は難 しかった.

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

ハロゲンランプを加熱光源とした IR-FZ 法による STO 結晶の育成において育成条件の最適化を試みた. 安定な溶融 帯を形成するための条件は、Xe ランプを加熱光源とした STO 結晶の育成の場合と異なった. 未焼結の原料棒ではなく、 1600℃以上の高温で焼結した原料棒を用いる必要があった. それでも原料棒に亀裂を生じる場合があり、その低減に 回転楕円面鏡を 5°傾斜させたり、原料供給速度を 14.0mm/h 以上にしたりする必要があった. 溶融帯の安定保持が可 能となっても育成結晶にクラックが生じる場合と生じない場合があった. 結晶方位を制御した種結晶を用いることで <111>に育成することでクラックのない直径 7mm の STO 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

# 二重ベータ崩壊探索用シンチレータ結晶の新規開発

研究代表者:筑波大 飯田 崇史 研究分担者:東北大金研 吉野 将生、 神戸大 水越 彗太

Scintillator development for double beta decay search Takashi Iida<sup>1</sup>, Masao Yoshino<sup>2</sup>, Keita Mizukoshi<sup>3</sup> <sup>1</sup> Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8571, Japan <sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan <sup>3</sup> Department of Physics, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan

Keywords: Single crystal scintillators; Halides; Nuclear applications; Pulse shape discrimination

The observation of neutrino-less double beta decay  $(0\nu\beta\beta)$  is the most practical way to prove the Majorana nature of the neutrino and lepton number violation. The main advantage of <sup>48</sup>Ca double beta decay is that it has the highest Q-value (4.27 MeV) among all the isotope candidates for  $0\nu\beta\beta$ . So far, we have developed an inorganic scintillator including double beta decay nuclei with high light yield for future  $0\nu\beta\beta$  search experiment. We successfully grew a half-inch CaI<sub>2</sub> crystal at Institute for Materials Research and it was confirmed to have a large light yield, 2.7 times of NaI (Tl).

In this fiscal year, we investigated the particle discrimination capability of the CaI<sub>2</sub> scintillator containing <sup>48</sup>Ca and Ce: (Gd, La)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ce:La-GPS) containing <sup>160</sup>Gd, which we have been developing so far. For these two scintillators, high particle identification performance was achieved using the pulse shape discrimination technique.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ニュートリノは、物質の究極の構成要素である素粒子の一つである。ニュートリノ振動現象がスーパーカミオ カンデによって発見されて以来、ニュートリノ研究は目覚しい発展を遂げている。ニュートリノは電荷をもたな いため、粒子と反粒子が同一のマヨラナ粒子である可能性が残されている。この検証は物質や宇宙の成り立ちを 解明するのに重要であるが、ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊(0vββ)の観測は、ニュートリノのマヨ ラナ性検証の最も現実的な手段である。二重ベータ崩壊とは一つの原子核の中で同時に2つのベータ崩壊が起こ る現象であり、以下のようにニュートリノを放出する2vββと放出しない0vββの2種類がある。

 $2\nu\beta\beta$ : (A,Z)  $\to$  (A,Z + 2) + 2e<sup>-</sup> + 2 $\bar{\nu}_e$  (1)

 $0\nu\beta\beta$  : (A, Z)  $\rightarrow$  (A, Z + 2) + 2e<sup>-</sup>

(2)

前者は、反ニュートリノを放出する通常のベータ崩壊が同時に2回起こっており、素粒子標準理論では2次摂動 のプロセスとして発生する可能性がある。後者は、同様に同じ核内で2つのベータ崩壊が発生するプロセスだ が、放出された反ニュートリノはマヨラナ質量項を介してニュートリノに転換され、別の中性子に吸収されて電

子のみが放出される。このプロセスは、反応前後の粒子数を 保存せず、標準理論では禁止されている。0vββが発見された 場合、現在の宇宙が物質で構成されている事実を理論的に説 明することができる(レプトジェネシス[1])。0vββはニュート リノを放出しないため、2つの電子が全てのベータ崩壊のエネ ルギーを持っている。一方、2vββではニュートリノがエネル ギーを持ち去るので、通常のベータ崩壊のように電子のエネ ルギー分布は連続的になる。図1に二重ベータ崩壊のエネルギ ースペクトル概念図を示す。0vββの単一エネルギーピークの 探索は二重ベータ崩壊実験において重要な鍵となるが、エネ ルギー分解能が低い場合、低エネルギー側からの2vββのしみ 込みが最終的なバックグラウンドになる。これを防ぐには、



高エネルギー分解能の検出器で0νββと2νββを分離することが非常に重要となる。

0vββを起こす可能性のある原子核は多数あるが、観測のバックグラウンドとなる環境放射能の影響を避ける ため、反応のQ値を考慮すると、現実的な候補核としては、<sup>48</sup>Ca, <sup>96</sup>Zr, <sup>136</sup>Xe等、十数種類の特定の原子核に絞 られる。本研究では二重ベータ崩壊核を含み、発光量が大きく高分解能が期待できる新しいシンチレータに焦点 を当てて、その性能評価を行っていく。今年度は、これまでに開発を進めてきた<sup>48</sup>Caを含むCal<sub>2</sub>シンチレータ と、<sup>160</sup>Gdを含むCe:(Gd,La)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ce:La-GPS)というシンチレータに対して、粒子波形識別能の調査を行っ た。これは異なる入射粒子に対して、その信号波形が変わる性質を利用して粒子の種類を識別する方法であり、 二重ベータ崩壊探索等の極稀事象を探す低バックグラウンド実験では非常に重要になる。

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

本研究で用いた二種類のシンチレータに関して、それそれ概要と実験方法を示す。

#### 2-(1). Cal2 シンチレータの粒子波形識別能測定のセットアップ

ヨウ化カルシウム(Cal<sub>2</sub>)結晶は 1964 年に Hofstadter によって発見されており、NaI(TI)の2 倍の発光量である ことが知られている。しかし強い潮解性と劈開性を持ち、当時の未熟な結晶育成・加工技術では扱いが難しく、 一般に広まることなく技術が埋没してしまった。我々は無機シンチレータの育成加工に高い実績を誇る東北大学 金属材料研究所吉川研究室と共同で、最新の装置と技術を駆使して Cal<sub>2</sub>結晶の開発を行っている。これまでの研 究で、10 万光子/MeV という大発光量を達成している[2]。

ブリッジマン法で作成した CaI<sub>2</sub>結晶(図 2 左上)を、5mm×5mm×1mm 程度に切り出し、光電子増倍管 (Hamamatsu R7600U-200)と組み合わせたセットアップを、湿度3%以下に保持されたドライルーム内に用意した(図2左下)。これに上から<sup>241</sup>Am、<sup>137</sup>Csの放射線源を用いて、アルファ線、ガンマ線を照射した。光電子増倍 管からの信号波形は0.4 GHz のサンプリングレートで波形デジタイザ(USB wave catcher)を用いて、それぞれ1 万事象ずつ取得した。得られた信号波形のサンプルを図2右に示す。





図2: Cal2結晶の写真(左上)と実験セットアップ(左下)。得られた<sup>137</sup>Cs事象の波形サンプル(右)。

## 2-(2). Ce: La-GPS シンチレータの粒子波形識別能測定のセットアップ

Ce:(Gd,La)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ce:La-GPS)は、比較的新しい酸化物結晶のシンチレータである。3~4 万光子/MeV という 高い発光量に加え、発光波長が光電子増倍管の感度波長と一致すること、潮解性が無く扱いやすいこと、高温で も発光量が落ちないこと等の特性を持ち、地下資源探査等で注目を集めている。

チョクラルスキー法で作成した La-GPS 結晶(10 mm 角)を、光電子増倍管(Hamamatsu R9869)の 光電面に光学グリースで接着し、外から<sup>241</sup>Am と<sup>137</sup>Cs の線源を用いてアルファ線とガンマ線を照射した。 波形情報はオシロスコープ(HDO6140 Teledyne LeCroy)を用いて 2.5 GHz のサンプリングレートで、そ れぞれ約1万事象ずつ取得した。

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

### 3-(1). Cal2 シンチレータの波形識別能評価結果

図3左に Cal2 シンチレータにアルファ線と当てた場合と、ガンマ線を当てた場合の波形の違いを示す。それぞれ、1万事象の平均波形である。波形の最初200 ns に大きな違いがみられる一方で、波形後半はほとんど変わらないことが分かった。事象ごとの波形の違いを定量化するために、波形前半200 ns と全体の比を取った Ratio というパラメータを定義した。各事象の Ratio を縦軸に取り、横軸を<sup>137</sup>Csの662 keVのガンマ線でキャリブレーションしたエネルギーとした2次元プロットを図3右に示す。赤がアルファ線、青がガンマ線のものである。100 keV 以上の領域で、きれいに分布が分かれていることが見て取れる[3]。

次に、潮解性の強い Cal<sub>2</sub> シンチレータにおいて、結晶の表面が潮解した影響を理解する必要があると考えた。 実際、湿度3%以下のドライルームでも、1時間ほど置いておけば結晶の表面が白くなってくる。外から線源を照 射した場合、dE/dX の大きいアルファ線は結晶の表面で止まってしまうが、ガンマ線は結晶全体で反応が起こる。 もし前半200 ns の波形の違いが潮解した影響によるものであれば、アルファ線でのみその影響が見えている可能 性がある。そこで、ドライルーム内で数時間放置してあえて潮解させた Cal<sub>2</sub>にアルファ線を照射して、潮解によ って波形が変わるかを確認した。図3右の緑色がそれである。赤の潮解していないアルファ線と比べると、Ratio の値はほぼ同じであることが分かった。つまり、潮解によって発光量は減るものの、波形に変化はないというこ とが示され、アルファ線とガンマ線の平均波形の違いは、純粋に粒子種の違いから来ていることが分かった。



図3: 左は Cal<sub>2</sub>で得られた平均波形。赤がアルファ線、黒がガンマ線のデータから得られたもの。右は 横軸エネルギー、縦軸が Ratioの2次元プロット。青がガンマ線、赤がアルファ線である。黄緑は潮解 した結晶にアルファ線を当てたときのもので、潮解しても波形は変わっていないことが分かる。

#### 3-(2). Ce:La-GPS シンチレータの波形識別能評価結果

図4左はそれぞれのデータから0.5~0.8 MeVの事象を選んで平均波形を作ったものであり、面積で規格 化している。図の中の式は、アルファ線とガンマ線の平均波形を2つの指数関数でフィットした結果であ る。高速成分と低速成分の時定数は粒子ごとに変化しないが、それらの比率は変化することが示された。ア ルファ線では遅い成分の比率が大きいことがわかる。

次に波形弁別能を評価しようとしたが、CaI<sub>2</sub>と比べると波形の差が小さかったため、単純な Ratio では分離が難しいと考え、より分離が良い以下の Shape Indicator(SI)という手法を導入した。

$$SI = \frac{\sum_{i} P(t_i) f(t_i)}{\sum_{i} f(t_i)}, \quad P(t_i) = \frac{f_\alpha(t_i) - f_\gamma(t_i)}{f_\alpha(t_i) + f_\gamma(t_i)}$$

この手法は、無機シンチレータの波形弁別で良く用いられるものである。ここで、 $f(t_i)$ は得られた事象の波 形データ、 $f_{\alpha}(t_i)$ はアルファ事象の平均波形、 $f_{\gamma}(t_i)$ はガンマ事象の平均波形である。図4右は横軸をエネル ギー、縦軸をSIの値としてプロットしたもので、赤がアルファ線、黒がガンマ線である。200 keV 以上の エネルギー領域では分離出来ていることが分かる。0.6~0.9MeV の事象に対して、SI<0.0057 でカットを かけた場合、ガンマ線が 96.3%残るのに対して、アルファ線を 3.7%まで減らすことが出来る。この結果から、Ce:La-GPS は高い波形弁別特性を持つシンチレータであることが示された[4]。



図4: 左は Ce:La-GPS で得られた平均波形とそのフィット結果。赤がアルファ線、黒がガンマ線のデー タから得られたもの。右は横軸エネルギー、縦軸がSIの二次元プロット。赤がアルファ線、黒がガンマ 線である。

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊(0vββ)の観測は、この宇宙の物質の起源を明らかにする上で非常 に重要である。本研究では将来的に0vββ探索に用いることを目的として、二重ベータ崩壊核を含みかつ発光量の 大きい無機シンチレータの開発や性能評価を行っている。今年度は、<sup>48</sup>Ca を含む Cal<sub>2</sub> と、<sup>160</sup>Gd を含む Ce:(Gd,La)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の二種類の無機シンチレータに対して、低バックグラウンド化に重要となる波形粒子識別能の 研究を行った。その結果、どちらも高い識別能を有するシンチレータであることを明らかにした。特に Cal<sub>2</sub>は既 存のシンチレータの中でも、高い識別能を持っていると考えられ、来年度さらに詳細な解析を進めていく。

一方で二重ベータ崩壊探索に用いる結晶の開発としては、2 インチ以上の大型化や結晶の高純度化等も重要な 開発項目であり、来年度以降はそれらを進めていく予定である。さらに <sup>96</sup>Zr や <sup>150</sup>Nd 等、別の二重ベータ崩壊核 種を含むシンチレータの開発も並行して進めていきたい。

## <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。

## 引用文献(Reference)

- [1]. M.Fukugita and T.Yanagida, "Barygenesis without grand unification", Phys. Lett. B, Vol. 174, Iss. 1, (1986) Pages 45-47
- [2]. K. Kamada, T. Iida, T. Ohata, M. Yoshino, S. Hayasaka, Y. Shoji, S. Sakuragi, S. Kurosawa, Y. Yokota, Y. Ohashi, A. Yoshikawa, "Single crystal growth and scintillation properties of Ca(Cl, Br, I)2 single crystal", Ceram. Int., Vol. 43, Suppl. 1, (2017), Pages S423-S427
- [3]. T Iida, K. Kamada, M. Yoshino, K. J. Kim, K. Ichimura, A. Yoshikawa, "High-light-yield calcium iodide (Cal2) scintillator for astroparticle physics", Nucl. Inst. and Meth. A, vol. 958, 162629 (2019)
- [4]. K. Mizukoshi, T. Iida, I. Ogawa, K. Shimizu, S. Kurosawa, K. Kamada, M. Yoshino and A. Yoshikawa, "Pulse-shape discrimination potential of new scintillator material: La-GPS:Ce", Jour. of Instrumentation, Vol. 14 num.06 (2019) P06037

# マイクロ引き下げ法による酸化物単結晶・混晶育成に関する研究

研究代表者:信州大工 太子 敏則 塚田 太郎 前田 秀滋 研究分担者:東北大金研 横田 有為 吉川 彰

Study on oxide crystal growth by micro-pilling-down technique Toshinori Taishi<sup>1</sup>, Taro Tsukada<sup>1</sup>, Hideshige Maeda<sup>1</sup>, Yuui Yokota<sup>2</sup>, Akira Yoshikawa<sup>2</sup> <sup>1</sup> Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 380-8553 <sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Crystal growth, Oxide, Complete solid solution, Micro-pulling-down technique

In the present study, oxide crystal growth by μ-pulling down technique has been carried out as this cooperation research between IMR, Tohoku University and Shinshu University. In 2019, crystal growth of NaNbO<sub>3</sub>, which is one of the components of potassium-sodium niobate (KNN), were investigated by such technique. Using NaNbO<sub>3</sub> raw materials and its multicrystal as the seed, prepared in Shinshu University, NaNbO<sub>3</sub> crystals, 4 mm in diameter and 30 mm in length, with cleavage planes could be grown.

# <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

信州大学太子研究室(以下:当研究室)では Nb や Ta を含む酸化物単結晶に関する研究を行っている。例え ば、ニオブ酸カリウム(KNbO<sub>3</sub>)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、タンタ ル酸カリウム(KTaO<sub>3</sub>)は加工が容易な屈折率の大きい材料として知らせている。また、ニオブ酸ナトリウム (NaNbO<sub>3</sub>)は反強誘電体である。また、KNbO<sub>3</sub>と KTaO<sub>3</sub>あるいは KNbO<sub>3</sub>と NaNbO<sub>3</sub>はそれぞれ全率固溶混晶 となり、組成を変えることによって圧電特性を制御でき、鉛フリー圧電材料として期待されている。当研究室 では、これらの結晶を一方向凝固法あるいはそれによって得られた結晶を種として垂直ブリッジマン(VB)法 により育成を行い、評価、解析を行っており、現在は KNbO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub>混晶の育成に注力している。これらの結 晶の高品質化が必須となっているが、高品質な種結晶が存在せず、当研究室で所有する設備では種結晶用の高 品質単結晶を育成することが難しい。

本研究は、上記に挙げた組成の高品質単結晶あるいは混晶を育成することを目的とし、まずは高品質 NaNbO<sub>3</sub> 単結晶育成について検討を行う。共同研究を行う吉川彰教授研究室は、酸化物単結晶に関わる多くの研究を手 掛けている。特に、マイクロ引き下げ法による結晶育成技術に長けており、2019 年度は、この方法により一致 溶融型化合物の NaNbO<sub>3</sub> 単結晶の育成を試みた。

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

まず、信州大学において NaNbO<sub>3</sub>結晶成長に必要な原料の作製 を行った。信州大学が所有するボールミル、仮焼用高温炉などを 用いて原料作製を行い、粉末 X 線回折法により原料合成の成否を 判別した。その原料を用いて、信州大学で育成した NaNbO<sub>3</sub>結晶 (多結晶)を種結晶として、東北大学金属材料研究所の吉川研究

室において、図1のマイクロ引き下げ法による装置を用いて単結 晶育成実験を行った。引き上げ速度は3~6mm/hとし、得られた 結晶を東北大学所有のX線回折装置や電子線マイクロアナライ ザを用いて評価し、同定した。また、示差熱分析装置によって、 これらの結晶材料の融点、凝固点などを評価した。



図 1 吉川研究室のマイクロ引き下げ法 による結晶育成装置の写真

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

図2に、炉外から種子づけ時の様子を撮影した写真を示す。 下が種結晶、上に小さな穴が開いた Ir るつぼ底の部分があり、 その間に融液が形成されて種結晶に接触している様子がわかる。 これにより、種子結晶が融液に接触していることを確認した後 に、引き下げ速度 6mm/h で NaNbO<sub>3</sub>結晶育成を試みた。図3は 育成した結晶の写真である。直径 4mm、長さ 30mm 程度の結晶 が育成できたが、炉から取り出す際に割れてしまい、長さ 5mm 程度の小片となった。しかし、割れた断面はほぼ平行になって おり、劈開していると考えられることから、得られた結晶が単 結晶ライクであったと予想された。粉末 XRD による解析の結果、 得られた結晶が NaNbO<sub>3</sub> であることが確認できた。これ以外に も数回の結晶育成実験を行ったが、融液と結晶が切れてしまっ たり、多結晶になったりした。しかし、マイクロ引き下げ法に より種子づけに成功し、単結晶ライクの結晶が得られたことが 収穫となった。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

東北大学金属材料研究所の吉川研究室において、マイクロ引き下げ法による装置を用いて NaNbO<sub>3</sub> 単結晶育成実験を行った。 種子づけに成功し、得られた結晶は劈開している様子から単結晶であり、長さは 30mm であった。この経験を活かして、2020 年度は劈開しないような冷却条件を適用し、長さ 40mm 程度の NaNbO<sub>3</sub> 単結晶の育成を行いたい。



図 2 マイクロ引き下げ法による結晶育成 における種子づけ時の写真



図3 マイクロ引き下げ法により育成した NaNbO<sub>3</sub>結晶の写真 最左は NaNbO<sub>3</sub>種結晶(多結晶、信州大学 製)、それ以外は育成した結晶を示す

# レーザー照射下での高効率発光を示す各種シンチレーター材料の探索

研究代表者:東北大多元研 江島 丈雄

研究分担者:黒澤 俊介<sup>1</sup>、山路 晃広<sup>2</sup>、羽多野忠、若山俊隆<sup>3</sup>、東口武史<sup>4</sup>、北浦 守<sup>5</sup>

<sup>1</sup>東北大NICHe、<sup>2</sup>東北大金研、<sup>3</sup>埼玉医科大、<sup>4</sup>宇都宮大、<sup>5</sup>山形大理

Investigation of scintillators with high luminous efficiency under laser irradiation EJIMA, Takeo, KUROSAWA Shunsuke<sup>1,5</sup>, YAMAJI, Akihiro<sup>2</sup>, HATANO, Tadashi, WAKAYAMA, Toshitaka<sup>3</sup>, HIGASHIGUCHI, Takeshi<sup>4</sup>, KITAURA, Mamoru<sup>5</sup>

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,

2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577

<sup>1</sup> New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, 6-6-10, Aramaki aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, 980-8579

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

<sup>3</sup> Faculty of Health and Medical Care, Saitama Medical University, 1397-1, Yamane, Hidaka, 350-1241

<sup>4</sup> Faculty of Engineering, Utsunomiya University, 7-1-2, Yoto, Utsunomiya, 321-8585

<sup>5</sup> Faculty of Science, Yamagata University, 1-4-12, Kojirakawa-machi, Yamagata, 990-8560

Keywords: scintillators, soft X-ray, luminescence, STED, 2D detector

Total luminescence yield (TLY) spectra of scintillators were measured to identify which scintillator exhibited high luminosity in the SX region from 300 eV to 1.3 keV. The obtained TLY intensities were Tl:CsI, Eu:GGG, Ce:LYSO, Tb:LSO, Eu:YAP, and Ce:YAP in descending order of spectral intensity, which differs from the known intensities in the hard X-ray (HX) region. The difference can be explained by the creation number of the secondary electrons around the absorption edges of the base materials of the scintillators.

### <u>1. 背景(Introduction,)</u>

軟 X 線は波長 40nm~0.3nm 程度の光であり可視光に比べて波長が短いのが特徴である。この特徴を利用するX 線顕微鏡は可視光顕微鏡に比べ高い空間分解能での観察が可能である。そのためX線顕微鏡の開発・応用が放射 光施設を中心として盛んにおこなわれている。X線顕微鏡に用いられる検出器は CCD や CMOS 等の半導体検出 器が主流であり、そのピクセルサイズは半導体作製プロセスとピクセル素材の量子効率により決まる。現在市販 の軟 X 線用 CCD カメラのピクセルサイズは 13.5×13.5 µ m<sup>2</sup> であり[1]、ここ 10 年ほど変化していない。X線顕 微鏡の高解像度化に伴いピクセルサイズのサイズダウンが求められている[2]。

X線をシンチレーターにより可視光に変換し変換されたX線像を可視顕微鏡により拡大結像する型の検出器は、 可視顕微鏡の空間分解能までピクセルサイズを小さくすることができる [2]。この型の検出器は誘導放出発光抑 制型 (STED)の顕微鏡技術をシンチレーター発光に応用することで更にピクセルサイズを小さくすることができ ると考えられる[3]。本研究では軟 X線領域で 2 次元検出器に応用することを目的に、軟 X線領域で高い発光効 率を示すシンチレーターの探索を行った。

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

測定した試料はX線領域で高い発光効率を示す物質を中心に、2次元検出器応用を考え可視領域で透明な物質の多い酸化物を中心に選んだ。測定時の試料温度は、室温と液体窒素温度の2つでおこなった。

Photon Factory 光学評価ライン BL11D に自作の真空槽+分光器(Jobin Yvon, HR320) +クライオスタットから なる蛍光収量測定装置を持ち込み、各種シンチレーターの蛍光収量の軟X線波長依存性を計測した(Fig. 1)。軟 X線分光器からの光をΦ1mmに制限し、試料法線方向に対して励起光が45°、発光が45°の配置となるよう に試料にあて、得られた蛍光を光学窓を通して取り出し、石英レンズを用いてフォトダイオード(Hamamatsu, S1226-44BQ)に集光し検出した。得られた蛍光強度は、量子効率の明らかな軟X線用フォトダイオード(OptDiode Corp., SXUV100)で測定した軟X線の光強度を用いて規格化した。測定時の軟X線分光器の波長分解能は1/dl=1000であった。



Fig. 1 : Layout of TLY measurements.



## 3. 結果および考察(Results and discussion)

室温と窒素温度での蛍光収量スペクトルを計測した結果、そのスペクトル形状を比較すると、蛍光強度は異な るものの同じ形状を示した。従って、液体窒素温度(-188℃)で測定した全発光収量の測定結果をFig.2に示す。 Fig.2には、測定したシンチレーターの中から、全発光収量の強い6つの試料の試料を選びプロットした。測定し た試料中、Ce:YAG、Ce:LuAGおよびEu:CaF2の3つは、発光強度が弱く再現性が得られなかった。試料表面での 軟X線反射率を光学計算により求めたところ、どの物質でもおおよそ1.0E-8以下であったため、反射による軟X 線光量の減少は無視できるほど小さいと考えられる。また軟X線フォトダイオードを用いて試料背面からの発光 収量を測定した結果は、図2とコンシステントな結果であった。したがって測定した結果に対する試料および試 料ホルダーからの裏面反射の影響は十分に小さいと考えている。

得られた結果は、シンチレーター母材の光励起断面積、軟X線の侵入深さ、母材のバンドギャップと入射光子 エネルギーから求まる2次電子生成数、発光原子の発光確率の積により求まる蛍光強度曲線、なかでも母材の吸 収端前後での2次電子の生成数の違いによりよく説明された[4]。

## 4. まとめ(Conclusion)

1.3keV以下の光子エネルギー領域で高い発光効率で動作するシンチレーターを探索した。得られた各種シンチレーターの全発光収量強度は、高X線領域で知られている結果とは異なる結果を示した。この違いは、軟X線領域と硬X線領域の境界領域における吸収端前後における2次電子の生成数の違いによって説明された。

#### 謝辞(Acknowledgement)

この研究成果の一部は、文部科学省科学研究費補助金 基盤 B (課題番号 16H03902)、挑戦的萌芽 (17H190210) の支援を受けています。また実験は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの放射光共同利用実験 審査委員会(提案番号 2018G072)の承認の下で行われました。

## <u>引用文献(Reference)</u>

- CCD47-10 AIMO Back Illuminated Compact Pack High Performance CCD Sensor, A1A-100029(5), e2v technologies limited (uk), (2006).
- [2] M. Nikl, Meas. Sci. Technol. 17 (2006) pp. R37-R54, doi: 10.1088/0957-0233/17/4/R01.
- [3] M. S. Alekhin, et al., Opt. Express 25 (2017), pp.1251-1261, doi: 10.1364/OE.25.001251.
- [4] T. Ejima, et al., J. Luminesce. 219 (2020), 116850.

# Growth of silicates and garnets for scintillation application

Jan Pejchal, Vladimir Babin, Valentin Laguta, Svetlana Zazubovich<sup>1</sup>, Matin Nikl, Akira Yoshikawa<sup>2</sup>

Institute of Physics AS CR, Cukrovarnicka 10, 16200 Prague, Czech Republic

<sup>1</sup>Institute of Physics, University of Tartu, W. Ostwaldi 1, 50411 Tartu, Estonia

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

Keywords: scintillator, crystal growth, lutetium orhosilicate, lutetium-aluminum garnet

The mixed garnet scintillation fibers were grown by micro-pulling-down method. 2 series (totally 5 crystals) of Ce-doped Mg-codoped lutetium-yttrium aluminum garnet (LuYAG) single crystals with various Lu/Y ratio were grown to test the influence of Y admixture and Mg-codoping on the scintillation response. Additionally, series of 6 crystaline fibers of Sc-admixed Pr-doped lutetium-gallium aluminum garnet (LuGAG) were prepared to test the energy transfer from the Sc-bound exciton towards the  $Pr^{3+}$  luminescence center and its dependence on Sc concentration. The lutetium silicate (LSO) scintillation fibers were be grown by micro-pulling-down method and the growth conditions were optimized. 1 series (totally 6 crystals) of undoped, Ce-doped and Ce,Mg-codoped <100> oriented LSO single crystals intended for further electron-paramagnetic resonance (EPR) studies were grown.

The research on the lutetium silicate focused on photoluminescence characteristics in the 4.2-500 K temperature range by the steady-state and time-resolved spectroscopy methods. The concentrations of single and dimer Ce<sup>3+</sup>-related centers of different types in the investigated crystals were evaluated from their EPR spectra. The results were compared with other LSO and Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (YSO) crystals. On the basis of the obtained results and analysis of literature data, the origin of the Ce<sup>3+</sup>-related centers responsible for the luminescence of these crystals was clarified and a new interpretation of their luminescence spectra was proposed. We concluded that the dominating higher-energy (violet) doublet emission band of YSO:Ce and LSO:Ce (denoted earlier as the Ce1 emission) arises from the Ce<sup>3+</sup> ions substituting for the host crystal lattice rare-earth RE<sup>3+</sup> ions in both RE1 and RE2 lattice sites and, thus, can be considered as the superposition of the strong Ce1 and weak Ce2 emission bands. The weaker lower-energy (blue) broad emission band (denoted as the Ce2 emission) is ascribed to the dimer {<u>Ce<sup>3+</sup></u>-<u>Ce<sup>3+</sup></u>} centers. No centers with the local X<sub>1</sub> structure, containing Ce<sup>3+</sup> ions and neighboring O<sup>2-</sup> ions (the CeO<sub>9</sub> clusters embedded into the crystal lattice of the X<sub>2</sub> structure) were found in the EPR spectra.

#### 1. 緒言(Introduction)

The scintillation materials convert of the energy of ionizing radiation into low-energy photons of visible, ultraviolet (UV) or vacuum ultraviolet (VUV) light, which can be further detected by photodetectors, such as a photodiode or a photomultiplier. Scintillation materials based on inorganic single crystals have been utilized in the detection of ionizing radiation and related applications for several decades. They are employed in high-energy physics, environmental monitoring, industrial defectoscopy, geological survey and oil well logging, astronomy and other important fields of scientific or other research [1]. Medical imaging and nowadays especially the security scanning are the applications triggering the increase of the demands on the materials performance and therefore these areas have been mostly stimulating the development of new scintillation materials recently [2]. In the past decades, new scintillation materials based on complex oxides such as silicates, aluminum garnets or other complex oxides have been developed for these applications. In order to develop fast and efficient gamma ray or X-ray scintillators for medical applications or security, improvement of contemporary scintillators such as Ce-doped lutetium silicate (LSO) or Lutetium-aluminum garnet (LuAG), new co-doping schemes involving the optically inactive Mg<sup>2+</sup> or Ca<sup>2+</sup> divalent ions have been discovered. These new doping schemes stabilize the tetravalent Ce4+ ion which is then involved in a unique efficient scintillation mechanism [3]. There is a question what can be the influence of Y-admixture into Lu-sublattice on the scintillation properties, since Y<sup>3+</sup> is expected to modify the band structure of the material, the related trapping phenomena and charge carrier transport in the scintillation process. Therefore, such crystals were prepared. Replacement of Ce<sup>3+</sup> by Pr<sup>3+</sup> can result in even faster luminescence, however, due to the Pr<sup>3+</sup> 5d level position, it is prone to quenching by the excited state ionization in some

hosts [4]. An interesting possibility of tuning the properties of garnets by Sc- admixture was shown in the 90's [5]. It consists in modifying the trapped exciton (TE) emission by the  $Sc^{3+}$  dopant, which is efficient at higher concentrations. The emission

wavelength of the Sc-modified TE overlaps with the 4f-5d absorption of  $Pr^{3+}$ . Recent research has revealed that the scintillation properties of Pr-doped garnets can be improved by Sc-codoping exploiting the mentioned overlap and resulting enhanced energy transfer [6]. The host electronic structure can be also modified with Ga- admixture into Al sublattice of lutetium aluminum garnet (LuGAG), which can also result in modification of TE properties and energy transfer towards the  $Pr^{3+}$  ion. Therefore, it would be interesting to test such a new garnet composition containing Ga and Sc.

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

The garnet crystals were grown by micro-pulling-down method [7, 8] with radiofrequency inductive heating. An iridium crucible with a die of 3 mm in diameter was used. The growth was performed under N<sub>2</sub> (4N) atmosphere using <100> oriented LuAG single crystal as a seed. The pulling speed was around 0.07-0.1 mm/min. The starting materials were prepared by mixing 4N purity Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> and CeO<sub>2</sub> powders. MgCO<sub>3</sub> of 4N purity was added to the mixture for the Mg-codoped samples.

The growth was performed from slightly overheated melt to decrease its viscosity and increase wettability allowing the melt to spread over the whole diameter of the die. The hot-zone and afterheater were modified to keep a very steep vertical temperature gradient and mild radial gradient to improve the crystal quality. This means the hole diameter in the ceramic piedestal below the afterheater was increased and the afterheater was slightly shortened.

The investigated LSO:Ce single crystals were grown by the micropulling down method [7, 8] from an iridium crucible with a die as well. The seed crystal was LYSO with <100> orientation, and the growth atmosphere was pure nitrogen. The pulling speed was around 0.05 mm/min. The crystals with cerium concentrations of 0.001, 0.01, 0.1, and 0.5 at.% in the melt were grown at the same conditions. The Ce<sup>3+</sup> concentrations inside the investigated crystals were evaluated from the EPR data. Some measurements were carried out also for the YSO:Ce and LSO:Ce single crystals grown by the Czochralski method and investigated earlier.

The radioluminescence spectra of all the samples were measured at room temperature using the custom made 5000 M model spectrofluorometer Horiba Jobin Yvon, see description below.

Emission and excitation spectra of LSO and temperature dependences of the emission intensity were measured in the 4.2-500 K temperature range and in the 6.0-1.8 eV energy range at the set-up, consisting of the deuterium DDS-400 lamp, two monochromators (SF-4 and SPM-1) and photomultiplier (FEU-39 or FEU-79) with an amplifier and recorder. The spectra were corrected for the spectral distribution of the excitation light, the transmission and dispersion of the monochromators and spectral sensitivity of the detectors.

For LSO the time-resolved emission spectra and the luminescence decay kinetics were measured in the 8.6-500 K temperature range with a custom made 5000 M model spectrofluorometer Horiba Jobin Yvon under excitation with nanosecond light emitting diodes (nanoLED) of 287 nm (4.32 eV) and 340 nm (3.65 eV). The detection was performed with a TBX-04 photomultiplier module using the time-correlated single photon counting technique. A deconvolution procedure (SpectraSolve software package) was applied to extract true decay times using the multiexponential approximation. The decay curves I(t) were measured at the same conditions at different emission ( $E_{em}$ ) energies which allowed obtaining the time-resolved emission spectra for any time moment (t) after the excitation pulse.

The experiments at low temperatures were carried out with the use of an immersion helium cryostat, close-cycle refrigerator or vacuum liquid nitrogen cryostat.

EPR spectra were acquired with a Bruker EMX plus spectrometer operating at X-band with a micro-wave frequency of 9.4 GHz at temperatures 4-30 K.

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

#### Y-admixed LuAG:Ce (LuYAG:Ce)

The series of samples with composition  $(Y_xLu_{1-x})Al_5O_{12}$  with 200ppm Ce and 200 ppm Mg was grown together with analogous series codoped with 400 ppm Mg. The values of x were 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1 in both series. An example of the

grown crystal is given in the figure 1. The crystal is of a reasonable quality with no bubbles or inclusions inside. The rough surface might have been caused by slight segregation of Ce dopant towards the crystal edge due to large size of  $Ce^{3+}$ . The appearance of the other crystals was similar.



Figure 1. The as-grown crystal with composition YAG:Ce 200 ppm, Mg 400 ppm

The comparison of the radioluminescence spectra of the selected samples of the series with 200 ppm Mg is displayed in the figure 2 together with the spectrum for  $Bi_4Ge_3O_{12}$  (BGO) standard scintillator. The spectra consist of two main bands: One peaking at 280 nm which was ascribed to TE around an anti-site defect and another peaking at 510 nm ascribed to  $Ce^{3+}$  5d-4f emission. While the TE band increases with increasing Lu concentration, the Ce-related one does not show a clear trend. The behavior of the former can be explained by increase of anti-site defect concentration due to admixture of smaller cation, the behavior of the former is influenced by more factors. Similar was found for the series with 400 ppm Mg, just the radioluminescence intensity was slightly higher for both emission peaks (not shown here). Further research is in progress.



Figure 2. Comparison of the radioluminescence spectra for the Y-admixed LuAG:Ce with 200 ppm Mg codoping.

## Sc-admixed LuGAG:Pr

The series of single crystals of general composition  $Lu_3Al_{2.5-x}Sc_xGa_{2.5}O_{12}$ :Pr0.1% was grown for x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 and 1. An example of the grown crystal with x=0.75 is shown in the figure 3. It is transparent with smooth surface and no bubbles, cracks or inclusions were observed.



Figure 3. An example of the as-grown crystal of Lu<sub>3</sub>Al<sub>1.75</sub>Sc<sub>0.75</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>12</sub>:Pr0.1%

The comparison of the radioluminescence spectra of all the samples is displayed in the figure 4 together with the spectrum for the BGO standard scintillator. The spectra are dominated by the  $Pr^{3+}$  5d-4f emission around 300 nm and some weaker sharp 4f-4f  $Pr^{3+}$  emission peaks are observed at longer wavelengths. The 5d-4f emission is the strongest for x=0.1 and gradually decreases with increasing Sc concentration x. The 4f-4f emission is the most intense for x= 0.75 and does not show a clear trend. Annealing in air at 1200 °C led to decrease of the radioluminescence intensities for all the samples (not shown here), while keeping the highest intensity for x=0.1. Further research is in progress to understand this behavior and measure the scintillation properties.



Figure 4. Comparison of the radioluminescence spectra of the Sc-admixed Lu<sub>3</sub>Al<sub>2.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>12</sub>:Pr0.1% single crystals.

## LSO:Ce

The example of the as-grown crystal of LSO:Ce 0.01% is displayed in the figure 5. It is transparent with rough surface most probably due to slight Si segregation, which was introduced in excess with respect to the nominal composition to compensate for its evaporation. A crack was observed inside due to formation of another grain. Other crystals looked similar, mostly with less transparent surface and absence of the cracks.



Figure 5. The as-grown crystal of LSO Ce0.1%

The photoluminescence and EPR measurements performed on the LSO Ce series with concentrations of 0.001, 0.01, 0.1 and 0.5% revealed the luminescence origin in this material related to  $Ce^{3+}$  ions at different sites and formation of  $Ce^{3+}$  dimers at higher concentrations. This is a completely new interpretation giving an insight into the scintillation mechanism of this well-known scintillation material. Non-radiative energy transfer between single Ce and dimer centers was found and was observed in the temperature dependences of the photoluminescence spectra and decay kinetics. For further details and discussion please see the recently published paper [9].

#### 4. まとめ(Conclusion)

The Y-admixed Ce,Mg-codoped LuAG single crystals were successfully grown by the micro-pulling-down method as planned. The trapped exciton emission increased with increasing Lu concentration due to facilitated formation of anti-site defects with incorporation of smaller Lu cation. The Ce-emission did not show stable trend with composition. Increase of the Mg concentration caused the increase of the radioluminescence intensity probably due to increased concentration of Ce<sup>4+</sup> and enhancement of the related alternative efficient scintillation mechanism.

The Sc-admixed LuGAG:Pr crystals were grown according to the plan. The highest radioluminescence intensity was found for the composition of Lu<sub>3</sub>Al<sub>2.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>12</sub>:Pr0.1% and decreased with further increase of Sc concentration. Annealing in air brought the radioluminescence intensity decrease within the whole series, while keeping the highest intensity for the mentioned Lu<sub>3</sub>Al<sub>2.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>12</sub>:Pr0.1% composition.

The series of LSO:Ce crystals with different Ce concentrations was grown and studied by photoluminescence and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The origin of the luminescence was determined to be related to Ce luminescence center at non-equivalent positions and formation of Ce dimers at higher concentrations.

The further research on the luminescence and scintillation properties of the described materials is in progress.

# 引用文献(Reference)

- 1) M. Nikl, A. Yoshikawa, Advanced Optical Materials. 3 (2015) 463–481.
- P. Lecoq, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 809 (2016) 130–139.
- 3) M. Nikl, V. Babin, J. Pejchal, V.V. Laguta, et al., IEEE Transactions on Nuclear Science. 63 (2016) 433-438.
- 4) J. Pejchal, M. Nikl, E. Mihóková, et al., Journal of Physics D: Applied Physics. 42 (2009) 055117.
- 5) N.N. Ryskin, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, S.K. Batygov, Journal of Physics: Condensed Matter. 6 (1994) 10423–10434.
- 6) P. Prusa, M. Kucera, J.A. Mares, et al., Journal of Crystal Growth. 318 (2011) 545-548.
- 7) A. Yoshikawa, M. Nikl, G. Boulon, T. Fukuda, Opt. Mater. 30 (2007) 6-10.
- 8) A. Yoshikawa, V. I. Chani, Mat. Res. Soc. Bull. 34 (2009) 266-270.
- 9) V. Babin, V.V. Laguta, M. Nikl, J. Pejchal, A. Yoshikawa, S. Zazubovich, Optical Materials. 103 (2020) 109832.

# Growth and characterization of ternary alkali metallic halides

Robert Kral<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, Czech Academy of Sciences (Postdoctoral fellow)

Keywords: crystal growth, halides, Bridgman method, micro-pulling-down, luminescence (not more than 5 keywords)

This project was focused on the study of two halide based families. Primarily, study of single crystal of the mixed-halide cesium hafnium chloride bromide of formula  $Cs_2HfCl_3Br_3$  (CHC3B3) and secondly of the rubidium lead chloride, RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> (RPC) doped with  $Dy^{3+}$ . The first crystal was grown by the vertical Bridgman method and its crystal structure and optical properties were analyzed. Single-crystal X-ray diffraction and Energy Dispersive X-ray spectroscopy analyses allowed evaluation of the chemical composition to be approximately  $Cs_2Hf(Cl_{0.58}Br_{0.42})_6$ . The  $Cs_2Hf(Cl_{0.58}Br_{0.42})_6$  had a cubic structure based on the potassium hexachloroplatinate (K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) structure consisting of Cs<sup>+</sup> cations and Hf(Cl<sub>0.58</sub>Br<sub>0.42</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup> anions. The emission peak of CHC3B3 was red-shifted by Br substitution, and the photoluminescence decays of  $Cs_2HfCl3Br3$  were accelerated when compared to those of  $Cs_2HfCl_6$ . The CHC3B3 crystal had an emission peak at 450 nm under X-ray irradiation, while under UV-excitation, two photoluminescence emission peaks at 420 and 525 nm were observed. The decay profile of the 420-nm emission band had a single-exponential component with a decay time of 1.95 µs at the excitation of 280 nm. On the contrary, the emission at 525 nm had two decay components of 0.28 µs (11%) and 6.54 µs (89%) under the excitation at 305 nm. The 1 mol% Dy:RPC crystals were grown by the micro-pulling-down method at various pulling rates ranging from 0.1 to 1.0 mm/min.

### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

The research activities within this project were adjusted according to the proposed research plan and focused on the crystal growth of the  $Cs_2HfX_6$ , where X = Cl, Br, or I, and their mixture. Such adjustment was feasible due to time saving of the planned experiments and also did not required any doping of the studied matrix due to previous unsuccessful experience with doping by alkali-earth ions ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Ba^{2+}$ ) [1]. The  $Cs_2HfX_6$  crystals belong into a new class of ternary alkali tetravalent-metal halides based on the general formula of  $A_2MCl_6$ , where A = Cs, Rb, K, Na, Li; M = Ti, Zr, Hf, Pt, Sn, Se, Te; and X = Cl, Br, I. Due to high effective number, high light yield up to 54 000 ph/MeV, energy resolution of 3.3% at 662 keV, high proportionality, moderate density around 4 g/cm<sup>3</sup>, and low hygroscopicity determines the  $Cs_2HfX_6$  materials as a suitable candidates for scintillation detectors. With its properties,  $Cs_2HfX_6$  noticeably supersedes the commercially used scintillating materials. The mixed  $Cs_2Hf(Cl,Br)_6$  crystals allow band gap modifications and result for instance in change of crystals density and effective number, which contributes to acceleration of scintillation decay and higher light yield as reported in [2].

In this work we focused on the crystal growth of mixed cesium hafnium chloride bromide of formula Cs<sub>2</sub>HfCl<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> (CHC3B3) by vertical Bridgman method. Further evaluation of CHC3B3 crystal structure, composition, luminescence properties and its kinetics was performed. Results of the study of the CHC3B3 crystals are summarized in recently accepted article [3].

Furthermore, interest for search of suitable host for mid-infrared (mid-IR) solid state laser source for potential applications

in IR spectroscopy, infrared countermeasures, remote sensing, free-space communications and thermal scene illumination was investigated. Currently available solid-state sources are limited to operate at wavelengths lower than 3 µm. Therefore, the interest has been concentrated on ternary alkali lead halides e.g. KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>, RbPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> doped with rare earth (RE) elements such as Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, etc. Their low phonon energy of about 200 cm<sup>-1</sup> for chlorides and 140 cm<sup>-1</sup> for bromides decreases non-radiative relaxations and enables efficient emissions of rare-earth elements at longer wavelengths in mid-IR region.

In this project our attention was focused on the  $RbPb_2Cl_5$  (RPC) crystals doped with  $Dy^{3+}$  due to previously successful study of RE:RPC crystals [4,5] with the goal to minimize the segregation of the doping RE element and equalize the RE concentration in the crystal. The aim was to investigate the influence of the higher pulling rate during growth of Dy:RPC crystal on the concentration profile of the  $Dy^{3+}$  along the growth axis.

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

Starting materials of hafnium chloride (HfCl<sub>4</sub>, Merck, purity 99.9%), hafnium bromide (HfBr<sub>4</sub>, APL Engineered Materials, purity 98.5%), cesium chloride (CsCl, APL Engineered Materials, purity 99.999%), and cesium bromide (CsBr, APL Engineered Materials, purity 99.995%) were weight in an atmosphere controlled moisture-free glovebox (argon atm., H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> content below 1 ppm) and placed into a quartz ampule in a stoichiometric ratio of HfCl<sub>4</sub>:HfBr<sub>4</sub>:CsCl:CsBr = 1:1:2:2. Afterwards, the ampule was evacuated, sealed off, and transported to the halide micro-pulling-down apparatus, which was adjusted for growth by vertical Bridgman method, see Fig. 1. The stoichiometric mixture in the ampule was inductively heated and molten to form CHC3B3. Then the crystal growth was started by pulling the ampule down with 1 mm/h.



Fig. 1. Scheme of the hot zone at the micro-pulling-down apparatus adjusted for vertical Bridgman growth.

The crystal structure of CHC3B3 was investigated with the single-crystal XRD measurement. A single crystal specimen with a size of ca. 202 x 151 x 100  $\mu$ m<sup>3</sup> was cleaved from the boule in an oil (LV CryoOil, MiTeGen) and mounted to the MiTeGen microloop for the measurement. The above measurement was performed at 293 K with N<sub>2</sub> gas flowing to protect the CHC3B3 from atmospheric moisture. All the data were collected on a Rigaku XtaLAB PRO diffractometer equipped with a PILATUS 200 K hybrid pixel array detector and a microfocus Mo K $\alpha$  radiation (MicroMax007HF, 50 kV, 24 mA). A total of 948 oscillation images, covering an entire sphere of  $3.32 < 2\theta < 37.32^\circ$ , were collected using the  $\omega$ -scan method. The crystal-to-detector distance was set at 35 mm. The data were processed using the CrysAlisPro program (Rigaku Oxford Diffraction, Version 38.46) and corrected for Lorentz-polarization and absorption effects. The structures were solved by the direct method and refined on  $F^2$  with full-matrix least-squares techniques with SHELXL-2018/3 [6] and WinGX [7] (version 2018.3).

Additionally, a powder XRD pattern was measured in  $2\theta$  range from  $10^{\circ}$  to  $70^{\circ}$  using D8 DISCOVER (Bruker) with Cu-Ka target as X-ray source (accelerating voltage 40 kV and beam current of 40 mA). An airtight specimen holder (Bruker) was attached to protect the CHC3B3 powder from the air moisture. The diffraction peaks were compared with the calculated powder

XRD pattern from the obtained CIF format in the single-crystal XRD.

The X-ray excited RL spectrum was measured with a CCD camera, DU420-OE (ANDOR). The Cu-Kα X-ray was used for irradiation from a Mini-X (AMPTEK) with an accelerating voltage of 30 kV and beam current of 100 mA. The intensities were corrected by a CCD sensitivity, grating efficiency, and reflection efficiency of the mirror in the spectrometer.

Photoluminescence properties were evaluated using two apparatuses: (i) a spectrometer FLS920 (Edinburgh Instruments) for PLE spectra and PL decay measurement and (ii) an absolute PL quantum yield spectrometer C9920-02G (HamamatsuKK) for PL spectra measurements. The light sources of PLE and PL decay measurements were a Xe900 and a µF900 (both Edinburgh Instruments), respectively.

The RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> was synthetized from starting rubidium chloride (RbCl) and lead chloride (PbCl<sub>2</sub>) mixed together in stoichiometric ratio 1:2 and purified by introducing halogenation agents into its melt followed by zone refining. For details of the purification procedure see [8]. Afterwards, the Dy<sup>3+</sup> ion was added into the RPC in the form of DyCl<sub>3</sub> with nominal concentration 1 mol%. The crystal growth of Dy:RPC was performed at the micro-pulling-down apparatus with pulling rates ranging from ca. 0.1 to 1.0 mm/min, which are almost 10 times higher than usually used (0.03-0.09 mm/min), see standard setup in Fig.2. Such demand required modifications of the hot zone by prolonging the carbon afterheater and alumina shielding as well as by adding another alumina tube as an additional shield.



Fig. 2. Scheme of the standard setup of a hotzone for growth of halide crystal by micro-pulling-down method.

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

The CHC3B3 crystal of length ca. 25 mm and diameter ca. 10 mm was grown by the vertical Bridgman method, as displayed Fig. 3. The crystal had yellowish color, its surface was opaque and contained many cracks, still inside it was sufficiently transparent and specimens for further optical measurements was possible to obtain.



Fig. 3. As-grown CHC3B3 crystal in the quartz ampule.

The single-crystal XRD identified the CHC3B3 to have a cubic structure with space group  $Fm\bar{3}m$ ) based on the potassium

hexachloroplatinate (K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) structure consisting of Cs<sup>+</sup> cations and Hf(Cl<sub>0.58</sub>Br<sub>0.42</sub>) $_{6^{2^-}}$  anions. The refined lattice parameter was 10.6693 (3) Å. Both Cl and Br atoms were located at the Wyckoff position 24e, and CHC3B3 shows the full Cl/Br occupational disordering. The occupancy factors of Cl and Br atoms at the 24e site were refined to be 0.578 (6) and 0.422 (6), respectively, which agrees well with the values  $0.581 \pm 0.003$  and  $0.419 \pm 0.002$  determined by the EDS analyses, see [3].



Fig. 4. The radioluminescence spectra of CHC3B3 crystal under X-ray excitation and CHC crystal used as a reference [1].

The RL spectra of CHC3B3 showed a peak shift (originating in substation of Br for Cl) towards longer wavelength to ca. 450 nm region when compared to a previously studied CHC (peaking at ca. 415 nm) [1,9,10], see Fig. 4. Such result might suggest that halogen substitution causes the emission wavelength shift for CHC with increasing the atomic number of substituted halogen atoms i.e. Br and I. The scintillation decay curve was fitted with a single exponential function obtaining the decay constant of  $2.18 \pm 0.27 \,\mu$ s.



Fig. 5. The PLE (left) and PL (right) spectra of CHC3B3 crystal.

The PLE and PL spectra of CHC3B3 are shown in Fig. 5. Two PLE-PL in the CHC3B3 were identified: a high energy band

 $(\lambda_{ex} = 280 \text{ nm and } \lambda_{em} = 420 \text{ nm})$  and a low energy band  $(\lambda_{ex} = 305 \text{ nm and } \lambda_{em} = 525 \text{ nm})$ . Comparing the integrated areas of PL spectra, the number of emitted photons for the low energy band was roughly estimated to be 2.4 times higher than that for the high energy one. Exciting the CHC3B3 at a wavelength between the high and low energy band at ca. 290 nm a broad emission band peaking at 510 nm with shoulder at 425 nm was observed overlapping with both high and low energy bands. This is in agreement with observed RL spectra, where all bands were excited simultaneously.

The PL decay curves of the high and low energy bands were fitted with a single and double exponential function, respectively, using a weighted residual method in a F900 software (Edinburgh Instruments). The PL decay component(s) of high energy band ( $\lambda_{ex} = 280$  nm and  $\lambda_{em} = 420$  nm) was 1.95 µs and of the low energy one ( $\lambda_{ex} = 305$  nm and  $\lambda_{em} = 525$  nm) it was 0.28 µs (11%) and 6.54 µs (89%).

Furthermore, the optimization of the growth conditions by the hotzone adjustments allowed a stable crystal growth of Dy:RPC at higher pulling rates. Four 1 mol% Dy:RPC crystal at pulling rates 0.27, 0.44, 0.66, and 0.96 mm/min were prepared, see Fig. 6. The as-grown crystal were colorless and were 10-12 mm in length and 2-3 mm in diameter. Still the crystals contained cracks due to high pulling rates and formation of thermal stress. Even though a stable crystal growth of Dy:RPC was achieved, crystals cracking when cooled to room temperature was difficult to avoid. Multiple experiments testing optimal conditions combining various pulling rates and cooling times from 2 to 15 hours were performed. Further analyses concerning compositional, phase, optical and luminescence properties are being processed.



Fig. 6. As-grown 1 mol% Dy:RPC single crystals grown by micro-pulling-down method.

## 4. まとめ (Conclusion)

The CHC3B3 single crystal was grown by the vertical Bridgman method. It had yellow color and contained few cracks, however, still it was transparent insied. Its crystallographic structure was identified as cubic with lattice constant 10.67 Å and space group  $Fm\overline{3}m$  consisting of Cs<sup>+</sup> cations and Hf(Cl<sub>0.58</sub>Br<sub>0.42</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup> anions. The luminescence properties of CHC3B3 were characterized measuring the RL, PLE-PL spectra, and PL decay kinetics. The CHC3B3 had an emission peak at 450 nm in the RL spectra, while in the photoluminescence measurement, two PLE-PL bands were observed. The PL high energy band ( $\lambda_{ex} = 280$  nm and  $\lambda_{em} = 420$  nm) had the single PL decay of 1.95 µs, and the low energy one ( $\lambda_{ex} = 305$  nm and  $\lambda_{em} = 525$  nm) had the double PL decay curve with 0.28 µs (11%) and 6.54 µs (89%) components. The scintillation decay constant was estimated to be 2.18 ± 0.27 µs which considerably originates from the PL high energy component. The emission peaks of both of RL and PL spectra were shifted towards longer wavelength with respect to CHC upon Br substitution. The PL decays for CHC3B3 were also accelerated when compared to those observed for CHC.

# <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本所教員が研究分担者ではない場合は、本所受入研究部門に対する謝辞を明記してください。

# 引用文献(Reference)

- [1] S. Kodama, S. Kurosawa, J. Pejchal, R. Kral, A. Yamaji, Y. Ohashi, Y. Yokota, K. Kamada, M. Nikl, A. Yoshikawa, Growth and Luminescent Properties of Cs<sub>2</sub> HfCl<sub>6</sub> Scintillators Doped With Alkaline Earth Metals, IEEE Trans. Nucl. Sci. 65 (2018) 2169–2173. https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2848474.
- [2] E. Rowe, W.B. Goodwin, P. Bhattacharya, G. Cooper, N. Schley, M. Groza, N.J. Cherepy, S.A. Payne, A. Burger, Preparation, structure and scintillation of cesium hafnium chloride bromide crystals, J. Cryst. Growth. 509 (2019) 124– 128. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.08.033.
- [3] S. Kodama, S. Kurosawa, K. Fujii, T. Murakami, M. Yashima, J. Pejchal, R. Král, M. Nikl, A. Yamaji, M. Yoshino, S. Toyoda, H. Sato, Y. Ohashi, K. Kamada, Y. Yokota, A. Yoshikawa, Single-crystal growth, structure and luminescence properties of Cs2HfCl3Br3, Opt. Mater. (2020), accepted 20 April 2020. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109942.
- [4] R. Král, K. Nitsch, V. Babin, J. Šulc, H. Jelínková, Y. Yokota, A. Yoshikawa, M. Nikl, Growth and optical properties of RE-doped ternary rubidium lead chloride single crystals, Opt. Mater. 36 (2013) 214–220. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.08.029.
- [5] M. Fibrich, J. Šulc, R. Král, V. Jarý, M. Němec, H. Jelínková, A. Bystřický, P. Zemenová, M. Nikl, Luminescence study of rare-earth (RE)-doped low-energy phonon RbPb 2 Cl 5 crystals for mid-infrared (IR) lasers emitting above 4.5 μ m wavelength, Laser Phys. 29 (2019) 075801. https://doi.org/10.1088/1555-6611/ab1481.
- [6] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 71 (2015) 3–8. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218.
- [7] L.J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows: An update, J. Appl. Crystallogr. 45 (2012) 849–854. https://doi.org/10.1107/S0021889812029111.
- [8] K. Nitsch, M. Dušek, M. Nikl, K. Polák, M. Rodová, Ternary alkali lead chlorides: Crystal growth, crystal structure, absorption and emission properties, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 30 (1995) 1–22. https://doi.org/10.1016/0960-8974(95)00012-V.
- [9] R. Král, V. Babin, E. Mihóková, M. Buryi, V.V. Laguta, K. Nitsch, M. Nikl, Luminescence and Charge Trapping in Cs<sub>2</sub> HfCl<sub>6</sub> Single Crystals: Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy Study, J. Phys. Chem. C. **121** (2017) 12375–12382. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02327.
- [10] M. Buryi, R. Král, V. Babin, J. Páterek, V. Vaněček, P. Veverka, M. Kohoutková, V. Laguta, M. Fasoli, I. Villa, F. Cova, A. Vedda, M. Nikl, Trapping and Recombination Centers in Cesium Hafnium Chloride Single Crystals: EPR and TSL Study, J. Phys. Chem. C. 123 (2019) 19402–19411. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05760.
C: 物質創製研究部 Materials Development Division

# Ag<sub>3</sub>AuTe<sub>2</sub> petzite の結晶構造精密化と金銀化合物の化学結合性

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 徳田 誠、杉山 和正

Crystal structure analyses of fluorescent sheelite-powellite solid-solution. Akira Yoshiasa<sup>1</sup>, Akihiko Nakatsuka<sup>2</sup>, Makoto Tokuda<sup>3</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>3</sup> <sup>1</sup> Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555 <sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611 <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: petzite, gold compound, thermoelectric material, Debye temperature, 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 thermoelectric mineral petzite. The chemical composition of a petzite crystal, Ag<sub>3</sub>AuTe<sub>2</sub>, from Lake View, Mine Golden Mile Kalgoorlie, Australia was determined by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDS). The sample has a stoichiometric ideal chemical composition. Impurities such as arsenic and antimony were below the detection threshold. The crystal structure is cubic, with space group I4,32, a = 10.7417(8) Å; Z = 8, and was determined by single-crystal X-ray diffraction; it refined to  $R_1 = 0.0297$  (wR2 = 0.0453) using 225 unique reflections with I >  $3\sigma(I)$ . I4/32 is a Sohncke type of space group in which chiral crystal structures can occur; the absolute structure obtained by the refinement was confirmed to be correct by the Flack parameter 0.05(3) but corresponds to the opposite enantiomorph reported in the past. The minimal Te-Te distance is 3.767(3) Å, which is slightly shorter than the van der Waals bonding distance, which suggests a weak interaction between the two chalcogens, although electron sharing among them cannot be expected from these distances. The shape of XANES spectrum for petzite resembles that of metallic gold, suggesting that the chemical bonding character of Au in petzite is more metallic than the other gold minerals. The Te L<sub>III</sub>-edge absorption edge for petzite is located on the lowest energy side among the gold tellurides. The Debye temperature  $\theta_D$  for each atom can be estimated using the Debye-Waller factor based on the Debye approximation. Obtained  $\theta_D$  values for Au, Ag and Te in petzite are 73.3, 101.1 and 108.5 K, respectively. The Debye temperatures and the bonding characters are responsible for the mechanical and electrical properties of petzite.

### 1. <u>緒言(Introduction,)</u>

熱電材料や半導体材料、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[1-4]。今日までに、金が主成分である約 30 種類の天然無機化合物が、自然金の他に確認さ れている。特に calaverite AuTe<sub>2</sub>, sylvanite (Au,Ag)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, krennerite (Au,Ag)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, petzite Ag<sub>3</sub>AuTe<sub>2</sub>は、産出が多くよく知られた 金鉱物である。金と銀は、元素の周期律表の同族であり、鉱物や金銀化合物として広範囲の固溶体を形成し、またエレ クトロラムとして知られる天然合金も知られている。5族と6族 (As、Sb、Bi、Se、Te)元素は金と多くの鉱物や化合 物を形成し、副成分としても金鉱物に頻繁に含まれる。 特に、calaverite や sylvanite のように、金とテルル/アンチモン 化合物単純な化学式を持っているが、それらの結晶構造は単純ではなく、長周期構造やインコメンシュレート構造など 複雑な結晶構造になる。純粋な組成の AuTe<sub>2</sub>端成分でも、高圧条件下でのみ周期的な秩序構造を示す。金イオンとして、 Au<sup>+</sup>と Au<sup>3+</sup>の安定性が知られているが、Au<sup>2+</sup>は不安定である。Fe<sup>2+</sup>である pyrite FeS<sub>2</sub>に関連したこれらの化合物の化学結 合性の詳細や物理的性質の詳細は十分には知られていない。自然金やエレクロラムは多くの産出が知られている。それ に対し、krennerite (Au,Ag)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, petzite Ag3AuTe<sub>2</sub>の国内での報告は稀である。

今回、多種の物質の研究を行った中から、一例として優れた熱電材料特性を有する Ag<sub>3</sub>AuTe<sub>2</sub> petzite の結晶構造精 密化についての研究詳細を主に報告する。petzite は sylvanite や krennerite と異なり、銀と金の比が明確な定比化合物で

あると詳細は不明だが提案されてきた。空間群 I4,32 として記載されているが、この空間群はキラルが存在し、左右の 判定として絶対構造を決める必要がある。この構造では Au-Te 距離(2.61 Å)が Ag-Te 距離(2.92 Å) より有意に短い。 また、テルル間の距離も他のテルル化合物よりもかなり長い距離を有している。金鉱物・金化合物として他と比べ、異 なった構造の petzite の構造や化学結合性の詳細を明らかにすることは、金の濃集過程の解明や物性研究上どの重要であ る。petzite の精密構造情報を得るため、金研に設置されている高性能単結晶回折実験により精度の高いデータを収集し、 最新技術による実験解析を行うことで、空間群と絶対構造決定、電子軌道や混成状態、化学結合性の詳細を明らかにす る。また、金のイオン性や共有性等の化学結合性の系統的な変化にも注目して、その他の金のイオンとしての特性の再 調査も試みる必要があった。AuやTe周りの電子構造や配位環境には結晶化学的に不明瞭なことが多く、長周期構造や フレームワークの乱れとの関連性も明確にする必要がある。関連物質群の詳細を原子レベルで明らかにすることは重要 で優れた物性の発現原理を知る上でたいへん意義深いことである。

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

世界各地で産出するpetziteの試料を国立科学博物館や各大学所蔵品から探査し、最も研究に適した試料を見出した。 熊本大学所蔵のオーストラリア、カルガリー、Lake View Mine, Golden Mile 産単結晶petziteを.精密構造解析用試料とし た。化学組成分析をオックスフォード社製エネルギー分散型X線分光装置(EDS、INCAシステム)搭載のJEOL走査型 電子顕微鏡(SEM、JSM-7001F)にて行った。Au、Ag、Teの重量パーセントは、それぞれ25.7(3)、42.2(3)、34.1(3) で化学量論値であった。多くの分析ポイントでのAuとAgのモル比の変動は、1%パーセント未満であった。これらの結 晶が理想的な化学組成を持っていることが確認できた。微量の水銀のみが検出されました。ヒ素やアンチモンなどの不 純物は、検出しきい値を下回っていた。精密な結晶構造解析を金研設置のイメージングプレートを搭載した各種X線回 折装置Rigaku RAPIDにより、petziteの単結晶X線回折実験を実施した。 消滅測から、空間群I4,32が確認できた[1]。

精密化ではスムーズに残差因子R1=0.0297に収束した。8b位置と24f位置で席占有率Ag/Auを精密化し、AgとAuの 各席での完全な秩序配列、固溶体の不形成が確認さた。petziteの空間群はSohncke型に属す。このことは、構造が2つの エナンチオモルフ(キラル)が存在することを意味し、反転双晶の確認と絶対構造(キラル)を決定した(表1)。一 つの指標となるFlackパラメーターが0.16(2)となり、絶対構造が決定できた[1]。

AuおよびTe L<sub>m</sub>端付近のXANESスペクトルを、高エネルギー加速器研究機構KEKのビームラインBL-9C PFにて蛍光 モードで測定した。比較のために多くののAuおよびTe鉱物の測定もおこなった。さらに関連物質のsylvanite (Au,Ag)2Te4, krennerite (Au,Ag)2Te4,についても、組成変化や固溶体形成による対称性や構造変化、不規則構造の詳細解明を試みてい る。今回の研究プロジェクトでは、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ている。

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

我々の結果は、過去に Thompson (1948, 1949),や Frueh (1959) 、Chamid et al. (1978)らによって提案された petzite の構造 モデルを支持する結果を得た。彼らは、絶対構造の決定には至らず、我々のモデルは、彼ら報告と異なり逆方向のエナ ンチオモルフに収斂し、陽イオンの席と座標値が異なる。 Au は過去の報告では Wyckoff 8a 位置で報告されていたが、 精密化された我々のモデルでは 8b 位置に収斂している。これらの 2 つの位置は、同じ Wyckoff セットに属し、空間群 I4,32 の操作として Euclidean normalizer の追加によって関連付けられる。これらは 2 つのエナンチオモフを変換できる 原点を介した正確な反転である。図1は、モデルの違い(キラルの違い)を示している。,Frueh (1959)の時代には、絶 対構造を決定することはまだ可能ではなかったが、今回の結晶は逆方向のエナンチオモルフに対応しています。

決定した原子間距離を表1に示す。Ag<sup>+1</sup>、Au<sup>+1</sup>、Te<sup>2</sup>のポーリングイオン半径はそれぞれ1.26、1.37、2.21Åであるの に対し、Ag、Au、Teの共有半径は1.45 Å、1.36Å、1.38Åである。銀原子は4つのテルル原子によって配位結合され、 結合距離は2.9146 (15) Åで、他の結合距離は2.9821 (13) Åである。純粋なイオン結合の結合距離なら3.47Åに、純 粋な共有結合の結合距離なら2.83Åが想定される。 観測された距離はそれらの中間値であり、共有結合へのいくらか のイオン性の寄与が示唆される。金と2つのテルルは、距離2.6268 (18) Åのダンベル型を形成する。それぞれの半径 の合計として計算されるイオン結合 (3.58Å) または共有結合 (2.74Å) の距離よりも短くなっている。テルルは、2.6268 (18) Åの1つの金と、2.948Åの3つの銀、2.9821 (13) Åの3つの銀原子により配位されている。Te-Te 距離 ( $\geq$ 3.768 (2) Å) は共有半径の合計よりもはるかに大きいが、ファンデルワールス結合距離 (ファンデルワールス半径1.99Å: Alvarez、2013)よりも短く、弱い Te-Te 結合が想定される。petzite 結晶の脆性(もろさ)の原因の一つである。 Ag-Au と Ag-Ag の最短距離は、互いに非常に近く(表1)、エレクトラム(Ag と Au が無秩序である場合)および金属銀の結 合距離に近い: 2.88~2.89Å、これは金属結合の存在を示唆している。



 $\boxtimes$  1. Crystal structure of petzite projected in the [001] direction. The left and right pictures show the difference between our model and Frueh's

TABLE 1. Crystallographic data, data collection parameters and refinement parameters for petzite  $Ag_3AuTe_2$ .

<i>a</i> (Å)	10.417(8)		
$V(Å^3)$	1130(3)		
Space group	<i>I4<sub>1</sub>32</i> (No.214)		
Ζ	8		
Radiation type	Mo Kα (0.71069 Å)		
Crystal size (mm)	0.030×0.047×0.073		
$\mu (\mathrm{mm}^{-1})$	46.076		
Difractometer	Rigaku RAPID		
$2\theta$ range (°)	9.0<2 <i>0</i> <55.0		
Range of <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-13 \le h \le 11$		
	$-13 \le k \le 13$		
	$-13 \le l \le 12$		
No. of measured reflections	2866		
Independent reflections	204		
R1 (I>2.00o(I))	0.0390		
wR2 (I>2.00σ(I))	0.0511		
GooF	1.131		
Lagest diff. peak/hole (e $Å^{-3}$ )	0.922/-0.915		
Au-Te distances (Å)	2.627(3)×2		
Au-Ag distances (Å)	3.078(3)×6		
Ag-Te distances (Å)	2.914(3) ×2 and 2.982(3) ×2		
Ag-Ag distances (Å)	3.081(3) ×2 and 3.306(3) ×2		
Ag-Au distances (Å)	3.078(3)×2		
Te-Te distances (Å)	≥3.767(3)		

petzite の各原子の異方性原子変位パラメーターは、Te 席、Ag 席、Au 席席の順に増加する。 petzite の Au 原子は熱振 動の振幅が最大である。 原子変位パラメーターは、原子の質量に関連する。 デバイ温度は、多くの物質間で比較可能 な物理量として有用な指標の1つである。デバイ温度  $\theta_D$ は、結晶の硬度や融点などの物理的特性とよい相関を持つ。 各 原子のデバイ温度  $\theta_D$ は、デバイ近似に基づいた Debye-Waller 因子の動的成分を使用して観測できる[2]。観測された異 方性温度因子を使用して各原子の  $\theta_D$ を決定した。 petzite で得られた Au、Ag、Te の  $\theta_D$ 値は、それぞれ 73.3K、101.1K、 108.5K であった。 petzite のモース硬度は 2.5 であり、このモース硬度は、デバイ温度から導かれるものとよい一致を 示す。 Au の  $\theta_D$ は 73.2K で、petzite 中の Au の有効ポテンシャルは極めてソフトである。 petzite の bulk のデバイ温度  $\theta_D$  はTeの振動モードが担っていることが判明した。

#### 3. <u>まとめ (Conclusion)</u>

他の天然産金化合物と大きく異なり、petziteが化学量論的な理想的な化学組成を持つことが確認できた。 我々の測定 試料では、ヒ素やアンチモンなどの不純物は検出されなかった。今回の構造精密化により、以前の提案モデルが確認さ れたが、構造の精密化による高精度化でキラリティーの決定が行えた。今後、形成環境とエナンチオモルフとの関係は 継続のテーマである。

petzite中の金の化学結合性は、他の金化合物よりも強い金属性を持っている。petziteのTe L<sub>III</sub>端XANESスペクトルは、 金テルル化合物中で最も低い吸収端エネルギーを持ち、Te原子への部分的な電子遷移が認めらた。petziteのTe結合は部 分的にイオン性を示し、原子価状態は金属と陰イオンの中間となる。 特徴的に弱いTe-Te結合は、van der Waals結合距 離よりも短い原子間距離とTe-Au/Ag配位の配位環境の双方から示唆され、petzite結晶の脆さの原因である。PetziteのAu、 Ag、TeのDebye温度θ<sub>D</sub>値は、それぞれ73.3K、101.1K、108.5 Kである。観測された平均二乗変位やDebye温度、結合状態 等は、融点や硬度、熱電導性、脆性の諸性質の本質解明に有効であった。Petziteのひじょうに優れた熱電材料特性は、 特に、高い電気伝導性とたいへん低い熱電度性に起因する。陽イオン間の金属結合性の存在に加え、テルルの特有の局 所構造による複雑な構造と双晶を利用した熱伝導経路の複雑化等の応用に繋がる詳細が解明できた。

天然産鉱物から良質な単結晶の探索や圧力等の諸条件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配位環境解析やDebye-Waller因子の有 用性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。

今期、ヒ素単体結晶の新規発見構造の構造の解明に成功し、そのユニークな電子構造の詳細も公表してきた[3]。黄鉄 鉱型の半導体一半金属化合物群の構造の解析と物性の研究や蛍石型や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等の研究成果を得ることができている[1-4]。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。

#### 引用文献(Reference)

- Crystal structure and XANES investigation of petzite, Ag3AuTe2. Hidetomo Hongu, Akira Yoshiasa, Massimo Nespolo, Tsubasa Tobase, Makoto Tokuda and Kazumasa Sugiyama, Acta Cryst. (2019). B75, 273–278, <u>https://doi.org/10.1107/S2052520619002166</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, 2019, Vol.234,371-377, ISSN (Online) 2196-7105, ISSN (Print) 2194-4946, https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2134
- Natural arsenic with a unique order structure: potential for new quantum materials. Akira Yoshiasa, Makoto Tokuda, Masaaki Misawa, Fuyuki Shimojo, Koichi Momma, Ritsuro Miyawaki, Satoshi Matsubara, Akihiko Nakatsuka and Kazumasa Sugiyama, Scientific Reports, volume 9, Article number: 6275 (2019) https://doi.org/10.1038/s41598-019-42561-8
- 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. DOI: <u>https://doi.org/10.2465/jmps.170418</u>

# 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:国立極地研究所 竹之内 惇志 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 Mikouchi, Atsushi Takenouchi<sup>1</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup> The University Museum, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 <sup>1</sup>National Institute of Polar Research, Midori-cho, Tachikawa, Tokyo 190-8518 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Martian meteorites, shock metamorphism, maskelynite, recrystallization, olivine

Abstract: We performed heating experiments of maskelynite in Martian meteorites (800, 900, and 1000 °C for 1-168 hours) to evaluate the recrystallization degree of plagioclase by heating experiments using three shergottites (Zagami, EETA 79001 and ALH 77005) because they are reported to have experienced different shock degrees. The degree of recrystallization of maskelynite is reported to be related to the original shock degree of plagioclase as experimentally demonstrated: the higher the degree of impact, the lower the recrystallization rate, as compared for the samples with the same heating time. Mineralogical observations of the heated samples suggest that Zagami, EETA 79001, and ALH 77005 were more strongly shocked in this order, but comparing our Zagami experiments with those of EETA 79001 and ALH 77005, the recrystallization degree of EETA 79001, which has the second highest shock degree, was the highest, and the recrystallization degree was higher in the order of EETA 79001, ALH 77005, and Zagami. During a natural impact event, both pressure and temperature raise, but their decreasing degrees are different by the scale of impact. In the case of a large-scale impact, pressure first decreases, but temperature remains high, which result in residual heat. Therefore, we assume that the atomic ordering of maskelynite was significantly disturbed in the more shocked samples, but the effect of residual heat accompanying the high impact level restored the atomic disordering. Thus, both positive and negative effects influence the atomic disordering degree of maskelynite in shergottites. By this combined effect, the degrees of plagioclase recrystallization were in the order of EETA 79001, ALH 77005 and Zagami.

<u>1. はじめに (Introduction)</u>

天体衝突現象は原始太陽系星雲の誕生以来、太陽系天体の形成や現在までの進化に関する最も重要な過程 の一つであり、これまで理論的研究やクレーター形成や衝突破壊に関する実験的研究などが行われてきた。 それらの中でも天体衝突の直接的証拠を最も良く残している物質が隕石であり、隕石に見られる衝撃変成作 用や衝撃溶融作用などに関する観察は、衝突現象を理解する上で重要である。特に火星隕石は非常に強い衝 撃を受けており、本研究で扱っているようにカンラン石が黒色化していることが知られている(Takenouchi et al. 2018)。火星隕石の重要な構成鉱物には、カンラン石に加えて斜長石が挙げられるが、斜長石は強い衝撃を 受けると屈折率が変化および非晶質化するなどその性質が特徴的に変化することが知られており、衝撃変成 作用の重要な目安となる。斜長石が強い衝撃によって固相状態でガラス化したものをマスケリナイトと呼び、 シャーゴッタイト火星隕石には普遍的に見られる(Fritz et al., 2011)。また、マスケリナイトは温度にも敏感 で加熱により容易に結晶質の斜長石に戻ることが知られており、その再結晶化度は衝撃圧に依存する (Ostertag and Stöffler, 1982)。例えば月隕石 Y-793169の斜長石は多結晶質であり、月の後期重爆撃期におい て衝撃によるダイアプレクティックガラスの形成後、再加熱イベントを経て、再結晶化組織を示していると いうことが示されている(Mikouchi, 1999)。しかし、衝撃変成を受けた斜長石に対するアニーリングイベン トについては、実験的衝撃を与えた試料による加熱実験しか報告されていない(Ostertag and Stöffler, 1982)。 彼らの実験では、衝撃実験によって得られたマスケリナイトを加熱しているが、天然とは衝撃エネルギーが 著しく異なることから(Tomeoka et al., 1999)、天然の衝撃変成試料を用いた再結晶化実験では、実験室の結 果とは異なる傾向を示す可能性がある。

そこで本研究では、これまで行われたことのない火星隕石試料中のマスケリナイトに対して加熱実験を行うことでその再結晶化の振る舞いを明らかにするため、異なる衝撃圧を経験した 3 つのシャーゴッタイト (Zagami と EETA 79001、ALH 77005)中のマスケリナイト加熱実験を行い、再結晶化度の評価を試みた。唯 一の報告である Ostertag and Stöffler (1982)の研究は約40年前のものであり、より高分解能の分析が可能であ る EPMA を用いて詳細な化学組成や元素分布についても新たに知ることも重要である。加えて、天然の衝撃 を受けた試料に対する再結晶化の振る舞いと、すでに報告されている実験室での衝撃実験で回収された試料 に対する再結晶化の振る舞いの違いを比較することで、実験室実験では再現のできない天然衝撃イベントが 岩石に与えうる影響について新たな知見を得ることも重要である。実験室実験と天然衝撃イベントではその エネルギーや衝撃圧の持続時間が異なり問題点も指摘されているが (e.g., Tomioka et al., 2009)、本研究で新た に比較検証を行うことで、実験室実験では考慮されなかったが天然では起こりうる影響に関する新たな情報 を得ることができる。

# 2. 試料および手法 (Samples and methods)

本実験では、火星隕石 Zagami、EETA 79001 と ALH 77005 の小片(約5 mm~1 mm)を、東京大学総合研 究博物館の CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>ガス混合炉中(logfO<sub>2</sub>=IW+2)で900 ℃(1、8、24、168 時間)、1000 ℃(1 時間)および 800 ℃(24、168 時間)で加熱した。薄片試料の作成後、光学顕微鏡で観察し、斜長石再結晶度を評価した。 鉱物組成は EPMA(東京大学理学系研究科に設置の JEOL JXA 8530F と JXA 8900L)で分析し、元素マップ から再結晶斜長石の割合を求めた。また、ラマン分光分析(国立極地研究所の JASCO NRS-1000)によって試 料の非晶質化の程度と、再結晶化試料の結晶化の程度についても分析を行った。

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

加熱試料の斜長石再結晶化は、光学顕微鏡 で容易に観察することができ、再結晶化した 斜長石はいずれも繊維状の細粒な結晶となっ ていた。また、EPMA 分析によりマスケリナイ トとその再結晶化部の元素マッピング画像を 取得し、再結晶化の際の Na, K, Ca の振る舞い について、Na と K は減少するが、Ca は部分 的な再結晶を示すサンプルの再結晶斜長石に 富むことが明らかになった(図1)。また、3種 類の試料における再結晶化の結晶粒の大きさ を比較すると、衝撃度が高くなるほど再結晶 化した斜長石の同時消光範囲は広くなり、結 晶粒が大きくなることがわかった(図2)。こ れは Ostertag and Stöffler (1982)と同様の結果で あり、これらの観察結果は衝撃圧の相対的な 指標となる可能性がある。



図1:ALH 77005 中の斜長石溶融ガラスを 900 ℃、8 時間加熱した試料の Na と K の元素マップ。Na と K が再結晶化していないガラス部に濃集していることが 分かる。その他の部分は斜長石が再結晶化している。

EPMA の元素マップから再結晶化度を定量的に求め、加熱実験試料を同じ加熱条件下で比較すると、二番 目に衝撃度の高い EETA 79001 が最も再結晶化しやすく、衝撃度の一番低い Zagami が最も再結晶化しにくい 結果が得られた(表1)。先行研究の Ostertag and Stöffler (1982)ではマスケリナイトの再結晶度は、斜長石の

元々の衝撃度と関係があると報告されて おり、同じ加熱時間の試料では衝撃度が 高いほど再結晶化度が低いことが実験室 実験において示されている。Zagami、 EETA 79001、ALH 77005 は、この順番で 強い衝撃を受けたことが鉱物学的観察か ら推察されるが、本実験で得られた結果 は先行研究と全く異なる傾向を示した。 これは、より強い衝撃を受けた隕石で斜 長石の原子配列が大きく乱されたもの の、それが衝撃度の高さに伴い残留熱の 影響が増加し、その残留熱による原子配 列の乱れの修復が、再結晶化の起こりや すさに正負で影響を及ぼし合ったためと 考えられる。

また、実験室実験試料の加熱実験では、 高い衝撃圧を受けた試料は全く再結晶化 が起こらなかったにもかかわらず、天然 試料を用いた本実験では高い再結晶化度 を示した。これは実験室実験と天然衝撃



図2:3つの火星隕石に対して、900 °C、8 時間と 1000 °C、 1 時間加熱した時の斜長石再結晶化組織を示した偏光顕微鏡 のクロスニコル画像。

イベントにおける衝撃のエネルギーの伝播の仕方、エネルギー量に差があり、残留熱の違いによって引き起こされたものと考えられる。この結果は Takenouchi et al. (2017)の黒色カンラン石に関する研究の、隕石の衝撃度に伴う残留熱の影響についての示唆を支持するものである。このように本研究では、衝撃時または衝撃後の熱イベントによる影響について、再結晶化実験という観点からその影響を明らかにした。

### <u>4. まとめ (Conclusion)</u>

- ✓ 実験室実験における再結晶化度と、本研究における再結晶化度を比較すると、高い衝撃を受けた試料においてその差は顕著である。これは、実験室実験と天然衝撃イベントにおける衝撃のエネルギーの伝播の仕方、エネルギー量に差があることと関係があるものと考えられる。
- ✓ 3 種類の試料における再結晶化の結 晶粒の大きさを比較すると、温度が高 く、加熱時間が長くなるほど再結晶化 した斜長石の同時消光範囲は広くな り、結晶粒が大きくなることがわかっ た。
- ✓ 残留熱の影響の考慮の必要のない実 験室実験において再現された斜長石 の屈折率に基づいて火星隕石の衝撃

表1:各加熱試料の1グレイン中の再結晶化完了面積について 実験を行った条件ごとの結果のまとめ

加熱条件	<mark>Zagami:</mark> 1グレイン中の 再結晶化 完了面積(%)	<mark>EETA 79001:</mark> 1グレイン中の 再結晶化 完了面積(%)	ALH 77005: 1グレイン中の 再結晶化 完了面積(%)
800°C 24 hrs		~ 8	0
800°C 168 hrs	0	33~40	~ 8
900℃ 1 hr	~ 3	7~17	$\sim$ 5
900°C 8 hrs	~40	97~98	60~70
900℃ 24 hrs	$\sim$ 95	$\sim$ 99	$\sim$ 98
900℃ 168 hrs	98~99	~99	~99
1000℃ 1 hr	$\sim$ 91	98~99	$\sim$ 95

圧を見積もっているため、見積もられた衝撃圧は実際に受けた衝撃圧よりも過大評価されている可能性 がある。

<u>引</u>用文献(References)

- Fritz J., Artemieva N. and Greshake A. (2011) Ejection of Martian meteorites. *Meteoritics and Planet. Sci.*, 40, 1393-1411.
- Mikouchi T. (1999) Shocked plagioclase in the lunar meteorites Yamato-793169 and Asuka-881757: Implications for their shock and thermal histories. *Antarct. Meteorite Res.*, 12, 151-167.
- Ostertag R. and Stöffler D. (1982) Thermal annealing of experimentally shocked feldspar crystals. *Proc. 13th Lunar and Planet. Sci. Conf.*, A457-A463.
- Takenouchi A., Mikouchi T. and Kogure T. (2017) Mineralogical study of brown olivine in Northwest Africa 1950 shergottite and implications for the formation mechanism of iron nanoparticles. *Meteoritics and Planet. Sci.*, 52, 2491-2504.
- Takenouchi A. et al. (2018) Shock veins and brown olivine in Martian meteorites: Implications for their shock pressuretemperature histories. *Meteoritics and Planet. Sci.*, **53**, 2259-2284.
- Tomeoka K., Yamahara Y. and Sekine T. (1999) Experimental shock metamorphism of the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3683-3703.
- Tomioka N., Kondo H., Kunikata, A. and Nagai T. (2010) Pressure induced amorphization of albitic plagioclase in an externally heated diamond anvil cell. *Geophys. Res. Lett.*, 37, L21301.

# オーダー型ランガサイト系結晶の高温物性評価と精密結晶構造解析

東工大物質理工	武田	博明	臼井	晴紀
東北大金研	杉山	和正	徳田	誠

Electrical characterization and crystal structure analysis of order-type langasite family crystals at high temperature Hiroaki Takeda, Haruki Usui, Makoto Tokuda<sup>1</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>1</sup>

School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Meguro 152-8552 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: piezoelectricity, single crystal, crystal structure, high temperature

 $Ba_3TaGa_3Si_2O_{14}$  (BTGS) bulk single crystals were grown by the Czochralski method. The crystal structure of BTGS has been refined using single-crystal X-ray diffraction data with a precision corresponding to an *R* index of 0.018. The crystal structure is isostructural to  $La_3Ga_5SiO_{14}$  which has the trigonal space group P321 and Z=1, and the distribution of each cation is ordered in each site. Material constants and resistivity of the crystal were measured up to 550 °C. The results indicate that the BTGS crystal is a good candidate for piezoelectric applications in elevated temperatures.

# <u>1. 緒言</u>

自動車、船舶のエンジン燃焼制御用として耐熱性の燃焼圧センサが渇望されている。このセンサの実現に は、高温で①高い化学安定性・②安定な圧電特性・③高い電気抵抗率・④高い機械強度を有し、⑤結晶化が 容易な圧電結晶が必要である。これらの条件のうち4つを満たす材料としてランガサイト系結晶がある。ラ ンガサイト系結晶は結晶学的に4つの異なる陽イオンサイトがあり、その組成式は*A*<sub>3</sub>*BC*<sub>3</sub>D<sub>2</sub>O<sub>14</sub>で表される (**Fig.1**) [1]。1つの陽イオンサイトが複数の元素で占有されているものをディスオーダー型結晶、各陽イオ

ンサイトがそれぞれ1つの元素で占有されているものをオーダー 型結晶といわれている。これまでディスオーダー型結晶である LTG(La<sub>3</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ga<sub>5.5</sub>O<sub>14</sub>)がセンサ材料として最有力候補とされてい るが、上記の条件③を満たしていない。一方、オーダー型結晶は 上記の条件②を満たさない。ただし、ランガサイト系結晶は構成 元素の選択性が高いため、構成元素の組み合わせで温度依存性の 小さい結晶を創製できる可能性がある。そこで、本研究では、新 規ランガサイト系結晶を提案することを目的に、詳細な報告がな されていない Ba<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>(BTGS)結晶の結晶構造と圧電特性 を評価した。



Fig. 1 A schematic of the langasite-type crystal structure viewed along [001] direction.

# <u>2. 実験方法</u>

BTGS 結晶はチョクラルスキー法にて作製した[2]。結晶構造解析として、リガク製単結晶 XRD 回折装置に より強度データを収集し、得られたデータをもちいて SHELXL97 にて構造精密化を行った。作製した結晶を 背面反射ラウエ回折で結晶方位を同定した後、ワイヤーソーを用いて材料定数決定に必要な基板の形状に切 り出し、表面を研磨して基板を作製した。基板の寸法、密度を測定した後、誘電率、直列共振周波数及び並

## 3. 結果および考察

BTGS 結晶の圧電定数 *d*<sub>11</sub>は(*XYt*)0° 基板を用いて 5.80 pC/N と求まった。この値はオーダー型結晶の中で最も大きい。 そこで、ランガサイト型結晶における圧電定数|*d*<sub>11</sub>|と結晶構 造との関連性を調べた。ランガサイト型結晶において圧電 定数 *d*<sub>11</sub> と格子定数 *a* との間に正の相関関係があることが報 告されている[1]。そこで、今回測定した BTGS 結晶を含 め、これまで報告されているランガサイト型結晶の圧電定 数[3-9]を格子定数 *a* に対してプロットした (Fig. 2)。その結 果、報告[1]と同様に正の相関は見られたが、オーダー型結 晶とディスオーダー型結晶とではその傾きが異なることが 分かった。

Fig.3 に BTGS 結晶の圧電特性の温度依存性を示す。BTGS 結晶は LTG 結晶より僅かに温度依存性が大きいことがわかる。ただし、電気抵抗率は他のオーダー型結晶と同様に、LTG 結晶より同じ温度で2桁以上高く、高温下で高い絶縁性と高い温度安定性を示すことがわかった。

#### <u>4. まとめ</u>

本研究では新しいオーダー型ランガサイト系結晶である BTGS について、その結晶構造解析と物性評価を行った。結 果、圧電定数はオーダー型の中で最も大きく、その温度依存 性も最も低く、電気抵抗率も高い。これらのことから新しい 高温用圧電材料として期待できる。



**Fig. 2** Lattice constant *a* vs. piezoelectric constant  $|d_{11}|$  in langasite-type crystals. •: disorder-type crystals,  $\circ$ : order-type crystals. 1 : LGN<sup>[3]</sup>, 2 : LGT<sup>[3]</sup>, 3 : LGG<sup>[4]</sup>, 4 : LGS<sup>[3]</sup>, 5 : CGG<sup>[4]</sup>, 6 : PGS<sup>[5]</sup>, 7 : NGS<sup>[5]</sup>, 8 : NCG<sup>[5]</sup>,

9 : BTGS (this study), 10 : STGS<sup>[6]</sup>, 11 : CTGS<sup>[7]</sup>, 12 : CNGS<sup>[8]</sup>, 13 : CTAS<sup>[9]</sup>



**Fig. 3** Relative piezoelectric constant  $d_{11}$  as a function of temperature for BTGS crystals compared with other langasite family crystals.

### 謝辞

BTGS 結晶をご提供いただきました TDK(株)・川嵜克己様に感謝いたします。

#### 引用文献

[1] H. Takeda, Ph.D. thesis (Tohoku Univ.) 1998, [2] H. Takeda *et al.*, *Key Eng. Mater.* 269 (2004) 23, [3] J. Bohm *et al.*, *J. Cryst. Growth* 216 (2000) 293, [4] E. L. Belokoneva *et al.*, "Crystal chemical systematics of minerals" (1985) 140, [5] B. V. Mill *et al.*, *IEEE/EIA Int. Freq. Control Symp.* (2000) 133, [6] H. Takeda *et al.*, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 245, [7] X. Shi *et al. Solid State Commun.* 142 (2007) 173, [8] T. Karaki *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 6721, [9] X. Fu *et al.*, *J. Cryst. Growth* 501 (2018) 38.

# <u>本研究で得られた成果(学術誌論文)</u>

<u>Haruki Usui</u>, Hiraku Kusakabe, <u>Makoto Tokuda</u>, <u>Kazumasa Sugiyama</u>, Takuya Hoshina, Takaaki Tsurumi, <u>Hiroaki</u> <u>Takeda</u>, "Structure and electrical properties of Ba<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> single crystals grown by Czochralski method", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 128 (2020) 印刷中(2020 年 7 月号掲載予定).

# 藍鉄鉱 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O 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 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O Eriko Ohshima, Kohei Chiba, Kazumasa Sugiyama<sup>1</sup> National Institute of Technology, Ichinoseki College, Ichinoseki 021-8511 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: vivianite, metavivianite, iron phosphate

#### Abstract

In this study, the metavivianite was obtained by two different ways. One is the oxidizing of the synthesized vivianaite, and another way is to synthesize at 60 °C. The products were analyzed by powder XRD, SEM-EDX and XAFS. The metavivianaite obtained by the oxidizing of vivianaite was a mixture with vivianaite and amorphous phase. The metavivianaite synthesized at 60 °C was a mixture with vivianaite, but it is considered that this mixture does not contain amorphous phase. In XAFS analysis, it confirmed oxidation state of iron in the metavivianite obtained by the oxidizing way is almost trivalent, and oxidation state of iron in the metavivianite synthesized at 60 °C is almost divalent. It is considered that the high oxidation state of iron contained in the metavivianite obtained by the oxidizing way due to the inclusion of amorphous phase.

# <u>1. 緒言(Introduction)</u>

藍鉄鉱(vivianite)Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O に含まれる Fe<sup>2+</sup>は空気中で酸化されやすく、そのためこ の化合物は常温の空気中において速やかに酸化されて、色や結晶構造が変化する様子が観察さ 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<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>中の Fe の うちの 0.5~1.0 が Fe<sup>3+</sup>であり<sup>1)</sup>、電荷補償のために水和水の H<sup>+</sup>が一部欠損しているとされてい る。藍鉄鉱およびメタ藍鉄鉱は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も 100 ℃以下であると考えられる。しかしながら本 研究以前には、藍鉄鉱の空気酸化によるメタ藍鉄鉱への変化および、メタ藍鉄鉱の合成は報告さ れていない。

本研究では、天然に産出するこれらの化合物の状況から過去の環境を推察できる可能性、およ び常温における鉄リン酸塩のプロトン離脱の可能性を考え、藍鉄鉱の酸化過程およびメタ藍鉄 鉱の鉄の酸化状態と結晶構造を明らかにすることを目的としている。

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

 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 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)\_2HPO\_4 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  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  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。反応後に得られた沈殿物をろ別、 純水で洗浄後、空気中 50 ~ 90 ℃で加熱処理を行った。また過酸化水素水による酸化実験も行 った。得られた試料は粉末 X 線回折により相の同定を行い、X 線吸収端近傍構造(XANES)領域 の  $Fe \cdot K$ 吸収端のエネルギーから鉄の酸化状態を見積もった。

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

(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、青色へと変化 した。室温で1時間反応し、ろ別後に空気 中で24時間加熱処理を行うと65 ℃以上 で試料の色は青色から緑色と黄色を経由 し、黄褐色まで変化した。Fig.1 に試料の XRD パターンを示す。65 ℃で加熱した試 料では藍鉄鉱に加えてメタ藍鉄鉱のパタ ーンが観察された。また70 ℃以上で加熱 した試料は非晶質であることがわかっ た。このことから65 ℃で加熱した場合の SN 比があまりよくないのは、試料の一部が 非晶質化していることが原因であると推 察される。

次に 65 ℃において加熱処理時間を延ば し、メタ藍鉄鉱の単相を得ることを試み た。加熱処理時間が長くなると試料は非晶 質化していき、メタ藍鉄鉱の単相とはなら なかった。このことから非晶質化は加熱温 度の上昇だけでなく、加熱時間の延長によ っても進行することがわかった。

Fig.2 に合成した藍鉄鉱を 5.0 wt%過酸化 水素水に加えて、室温で酸化処理した試料の XRD パターンを示す。1 時間または 2 時間酸 化した試料では、藍鉄鉱に加えてメタ藍鉄鉱



 Fig.1
 室温で反応後、加熱処理した試料の

 XRD パターン



した試料の XRD パターン

のパターンが観察された。このことから藍鉄鉱に湿潤な環境で酸化剤を作用させても、メタ藍鉄 鉱が生成することが示された。また酸化処理の時間が長くなると、加熱処理のときと同様に、試 料は非晶質化した。

反応温度 60 ℃で合成した試料の XRD パターンを Fig.3 に示す。藍鉄鉱に加えて メタ藍鉄鉱のパターンも観察される。ま た室温で合成した藍鉄鉱を酸化処理した ときとは異なり、各回折線の半値幅が小 さく、SN 比もよいことからこれらの試料 は結晶性がよく、非晶質化していないこ とがわかる。一旦分離した藍鉄鉱の酸化 処理ではなく、合成過程でメタ藍鉄鉱が 得られたのは、本研究が初めてである。反応 時間24時間の試料には、藍鉄鉱とメタ藍鉄 鉱がほぼ1:1で含まれていると考えられる。メ タ藍鉄鉱は 50 ℃でも生成したが、70 ℃と 80 ℃ では、spheniscidite NH<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH) ·2H<sub>2</sub>O お よび、現時点では同定できていない化合物が生成 した。NH<sup>4+</sup> は、原料の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>に含まれてい たものであり、この試料が窒素を含むことは SEM-EDX で確認している。

Fig.4 に、室温で合成した藍鉄鉱を加熱処理し た際に得られたメタ藍鉄鉱を含む試料の XAFS スペクトルの XANES 領域を示した。a は本研究で合 成した藍鉄鉱であり、組成式から鉄の酸化数は 2 価 と考えられる。また b は同じく本研究で合成した spheniscidite であり、組成式から鉄の酸化数は 3 価と考えられる。藍鉄鉱を 65 ℃で加熱処理し たメタ藍鉄鉱を含む試料は c であり、d は 70 ℃ で加熱処理して非晶質化した試料である。

Fe-K吸収端のエネルギーを比較するとメタ藍鉄 鉱を含む試料 c は b の spheniscidite に近く、鉄 の酸化数は 3 価に近いと考えられる。また非晶質 化した試料 d は、c よりもさらに spheniscidite に近く、鉄の酸化数はほぼ 3 価であると推察され る。

Fig.5 には、60 ℃で合成した藍鉄鉱とメタ藍鉄鉱が







Fig.4 加熱処理で得られた

メタ藍鉄鉱を含む試料 c の XANES





ほぼ1:1で含まれる試料の XANES 領域を示した。a とbは Fig.4 と同じく、本研究で合成した 藍鉄鉱と spheniscidite である。合成する際に得られたメタ藍鉄鉱を含む試料 c の Fe-K吸収端 エネルギーは、加熱処理の場合と異なり、spheniscidite ではなく藍鉄鉱に近いことがわかる。 このことから合成時に得られる結晶性のよい藍鉄鉱とメタ藍鉄鉱の混合物中の鉄の酸化数は、2 価に近いと推察される。

加熱処理によって得られたメタ藍鉄鉱を含む試料は、XRD パターンの SN 比から一部非晶質 化していると考えられる。つまり、この試料には XANES で鉄がほぼ 3 価であることが示された 非晶質の化合物が含まれている可能性があり、それにより合成時に得られたメタ藍鉄鉱を含む 試料とは異なり、鉄の酸化数が 3 価に近く見積もられたのではないかと考えられる。またこのこ とから、報告されているメタ藍鉄鉱における鉄の酸化数が一定ではないのは、メタ藍鉄鉱とされ る試料には非晶質相が含まれている場合があることが理由のひとつではないかと推測される。 非晶質相は結晶のように回折線が得られないため、XRD などで存在を確認することが難しい。

本研究の結果から、メタ藍鉄鉱が生成する経路には、藍鉄鉱が空気中または酸化剤の存在下で 酸化されて生成する経路と、反応時の温度が50~60 ℃で藍鉄鉱と同時に生成する経路の2つが あることが示唆される。また、藍鉄鉱の酸化過程で生成したメタ藍鉄鉱には、より酸化が進んだ 非晶質相が含まれる可能性が高いため、本研究で合成条件を示すことができた合成メタ藍鉄鉱 を用いた評価も必要であると考えられる。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、常温で合成した藍鉄鉱 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O を酸化処理すること、および、反応温 度 60 ℃で合成することの 2 つの方法で、藍鉄鉱との混合物としてメタ藍鉄鉱を得ることに成 功した。この 2 種類の方法で得られた試料を評価して比較することで、藍鉄鉱の酸化過程で生 成するメタ藍鉄鉱には、さらに酸化の進んだ非晶質相が含まれている可能性があることを示し た。反応温度を変えることで、藍鉄鉱と同時にメタ藍鉄鉱が合成可能なことを示したのは、本 研究が初めてである。本研究で合成されたメタ藍鉄鉱は、藍鉄鉱との混合物であるが、XRD か ら結晶性がよく非晶質相が含まれている可能性が低いこと、および XANES から含まれる鉄の 酸化数が 2 価に近いことがわかった。

### <u>引用文献(Reference)</u>

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

# 高圧法により合成した水銀含有第9族遷移金属酸化物の結晶構造と機能物性

研究代表者:芝浦工大院 山本 文子 研究分担者:東北大金研 杉山 和正

Crystal structure and functional properties of mercury including transition-metal oxides of group nine prepared by high-pressure method Ayako Yamamoto, Kazumasa Sugiyama<sup>1</sup>

Graduate School of Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135-8548 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: high-pressure synthesis, crystal structure, single X-ray diffraction

We investigated the synthesis, the properties, and the crystal structure of new compounds in the Hg–(Co, Rh, Ir)–O and Sr–(Co, Rh, Ir)–O. The samples were prepared by the solid-state method with high-pressure techniques at Shibaura Institute of Technology(SIT). The thermal and electrical properties were measured at SIT, and the structure analysis using a single crystal was studied at IMR, Tohoku University. In this study, we successfully synthesized a new compound, Sr<sub>10</sub>Ir<sub>12</sub>O<sub>37</sub>Cl. The structure is based on the KSbO<sub>3</sub>-type, while partial Sr defects with periodicity and extra oxygen and chlorine locate in the interstitial sites. This is a first KSbO<sub>3</sub>-type derivative Ir-oxychloride related to the osmium- and ruthenium-oxychlorides, Ba<sub>4</sub>Os<sub>6</sub>O<sub>18</sub>Cl and Sr<sub>4</sub>Ru<sub>6</sub>O<sub>18</sub>Cl.

# <u>1. 緒言</u>

山本らは、近年、Hg含有複合金属酸化物の研究を継続的に行い、Hg2Ru2O<sup>-1)</sup>やHg04ReO3<sup>2)</sup>などの新しい金属絶 縁体転移体や超伝導体を報告してきた。今回、Hgと第9族遷移金属(Co, Rh および Ir)の複合酸化物において、高 圧合成法を用いることで新物質の探索とその物性開拓に取り組んだ。また同時に、関連物質として、Sr (Hg と 同じ2価イオン)と第9族遷移金属(Co, Rh および Ir)の高圧下および常圧下において物質探索を進めたところ、 Sr-Ir-O 系で新物質の単結晶育成に成功した。金研杉山研において、この新物質の単結晶 X 線回折像を取得し、 精密構造解析を行った。また、芝浦工業大学にて、この試料の SEM-EDX 分析、ならびに熱的および電気的な性 質を測定した。これらの結果を総合的に判断し、試料の組成は Sr12Ir10O37Cl、その結晶構造は KSbO3 型の派生構 造であることが明らかとなった<sup>3)</sup>。本稿ではこの物質の合成と構造を中心に報告する。

#### 2. 実験方法

試料合成は、芝浦工業大学大宮キャンパス先端工学研究機構棟におい て行った。常圧合成では、原料に SrCO<sub>3</sub> と IrO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O の混合物をアル ミナるつぼに投入し、これに 2 等量程度のフラックス (KCl, NaCl, SrCl<sub>2</sub>・ 6H<sub>2</sub>O) 加えて、仮焼および本焼(700-1000°C, 10-40h)を行った。高圧合 成では、常圧で合成した単斜晶の SrIrO<sub>3</sub>を前駆体とし、これに IrO<sub>2</sub>およ びにフラックス、酸化剤を混合したものを出発原料とした。試料はキュ ービックアンビル型高圧合成装置により高圧力下 (2-4 GPa) で焼成 (800-1000°C, 1-4h)した。得られた試料に残存するフラックスは適宜水 洗し、粉末 X 線回折装置(Rigaku SmartLab、走査型電子顕微鏡(JEOL



図1 Sr<sub>10</sub>Ir<sub>12</sub>O<sub>37</sub>C1のSEM像

SEMFE-7100)、磁性測定装置(QD mpms)、輸送特性測定装置(QD ppms)、TG-DTA (Netchez)を用いて評価及び物性 測定を行った。

単結晶 X 線回折強度測定は、東北大学金属材料研究所ランダム構造物質学研究部門で行った。20µm 角程度

の単結晶をガラスキャピラリー先端に接着し(図1参照)、室温、大気中で3次元的に回折強度測定した。測定装置は XtaLAB Synergy(Rigaku)、入射 X線は MoKα線、構造解析ソフトは SHELXL-2014 を用いた。

# <u>3. 結果および考察</u>

生成物の組成および形状は、出発原料の形状粒径、焼成温度、酸素分圧などに大きく依存し、当初単一相を得ることが難しかった。 特に単斜相 SrIrO3の共存が、酸素分圧と焼成温度に依存した。結 果的には、大気中では KCl と NaCl の1対1の混合フラックスで 680℃での保持で、10µm 角以上の単結晶が得られた。高圧でも結 晶は得られたが単独で取り出せなかった。

結晶構造解析より当初は想定されていなかった CI の存在が示唆 された。そこで SEM-EDX 分析を行ったところ、確かに相当量の CI が含まれることが確認された。最終的に決定された組成は Sriolri2O37CIである。図2に精密解析より得られた結晶構造モデル を示す。立方晶(a=18.7104(1)Å)、空間群 Fd-3(No.203)、R=6.16%で ある。その構造は IrO6 八面体が頂点及び稜を三次元的に共有する KSbO3 型のネットワークにおいて K サイトの一部が周期的に欠損 し、さらに過剰の酸素と塩素が規則的に取り込まれている。既知の Ba4Os6OisCl<sup>4)</sup>及び Sr4Ru6OisCl<sup>5)</sup>でも同様の秩序構造が示されてい るが、今回の場合、K サイト Sb サイトの比が 5:6 であることが特 徴的である。



図2 Sr<sub>10</sub>Ir<sub>12</sub>O<sub>37</sub>Cl の結晶構造モデル 上図は Ir 多面体の配位、下図は過剰酸素 と過剰塩素の配位に着目して描画

Sr<sub>10</sub>Ir<sub>12</sub>O<sub>37</sub>Clの電気抵抗率は室温で 30m $\Omega$ ・cm 程度であり、冷却にともない 10 K まで金属的な挙動を示した。 これは、歪んだペロフスカイト型構造を有する SrIrO<sub>3</sub>に類似し<sup>0</sup>、5d 遷移金属の 3 次元 IrO<sub>6</sub> ネットワークを有す る物質に共通の特徴と言える。このことは、4d 遷移金属の Ru からなる Sr<sub>4</sub>Ru<sub>6</sub>O<sub>18</sub>Cl では、室温以下で数段の相転 移を生じる<sup>5</sup>ことと対照的である。なお、磁気的には温度依存性を持たない常磁性であった。

今後は、周期表でIrの隣のOrからなるBa4Os6O1sCl<sup>4</sup>で、AサイトにBaが取り込まれていることから、Sr10Ir12O37Cl のSrの一部をBaで置換すること、並びにSrにイオン半径が近く2価と3価の両方を取りうるEuをSrの一部に 置換することで、サイズや電荷が結晶構造や物性にどのように影響するかを調べたい。

# <u>4. まとめ</u>

Hg-(Co, Rh, Ir)-O および Sr-(Co, Rh, Ir)-O において、高圧合成法を用いた物質探索を行い、新規化合物である Sr<sub>10</sub>Ir<sub>12</sub>O<sub>37</sub>Cl を得た。この単結晶を X 線を用いて精密構造解析を行ったところ、その構造は IrO<sub>6</sub> 八面体が頂点及 び稜を三次元的に共有する KSbO<sub>3</sub> 型のネットワークにおいて K サイトの一部が周期的に欠損し、さらに過剰の 酸素と塩素が規則的に取り込まれているという特殊な秩序構造を有する興味深い結晶構造であることが明らかと なった。

# 引用文献

- 1) A. Yamamoto et al., J. Jpn, Appl. Phys. 76 (2007), 043703.
- 2) K. Ohgushi, et al., Phys. Rev. Lett., 106, 279 (2011), 17001.
- 3) Y. Kikuchi, Master thesis, Shibaura Institute of Technology (2020.03.17).
- 4) J. R. Plaisier et al., Mater. Res. Bull. 31 (1996), 279.
- 5) P. Roussel et al., J. Solid State Chem. 212 (2014), 99.
- 6) I. Pallecchi et al., J. Phys.: Condens. Matter 28 (2016), 065601.

# 不純物をドープした炭酸カルシウムの低温下での秩序ー無秩序転移の観察

研究代表者:東大院理 鍵 裕之

研究分担者:東大院理 小松 一生 丸形 詩歩 山下 恵史朗 山口 尚希

Order-disorder transformation on impurity-doped calcium carbonate at low temperature Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>, Kazuki Komatsu<sup>1</sup>, Shiho Marigata<sup>2</sup>, Keishiro Yamashita<sup>2</sup>, Naoki Yamaguchi<sup>2</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo, Bunkyo-ku 113-0033 <sup>2</sup>Graduate student, Graduate School of Science, The University of Tokyo, Bunkyo-ku 113-0033

Keywords: calcite, amorphous calcium carbonate, order-disorder transition, X-ray diffraction measurements

Calcite is a ubiquitous mineral in nature and inorganic material applied in large fields. Heavy alkaline-earth elements with large ionic radii such as  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  are highly incompatible to calcite. Our previous study clarified that incompatible  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  ions can be structurally incorporated into calcite via crystallization from amorphous calcium carbonate (ACC). Moreover, X-ray diffraction (XRD) patterns of the Sr-doped and Ba-doped calcite samples obtained at room temperature showed that reflection 113 gradually weakened and finally disappeared with increasing Sr or Ba concentrations in calcite. Extinction of reflection 113 was reported for pure calcite at temperatures higher than 1240 K, which was attributed to the rotational (dynamic) disorder of  $CO_3^{2-}$  ions in calcite. In this study, to test the possibility of the dynamic disorder of  $CO_3^{2-}$  induced by the impurity doping, XRD patterns were obtained at low temperature. The obtained results strongly suggest that Ba-doped calcite samples are in the static disorder not in the dynamic disorder.

### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

カルサイト(炭酸カルシウム)は地球上に豊富に存在する鉱物で、無機材料やバイオミネラルとして多くの研究 者の関心を集めている。Sr<sup>2+</sup>や Ba<sup>2+</sup>といったイオン半径の大きなアルカリ土類金属は、カルサイトに対しては不 適合元素としてふるまい、カルサイトの結晶構造中には取り込まれにくいことが知られている。我々の研究グル ープでは、これらの不適合元素を添加した非晶質炭酸カルシウムに合成し、高温条件で結晶化することで、Sr や Ba を高濃度に取り込んだカルサイトを合成する手法を見いだした<sup>1)</sup>。また、Sr や Ba を構造中に取り込んだカル サイトの X 線回折パターンを室温条件で測定したところ、Sr や Ba 濃度の増加に伴ってカルサイトの 113 反射の 強度が弱まり、最終的には消失することがわかった<sup>2)</sup>。純粋なカルサイトの X 線回折パターンを高温条件で測定 すると、1260 K で 113 反射が消失することが知られており、この現象は炭酸イオンの動的な無秩序化転移に起 因すると考えられている<sup>3)</sup>。我々が見いだした不純物を取り込んだカルサイト試料が室温条件における 113 反射 の消失は、室温条件での動的無秩序状態を観測している可能性がある。そこで、室温から低温条件での X 線回折 パターンを測定し、温度依存性から観測された 113 反射の消失が動的無秩序状態であるのか、静的無秩序状態で あるのかを考察した。

### 2. 実験方法(Experimental procedure)

試料の合成は筆者らの先行研究に基づいて行った<sup>1),2)</sup>。塩化バリウム水溶液を加えた 0.1 M 炭酸ナトリウム水 溶液と 0.1 M 塩化カルシウム水溶液を氷冷しながら混合することで、Ba を含んだ非晶質炭酸カルシウムを合成 した。得られた非晶質炭酸カルシウムを空気中で 2 時間加熱することで Ba を構造中に取り込んだ粉末状のカル サイト結晶を得た。低温下での粉末 X 線回折パターンは金属材料研究所ランダム構造物質学研究部門に設置され ている XtaLAB Synergy を用いて測定した。

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

今回の研究では Ba を含まないカルサイト、25 mol%ならびに 50 mol%の Ba を含んだカルサイトを試料として 用いた。後者二つの試料は、室温下での粉末 X 線回折パターンの測定によって、113 反射が消失することを確認 している。測定結果を図1に示す。純粋な カルサイトでは2θ=18°付近に113反射 が観察され、試料温度を290Kから91Kに 低下させても反射強度に変化は見られなか った。純粋なカルサイトの炭酸イオンは室 温条件で動的秩序状態にあるため、低温に してもその状態に変化はないことを示唆し ている。

一方、25 mol%ならびに 50 mol%の Ba を 含むカルサイトについては、上述の通り 290 K では 113 反射が観測されなかった。 もしも室温付近での 113 反射の消失が動的 無秩序状態によるものであれば、低温条件 になれば炭酸イオンの回転運動が低下し、 秩序状態に移行することが期待される。91 K でのX線回折パターンをみると、25 mol% ならびに 50 mol%の Ba を含むカルサイト いずれも 290 K での測定結果と同様に 113 反射は観測されなかった。このことは Ba が 添加されたカルサイトでみられた 113 反射 の消失は、炭酸イオンが純粋なカルサイト



にみられるような一様な定位置に置かれずに、それぞれの炭酸イオンが定位置からずれた状態にある静的な無秩 序状態にあることを強く示唆している。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究によって、Sr や Ba を構造中に取り込んだカルサイトが室温条件で静的無秩序状態にあることが示唆された。今後は低温条件での熱測定などを行い、さらに詳細な解析を進めていきたい。

# 謝辞(Acknowledgement)

本研究を遂行する上で、ランダム構造物質学研究部門の杉山和正教授と徳田誠助教にたいへんお世話になりました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) Matsunuma S., Kagi H., Komatsu K., Maruyama K. and Yoshino T. (2014) Doping incompatible elements into calcite through amorphous calcium carbonate. *Crystal Growth & Design*, 14, 5344-5348.
- Saito A., Kagi H., Marugata S., Komatsu K., Enomoto D., Maruyama K. and Kawano J. (2020) Incorporation of incompatible strontium and barium ions into calcite (CaCO<sub>3</sub>) through calcium carbonate. *Minerals*, https://doi.org/10.3390/min10030270.
- Dove, M.T. and Powell, B.M. Neutron diffraction study of the tricritical orientational order/disorder phase transition in calcite at 1260 K. Phys. Chem. Miner. 1989, 16, 503–507.

# Na-GTS 型チタノシリケートの Cs イオン交換特性と結晶構造特性

研究代表者:山口大院創成 中塚 晃彦

研究分担者 : 山口大院創成 藤原 惠子 熊本大院自然 吉朝 朗 北原 銀河 東北大金研 杉山 和正

Akihiko Nakatsuka<sup>1</sup>, Keiko Fujiwara<sup>1</sup>, Akira Yoshiasa<sup>2</sup>, Ginga Kitahara<sup>2</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>3</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Ube 755-8611 <sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555 <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: microporous crystal, Cs<sup>+</sup>-exchanged Na-GTS, hydrothermal synthesis, X-ray diffraction, cation distribution

Investigation of the Cs<sup>+</sup>-exchange properties of microporous Na-GTS crystal is important for the application of GTS to the removal of Cs radioisotopes from the radioactive waste water. The Cs<sup>+</sup>-exchanged forms  $[Na_{4(1-x)}Cs_{4x}Ti_4O_4(SiO_4)_3 nH_2O(0 \le x \le 1)]$  of the Na-GTS with the compositions up to x = 0.78 were obtained by shaking the single-phase sample of Na-GTS in the CsCl aqueous solutions (25 mL, 1.0 M) at 25, 40 and 60 °C for 24 hours. The observed powder X-ray diffraction (XRD) pattern of the sample with x = 0.78 was compared with the simulated ones on some cation-distribution models for Cs-GTS (x = 1). The result suggests that Cs<sup>+</sup> ions in the cavity preferentially occupy the 6*g* site in the assumed psuedocubic structure.

#### <u>1. 緒言</u>

東日本大震災による福島第一原発事故で生じた汚染水に含まれる放射性元素のうち、CsとSrは含有量が多く、 しかも半減期が長いため、それらを効率よく回収・除去するためのイオン交換材の開発が切望されている。現 在では、A型ゼオライト・チャバサイト・クリノプチロライト・モルデナイトなどのゼオライト化合物やゼオ ライト類似構造をもつチタノシリケートなどを中心としたマイクロポーラス結晶が、汚染水に含まれる CsやSr のイオン交換剤として用いられている。そのうち、最も高いイオン交換能を示すものとして現時点で知られて いる物質は、CST型チタノシリケートである。しかし、事故後9年経過した現在でも汚染水は増え続けている ことから、さらに高性能なイオン交換剤の探索・開発が求められている。我々は、そのような物質として、よ り大きな細孔をもつ三次元トンネル構造のGTS型チタノシリケート[grace titanosilicates ; M<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O] と呼ばれるマイクロポーラス結晶に着目した。この化合物はTiO<sub>6</sub> 八面体とSiO<sub>4</sub>四面体で形成されたフレームワ ーク構造(図1)をもち、細孔内には水分子と交換性陽イオンM(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>など)が占有している。放射性元素 除去剤として大きな期待が持てるにもかかわらず、この化合物のイオン交換特性や結晶構造特性についてはほ とんど知られていない。特に、細孔内の水分子・交換性陽イオンの結晶学的配置を調べることは、イオン交換 特性と関係の深い原子間相互作用に関する情報を得ることができ、それゆえ、高性能なイオン交換剤を開発す るための重要な指針となりうる。そこで本研究では、Na-GTS型チタノシリケート [Na<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] を取 り上げ、Csのイオン交換特性と細孔内でのCsと水分子の結晶学的配置を明らかにすることを目的とする。

#### <u>2. 実験方法</u>

出発物質として NaOH 水溶液、高分散 SiO<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>水溶液を用いた。NaOH 水溶液に SiO<sub>2</sub>を入れ 45 分間撹拌 した後、TiCl<sub>4</sub>水溶液を加え室温(25°C)で1時間撹拌した。その後、溶液を耐圧容器に入れ、100°C・24時間 保持することで Na-GTS を水熱合成した。得た Na-GTS 0.5 g に 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 M の各濃度に調 整した CsCl 水溶液を加え、25, 40, 60 °C の各温度で振とう処理を行い、Cs 交換体 [Na<sub>4(1-x)</sub>Cs<sub>4x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O,  $0 \le x \le 1$ ]を作製した。振とう処理後の上澄み溶液中に溶出した Na<sup>+</sup>の原子吸光分析から Cs 交換率  $x (= N_{Na}/4N_{Na-GTS})$ を決定した。ここで、 $N_{Na}$ は振とう処理後の上澄み溶液中に溶出した Na<sup>+</sup>の物質量、 $N_{Na-GTS}$ は Na-GTS の物質量である。含水量 nの決定には TG-DTA を、得られた試料の同定及び構造評価には粉末 XRD を用いた。

# 3. 結果および考察

粉末 XRD パターン (図 2) から、水熱合成および Cs 交換処理によって得た生成物は、それぞれ Na-GTS とその Cs 交換体の単一相であることを確認した。いずれの振とう温度においても、CsCl 水溶液濃度 ( $C_{Cs}$ )が 0.1 M までは交換率 x が急激に増加するが、0.1 M 以上では交換率 x の値は約 0.7 でほぼ一定となり、最大で x=0.78 の 試料を得た。交換率 x が増加するにつれて、格子定数と回折ピークの相対強度は系統的に変化した。特に単位格子体積 Vは、イオン半径 (Na<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup>)の効果に起因して、交換率 x の増加に伴って増加する傾向にあった。そこで、Cs 交換体中の Cs<sup>+</sup>イオンが、細孔内においてどのように分布しているかを検討した。Sr-GTS (立方晶系;空間群P43m)の単結晶 X 線構造解析 (Spiridonova et al., 2011)によって報告された Sr<sup>2+</sup>席 ( $4e \ge 6g$ )が、擬立方構造をもつ Cs 交換体中の Cs<sup>+</sup>イオンの可能な占有席とし、いくつかの占有モデルを仮定して XRD パターンをシミュレーションした。x=0.78の試料に対して得た実測の粉末 XRD パターンと Cs-GTS (x=1)に対してシミュレーションした粉末 XRD パターンを比較した結果、Cs 交換体中の Cs<sup>+</sup>イオンは擬立方構造における 6g 席を優先的に占有することが示唆された。



図 1. [010]投影した Na-GTS のフレーム ワーク構造



図 2. Na-GTS とその Cs 交換体の XRD パターン (一例として、40 ℃ で Cs 交換した試料のデータ を示している)

# <u>4. まとめ</u>

水熱合成した Na-GTS 型チタノシリケートを 0.01~1.0 M の各濃度に調整した CsCl 水溶液中で 25,40,60 °C の各温度において振とう処理することによって、Cs 交換体 [Na<sub>4(1-x)</sub>Cs<sub>4x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O,0 ≤ x ≤ 1] を作製した。いずれの振とう温度においても、CsCl 水溶液濃度 ( $C_{Cs}$ )が 0.1 M までは交換率 x が急激に増加するが、0.1M 以上では交換率 x の値は約 0.7 でほぼ一定となり、最大で x = 0.78 の試料を得た。この試料に対して得た実測の粉末 XRD パターンと Cs-GTS (x = 1) に対してシミュレーションした粉末 XRD パターンを比較した結果、Cs 交換体中の Cs<sup>+</sup>イオンは擬立方構造における 6g 席を優先的に占有することが示唆された。

# <u>引用文献</u>

 D.V. Spiridonova, S.V. Krivovichev, V.N. Yakovenchuk, Ya.A. Pakhomovsky: Geology of Ore Deposits 53 (2011) 670–677.

# 非晶質炭酸カルシウムの局所構造と結晶化過程の相関の解明

研究代表者:総合科学研究機構中性子科学センター 有馬 寛 研究分担者:東北大金研 杉山 和正

Structure and Crystallization of Amorphous Calcium Carbonate Hiroshi Arima<sup>1</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup> <sup>1</sup>Neutron Science and Technology Center, CROSS, Ibaraki 319-1106 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: amorphous calcium carbonate, local structure, crystallization, high-temperature XRD

Amorphous calcium carbonate CaCO<sub>3</sub> (ACC) with Mg was synthesized, and its crystallization process was evaluated by TG-DTA and high-temperature XRD and high-humidity XRD measurements. The addition of Mg increases the dehydration and crystallization temperatures of ACC. Also, we revealed that the amorphous structure was maintained in high humidity conditions. In the high humidity, calcite and vaterite structures eventually appeared in the Ca-only ACC samples. On the other hand, aragonite and vaterite structures were observed in amorphous (Ca<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>)CO<sub>3</sub> sample.

# <u>1. 緒言</u>

非晶質炭酸カルシウム(化学式 CaCO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)は生体鉱物としてのカルサイトやアラゴナイトの前駆物質と考 えられている。結晶化に際し、圧力、温度および湿度条件により、いくつかの結晶多形に構造変化することが知 られている。従って、最終的に析出する結晶相を制御することにより様々な機能性材料が実現することが期待さ れている。非晶質炭酸カルシウムのようなランダム系物質の物理化学的性質は、数ナノメータレベルの中距離秩 序構造がキーポイントであり、非晶質炭酸カルシウムの結晶化過程を理解する上で水が非晶質炭酸カルシウムの 構造中のどこにどのように分布し、外部の水がどのように作用するかを詳細に解明することが必要である。そこ で、非晶質炭酸カルシウムに対してイオン半径が異なる陽イオン種(Mg,)を添加し、温度および湿度コントロー ル条件での X 線回折測定により非晶質炭酸カルシウムの構造変化および陽イオンによる構造への影響を調べた。

### 2. 実験方法

本研究で使用した非晶質炭酸カルシウム試料は、0.1 M 塩化カルシウム溶液と 0.1 M 炭酸水素ナトリウム溶 液の沈殿物として作製した。必要に応じて、0.1 M 塩化マグネシウム溶液を添加した。各溶液を氷水浴によって 約 0℃とした後、ビーカー中で混合および攪拌し、アスピレータによって吸引濾過することで白色の沈殿物を得 た。その後、デシケータ中で 24 時間保持し、真空乾燥した。得られた試料の組成は ICP 発光分析によって求め た。合成した試料の温度安定性を熱重量示唆熱分析(TG-DTA)によって評価した。高温/高湿その場観察 X 線回折 実験によって結晶化過程を観察した。局所構造解析として Mo 線源による X 線回折測定を行った。

#### 3. 結果および考察

TG-DTA の結果から非晶質炭酸カルシウムは3段階での重量減少を示した。第一段階は表面吸着の水の蒸発 による100℃までの重量減少、第2段階は構造中に強く捕らわれている水の脱水による400℃までの重量減少、そ して第3段階は脱炭酸を伴う1000℃までの重量減少である。一方、Mg含有非晶質炭酸カルシウムの重量減少に は非晶質炭酸カルシウムの第2段階に対応する脱水過程において複数のステップが観察された。構造中において 水がいくつかの異なる存在形態で存在することが考えられる。DTA 曲線について、400℃付近の発熱ピークが Mg 含有非晶質炭酸カルシウムではカルシウム単体の非晶質炭酸よりも高温で観察された。このことから結晶化プロ セスがより高温で起こっていると考えられる。

次に、各試料の安定性について、調湿下でのその場観察 XRD によって水の影響について調べた。25℃・相対湿度 90%の環境に 4 時間おいたときの XRD の時間変化を図 1 に示す。非晶質炭酸カルシウムは約 1 時間以内に結

晶化した。一方、Mg を添加した場合は1時間以上、非晶質構造を保持した。Ca のみの試料では、最終的に calcite 構造および vaterite 構造が出現したのに対して、Ca0.8Mg0.2 では aragonite 構造と vaterite 構造に対応する、微小か つブロードなピークが観察された。また、Ca0.5Mg0.5 では結晶相の存在を示す回折ピークは観察されなかった。 これらの結果から、Mg 添加は湿度に対して非晶質構造を安定化させているといえる。



図1 25℃-90%RHにおける XRD パターンの時間変化

非晶質炭酸カルシウムとの比較のため、非晶質炭酸マグネシウムを同様の手法で合成し、結晶化過程を観察した。窒素雰囲気では 300℃までは非晶質であった。400℃で MgO ブルーサイトに対応するブロードなピークがあらわれた。二酸化炭素雰囲気では 300℃までは非晶質であった。400℃で結晶化がおこり、その際 magnesite と NaCl の回折線があらわれた。500℃では magnesite は分解して MgO の回折線があらわれた。非晶質炭酸マグネシウム の分解温度は二酸化炭素分圧に依存する。TG-DTA からは脱水過程が 2 段階、脱炭酸過程も 2 段階で重量減少が 起こることがわかった。可能性として、脱水による無水非晶質炭酸マグネシウムの出現(吸熱)、無水非晶質炭酸マ グネシウムの結晶化 (発熱)、magnesite の脱炭酸(吸熱)が起こるとことが考えられる。



図2 非晶質炭酸マグネシウムの XRD パターンの温度変化

#### 4. まとめ

Mg を添加した非晶質炭酸カルシウムを合成し、その結晶化過程を TG-DTA および高温、高湿 XRD 測定で評価 した。Mg を添加することにより、脱水温度および結晶化温度が増加すること、出現結晶相が変わることを明ら かにした。また、Mg を添加した場合、湿度雰囲気において非晶質構造が保持されることを明らかにした。今後、 陽イオン周囲の局所構造および中距離構造の解析を進めることで、非晶質炭酸カルシウムの安定化の理解を進め る。

# Tetradymite 系列鉱物の構造決定

研究代表者:東北大院理 栗林 貴弘 研究分担者:東北大博物館 長瀬 敏郎 東北大金研 杉山 和正

Structural study on the tetradymite group minerals Takahiro Kuribayashi<sup>1</sup>, Toshiro Nagase<sup>2</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>3</sup> <sup>1</sup>Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 <sup>2</sup>The Tohoku University Museum, Tohoku University, Sendai 980-8578 <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: tetradymite, group mineral, homologous series minerals, hitachiite

Single-crystal X-ray diffraction study was conducted on hitachiite, which is a new mineral discovered from the Hitachi mine, Ibaraki Prefecture, Japan. The crystal structure of hitachiite could be refined by using synchrotron X-ray diffraction intensity data, and has a layer-type property. Hitachiite has 15 layers, which composed of each single element atomic sheet. Some extra residual peaks were observed in the D-Fourier map of natural hitachiite including Fe as impurity, substituted for Pb, but further studies such as XAFS experiments were needed to obtain positional information on Fe in hitachiite.

# <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

硫テルル蒼鉛鉱(tetaradymite, Bi2Te2S)グループに属する鉱物の中には、近年、トポロジカル絶縁体・超伝導体と

して着目される材料物質(例えば、河津鉱、kawazulite, Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se)が含まれている。この硫テルル着鉛鉱グループに は、Pbを含有する鉱物種(アレクス鉱、サドルバッカイトな ど)(Fig. 1)が存在し、それらは組成式 Pb<sub>n</sub>Bi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>Sn+2で表現さ れるホモロガス系列に属すると考えられている(Cook et al., 2007)。しかしながら、2018年に我々は、新鉱物日立鉱 (hitachiite, Pb<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)を報告(Kuribayashi et al., 2018)し、硫テ ルル蒼鉛鉱グループ鉱物における構造による分類につい て、再検討の必要性があることを提案した。本共同研究で は、この件に関連して、日立鉱の構造を精査することによ り、形成されるホモロガス系列の特徴や、硫テルル蒼鉛鉱グ ループ鉱物の構造的分類に対する知見を得ることを目的と して、研究を進めている。





#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

X線回折実験用の試料は、組成分析用の研磨片から、組成分析後に取り出した。取り出した試料に対して、事前にX線振動写真によって結晶の質を確認したところ、ほとんどの試料でストリークを伴うことが確認された。 このことは、日立鉱が層状の構造をもつことによる積層不整の可能性を示唆している。実験には、Kuribayashi et al. (2019) で使用した比較的良質な結晶を回折実験用試料とした。この試料の化学組成式 (Pb4.60Fe0.25)(Bi2.24Sb0.02)Te2.15(S5.62Se0.13)であり、理想化学式よりもPbとSに乏しく、BiとTeに富む。また置換元素として、Fe及びSe,Sbが確認された。PbとBiを主成分とするため、実験室のX線回折計による単結晶X線 実験では、回折強度データの強度不足のために十分な精度で構造の精密化することができないため、放射光を用 いた構造精密化を試みた。単結晶X線回折実験は、つくば市の放射光共同利用施設Photon Factory内のBL-10A でおこなった。使用した波長は、λ=0.70134Åである。試料そのものの吸収の影響が大きいため等価反射の強度 の一致度 Rint 値は、大きめの値(10.8%)を示したが、格子定数と強度データから Laue 群を3m1 と判断し、三方晶系の独立領域の2倍の領域に対して強度データを収集し、構造精密化のためのデータとした。結晶構造の精密化には、SHELXL を用い、構造パラメータの初期値には、Kuribayashi et al. (2019)の値を用いて再解析した。

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

格子定数は、a=4.2200(13)Å,c=27.02(4)Å であり、c軸方向 の格子定数の誤差が大きい。これは、測定試料にも積層不整が 含まれていることに起因すると考えられる。各軸方向に逆格子 スキャンを行なったが、超格子反射は確認されなかった。積層 様式は、-Te-Bi-S-Pb-S-Pb-S-Pb-S-Pb-S-Bi-Te-であり、単元 素で作られる15枚のシートの積み重なりからなる。積層様式 から、日立鉱は、硫テルル蒼鉛鉱、アレクス鉱、サドルバッカ イトとホモロガス系列(Pb<sub>n</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>n+1</sub>)を形成すると考えられる。 元素配置に関しては、Pauling (1975)によって、Te とSの秩序-無秩序配置が議論されているように、日立鉱においても、Te と Sだけでなく、Pb と Bi のサイト間でも秩序無秩序問題が生じ ている可能性がある。

構造精密化後の差フーリエ解析の結果、単位格子をつなぐ、 Te-Teの interlayer 部分に残差ピークが確認された。本試料の化



学組成式は、S に乏しく Bi, Te に富むため、この置換に伴うサ Figure 2. Crystal structure of hitachiite

イトであると考えられる。今回の解析では、Teを置くことにより、解析の信頼度を表すR値は改善し、合わせて 測定した粉末回折データの強度分布との一致度が高まることから、層間はTe-Te-Te-のような結合が存在している 可能性が示唆されるが、日立鉱の理想的な構造と置換に伴う実際の構造の相違としても考えることができるため、 層間のサイトに関しては、今後の検討課題である。硫テルル蒼鉛鉱型の構造中にFeTe層を挟むことで、整流効果 を発現できるとの報告(Yasuda et al., 2019)がなされており、この構造型をもつ天然鉱物でのFeの位置情報は重要 な意味をもつと考えられるが、残念ながら、Feの位置に関しては、今回の再解析でもはっきりとした結果を得る ことはできなかった。そのため、Feの吸収端近傍での XAFS や XANES 実験、回折実験などを行う必要がある。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

新鉱物日立鉱の結晶構造は、積層様式-Te-Bi-S-Pb-S-Pb-S-Pb-S-Pb-S-Pb-S-Pb-S-Bi-Te-で表される層状構造を有することがわかり、日立鉱は、硫テルル蒼鉛鉱、アレクス鉱、サドルバッカイトとホモロガス系列(Pb<sub>n</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>n+1</sub>)を形成すると考えられる。また、精密化の際の差フーリエ解析から、元素置換に関係すると予測される層間の interlayer サイトが確認された。Fe の位置情報に関しては、さらなる研究を進める必要がある。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

1) Cook N.J., Ciobanu C.L., Stanley C.J., Paar W.H. and Sundblad K.: Canadian Mineralogist, 45 (2007) 417.

- Kuribayashi T., Nagase T., Nozaki T., Ishibashi J., Shimada K., Shimizu M. and Momma K.: Mineralogical Magazine, 82 (2018) 1015
- Kuribayashi, T., Nagase, T., Nozaki, T., Ishibashi, J., Shimada, K., Shimizu, M. and Momma K. : Mineralogical Magazine, 83 (2019) 733
- 4) Pauling, L.: American Mineralogist, 60 (1975) 994.
- 5) K. Yasuda, K., Yasuda, H., Liang, T., Yoshimi, R., Tsukazaki, A., Takahashi, K., Nagaosa, N., Kawasaki, M and Tokura, Y.: Nature Communications, **10** (2019) 2734.

# リチウムイオン二次電池正極材料の酸素アニオンによる電荷補償時の化学状態

# 観察

研究代表者:徳島大学大学院理工 大石 昌嗣 研究分担者:東北大金属材料研究所 河口 智也, 岡本 範彦, 市坪 哲

Chemical state analysis of Li ion in positive electrode materials of lithium-ion secondary batteries Masatsugu Oishi<sup>1</sup>, Tomoya Kawaguchi<sup>2</sup>, Norihiko Okamoto<sup>2</sup>, and Tetsu Ichitsubo<sup>2</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Technology, Industrial and Social Science, Tokushima University, Tokushima 770-8506 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: lithium ion battery, Soft X-ray emission spectroscopy

We investigated the electronic structures of two types of layered 3d transition metal oxides, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> and LiCoO<sub>2</sub>, using soft X-ray emission spectroscopy (SXES) with the aid of density functional theory (DFT) calculations. The O orbital and the metal orbital in the hybridized orbital were separately observed by SXES. LiCoO<sub>2</sub> has highly hybridized O2p-Co3d bands, and the electrons are mainly extracted from the hybridized orbitals, thereby making electron holes in O 2p orbitals as well as causing the valence increase of Co ions. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> has a valence band formed by hybridized O2p-Mn3d orbitals and isolated (or less hybridized) O 2p orbitals. The electrons were extracted from the O 2p orbitals in the less hybridized O2p-Mn3d band.

# <u>1. 緒言(Introduction、)</u>

次世代高容量系正極材料として、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>を基幹として遷移金属を固溶したリチウム過剰系層状酸化物材料 (Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiMeO<sub>2</sub>, Me=Ni, Co, Mn)が注目されている。この材料系は、250 mAg<sup>1</sup>以上の容量を示し、160 mAg<sup>1</sup> 程度に制限されている従来のLiCoO<sub>2</sub> 電極を遥かに超える高容量特性を持っている。<sup>1)</sup>LiCoO<sub>2</sub>のLiイオンの脱 離挿入時の電荷補償がCoカチオンの酸化還元反応によるのに対して、リチウム過剰系正極材料は多量のLiイオ ンを脱離挿入するために、金属カチオンに加えて酸素アニオンが酸化還元反応に寄与する。大石らは、軟X線吸 収分光法(Soft X-ray absorption spectroscopy, SXAS)による差分スペクトル解析より、充電後試料の酸素アニオンが 過酸化物と超酸化物イオンの電子状態を示したことから、Liイオンの脱離反応は酸素アニオンの酸化反応によっ て電荷補償することを報告した<sup>2)</sup>。また我々は、Li(Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>)O<sub>2</sub>において、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>とLiNiO2のようなドメ インの共存による歪効果によって、O2p軌道とNi3d軌道の混成状態が変化し、O2p軌道の電子ホールが安定化 することを報告している<sup>3</sup>。

XAS は、主に非占有電子状態を反映したスペクトルが得られる。申請者は軟 X 線 XAS を用いることでフェル ミ準位近傍の伝導帯の電子状態解析に取り組んできた。一方で、X 線発光分光法(X-ray emission spectroscopy、XES) は、内殻電子を外殻状態に励起し、その励起状態が X 線を放出して緩和する際の発光 X 線を分光する。軟 X 線 XES(SEXS)は、価電子から内殻軌道への遷移過程を観察することから、価電子(結合電子)のエネルギー状態を 直接的に観察することができる。本研究では、正極材料の Li イオン脱離に伴う電荷補償メカニズム解析として、 SXES による価電子帯の電子状態直接観察を行った。

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

Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>及びLiCoO<sub>2</sub>を固相法にて作製した。Liイオンの濃度違い試料をNO+/NO (4.7 V vs. Li+/Li)酸化剤を用いた化学処理によって用意した。脱離したLiイオン濃度は、ICP-AES分析により求めた。SXES は走査電子顕微鏡に備えられている高エネルギー分解能軟X線分光器(SXES-ER、JEOLLtd.)を用いて測定した。また第一原理計算(CASTEP)によるフェルミ準位近傍電子の状態密度(Density of state、DOS)の計算を行った。

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

合成した試料のX線回析(XRD)解析より、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>は単斜晶構造(C2/m)、そしてLiCoO<sub>2</sub>は菱面体構造(*R*3*m*)の 単相試料であることを確認した。これらのDOS計算より、価電子帯はO2p軌道と遷移金属の3d軌道で構成さ れていることがわかった。図1にLiCoO<sub>2</sub>のOKaとCoLa発光スペクトルを示す。発光スペクトルは、価電子が 内殻電子準位へと遷移する際に放出されることから、OKaとCoLa発光スペクトルは、それぞれO2p軌道とCo 3d軌道の状態変化を反映している。Liイオン脱離後の試料において、OKa発光スペクトルの高エネルギー側の 強度が低下し、CoLa発光スペクトルは低エネルギーへシフトした。Liイオン脱離は、Coカチオンの酸化反応に より電荷補償されることから、OKaとCoLa発光スペクトルの低エネルギーへの変化は、O2pとCo3dの混成 軌道からの電子脱離による電子状態変化を観察したものであると考えられる。一方、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>においては、Liイ オン脱離に伴いOKa発光スペクトルの高エネルギー端が等強度点を持つような変化を示した。MnLa発光スペ クトルはピーク幅が小さくなったが明確なスペクトル変化は確認できなかった。Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>の価電子帯は、O2p軌 道とMn3d軌道によって構成されているが、Liイオン脱離時の酸化反応において、Mnカチオンの寄与は少なく、 Oアニオンが電荷補償に寄与すると考えており、発光スペクトルは酸素アニオンの酸化反応による電子状態変化 を観察した結果であると考えている。

LiCoO<sub>2</sub>では、O 2p と Co 3d 軌道が同様の変化を示したことから、価電子帯は O 2p と Co 3d 軌道が強く混成し ており、その混成軌道からの電子脱離による Co カチオンの高価数変化及び酸素軌道のホールの形成を示してい る。一方で Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>は、O 2p と Mn 3d 軌道が異なる挙動を示しており、これは Li イオン脱離時に混成が弱い O 2p 軌道が形成され、その O2p 軌道からの電子脱離により脱離した Li イオンを電荷補償していると我々は考えて いる。



#### 4. まとめ(Conclusion)

SXES を用いた LiCoO<sub>2</sub>の電子状態観察により、価電子帯のO 2p 軌道と Co 3d 軌道の混成軌道における寄与を 観察することができた。O 2p と Co 3d 軌道は同様に電子脱離を示唆してことから、混成軌道からの電子脱離を示 唆している。一方で、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> は O 2p 軌道が Mn 3d 軌道と異なる挙動を示したことから、O アニオンによる酸化 反応を示唆している。

# 引用文献(Reference)

- 1) M. M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek and S. A. Hackney, J. Mater. Chem., 17 (2007) 3112.
- M. Oishi, K. Yamanaka, I. Watanabe, K. Shimoda, T. Matsunaga, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, T. Ohta, J. Mater. Chem. A, 4 (2016), 9293.
- T. Kawaguchi, M. Sakaida, M. Oishi, T. Ichitsubo, K. Fukuda, S. Toyoda and E. Matsubara, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 19298.

# 液体金属/遷移金属酸化物界面における完全濡れの機構解明と応用

研究代表者:京大工 野瀬 嘉太郎

研究分担者 : 東北大金研 市坪 哲 河口 智也 李 弘毅 京大工 勝部 涼司 辻 創太

Mechanism and applications of perfect wetting at interface between liquid metals and metal oxides Yoshitaro Nose<sup>1</sup>, Tetsu Ichitsubo<sup>2</sup>, Tomoya Kawaguchi<sup>2</sup>, Hongyi Li<sup>2</sup>, Ryoji Katsube<sup>1</sup>, Sota Tsuji<sup>1</sup> <sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: wetting behavior, liquid metal, interface reaction, thin films

Liquid metals generally have large surface tensions. Because of this fact, metal films usually dewet from the substrates when they are heated up to temperatures over the melting points. On the other hand, we recently found that liquid In does not dewet from MoO<sub>x</sub> underlying layers at all. In the present study, we investigate the mechanism of this phenomenon in order to develop this finding into a generalized methodology to obtain uniform liquid metal thin films. A series of experiments on the In films on the Mo, MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 2$ ), and MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 3$ ) underlying layers suggests that the key factor for the perfect wetting behavior would be the formation of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a strong (111) orientation at the interface between liquid In and the underlying layer. Towards further investigation of the relationship between the wetting behavior and the interface structure, we also examined the applicability of soft-X-ray emission spectroscopy (SXES) for chemical analysis of In and Mo.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

リン化法や硫化法等の金属薄膜と非金属元素気体とを反応させることで化合物薄膜を作製するプロセスは、主 に薄膜太陽電池における光吸収層の成膜方法として開発されている。これらのプロセスにおいて頻発する問題の ひとつに、液体金属の有する大きい表面張力に起因して、熱処理中に金属薄膜が溶融した際に凝集してしまう「脱 濡れ」がある。これは例えば、Zn-Sn 合金薄膜をリン化した際の突起状 ZnSnP<sub>2</sub>結晶の成長<sup>1)</sup>のように、薄膜の不 均一性や表面粗さを増大させる要因となる。

一方我々のグループでは、液体 In が MoO<sub>x</sub>薄膜上で全く凝集しない「完全濡れ」 状態となりうることを見出し、 これを利用して一様な InP 薄膜を作製できることを報告した<sup>2)</sup>。この報告当初は再現性が高くないという問題が あったため、様々な予備検討を行った結果、In/MoO<sub>x</sub> 界面において反応が起こるか否かが濡れ性に影響すること が分かってきた。さらに、熱力学的に MoO<sub>3</sub>は、貴な金属である Cu をも酸化可能な強い酸化力を持つことも考え ると、我々の発見は様々な液体金属の完全濡れ薄膜を実現する学理へと発展させられる可能性がある。そこで本 研究では、種々の金属/MoO<sub>x</sub> 積層膜における界面構造と濡れ性の相関を系統的に調査し、完全濡れが起こる機構 を解明することを目的とした。本年度は、種々の表面の酸化度を有する Mo 系薄膜上における、液体 In の濡れ性 や界面反応の成否、および反応生成物について系統的に調査した。

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

まず、DC スパッタリングにより、ソーダライムガラス (SLG) 基板上に Mo を成膜した。その後、真空蒸着法 により、一部の Mo/SLG 試料の上に MoO<sub>x</sub> 薄膜を成膜した。本研究では MoO<sub>2</sub> と MoO<sub>3</sub> を蒸発源に用いたが、そ れぞれ酸素量 x≈2、x≈3 の MoO<sub>x</sub>薄膜が作製できることを、X 線光電子分光 (XPS) 法により確認している。以 上で作製した Mo/SLG、MoO<sub>x</sub>/Mo/SLG 試料上に In を蒸着することで、図 1 の左側に示す種々の積層膜を作製し た。次に、これらを石英アンプル中に真空封入し、電気炉中で 500 °C まで加熱し、30 min 保持した後に空冷する ことで、In を一度溶融・凝固させた試料を作製した。熱処理前後の各試料に対し、走査型電子顕微鏡 (SEM) を 用いて表面形態の変化を観察し、同時にエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用いて In の分布を評価した。加え て、X 線回折(XRD) 20-0 スキャンによって各試料中に存在する結晶相を同定し、その配向を評価した。各 Mo 系 薄膜の In 積層前における表面の酸化状態や、In を積層した後の界面における各元素の化学状態は、XPS や SEM に搭載された軟X線分光 (SXES) 装置を用いて分析した。

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

図1に熱処理後の各試料の SEM-EDS 分析結果を示す。ここで、いずれの試料も熱処理前には In が表面全体に 均一に成膜されていたことを確認している。図1(a)、(b) から、Mo や MoO<sub>x</sub>( $x \approx 2$ ) 薄膜上の場合、熱処理後には In は島状に分布していることが分かる。熱処理温度の 500 °C は In の融点 (157 °C) よりも十分高いことから、こ れは熱処理中に溶融した In の「脱濡れ」によって形成された表面形態と考えられる。また、Mo 薄膜上と MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 2$ ) 薄膜上を比較すると、後者には比較的大きな島が存在することが見て取れる。一方、MoO<sub>x</sub>( $x \approx 2$ ) 薄膜上 の場合、熱処理後も In は表面全体に分布しており、「脱濡れ」が起こっていないことが分かる。

次に、熱処理後の各試料の XRD 測定結果を図 2 に示す。MoO<sub>x</sub>を成膜していない試料には In と Mo のみが観測 された一方で、MoO<sub>x</sub>を成膜した試料中にはいずれも In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在することが分かる。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に帰属できる回折線 は 111 系統反射のみが観測されたことから、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は強い (111) 配向を持って界面に生成することが明らかになっ た。また、MoO<sub>x</sub>を成膜した試料中では In も強く配向しており、In と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間には In(101)/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) のエピ タキシャル関係があることが示唆される。さらに、In 101 回折と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 222 回折の強度比から、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在割合 は In/MoO<sub>x</sub>( $x\approx 2$ ) 試料中の方が小さいことが分かる。従って、In/MoO<sub>x</sub>( $x\approx 2$ ) 試料中には、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在して液体 In の濡れ性の良い領域と、そうでない領域か混在するため、図 1(b) のような表面形態が得られたと理解できる。 以上の結果から、再凝固の際にエピタキシャル成長の起こるような結晶構造と配向を有する反応生成物が界面に 形成することが濡れ性に寄与する因子であると推察され、今後この仮説を検証していく予定である。

さらに、図1(b)のような面内不均一を有する薄膜に対し、空間分解した各元素の化学状態解析を行うことを目 指し、まずはIn、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mo、MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>それぞれの単相膜のSEM-SXES分析を行った。予備的ではあるがIn やMoの化学状態を反映したスペクトル形状の変化が観測されており、今後の研究展開に対して有用な知見が得 られている。



図1. 試料構造の模式図、熱処理後のSEM像およびEDS 図2. 熱処理後の各試料のXRD 20-0 測定結果。 マッピング像。(a) In/Mo、(b) In/MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 2$ )、(c) In/MoO<sub>x</sub> (a) In/MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 2$ )、(c) In/MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 3$ )。 ( $x \approx 3$ )。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、種々の表面酸化状態を有する Mo 系薄膜上の液体 In の濡れ性を系統的に調査し、界面反応による (111) 配向した  $In_2O_3$ の生成が濡れ性に寄与することが示唆された。今後は、種々の結晶性や配向を有する  $In_2O_3$  薄膜上における In の濡れ性や他の金属の  $MoO_x(x \approx 3)$  薄膜上における濡れ性調査を行い、立てた仮説を検証する

ことで、様々な液体金属の完全濡れ薄膜を実現する学理の構築を目指す。

# 謝辞(Acknowledgement)

本研究は東北大学金属材料研究所研究部共同利用、JST-CREST (JPMJCR17J2)、および科研費 (19K23573)の支援を受けた。関係各位に感謝する。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) S. Nakatsuka, Y. Nose, T. Uda: Thin Solid Films 589 (2015) 66.
- 2) R. Katsube, Y. Yang, S. Nakatsuka, Y. Nose: ACS Applied Electronic Materials 1 (2019) 877.

# High-Magnetic Field Acoustic Resonance Spectroscopy for the Characterization of Advanced Structural and Functional Materials – Metallic Glasses

Martin Luckabauer<sup>1</sup>, Tomoki Hayashi<sup>3</sup>, Masato Wakeda<sup>2</sup>, Tetsu Ichitsubo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering Technology, University of Twente, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands <sup>2</sup>Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0044 <sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, fragility, fast relaxation, MD simulations

In contrast to their macroscopic behavior surprisingly little is known about the characteristic features of the microstructure of metallic glasses, responsible for the observed measurement results. The main reason for this is the failure of conventional characterization techniques to probe the microstructural differences between different alloys with vastly different macroscopic responses. One pivotal question in the field is the correlation between the fragility, i.e., the temperature dependence of viscosity of the glass forming liquid, and the atomic configuration of the formed glass. Here, we use the method of sub-megahertz electromagnetic acoustic resonance spectroscopy (EMAR) at cryogenic temperatures to elucidate the correlation between the activation energies of ultra-low energy inter-atomic transitions and the fragility of the liquid which formed the glass. We find that the width of the energy distribution and the characteristic energy parameter of this distribution is highly correlated with the liquid fragility, clearly indicating the existence of a nano scale structural heterogeneity in the glass caused by the freezing of dynamic correlation lengths at the glass transition. To underpin our assumption, we perform large scale MD-DMA simulations for two glass forming systems and find that the spatial displacement distribution of individual atoms in response to the stimulus is clearly heterogeneous for the more fragile glass.

#### 1. Introduction

The study of metallic glasses and in particular bulk metallic glasses was initially mainly focused on their functional and later on, on their mechanical properties. Only recently those materials were discovered as ideal role models of the glassy state of matter, e.g., because the time-scales of atomic processes are more convenient than in polymers or oxide glasses. In this work we focus on the concept of mechanical relaxation and its relation to the fragility.

Glass-forming liquids can be classified roughly into strong and fragile liquids according to the temperature dependence of viscosity. When a fragile liquid is cooled towards its glass transition temperature range, the viscosity diverges steeply with the emergence of so-called "dynamic heterogeneity". Dynamic heterogeneity is the phenomenon where different spatial areas in the liquid show different atomic mobilities, i.e., the time-averaged displacement of an arbitrary particle X at point A is not the same as the displacement of particle Y at point B in the same time interval. This behavior is opposed to what one would expect from an ideal liquid where those averages for all particles should always be the same.

Apart from dynamic heterogeneity, a few experimental and simulation studies about metallic glasses have recently shown the existence of static structural heterogeneity [1-3], i.e., a time independent special correlation in the glass. However, the detailed microstructural configuration or the link to dynamic heterogeneity are not comprehensively understood.

In this study, we focus on very fast relaxation phenomena, which are observable as sound attenuation (internal friction) anomalies at very low temperatures, i.e., below 200 K and about 4 K. In such a low temperature region, only very local motions like the rattling motion in a frozen cage structure can occur. Therefore, it is expected that the low-temperature relaxation spectrum reflects the local structure and, thus, supports or questions the existence of static structural heterogeneity.

The low-temperature internal friction measurements were done for metallic glasses with different liquid fragilities. The temperature dependence of the internal friction was analyzed based on a two-level system model, that is well-established to

express the low-temperature anomalies of SiO<sub>2</sub> glasses. Moreover, an assessment of the non-affine atomic motion in molecular dynamics - dynamic mechanical analysis (MD-DMA) for  $Cu_{64}Zr_{36}$  (fragile) and  $Pd_{82}Si_{18}$  (strong) is conducted and compared to the experiments.

#### 2. Experimental Procedure

Five different bulk glassy alloys, Zr<sub>56</sub>Al<sub>7</sub>Cu<sub>24</sub>Ni<sub>10</sub>Co<sub>3</sub> (Zr-Al-Cu-Ni-Co), Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub> (ZCA), Zr<sub>65.7</sub>Cu<sub>15.6</sub>Ni<sub>11.7</sub>Al<sub>3.7</sub>Ti<sub>3.3</sub> (Vit105), Cu-Ti-Zr-Ni (CuTiZrNi) and Pd<sub>42.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> (PNCP) were produced from high purity raw material by arc melting in a zirconium gettered argon atmosphere. The obtained ingots were remelted and copper molt gravity cast into rods of 4-5 mm in diameter. From those rods cylindrical samples with a diameter of 3.8 and a height of approx. 8 mm were manufactured for the cryogenic EMAR measurements. The amorphous nature of all the samples was carefully checked by X-ray diffractometry. The internal friction measurements were conducted in a self-developed EMAR spectrometer based on a Nb<sub>3</sub>Sn superconducting magnet, down to temperatures of about 4 K in a helium atmosphere. From the acoustic resonance spectrum one vibrational mode of the sample was selected for the free-decay damping measurement to obtain the internal friction Q<sup>-1</sup>.

#### 3. Results and Discussion

In the left panel of fig. 1 the internal friction measurement results for two different metallic glasses are shown. It is obvious that contrary to a first expectation the sound damping at very low temperatures does not converge toward a very low constant value, as expected from, e.g., the Debye model of heat capacity, but starts to increase and reaches a peak at around 20 K. This phenomenon is very well studied for non-metallic glasses and a profound theory was developed to describe it. The central idea is that the external sound wave changes the energy difference in asymmetric double well potentials (2 state systems), altering the occupation probabilities of the two states (at one given temperature). At resonance the energy change frequency by the periodical elastic strain equals the thermal transition rate of the system. Since one can assume that there are many different temperatures. This broad distribution of double wells causes the very broad internal friction anomaly seen in fig. 1. A successful way of describing the internal friction is a convolution of a Debye like relaxation term with an energy distribution g(V):

$$g(V) \propto \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\zeta} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{V^2}{V_0^2}\right).$$
(1)

In this distribution two parameters are found. The characteristic parameter  $\zeta$  (>0) describing the shape of the distribution and  $V_0$  the characteristic energy, describing the width for a given  $\zeta$ . For further details on how to fit the experimental data to derive the energy distribution the reader is referred to ref. [4]. Experimentally it is found that the range of  $\zeta$  values for different metallic glasses is very small and, therefore, the parameter  $V_0$  solely governs the width of the distribution. A large  $V_0$  corresponds to a broad energy distribution and consequently to a large variety of two-level systems. Intuitively a large variety in the energies means also a large variety in the geometrical arrangement of the atoms, i.e., a larger static heterogeneity. A quantity associated with the development of dynamic heterogeneity in the melt is the fragility, described by the parameter *m*. If static heterogeneity in the glass and dynamic heterogeneity in the melt are linked, then the  $V_0$  and the *m* parameters must show a high level of correlation. In the right panel of fig. 1 exactly this correlation is visible. The values of the characteristic energy are normalized to the thermal energy at the respective  $T_g$ , i.e., to a natural energy scale of the system. Additionally, we have also included results for silica and amorphous selenium from literature [5,6]. It can be unambiguously concluded that more fragile glasses have broader characteristic energy distributions for the fast relaxation processes.

To get deeper insights into the fast relaxation spectrum and its correlation to fragility MD-DMA simulations are performed. For the simulations, systems of 50,000 atoms of the glasses Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> (fragile) and Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> (strong) are subjected to a sinusoidal elastic strain with an amplitude  $\varepsilon_A = 2.5\%$ . To model the potentials the embedded atom method (EAM) is used.



Figure 1: In the left panel the low temperature internal friction anomalies for two different alloys (palladium and zirconium based) are shown. The maximum resonance frequencies are shown in the bottom left corner and the relative change of those frequencies are plotted in the inset. In the **right** panel the  $T_g$  normalized characteristic energy parameter from the activation energy distribution is plotted over the fragility index *m* for the different glasses. The values for silica and selenium are taken from literature [5,6].

In fig. 2 frequency distributions of atomic displacements, i.e., cumulated motion during one period, are shown for simulations with five different period times  $t_{\omega}$ . The atomic displacements consist of affine and non-affine particle motion. Affine displacement, as defined in the classical theory of deformation, is the spatially homogeneous displacement caused by the elastic wave, which can be described by a linear transformation of the system (here periodically). Non-affine motion on the other hand is spatially inhomogeneous motion, e.g., caused by a heterogeneity of the system. The results in fig. 1 show that the atomic displacements during one oscillation period are for both investigated temperatures substantially more heterogeneous for the *fragile* glass former Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>. Interestingly, the distribution of atomic displacements develops a local maximum at large particle displacement when  $t_{\omega}$  becomes larger. This indicates that activated motion takes place in the clusters of the more mobile atoms. For the *strong* glass Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> this effect, while also observed is much less pronounced for both temperatures.



**Figure 2:** Results of MD-DMA simulations for different period times  $t_{\omega}$ . The distribution of atomic displacements shows a substantially more heterogeneous, non-affine, displacement behavior for the more *fragile* Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> glass. Interestingly, the heterogeneity for both glass formers increase when the simulation is performed below the glass transition temperature. The shown configurations are for  $t_{\omega} = 10,000$  ps and the displacement is color coded from blue (small) to red (large displacement).

If we now compare the experimental results to the MD simulations, it follows that the more fragile glasses which exhibit the broader energy distribution for fast relaxation processes also show more heterogeneous particle dynamics during periodical strain. Since, the particle dynamics are strongly depended on the local bonding environment and possibly the distribution of free volume, it is evident that also the activation energy distribution for fast relaxation processes is broader in those systems.

# 4. Conclusion

We have presented a unique way to determine the activation energy distribution for ultra-fast relaxation processes in metallic glasses from cryogenic sound absorption experiments. The results show a strong correlation with the liquid fragility of the glass formers, when normalized to the energy scale of the calorimetric glass transition temperature. With the aid of MD simulations, it is possible to understand the large variability in the activation energy found for the more fragile glass formers and establish an unambiguous link to spatial heterogeneity of the structure. Ultimately, the present results strongly support the idea of a clear link between dynamic heterogeneity and fragility of the liquid, and static heterogeneity in the glass at low temperatures.

# **Acknowledgement**

This work was performed under the GIMRT Program of the Institute for Materials Research, Tohoku University (Proposal No. 19K0513).

# **References**

- T. Ichitsubo, E. Matsubara, T. Yamamoto, H. S. Chen, N. Nishiyama, J. Saida, and K. Anazawa, Phys. Rev. Lett. 95, 245501 (2005).
- Y. H. Liu, D. Wang, K. Nakajima, W. Zhang, A. Hirata, T. Nishi, A. Inoue, and M. W. Chen, Phys. Rev. Lett. 106, 1255043 (2011).
- 3) H.-B. Yu, R. Richert, and K. Samwer, Sci. Adv. 3, e1701577 (2017).
- 4) M. Luckabauer, T. Hayashi, H. Kato, and T. Ichitsubo, Phys. Rev. B 99, 140202(R) (2019).
- 5) R. Keil, G. Kasper, and S. Hunklinger, J. Non-Cryst. Solids 164-166, 1183 (1993).
- 6) R. Vacher, E. Courtens, and M. Foret, Phys. Rev. B 72, 214205 (2005).

# 疑似三次元型多孔性磁性体のゲスト応答性

研究代表者:九大院理 大場 正昭 研究分担者:九大院理 芳野 遼 東北大金研 宮坂 等、高坂 亘

Guest responsivity of porous magnets having quasi 3D framework Masaaki Ohba, Haruka Yoshino<sup>1</sup>, Wataru Kosaka<sup>2</sup>, Hitoshi Miyasaka<sup>2</sup> Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395 <sup>1</sup> Graduate Student, Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

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

Keywords: coordination polymer, porous magnet, guest responsivity, Rietveld analysis

**Abstract:** In this work, we prepared a novel porous magnet,  $\{[Ni^{II}(dmen)_2]_2[Fe^{III}(CN)_6](AZDC)_{0.5} \cdot 7H_2O\}$  (1\_H<sub>2</sub>O; dmen = 1,1-dimethylethylenediamine,  $AZDC^{2-}$  = Azobenzene-4,4'-dicarboxylate) having cyanide-bridged framework. Compound 1\_H<sub>2</sub>O formed double-layer type structure consisting of cationic 2-D layers extended by Fe<sup>III</sup>-CN-Ni<sup>II</sup> linkages, and  $AZDC^{2-}$  weakly linked two layers as a pillar-anion. Activated 1 exhibited two-steps CO<sub>2</sub> adsorption with expanding interlayer separation, and the magnetic behavior of 1 was converted from metamagnetic to ferromagnetic after adsorbing CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> pressure dependency of powder X-ray diffraction pattern revealed that the magnetic phase of 1 strongly depends on the interlayer distance. The magnetic phase was successfully converted through the structural change accompanying CO<sub>2</sub> adsorption by using new dianion-based quasi-3D porous magnet. Furthermore, we also determined a crystal structure of novel coordination polymer,  $\{Fe^{II}(pz)[Au^{III}(CN)_4]_2 \cdot MeOH\}$  (FeAu-MeOH; pz = pyrazine) by Rietveld analysis to investigate the correlation between spin transition behavior and structural changes.

# <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymers: PCPs) は、金属イオンを有機配位子で架橋した化合物群であ り、構成成分を適切に選択することで、骨格構造に様々な物理特性を付与することが可能である。特に、二次元 シート構造を有する PCPs では、シート間の「構造柔軟性」を利用して、ゲスト分子に応じた構造変化を介した 物性変化が数多く報告されている<sup>1.5</sup>)。このようなゲスト分子への応答は、適切な空間を設計することで、特定分 子のみに応答するセンサーへの展開が期待される。しかし、規則的細孔が存在する三次元構造体と比較した場合、 二次元型 PCPs ではゲスト吸着に必要なホスト-ゲスト間の相互作用部位が十分に確保されておらず、分子吸着、 特にガス分子の吸着には不利である。そこで本研究では、カチオン性の二次元シート構造を有するシアノ架橋磁 性体にジアニオンをシート間のピラー配位子として導入することで、二次元構造由来の構造柔軟性を保持しつつ、 ゲスト吸着のための細孔空間が共存した新規の多孔性磁性体 {[Ni(dmen)2]2[Fe(CN)6](AZDC)0.5<sup>-7</sup>H2O} (1 H2O;

dmen = 1,1- dimethylethylenediamine, AZDC = Azobenzene-4,4'-dicarboxylate, Fig.1(a))、お よびシート内にゲスト分子を吸着可能な ゼロ次元細孔を有する新規の二次元中シ ート型 CP { $Fe^{II}(pz)[Au^{III}(CN)_4]_2$ } (2; pz = pyrazine, Fig.1(b)) を開発した。本課題で は、ガス雰囲気下での *in situ* 物性測定と Rietveld 解析を実施する事で、これらのゲ スト吸着に連動した構造と磁性の変化を 詳細に検討し、構造変化と磁性の相関なら びに構造と吸着特性の相関の解明に取り 組んだ。



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

合成:化合物 1\_H<sub>2</sub>O は、[Ni(dmen)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>、K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] および Na<sub>2</sub>(AZDC)の水溶液を直管中に積層させて静置す ることで、茶色の結晶として得られた。物性測定は粉末サンプルを用いて行い、100 ℃ で 6 時間真空加熱処理 する事で、脱水状態の {[Ni(dmen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>](AZDC)<sub>0.5</sub>} (1)を得た。一方、化合物 2 は、K[Au(CN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O、 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O および pyrazineの水溶液を直管中に積層させて静置することで得られた緑色結晶を、75 ℃ で 10 時間真空加熱処理する事で、赤色の結晶 (2)として得た。物性測定は粉末サンプルを用いて行った。

*In situ* 磁化率測定: SQUID のサンプルロッドを吸着測定装置 BEL-mini と接続して、196K において 50 および 100 kPa の二酸化炭素ガスを導入した。ガス導入後、2-30K の温度範囲で磁化率の温度変化を測定した。

*In situ* 粉末 X 線回折測定: ガラス製のキャピラリーにサンプルを封入し、吸着測定装置 BEL-max と連結し、 196 K において 50、100 kPa の二酸化炭素ガスを導入した。ガス導入後、50、100 kPa のガス圧制御下での粉末 X 線回折 (PXRD) パターンを測定した。

Rietveld 解析: FOX ソフトウェアで Le Bail 解析を実施し<sup>6</sup>、得られた格子定数を用いて Rietveld 解析を行った。 Rietveld 解析は RIETAN-FP ソフトウェアで行い<sup>7)</sup>、ピークシフトパラメーター、バックグラウンドパラメータ ー、スケールファクター、スプリットピアソン VII 関数を使用したピークプロファイルパラメーター (ピーク幅 パラメーター、非対称パラメーター、減衰パラメーター)、格子定数、等方性原子変位パラメーター、非水素原子 の分数座標を段階的に精密化する事で構造解析を行った。

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

196 K で 1 の CO<sub>2</sub> 吸着測定を行うと、組成あたり約 2 分子の CO<sub>2</sub> がゲート吸着現象を伴って段階的に吸着 された。CO<sub>2</sub> 雰囲気下における *in situ* での磁気測定から、CO<sub>2</sub>の吸脱着によるメタ磁性一強磁性間の可逆的な変 換が観測された。このとき、CO<sub>2</sub> 吸着体 (1⊃CO<sub>2</sub>) は、  $P_{\text{CO2}}$ =100 kPa では強磁性を示したが、 $P_{\text{CO2}}$ =50 kPa で はメタ磁性を示した (Fig.2)。196 K で CO<sub>2</sub> 雰囲気下における PXRD パターンの圧力依存測定を行い、層間距離 を示す (002) ピークに着目すると、 $P_{\text{CO2}}$ =50 kPa における層間距離は 1 と同様であったのに対し、ゲート吸着 後 ( $P_{\text{CO2}}$ =100 kPa) では二次元シート間が大きく拡張していることが明らかとなった。PXRD パターンを用いて シート間距離を算出したところ、 $P_{\text{CO2}}$ =0、50 kPa ではそれぞれ 9.88 Å、9.92 Åであったのに対し、 $P_{\text{CO2}}$ =100 kPa では 11.03 Åと大きく拡張していた (Fig.3)。これらの結果より、CO<sub>2</sub> 吸着体 1⊃CO<sub>2</sub> (50 kPa) ではシートが近接 することでシート間に through-space の反強磁性的相互作用が働くが、1⊃CO<sub>2</sub> (100 kPa) では dipole-dipole 相互 作用が支配的になり、シート間相互作用が強磁性的に変化することが示唆された。





Fig. 31⊃CO<sub>2</sub>のPXRD パターンと層間距離
298 K で 2 の アルコール (MeOH, EtOH) 吸着測定を行うと、細孔あたり 1 分子の吸着が確認された。アル コール蒸気雰囲気下における *in situ* での磁気測定から、MeOH 吸着体 (2\_MeOH)、および EtOH 吸着体 (2\_EtOH) はスピンクロスオーバー現象を示すことが分かった (Fig. 4)。これらに対して PXRD パターンの温度 依存測定を行い、得られたデータを基に Rietveld 解析を実施した (Fig. 5)。構造解析の結果、2\_MeOH は細孔内 に 1 分子の MeOH を吸着していることを確認した (Fig. 6)。注目すべき点として、2 は MeOH を吸着すること で軸配位子の pz が 90 度回転していることが明らかになった。これはゲストフリー状態では pz によって Close-form になっている細孔が、ゲスト吸着を駆動力とした pz の回転によって Open-form に変化する非常に特 異な吸着機構である (Fig. 7)。2\_EtOH に関しては現在 Le bail 解析で格子定数を算出している段階であるため、 今後は格子定数の決定と Rietveld 解析を行い、得られた構造情報を詳細に検討することで、磁気特性 (転移温度 やヒステリシス幅) と構造変化の相関関係を明らかにする。





Fig. 52 MeOH の PXRD パターンと Rietveld 解析結果



Fig. 62\_MeOH の結晶構造

Fig. 72 の MeOH 吸着に伴う構造変化

#### 4. まとめ (Conclusion)

構造柔軟性とゲスト吸着のための空隙を両立した配位高分子の合成に取り組み、カチオン性の二次元シアノ架 橋磁性体とジアニオンの組み合わせによる新規の多孔性磁性体 {[Ni(dmen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>](AZDC)<sub>0.5</sub>.7H<sub>2</sub>O} (1\_H<sub>2</sub>O)、 および柔軟な二次元中空シート型構造を有する配位高分子 {Fe<sup>II</sup>(pz)[Au<sup>III</sup>(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>} (2) の合成に成功した。

1 においては、CO<sub>2</sub> 雰囲気下における *in situ* での磁気測定を行うことで、CO<sub>2</sub> の吸脱着によるメタ磁性一強 磁性間の可逆的な変換を達成した。また、CO<sub>2</sub> 雰囲気下における PXRD パターンの圧力依存測定を通して、CO<sub>2</sub> 吸着に伴う構造変化を調査し、構造と磁性の相関ならびに吸着特性の相関関係を解明することに成功した。

2 においては、アルコール雰囲気下における *in situ* での磁気測定によってゲスト依存的な磁気特性の制御を達成し、PXRD パターンの温度依存測定から磁気特性に対応した構造変化を観測した。さらに、Rietveld 解析を行うことで、ゲスト吸着状態の構造決定にも成功した。

今後は、追加測定・解析を行った後にデータを取りまとめ、論文を投稿する予定である。

### 引用文献(Reference)

- 1) M. Ohba, H. Ōkawa, N. Fukita, Y. Hashimoto, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 1011.
- 2) W. Kaneko, S. Kitagawa, M. Ohba, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 13706.
- 3) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W. C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 2581.
- 4) M. L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 3022.
- 5) W. Kosaka, H. Miyasaka, et al. Nat Commun., 2018, 9, 5420.
- 6) Favre-Nicolin, V. & Černý, R. *FOX*, 'free objects for crystallography': a modular approach to *ab initio* structure determination from powder diffraction. *J. Appl. Cryst.*, **2002**, 35, 734.
- 7) F. Izumi, &.Momma, K. Three-dimensional Visualization in Powder Diffraction. Solid State Phenom., 2007, 130, 15.

# 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(saltmen<sup>2-</sup>)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]。

#### 4. まとめ

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



図3 Cr(II)-Cr(II)結合の模式図。

(A)従来考えられてきた結合様式、(B)本研究の 結果明らかになった結合様式

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).

## 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

Development of nano compressor by using graphene oxide

Shinya Hayami

Department of Chemistry, Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

#### Keywords: graphene oxide, nanosheet, compressor, pressure effect

Interlayer spaces in two dimensional (2D) layered materials such as graphene, metal oxide and metal chalcogenide can be used for gas trap, ion transfer and water purification. In such spaces, inner pressure is applied on enfolded guest species between the layers, which is available for a precise control of physical properties of the guest. In this report, different 2D materials, graphene oxide (GO) and nickel hydroxide (Ni(OH)<sub>2</sub>), were hybridized in term of anisotropic assembly along the 2D plane, resulted in GO-Ni(OH)<sub>2</sub> hybrid 2D sheet assembly. The inner pressure tuned by reduction of GO (rGO) affected the magnetic property of Ni(OH)<sub>2</sub>. Ferromagnetic transition temperature (Tc) based on Ni(OH)<sub>2</sub> was found to decrease as interlayer distance of rGO became shorter, which is opposite behaviour under hydrostatic pressure. This anisotropic pressure by rGO, affecting the interlayer interaction of 2D material, has a potential for applying not only for magnetic materials but also other types of functional materials.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

グラフェン、窒化ホウ素、金属カルコゲナイドなどの二次元層状化合物は、特異的な異方性層状集合体である ことや、その構成成分に基づく優れた物理特性から注目されている。これらの二次元層状化合物は、層間空間に ファンデルワールス相互作用を生じさせ、その強度や大きさの観点から議論されてきた。このファンデルワール スに着目してヘテロ構造を構築し、層間空間にゲスト分子をトラップする研究が多く行われている。グラフェン にトラップされた分子は、1GPaの圧力で加圧され、水分子と反応することが報告されている。

グラフェンを酸化して得られる酸化グラフェン (GO) は、電解質や透過膜などの材料科学分野での開発が期待 されている。さらに、酸素を主成分とする官能基(エポキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基)により、プロト ン伝導性と良好な親水性を示している。この特徴に加え、任意のゲストを用いた簡単なろ過により、ゲスト分子 を内層に閉じ込めることができる。さらに、GO は熱還元、光還元、化学還元などの方法で容易に還元すること ができ、GO よりも短い層間距離を持つ還元型 GO (rGO) を得ることができる。さらに、直接加圧するだけでな く、GO の還元度を変えることで、内圧に直接関わる層間距離を容易に制御することができる。距離に基づく内 圧は、二次元層自体や層内に封入された分子の物性制御に有効である。我々は、金属錯体ナノ粒子の磁気特性に 及ぼす rGO の層間距離の可変性によって生じる内圧効果を研究した。その結果、様々な還元度を持つ rGO によ る静水圧が磁気特性の制御に重要な役割を果たしていることを発見した。本研究では、2 次元 Ni(OH)2 シート間 の磁気的相互作用を、熱的に rGO を用いて調整可能な内圧効果を与えることで精密に制御できることを目的とす る。

### 2. 実験方法(Experimental procedure)

ここでは、酸化グラフェン(GO)と水酸化ニッケル(Ni(OH)2)という異なる二次元材料を二次元平面に沿った異方 性の集合体という観点からハイブリッド化し、巻き込んだゲストの磁気特性に及ぼす GO による異方性の内層圧 力効果を調べた。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。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。

バルクの Ni(OH)2 は六方晶シートの面内では強磁 性を示すが、隣接する層間の磁気的相互作用により



Fig. 1 Schematic illustration for method of controlling magnet susceptibility of Ni(OH)<sub>2</sub>.

完全に反強磁性を示す。強磁性相転移温度(T<sub>o</sub>)はNi(OH)<sub>2</sub>ナノシートの層間距離に依存しており、rGOの還元温度 を変化させることで制御できる。このことから、層状Ni(OH)<sub>2</sub>シートの集合体は、層間距離に依存する磁気特性 と2次元シート間の磁気的相互作用の相関関係について明らかにする。さらに、異方的な内圧を持つrGOは、構 造と層間相互作用の変化を介して新しい物性を持つナノ材料を開発する。

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

Ni(OH)<sub>2</sub>は SEM 像の断面から、厚さが 12µm の層状構造となっていた。また GO-Ni(OH)<sub>2</sub>は SEM 像の断面で層状構造をしていた。

各層状化合物の温度依存磁化率の測定は、 SQUID を用いて、走査速度 2K min-1 のスイー プモードで行った。L-Ni(OH),と R-Ni(OH),の FCM と ZFCM を 2-35 K の温度範囲で測定した。 冷却後、L-Ni(OH)2は 24K まで磁化が変化しな かったが、その後急激に磁化が上昇し、2K では 0.92 cm<sup>3</sup> K g<sup>-1</sup> に達した。一方、R-Ni(OH)<sub>2</sub> では、 22K で 0.13 cm<sup>3</sup> K g<sup>-1</sup>から 2K で 2.83 cm<sup>3</sup> K g<sup>-1</sup>へ と大幅に磁化が上昇していることがわかった。 ZFCM プロットについても、同様の挙動が観察 された。特筆すべきは、SDS インターカレータ ーを除去した後、Tc がわずかに低下した。この ことは、基底部の間隔に由来する双極子-双極子 相互作用が転移温度に影響を与えていることを 示唆している。各 Ni(OH)2 シートの強磁性は交 互に反対方向を示している。MH 測定において



Fig. 2 (a) Temperature dependencies of various FCM with different reduction temperature. (b) Dependence of Tc on reduction temperature. (c) Temperature dependencies of various FCM with different hydrostatic pressure. (d) Dependence of Tc on hydrostatic pressure. Schematic for methods of controlling magnetic susceptibility of  $Ni(OH)_2$  by (e) GO or (f) pressure cell.

L-Ni(OH)<sub>2</sub>と R-Ni(OH)<sub>2</sub>はともに Ni(OH)<sub>2</sub>をベースとした段階的なヒステリシスループを示し、同じ保磁力が観測 された。L-Ni(OH)<sub>2</sub>の飽和磁化は 41.4 emu g<sup>-1</sup>であり、R-Ni(OH)<sup>2</sup>の飽和磁化(51.4 emu g<sup>-1</sup>)よりもわずかに小さかっ た。これは、SDS インターカレーターの存在下で Ni 種の総比率が減少したためである。

また Ni(OH)<sub>2</sub>を GO 層内に導入しても Tc 値は変わらず、T<sub>c</sub>=22 K であった。熱還元後、rGO-Ni(OH)<sub>2</sub>ハイブリ ッドナノシートはさらに T<sub>c</sub>を減少させ、T<sub>c</sub>=20 K となり、層間距離が Ni(OH)<sub>2</sub>の磁気特性に確実に影響している ことがわかった。このことは、様々な圧力下での面内交換相互作用の磁気特性に関する先行文献と一致している。 その結果、rGO-Ni(OH)2の Tc の低下は、圧力セルでは GO の内圧を記述するために完全に異なっていた。圧力セルでは、水酸化ニッケルは静水圧で全方位に押圧される。このため rGO の異方性圧力は反強磁性に起因する面内双極子-双極子相互作用を増加させ、圧力セルは強磁性に起因する面内相互作用を増加させることがわかった。

### <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>

- Y. Shudo, M. R. Karim, K. Wakata, H. Ohmagari, N. Kameda, S. Hayami, Reduced Graphene Oxide Transition Metal hybrids for hydrogen Generation by photocatalytic Water splitting, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2019, 94, 283-286.
- 2. K. Hatakeyama, K. Hirose, K. Awaya, M. Koinuma, N. Kameda, T. Kida, S. Hayami, Y. Matsumoto, The effect of layer distance and oxygen content for tuning ion permeation through graphene oxide membrane Chem. lett., 2018, 47, 292-295.
- 3. Y. Shudo, M. R. Karim, R. Ohtani, M. Nakamura, S. Hayami, Hybrids from *π*-*π* Stacking of Graphene Oxide and Aromatic Sulfonic Compounds for Improved Proton Conductivity, ChemElectroChem, 2018, 5, 238-241.
- 4. 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).
- 5. 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).
- 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. 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, 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.
- 9. 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.
- 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.

## 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 小西 龍之助、中田 明伸、山田 将大、越阪部 佑佳

> Design of Multi-stimulus Responsive Metal Complex Ho-Chol Chang,<sup>1</sup> Takeshi Matsumoto,<sup>1</sup> Mayumi Chida<sup>1</sup>, and Shota Yamada<sup>1</sup> 1-13-27, Kasuga, Bunkyoku, Tokyo, 112-8551, Japan

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

Valence tautomerism (VT) is one of the well-known molecular bistability between two molecular states with different charge distributions. A family of  $[Co(DTBQ)_2(N-N)]$  (DTBQ = di-*tert*-butyl-semiquinato or catecholato; N–N = nitrogen-containing auxiliary ligand), in particular, has been known to form two VT tautomers,  $[Co^{II}(DTBSQ)(DTBCat)(N-N)]$  (*ls*-Co(III)) with a *ls*-Co(III) and mixed-valence ligands, SQ and Cat, and high spin (*hs*)  $[Co^{II}(DTBSQ)_2(N-N)]$  (*hs*-[Co(II])) with a *hs*-Co(II) with homovalent SQs since the first finding of a VT Co complex by Pierpont and co-workers in 1980. On the other hand, in this work, we succeeded in synthesizing and characterizing a third valence tautomeric isomer, low spin (*ls*)- $[Co^{II}(3,6-DTBSQ)_2(4-CNpy)_2]$  (*ls*- $[Co(II)]^{3,6}$ ; 3,6-DTBSQ = 3,6-di-*tert*-butylsemiquinonato and 4-CNpy = 4cyanopyridine) for the first time. While the absence of an intramolecular intervalence charge transfer band characteristic for well-known *ls*-[Co(III)] tautomer undoubtedly proved the formation of the *ls*- $[Co(II)]^{3,6}$ tautomer. The first success in the isolation of the *ls*- $[Co(II)]^{3,6}$  tautomer that has hidden for near half-century and its contrastive behavior with a structural isomer,  $[Co(3,5-DTBQ)_2(4-CNpy)_2]$  (3,5-DTBSQ = 3,5-di*tert*-butylsemiquinonato or catecholato) represents the crucial impact of molecular symmetry and the roles of cooperative intermolecular interactions towards the advanced design of intelligent molecular assemblies.

### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

熱などの外部刺激により色やスピン状態の変換を示す双安定性分子は、分子スイッチやメモリー 等への応用が期待されている。<sup>1</sup>原子価互変異性(VT)錯体は、熱、高圧印加等の外部刺激により分子 内電荷分布の異なる低スピン型(*Is*-[Co(III)](SQ)(Cat))および高スピン型(*hs*-[Co(II)](SQ)<sub>2</sub>)間の二状態変 化を起こすことが知られている。<sup>1</sup>この *Is*-[Co(III)](SQ)(Cat)と *hs*-[Co(II)](SQ)<sub>2</sub>の変換過程には、金属 中心における *low* spin と *high* spin のスピン平衡と配位子と金属間の電子移動プロセスを含む。一方、

*ls*-[Co(III)](SQ)(Cat)から電子移動のみが起きた *ls*-[Co(II)](SQ)<sub>2</sub>の単離例はない。<sup>2</sup> また DFT 計算からも *ls*-[Co(II)]が不安定であることが報告されている。<sup>3</sup>

Shultz らに報告されている[Co(3,5-DTBQ)2(4-CNpy)2] (35CN, 3,5-DTBQ = 3,5-di-*tert*-butyl-semiquinonato or catecholato)は結晶状態おいて室温で *hs*-[Co(II)]を形成し、 冷却により110Kにおいて熱誘起 VT を発現する。<sup>4</sup>一方、 本研究では3,6-di-*tert*-butyl置換型ジオキソレン配位子を導 入した 35CN の構造異性体である[Co(3,6DTBQ)2(4-CNpy)2] (36CN)を新たに合成し、36CN の VT 状態と外場 誘起状態について検証した(Scheme 1)。



Scheme 1 [Co(3,6DTBQ)2(4-CNpy)2] (36CN)の VT 平衡

### 2. 実験方法(Experimental procedure)

Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>に対して四当量の 3,6-DTBBQ(3,6-di-tert-butyl benzoquinone)及び 4-CNpy を加え、トルエン

中で三時間加熱還流した。得られた生成物をトルエン溶液中で濃縮し、ろ過することで 36CN を緑色 結晶として得た。また 36CN のモールド(炭素鋼製)内部に加え、モールド内部で平らにならし、油圧 ポンプ、圧力計及びシリンダーを用いて 160 MPa で 10 分間圧力印加を行うことで 36CN\_P を紫色粉 末として得た。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>

**36CN** は室温、トルエン中 (0.1 mM)において緑色を呈して 756 nm に MLCT に帰属される特徴的な ピークを示す。**36CN** は *ls*-[Co(III)]に特徴的な原子価電荷移動(IVCT)吸収帯を示さず、*hs*-[Co(II)]を形 成する。一方冷却により紫色へと変化しつつ 756 nm 吸収の減衰と IVCT 吸収帯の成長を示し、*T*<sub>1/2</sub> = 260 K の緩やかな VT を発現する。

35CN 及び 36CN は結晶状態で共通して二つのジオキソレン配位子と二つの 4-CNpy が trans 位に

配位している<sup>4</sup>。**35CN**の**Co**周りは理想的 な六配位八面体構造に近い構造を形成する (Figure 1a)一方、**36CN**においては理想的な 六配位八面体構造からジオキソレン配位子 のO1及びO2原子が下方向及びO1\*及び O2\*原子が上方向に歪み二つの4-CNpy が 傾いた結果O4N2がスリッピングした特徴 的な構造を示す(Figure 1b)。一方、**36CN**の Co-N及び Co-O 結合長は 1.954(3)及び 1.865(5) 1.802(5) Å た 6 町 Ca 中心 た层属 さず



**Fig. 1** a) 95 Kにおける**35CN**及びb) 93 Kにおける**36CN**の分子構 造及びCo周りのスリッピング<sup>4</sup>

1.865(5)-1.892(5) Åと ls 型 Co中心と帰属される結合長を示す。4

**36CN** の集積構造はジオキソレン配位子の六員環と隣接分子の *t*-Bu 基間の CH…π 相互作用により CH…π 格子を形成する(Figure 2a)<sup>5</sup>。一方 **36CN** では長軸が 14.4 Å の CH…π 格子内に二つの 4-CNpy

が内包されるために  $O_4N_2$  がスリッピングし た特徴的な構造を形成する(Figure 2b)。**36CN** の 300 K における磁化率は $\chi_MT_{300 \text{ K}} = 0.587$  $\text{cm}^3 \text{ K} \text{ mol}^{-1} と ls 型 Co 中心と帰属される磁化$ 率を示す。一方**36CN**の単結晶は IVCT を示さないことから(Figure 4a),**36CN**がこれまでに例のない第三の互変異性体である*ls*-[Co(II)]の形成することが示された<sup>2</sup>。溶液状



Fig. 2 36CNの集積構造のa) b軸及びb) c軸投影

態では*ls*-[Co(II)]を形成しないことからも結晶状態でCH…π格子内に錯体が自己包摂されることにより形成するO4N2のスリッピングが*ls*-[Co(II)]形成において重要であると考えられる。

*ls*-[Co(II)]を形成する **36CN** は加熱により緑色を保持したまま、**300K** から磁化率が徐々に増加していき、**380K** では<sub>2M</sub>T<sub>380K</sub> = 2.79 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>を示した

(Figure 3)。この温度範囲において赤外領域に IVCT 吸 収帯示さない一方、加熱過程において 1360 および 940 cm<sup>-1</sup>におけるピークの減衰を示した。以上の結果から 36CN は熱誘起により *ls*-[Co(II)]と *hs*-[Co(II)]間のスピ ンクロスオーバー(SCO)の発現が示唆された。

興味深い事に、36CN は室温における 160 MPa の圧 力印加により、緑色から紫色へと変化し、常圧下にお いてもこの紫色状態を保持した。圧力印加により生成 した紫色結晶(36CN(P))は 2700 nm 付近に IVCT 吸収 帯を示した(Figure 4a)。また 36CN(P)は 300 K におい



Fig. 3 36CN(●)及び36CN(P)(■)の磁化率変化

て $\chi_M T_{300K} = 0.500 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1} & ls 型 Co 中心と帰$ 属される磁化率を示したことから、<math>ls-[Co(II)]か らls-[Co(III)]への圧力誘起 VT が示唆された。ま た圧力印加により得られたls-[Co(III)]はls-[Co(II)]と比べ(004)及び(200)面の回折が低角側に シフトした事から CH… $\pi$ 格子の膨張を示した。 圧力印加により得られた紫色の**36CN**(P)は加熱 により緑色へと変化を示すと共に、磁化率の増 加を示し**380 K**では $\chi_M T_{380 \text{ K}} = 2.53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1} & c$ 



340(–)及び370 K(–)のUV-vis-NIR吸収スペクトル

示した(Figure 4b)。また加熱により 2700 nm 付近の IVCT の減衰と hs-[Co(II)]の形成を示す 756 nm の 吸収の成長を示したことから hs-[Co(II)]への VT を発現する。

以上の結果から、熱力学的に不安定な *k*-[Co(II)]の CH…π格子中での形成には二つの重要な要因 が浮かび上がる。一つ目の要因として、格子中の歪んだ Co-N により 4-CNpy から Co への電子供与 が弱まり *e*g軌道に一つの電子を有する *k*-[Co(II)]の不安定性が軽減されたと考えられる。また圧力印 加による格子膨張により *k*-[Co(II]]の構造歪みが緩和され *k*-[Co(III]]が形成する。続いて、*k*-[Co(II]] の形成には結晶の作成温度と同温度における溶液内化学種が二つ目の要因と寄与している。結晶を作 成した 353 K における溶液内主成分は *hs*-[Co(II]]であるため、同化学種を含む結晶相が形成され、温 度低下に伴う SCO により *k*-[Co(II]]結晶を形成する。一方、*k*-[Co(III]]が主成分である 200 K におい て作成した結晶は *k*-[Co(III]]結晶を生成する事実からも結晶作成温度及び同温度における溶液内化学 種が本研究で見いだされた三状態安定化(Scheme 1)の鍵と考えられる。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では 3,6-di-*tert*-butyl 置換型ジオキソレン配位子を導入した新規錯体を新たに合成し、36CN が結晶状態で O4N2がスリッピングした特徴的な構造を形成し、不安定な *ls*-[Co(II)]が CH…π 格子内 に形成される事を明らかにした。また CH…π 格子内で形成した *ls*-[Co(II]]は熱誘起 SCO 及び圧力印 加により熱力学的に安定な *ls*-[Co(III]]への圧力誘起 VT 変換を示すこと、さらに *ls*-[Co(III]]が従来か ら知られている熱的 VT 変換することを明らかにした。以上の結果は結晶状態において分子性自己包 摂型格子を形成することで本来不安定な化学種を形成し、これにより従来不可能であった多重状態間 の変換を実現できることが示す。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、磁化率測定に関して東北大学金属材料研究所の宮坂等教授、高坂亘助 教、単結晶 X 線構造解析に関しては公益財団法人高輝度光科学センターの杉本邦久先生、圧力印加 実験に関して、中央大学理工学部大石克嘉教授のご協力頂きました。この場を借りて御礼申し上げま す。

#### 引用文献

1) Pierpont, C. G. et al., J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 4951-4957.

- 2) Krüger, H.-J. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 950-953.
- 3) Yoshizawa, K.; Sato D. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 12928-12935.
- 4) Shultz, D. A. et al., J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 6261-6273.

5) Pierpont, C. G.; Attia, S. Inorg. Chem. 1998, 37, 3051-3056.

# Structural Heterogeneities and Mechanical Behavior of Amorphous Alloys

We first review mechanical spectroscopy or dynamic mechanical analyses as an important tool to study the relaxation dynamics in amorphous alloys, with a focus on the possible correlation between the secondary (also called  $\beta$ ) relaxation and the local structural heterogeneities of amorphous alloys. After that, we discuss the recent advances on the understanding of structural heterogeneities in metallic supercooled liquids and the influence of the structural heterogeneities on the overall mechanical properties of the corresponding amorphous alloys.

Although the atomic structure of amorphous alloys, which lacks long-range translational symmetry, may appear homogeneous at the macroscopic scale, their local dynamic and/or static properties however vary significantly according to the recent experimental and simulation results. In the literature of amorphous alloys, the nature of such local heterogeneities is currently an issue under debate. More importantly, since amorphous alloys are in a thermodynamically nonequilibrium state, their local structures constantly evolve during structural relaxation, physical aging and mechanical deformation. As such, local structural heterogeneities, which vary with the thermal and mechanical history of amorphous alloys, could provide a key to understand the structural origin of their mechanical behavior, such as anelasticity, viscoelasticity, plasticity and fracture.



Fig. 1. The correlation between relaxation processes and mechanical properties of amorphous alloys.

#### References

[1] J.C. Qiao, Q. Wang, J.M. Pelletier, H. Kato, R. Casalini, D. Crespo, E. Pineda, Y. Yao and Y. Yang, Prog. Mater. Sci. **104**,250 (2019).

Keywords: Amorphous alloys; Bulk metallic glass Full Name (Jichao QIAO) E-mail: qjczy@hotmail.com URL: http://jszy.nwpu.edu.cn/jcqiao

## 金属ガラスの熱的歪みによる若返りの構造学的探求

研究代表者:熊本大院先端 細川 伸也 研究分担者:東北大金研 加藤 秀実

Structural investigations on rejuvenations by the thermal strain in metallic glasses Shinya Hosokawa, Hidemi Kato<sup>1</sup> Department of Physics, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, rejuvenation effects, partial structures

Recently, much attention has been achieved on the rejuvenation behaviors in metallic glasses. Among them, it was found that repeated thermal changes induce this effect. A degree of rejuvenation effect by thermal treatments is highly related to the structural inhomogeneity of glasses, which gives large  $\beta$ -relaxation peaks as in Gd-TM (TM: transition metals) glasses. To clarify the rejuvenation effect from a partial structural point of view, we carried out an anomalous x-ray scattering and x-ray absorption fine structure experiments on amorphous Gd<sub>65</sub>TM<sub>35</sub> (TM = Co, Ni, and Cu) alloys with heat cycles of liquid N<sub>2</sub> and room temperatures of 40 times, and the results were analyzed by using reverse Monte Carlo modeling. The detailed analysis on the local structures around the TM 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した非平衡物質工学研究部門では、Gd6sTM35(TM: 遷移金属) 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、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。昨年度行った Gd6sCo35 金属ガラスについての実験に加え、今年度は Gd6sNi35 および Gd6sCu35 金属ガラスについて実験を行った。

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

Gd<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> および Gd<sub>65</sub>Cu<sub>35</sub> 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、九州シンクロトロン光研究センターの BL15 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<sub>III</sub> (7.243 keV)、Ni K (8.333 keV) および Cu K (8.979 keV) 吸収端より 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った。得られた AXS データは、逆モンテ・カルロ (RMC) 法を用いた原子配列モデルによって、部分構造因子 S<sub>i</sub>(Q)や部分動径分布関数 g<sub>i</sub>(r)を導出するが、その ときに XAFS データを併用するために、上記の吸収端で XAFS 測定を九州シンクロトロン光研究センターの BL11 ビームラインで行った。

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

図1に、(左) Gd Lm および(右) Cu K 吸収端より-20(赤) および-200 eV(青) で得られた、よくアニールさ れた Gd6sCu3s 金属ガラス試料の散乱 X 線スペクトルを示す。スペクトルには、わずかな結晶によると思われる小 さなピークが見られるが、それ以外は比較的良質なデータを得ることができた。小さな入射 X 線エネルギーの変 化ではあるが、得られた散乱スペクトルには数%のコントラストが観測された。一見すると、それぞれのスペクトルにはあまり違いが無いように思えるが、詳細に観測すると、第一ピークと第二ピークの高さの比が異なるなど、一定のコントラストが観測された。熱処理を行った試料についても同様のAXS測定を既に行っている。詳細にデータ解析を行い、今後それぞれの差構造因子Δ*kS(Q)*を正確に求める。



図1: Gd L<sub>III</sub>(左)および Cu K(右)吸収端より-20(赤)および-200 eV(青)で得られた、よくアニールされた Gd<sub>65</sub>Cu<sub>35</sub> 金属ガラス試料の散乱 X 線スペクトル

図2には、XAFS 測定の一例として、よくアニールされた Gd65Ni35 金属ガラス試料の GdLIII および Ni K 吸収端 付近で得られた k2(k)スペクトルを示す。比較的広い k 範囲で良好な XAFS スペクトルが得られた。XAFS 信号 の振幅は、Ga のまわりと Ni のまわりで大きく異なる。熱処理を行った試料については、同様の XAFS 測定を近 日中に行うためのビームタイムを、九州シンクロトロン光研究センターの BL11 ビームラインで確保している。



図2: Gd  $L_{III}$ およびNi K 吸収端付近のXAFS 測定で得られた、よくアニールされた Gd<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> 金属ガラスの  $k^2\chi(k)$ スペクトル。

今後は、これらの AXS および XAFS データを用いて、RMC 法によって部分構造を求める。部分構造因子 S<sub>if</sub>(Q) や部分動径分布関数 g<sub>i</sub>(r)を導出し、まずよくアニールされた Gd<sub>65</sub>TM<sub>35</sub> 金属ガラスについて部分原子構造から不均質性の構造学的様相を探求する。また、熱処理を行った試料との部分原子構造、特に第二近接原子以降の原子構造の熱サイクルの効果、すなわち若返り効果に伴う原子構造の不均質性の発展状況を精査したい。

#### <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る若返り(不均質化)を起こす Gd-TM 金属ガラスの部 分原子構造の解明を AXS および XAFS 実験と RMC 解析を併用して行ってきた。今後はさらに、詳細なデータ解 析を行い、若返り効果との関連を精査する。また、β緩和ピークの大きさがかなり大きく 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 LassNi20Al2s 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 および XAFS 実験はそれぞれ、九州シンクロトロン光研究センターの BL15(課題番号 1902010A) および BL11(課題番号 2001136F) ビームラインで行った。

## 引用文献(Reference)

- 1) S. V. Ketov et al.: Nature **524**, 200 (2015).
- 2) 山崎由勝、博士論文(東北大学、2016)
- 3) J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, AIP Conf. Proc. 2054, 050012 (2019).

# 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:宇部高專 山崎 由勝 研究分担者:宇部高專 濵崎 亮吾,西村 拓郎,穂積将輝,東北大金研 加藤 秀実

Structural Inhomogeneity in Metallic Glasses Approached through Non-affine Thermal Strain Phenomenon Yoshikatsu Yamazaki1, Ryogo Hamasaki2, Takuro Nishimura2, Masaki Hozumi2, Hidemi Kato

<sup>1</sup>National Institute of Technology, Ube College, Tokiwadai, Ube 755-8555

<sup>2</sup>Graduate Student, National Institute of Technology, Ube College, Tokiwadai, Ube 755-8555

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

Keywords: metallic glass, amorphous alloys, rapidly solidification, structural rejuvenation

Although glassy materials have a high fracture strength well below the glass transition temperature, its exhibit brittle fracture. Recently, low-temperature thermal cycling (LTTC) method was proposed as a method to improve mechanical ductility for metallic glasses. In this study, the influence of LTTC treatment on the dynamic stress relaxation behavior in Nd<sub>60</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>20</sub> and La<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub> metallic glass was investigated. The LTTC treatment didn't affect the activation energy of  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxation region.

Furthermore, the influence of LTTC treatment on tensile properties of ABS resin was investigated. The LTTC treatment didn't improve ductility in ABS resin. It is suggested that metallic nature is the 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ケイ素(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、物質の温度がガラス転移温度より十分に低温であるとき、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、ガラス材料は延性に乏しく、脆性的に破壊に至る.ガラス材 料における強度および延性の制御は工業的に重要であるが、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 の手法が検討されてきた<sup>1-3)</sup>. 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歪みを付与するものである. 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、つまりガラス構造内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-<sup>8)</sup>, 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、静的不均一性と諸物性の関係についてはこれまでも議論されており 9-11)、静的不均一構造の実態を十分 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静的不均一構造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

### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

対象材料は Nd<sub>60</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>20</sub>, La<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub> (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. ABS の引張試験は歪み速 度 4.6×10-3 s<sup>-1</sup> 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工程を 10~60 サイクル行った. また,ABS 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 5~30 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緩和挙動を示す.図1にNd<sub>60</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>20</sub>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 tanδ は損失弾性率を貯蔵弾性率で割った値であり、正弦的な歪みを印加した際に生じるエネルギー損失の 指標を表している.低温側には局所的な原子拡散に対応する $\beta$ 緩和、続いて動的ガラス繊維に対応する $\alpha$ 緩和が 観測された.このような複雑緩和はガラス材料に内在する静的不均一構造に起因すると考えられているため、 $\alpha$ および $\beta$ 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、 $\beta$ 緩和のピーク温度  $T_{\beta}$ および $\alpha$ 緩和のピーク温度  $T_{\alpha}$ 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. LassNi20Al25 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 和領域に残留応力が存在している場合, 原 子間ポテンシャルが変調されて緩和過程 の活性化エネルギーは低下する, つまり緩 和のピーク温度は低下すると予想される が、本研究ではそのような緩和ピーク温度 の低下は生じていない. 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 応力がほとんど蓄積しないと言え, 低温熱 サイクル処理による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 Nd<sub>60</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>20</sub> 金属ガラスの動的緩和挙動.加熱速度 3 K/min,周波数 1 Hz の条件で測定された.

Cycle	La55Ni20Al25		Nd <sub>60</sub> Ni <sub>20</sub> Al <sub>20</sub>	
number	$T_{\beta}$ [K]	$T_{\alpha}[K]$	$T_{\beta}$ [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

表 1 Nd<sub>60</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>20</sub>および La<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub> 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.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.

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 ガラスのみならずガラス材料全般における静 的不均一構造の実態を明らかにする上で重要 な手掛かりに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 材および低温熱サイクル処理材の応力---歪み 線図を示す. ABS 成形まま材および低温熱サ イクル処理材は共に弾性変形の後に、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, 必ずしもサイクル数の増加が高 い破断歪みを示しているわけではないのが分 かる.図3に各サイクルでの塑性歪みを示す. 塑性歪みは各条件で3~4本の試験片で得ら れた値の平均値を取っている. サイクル数の 増加に伴う塑性歪みの変化は誤差の範囲内で あり、ABS においては低温熱サイクル処理に よる延性向上は生じないという結果を得た. 従って,低温熱サイクル処理による延性向上 は,金属ガラス特有の現象である可能性が示 唆され, 金属特有の性質が延性向上に寄与し ていると考えられる.



図 2 ABS 成形まま材 (ABS) および低温熱サイクル処理 材 (ABS-TC)の応力歪み線図



図3 ABSにおける塑性歪みのサイクル数依存性

### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

低温熱サイクル法が Nd60Ni20Al20 および La55Ni20Al25 金属ガラスの動的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<sub>β</sub>およびα緩和のピーク温度 T<sub>α</sub>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.従って,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とんど蓄積 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.その結果,サイクル数の増加で塑性歪みは顕著な変化を示さなかった.つまり,低温熱サイクル処理 による延性向上は,金属ガラス特有の現象である可能性が示唆され,金属特有の性質が延性向上に寄与している と考えられる.

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は、令和元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

## Zr 基金属ガラスリボン材を用いた異種金属板材のスポット溶接

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 笠原 光 及川 一汰 林 竜也

Spot welding of dissimilar metal plates using Zr-based metallic glass ribbons Hikaru Kasahara, Itta Oikawa, Tatsuya Hayashi, Tokujiro Yamamoto<sup>1</sup>

Graduate Student, Graduate School of Regional Development and Creativity, Utsunomiya University, Utsunomiya

321-8585

<sup>1</sup>Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585

Keywords: dissimilar welding, metallic glasses, supercooled liquid, rapidly quenching

Pairs of SUS304 plate and CP-Ti plate were spot-welded with using Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> metallic glass ribbons as insert materials. Load-elongation curves and tensile shear strength for the spot-welded specimens using metallic glass ribbons are more stable and higher, respectively, than those without metallic glass ribbons. Microstructural observation revealed that Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> metallic glass ribbons were extruded by transition to glass transition with low viscosity and that SUS304 and CP-Ti did not mix in nuggets upon spot-welding. Thus, Superior properties of a Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> metallic glass, e.g. low Young's modulus, high resistivity and low glass transition temperature, results in local heating at nuggets, forming uniform nuggets, rapidly quenching in nuggets and suppressing formation of intermetallic compounds in nuggets.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年,自動車や船舶などの輸送機器分野では,省エネルギー化や二酸化炭素排出量の削減のため,材料を適 材適所に配置するマルチマテリアル化による車体の軽量化が注目されている.このようなマルチマテリアル化 に伴い異種金属接合は必要不可欠な技術である.しかし異種金属接合には,接合部に残留応力が発生する,あ るいは,接合部に脆い金属間化合物が生成されるなどの理由から困難であると言われている.中でも鉄鋼とチ タン合金の異種金属接合では,特に脆いTiFe2ラーベス相が生成されるため,難しいとされている.異種金属接 合が広く利用されるためには,抵抗溶接でこれを実現することが重要であると考えている.そこで,広く一般 に用いられている耐食性の高い高強度構造材であるステンレス合金と,やはり高耐食性と高強度を両立するチ タン合金の抵抗溶接による異種金属接合方法を実現するため,まず,SUS304板材とCP-Ti板材を研究対象とし て選択した.

我々は、異種金属接合の問題を解決する方法は、接合部の高過冷却能化であると考えた.我々はこれまでに、 混合すると Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub>の高過冷却能を有する組成になるように Zr, Cu, Al の箔材を特定の順序で積層し、接 合界面に挿入し抵抗スポット溶接を行ったところ、接合部にアモルファス相が生成されるほどの高過冷却能を 与えることができた.しかしこの方法では、積層金属箔が混合する際に大量の混合熱が発生するため、多くの 金属間化合物が生成し、また、クラックも生じたため、継手強度が低かった.そこで本研究では、元々が合金 である Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub>金属ガラス薄帯をインサート材に用いて、抵抗スポット溶接を行ない、その機械的特性と、 接合部の組織観察を行った.金属ガラス薄帯をインサート材に用いるメリットは、元々が合金であるため、混 合した際に大量の混合熱が発生しないことである.また、金属ガラスは、低ヤング率である、加熱すると低温 で粘性が極めて低い過冷却液体にガラス転移する、結晶金属よりも比抵抗率が高い、などの特徴がある.

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

実験では供試材として,幅 6mm,厚さ 1mm の SUS304 板材と CP-Ti 板材,インサート材には Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> 金属ガラス薄帯を使用し,抵抗スポット溶接を行った.抵抗スポット溶接の条件を表 1 に示す.電流は約 700A, 150N と 450N の 2 種類の加圧条件で溶接した(試料 M, N). 試料を挟む円錐台状の電極の先端の直径は 3mm であった.

試料 M, N の継手強度を評価するため、インストロン型試験機を用いて引張せん断試験を行った.引張速度は 1mm/min.であった. すべての試料が接合部で破断し、円状の痕跡を示したので、接合部の面積を見積もって せん断応力を求めた.

接合部の断面組織観察は走査電子顕微鏡 SEM と電子プローブマイクロアナライザーEPMA で行った. 溶接し た試料を樹脂埋めし,まず,接合部が現れるまで粗いエメリー紙で機械研磨を行った. 接合部が現れてからは 細かいエメリー紙で機械研磨を行い,最終的に 3μm のダイヤモンド砥粒で仕上げ研磨を行った.

衣 1 按百条件.					
М	N				
0.1					
700					
150	450				
3					
	 M 0 70 150				

長1 接合条件.

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

作製した試料の引張せん断試験結果を図1に示す.加圧が150Nの場合は、全体的に接合強度は低く、荷重-変位曲線の再現性も低かった.しかし、加圧が450Nの場合は、いずれの試料もせん断応力が350MPa付近で接 合部から破断し、接合強度は加圧が150Nのときよりも高かった.Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub>金属ガラスのガラス転移温度 は約410℃でSUS304とCP-Tiの融点より十分低い.したがって、抵抗スポット溶接の際、まずZr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> 金属ガラスが過冷却液体となり、余分な過冷却液体が電極間の加圧によって溶接部の外に排出され接合部の条 件が統一されたことによって、荷重-変位曲線の再現性が高くなった.継手効率は約61%であった.



図1 電極加圧が引張せん断試験に及ぼす影響. (a)試料 M (150N), (b)試料 N (450N).

次に, 接合部の断面組織を SEM 組成像で観察した結果を図 2 に示す. 接合部のサイズは加圧が 450N のとき よりも 150N の方が大きかった. また, 接合部に観察されたクラックも 150N の方が大きかった. これは, イン サート材に用いた Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> 金属ガラスはヤング率が約 100GPa と低いことから, 加圧が大きいと接触部が 広くなるため単位面積当たりの溶接電流が低下し, したがって抵抗発熱量も減少したためである.

また,加圧が 450N の接合部内は SEM 組成像のコントラストの差が明瞭で,母材の SUS304 と CP-Ti に近い コントラストの領域に分かれていたのに対し,150N の接合部内はコントラストの差が小さく,溶融した SUS304 と CP-Ti の混合が進んでいた.



図 2 SUS304/CP-Ti 接合部の断面 SEM 組成像. (a) 試料 M (150N), (b)試料 N(450N).

図 2 の(b)で、四角で囲った枠内を EPMA により高倍率で観察した結果を図 3 に示す. SUS304 と CP-Ti の間 に、層状の TiFe 相と TiFe<sub>2</sub>相が観察されるが、その量はごくわずかであった. 特に重要な点は、抵抗溶接で接合 部が溶融したにもかかわらず、そのほとんどが SUS304 と CP-Ti のままで互いに混合していないことである.



図3 試料Nの接合部(図2(b)の白枠内)の(c1)高倍像と、(c2)Fe、(c3)Ti、(c4)Zrの元素分布.

以上の結果から次のように考察した.まず,金属ガラスは結晶金属より比抵抗率が高いと言われているので, 通電加熱の際には金属ガラスが優先的に発熱し,過冷却液体にガラス転移する.次に,過冷却液体は粘性が極 めて低いため,加圧によって接合部から過剰な過冷却液体が接合部の外に排出される.同時に,過冷却液体は 粘性が低いため,その両側の母材と密着する.すると,接触面積が大きくなるので抵抗が減少して,自発的に 通電加熱が終了する.最後に接合部が急冷されるが,過冷却液体が母材と密着しているため,通常の抵抗溶接 よりも急冷速度が向上する.したがって,接合部はSUS304 と CP-Ti が混合する前に凝固した.抵抗スポット溶 接の条件が同一ではないが,過去にインサート材に用いずに行った SUS304 板材と CP-Ti 板材の抵抗スポット溶 接界面には,ほぼ単相の TiFe2 ラーベス相が観察されていることから,金属ガラス薄帯を挿入することにより, 抵抗スポット溶接の急冷速度が向上し,金属間化合物の生成が抑制された.

### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

以上の結果から、SUS304 板材と CP-Ti 板材の抵抗スポット溶接において、Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> 金属ガラス薄帯を インサート材に用いると、金属ガラスが有する低ヤング率、高比抵抗率、低いガラス転移温度という複数の特 徴を活かした,再現性の高い異種金属接合が可能であることがわかった.今後は,他の金属でも同様の結果が 得られるかを調査する.まずは融点が金属ガラスに近い程低いアルミニウム合金と,融点が低いCu合金を母材 として同様の実験を行い,その機械的特性と接合部の組織観察を行う.

## <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本所教員が研究分担者ではない場合は、本所受入研究部門に対する謝辞を明記してください。

非平衡物質工学研究部門・教授・加藤秀実先生,准教授・和田武先生にご協力を賜ったのでここに御礼申し 上げる.

# 金属ガラス成形シミュレーション

研究代表者:阪大接合研 麻寧緒

研究分担者: 東北大金研 加藤秀実 東北大工 達久将成 阪大接合研 楢崎邦男 阪大工 王倩 馮中元

Forming simulation of metallic glass

Ninshu Ma, Hidemi KATO<sup>1</sup>, Masanari DATEKYU<sup>2</sup>, Kunio Narasaki, Qian Wang<sup>3</sup>, Zhongyuan Feng<sup>3</sup> Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Osaka 567-0047 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8599 <sup>3</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 567-0047

Keywords: metallic glass, X-ray imaging, imprinting method, ALE, simulation

X-ray phase contrast imaging with X-ray Talbot interferometer has attracted attention because it exhibits high sensitivity for weak absorbers in light elements. The performance of the X-ray Talbot interferometer is closely related to the aspect ratio of the analyzer grating (G2). In this study, an imprinting method was adopted to prepared G2 gratings with high aspect ratios. The influence of processing pressure on the formation of G2 grating was explicitly studied. The results show that too high pressure is not conducive to its formation because of the buckling of Si mold. To investigated the buckling behavior, a finite element (FE) model based on the arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) method was developed.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

Because of its high sensitivity even for weak absorbers in light elements, X-ray phase contrast imaging using X-ray Talbot interferometers is attracting increasing attention. It is capable of providing valuable information in the fields of medicine, which requires an image diagnosis of soft tissue. To improve the performance of the X-ray Talbot interferometer, the development of analyzer grating (G2) with a high aspect ratio is necessary. Furthermore, the area of G2 grating has to be comparable to the object due to the field of view (FoV). Conventionally, such gratings are prepared by electroplating of Au, however, this technique suffers from its high cost and time consuming to obtain the large-area uniform pattern. Recently, Yashiro et al. have developed an innovative method to fabricate G2 grating at a low cost. They applied the imprinting method using the viscous flow of Pd<sub>42.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> metallic glass and successfully fabricated G2 grating with an aspect ratio of 2.5. Furthermore, they also demonstrated that the grating could be applied to the X-ray Talbot interferometer. To achieve a higher aspect ratio, optimizing imprinting conditions, such as processing pressure, is required. In particular, the shape of the grating (line and space) cannot be fabricated due to buckling Si mold when the applied pressure is higher than buckling Si mold. In this study, a finite element (FE) model based on the arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) method was developed to investigate the buckling behavior.

#### <u>2. シミュレーション方法(Simulation method)</u>

In this study, the ALE and Lagrangian methods are coupled to establish a FE model. Fig. 1 exhibits the FE model describing the imprinting process of metallic glass. According to the actual experiment, a local region with the actual size (uniform mesh size: 1  $\mu$ m) was selected as the research object. Since the Si mold can be treated as a rigid body with little deformation, a Lagrangian mesh was created for it. Metallic glass and air adopted ALE meshes (uniform mesh size: 0.5  $\mu$ m) in order to avoid mesh distortion due to the extreme deformation of metallic glass during imprinting. Notably, the dimension in the *Z*-direction is 1  $\mu$ m because the FE model is two-dimensional. The degree of freedom (DOF) of the entire Si mold in the *Z*-direction was fixed to map it to the actual thickness. The degree of freedom (DOF) of the Si mold bottom surface in the *Y*-direction was constrained. The metallic glass was imprinted into the Si mold metallic glass at a certain initial speed. The coupling of ALE and Lagrangian meshes was achieved by setting \*CONSTRAINED\_LAGRANGE\_IN\_SOLID. It is of particular concern

whether the buckling behavior exists, so the nodal force on the bottom surface of the Si mold was required to output.



Fig. 1 (a) Schematic diagram of the imprinting process of metallic glass and (b) corresponding FE model.

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

A simulated imprinting process is displayed in Fig. 2. It can be seen that the fill rate increases over imprinting time, which is consistent with the actual imprinting process. There is no severe mesh distortion, and no abnormal imprinting occurs. Evidently, a FE model by coupling the ALE and Lagrangian methods was successfully developed, which can be used to reproduce the imprinting process of the glass. In the future, it will be adopted to study the buckling behavior in the imprinting process of glass.





#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

A FE model based on the ALE method was developed to reproduce the imprinting process of metallic glass. It will help determine whether the metallic glass has buckling behavior during imprinting, which has a guiding role in preparing high-aspect-ratio G2 gratings by the imprinting method.

## Report

Proposals Number: 19K0516 Dr. Matvienko Aleksandr Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS

## The study of the possibility of obtaining porous nickel tubes, which can potentially be used as anodes for micro-tubular fuel cells.

### Introduction

Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells (MT SOFCs) that would operate at power levels on the order of hundreds of watts or less are under development as alternatives to batteries in numerous products - portable power tools, smartphones, laptops, portable television receivers, small robotic vehicles, etc. These tubes are on the scale of millimeters, unlike the tens of centimeters for their predecessors. The advantage of the MT SOFCs is that they have short start-up times (on the order of a few seconds for a single cell), are resistant to thermal degradation on cycling, possess high power densities, and their sealing requirements are less stringent than for planar SOFCs. Ideal anode material for MT SOFC should have high activity in the oxidation of fuel (hydrogen or hydrocarbons), high conductivity, and porosity [1]. A promising material for SOFC anodes, in which mixed cerium and gadolinium oxide (CGO) is used as an electrolyte, is the porous Ni/CGO composite [2]. Nickel is an excellent electrical conductor and an excellent catalyst for the oxidation of hydrogen and hydrocarbons; in addition, it is stable in a reducing atmosphere. CGO is one of the best oxygen conductors and does not react with nickel. Most MT SOFCs are anode-supported i.e., the anode has the largest thickness and provides mechanical strength to the structure. There are two layers in the anode that have different purposes and differ in both composition and microstructure [1]. It is well known that the chemical reaction of fuel oxidation occurs in a thin layer of the anode adjacent to the electrolyte, the thickness of which does not exceed several tens of microns [3]. The reaction efficiency in this layer is determined by the area of three-phase boundaries, regions where there is direct contact between the phases of metallic nickel, CGO, and gas [4]. The anode should provide the mechanical strength of the fuel cell, high conductivity, and gas permeability. The creation of anode substrates is the most important stage in the production of MT SOFCs since the quality of the substrate dramatically affects both the quality of other components of the fuel cell (electrolyte, buffer and cathode layers), as well as the mechanical strength, durability, and performance of MT SOFCs. The most common methods for producing microtubular anodes are various extrusion methods, among which the phase inversion method is one of the most technologically advanced. However, despite its convenience and manufacturability, obtaining anode substrates by this method has several difficulties. The proposed research is aimed at studying the possibility of obtaining porous nickel tubes, which can potentially be used as anodes for MT SOFC. The project proposes the use of nickel capillaries produced in the industry to obtain the frame of the anode material. The industry produces a wide range of nickel capillaries with different diameters, wall thickness, and chemical composition. During the oxidation of the nickel capillary, a nickel oxide tube is obtained, while the wall thickness and diameter of the tube increase due to an increase in volume during the reaction. During the reduction of nickel oxide, the tube dimensions practically do not change; pores are formed, the volume of which is close to the decrease in volume during the reaction (about 40%). Thus, after the oxidation-reduction cycle, a porous nickel tube is obtained.

The main outcomes of the research were:

- Synthesis and detailed research of porous nickel tubes, which can potentially be used as anodes for MT SOFC;

- The study of factors controlling the microstructure of porous nickel during the reduction of nickel oxide with hydrogen;

- Comparative analysis of the processes determining the porous microstructure during the reduction and dealloying.

### Experimental

Commercial nickel capillaries NMg-0.08% (99% Ni containing the main additives 0.1% Co and 0.08%Mg) was used as the precursor. The diameter and thickness of the capillary wall were 3 and 0.12mm, respectively. The scheme of the experiments is shown in Fig. 1. The oxidation was carried out in air in a muffle furnace at 1200 °C (48 h) or 1400 °C (24 h). The crystal structure of nickel oxide was studied using XRD. XRD patterns were recorded on the diffractometer D8 Advance (Bruker, Germany) using CuK $\alpha$  radiation. X-ray powder diffraction analysis of the oxidized samples confirmed that only nickel oxide phase was contained in the samples. The weight change upon oxidation was found to be consistent with the amount of the oxygen required to form stoichiometric NiO. To create a stable porous structure of the anode that would be stable during operation MT SOFC, we proposed that nickel oxide be reduced in two stages. Initially, the reaction was carried out in a flow of pure hydrogen at 600 °C, and then the resulting sample was heated at a speed of 600 °C/h to 900 °C and held for 10 min. The reduction of the samples was carried out in an atmosphere of pure hydrogen at a total flow rate of 200 ml/min. The purity level of used hydrogen was 99.99%. UFGS equipment (Sigma, Novosibirsk) was applied for the flow-rate control and gas mixing. Chemical etching in 50% nitric acid for 10 min at room temperature was carried out in order to increase surface porosity. The introduction of CGO particles into a porous nickel skeleton has been proposed to increase the stability of the oxide and metal microstructure. Porous nickel was impregnated with a concentrated solution of cerium and gadolinium nitrates (4:1), dried and then re-oxidized. Re-oxidation of the reduced samples was carried out in two stages. Initially, the sample was heated at a speed of 600 °C/h to 700°C. We carried out further oxidation at 1250 °C for 12 h. Under these conditions, complete nickel oxidation occurs. Re-reduction conditions were like the conditions of the first reduction. The examination of the metal product morphology without significant alteration to the structure was achieved by fracturing the reduced samples and cross-section fabrication by Ar ion milling (E-3500, Hitachi, Japan). These samples were investigated using scanning electron microscopes Ultra55 (Zeiss, Germany) and HITACHI 3400N (Japan).



Fig. 1. The scheme of the experiments: 1. The oxidation of nickel capillaries. 2. Reduction of nickel oxide tube, 100% H<sub>2</sub>, 600°C (30 min) + 900°C (10 min). 3. Chemical etching with nitric acid (25°C, 50%, 10 min) to increase the porosity of the surface layer. Impregnation with a saturated solution of cerium and gadolinium nitrates (4:1, 25°C). 4. Re-oxidation, air, 700°C (24 h) + 1250°C (24 h) + 1400°C (1 h). 5. Re-reduction, 100% H<sub>2</sub>, 600°C (30 min) + 900°C (10 min).

### Results

### 1. Oxidation of the nickel capillary.

As a result of oxidation, the wall thickness of the tube increases by more than 70%. In addition, during oxidation, pores are formed inside the tube (Fig. 2). An increase in the oxidation temperature led to an increase in the average grain size of the oxide. Photographs of the outer and inner surfaces of the nickel capillary oxidized at 1250 °C are shown in Fig. 3. On the outer surface, well-faceted grains with pits of thermal etching are visible. The average grain size is about 10  $\mu$ m. The formation of whiskers of nickel oxide is observed on the inner side of the oxidized capillary.



Fig. 2. Cross section of nickel oxide tube (1250 °C, air, 48 h).



Fig. 3 Microstructure of the outer (a, b) and inner (c, d) surface of a capillary oxidized in air at 1250 °C (48 h).

### 2. Reduction of nickel oxide.

The formation of various morphological types during the reduction of nickel oxide was shown [9–11]: a continuous non-porous layer of metallic nickel, a homogeneous porous structure, in which the pore size can be from several tens of nanometers to several microns, aggregates of nickel nanoparticles separated by cracks, as well as a large number of intermediate types, characterized by an extremely heterogeneous distribution of both pores and metal particles.

We studied the microstructure of nickel during the reduction of samples in the temperature range from 300 to 900 °C. Large radial fissures are formed on the nickel surface during the reduction of nickel oxide in pure hydrogen at a temperature of 300 °C (Fig. 4 a). The reaction product consists

of aggregates having a size of more than 200 nm. The aggregates are separated by pores-cracks (Fig. 4 d). It can be assumed that the aggregates are assembled from primary particles with a size of less than 20 nm. The measurement of the BET surface showed a value of 1-2  $m^2/g$ , which corresponds to a particle size from 100 to 300 nm, i.e. size of aggregates. Thus, aggregates are non-porous. An increase in the reaction temperature to 400 °C leads to the formation of a homogeneous, mesoporous, cellular structure. The first characteristic difference of the morphology of the reaction product from the previous case is the absence of cracks (Fig. 4b). The reaction product is porous and consists of particles about 20 nm in size. The particles form the mesh (Fig. 4e). The characteristic features of the microstructure of the reaction product during the reaction at 500 °C are the formation of fine cellular structure and the absence of cracks (Fig. 4c). In addition, there is a significant growth of the mesh cells with time and, respectively, from the interface to the surface (Fig. 4f). The microstructure near the interface is like the microstructure observed at 400 °C. As the distance from the reaction front increases, the growth of cell size is observed. Apparently, surface diffusion determines the particles size at the reaction front and the formation and growth of cells at temperatures above 500 °C. At lower temperatures, other factors may play an important role in the formation of the nickel microstructure. It can be assumed that the formation of aggregates and cracks at 300°C is the result of the coarsening of small particles. An increase in temperature contributes to stress relaxation and more active diffusion with a noticeable enlargement of the mesh cells. A further increase in temperature up to 900 °C leads to a significant increase in pore size at the reaction front.



Fig. 4 The morphology of porous metal Ni obtained from the NiO by gaseous reduction under different conditions:  $300^{\circ}$ C, pure H<sub>2</sub> (a,d);  $400^{\circ}$ C, pure H<sub>2</sub> (b,e); c)  $500^{\circ}$ C, pure H<sub>2</sub> (c,f).

The operation of a fuel cell with a CGO electrolyte usually occurs at 600-650 °C. To create a stable porous structure of the anode that would be stable during operation MT SOFC, we proposed that nickel oxide be reduced in two stages. Initially, the reaction was carried out at 600 °C, and then the obtained sample was annealed at a higher temperature. The microstructure of a sample reduced in a flow of pure hydrogen at 600 °C for 30 min is shown in Fig. 5a. The result is a homogeneous 3D structure with a cell size of 100-200 nm. Heating a sample in hydrogen flow at a speed of 600 °C/h to 900 °C leads to a significant increase in cell size. As a result, a porous structure with a characteristic wall and a pore size of 1  $\mu$ m was obtained (Fig. 5b). It is expected that such a porous structure should have good gas permeability and be stable at operating temperature.



Fig. 5. The porous structure of nickel obtained by reduction of the NiO capillary (600 °C, 30 min) (a) and the growth of the parameters of the porous structure when the sample is heated in a hydrogen stream to 900 °C (b).

The occurrence of cracks along the grain boundaries of the initial oxide is observed during the reaction. This phenomenon occurs near the surface of the sample (Fig. 6).



Fig. 6 The cross-section of the reduced sample (100% H<sub>2</sub>, 600 °C (30 min) + 900 °C (10 min)).

Low surface porosity is another feature of the reduced sample. Photos of the outer and inner surfaces are shown in Fig. 7. If pores are visible on the inner surface of the sample, then they are almost invisible on the outer surface. Chemical etching of the sample is necessary to increase surface porosity.



Fig.7 The microstructure of the external (a) and internal (b) surface of the reduced capillary.

### 3. Chemical etching to increase the porosity of the surface layer.

As noted above, surface porosity must be increased for better gas permeability of the reduced sample. This can be done by etching in concentrated nitric acid. Photos of the inner and outer surfaces of the reduced sample after etching in 50% nitric acid for 10 min at room temperature are shown in Fig. 8. A significant increase in porosity is observed both on the outer and inner surfaces of the capillary.



Fig. 8 The microstructure of the outer (a) and inner (b) surface of the reduced capillary after etching in 50% nitric acid at room temperature for 10 min.

### 4. Impregnation of a porous capillary with a solution of cerium and gadolinium nitrates.

The introduction of CGO particles into a porous nickel skeleton has been proposed to increase the stability of the oxide and metal microstructure. For this, a porous nickel was impregnated with a concentrated solution of cerium and gadolinium nitrates (4:1), dried, and then re-oxidized. Cerium and gadolinium nitrates have high solubility (concentration of a saturated solution of 60% (25 °C)), and this contributes to the introduction of a significant amount of the substance into the pores of the sample. CGO particles are formed as a result of thermal decomposition of mixed nitrates and are uniformly distributed in the sample volume. It is expected that CGO particles will inhibit the recrystallization of nickel oxide, as well as the evolution of the porous framework of metallic nickel after reduction. A saturated solution of cerium and gadolinium nitrates has a pH = 3. Therefore, a small dissolution of nickel occurs upon impregnation. The surface porosity of nickel increases.

### 5. Re-oxidation

Preliminary experiments showed that the complete oxidation of reduced porous samples at 1250°C takes a long time, close to the oxidation of the initial metal capillaries. This occurs due to forming a gas-tight oxide layer on the surface of the tube at the initial stage of oxidation, which prevents the penetration of oxygen through the labyrinth of pores of the tube. To get rid of this

phenomenon, the oxidation of the reduced samples was carried out in two stages. Initially, the sample was heated at a speed of 600 °C/h to 700 °C. Nickel at this temperature uniformly oxidizes over the entire thickness of the tube (for 12 h by about 50%), and the formation of a gas-tight oxide layer does not occur. We carried out further oxidation at 1250 °C for 12 h. Under these conditions, complete nickel oxidation occurs. SEM observations showed that quite uniform porosity in the oxide (Fig. 9).



Fig. 9 The microstructure of the impregnated and re-oxidized capillary (air, 700 °C (12 h) + 1250 °C (12 h)). The content of CGO is about 3 mass. %

Re-oxidized samples have the form of tubes and are characterized by good mechanical strength. The microstructure analysis showed that the impregnated samples are characterized by a smaller grain size than non-impregnated ones. Thus, the impregnation of the reduced sample with a solution of cerium and gadolinium nitrates leads to the uniform introduction of CGO particles into the volume of the capillary, reduces the grain size, and promotes a uniform distribution of porosity in nickel oxide.

## 6. Re-reduction

Re-reduction conditions were like the conditions of the first reduction. Initially, the reaction was carried out in a stream of pure hydrogen at 600 °C, and then the sample was heated at a speed of 600 °C/h to 900 °C and held for 10 min. The microstructure of porous nickel on impregnated and non-impregnated samples are shown in Fig. 10.



Fig. 10 The microstructure of porous nickel upon re-reduction of (a) non-impregnated and (b) impregnated samples.

CGO particles are visible in the pores of the impregnated sample. Impregnation has little effect on pore size, but radically changes the morphology of the surface layer (Fig. 11).



Fig. 11 The microstructure of the surface layer upon re-reduction of the unimpregnated (a) and impregnated (b) samples.

Cracks formed along the grain boundaries of the initial oxide are visible (Fig. 11a) on unimpregnated samples, as in the first reduction. The distance between the cracks is from 10 to 20  $\mu$ m, and the depth of their penetration reaches 40-50  $\mu$ m. The impregnated samples have smaller grains. Failure occurs in a narrow surface layer whose thickness does not exceed 5  $\mu$ m (Fig. 11b). In addition, the surface layer of the impregnated sample has a higher porosity.

## Conclusion

- 1. Porous nickel tubes were obtained from oxidation-reduction cycles of commercial nickel capillaries. The obtained porous tubes are gas permeable, have a porosity of about 40% and good mechanical strength. These tubes have the potential to be used as anodes of MT SOFC.
- 2. Porous nickel tubes were obtained by the reduction of oxidized nickel capillaries in hydrogen. The effect of the reaction conditions and the microstructure of the oxide on the parameters of the porous structure of nickel was studied.
- 3. A technique has been developed for introducing CGO particles into nickel oxide. It is shown that CGO particles are uniformly distributed over the tube volume.
- 4. The effect of the second oxidation-reduction cycle on the microstructure of porous metal is studied. It is shown that the introduction of CGO leads to a more uniform porous structure of nickel.

## References

[1] B. S. Prakash, S. S. Kumar, S.T. Aruna Renewable and Sustainable Energy Review, 36(2014), 149-179.

[2] D. Sarantaridis, A.Atkinson Fuells Cells, 7(2007), 246-258.

[3] W.Z. Zhu, S.C. Deevi Mater.Sci.Eng., A 362(2003), 228-239.

[4] M.E. Lynch, D.S. Mebane, Y. Liu, M. Liu J. Electrochem. Soc., 155(2008), B635-643

[5] A. Bieberle, L.P. Meier, L.J. Gauckler J. Electrochem. Soc., 148(2001), A646-656

[6] Q.Cai, C.S. Adjiman, N.P. Brandon Electrochim. Acta, 56(2011), 5804-5814

[7] D. Sarantaridis, A. Atkinson Fuel Cells, 7 (2007), 246 – 258

[8] A. Zekri , M. Knipper , J. Parisi, T. Plaggenborg Phys. Chem. Chem. Phys., 19(2017), 13767-13777.

[9] T. Hidayat, M.A. Rhamdhani, E. Jak, P.C. Hayes Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 40B(2009), 474-489.

[10] T. Hidayat, M.A. Rhamdhani, E. Jak, P.C. Hayes Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 40B(2009), 462-473.
[11] T. Hidayat, M.A. Rhamdhani, E. Jak, P.C. Hayes Minerals Engineering, 21(2008), 157-166.

## Acknowledgment

This work was performed under the GIMRT Program of the Institute for Materials Research, Tohoku University (Proposal No. 19K0516). The author considers as his pleasant obligation to acknowledge the help of Kato-sensei and Belosludov-sensei.

## 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: magnetization dynamics, inverse hall effect, nanoparticle growth

We studied the inverse spin hall effect (ISHE) measurements of Fe layer thickness dependence in a Fe/Pt bilayer system grown on a MgO layer to understand the relationship between the microstructure and spin pumping properties. The center of the peaks for the appearance of the ISHE shifted higher magnetic field with the decrease in the Fe thickness, while the peak width increased. By comparing the results of FMR measurement, the ISHE is sensitive to the interface between Fe and Pt layers.

#### <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。

### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

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、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。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、高周波応答評価は磁性材料研究部門の高周波プローバーを用いて実施した。全ての測定は室温で行い、高周波電力の入力パワーは0dBmとした。

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

図2にFe 膜厚が5nm、3nm、2nmの場合の逆スピンホール効果の測定結果を示す。入力高周波の

周波数は10GHzとした。昨年度は素子構造の不備により測定できなかった Fe 層の膜厚が 2nm の試 料においても明瞭な逆スピンホール効果の信号が検出され、素子間データの比較から明瞭な膜厚依 存性が確認される。膜厚の減少とともに、電圧の最大値が高磁場側にシフトすることと、ピーク幅 が著しく広くなることがわかる。この結果は、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。これらの結果は昨年度評価し た異方性磁気抵抗効果の測定結果と一致した。超常磁性は本研究で必要な特性ではあるが、熱揺ら ぎが大きすぎると外部磁場による磁化方向制御が著しく困難になってしまうため、適切な膜厚制御 が求められる。今回の実験により、Fe 層の適切な膜厚範囲が 2nm から 3nm の領域であることが示 されたことは有益な情報である。

この測定素子において、高周波線路に入力する高周波電力の反射率を評価することで素子の高周 波応答から磁化ダイナミクスを評価した。逆スピンホール効果の出力電圧は磁化ダイナミクスと相 関があるため、どの程度の磁化ダイナミクスが誘起されているのかを定量評価することは重要であ る。しかしながら、膜厚 5nm の試料においては明瞭な信号が検出されるが膜厚 3nm 以下の試料では 明瞭な信号が得られなかった。膜厚の減少に伴って、磁性体の含有量が減少することから、磁気励 起に伴って失われる高周波電力パワーが非常に小さいことと、熱ゆらぎの影響が相対的に大きいこ とに起因して、外部入力に対して効率的な磁気励起が生じていないことが主原因と考えられる。一 方で、逆スピンホール効果の信号は検出されていることから、逆スピンホール効果の信号は強磁性・ Pt 界面に敏感であるために信号の減衰が少ないことが示唆された。ナノ微粒子の磁化ダイナミクス を高感度に検出することが今後の課題となるため、異なる測定方法を検討する。

#### <u>4. まとめ (Conclusion)</u>

Fe 層膜厚の異なる Fe/Pt 積層構造を作製し、その逆スピンホール効果および磁化ダイナミクスの 評価を実施した。逆スピンホール効果では明瞭な膜厚依存性が観測され、熱ゆらぎの影響が顕著に なる膜厚が 2nm 以下であることを明らかにした。また、磁化ダイナミクスが明瞭に検出されない膜 厚領域においても逆スピンホール効果の信号は明瞭に観測されており、その信号起源が Fe/Pt の界 面であることを示唆する結果が得られた。





図1.試料構造および測定素子構造

図2.逆スピンホール効果のFe膜厚依存性

#### 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。

## 磁性金属ヘテロ構造におけるスピン軌道結合効果

研究代表者:物質·材料研究機構 温 振超 研究分担者:物質·材料研究機構 三谷 誠司、 東北大金研 関 剛斎 高梨 弘毅

> Spin-orbit coupling phenomena in magnetic heterostructures Zhenchao Wen, Takeshi Seki<sup>1</sup>, Seiji Mitani, and Koki Takanashi<sup>1</sup> National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: spin-charge conversion, anomalous Hall effect, Heusler alloy thin films

Spin-orbit effects in magnetic heterostructures with Heusler alloy thin films are attracting considerable attention because of their interesting response to electronic band structures, structural orders, magnetization, and interface. In this study, we investigated the spin-charge conversion effect in the prototypical Heusler alloy NiMnSb and the large anomalous Hall effect (AHE) with its structural-order dependence for epitaxial  $Co_2MnGa$  Heusler alloy thin films. First, an unusual charge signal was observed with a sign change at low temperature in YIG/NiMnSb, which can be manipulated by film thickness and ordering structure. It is found that the spin-charge conversion has two contributions: the interface and bulk contributions. Second, the structural orders of the  $Co_2MnGa$  films were systematically changed from *B*2 to *L*2<sub>1</sub> upon tuning the film growth temperature. The AHE was dramatically enhanced when the  $Co_2MnGa$  films contained the *L*2<sub>1</sub>-ordered phase, which is attributed to the improvement of topological electronic structures in the *L*2<sub>1</sub>-ordered  $Co_2MnGa$  films.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

The understanding of spin-orbit phenomena, such as spin-charge conversion, anomalous Hall effect, in well-designed materials/heterostructures is essential for the development of future energy-efficient spintronic devices. Recently, spin currents generated from ferromagnets (FMs), such as CoFeB, NiFe, and FePt are attracting great attention not only due to the remarkable spin signals but also due to their controllability owing to interactions between spin and magnetization. Heusler alloys have been extensively studied as a kind of promising spintronic materials because of their high Curie temperature and high spin polarization for very large magnetoresistance ratios. The electronic structures of the Heusler alloys can be tuned by changing their structural orders and elemental substitutions. It is of great interest to investigate the spin-orbit phenomena in the magnetic heterostructures with Heusler alloy thin films. In this study, we investigated the spin-charge conversion and anomalous Hall effect in NiMnSb<sup>1)</sup> and Co<sub>2</sub>MnGa<sup>2)</sup> Heusler alloy thin films, respectively.

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

The NiMnSb alloy films were deposited on YIG substrates by a cosputtering method from Ni and MnSb targets. AlOx (1.5 nm thick) was subsequently deposited on the NiMnSb films for protection. The structural properties of NiMnSb films were characterized by XRD. AMR effect was measured at 10 and 300 K by a physical properties measurement system (PPMS). The YIG-substrate/NiMnSb device was placed on a coplanar waveguide where the microwave was applied. Two-terminal electrodes were attached on the device for measuring the voltage. The magnetic field was applied in the plane of the films and perpendicular to the direction across the two electrodes. The voltage signal was detected by using lock-in techniques, and the voltage measurement was performed in PPMS at low and room temperatures. The Co<sub>2</sub>MnGa films with the thickness of 30 nm were deposited on MgO(001) single-crystalline substrates using a magnetron sputtering system. The deposition temperature was varied in the range of room temperature to 600 °C. The structural properties of the thin films were characterized by reflection high energy electron diffraction (RHEED) and X-ray diffraction (XRD) with out-of-plane and in-plane configurations. Magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer. Furthermore, the films were microfabricated into Hall bar structures in order to investigate the AHE, anisotropic magnetoresistance (AMR), and longitudinal conductivity.
#### <u>3. 結果および考察(Results and discussion)</u>

Figure 1A illustrates the measurement of spin-charge conversion carried out by a spin pumping method. Ferromagnetic resonance (FMR) is excited in YIG by applying a microwave with an external magnetic field; thus, spin currents are pumped into NiMnSb. Because of the spin-orbit interactions, an electric current is generated by spin-to-charge conversion in NiMnSb, which can be picked up by the electrodes placed on the NiMnSb film. The dependence of electric voltage on temperature was investigated in the temperature range of 10 to 300 K. Figure 1B indicates magnetic field dependence of voltage signal measured at 10 and 300 K under a microwave source of 5 GHz and 25 mW. A sign change of the voltage was observed at 10 K.

We also theoretically discuss and analyze the observed voltage due to spin-charge conversion, as well as its temperature dependence. The overall voltage is described by

$$V_{\rm SC}(T) = V_0 + \frac{AP_{\rm FMR}}{d} (1 + BT) \tanh(d\rm CT^{3/2})$$
(1)

which serves as a fitting equation with the parameters A, B, and C to the experimental data.  $V_0$  is the interfacial contribution. *d* is the film thickness. The parameter B allows us to extract the ratio between the scattering-independent and the skew scattering contributions at zero temperature. From C, we obtain spin diffusion lengths for each layer thickness.

Figure 2 shows the fitting results by using Eq. (1). The symbols represent the experimental data, and the solid line

shows their fitted curve with  $V_0/P_{\rm FMR} = -0.02 \,\mu \text{V/mW}$ , respectively. The shaded areas show the range of fitting curves for  $-0.03 \,\mu \text{V/mW}$  $< V_0/P_{\rm FMR} < -0.01 \,\mu \text{V/mW}$ . The overall good match between data and fitted curves supports our argument that the total signal is the sum of (i) a mostly temperature-independent interfacial contribution  $V_0$  and (ii) a thickness-dependent bulk, one mainly limited by minority states due to thermally excited magnons with a spin diffusion length of  $\sim T^{-3/2}$ . In addition, the sign change of voltage signal was not observed for the less-ordered sample in the measurement temperature range, which indicates that the bulk contribution is much larger than the interface contribution even at low temperatures due to the degraded half-metallicity.

The Co<sub>2</sub>MnGa films with the thickness of 30 nm were deposited by the sputter system at different deposition temperatures of RT, 200 °C, 400 °C, 500 °C and 600 °C, respectively. The (002) and (004) peaks were observed in the XRD patterns for all the samples deposited regardless of the deposition temperature. The



Figure 1, (A) Schematic illustration of the YIG/NiMnSb sample with experiment setup carried out in the study. (B) Magnetic field dependence of the electronic voltage, *V*, measured at 10 and 300 K.



Figure 2, The voltage signal divided by the amplitude of FMR absorption of YIG against the temperature for the various thicknesses of the NiMnSb layer.

intensity of the peaks increases with the increase of deposition temperature. For the thin films deposited at RT and 200 °C, no (111) peaks were observed. With increasing the deposition temperature, the (111) peak appeared and was clearly observed at

the temperatures of 500 °C and 600 °C. The Co<sub>2</sub>MnGa films possess two kinds of ordering structures:  $L2_1$  and B2 structures. The degree of order for B2 structure increases with increasing the deposition temperature from RT to 400 °C, then is nearly saturated with a degree of B2-ordering of ~80% from 400 °C to 600 °C. The degree of order for  $L2_1$  structure starts to increase at 400 °C. The maximum degree of  $L2_1$ -ordering of 40% was achieved in the sample deposited at 600 °C. For the samples deposited RT, the longitudinal resistivity is nearly independent of measurement temperature. It is found that the difference of the longitudinal resistivities between 10 K and 300 K increases with increasing the deposition temperature. For the sample deposited at 600 °C, the longitudinal resistivity decreases with the decrease of measurement temperature. The transverse resistivity increases with



Figure 3, Anomalous Hall angle as a function of temperature with  $L2_1$  and B2 ordered phases.

decreasing the measurement temperature. Figure 3 indicates the dependence of anomalous Hall angle on the measurement temperature. Large anomalous Hall angles were achieved for the samples deposited at 400 °C, 500 °C, and 600 °C. Considering the ordering structure, it is found that the samples containing  $L_2$  order show enhanced AHE compared to *B*2-ordered samples, which could be attributed to the electronic band structures. By further investigating the dependence of Hall conductivity on longitudinal conductivity, we found that the dominant contribution to AHE is the intrinsic contribution.

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

In conclusion, the spin-charge conversion in NiMnSb alloy films was investigated through the injection of spin current from YIG by spin pumping. It was observed that the voltage due to spin-charge conversion showed an unusual temperature dependence and a sign change at low temperature depending on film thickness and ordering structure. The temperature-dependent behavior of the voltage in the NiMnSb films was further analyzed by the spin-charge conversion contributed by interface and bulk effects. In addition, the  $Co_2MnGa$  thin films were epitaxially grown by sputtering at different temperatures. An enhancement of AHE was clearly observed in the films when the structural order was changed from B2 to  $L2_1$ . By investigating the anomalous Hall conductivity as a function of longitudinal conductivity, it was found that the intrinsic mechanism coming from the electronic structure mainly contributes to the large AHE. Achieving the  $L2_1$ -ordered crystal structure is the key to the enhancement of the AHE in  $Co_2MnGa$  Heusler alloy thin films.

#### 謝辞(Acknowledgement)

The authors thank Dr. Takahide Kubota and Mr. Qiang Wang of IMR, Tohoku University, for their experimental supports for this collaboration project.

# <u>引用文献(Reference)</u>

- Zhenchao Wen, Zhiyong Qiu, Sebastian Tolle, Cosimo Gorini, Takeshi Seki, Dazhi Hou, Takahide Kubota, Ulrich Eckern, Eiji Saitoh, and Koki Takanashi, Spin-charge conversion in NiMnSb Heusler alloy films, Sci. Adv. 5, eaaw9337 (2019).
- Qiang Wang, Zhenchao Wen, Takahide Kubota, Takeshi Seki, and Koki Takanashi, Structural-order dependence of anomalous Hall effect in Co<sub>2</sub>MnGa topological semimetal thin films, Appl. Phys. Lett. 115, 252401 (2019).

# 正方晶 FeCo 基合金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 武政 友佑,白井 千尋,関 勇希

Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy of Tetragonally Distorted FeCo Based Thin Films Takashi Hasegawa, Yusuke Takemasa, Chihiro Shirai, Yuki Seki Department of Materials Science, Akita University, Akita 010-8502

Keywords: FeCo, tetragonal distortion, magnetic anisotropy

The effects of Al addition into Fe-Co-N films were investigated. A tetragonally distorted bet Fe-Co structure was formed by adding N, which was further stabilized by Al addition. Fe-Co-N and Fe-Co-Al-N films showed an axial ratio (c/a) of 1.12 and 1.18, respectively. The Fe-Co-Al-N film showed a maximum  $K_u$ -value of  $1.24 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> at c/a = 1.08, which was 14% larger than that of the Fe-Co-N film. This tendency, that the  $K_u$ -values of Fe-Co-Al-N are larger than those of Fe-Co-N, appeared in all ranges of c/a-values.

# 1. 緒言 (Introduction)

Fe-Co 合金は、遷移金属合金中で最大の飽和磁化(M<sub>a</sub>)と、比較的高いキュリー温度を有する材料であるが、体心立方 晶 (bcc) であるため、一軸磁気異方性(K<sub>u</sub>) をもたない軟磁性材料として知られる. そのような中、Fe-Co 格子に正方晶 歪 (bcc を基本格子とした場合の軸比 c/a = 1.25) を導入することで高い M<sub>s</sub>と K<sub>u</sub>が実現することが、理論計算 <sup>0,3</sup>と実験 <sup>3,5</sup>の両面から報告された. また、Fe-Co が正方晶構造(bct) を有する場合には、不規則状態よりも規則状態をとった方 が、より高い K<sub>u</sub> を有することが理論計算で報告された<sup>3</sup>. これまでに、実験での正方晶歪の導入には様々な元素添加が 行われており <sup>4,8</sup>)、筆者らによる昨年度までの研究によって、置換型元素である V と侵入型元素である N の同時添加が 有効であることがわかっている <sup>0,7</sup>. しかし、V と N の同時添加は、正方晶歪の導入には効果的だが、Fe-Co 合金と比べ て M<sub>s</sub>と K<sub>u</sub>が低下する問題がある. そこで本研究では、高い M<sub>s</sub>と K<sub>u</sub>を合わせもつ組み合わせ探索の観点から、Fe-Co へ の添加元素として AI に注目した. Fe-Co-AI の三元状態図<sup>9</sup>を見ると、Fe-Co に比べて規則相の領域が広く安定に分布す ることがわかる. そのため K<sub>u</sub>のさらなる向上が期待される.本研究では、Fe-Co に対して N のみを添加した試料と、N と AI を同時添加した試料を作製し、比較することで、AI の添加効果を調べた.

### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

試料作製には超高真空多元マグネトロンスパッタリング装置(到達真空度~10<sup>7</sup> Pa)を用いた. 基板には MgO(001)単結 晶を用いて,下地層として Rh を 20 nm,次いで磁性膜として Fe-Co-N あるいは Fe-Co-Al-N を膜厚 5 nm で順に成膜した. 成膜時の基板加熱温度は, Rh では 300 ℃, Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N では 200 ℃とした.次いでその上に,SiO<sub>2</sub> キャップ層

(膜厚 5 nm)を室温で成膜した. N 添加量は、スパッタガスである Ar と N<sub>2</sub>の混合比で制御した. Ar と N<sub>2</sub>の合計圧力は 0.3 Pa で固定し、本実験での N<sub>2</sub>の分圧 (N<sub>2</sub>/(Ar + N<sub>2</sub>)) は 0–18 % (0–0.054 Pa) で変化させた. Fe-Co および Fe-Co-Al の 組成分析には電子線マイクロアナライザ (EPMA)、N 組成の分析には EPMA と X 線光電子分光分析装置を併用した. 結 晶構造解析には X 線回折装置 (In-plane XRD, Out-of-plane XRD, CuK $\alpha$ ), 磁気特性評価には振動試料型磁力計 (VSM) お よび超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁束計を用いた.

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

Fig. 1 (a)は Al を添加していない試料 MgO sub./Rh (20 nm)/(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> (5 nm, *x* = 0–8.8 at.%)/SiO<sub>2</sub> (5 nm), Fig. 1 (b)は Al を添加した試料 MgO sub./Rh (20 nm)/((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> (5 nm, *x* = 0–6.9 at.%)/SiO<sub>2</sub> (5 nm)の In-plane XRD パターンである. Fig. 1 (a), (b)ともに, N 添加量 *x* が増加するにつれて bcc-Fe-Co(200)ピークが 66°付近から 70°付近までほぼ連続的に変化していることが分かる. これは格子定数 *a* の減少を示している.



Fig. 1 In-plane XRD patterns of (a) MgO sub./Rh (20 nm)/(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>100x</sub>N<sub>x</sub> (5 nm, x = 0-8.8 at.%)/SiO<sub>2</sub> (5 nm) and (b) MgO sub./Rh (20 nm)/((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)<sub>100x</sub>N<sub>x</sub> (5 nm, x = 0-6.9 at.%)/SiO<sub>2</sub> (5 nm) films.

Fig. 2 (a) は、In-plane XRD と Out-of-plane XRD パターンから算出した、Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N の格子定数 *a* と *c* を、N 添加量 *x* に対してプロットしたものである. なおエラーバーは XRD ピークの半値幅をとってい る. Fe-Co-N、Fe-Co-Al-N ともに、*x* が増加するにつれて *a* の値が減少し、*c* の値が増加している. Fe-Co-N で は *x* = 8.8 at.%、Fe-Co-Al-N では *x* = 6.9 at.%の場合に、両格子定数は Rh の格子定数とほぼ一致している. Fig. 2 (b)は、Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N の軸比 *c/a* を N 添加量 *x* に対してプロットしたものである. ここで算出して いる軸比 *c/a* の基本格子は bcc をベースとしており、例えば *c/a* = 1.0 では bcc、*c/a* = 1.41 では fcc となる. Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N ともに、*x* の増加に依存して *c/a* は向上している. 特に注目すべき点として、Fe-Co-N で は *x* = 7.5 at.%の場合に *c/a* = 1.10、Fe-Co-Al-N では *x* = 6.8 at.%の場合に *c/a* = 1.14 程度の正方晶歪が導入され ることがわかる. また、Fe-Co-N では *x* = 8.8 at.%、Fe-Co-N では *x* = 6.9 at.%の場合に軸比は *c/a* = 1.41 となり、 結晶構造は fcc へと変態していることがわかる.



**Fig. 2** N composition (*x*) dependences of (a) lattice constants  $a(\blacktriangle, \bigtriangleup)$  and  $c(\bullet, \circ)$ , and (b) axial ratio c/a of  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{100-x}\text{N}_x(\bigstar, \bullet)$  and  $((\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.9}\text{Al}_{0.1})_{100-x}\text{N}_x(\bigtriangleup, \circ)$  films.

Fig. 3 (a)は、 $K_u$ をN 添加量xに対してプロットしたもの、Fig. 3 (b)は $K_u$ を軸比c/aに対してプロットしたものである. Fe-Co-N はo、Fe-Co-Al-N はoで示している。Fig. 3 (a)をみると、Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N ともに、 $K_u$ はx=3-5 at.%で極大 を示している。また、Fe-Co-Al-N の方が、Fe-Co-N よりも総じて高い $K_u$ が得られていることがわかる。Fig. 3 (b)をみる と、Fe-Co-N と Fe-Co-Al-N ともに、 $K_u$ は $c/a = 1.05 \sim 1.08$  付近で極大を示している。例えば Fe-Co-N ではc/a = 1.05 のと きに $K_u = 1.09 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>の最大値が得られ、Fe-Co-Al-N では、c/a = 1.08 のときに $K_u = 1.24 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>の最大値が得ら れており、Fe-Co-Al-N の方が約 14 %高くなっている。また、c/aがほぼ同じ値の場合に注目すると、Fe-Co-Al-N の方が Fe-Co-N よりも総じて高い $K_u$ を示す傾向が見られる。以上の結果より、正方晶構造を有する Fe-Co-N への Al 添加は、 $K_u$ の向上に有効であることがわかる。



Fig. 3 Magnetocrystalline anisotropy constant  $K_{u}$ , as a function of (a) N composition x and (b) axial ratio c/a of  $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{100x}N_x(\circ)$ and  $((Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.9}Al_{0.1})_{100x}N_x(\bullet)$  films.

# 4. まとめ (Conclusion)

Fe-Co-NへのAl添加効果を明らかにするために, Alを添加していない試料 MgO sub./Rh (20 nm)/(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>100</sub> -<sub>x</sub>N<sub>x</sub> (5 nm, x = 0-8.8 at.%)/SiO<sub>2</sub> (5 nm)と Al を添加した試料 MgO sub./Rh (20 nm)/((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> (5 nm, x = 0-6.9 at.%)/SiO<sub>2</sub> (5 nm)の 2 種類の試料を作製した. Fe-Co-N では c/a = 1.05 のときに最大値  $K_u = 1.09 \times 10^7$ erg/cm<sup>3</sup>, Fe-Co-Al-N では c/a = 1.08 のときに最大値  $K_u = 1.24 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>を示した. 次いで c/a 値が同等であ る試料の  $K_u$  値に注目すると, Fe-Co-N に比べて Fe-Co-Al-N の方が総じて高い値を示した. また, Fe-Co-V-N に関する我々の先行研究と今回の Fe-Co-Al-N の結果を比較すると, 同等の c/a 値を有する試料に注目した場 合, Fe-Co-V-N では c/a = 1.11 のときに  $K_u = 1.08 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>, Fe-Co-Al-N では c/a = 1.08 のときに  $K_u = 1.24 \times 10^7$ erg/cm<sup>3</sup>を示し, Al を添加した試料の方が高い  $K_u$ が得られた. 以上より Al は Fe-Co をベースとする磁石材料の 開発において重要な添加元素になりうると考える.

# 謝辞 (Acknowledgements)

本研究は東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究課題(19K0050)と NEDO の助成を受けて行われた。

# <u>引用文献 (References)</u>

1) T. Burkert, L. Nordstrom, O. Eriksson, and O. Heinonen: Phys. Rev. Lett. 93, 027203 (2004).

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

3) H. Oomiya, B. Wang, S. Yoshida, T. Kataguchi, K. Takahashi, S. Saito, N. Inami, T. Ueno, K. Ono, and S. Ishio: *Journal of Physics D: Applied Physics*, **48**, 475003 (2015).

4) S. Ishio, T. Hasegawa, S. Yoshida, S. Kanatani, K. Takahashi, K. Kumagai, and M. Hirao: *Magnetics Japan (Magune)*, **12 (1)**, 21-25 (2017).

5) K. Takahashi, M. Sakamoto, K. Kumagai, T. Hasegawa, and S. Ishio: *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51**, 065005, (2018).

6) T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Takemasa, and M. Oikawa: Sci.Rep., 9, 5248 (2019).

7) T. Hasegawa, C. Shirai, Y. Takemasa, and Y. Seki: AIP Advances, 10, 015110 (2020).

8) K. Sunaga, S. Kadowaki, M. Tsunoda, and M. Takahashi: Phys. Status Solidi b, 241, 1701–1705 (2004).

9) V. Raghavan: Journal of Phase Equilibria, 23, 5 (2002).

# 高スピン偏極ホイスラー合金を用いた超伝導スピントロニクス素子に

# 関する研究

研究代表者:鹿児島大院理工 重田 出 研究分担者:東北大金研 窪田崇秀 高梨弘毅

Study on superconducting spintronic devices using highly spin-polarized Heusler alloys Iduru Shigeta<sup>1</sup>, Takahide Kubota<sup>2</sup>, Koki Takanashi<sup>2</sup>

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

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

We investigated the superconducting fluctuation effect in superconducting NbN/half-metallic Heusler alloy Co<sub>2</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Si (CFMS) layered films. The excess conductivity  $\sigma'^{(T)}$  was analyzed by the Aslamazov-Larkin (AL) and Maki-Thompson (MT) terms, and then the superconducting transition temperature  $T_c$  and pair breaking parameter  $\delta$  were determined. The upper critical field  $\mu_0 H_{c2}(0)$  was deduced from the temperature-dependent resistivity  $\rho(T, H)$  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  $T_c$ . In addition, the magneto-conductivity  $\Delta \sigma(H, T)$  exhibits that the temperature-dependent inelastic scattering time  $\tau_{in}$  was proportional to  $T^{-4}$ . 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 Co<sub>2</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>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<sup>1)</sup>。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<sup>24)</sup>。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 ( $\xi(0) \approx 5$  nm)、長い磁場侵 入長 ( $\lambda(0) \approx 200$  nm)をもつ第二種超伝導体である<sup>5.6)</sup>。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<sup>7.8)</sup>。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 Co<sub>2</sub>FeSi のスピン分極率の測定にも成功した<sup>9</sup>。

そこで本年度は、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ために研究に取り組んだ。

## 2. 実験方法 (Experimental procedure)

NbN/CFMS 構造のエピタキシャル薄膜は、 $1 \times 10^{-7}$  Pa 以下のベース圧力の超高真空マグネトロンスパッタ装置 を用いて成膜した。超伝導薄膜 NbN は、Ar と N<sub>2</sub>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 で成膜した。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、フォトリソグラフ技術を用いて 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、測定 から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。

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

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、 $T_c$ 近傍の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 $\sigma^N$ を用いて、

$$\sigma'(T) = \sigma(T) - \sigma^{N} \tag{1}$$

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 $\sigma'_{AL}(T)$ と Maki-Thompson (MT) 項 $\sigma'_{MT}(T)$ の和で記述することができる。

$$\sigma'(T) = \sigma'_{\rm AL}(T) + \sigma'_{\rm MT}(T) \tag{2}$$

また、それらの項は、零磁場における2次元系では、

$$\sigma_{\rm AL}'(T) = \frac{e^2}{16\hbar d} \frac{1}{\eta} \tag{3}$$

$$\sigma'_{\rm MT}(T) = \frac{e^2}{16\hbar d} \frac{2}{\eta - \delta} \ln\left(\frac{\eta}{\delta}\right) \tag{4}$$

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、 $\delta$ 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。

$$\delta = \frac{\pi\hbar}{8k_{\rm B}T\tau_{\rm in}} \tag{5}$$

以上を踏まえて、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 $\sigma'_{AL}(T)$ 項と $\sigma'_{MT}(T)$ 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、 $T_c \geq \delta$ を見積もることができ、 $T_c = 12.68$  K と $\delta = 0.12$ 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関して、同様の方法を用いて見積もった  $T_c$ の CFMS 層の膜厚 $t_{CFMS}$ に対する依存性を図2に示す。また、各膜厚の積層膜における $T_c \geq \delta$ の値を表1に記載 した。図2からわかるように、膜厚 $t_{CFMS}$ 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 CFMS 層を介 した超伝導近接効果によって、超伝導体の NbN 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 $\rho(T, H)$ 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、 $T_c$ 近傍での $\mu_0H_{c2}(T)$ の傾きから、T = 0 K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。

$$\xi(0) = \sqrt{\frac{\hbar}{2eT_{\rm c}} \left( -\frac{\mathrm{d}\mu_0 H_{\rm c2}}{\mathrm{d}T} \Big|_{T \to T_{\rm c}} \right)^{-1}} \tag{6}$$

$$D = \frac{4k_{\rm B}}{\pi e} \left( -\frac{d\mu_0 H_{\rm C2}}{dT} \Big|_{T \to T_{\rm C}} \right)^{-1} \tag{7}$$



吸張ハフテータの、上部瞄介磁场 $\mu_0 H_{c2}(0)$ 、コピーレンス技 $(0)$ 、払取係数 $D0$ 個										
	$t_{\rm CFMS}$ (nm)	<i>T</i> <sub>c</sub> (K)	δ	$\mu_0 H_{c2}(0)$ (T)	$\xi(0)$ (nm)	$D \text{ (cm}^2/\text{s})$				
	0	14.25	0.25	15.81	3.77	0.673				
	1	12.68	0.12	10.85	4.55	0.872				
	3	12.12	$3.7 \times 10^{-2}$	9.75	4.80	0.930				
	5	12.27	$1.5 \times 10^{-2}$	9.59	4.84	0.959				
	6	11.90	$4.7 \times 10^{-2}$	9.49	4.91	0.934				
	8	12.00	$1.8 \times 10^{-2}$	9.73	4.81	0.974				

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 $\delta_L$ 上部臨界磁場 $\mu_{cP}(0)$ 、コヒーレンス長 $\mathcal{E}(0)$ 、拡散係数Dの値

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、

$$\mu_0 H_{c2}(0) = 0.87 \frac{k_{\rm B}}{e} \frac{T_{\rm C}(H=0)}{D}$$
(8)

と表される。表1に磁場中電気抵抗率 $\rho(T, H)$ の温度依存性から決定した絶対零度での上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}(0)$ とコ ヒーレンス長 $\xi(0)$ ,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 $\delta$ 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。式(6)と式(7)が示すように、コヒーレンス長 $\xi(0)$ と拡散係数Dは、 $T_c$ 近傍での $\mu_0 H_{c2}(T)$ 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。

積層膜面に対して垂直に磁場を印加した場合,超伝導ゆらぎ解析において,磁気伝導度 $\Delta\sigma(H,T)$ は次式で定義される。

$$\Delta\sigma(H,T) = \Delta\sigma_{\rm AL}(H,T) + \Delta\sigma_{\rm MT}(H,T) + \Delta\sigma_{\rm L}(H,T)$$
(9)

ここで、 $\Delta \sigma_{L}(H,T)$ は電子局在に起因する項である。垂直磁場を印加した場合の AL 項 $\Delta \sigma_{AL}(H,T)$ と MT 項  $\Delta \sigma_{MT}(H,T)$ は、それぞれ

$$\Delta\sigma_{\rm AL}(H,T) = -\frac{e^2}{16\hbar\eta} (1 - g_{\rm AL}) \tag{10}$$

$$g_{\rm AL} = 2\left(\frac{2\eta}{\lambda_0 a}\right) + \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\eta}{\lambda_0 a}\right) - \psi\left(1 + \frac{\eta}{\lambda_0 a}\right) \tag{11}$$

$$\Delta \sigma_{\rm MT}(H,T) = -\frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \beta \left[ Y(\tau_{\rm in}a) - Y\left(\frac{\lambda_0 a}{\eta}\right) \right] \tag{12}$$

と表される。ここで、 $\lambda_0 = \pi \hbar/(8k_BT)$ 、 $\alpha = 4eDH/c\hbar$ 、 $Y(x) = \ln(x) + \psi(1/2 + 1/x)$ 、 $\psi(x)$ は digamma 関数で あり、Dは拡散係数、 $\tau_{in}$ は非弾性散乱時間、Cは光速である。式(12)のβは、 $\beta = \pi^2/4(\eta - \delta)$ で表されれる。本研 究で用いた積層膜は2次元系であるため、局在効果が含まれると考えられる。垂直磁場を印加した場合の局在効 果の式は、超伝導ゆらぎ理論と同様に磁気伝導度 $\Delta\sigma(H,T)$ で記述され、

$$\Delta \sigma_{\rm L}(H,T) = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \left[ \frac{3}{2} Y(\tau_{\rm l} a) - \frac{1}{2} Y(\tau_{\rm in} a) \right]$$
(13)

と表される。ここで、 $Y(x) = \ln(x) + \psi(1/2 + 1/x), \psi(x)$ は digamma 関数、 $\tau_{so}$ はスピン - 軌道散乱時間であり、  $\tau_l^{-1} = \tau_{in}^{-1} + (4/3)\tau_{so}^{-1}$ である。磁気伝導度の解析における理論式は $\tau_{so} \ll \tau_{in}$ が成り立つ系を考えれば、式(13)は、

$$\Delta\sigma(H,T)_{\rm L} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar}\beta_{\rm L}Y(\tau_{\rm in}a) \tag{14}$$

と近似できる。ここで、 $\beta_L = 1/2$ である。また、 $\tau_{in} \ll \tau_{so}$ となる系では、 $\beta_L = -1$ と近似できる。これまでの研究から、NbN 単層膜では常に $\Delta \sigma < 0$ であるため、 $\tau_{so} \ll \tau_{in}$ が成り立つと考えられる。

電気抵抗率 $\rho(T,H)$ の測定から、NbN(15)単層膜を含む NbN(15)/CFMS( $t_{CFMS}$ )/Au(2)構造の全ての積層膜において、超伝導状態から常伝導状態への転移が滑らかに生じていることがわった。CFMS 層が薄い積層膜の磁気伝導 度 $\Delta\sigma(H,T)$ の解析に関しては、図 3 に示すように、式(9)を用いることによって、NbN/CFMS/Au 三層膜の磁気伝 導度 $\Delta\sigma(H,T)$ の実験データを良く再現することが明らかになった。また、超伝導体 NbN 単層膜は、高温かつ高磁



場領域であっても常に $\Delta \sigma < 0$ であった。一方,NbN/CFMS/Au 三層膜の磁気伝導度 $\Delta \sigma$ (*H*,*T*)は高磁場領域において負の磁気抵抗効果が表れ,高温かつ高磁場領域においては $\Delta \sigma > 0$ になった。また,CFMS 層の膜厚が増えるに従い式(9)とのズレが顕著になることが明らかになった。

磁気伝導度 $\Delta\sigma(H,T)$ の解析から見積もられた非弾性散乱時間 $\tau_{in}$ の温度依存性を図4に示す。ここで、図4の赤 色の直線は $\tau_{in}$ の温度変化を表す。NbN 単層膜では $T^{-2}$ で変化したことから、電子 - 電子非弾性散乱と電子 - フォ ノン非弾性散乱がともに影響していると考えられる。他方、NbN/CFMS/Au 三層膜では、 $T^{-4}$ の温度依存性をもつ ことから、電子 - 電子非弾性散乱や電子 - フォノン非弾性散乱では説明しにくい。ゆえに、超伝導体と磁性体の 多層膜に関する新規の超伝導ゆらぎ理論の構築や新たな散乱機構を考える必要があるのかも知れない。

### 4. まとめ (Conclusion)

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  $\delta$  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、 $T_c$ 近 傍での $\mu_0 H_{c2}(T)$ 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。さらに、 磁気伝導度 $\Delta\sigma(H,T)$ の解析から非弾性散乱時間 $\tau_{in}$ が $T^{-4}$ の温度依存性をもつことも明らかになった。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。今後は、本研究の成果を 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。

#### <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).

# Development and characterisation of a new half-metallic antiferromagnet

研究代表者:英国ヨーク大 廣畑 貴文

研究分担者:英国ヨーク大 エルフィック ケルヴィン 物材機構 介川 裕章 三谷 誠司

東北大金研 関 剛斎 窪田 崇秀 高梨 弘毅

Development and characterisation of a new half-metallic antiferromagnet Atsufumi Hirohata, Kelvin Elphick, Hiroaki Sukegawa,<sup>1</sup> Seiji Mitani,<sup>1</sup> Takeshi Seki,<sup>2</sup> Takahide Kubota<sup>2</sup> and Koki Takanashi<sup>2</sup> Department of Electronic Engineering, University of York, York YO10 5DD, United Kingdom <sup>1</sup>Research Center for Magnetic and Spintronic Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: antiferromagnets, spintronics, Heusler alloys, anisotropic magnetoresistance, spin Hall effect

Recently, antiferromagnetic (AF) spintronics has been intensively investigated from the viewpoint of lower critical current density for 90° rotation and higher resonant frequency up to THz than the conventional ferromagnetic spintronics. For the device applications, an IrMn<sub>3</sub> alloy has been predominantly used due to its corrosion resistance and robustness against device fabrication processes in nanometre-scale in both thickness and in-plane dimensions. However, due to the scarcity of Ir as a platinum group metal, it is highly required to develop a new antiferromagnet with more abandoned elements. In this study, we focused on antiferromagnetic Heusler alloys to achieve room-temperature operation with high efficiency.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Recently, AF spintronics has attracted much attention from the viewpoints of low magnetic susceptibility, zero net magnetisation and high frequency magnetisation dynamics. Although these features of antiferromagnet may provide with novel spintronic applications, the main problem in AF spintronics is their small output signals. In order to solve this essential problem, we need to tackle various issues. Keys to success are high-quality antiferromagnetic thin films, well-defined device structure, characterization of structure and magnetic properties with high accuracy, and high-level measurement technique. These issues can be satisfied using an AF Heusler alloy. Such a half-metallic AF film has yet been demonstrated at room temperature. Such a film is expected to offer a perfect antiparallel alignment of magnetic moments. A half-metallic AF film has very high impact on the development of a new AF materials and can become an ideal material for antiferromagnetic spintronics for spin-polarised current generation.

AF binary Heusler alloys with perpendicular anisotropy, such as the  $D0_{19}$  Mn<sub>3</sub>Z (Z=Ga, Ge and Sn) were studied on their structural and magnetic properties. In a perpendicularly anisotropic AF films, the effect of AF domains can be minimised in the in-plane electron scattering. As an Mn<sub>3</sub>Ge binary alloy is taken as an example, it allows two stable crystalline structures of the tetragonal  $D0_{22}$  and hexagonal  $D0_{19}$  structures which is distorted from the basic full-Heusler  $L2_1$  structures along the (001) and (111) direction, respectively <sup>1</sup>). As a result of different crystalline structures, the  $D0_{22}$  or  $D0_{19}$  structure exhibits different magnetic anisotropy such as ferrimagnet (FI) with perpendicular magnetic anisotropy and low saturation magnetisation <sup>2</sup>) or AF with noncollinear magnetic moments in which exchange bias effect <sup>3</sup> appears. We have successfully grown  $D0_{19}$  Mn<sub>2.8</sub>Ga<sub>1.2</sub> films which exhibits  $H_{ex}$  up to 430 Oe at 120 K <sup>4</sup>. We will control the composition of the Mn-based alloys to achieve Hex  $\geq$  500 Oe at room temperature.

In this project, Mn-based AF films with perpendicular anisotropy are developed to achieve a large magnetic anisotropy at room temperature. Both epitaxial and polycrystalline films used to deposit antiferromagnet/non-magnet multilayers, which will be patterned into a Hall bar by a combination of electron-beam and photo lithography. The epitaxial films provide an ideal single-crystal-like structure to maximise the AF signals, while the polycrystalline films are used for devices at lower cost. It is important to optimise the effective grain size in an AF film by investigating these extreme cases and controlling the effective grain size in between. We aim to achieve the signal enhancement by at least one order of magnitude, which allows the AF

spintronics to be implemented in next-generation devices.

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

Polycrystalline and epitaxial AF films were grown in York and NIMS, respectively. The polycrystalline and epitaxial samples were fabricated using a Plasma Quest high target utilisation sputtering (HiTUS) system in York and an ultrahigh vacuum sputtering system in NIMS, respectively. The stacking structures of seed layer (e.g., Ta, Ru and Pt)/Mn-based Hesuler alloys  $(5\sim30)/Co_{0.6}Fe_{0.4}$  (0 or 3.3)/Ta (5) (thickness in nm) were grown onto Si(001) and MgO(001) substrates. For the film growth, different heating treatments were carried out such as substrate heating for the growth of the Heusler alloys.

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

The polycrystalline Mn<sub>3</sub>Ga films were characterised by vibrating sample magnetometer (VSM) between 100 and 300K using the York Protocol <sup>5)</sup> in York. In polycrystalline films the AF is set below  $T_N$  to avoid damage to the AF/FM structure. The AF layer is ordered by the exchange field from the FM layer. This is done by field annealing using thermal activation giving an  $\ln(t)$  process. Temperature also causes parts of the AF to disorder and only the stable grains induce  $H_{ex}$ . For Ir-Mn, where  $T_{\rm N}$ =690K, the setting of the AF layer is often incomplete. Using this macroscopic model, temperature dependence of the magnetisation curves can be reproducibly measured. The AF is set at the setting temperature ( $T_{\text{SET}}$ ) for 90 mins, which is above the  $T_N$  of the AF film but below the Curie temperature ( $T_C$ ) of the FM film. The sample is then cooled to the thermally activated temperature ( $T_{NA}$ ). The sample is heated to the activation temperature ( $T_{ACT}$ ) for 30 mins and is measured at  $T_{NA}$ . A period of 30 mins would reverse any activated grains to their original 'set' state. These times also negate any thermal activation that may occur during the temperature rise and fall. This procedure removes the first loop training effect and measuring at T<sub>NA</sub> ensures that slow thermal training does not occur. In polycrystalline systems, individual grains have their own blocking temperature  $(T_{\rm B})$ , which can be determined by increasing the activation temperature until the loop shift becomes zero. By continuously elevating  $T_{NA}$ ,  $T_{ACT}$  becomes  $T_{SET}$ , which represents the median value of  $T_B$  ( $< T_B >$ ), which is the temperature when the reversed AF volume is equal to that of the initially set volume.  $\langle T_B \rangle$  is an indicative measure of  $T_N$  and is limited to be ~250K at this stage. In order to achieve  $< T_{\rm B}$  above 350 for device applications, the stoichiometry of the Mn<sub>3</sub>Ga films will be controlled as the next step.

Concurrently with the experiment using IrMn<sub>3</sub> films, we investigated the exchange bias effect for the stack consisting of Ru (35)/Mn<sub>3</sub>Ga (20)/CoFe (4)/Pt (2) (thickness in nm), where the layer stack and the thicknesses were chosen from the viewpoints of spin orbit torque experiment. Fig. 1 shows the in-plane magnetisation curves for the Mn<sub>3</sub>Ga / CoFe layers measured at different temperatures. No obvious loop shift was observed, indicating that the exchange bias was not induced sufficiently. A possible reason for no clear exchange bias is the deterioration of interface flatness and crystal orientation due to the layer stacking different from the previous work <sup>4</sup>). Considering the spin-orbit torque (SOT) measurement, we replaced the Pt under layer to the Ru, which might give rise to the change in the structural quality. Now, we are systematically investigating the exchange bias effect for the stack



Fig. 1 In-plane magnetisation curves for the Mn<sub>3</sub>Ga/CoFe layers measured at different temperatures.

consisting of Ru (t)/Mn<sub>3</sub>Ga (6)/CoFeB (3)/Al (2) (thickness in nm) with different Ru layer thicknesses in order to achieve the sufficient exchange bias effect.

AF films are well-known to show anisotropic magnetoresistance (AMR) signals with 90° phase shift as compared with FM films. The appearance of such signals confirms the antiparallel alignment of magnetic moments in the AF films. Physical property measurement system (PPMS) will be employed in order to measure the field angular dependence of AMR under the high magnetic field (up to  $\pm$  7 T). A typical current for the AMR measurements will be 100 µA, providing a sensitivity of the detection to be 100 nV. The AF films to be developed in this project are expected to show such signals and hence the Mn-based

Heusler alloy films prepared with different conditions will be measured. The growth and annealing conditions of the Mn-based Heusler alloy films, which show the largest phase-shifted AMR signals, will be selected as the optimised condition. We will further check if the AMR signal from the optimised Mn-based Heusler alloy films possesses negative regions to test their half-metallicity.

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

During the first year of this project, we managed to develop some Mn-based Heusler alloy films. We will continue to optimise them in the following year. The optimised AF films will be patterned into spin-Hall devices to demonstrate increased signal-tonoise ratios. A spin-Hall voltage is expected to vary when a magnetic field perpendicular to the substrate  $H_{perp}$  is applied and the magnetisation M of the electrode is tilted out of the substrate plane. Here, the spin-Hall voltage is proportional to the component of M normal to the substrate. In this study, we will use the optimised AF film to be used in the spin-Hall device to increase the spin-Hall MR, which has been reported to be on the order of  $10^{-4.6}$ , by at least one order of magnitude to achieve m $\Omega$  signals

# 謝辞(Acknowledgement)

This work is partially supported by JST CREST (No. JPMJCR17J5) and JSPS-EPSRC Core-to-Core Programme (EP/M02458X/1).

# <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) D. Zhang et al., J. Phys.: Condens. Matter 25, 206006 (2013).
- 2) H. Kurt et al., Appl. Phys. Lett. 101, 132410 (2012).
- 3) A. K. Nayak et al., Sci. Adv. 2, e1501870 (2018).
- 4) H. Wu et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 51, 215004 (2018).
- 5) K. O'Grady et al., J. Magn. Magn. Mater. 322, 883 (2010).
- 6) J. Fischer et al., Phys. Rev. B 97, 014417 (2018).

Heusler alloy films prepared with different conditions will be measured. The growth and annealing conditions of the Mn-based Heusler alloy films, which show the largest phase-shifted AMR signals, will be selected as the optimised condition. We will further check if the AMR signal from the optimised Mn-based Heusler alloy films possesses negative regions to test their half-metallicity.

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

During the first year of this project, we managed to develop some Mn-based Heusler alloy films. We will continue to optimise them in the following year. The optimised AF films will be patterned into spin-Hall devices to demonstrate increased signal-tonoise ratios. A spin-Hall voltage is expected to vary when a magnetic field perpendicular to the substrate  $H_{perp}$  is applied and the magnetisation M of the electrode is tilted out of the substrate plane. Here, the spin-Hall voltage is proportional to the component of M normal to the substrate. In this study, we will use the optimised AF film to be used in the spin-Hall device to increase the spin-Hall MR, which has been reported to be on the order of  $10^{-4.6}$ , by at least one order of magnitude to achieve m $\Omega$  signals

# 謝辞(Acknowledgement)

This work is partially supported by JST CREST (No. JPMJCR17J5) and JSPS-EPSRC Core-to-Core Programme (EP/M02458X/1).

# <u>引用文献(Reference)</u>

- 1) D. Zhang et al., J. Phys.: Condens. Matter 25, 206006 (2013).
- 2) H. Kurt et al., Appl. Phys. Lett. 101, 132410 (2012).
- 3) A. K. Nayak et al., Sci. Adv. 2, e1501870 (2018).
- 4) H. Wu et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 51, 215004 (2018).
- 5) K. O'Grady et al., J. Magn. Magn. Mater. 322, 883 (2010).
- 6) J. Fischer et al., Phys. Rev. B 97, 014417 (2018).

# 「靜電浮遊法」を用いたボロン系液体急冷による半導体準結晶の探索

研究代表者:東大新領域 木村 薫

研究分担者:東北大金研 岡田 純平 東大新領域 高橋 昂宏

Search for Semiconducting Quasicrystal by Melt-quenching of Boron-based system using "Electrostatic Levitation"

Kaoru Kimura<sup>1</sup>, Junpei Okada<sup>2</sup>, Takahiro Takahashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, Kashiwa 277-8561

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

Keywords: quasicrystal, covalent bond, metastable phase,

In this study, we searched for the boron-rich quasicrystals using the first principle calculation and synthesized them using the Electrostatic Levitation Supercooled-liquid Quenching Method (ELSQM). From the energy calculation,  $\alpha$ - and  $\beta$ -oblate were much less stable than the existing structures. As for the  $\alpha$ -1/1 approximate crystal, the approximate formula and the result of the first principle calculation agreed well. The band structure of the  $\alpha$ -1/1 approximate crystal had a gap of 0.25 eV near the Fermi energy. From the calculation of the approximate formula, the  $\beta$ -1/1 approximate crystal and the  $\beta$ -quasicrystal had formation energy similar to that of  $\alpha$ -tetragonal boron existing as a metastable phase. In pure boron,  $\alpha$ -tetragonal boron phase, which was generated only in nanobelts, was formed by ELSQM. In the Sc-B system, the solid after arc melting was a mixed phase of ScB<sub>12</sub> and ScB<sub>2</sub>. From the XRD of the quenched sample, a new phase was obtained as the main phase in the Sc-B system. The composition of the entire sample was estimated to be ScB<sub>12.34</sub> by SEM-EDX.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

準結晶は Shechtman らによる発見[1]以降、盛んに研究がなされ、いまだに興味の尽きない分野である。準結 晶の構造は準周期的で,正 20 面体対称性などに代表される高い秩序性を有し、周期性と共存できない対称性か ら、準結晶は空間充填の際に角度の異なる 2 種以上の単位胞を用いることが必須となる。準結晶の中でも、電気 伝導度の観点からみて、半導体的な挙動を示すものは、原子スケールの準周期を持つ化合物は報告されておら ず、半導体準結晶の存在の有無は固体物理学における大きな問いの一つである。半導体準結晶の探索において、 ボロンは単体が半導体であり、正二十面体 B<sub>12</sub>クラスターが安定で、正二十面体対称構造を構成しうることから 大いに期待ができる。

また、準結晶の探索において、準結晶とよく似た局所構造を持ち、並進対称性を持った構造である近似結晶 (AC)という構造群が実験的にも第一原理計算においても利用されている。近似結晶は準結晶における2種類の 単位胞(prolate と oblate)を周期的に配置した構造であり、2種類の単位胞の個数比と格子定数が異なる無限個の 種類がある。特に 1/1 立方晶近似結晶と呼ばれるものは、prolate / oblate = 5/3 = 1.666....で、準結晶における prolate / oblate =  $\tau$  (黄金数) = 1.618....に、比較的近い比率となっている。

近年、我々の研究室では、B<sub>38</sub>Ru<sub>48</sub>Ti<sub>14</sub>合金に液体急冷法を施し、ボロンを含む初めての準結晶が生成すること を報告した[2]。しかしこのボロン系準結晶の電子構造は半金属であった。また、ボロンの prolate と oblate そし て 1/1 近似結晶の構造を作成し、第一原理計算によって各構造の生成エネルギーを算出し、近似式により準結晶 の生成エネルギーの推定値を報告した。さらに単体ボロンに静電浮遊液体急冷法を施した。これにより、ナノベ ルトとしてのみ報告のあった、準安定相である α-Tetragonal boron が液体急冷によって生成することを初めて報 告した[3]。しかし、急冷試料中に準結晶とみられる相は発見されなかった。

本研究は、ボロンリッチな半導体準結晶の探索を目的とし、ボロン系化合物に対して、第一原理計算による探索と静電浮遊液体急冷法(ELQM)による探索を行った。

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

本研究では、ボロン準結晶の生成エネルギーの算出とその評価を詳細な条件設定などを統一して行った。その 後、計算結果を用いて近似式による推定を行い準結晶と 1/1 近似結晶の生成エネルギーを見積もり、生成の可能 性について議論を行った。さらに、α型 1/1 近似結晶において状態密度計算を行い、電子構造を明らかにした。 また、 $\beta$ 型準結晶の構成単位である  $\beta$ -oblate 格子の安定化の方法として原子ドープが挙げられるが、検討に 先立って  $\beta$ -oblate と  $\beta$ -prolate ( $\beta$ -boron) からなる  $\beta$ 型 triclinic 近似結晶を作成し、その構造と  $\beta$ -oblate の構造内 に原子ドープでき得る空隙が存在しているかを当研究室で開発した結晶構造空隙評価ソフト ANAlyze を用い て構造内の空隙の位置と大きさを評価した。

さらに、本研究では、静電浮遊溶融法を用いることで B 系合金を溶融させ、融点より 50K 以上過冷却したのち、液 体急冷を行い、 準安定相として半導体の準結晶を得ることを目指している。静電浮遊溶融法は、クーロン力によって浮 遊させた試料に高出力のレーザーを照射することで、試料を非接触のまま溶融することができる、これにより、融点が 2000℃を超し多くの坩堝と反応してしまうB系合金を融解させ、また、坩堝表面のような結晶成長の核が無いため大きな 過冷却を実現することができる。

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

oblateの構造は既存の報告のある構造よりも生成エネルギーが大きく、不安定であった。近似式による推定 値(*Ecoh*)がα型1/1近似結晶において第一原理計算による生成エネルギーの計算値とほぼ一致し、近似式 の妥当性が確認された。β型1/1近似結晶と準結晶の推定値はα-Tetragonal boronの生成エネルギーより も小さく、準安定相として準結晶の生成の可能性が示された。さらに、状態密度計算からボロン単体の 準結晶も半導体であることが強く期待できることがわかった。

空隙評価の結果、β-oblateには格子頂点に位置するクラスターの上下にドーナツ状に大きな空間が広がって おり、β-boronで原子ドープが確認されている3種の空隙よりも体積が大きいと見積もられた。triclinic 近似 結晶ではβ-oblate、β-prolate 由来の空隙に続いて、二つの接合面にまたがって11.96Åほどの原子をドープする のに十分な大きさの空隙が形成されていることが分かった。

ドープ候補の原子を選定するために結晶データベース ICSD から2元系ボライドの結晶構造を収集し、それ らの状態密度計算を行い半導体準結晶生成の可能性の高いものを探索した。その結果、結晶構造内のボロン のモル比率が高く、正二十面体クラスターを持つ構造の化合物が有望であると考え、Sc、Y、Ti、Na、Alの ボライドに候補を絞り込んだ。

絞り込んだ化合物のうち、ScとYについて、ボライドの静電浮遊液体急冷実験を行った。静電浮遊液体 急冷実験に先立って、Sc-BとY-Bの母合金を作成した。 $\beta$ -boronの粉末とScのチップを、計算でギャップを 持つことを確認したSc<sub>13.7</sub>を狙った組成である13.7:1のモル比で混ぜ、Arc溶解によって母合金を作成した。母 合金をX線回折測定(XRD)および走査型電子顕微鏡による測定(SEM-EDX)により評価した。母合金はScB<sub>12</sub> とScB<sub>2</sub>の混相であった。マイクロカッターを用いて母合金を2mm角に切り出し、静電浮遊中に回転や振動に よって試料が電極間から飛び出してしまわないように、より対称性のよい球にArc溶解することで整形した。Y-BについてはBの粉末とYB<sub>6</sub>の粉末をB:Yのモル比で 66:1の母合金と、12:1の母合金を作成した。それぞ れ、YB<sub>66</sub>の単相資料とYB<sub>12</sub>とYB<sub>6</sub>の混相であった。

Sc-Bの静電浮遊液体急冷試料はXRDから、Sc-B系では新規の相が主相として得られた。SEM-EDXによって試料全体の組成はScB<sub>12.34</sub>と見積もられた。YB<sub>66</sub>の急冷では、YB<sub>66</sub>のピークに加えて、Y-B系の既報の化合物では帰属されないピークが見つかった。Y-B系の混相試料の急冷では、冷却曲線中に相転移による放熱とみられる温度上昇が2回確認され、安定相の他に準安定相の存在が示された。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

第一原理計算で、α型 1/1 近似結晶では推定値と計算値がほぼ一致した。この結果から、β型 1/1 近似結 晶や準結晶が、準安定相として生成する α-Tetragonal boron よりも安定だと推定した。二元系ボライドの内 Sc、Y、Ti、Na、Alのボライドが半導体準結晶生成の有力候補であることを示した。静電浮遊液体急冷実験を Sc-Bと Y-B について行い、Sc-Bと YB<sub>66</sub>で新規相を得た。Y-B系混相試料において、準安定相の存在の可 能性を示した。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

結晶材料化学研究部門の宇田聡先生には、私どもの研究に、静電浮遊溶融装置を使わせていただき、大変感謝

しております。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951 (1984).
- [2] Y. Miyazaki, J. T. Okada, E. Abe, Y. Yokoyama, and K. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., 79, 073601 (2010).
- [3] 木村薫、岡田純平、滝沢健太、東北大学金属材料研究所共同利用報告書 (2018).

# データ駆動型のコロイド結晶成長研究に向けた数値情報抽出

研究代表者:理研 AIP 沓掛 健太朗 研究分担者:東北大金研 野澤 純

Numerical data extraction for data driven crystal growth of colloidal particles Kentaro Kutsukake<sup>1</sup>, Jun Nozawa<sup>2</sup> <sup>1</sup>Center for Advanced Intelligence Project, RIKEN, Tokyo 103-0027 <sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: colloidal crystal, data driven, particle tracking, image processing, diffusion coefficient

We developed an image analysis algorism to quantitatively investigate migration of colloidal particles in a solution. Positions of the particles in each image of the observation movie were exactly determined through image processing and particle detection algorism. Adsorption and desorption of the particles on the substrate were taken into account to avoid detection and tracking errors. The detected particles were identified across the images and the distance of particle movement was calculated. Finally, diffusion coefficient was evaluated based on these big data of the particles.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

コロイド結晶(規則的に配列したコロイド粒子)の結晶成長プロセスは、光学顕微鏡で観察可能であることから、ガラス相転移や核形成など相転移に関わる様々な物理現象を理解するためのモデルとして活発に研究されている。また、コロイド結晶をフォトニック結晶へ応用する研究も注目を集めている。本研究ではコロイド結晶成長において、ビックデータに基づく(すなわちデータ駆動型の)手法による結晶成長機構の解明を目指した。ここでは、コロイド結晶が成長する過程の動画から個々のコロイド粒子を追跡し、粒子移動を数値情報として抽出し、粒子移動の拡散係数を求めたので報告する。

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

コロイド粒子として粒径 500nm の緑色蛍光修飾された Polystyrene を用い、スライドガラス上の粒子運動を光 学顕微鏡で観察した。撮影された動画はフレーム画像ごとに、画像処理による粒子の輝度ムラ補正および2 値化 による粒子領域の抽出を行った後、粒子クラスターをナンバリングし、その重心座標を求めた。このとき粒子ク ラスターの画像ピクセル数からクラスターに含まれる粒子数を求めた。さらに、時間的に連続するフレーム画像 を比較して最もユークリッド距離が近いクラスターを同一のクラスターとして追跡し、各クラスターの移動距離 を求めた。ここで、同一クラスターが競合する場合は、移動距離が最も大きくなる組合せをとらないものとした。 また追跡アルゴリズムでは、スライドガラス上への粒子の吸着と脱離による粒子の出現と消滅を考慮した処理も 行った。画像処理パラメータの最適化やアルゴリズムの改善により、追跡エラーとなるクラスターの割合は最終 的に 1/1000 以下を得た。

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

図1に、上記の粒子解析前後の観察画像を示す。画像処理および画像解析によって、画像中の個々のコロイド 粒子が検出され、複数の粒子から構成される粒子クラスターは、一つのクラスターとして識別されたことが分か る。また各クラスターの重心座標も正確に得られている。このような処理を動画中のすべての画像に対して行い、 さらにクラスターの位置の追跡を行った。図2に、解析の結果得られた4フレーム間(0.13s)でのクラスター移 動距離の頻度分布を示す。1粒子および2粒子クラスターそれぞれ約7万、8千のクラスター移動を解析した。移 動距離が0近傍の分布には、スライドガラスに固着してしまった粒子が含まれるため、拡散係数の解析では除外 した。両分布をガウス関数でフィッティングし、拡散の式から拡散係数を求めると、それぞれ 0.097 および 0.071 µm<sup>2</sup>/s と求まった。フィッティング誤差に起因する値の誤差は、約1%であった。従来の手動で粒子を追跡する方 法では100個程度の粒子の解析にとどまっていたことに対し、格段に多い数の粒子を解析することで拡散係数値 を非常に小さな誤差で求めることが可能となった。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本共同研究では、溶液中のコロイド粒子の観察動画に対して、粒子クラスターの検出、追跡を行うアルゴリズ ムを作成し、大量のクラスターの挙動を数値情報として抽出した。得られた大量データを統計処理することで、 粒子クラスターの拡散係数を高精度で得た。得られた値は、従来の人の手による処理に比べて、はるかに高い精 度であった。今後さらに同様の手法を他の解析に適用することで、データ駆動型のコロイド結晶成長研究を発展 させる。

### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究での動画解析においては、名古屋大学未来材料・システム研究所の石川晃平博士に助言をいただいた。



図1(a)観察画像。(b)解析後の画像。数字は各クラスターの識別番号を、円は質量中心の座標を示す。



# 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:三重大 小泉 晴比古 研究分担者:東北大金研 宇田 聡<sup>1</sup>

Relationship between solution structure and crystal quality for solution growth

Haruhiko Koizumi, Satoshi Uda<sup>1</sup>

Strategic Planning Office for Regional Revitalization, Mie University, 1577 Kurimamachiya-cho, Tsu city 514-8507 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: solution growth, crystal quality, dynamics of solvation, x-ray diffraction

Equal-thickness fringes that are attributed to the Pendellösung effect were clearly observed in the region of a tapered tetragonal hen egg white (HEW) lysozyme crystal with a wedgelike edge, which indicates that the misorientation between subgrains was on the order of  $10^{-4_{\circ}}$ . This is attributed to control of the dehydration process for crystal growth from solution, which plays an important role. Oscillatory contrast was also observed in X-ray topographs from regions of the same thickness in the crystals. This indicates that the quality of the grown tetragonal HEW lysozyme crystal is close to perfect, as in the case of Si and Ge,

## <u>1. 緒言</u>

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<sup>(1, 2</sup>、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、結晶の完全性が向上することを明らかにした<sup>(3</sup>。本研 究では、更なる分子周りの水分子のダイナミクスの制御を行うことで、タンパク質結晶においても Si や Ge といった限られた結晶でしか達成されていない完全結晶の育成に成功したので報告する。

# <u>2. 実験方法</u>

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 中に含まれる NaCl 分子を取り除いた。そして、リゾチーム濃度が 20 mg/mL、沈殿剤である NaCl 濃度が 1.20 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。

育成された結晶の評価においては、Ω scan 測定(ロッキング・カーブ測定)では、高エネルギー加速器研究 機構の BL20B が、X 線トポグラフ観察では、あいちシンクロトロン光センターの BL8S2 が用いられた。

#### 3. 結果および考察

Fig. 1 に NaCl 濃度を 1.20 mol/L として育成され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 の配向不整を示している。Fig. 1 から NaCl 濃度を 1.20 mol/L として育成された正方晶リゾチームの配 向不整を見積もると、0.00041°と 10<sup>-4</sup>のオーダーに 達することが明らかになった<sup>(4</sup>。これは、Si や Ge といった限られた結晶でしか達成されていない完全 結晶の育成が、タンパク質結晶においても達成され たことを示している。

このような完全結晶における X 線の回折現象では、 入射された X 線は結晶内で多重反射を引き起こすこ とが知られている。X 線トポグラフィでこのような 完全結晶を観察すると、結晶の楔形状の部分で運動 学的回折に起因するフリンジを観察することができ る。Fig. 2 に NaCl 濃度を 1.20 mol/L として育成され

た正方晶リゾチームの X 線トポグラフ像を示す。期待されたように、結晶の楔形状の部分で明瞭なフリンジを観察することができ、かつ、結晶の厚さが一定の部分では、動力学的回折に起因した振動コントラストも観察できた<sup>(4</sup>。これらの結果は、溶液成長においては、脱溶媒和過程が育成される結晶の完全性を大きく支配していることを示している。

#### <u>4. まとめ</u>

本研究を行うことにより、溶液成長では溶媒和のダイナミク スが結晶の完全性に多大な影響を及ぼしていることを示すこと ができた。今後はさらに、結晶成長学的観点から、脱溶媒和過 程が関与する結晶性向上のメカニズムを明らかにしていく。

#### 引用文献

- K. Aoki, K. Shiraki, T. Hattori: Applied Physics Letters 103 (2013) 173704.
- K. Aoki, K. Shiraki, T. Hattori: Physical Chemistry Chemical Physics 18 (2016) 15060.
- H. Koizumi, S. Uda, K. Tsukamoto, K. Kojima, M. Tachibana, T. Ujihara: Crystal Growth & Design 18 (2018) 4749.
- H. Koizumi, S. Uda, K. Tsukamoto, K. Hanada, M. Tachibana, and K. Kojima: Crystal Growth & Design 19 (2019) 5955.



**Fig. 1** Relationship between  $\sin^2 2\theta / \lambda^2 \cdot \beta^2$  and  $\sin^2 2\theta / \lambda^2$  for tetragonal HEW lysozyme crystals grown with a NaCl concentration of 1.20 mol/L. Analyses were performed using a beam spot size of 258 µm (40 pixels).



**Fig. 2** Synchrotron monochromatic-beam X-ray topograph of a HEW lysozyme crystal obtained using the 110 reflection for a crystal grown with a NaCl concentration of 1.20 mol/L.

# 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

We studied crystallization of charged colloids in the coexistence of linear polymers, due to depletion attraction. In particular, we focused on an influence of the particle size on the crystal shape. The crystallization process of charged polystyrene particles (diameter = 207 - 1000 nm) + sodium poly(acrylic acid) systems were examined by means of confocal laser scanning microscopy. The crystal shapes significantly varied depending on the particle size. For the smaller particles, the crystals were more significantly facetted, while larger particles formed less ordered aggregates. The observed change in the crystal phase was explainable in terms of decreases in attraction energy (per an unit cross sectional area) on increasing the particle size.

## <u>1. 緒言</u>

コロイド粒子の分散液に線状高分子を溶解させた系 では、粒子間の狭いギャップに高分子鎖が侵入できない ため、ギャップとバルクの間で高分子濃度に差が生じる。 この濃度差により浸透圧差が生じるため、粒子間に枯渇 引力と呼ばれる見かけの引力が働く(Fig.1)。引力系コロ イドでは、非結晶相中の粒子濃度は結晶中より十分小さ くでき、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(Fig.2 に一例を示す)。

本報告者らはこれまでに、金属材料研究所 宇田 聡 教授、野澤 純 助教と共同研究を実施し、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集積してきた。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られる。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に、2018 年度から検討を開始 した。昨年度は、壁面の影響がない 3 次元的な結晶の成長過程につ





Fig.1 枯渇引力の模式図



Fig.2 枯渇引力による結晶化の例

いて、原子系との類似点、相違点を検討した。引き続き本年度は、粒子サイズの結晶形状への影響を検討した。

## 2. 実験方法

 Table 1 に示す 5 種類の粒径

 dを持つポリスチレン(PS)粒

 子(Thermo 社)を用いた。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

粒径 d[nm]	207	253	423	601	1000				
有効電荷数Zeff	1330.3	1705.1	5799.6	32759	21753				
有効電荷密度 $\sigma_{ m eff}[\mu C/cm^2]$	0.159	0.136	0.165	0.463	0.111				
Lot No.	187803	42898	42669	35696	174419				

Table 1 コロイド粒子の特性

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。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。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

粒径による結晶形の変化を検討した(昨年度も一部予備検討を実施した)。ポリスチレン粒子濃度 Gs = 0.24vol%、 高分子濃度 Golymer = 0.06wt% となるように試料を混合し4日間静置した後に、顕微鏡観察を行った。結晶の顕 微鏡画像の一例を Fig.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、無秩序で丸みを帯びた凝集体様の構造が生成し、また微結晶粒の会合構造が観察された。



Fig.1二次元結晶の光学顕微鏡画像

枯渇引力系における2粒子間の相互作用は、静電斥力、ファンデルワールス(vdW)力、枯渇引力の和として 与えられる。相互作用ポテンシャルUを、Yukawa ポテンシャル、vdW ポテンシャル、および Asakura-Oosawa ポ テンシャルの総和として計算した。



Fig. 4 (a) 2 粒子間の相互作用ポテンシャル (b) ポテンシャルの総和



Fig. 5(a)相互作用ポテンシャルの極小値と線形近似曲線(b)粒径と Asakura-Oosawa ポテンシャルの関係 (h:粒子の表面間距離)

枯渇相互作用は枯渇領域が重なった部分体積Vと高分子の数濃度 $n_b$ に比例した大きさを持つ引力であり、半径 R のコロイド粒子の周りに  $\sigma/2$  の厚さの枯渇領域を有するコロイド粒子について考えると、このコロイド粒子の中 心間距離rが2 $R + \sigma = 2R_d$ より小さくなった時、コロイド粒子間に引力が働く。この時、枯渇引力が効果的な範囲 $R_d$ は、

$$R_d = R + \frac{\sigma}{2}$$

となる。この時の重なり体積Vovは

$$V_{\rm ov}(r) = \frac{4\pi}{3} R_d^3 \left[ 1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R_d} + \frac{1}{16} \left( \frac{r}{R_d} \right)^3 \right]$$

となり、枯渇引力(Asakura-Oosawa)ポテンシャルU<sub>AO</sub>(r)は、

$$U_{AO}(r) = -n_b k_B T V_{ov}(r) \qquad 2R \le r \le 2R_d$$
$$= 0 \qquad r \ge 2R_d$$

と書ける。ここで $n_b$ は高分子の数濃度、 $k_B$ はボルツマン定数、Tは温度である。

Fig.4 に、5 種類の粒径の PS 粒子の  $C_{polymer} = 0.06wt$ %におけるポテンシャルと、それらの全ポテンシャル を重ね描きした結果を示す。いずれの場合も、相互作用ポテンシャルは極小値 $U^*$  (< 0) を持った。すなわち、粒 子同士は互いに引き付け合い、その位置関係は準安定的な極小値における表面間距離によって決定付けられると 考えられる。Fig.5 に、粒径と $U^*$ および  $U_{AO}$ の関係を示す。粒径の増加に伴い、相互作用ポテンシャルの極小値 は減少し、2 粒子間の引力は増加した。粒子間ポテンシャルから、ステップエネルギー密度 (ステップ自由エネ ルギー) γ を計算したところ、粒径が大きいほど γ は減少することが予測された。観察された結晶形状の粒 径依存性は、 γ の粒径依存性に基づいて説明できると考えられ、現在検討を続けている。

# <u>4. まとめ</u>

本年度は、枯渇引力コロイド系の結晶化に対する粒径の影響を主として検討した結晶の形状は、粒子間ポテ ンシャルから導かれた、ステップエネルギー密度により説明できると思われ、検討を続けている。粒子の2 体間ポテンシャルを用いた議論は、コロイド科学の分野の方法論であり、ステップエネルギー密度は結晶成 長学で用いられる概念である。本研究を通して、これらの分野の接点が探れるものと期待している。

## <u>謝辞</u>

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。

# <発表文献>

論文

Growth and One-Dimensional Heteroepitaxy of Binary Colloidal Crystals Jun Nozawa, Satoshi Uda, Akiko Toyotama, Junpei Yamanaka, Hiromasa Niinomi, Junpei Okada, *Crystal Growth & Design*, **20**, 3247-3256 (2020).

Suxia Guo, Jun Nozawa, Masashi Mizukami, Kazue Kurihara, Akiko Toyotama, Junpei Yamanaka, Hiromasa Niinomi, Junpei Okada, Satoshi Uda, Effect of Substrate on Nucleation Rate of Two-Dimensional Colloidal Crystals, *Crystal Growth & Design* **19**, 3215-3221 (2019).

## 学会発表

A.Toyotama, A.Fukushima, M.Ioka, T.Okuzono, S. Uda, J. Nozawa, and J. Yamanaka, "2D crystallization of submicron-sized gold particles", Okinawa Colloids 2019 (Okinawa, November 3-8, 2019)

J. Yamanaka "3D and 2D colloidal crystals of submicron-sized gold particles"(Invited Lecture). Post conference of Okinawa Colloids 2019 (Okinawa, November 9, 2019)

# 光電子ピンセットを用いた電場勾配操作によるタンパク質の結晶化の研究

研究代表者:北大低温研 山﨑 智也 研究分担者:東北大金研 新家 寛正

The study of protein crystallization by the control of electric field gradients using optoelectronic tweezers Tomoya Yamazaki<sup>1</sup>, Hiromasa Niinomi<sup>2</sup> <sup>1</sup>GInstitute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Dielectrophoresis, Optoelectronic tweezers, Protein crystallization, In situ observation

Protein crystals and its hybrids are expected to be applied as functional materials. However, it is still difficult to treat protein crystals as materials because the control of protein crystallization is still challenging. To overcome this difficulty, we suggest that the trapping of molecules by dielectrophoresis, which is a main technique for optoelectronic tweezers, is possible principle to control protein crystallization. Here we consider applicability of dielectrophoretic particle manipulation technique to crystallization by applying the principle to the crystallization of colloidal nanoparticles. We observed pearl chains formed by dielectric polarization of colloidal particles because of electric field created by applying alternating voltage to the specially-designed electrodes for the dielectric trapping inside of a crystallization cell with solution flow system. These pearl chains were held between electrodes by dielectrophoretic force. Structural aggregates of pearl chains were formed at the narrowest gap between electrodes when the flow rate of a colloidal solution was sufficient.

# <u>1. 緒言</u>

タンパク質は分子量が数万~数十万の巨大分子であり、生体内での物質の輸送や生化学反応の触媒、免疫など 重要な役割を担っている。一方で、タンパク質の結晶はその分子の立体構造解析に用いられてきたが、近年では 金やゲル等とのハイブリッドが触媒や圧電素子への応用が提案され、材料としての期待もなされるようになって きた(1,2)。しかしながら、タンパク質分子の立体構造解析を背景にタンパク質の結晶化を促進したり、そのメカ ニズムを理解したりする試みがなされてきたが、タンパク質の結晶化を制御することは未だに困難である。

タンパク質の結晶化を制御する試みとして、電場・磁場等の外場の印加、タンパク質分子の光化学反応、過飽 和溶液中へのパルスレーザー照射などの手法が主に検討されてきている。本研究では、タンパク質の結晶化を促 進する新たな手法として、溶液中の粒子の集団的操作が可能である光電子ピンセット(3)の概念の応用を検討した。 一般的な光電子ピンセットでは、誘電体粒子を含んだ溶液を、互いに交流電場が印可された伝導性基板と光伝導 性基板で挟み、粒子操作を行う。光伝導性基板の任意の位置に光を当てることで、光伝導性基板の照射された箇 所のみ電気伝導率を上昇させ事実上の電極とする。これにより、溶液中には不均一な電場(電場勾配)が発生し、 電界にさらされ分極した誘電体粒子には、電場勾配に起因する誘電泳動力F<sub>DEP</sub>が働き、粒子が電界強度の強い空 間へ移動する誘電泳動現象が生じる。このときの誘電泳動力は、

# $F_{DEP} = 2\pi\varepsilon_m r^3 Re[\tilde{f}_{CM}]\nabla E^2$

で与えられる( $\varepsilon_m$ : 媒質の誘電率、r: 粒子の半径、 $Re[\tilde{f}_{CM}]$ : クラウジウス・モソッティ因子の実数部、 $\nabla E$ : 電場 勾配)。このような原理は、マイクロメートルからサブマイクロメートルのコロイド粒子の集団的捕捉に一般的に 適用されている。本研究では、この現象を利用したタンパク質分子を空間的に捕捉・濃集による結晶化制御を着 想した。本手法の利点はタンパク質分子にダメージを与えることなく任意の位置へ分子群を輸送、捕捉し、局所 的なタンパク質濃度の上昇が期待できることである。本研究では、タンパク質の結晶化への応用を視野に入れつ つ、誘電泳動力による粒子操作技術の取得、及び、結晶化への応用の検討を行った。

## 2. 実験方法 (Experimental procedure)

光電子ピンセットによる粒子操作を行うには、光伝導性基板の導電率が試料溶液よりも大きくなる必要がある。

一般的な光伝導性基板の導電率はタンパク質結晶化溶液よりも小さい。また、溶液中の粒子に有効な誘電泳動力 が働いているかどうかを確かめるには個々の粒子の動きを捕捉する必要がある。そこで今回は、導電率の大きい Pt 電極と光学顕微鏡により個々の粒子が観察可能なコロイド粒子を用いて"その場"観察を行った。試料にはポ リスチレンコロイド溶液 (500 nm Polybead Polystyrene Microspheres, Polysciences, Inc.)を超純水で 1000 分の 1 に 希釈して溶液を用いた(希釈後の粒子数は  $3.64 \times 10^7$  /mL)。また、誘電泳動現象を生じさせるために用いた溶液 セルを図 1 に示す。溶液セルはアモルファス窒化シリコン薄膜の観察窓のついた 2 つシリコン基板からなり、こ の間に試料溶液と厚み 1 µm のスペーサーを挟み込むことで、2 つの基板の間に溶液層を作製し(図 1 左)、シリ ンジポンプを用いて試料溶液を流した(流速は 3 µL/min)。また、片方のシリコン基板には白金電極薄膜が蒸着 されており(図 1 右)、電極薄膜にファンクションジェネレータを接続し電圧(100 kHz、10 V<sub>pp</sub>)を印加した。溶 液中の粒子の"その場"観察には光学顕微鏡(位相差顕微鏡)を用い、画像の取得には CMOS カメラ(UI-3180CP, IDS Imaging Development Systems GmbH)を用いた。





図1. 作製した溶液セル(左)と電極付きのシリコン基板(右)の模式図。

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

観察された実験結果の1例を図2に示す。個々のコロイド粒子が可視化できており、電極に電圧を印加すると、

パールチェーンと呼ばれるコロイド粒子が分極し引 き合うことで鎖状に集合する構造を形成した。この構 造は一般的に電場の方向に沿って形成するため、今回 の条件では電極から伸びるように形成する様子が観 察された。また、電極だけではなくシリコン基板から も伸びている様子が観察された。これはシリコンが電 極として働いていることを示しており、今後の溶液セ ルの設計に重要な指針を与える結果である。また、溶 液セル中にコロイド溶液を流してコロイド粒子を供 給しているが、この溶液の流れの力が結晶化に大きな 影響を与えることを示唆する結果が得られた(図3)。 溶液セル中で最も電場勾配が強い箇所(Pt 電極とシリ コン基板間が最も狭いところ)では、電極とシリコン 基板を橋渡しするようにパールチェーンが形成、捕捉 された(図3左)。ここで形成されたパールチェーン



図2. 溶液セル中で観察されたコロイド粒子のパー ルチェーン。中央、及び、上下に見える黒い箇所がそ れぞれ Pt 電極、シリコン基板で、白い粒子がポリス チレンコロイド粒子である。スケールバーは 50 µm。

は、溶液の流れが強すぎると破壊され、構成しているコロイド粒子は流されてしまう。一方、適切な強さの溶液 の流れは、この箇所にパールチェーンを留め、次にくるパールチェーンを堆積させるように働く(図3中)。これ が繰り返されることで、Pt 電極とシリコン基板の間にコロイド粒子による構造体が形成された(図3右)。パール チェーンを構成しているコロイド粒子の間隔はほぼ一定であるが、パールチェーン間の間隔はパールチェーンが 堆積するにつれて短くなる様子が見られた。このことは、本手法により格子間隔を制御した構造体が作製できる ことを示唆する。



図3. 電極間に形成されたコロイド結晶の成長。左の図を基準として、51 秒後(中)、125 秒後(右)である。 溶液は図の左側から右側に向かって流れている。スケールバーは 20 µm。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

今回は誘電泳動力を用いてコロイド粒子を操作、集合させる試みを行った。コロイド粒子が分極することによ りパールチェーンが形成し、これを電極間に捕捉することができた。また、誘電泳動力によるコロイド粒子農集 と溶液の流れの力との組み合わせにより、結晶化が可能であるだけでなく、格子間隔を制御できる可能性を示唆 する成果も得られた。一方、電場勾配を大きくする(電極間の距離を狭めることが有効)ことで、タンパク質分 子に対しても有意に働く誘電泳動力を得られることが期待できる。そのため、本成果はタンパク質分子の集合、 捕捉のみならず、タンパク質を能動的に結晶化させる可能性を示唆する。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- 1. Vekilov PG (2011) Gold nanoparticles: Grown in a crystal. *Nat Nanotechnol* 6(2):82–83.
- 2. Baneyx F (2018) Perfect union of protein and gel creates hyperexpandable crystals. *Nature* 557(7703):38–39.
- 3. Wu MC (2011) Optoelectronic tweezers. Nat Photonics 5(6):322–324.

# 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 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> melt by an electrostatic levitation furnace Chihiro Koyama<sup>1</sup>, Takehiko Ishikawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JEM utilization center, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Tsukuba 305-0051 <sup>2</sup>Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, Tsukuba 305-0051

Keywords: metallic glass, amorphous alloys, rapidly solidification, supercooled liquid (not more than 5 keywords)

Crystalline yttrium aluminum garnet ( $Y_3Al_5O_{12}$ : YAG) is used as laser host materials due to the excellent photonic and mechanical properties. The liquid can be deeply undercooled to solidify as YAG as well as non-equilibrium crystal phase and glass. To understand the solidification and the liquid properties, the viscosity was measured by using electrostatic levitation and drop oscillation techniques. The levitation and melting were achieved using Coulomb force and CO<sub>2</sub> lasers under vacuum. The variation of viscosity with temperature were fitted with a non-Arrhenius viscosity equation, which showed that YAG liquid is fragile. By analyzing the fragility of YAG liquid, it was found that the liquid is more fragile than SiO<sub>2</sub> liquid and stronger than molecular liquids.

#### <u>1. 緒言</u>

イットリウムアルミニウムガーネット (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; 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。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250 K付近でYAG融液が凝固した際には、YAlO<sub>3</sub> (YAP)とa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の共晶が析出す る<sup>1)</sup>。過冷却がさらに進み、核形成が起きず融液が凝固すると、ガラス相が析出する<sup>2,3</sup>)。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する報告<sup>2)</sup>や、過冷却領域において液-液相転移の存在 を示差する報告<sup>4)</sup>もされている。このようにYAGの過冷却融液は特異な特徴を有し、様々な非平衡相が析出する ため、融液構造や熱物性値、特にガラス化に直接寄与する粘性に興味が持たれている<sup>4,6</sup>)。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た方法で、YAGやその近傍組成において調べ られてきた<sup>4,5</sup>)。一方、粘性においては、融点付近での熱物性測定<sup>6</sup>はあるものの、過冷却領域での測定は行われて いない。これは、従来の熱物性測定では、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。

そこで本研究では、非接触で過冷却状態を容易に制御できる静電浮遊法<sup>7-9)</sup>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、レーザー出力を制御することで過冷却度を容易に変えることができる。さらに液滴振動法 <sup>10,11)</sup>を組み合わせることで液滴の粘性を測定することができる。

本論文では、静電浮遊法で測定されたYAG融液の粘性の温度依存性と粘性解析から得られたガラス化の指標を示すフラジリティ<sup>11</sup>について報告する。

## <u>2. 実験方法</u>

#### 2.1 静電浮遊炉

試料の浮遊溶融は、図1に示す静電浮遊炉<sup>7,8)</sup>を利用し実施した。試料(1)は、直径2mm程度の球状多結晶体を用いて、ステンレス製のチャンバー内に装填した。ターボ分子ポンプで真空排気(10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>Pa)後、電極(2) で鉛直方向に、横電極(3)で水平方向に電圧(7-13kV)を印加し、試料を浮遊させた。試料の浮遊溶融は、

図1に示す静電浮遊炉7.8)を利用し実施した。試料(1)は、直径 2mm程度の球状多結晶体を用いて、ステンレス製のチャンバ ー内に装填した。ターボ分子ポンプで真空排気 (10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>Pa) 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) (100W, 10.6µm)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 0.9µmおよび0.96µm, 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(主に赤外光)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て試料の影を紫外光領域で 撮影した。カメラのピクセル当たりの長さ補正には、直径2mm のSUS製ベアリング球を用いた。

#### 2.2 粘性測定

粘性係数は、図2(a)に示す測定システム%を利用して、液滴 を振動励起させ、励起後の減衰時間10から決定した。

液滴の振動励起は、上電極に位置制御用の電圧に正弦波電圧 を重畳印加することで行った。また、モード2(図2(b))の振 動励起が起きるように、振正弦波の周波数を調整した。振動励 起後は振動用の電圧印加を停止させ、減衰過程の液滴振動(鉛 直方向の直径の変化)を、スリットを通してフォトディテクタ ーの受光の変化として検出した(図3)。液滴がモード2の振動 励起した場合、減衰時間(r)と粘性係数(n)には以下の関係<sup>10)</sup>が成 り立つため、

$$\eta = \frac{\rho r^2}{5\tau} \tag{1}$$

フォトディテクターで検出した減衰曲線から得られるtからnを 決定した.尚,密度pは、浮遊溶融時の体積と測定後の重量から 決定した。さらに体積は、背景光で撮影した試料の輪郭抽出から 得られた半径rを利用して求めた。

### 3. 結果および考察

3.1 YAG融液粘性係数の温度依存性

図4にYAG組成融液の粘性係数測定結果を示す。横軸T<sub>e</sub>/Tは、温度の逆数にガラス転移T<sub>e</sub>をかけた値である。 Tg(1153K)は浮遊法でガラス化させたYAG試料を利用して示差熱分析装置により決定した。Fratelloらにより回 転円筒法での測定(図4▲)は、融点(T<sub>m</sub>=2240K)付近の2243K≦T≦2343の範囲で粘性が得られている。一方、 本研究(図4•)では、浮遊法の効果により不均一核形成が抑制されたため、過冷却領域を含めたより広い温度領 域(2010 K≤T≤2430)で測定された。次に得られた粘性係数を、非アレニウス型の粘性モデル式(2)で最適化 した(図4実線)。

$$\log_{10} \eta(T) = A + (12 - A) \frac{T_g}{T} \left[ \left( \frac{m}{12 - A} \right) \left( \frac{T_g}{T} - 1 \right) \right]$$
(2)

 $A = \log_{10} \eta_{\infty}$ 



合わせた粘性測定法 (b) 振動モード2 における液滴形状の変化



図3浮遊液滴の振動減衰カーブ

(2) 式は、はMauroら<sup>12)</sup>によって提案され、従来の非アレニ ウス型の粘性式 (Vogel–Fulcher–Tammann式やAvramov–Milchev 式)に比べて少ないフィッティングパラメータ ( $\eta_{\infty}$ とmの2つの み) で最適化が可能であり低温領域でも実験値と良く合う。mは ガラス化の指標であるフラジリティ<sup>11,12)</sup>を表し(3) 式として表 すこともできる。

$$m = \frac{d \log_{10} \eta}{d(T_g / T)} \Big|_{T = T_g}$$
(3)

mが小さい値の場合アレニウス型の式でも粘性の温度依存性を 記述することができ、ガラス化が非常にしやすい。代表的な液 体として、SiO<sub>2</sub>が挙げられ,mは20程度の値<sup>12)</sup>を示す。一方、 mが大きな値の場合,非アレニウス型の粘性の温度依存性を示

化し易いSiO2と分子性液体との中間の値を示した。

し、ガラス化が非常にし難く、代表的な液体としてテルフェニル等(*m*=100)の分子性液体が挙げられる。YAG においては(2)式のフィッティングの結果、*m*は53であり、ガラス 四4 YAG液体粘性の温度依存性(*T<sub>g</sub>*/*T*)

次に、Weberらによって予想された高過冷却領域での粘性(図4点 線枠<sup>3</sup>)とフィッティングから得られた外挿値を比較した。Weberらは、YAG融体をガス浮遊法で、過冷却領域ま で冷却し、過冷却液体にワイヤーを挿入し高速で引き戻すことでガラス状ファイバーを作製した。ガラスファイ バーを作製するには、液体の粘性を10<sup>4.5</sup>-10<sup>5.5</sup> mPa・Sまで下げる必要があることが経験的に知られており、Weber らは、ファイバーが作製できた温度での粘性を経験則から決定した。しかしながら、予想された粘性係数は、本 研究よりも1桁から2桁小さく、予測よりもYAG融液は、フラジリティが大きいことが示唆された。この誤差に関 して、さらに広い温度領域での粘性測定し、粘性のモデル式の検討することで、今後詳細を明らかにしていく。

#### <u>4. まとめ</u>

静電浮遊法を利用してYAG組成融液の粘性係数を測定した。先行研究と比較してより広い、過冷却領域を含めた温度領域で粘性が測定された。非アレニウス型の粘性式で実験データを最適化した結果、YAG組成融液のフラジリティは、ガラス化がしやすいSiO2と比較して、2倍程度であり従来考えられていた値よりも大きいことが示唆された。

#### 謝辞

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。

## 引用文献

- B. Cockayne and B. Lent, "A complexity in the solidification behavior of molten Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>", J. Crystal Growth 46 371 (1979).
- S. Aasland, P.F. McMillan, "Density-driven liquid–liquid phase separation in the system AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Nature 369 (1994) 633.
- J.K.R. Weber, J.J. Felten, B. Cho and P.C. Nordine, "Glass fibres of pure and erbium- or neodymium-doped yttria-alumina compositions", Nature 393, 25 (1998).
- 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, "Detection of First-Order Liquid/Liquid Phase Transitions in Yttrium Oxide– Aluminum Oxide Melts", Science 322 (2008) 566.
- J.K.R. Weber, S. Krishnan, S. Ansell, A.D. Hixson, P.C. Nordine, "Structure of Liquid Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG)", Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 3622.
- 6) V.J. Fratello, C.D. Brandle, "Physical properties of a Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> melt", J. Crystal Growth 128 (1993) 1006.



- 7) W. -K. Rhim, S. K. Chung, D. Barber, K. F. Man, G. Gutt, A. J. Rulison, R. E. Spujt, "An electrostatic levitator for high-temperature containerless processing in 1-g", Rev. Sci. Instrum. 64 2961 (1993).
- 8) T. Ishikawa, J.T. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, "Thermophysical Property Measurements of High Temperature Melts Using an Electrostatic Levitation Method", JJAP 50 11RD03 (2011).
- 9) W.-K. Rhim, K. Ohsaka, P.-F. Paradis, R.E. Spujt, "Noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation", Rev. Sci. Instrum. 70 2996 (1999).
- 10) L. Rayleigh, "On the capillary phenomena of jets", Proc. R. Soc. London 29,71 (1879).
- 11) C.A. Angell, Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, Science 267, 1924 (1995).
- 12) J.C. Mauro, Y. Yueb, A.J. Ellison, P.K. Gupta, and D.C. Allan, "Viscosity of glass-forming liquids", PNAS 106 19780 (2009).

# 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 木村 智遥

Development of novel hydrogen storage materials with controlled ion mobility Yuki Nakagawa<sup>1</sup>, Shigehito Isobe<sup>2</sup>, Tomoharu Kimura<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628 <sup>2</sup>Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

<sup>2</sup>Division of Quantum Science and Engineering, Graduate School 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 absorption/desorption process, which cause the degradation of reversibility of hydrides. In this study, we investigate the effect of boron nitride additives with different structures (hexagonal (h-BN), turbostratic (t-BN), cubic (c-BN)) on the hydrogen desorption properties and lithium ion conductivity of LiAlH4. Compared with milled LiAlH4, the conductivity was enhanced in the h-BN and t-BN composites. Also, the melting peak of LiAlH4 and hydrogen-desorption temperature was decreased in the t-BN composite. From Raman spectroscopy and <sup>11</sup>B MAS NMR spectroscopy, the partial formation of LiBH4 was suggested in the t-BN composites. Thus, the LiBH4 formation would correlate with the enhancement of ionic conductivity and hydrogen-desorption properties. In the c-BN composite, a large amount of stainless impurity was introduced during ball-milling, which caused the desorption without melting.

#### <u>1. 緒言</u>

錯体水素化物は、金属カチオンと水素を含む錯イオンで構成されている物質であり、水素貯蔵材料や高速イオン伝導材料としての機能性を持つ。しかし、錯体水素化物の水素吸放出特性については、水素放出温度が高すぎる、吸蔵速度が非常に遅いという問題点を抱えている。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・ 放出するものが多いが、先行研究では中間相の生成が吸蔵特性の劣化要因であることが示唆されている<sup>1)</sup>。本研究では、水素吸放出特性改善のため、「金属カチオン」のモビリティに着目する。こ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、中間相の分解速度が向上することが期待される。

申請者の先行研究では、六方晶窒化ホウ素 (h-BN)とミリングした LiAlH4 は、(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 Li<sub>3</sub>AlH6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 かとなった<sup>2)</sup>。しかし、リチウムイオンモビリティと水素吸放出特性の関係は明らかになっていない。本研究で は、LiAlH4と構造の異なる3種類のBNをボールミリングにより複合化し、その水素放出特性やイオン伝導度を 評価した。添加する窒化ホウ素は、h-BN、乱層構造のBN (t-BN)、立方晶のBN (c-BN)とした。t-BN は、様々な 欠陥が導入され、積層秩序に乱れが生じた BN であり<sup>3</sup>、本研究では h-BN をミリング粉砕することにより、t-BN を作製した。

#### <u>2. 実験方法</u>

市販の LiAlH<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, 95%), h-BN (Sigma Aldrich, 98%), c-BN (トーメイダイヤ, 99.9%)を用意した。また、 h-BN をミリング粉砕 (400rpm, 2h)することで、t-BN を作製した。その後、LiAlH<sub>4</sub>と各 BN (40wt%)をボールミリ ング (400rpm, 2h)により複合化した。示差熱天秤・質量分析装置 (TG-DTA-MS)により水素放出特性を、交流イン ピーダンス装置によりイオン伝導度を評価した。<sup>11</sup>B の固体 MAS NMR により、B の化学結合状態も評価した。 また、東北大学金属材料研究所 折茂研究室にて、大気非曝露環境下でのラマン分光測定、リチウム析出溶解試験 を行った。ラマン分光時のレーザーパワーは1 mW とし、露光時間 10 秒、積算回数 5 回によりスペクトルを得 た。リチウム析出溶解試験では、80℃、単位面積当たりの電流値を 0.01 mA/cm<sup>2</sup> として、試験を行った。

#### 3. 結果および考察

交流インピーダンス法よりリチウムイオン伝導度を 測定したところ、未処理のLiAlH4を2時間ミリングす ることで、イオン伝導度が数百倍増加することが分かっ た。しかし、2時間以上のミリングを行ってもそれ以上 伝導度は向上せず、h-BN,t-BN との複合物質では更に伝 導度が向上することが判明した。2時間ミリングした LiAlH4について、リチウム析出溶解試験を行ったとこ ろ、電圧変動が徐々に大きくなることが確認され、これ は LiAlH4の電気化学的な安定性について課題があるこ とを示唆している。

t-BN 複合物質は、h-BN 複合物質よりも伝導度が大き く、またイオン伝導の活性化エネルギーも低下すること が分かった。また、t-BN 複合物質の水素放出特性を調 査したところ、h-BN 複合物質よりも融解ピークや水素 放出ピークが低温側にシフトすることが判明した。図1 に、t-BN 複合物質のラマンスペクトルを示す。t-BN 複 合物質は、融解ピーク温度が 127℃であったため、(c)は 融解ピーク後まで加熱したサンプルである。t-BN 複合 物質では、Al-H 結合に対応するピークが、1800 cm<sup>-1</sup>,800 cm<sup>-1</sup>付近に見られている。また、2200 cm<sup>-1</sup>付近にもピー クが見られており、これは B-H 結合に起因するものと 考えられる。t-BN 複合物質の <sup>11</sup>B の固体 NMR 測定で は、BH4基に起因するピークが観測され、融解ピーク後 ではその強度が増加した。よって、LiBH4 が生成するこ とで、ラマンスペクトルでも B-H 結合が観測されたと



(a-c) 40wt% t-BN 複合物質 (カッコ内の温度は、 加熱した温度を示す.), (d-f) 参照試料.

考えられる。h-BN 複合物質では、BH4 基の強度は t-BN 複合物質よりも小さかった。よって、LiBH4の生成は、t-BN 複合物質でのイオン伝導度向上や水素放出特性の変化に関係があるものと推察される。なお、c-BN 複合物質では、ミリング中に多量のステンセス成分(Fe, Cr, Ni)が混入し、その影響により融解ピークよりも低温での水素 放出反応が生じた。よって、金属成分が混入しない複合物質作製法について、今後検討が必要である。

### <u>4. まとめ</u>

LiAlH4と構造の異なる BN との複合物質を、ボールミリングにより作製した。ラマン分光や固体 NMR 測定よ り、h-BN, t-BN 複合物質では少量の LiBH4 の生成が確認され、イオン伝導度の向上や水素放出特性の変化に関係 があることが示唆された。また、c-BN 複合物質では、ミリングでの多量のステンレス成分の混入により、融解な しでの水素放出反応が生じることが明らかとなった。

#### 謝辞

大気非曝露環境下でのラマン分光測定、リチウム析出溶解試験にあたり、東北大学金属材料研究所 金相侖助 教、折茂慎一教授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) J.Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 403-409.

# バナジウム系合金水素化物における水素貯蔵特性の劣化機構解明

研究代表者:KEK 物構研 池田 一貴 研究分担者:総研大高工研 佐次田 頌 KEK 物構研 本田 孝志 大友 季哉

Degradation mechanism for hydrogen storage properties of vanadium alloy hydrides

Kazutaka Ikeda<sup>1, 2, 3</sup>, Sho Sashida<sup>3</sup>, Takashi Honda<sup>1, 2, 3</sup>, Toshiya Otomo<sup>1, 2, 3, 4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki 305-0801,

Japan

<sup>2</sup>J-PARC Center, KEK, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

<sup>3</sup>School of High Energy Accelerator Science, The Graduate University for Advanced Science (SOKENDAI), Tsukuba,

Ibaraki 305-0801, Japan

<sup>4</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

Keywords: neutron diffraction, neutron inelastic scattering, hydrogen storage

Structure changes of V<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.35</sub>Cr<sub>0.55</sub> alloy hydrides were investigated by neutron diffraction and inelastic scattering methods to elucidate degradation mechanism on hydrogen storage properties. Although FCC structure of di-deuterides is maintained, diffraction patterns of mono-deuterides change after 100 hydrogen absorption and desorption cycles. Neutron inelastic scattering profiles of di-hydrides are similar, but hydrogen vibration energies of mono-hydrides change during the cycles. The decline in hydrogen storage amount of vanadium based BCC alloys could be originated from change of hydrogen occupation site in the mono-hydrides.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

バナジウム V は室温で水素を吸蔵し、低水素圧力下の一水素化物と常圧近傍の二水素化物との間で可逆的に水 素を吸蔵放出するため水素貯蔵材料として期待されている<sup>1)</sup>。高 V 濃度合金は高価であるために広い組成範囲で BCC 構造を形成する合金が検討されているが、低 V 濃度合金は耐久性が著しく劣化して、100 サイクルを経ると 可逆的な水素吸蔵放出量が約 20%も減少する<sup>2),3)</sup>。水素貯蔵サイクルに伴う結晶構造の変化は X 線回折測定によ り主に金属格子について調べられており、V 系合金の 2 水素化物は FCC 構造を形成してサイクルを経ると歪が導 入されるものの格子の対称性は維持される。一方、Ti:Cr=2:3 にて V 量を変化させた V-Ti-Cr 合金では、70 at%以 下の V を含む合金では 1 水素化物として BCC 相が生成し、70 at%以上では BCT 相が生成することが報告されて おり<sup>4)</sup>、金属の格子に導入された歪が劣化の要因であることが指摘されているが、水素の位置が詳しく調べられ ていないため機構が明らかになっていない。私たちは大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質生命科学研究施設 (MLF) BL21 に設置された高強度中性子全散乱装置(NOVA)を利用して、V-Ti-Cr 合金水素化物の中性子全散 乱測定および非弾性散乱測定を実施して、水素を含む局所構造や振動エネルギーに関する情報を得て構造モデル を構築することによりサイクルによる水素周囲の構造変化を調べている。本共同研究では、サイクルによる構造 変化を詳細に調べるとともに、構造モデルに基づいた第一原理計算により熱力学的安定性やフォノンを評価して、 水素貯蔵特性の劣化と構造との相関を明らかにして機構を解明することを目的とする。

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

産業技術総合研究所創エネルギー研究部門水素材料グループのアーク炉でバナジウム、チタン、クロムを溶解 することにより合金が作成され、水素ガス雰囲気炉を使用して V0.10 Tio.35 Cro.55 合金の軽水素化物および重水素化物 が合成された。その後、PCT 装置を使用して水素ガス吸蔵放出サイクルを最大 100 サイクル実施して水素貯蔵特 性の劣化が評価され、目的とするサイクル劣化前後の試料が得られた。重水素化物試料は NOVA で中性子全散乱 測定を実施して静的構造因子として中性子回折曲線を導出した。また、軽水素化物試料については NOVA で中性 子非弾性散乱測定を行い、動的構造因子から水素振動エネルギーに関する情報を得た。

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

図1にV0.10Ti0.35Cr0.55合金の重水素吸蔵放出1~100サイ クルにおける(a)一水素化物と(b)二水素化物の中性子回折 曲線を示す。二水素化物はFCC構造(Fm-3m)の単相で あり、サイクルを経ると結晶子の微細化や歪みの導入によ るブロードな回折ピークを確認できる。一方、一水素化物 の中性子回折曲線はBCC構造が c 軸方向に伸長したBCT 構造(I4/mmm)が示唆され、サイクルにより回折ピークの 強度比が変化するため、水素占有サイトの移動による結晶 構造の変化が推測される。100サイクルでベースラインが 上昇する原因は不明であるが、各サイクルで複相である可 能性を考慮した詳細な構造解析を実施している。

図2にV0.10Tio.35Cro.55合金の軽水素吸蔵放出1、50、100 サイクルにおける一水素化物と二水素化物の中性子非弾 性散乱測定の結果をV金属軽水素化物の曲線とともに示 す。V金属二水素化物のTサイトにおける水素振動エネ ルギーは約160meVと報告されており<sup>50</sup>、V0.10Tio.35Cro.55合 金二水素化物においても同等の振動エネルギーのみが検 出された。V金属一水素化物のOサイトにおける水素振 動エネルギーは56meVと221meVであり<sup>60</sup>、Tサイトに 相当する120meV付近<sup>50</sup>にも振動エネルギーが検出され ている。一方、V0.10Tio.35Cro.55合金一水素化物ではV金属 一水素化物のOサイトと二水素化物のTサイトに近い振 動エネルギーを確認でき、それぞれの強度がサイクルに依 存した増減を示すが、合金水素化物における水素占有サイ トとの相関はまだ明らかになっていない。

V<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.35</sub>Cr<sub>0.55</sub> 合金水素化物の水素吸蔵放出サイクルに よる静的および動的構造因子の変化は一水素化物におい て顕著である。結晶構造解析に基づいて作成される原子配 列モデルの第一原理計算から得られる振動エネルギーと 中性子非弾性散乱測定の結果との対応により構造に由来 する劣化機構を明らかにしていく。



図 1. V<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.35</sub>Cr<sub>0.55</sub> 合金の重水素吸蔵放出 1~100 サイクルにおける(a) 一水素化物と(b) 二水素化物の 中性子回折曲線。



図 2. V<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.35</sub>Cr<sub>0.55</sub> 合金の軽水素吸蔵放出 1、50、 100 サイクルにおける中性子非弾性散乱曲線。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

V<sub>0.10</sub>Tio.35Cro.55合金の重水素化物および軽水素化物試料について中性子回折測定と中性子非弾性散乱測定を行い、 水素吸蔵放出特性の劣化を解明するうえで重要な結晶構造および水素振動エネルギーのサイクル依存性に関する 結果を得た。今後はサイクル変化の著しい一水素化物について結晶構造解析を進め、第一原理計算から得られる 振動エネルギーと中性子非弾性散乱測定結果との対応から水素吸蔵放出特性の劣化機構を明らかにする。

## 謝辞(Acknowledgement)

本研究の一部は、KEK 中性子共同利用実験 S 型課題(2019S06)、文科省 JSPS 科研費(JP18H05518(新学術ハ イドロジェノミクス)の助成のもとに進められた。中性子散乱測定の試料は産業技術総合研究所創エネルギー研 究部門水素材料グループ榊浩司博士にご提供いただいた。結晶構造解析および第一原理計算については東北大学 金属材料研究所折茂慎一教授、高木成幸准教授、佐藤豊人助教にご協力いただいた。
#### 引用文献(Reference)

- 1) L. Schlapbach, A. Züttel, Nature, 414 (2001) 353.
- 2) K. Shirasaki, T. Tamura, T. Kuriiwa, T. Goto, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, Mater. Trans., 43 (2002) 1115.
- H. Kim, K. Sakaki, H. Ogawa, Y. Nakamura, J. Nakamura, E. Akiba, A. Machida, T. Watanuki, T. Proffen, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 26543.
- 4) T. Tamura, T. Kazumi, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, Mater. Trans., 43 (2002) 2753.
- 5) J.J. Rush, H.E. Flotow, J. Chem. Phys., 48 (1968) 3795.
- 6) D. Klauder, V. Lottner, H. Scheuer, Solid State Commun., 32 (1979) 617.

# 新規アルミニウム-遷移金属合金水素化物の探索

研究代表者:量研 齋藤 寬之 研究分担者:量研 村上心、野牛政伸、内海伶那、前田拓也

Search for novel aluminum-transition metal alloy hydrides Hiroyuki Saitoh, Shin Murakami, Masanobu Noushi, Reina Utsumi, and Takuya Maeda National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Sayo 679-5148

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

Hydrogenation pressure and temperature conditions of  $Al_{3.3}Fe_xMn_{1-x}$  alloys were investigated at pressures below 9 GPa and temperatures below 750 °C to clarify whether addition of Mn allows us to decrease hydrogenation pressure of Al-based alloy. The hydrogenation 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. Synchrotron radiation x-ray diffraction measurements revealed that  $Al_3Fe_xMn_{1-x}$  (x = 0.33, 0.66) form their hydrides at 9 GPa and 750°C, while hydrogenation reaction of  $Al_3Fe_xMn_{1-x}$  (x = 0.5) yielded hydrides mixture with Fe-rich and Mn-rich compositions. Then,  $Al_3Fe_xMn_{1-x}$  (x =0.33, 0.66) were hydrogenated at 6 GPa and 600°C, at which conditions  $Al_{3.3}Fe$  alloy cannot be hydrogenate, to clarify that addition of Mn decreased hydrogenation pressure. Partial hydrogenation of  $Al_3Fe_xMn_{1-x}$  (x=0.33, 0.66) were observed at 6 GPa indicating that addition of Mn decreased hydrogenation pressure of  $Al_{3.3}Fe$  alloy. The recovered sample contained two hydride phases with Fe-rich and Mn-rich composition. We are now investigating pressure dependence of the phase relationship of the  $Al_3Fe_xMn_{1-x}$ -H system.

#### <u>1. 緒言</u>

これまでアルミニウム合金は水素化物を形成しないと考えられていた。申請者らは Al<sub>2</sub>CuH[1]をはじめとして、 複数のアルミニウム合金水素化物の合成に成功した。これらの成果は、申請者らの有する放射光その場観察を 利用した高温高圧合成技術[2]と、東北大学金研折茂研究室の有する高度な水素化物研究技術との連携によって 得られたものである。これまでに得られている結果から、さらに多くのアルミニウム合金水素化物を合成でき る可能性が高いことが明らかとなった。得られる水素化物は軽量なアルミニウムを主原料とするため、高水素 重量密度となることが期待される。加えて、これまで得られているアルミニウム合金水素化物はいずれも他の 金属水素化物と比べて特異な結晶構造を有することが分かっており、新規機能性を有する可能性も高いと期待 している。本研究では Al<sub>3</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> (x=0.33, 0.5, 0.66)合金の高温高圧水素化を試みた。これまでの研究結果から Mn に水素化圧力を低減する効果があることを示す予備的な結果が得られている。 Al<sub>3</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 三元合金を水素 化し、その水素化圧力条件を Mn を含まない Al<sub>3.3</sub>Fe 合金のそれと比較することで、Mn の水素化圧力低減効果の 検証を行った。

#### <u>2. 実験方法</u>

アーク溶解炉を用いて常圧で作製した Al<sub>3</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>(x = 0.33, 0.5, 0.66)合金を乳鉢で粒径 50 μm 以下に粉砕し、 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。試料を室温で所定の圧力(6, 9 GPa)まで加圧した後に、所定の温度まで 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。試料の水素化反応にともなう構造変化を SPring-8 BL14B1 に設置さ れた高圧装置を用いてその場観察した。水素化反応後の試料は高圧下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。

#### <u>3. 結果および考察</u>

放射光 X線回折その場観察の結果、Al₃Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>(x=0.33, 0.66)合金が9 GPa, 750℃の温度圧力条件で水素化し、

単相の水素化物が合成可能であることを見出した。また、 $Al_3Fe_xMn_{1-x}(x=0.5)$ 合金ではFeリッチ相とMnリッチ相に分離して水素化が進行することも明らかとなった。 $Al_3Fe_xMn_{1-x}(x=0.66)$ について、出発物質の合金と水素化物の常温常圧下での粉末 X線回折プロファイルを図1に示す。図中丸印で示したピークは既知の $Al_3FeH_4$ 水素化物の単位格子で指数付け可能なブラックピークである。9GPa での水素化ではほぼ単相の水素化物が得られていることが X線回折プロファイルからも確認できた。

次に Mn 添加による水素化圧力低減の効果を調べるために、Mn を加えていない Al<sub>3.3</sub>Fe 合金の水素化反応が進行しない圧力である 6 GPa で、Al<sub>3</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> (x=0.33, 0.66)合金の水素化を試みた。6 GPa, 600℃の条件下で 12 h 保持し水素化したところ、合金のピークが残存するものの、水素化物も得られていることが明らかとなった。6 GPa では水素化物が分解してしまうため、9 GPa と同じ 750℃での水素化が熱力学的に実施できない。反応速度の問題で水素化が完全に進行していないと考えられる。加えて、生成した水素化物も Fe リッチ相と Mn リッチ相の 2 相が共存していることが分かった。水素化物の 2 相共存が本質的なものなのか、反応速度の問題なのかが未解明である。今後、6 GPa での Al<sub>3</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>-H 相関係を明らかにする。

#### <u>4. まとめ</u>

アーク溶解法により作製した  $Al_3Fe_xMn_{1x}$  (x = 0.33, 0.5, 0.66)合金の高温高圧水素化反応条件を調べ、Mn 添加 により  $Al_{3,3}Fe$  合金の水素化圧力が 7 GPa から 6 GPa に低減できることを検証した。9 GPa では  $Al_3Fe_xMn_{1x}$  (x = 0.33, 0.66)合金が単相の水素化物を形成したのに対して、6 万気圧では x が異なる 2 種類の水素化物が共存して いることが分かった。今後、水素化物の相関係とその圧力依存性を調べる。得られる結果は今後の Al 基合金水 素化物の探索に有用な知見を与えるものと期待している。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

高温高圧水素化実験用のAlH<sub>3</sub>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、佐藤豊人助教、および、高木成幸准教授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 Al<sub>3.3</sub>Fe<sub>0.66</sub>Mn<sub>0.33</sub> 合金(上)とその合金を 6 GPa, 600℃で水素化したのちに常温常圧 下に回収された試料(中)、および、9 GPa, 750℃で水素化後、常温常圧下に回収した試料(下)の粉末 X 線 回折プロファイル。丸印で示したピークは Al<sub>3</sub>FeH<sub>4</sub> と同じ単位格子で指数付け可能なブラッグピークを 示す。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- [1] H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo, Y. Katayama, Synthesis and formation process of Al<sub>2</sub>CuH<sub>x</sub>: A new class of interstitial aluminum-based alloy hydride, APL Mater. 1 (2013) 032113.
- [2] 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.

# 水素化物ターゲットを利用した希土類系水素化物薄膜の作製と物性探索

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 中山 亮、河口祐飛、小松 遊矢、一杉 太郎

Physical properties investigation of rare-earth hydride thin films fabricated by hydride targets Ryota Shimizu, Ryo Nakayama, Yuto Kawaguchi, Yuya Komatsu, Taro Hitosugi School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

Keywords: metal hydride, epitaxial growth, reactive magnetron sputtering, physical properties

Yttrium oxyhydride (YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) has attracted considerable attention due to its unique photochromic properties. To date, polycrystalline YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> thin films have been deposited on glass substrates to investigate the photo-response in optical transmittance and electrical resistivity. However, there have been no report on YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> epitaxial thin films. To enhance the photo-response, here, we fabricated YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> epitaxial thin films using yttria stabilized zirconia and CaF<sub>2</sub> single crystalline substrates. We found epitaxial thin films show large photo-response for pseudo sunlight: resistivity decrease by 3 orders of magnitude (10<sup>3</sup>  $\boxtimes$ cm to 10<sup>0</sup>  $\boxtimes$ cm), much larger than those of conventional polycrystalline films (one order of magnitude). We also attempt to control the hydrogen composition in films using YH<sub>2</sub> pellet target.

#### <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<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)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、注目を集め ている[2]。本研究ではこの YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>の光応答性の強化を目的として、本研究では Y 金属と YH<sub>2</sub>の圧粉ターゲット の両者を用いて YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>薄膜の作製と光誘起伝導性について調べた。

#### 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。YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>薄膜の作製にはY金属( $\phi$ 2 インチ)とYH<sub>2</sub>( $\phi$ 1 インチ)のターゲットをそれぞれ用いた。なお、YH<sub>2</sub>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。なお、スパッタカソードへの取り付け時のみ大気に曝露した。基板にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)(111)とCaF<sub>2</sub>(111)を用いた。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<sub>x</sub>H<sub>y</sub>薄膜では成膜後に室温下1気圧のO<sub>2</sub>ガスに曝して酸化を行った。作製した薄膜の構造 評価にはX線回折を用いた。YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>薄膜の光誘起伝導を調べるため、Xe ランプおよびArF エキシマーレーザー (波長: 193 nm)を用いて透過率と電気抵抗率の変化を観測した。

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

#### 3.1 YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>薄膜作製

図1にYH<sub>2</sub>およびYターゲットを用いて作製したYO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>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、YH2ターゲットを用いた場合の方が、Y 金属タ ーゲットのものよりも酸素の含有量が多く、光応答性が小さいこ



図 1: YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>薄膜の光照射による色変化

と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いて大気曝露している影響が考えられる。折角の水素化物相の YH2 ターゲットが酸素を含有してしまい、その微量の酸素が膜内へと供給されていると推察される。今後はグローブボックス内でのターゲット取り付けによる大気非曝露でのカソード装着を検討し、酸素に極力触れない状態での成膜を考えている。

#### 3.2 紫外光照射による大きな抵抗減少

先行研究では、疑似太陽光で1桁の抵抗減少を観測されているが、 本研究では、エピタキシャル薄膜を利用することで疑似太陽光照射 による3桁の抵抗減少を見出した(図2)。また、より高強度の紫外光 源を用いたところ、Xe ランプで5桁(~5×10<sup>-2</sup> $\Omega$ cm)、UV レーザーで 7桁の抵抗減少(~6×10<sup>-4</sup> $\Omega$ cm)の観測に成功した。さらに、この低抵 抗状態は徐々に緩和し、高抵抗状態へと戻すことが可能である。今 回はAr雰囲気で加熱して加速試験を行ったところ、全てのサンプル が>100 M $\Omega$ の高抵抗状態となる。このように、結晶性と水素組成を 適切に制御することで、より大きな光応答性を見出すことに成功し た。



図 2: YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>多結晶薄膜とエピタキシャ ル薄膜の光応答性の違い。同じ疑似太 陽光照射によって、エピタキシャル薄 膜では抵抗率が 1/1000 にまで減少す る。

#### 4. まとめ (Conclusion)

本研究ではフォトクロミック特性を示す YO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 薄膜に着目し、組成制御の観点から Y 金属ターゲットと YH<sub>2</sub> 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。適切に結晶性・組 成を制御することで、~6×10<sup>4</sup> Ωcm という非常に低抵抗な光誘起伝導を見出すことに成功した。今後は、YH2 水 素化物ターゲットの酸化の影響を取り除き、さらなる H-rich 相の作製が望まれており、グローブボックスを利用 した大気非曝露での実験環境を調える必要がある。

#### <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(現所属: 芝浦工大教授)よりご助 言を頂いた。また、本研究は科研費(基盤 A、基盤 B、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」「複合アニオン」)、JST さきがけ、JST-CREST の支援を受けて行われた。心より感謝申し上げま す。

#### 引用文献(Reference)

- [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, T. Hitosugi, J. Phys. Soc. Jpn. 89, 051012 (2020).
- [4]: 清水亮太、大口裕之、一杉太郎 「応用物理」 89, 20 (2020)

# 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:関西大学理工学研究科・北浦 孝直 関西大学・化学生命工学部・池 勇哉 関西大学・化学生命工学部・宮武 護 関西大学・化学生命工学部・竹下 博之 東北大学・金属材料研究所・佐藤 豊人 東北大学・金属材料研究所・折茂 慎一

Dehydrogenation mechanism from MgH<sub>2</sub> which formed in bulk Mg and Mg-Al-Zn alloys Ryota Kondo<sup>1</sup>, Takanao Kitaura<sup>2</sup>, Yuya Ike<sup>1</sup>, Mamoru Miyatake<sup>1</sup>, Hiroyuki T. Takeshita<sup>1</sup>, Toyoto Sato<sup>3</sup>, Shin-ichi Orimo<sup>3</sup> <sup>1</sup> Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University, Osaka 564-8680 <sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, Osaka 564-8680

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

Keywords: hydrogen storage, Mg, MgH<sub>2</sub>

Mg forms a core-shell type hydride which the surface is covered with MgH<sub>2</sub> as shell and unreacted Mg remains at the internal side as core. On the other hand, MgH<sub>2</sub> forms not only on the surface of bulk Mg but also internal area. To increase actual hydrogen capacity, hydrogenation and dehydrogenation process of the internal side of MgH<sub>2</sub>(MgH<sub>2</sub>(int)) should be revealed. In this study effect of precipitated Mg<sub>2</sub>Si particles for MgH<sub>2</sub>(int) was investigated. The coefficient of thermal expansion of Mg<sub>2</sub>Si was lower than that of Mg, therefore it was expected that thermal residual strain was introduced around Mg<sub>2</sub>Si particles. After hydrogenated Mg with Mg<sub>2</sub>Si samples MgH<sub>2</sub>(int) was formed around Mg<sub>2</sub>Si 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<sup>D</sup>。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。Mg2Si はラインコンパウンドであり、Mg よりも線膨張係数が小さいという特徴を持 つ。このことは冷却時にMg2Si 周囲にひずみ場が生じ、このひずみ場によって MgH2(int)の生 成量が変化するではないかと予測した。そこで、本研究では、バルク状 Mg の水素化組織に及 ぼす Mg2Si 生成割合の影響を明らかにすることを目的とした。

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

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%)、Mg<sub>2</sub>Si(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<sup>w</sup> x 8<sup>t</sup> x 3<sup>h</sup> 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*<sub>H2</sub>=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。

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

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。また、1.5Si、3Si、4.5Si はど れも母相に加えて、rod 状の Mg2Si が線状に連なっており、Mg 結晶粒界上に分布していた。 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  $^{20}$ .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、Mg2Si は Si 濃度の増加と共に、Mg との界面長が増加した。MgH2(int)の多くは Mg2Si に隣接またはその周囲に生成している様子が観察された。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 も増加することがわかった。

#### <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.

# Investigation of the Interaction of Diamond and Nanodiamond with Binary Metallic Alloys

Interactions of metals and alloys with diamond are associated with several physical and chemical effects, which determine the structure and morphology of diamond-metal composites. The goal of the present work was to study the formation of metallic coatings on synthetic diamond during surface metallization (via sputtering and annealing) followed by galvanic replacement reactions and the formation of carbide particles during the interaction of nanodiamonds with a binary alloy.

The formation of silver and nickel particles on the surface of synthetic diamond crystals during annealing of the crystals coated by metallic films (deposited by sputtering) was studied by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy/energy-dispersive spectroscopy (SEM/EDS). It was found that the morphological features of the diamond-silver system depend on the annealing temperature and the annealing atmosphere. When the Ag film-coated diamond crystals were annealed in vacuum at 200-900 °C, silver particles formed uniformly covering the surface of the crystals. When annealing was conducted in air at 200-500 °C, a similar behavior was observed. Interestingly, Ag particles formed only on the {100} facets when the crystals were annealed in air at temperatures higher than 550 °C (Fig. 1), indicating selective deposition of Ag. XPS showed that the concentration of Ago increases after annealing, which may indicate decomposition of Ag<sub>2</sub>O present on the particle surface.

The process of galvanic replacement of silver by gold on the surface of diamond was studied. The reaction is described by the following scheme:  $3Ag+HAuCl_4 \rightarrow Au+3AgCl+HCl$ . SEM/EDS investigations showed that galvanic replacement results in the formation of hollow Au hemispheres on the {100} facets of diamond (Fig. 2-3). The surface of these hemispheres is covered with AgCl microcrystals.

Diamond crystals coated with Ni films were annealed in vacuum. It was found that the film is dispersed into particles, which cover the surface of the diamond crystals uniformly (no selective deposition effect was observed). When Ni was replaced by Au via the following reaction

 $3Ni+2HAuCl_4 \rightarrow 2Au+3NiCl_2+2HCl$ , gold was deposited on the diamond surface in the form of separate particles (no hollow structures formed).

The interaction of the  $Ti_{25}Cu_{75}$  alloy with nanodiamonds was studied. The mixtures were processed by ball milling and Spark Plasma Sintering (SPS) [1]. The behavior of the mixtures during milling depends on the nature of the carbon source. Mixing was more efficient in the case of carbon black than in the case of nanodiamonds. Nanodiamonds reacted with the alloy producing a TiC–Cu product during milling. Model experiments were conducted to observe the outcomes of the diffusion processes at the alloy/C interface. It was concluded that the distribution of TiC particles in the composites obtained via solid-state processing of the  $Ti_{25}Cu_{75}$  alloy follows the distribution of carbon particles in the mixtures. This justifies the use of carbon sources that have fine particles to synthesize fine TiC particles in the composites.

This research was supported by the GIMRT program (proposal No 18GK0003), IMR Tohoku University.



Fig. 1. Diamond crystals with Ag particles deposited on  $\{100\}$  facets.



Fig. 2. A diamond crystal with hollow hemispheres of Au on a (100) facet.



Fig. 3. Hollow hemispheres of Au detached from the diamond surface (view from the diamond side).

#### References

[1] D.V. Dudina, T.M. Vidyuk, M.A. Korchagin, A.I. Gavrilov, N.V. Bulina, M.A. Esikov, M.Datekyu, and H.Kato, Materials **12**, 1482 (2019).

Keywords: diamond, alloy, morphology Full Name: Boris B. Bokhonov, Dina V. Dudina E-mail: bokhonov@solid.nsc.ru, dina1807@gmail.com

# D: 材料プロセス・評価研究部 Materials Processing and Characterization Division

# 準安定βチタン合金の相安定性とβ安定化元素

研究代表者: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:東北大学・金属材料研究所・千葉晶彦

Phase stability and beta-stabilized elements of metastable beta Ti alloys Yonosuke Murayama<sup>1</sup>, Akihiko Chiba<sup>2</sup> <sup>1</sup>Niigata Institute of Technology, Kashiwazaki 945-1195 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

We have developed and studied a metastable beta Ti alloy, which shows super-elasticity and low Young's modulus according to the phase stability of its beta phase. We have investigated the role of Sn and Al in metastable beta Ti-V-Sn, and Ti-V-Al alloys. The metastable beta Ti-V-Sn, and Ti-V-Al alloys form during quenching from beta field at high temperature. Although Al and Sn as single element are considered as alpha stabilizer and neutral respectively, Sn and Al acted also as beta stabilizers when added simultaneously with beta stabilized element of Cr or V in this experiment. The quenched microstructure of Ti-V-Sn, and Ti-V-Al alloys shifts from martensitic structure to beta single phase structure with increasing V. The Young's modulus of Ti-V-Sn, and Ti-V-Al alloys decreased and then increased with increasing V, each showing its own minimum value of Young's modulus respectively. The composition of the alloy with the minimum Young's modulus is a near border composition where the quenched microstructure shifts from martensite to beta. The border composition of Ti-V-Sn alloys required only less amount of each beta stabilizer, V than Ti-V-Al alloys. This indicates that the effect of Sn as a beta stabilizer is stronger than Al.

#### <u>1. 緒言</u>

Ti に β 安定化元素を添加して得られる準安定 β Ti 合金は、β 相の相安定性により低弾性及び超弾性特性 などの特異な機能を持つようになる。V は代表的な β 安定化元素であり、工業的に幅広く利用されている Ti-6A1-4V 合金の合金添加元素としても知られている。現在、Ti-6A1-4V 合金は身近なものでボルトや自動車部 品、さらに比強度が高いことからジェット戦闘機などにも利用されており、廃材も多く出ている。そこで本 研究では、Ti-6A1-4V 合金廃材のリサイクルも視野に Ti-V 系機能性 Ti 合金の開発を試みることとした。

これまで本研究室では Ti-V-Sn-Zr 系合金および Ti-V-Al 系合金を調査し、準安定  $\beta$  Ti-4V-6Sn-45Zr 合金 では低弾性及び超弾性特性を示すのに対し、準安定  $\beta$  Ti-6Al-4V+xV (V 総量 15mass%) は低弾性特性を示すが、 超弾性特性は示さないことを見出してきた。これは、Al 添加と Sn 添加の違いによるものではないかと考え られるが、Ti-V-Sn-Zr 系合金と Ti-V-Al 系合金では 3 元系と 4 元系の違いや  $\beta$  安定化元素が V のみと V と Zr が添加されているなど違いが多い。そのため本年度は Al 添加と Sn 添加の違いを明瞭に理解するため、Ti-Al-V 系合金と Ti-Sn-V 系合金を調査することとした。まず T-5Al-V 系合金と Ti-5Sn-V 系合金を比較し、次 に Al 添加量を下げた Ti-3Al-V 系合金と Ti-5Al-V 系合金を比べることで、準安定  $\beta$  Ti-Al-V 系合金と準安定  $\beta$  Ti-Sn-V 系合金の特性を比較検討することとした。

#### <u>2. 実験方法</u>

質量%で本実験の合金組成は Ti-(3,5) Al-(9,12,15,18,21,24) V 合金と Ti-5Sn-(9,12,15,18) V 合金とした。

秤量後、アーク溶解法でボタンインゴットを作製する。次にボタンインゴットを 7.5mm にスライスしたイン ゴットを 800℃での熱間圧延で厚さ約 2.0mm の板材にする。その後板材から引張試験片を切り出した。続い て、引張試験片を平行研磨後、石英管に真空封入し、電気炉にて 950℃2 時間の溶体化熱処理を行い、氷水中 にて急冷し、表面の酸化膜を研磨除去後、試験供試材とした。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。

#### <u>3. 結果および考察</u>

図1にTi-5Al-xV合金, Ti-3Al-xV合金およびTi-5Sn-xV合金のV添加量とヤング率の関係を示す。Ti-5Al-xV合金, Ti-3Al-xV合金およびTi-5Sn-xV合金の焼き入れ組織は、いずれもV添加量により、マルテンサイトから $\beta$ 相組織へと移行した。Ti-5Al-xV合金およびTi-3Al-xV合金はいずれもV添加量が15Vと18Vの間で組織が移行し、Ti-5Al-15VおよびTi-3Al-18V合金がヤング率の最小値を示した。それに対し、Ti-5Sn-xV合金では、V添加量が12Vと15Vの間で組織が移行し、Ti-5Sn-12V合金がヤング率の最小値を示した。このことは、Snが $\beta$ 安定化元素として働いていることを示している。また、Alに関しても、Ti-3Al-xV合金に比べ、Ti-5Al-xV合金のヤング率が全般に高くなっており、Alにも $\beta$ 安定化元素としての効果があることを示唆している。

準安定  $\beta$  Ti-5Sn-xV 合金の  $\beta$  相は明瞭な応力誘起マルテンサイトを示すのに対し、準安定  $\beta$  Ti-5A1-xV 合金 の  $\beta$  相は比較的安定で応力誘起マルテンサイト変態は局部的であり、超弾性特性も示さなかった。しかし、 A1 添加量を 5A1 から 3A1 に減らした準安定  $\beta$  Ti-3A1-18V 合金の場合、明瞭な応力誘起マルテンサイト変態と 超弾性特性を示した。このことは、 $\beta$  相の相安定性により超弾性特性を示すためには A1 および Sn とも適切 な添加量が存在し、それは A1 および Sn 添加量と $\beta$  相の相安定性との関係に起因していることを示唆してい る。

#### <u>4. まとめ</u>

Ti-5A1-xV 合金および Ti-5Sn-xV 合金とも V 添加量によりヤング率の最小値を示したが、Sn 添加の方が A1 添加より、少ない V 添加量で最小値を示した。Ti-5A1-xV 合金は V 添加量によらず明瞭な超弾性特性は示さなかったが、A1 添加量の少ない Ti-3A1-18V 合金は明瞭な超弾性特性を示した。



図1 Ti-5Al-xV合金, Ti-3Al-xV合金およびTi-5Sn-xV合金のV添加量とヤング率。

# 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 柳瀬裕太 東北大金研 青柳健大,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, Yuta Yanase<sup>1</sup>, Kenta Aoyagi<sup>2</sup>, Kenta Yamanaka<sup>2</sup>, Akihiko Chiba<sup>2</sup> Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, Takamatsu 761-0396 <sup>1</sup>Graduate Student, Faculty of Engineering, Kagawa University, Takamatsu 761-0396 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

Ti-6Al-4V alloy having the heterogeneous duplex microstructure composed of ultrafine-equiaxed- $\alpha$ -grains and coarseequiaxed-primary- $\alpha$ -grains was investigated for microstructural changes during superplastic deformation at temperatures from 650°C to 750°C. The Ti-6Al-4V alloy having an optimum heterogeneous ultrafine-grained microstructure exhibits an excellent superplastic property and the highest elongation more than 600%. This is mainly due to the optimized activation of grainboundary-sliding and additional accommodation mechanism associated with frequent occurrences of dynamic recrystallization and  $\beta$  precipitation at boundaries during deformation of the heterogeneous starting microstructure. The present result suggests the possibility of microstructural design with formation of heterogeneous duplex ultrafine grained microstructure for enhancing the low-temperature-superplasticity in Ti alloys.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Ti-6Al-4V 合金(以下, Ti-64 合金)は軽量・高強度な代表的な Ti 合金である。しかし本合金は難加工性を示すた め,航空機用では板材成形品にて一部,超塑性成形が施されている。これまで超塑性の更なる低温・高速化を目 指し、均質な超微細組織を有す合金の特性についてこの 15 年で多数報告されている。しかしながら,duplex 組織 や bimodal 組織に代表されるような不均質な組織を有す合金についての報告は少なく,その詳細が充分明らかに なっているとはいえない。先行研究にて等軸粒と伸長粒の混在した不均質な微細組織形態を有する本合金が,適 切な組織制御を施すことにより超塑性特性が改善することが報告された。本研究ではこのコンセプトに基づき, 初析 α 相の量を調整した(α+α')duplex 組織を形成し,熱間圧延を施し,不均質な組織形態を有す超微細粒 duplex 組織形成を施し,高温引張特性の評価を行い,また,均質な超微細組織を有す合金の変形機構との比較も行った。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

Ti-64 合金を Ms 点(約 900°C)以上 Tβ 以下の 900°Cおよび 920°Cで 30~60 分保持し溶体化焼き入れ処理を施し 初析 α 相の量を変化(Fpα=22%,42%)した(α+α')duplex 組織(STQ 材)を準備した。その後,750°Cで熱間圧延を行い, 不均質な超微細粒 duplex 組織を形成させた。それぞれの圧延試料は(Fpα=42%)-HR 材および(Fpα=22%)-HR 材と 呼称する。これらの試料について 650°C~750°Cで初期ひずみ速度を 5×10-4 s-1~10-2 s-1 の範囲で引張試験を行い, また 700°Cにて応力緩和試験を実施し, Inelastic Variable Model 3)に基づいて変形中における粒界すべりおよ び転位すべりの活動頻度を評価した。試験後の組織は SEM-EBSD 及び SEM-反射電子(BSE)像で評価した。

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

Fig.1 は作製した2種類の熱間加工(HR 材)の出発組織(SEM-BSE,EDS)像である。黒色相が初析α相で圧延後に 初析α相の加工組織と超微細粒組織が混在した形態であることが分かる。微細粒領域では結晶配向がランダムで あり,作製時の熱間圧延過程において針状マルテンサイトからの不連続動的再結晶が活発に活動した事を示唆し ている。また,微細等軸領域ではV濃度が全体組成よりも高く,初析α相にAl が多く分配され、マルテンサイ ト領域にて多く V が濃化されている。また,熱間加工後の初析 α 相分率はわずかに減少し,粒径は粗大化し,圧 延過程で静的・動的な再結晶および粒成長を示唆している。

Fig.2 は700°Cでの高・中速域(10-2s-1, 10-3s-1)での引張試験後のS-S曲線をまとめている。ここでは平均径0.31µmの均質な超微細等軸組織を呈す 1100STQ-68%HR 材の結果も併せて示している。これより中速域(10-3s-1)ではすべての出発材で広範囲にわたる定常変形域が確認でき、変形過程において粒界すべりが支配的に活動していることが示唆される。また、(Fpα=42%)-HR 材および(Fpα=22%)-HR 材では均質微細粒組織を呈す 1100STQ-68%HR 材と比較して変形応力が低く、これは(Fpα=42%、22%)-HR 材の微細等軸領域では V 濃度が高く β 変態点が低下したことにより、動的な β 析出、また初析 α 相の領域での動的再結晶の発現が起こりやすくなり、これらが応力緩和機構として効果的に作用し粒界すべりが活性化された事が要因として推察できる。

温度補償ひずみ速度因子である Zener-Hollomon parameter (Z 因子)(Z=έexp(Q/RT))との関係より議論する。Fig.3 は Z 因子と破断伸びの関係を示す。低温・高速条件側では Z 因子が高く,高温・低速条件側では Z 因子は低く, Z 因子の値が低いほど熱活性化過程の影響が顕著となる。各組織においてほぼ全ての条件で超塑性の発現の指標である全伸び 200%を超える巨大伸びが確認された。均質な微細粒組織を呈す 1100STQ-68%HR 材では Z 因子に対し線形的な関係があり,いずれの試験条件においても同様な熱活性化過程で高温延性を支配している事が理解できる。一方で(Fpα=42%)-HR 材および(Fpα=22%)-HR 材では特定の Z 因子付近で伸びの極大を示す特異的な現象が観察される。これは不均質な超微細 duplex 組織を呈す組織では、特定の Z 因子の試験条件にて先述した組織変化(動的 β 析出,動的再結晶)および変形過程における準安定状態からの濃度分配が有効に作用して粒界すべりの活動が更に促進された事が推察される。このように最適な"不均質性"を呈す微細粒組織では、動的な組織変化が有効に応力緩和機構(もしくは応力緩和補助機構)として作用して、粒界すべりの活動が活性化され最高レベルな巨大伸びの発現に寄与した。



#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では初析 α 相の量比を調整した(α+α')duplex 組織を有す Ti-64 合金に対して、熱間圧延を施し、不均質な 組織形態を有す超微細粒組織を出発組織とした Ti-64 合金の高温変形特性の評価を行った。その結果、Z 因子を 用いた Kinetics な評価により、(Fpα=42%)-HR 材および(Fpα=22%)-HR 材の高温変形特性は特異性を示し、主要な 粒界すべりの活動に加え初析 α 相の連続動的再結晶、バイモーダル領域での濃度分配による応力緩和機構が最適 にバランスされた条件で巨大伸びが発現することが示唆された。

# Ti-Nb 合金のフレッティング摩耗挙動に及ぼす組織の影響

# 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)西村直樹,原田 宏貴,吉田 匠,藏谷太朗

Effect of microstructure on Ti-Nb alloy

Eri Miura-Fujiwara<sup>1</sup>, Naoki Nishimura<sup>2</sup>, Kohki Harada<sup>2</sup>, Takumi Yoshida<sup>2</sup>, Taro Kuratani<sup>2</sup>

Department of Science, Sendai University of Technology, Shiroishi 989-9001

<sup>1</sup>Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji Hyogo 671-2280

<sup>2</sup>Graduate Student, Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji Hyogo 671-2280

Keywords: titanium-molybdenum alloy, titanium-niobium alloy, wear, friction, biomaterial

Abstract: Ti alloys have excellent mechanical properties, corrosion resistance, and biocompatibility, and are used as alternate or support material from hard tissues such as implants as biomedical alloys. However, micro sliding wear (fretting wear) could occur at between parts of implant consisting of multiple parts. In this study, the fretting wear behavior of Ti-Nb alloys was investigated in pure water and Hanks' balanced salt solution, which is a typical alloy composition of low-elasticity  $\beta$  alloy, and various equilibrium and non-equilibrium phases are appeared by alloying and heat treatment. The relationship between the microstructure and mechanical properties of the Nb-added Ti alloy was investigated, and the relationship between the composition and hardness on the fretting wear of the alloy will be clarified from the results of the wear volume and surface analysis of wear track.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

人工関節や人工歯根,歯科矯正器具等に使用される医療材料および生体硬組織代替材料では、しばしば接触する二体間の摩擦摩耗が問題となる。特に、複数の部品で構成されたインプラント材料では、部材間で振幅数 um ~ 数十 um 程度の微小な振動(フレッティング)による繰り返し滑り摩擦が起こり、部材の表面損傷や破損の原因となる。破損したインプラントの再置換には手術が必要となり、生体に大きな負担がかかることから、材料そのものの長寿命化が求められる。しかしながら、摩耗現象は雰囲気や材料の組み合わせ等、複数の要因に影響される複雑な現象であるため詳細はあまり分かっていない。

これまでに、申請者が行った Ti 合金の疑似体液中における摩擦摩耗挙動の調査の結果、摩耗量は相の数 や種類で異なり、各相の塑性変形能と酸素固溶度が摩耗量に影響を及ぼすことが示唆されている。一般的 にスライディング摩耗では、硬度と耐摩耗性に正の相関があるとされるが、フレッティング摩耗では硬度 上昇に伴い摩耗量が増加する。難削材と言われる Ti 合金の摩耗においては、摩耗時の塑性変形による形成 される微細化層が最終的な摩耗量に関係している可能性を示唆しているが、初期粒径の影響やラメラ組織 や等軸組織の違い,加工に伴う応力誘起マルテンサイト相の形成などの材料組織的調査は行われていない. また、申請者らによる CP Ti や Ti-6Al-7Nb 合金のスライディング摩耗に関する研究結果からは、純水や人 工唾液などの潤滑液の存在による表面酸化抑制、ないしは促進効果が低荷重域で無視できないことが示唆 されており、tribocorrosion の観点から現象を理解する必要がある。実際のところ、表面分析では摩耗面に 酸素が多く検出されることから、恐らくこの微細化には酸素の拡散も関係していると推察される。酸素は Ti 合金表面の相安定性にも関与するため,特にβ合金では変形過程を詳細に調査する必要がある。

そこで、本申請課題では、Ti-Nb 合金を作製し、α相とβ相の体積分率や組織微細化がフレッティング摩 耗に及ぼす影響について調査する.

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

Ti-10, 20, 28, 45, 50 mol%Nb 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 75 %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 1123 K で 5.4 ks の条件で溶体化処理を施した.



Fig. 1 Schematic illustration of frictional testing set up with open circuit potential measurement.



Fig. 2 Wear volume of Ti-Nb alloys with various Nb content, heat treatment condition, and lubricant.



Fig. 3 OCP curves of Ti-50Nb with measured during fretting wear test.

る脆化であることが示唆される.

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Ti-Nb 合金の AR 材と HT 材のフレッティング摩耗においては,加工による欠陥が大量に導入されている AR 材では摩耗量が顕著に増加し,組織の影響は総体的に小さくなるが,溶体化処理により摩耗量が減少する.また,OCP 変化にも摩耗量と対応関係が見られた.

#### 謝辞(Acknowledgement)

本研究の遂行にあたり,ご協力いただきました加工プロセス工学部門の千葉昭彦教授,山中健太准教授に 篤く感謝致します.

圧延のみの試料を AR 材,溶体化試料を HT 材と呼ぶ.各 合金の相同定は XRD により行った.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フレッティング摩耗試験を行っ た.相手材は $\phi 5 \text{ mm}$ の ZrO<sub>2</sub> とした.荷重は 100 gf,振動 数を 20 Hz,全試験時間は 5 ks とした.試験初期と 1 ks 毎に平均動摩擦係数  $\mu_k$ 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(OCP)を行った.装置概略図を Fig. 1 に示す.

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

XRD の結果, 10Nb 及び 20Nb は $\alpha+\beta$ , 28Nb 以上は $\beta$ 単相であった.ビッカース硬さ試験の結果, 10Nb, 20Nb で は, Nb の添加に伴い硬度が低下し,  $\beta$  単相の 28Nb 以降 は Nb 量の増加に伴い上昇した. これらの傾向は AR 材で も HT 材ともに同じであった. 各組成における摩耗量を Fig. 2 に示す. 純水中の AR 材は何れの組成でもその他に 比べて摩耗量が大きく, 純水中と HBSS では純水中の方 が大きくなった.  $\alpha+\beta$ 材と $\beta$ 材では $\alpha+\beta$ 材の方が摩耗 量は僅かながら大きい傾向があるが, HT 材や, HBSS 中 ではその差は小さくなった.

Fig. 3 に Ti-50Nb のフレッティング試験中に測定した OCP曲線と各試料の自然電位*E*<sub>0</sub>を示す.自然電位*E*<sub>0</sub>はNb 添加量増加に伴い卑側にシフトし, AR 材と HT 材では AR 材,純水中と HBSS では共に前者が卑側にシフトし た.摩耗試験中は不動態被膜の剥離に伴う電位低下が起 こったが, HT 材では摩耗試験前後の電位差が小さく,特 に HBSS 中で小さくなる傾向が見られた.すなわち,摩 耗量には相に比べて熱処理の影響が大きく,ただし HBSS 中では熱処理の影響をある程度キャンセルして相の種類 による違いが顕著になると言える.そこから,摩耗量に 影響を及ぼすのは摩耗試験中に表面に導入される O によ

# 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 岩手医大・歯・保健育成学 桑島幸紀 佐藤和朗 東北大・金研 山中謙太 千葉晶彦

Application of additive manufacturing for dental prosthetic devices

Shinji Takemoto<sup>1</sup>, Tomofumi Sawada<sup>1</sup>, Yukinori Kuwajima<sup>2</sup>, Kazuro Satoh<sup>2</sup>, Kenta Yamanaka<sup>3</sup>, Akihiko Chiba<sup>3</sup>
<sup>1</sup>Department of Biomedical Engineering, School of Dentistry, Iwate Medical University, Iwate 028-3694
<sup>2</sup>Division of Orthodontics, Department of Developmental Oral Health Science, School of Dentistry, Iwate Medical University, Iwate Medical University, Iwate 020-8505

<sup>3</sup>Deformation 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 and orthodontic devices in dentistry. In this study, we made titanium-chromium (Ti-Cr) alloy with titanium and chromium powders using laser metal deposition (LMD), and characterized the surface composition using electron probe microanalyzer (EPMA). The composition of Ti-Cr alloy made by LMD indicated the chromium-rich surface on the alloy in comparison for the starting composition. The mapping images of titanium and chromium analysis showed homogenous, but the lack of titanium and chromium was partially observed. There were silicon and carbon rich phase in the spots, indicating the deposition of silicon carbide originated from grinding powder. Although the grinding method will be changed, the Ti-Cr alloys could clarify homogenous alloy to be prepared from two types of powders using LED methods.

#### <u>1. 緒言</u>

金属材料はその高強度で展延性を有することから、生体の中で大きな負荷が掛かるところに代替材料とし て幅広く応用されている。歯科臨床ではチタンやその合金が人工歯根(歯科用インプラント体)として応用 されている他、貴金属である金合金や銀パラジウム合金や非貴金属であるコバルトクロム合金がテイラーメ イドで製作される歯冠修復物として応用されている。現在、貴金属である金合金や銀パラジウム合金は高騰 しており、歯科臨床から金属が敬遠されつつある。

一方、光学計測技術と切削加工技術の進歩に伴って、歯科臨床でも従来の歯科精密鋳造法に代わって、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。さらにこれまで CAM は切削加工が中心であったが、物作り改革により三次元造形可能な 3D プリンターが上市されている。しか し、電子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、試作チタンクロム合金の製作方法として、チタン粉末お よびクロム粉末を同時に噴射し、その粉末をレーザーで溶解し、合金化する方法でチタンクロム合金を製作 した。本研究ではその粉末肉盛りしたチタンクロム合金の組成を分析するとともに、合金元素の分布につい て調べた。

#### <u>2. 実験方法</u>

チタン粉末(粒径-105μm)とクロム粉末(粒径-75μm)を4:1となるように粉末流量を調整した。幅3.0mm、 深さ1.5mmの溝を加工した銅板にレーザー粉体肉盛りシステム(トルンプ社)を用いてアルゴン雰囲気下で 1500Wのエネルギーでレーザー溶解により、チタンクロム合金を調整した。作製したチタンクロム合金試料 を銅板より取りだし、表面を研削後、研磨し、電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)で組成分析 を行った。

#### 3. 結果および考察

Fig. 1 に作製したチタンクロム合金の SEM 像および、Ti、Cr、Si、C のマッピング像を示す。Ti および Cr は一様に分布しており、合金化していると考えられる。一方で、SEM 像で部分的に分布している像が認めら れたが、EPMA 分析の結果、Si と C が多く認められた。

これまでの研究で、チタンクロム合金を製作する際、クロム粉末の粒径が小さい場合(-15µm および-45µm)には合金表層にクロムが集積し、一方で粒径が大きい場合(粒径-150µm)にはレーザーでの溶解が 不十分であることが明らかになっている。また、レーザー溶解のエネルギーを低減させると溶解が不十分で あった。今回の作製したチタンクロム合金表面は均質に溶解が認められている。しかし、その組成は仕込み 組成よりクロムリッチになっており、改善が必要と考える。また、研削材(SiC)と考えられる粒子が表層に 残存していた。この層についても研削方法の検討を行うことで、チタンクロム合金の付加造形を応用した補 綴装置の製作を試みる。



Fig. 1 SEM and elemental mapping images on Ti-Cr alloys made by LMD methods.

#### <u>4. まとめ</u>

本研究では付加造形の中でチタンとクロム粉末を同時に流し、レーザー溶解させる方法でチタンクロム合 金の製作を試み、チタンとクロムの均一な分布を確認した。

#### <u>謝 辞</u>

本研究では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。

#### <u>利用機器名</u>

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

# コバルトクロム合金製付加造形体の陶材焼付金属冠への応用

岩手医大・歯・医療工学 澤田智史 武本真治 東北大金研 山中謙太 千葉晶彦

Application of additive manufactured cobalt chromium alloy for porcelain-fused metal crown Tomofumi Sawada<sup>1</sup>, Shinji Takemoto<sup>1</sup>, Kenta Yamanaka<sup>2</sup>, Akihiko Chiba<sup>2</sup> <sup>1</sup>Department of Biomedical Engineering, School of Dentistry, Iwate Medical University, Shiwa 028-3694 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: cobalt chromium alloy, dental porcelain, porcelain-fused metal restorations

The project objective is to apply additive manufacturing techniques of cobalt-chromium (Co-Cr) alloy for porcelain-fused metal restorations in the dental prosthesis. The aim of this study was to compare to bond strengths of commercial veneered porcelain to Co-Cr alloy specimens *via* a three-point bending test according to ISO 9693:2019. Two types of commercial porcelains with or without bonder application before opaque porcelain firing (8 mm × 3 mm × 1.1 mm) were fused on the Co-Cr alloy specimens (25 mm × 3 mm × 0.5 mm), which were blasted with 50  $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles before layering.

The bond strengths of the specimens showed between 30.9 MPa and 38.0 MPa, and there was a significant difference between the types of the porcelain. These strengths were more than 25 MPa at the minimum requirement of ISO 9693:2019, irrespective of the bonder application. Therefore, the combination of these porcelains and Co-Cr alloy could be the feasible for porcelain-fused to metal restorations.

#### <u>1. 緒言</u>

歯科診療では齲蝕等で広範囲な歯質の実質欠損に対してクラウン(冠)が装着される。メタルセラミック修復 で用いられる陶材焼付金属冠は、内側のフレームワーク(コーピング)を機械的強度に優れた金属で製作し、そ の外側を色調再現性に優れたセラミック材料で覆うことで審美性を考慮した歯冠補綴装置である。欧米では従来 からの歯科精密鋳造技術に加えて、コンピュータ支援設計・製造(CAD/CAM)技術によって卑金属であるチタン やコバルトクロム合金を使用した歯冠補綴装置が普及している<sup>1)</sup>。一方、日本では国民保険制度の発展もあり貴 金属(金合金や金銀パラジウム合金)を使用した鋳造技術による歯冠補綴装置製作が多用されているため、特殊 な鋳造機を必要する卑金属の使用は義歯のフレームワークなど一部に限局されている。しかし、近年、パラジウ ム、金や白金などの貴金属の高騰やCAD/CAM技術の発展により、卑金属による歯冠補綴装置の製作が増加する 傾向にある。歯科領域でのCAD/CAM技術は切削加工技術が先行しているが、切削工具の消耗や材料の浪費が少 なくオーダーメイドで複雑形状をした歯科補綴装置を製作できる付加造形技術が注目されている。

陶材焼付金属冠では金属自体の強度と歯冠色陶材との互換性が臨床成功率に影響する。卑金属であるチタンや コバルトクロム合金は表層での酸化膜形成により優れた耐食性を示すが、陶材焼付金属冠では過度な酸化膜形成 は陶材との焼付強さの低下の原因となる。特に、陶材を焼付するにあたり、高温活性のあるチタンは成形が困難 であることから<sup>2</sup>、コバルトクロム合金が第一選択肢として応用されている。しかし、付加造形技術で金属粉末 を電子線またはレーザービームで焼結する際の条件設定(金属粉末粒径・積層方向・厚み等)が歯科補綴装置の 支台歯との適合精度や金属と陶材との焼付強さ、陶材焼付金属冠の色調に及ぼす影響については現在まで十分に 明らかになっていない。さらに、焼付する陶材は、合金表面の過度な酸化膜形成を抑制するために、オペーク陶 材を築盛する前にボンダーを築盛・焼成を推奨するメーカーも多くある。しかしながら、これまでの焼付強さに 関する研究ではボンダーの有効性は使用陶材により異なる結果が示されている<sup>3,4</sup>。

そこで本研究では、付加造形したコバルトクロム合金を陶材焼付金属冠に応用するための基礎的検討を行う目 的として、焼付する陶材の焼成条件(陶材の種類、ボンダーの使用の有無)の違いがコバルトクロム合金への焼 付強度に及ぼす影響について調べた。

#### 2. 実験方法

ISO 9693: 2019 (Dentistry - Compatibility testing for metal-ceramic and ceramic-ceramic systems) に準拠して、熱間 鍛造・圧延により作製した Co-Cr 合金から放電加工機を用いて板状試料(25 mm×3 mm×0.5 mm)を切り出し、 試料表面をエメリー紙(#2000)にて仕上げた。試料中央部の陶材焼付面(8mm×3mm)は粒径 50μmのアルミ ナでブラスト処理を行い、超音波洗浄後に陶材を築盛・焼成した(n=5-6)。陶材には2種類の市販メタルセラミ ック用陶材 (MC: Initial MC, GC; HC: HeraCeram, Kulzer) 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ブラスト処理面に厚さが 1.1 mm になるように築盛した。ボンダーの効 果を検証するためオペークおよびデンチン陶材を築盛・焼成した試料も併せて製作した。製作した試料は陶材面 を引張側として万能材料試験機(EZ-test EZ-LX, Shimadzu)にて3点曲げ試験を行った(クロスヘッドスピード: 1.5 mm/min) (Fig. 1)。陶材との焼付強さは Co-Cr 試料の厚みと弾性率から得られた係数と破壊力 (F<sub>fail</sub>) から算出 した.統計学的分析は、二元配置分散分析(各因子:陶材の種類およびボンダー使用の有無)および Tukey の多 重比較検定を行った。また、陶材との焼付強さの算出にあたり別途、評点部が10mm × 2mm × 1mmの引張 試験片を製作し、非接触式ビデオ伸び計(AVE2, Instron)を備えた万能材料試験機(INSTRON 5569, Instron)にて 引張試験を行い、弾性率を算出した(n=5)。

#### 3. 結果および考察

引張試験の結果より Co-Cr 試料の弾性係数は 220.1±31.6 GPa であった。

3 点曲げ試験による Co-Cr 試料への陶材の焼付強さの結果を Fig. 2 に示す。焼付強さは 30.9~38.0 MPa であり、 二元配置分散分析ではボンダー使用の有無および交互作用に有意差は認めず (p>0.05)、陶材の種類で有意差を認 めた(p<0.05)。HC 群では MC 群と比べて有意に焼付強さが大きかったが、すべての試料が 25 MPa 以上であり ISO 9693: 2019 で規定されたメタルセラミック修復の焼付強さを上回った。



Fig. 1 Three-point bending test



Fig. 2 Bond strength of the specimens

#### 4. まとめ

本研究では、Co-Cr 試料への陶材の焼付強さは使用陶材の種類、ボンダー使用の有無に関わらず、歯科臨床(メ タルセラミック修復)で求められる焼付強さを示した。

#### 謝辞

本研究に協力頂いた村上義弘氏、大村和世氏、成田一生氏に感謝の意を表します。

#### 引用文献

- 1) 伴 清治: CAD/CAM デンタルテクノロジー(第5章) 医歯薬出版(2012), 78-91
- 2) Zhang CC, Ye JT, Zhang YP, Liao JK, Li BH: J Prosthet Dent 109(2013), 106-112.
- 3) Al Bakkar H, Spintzyk S, Schille C, Schweizer E, Geis-Gerstorfer J, Rupp F: Biomed Tech 61(2016), 509-517.
- 4) 臼田賢二, 上野山明寛: 歯科技工 43(2015), 1204-1209.

#### 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プマイクロアナライザー(FE-EPMA)

# 歯科用 Co-Cr-W 合金の高温酸化挙動に関する研究

仙台高等専門学校 森真奈美 東北大学金属材料研究所 山中謙太1

High-temperature oxidation behavior of Co-Cr-W-based dental alloys Manami Mori, Kenta Yamanaka<sup>1</sup>

Department of General Engineering, National Institute of Technology, Sendai College, Natori 981-1239 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Co-Cr-W-based dental alloys, high temperature oxidation, B addition

In this study, we investigated the effects of the B and Si addition on the high-temperature oxidation behavior and surface oxide film characteristics of Co–Cr–W-based dental alloys. Adding boron to the alloys prevented the formation of Co-containing oxides and stabilized the uniform  $Cr_2O_3$  films. Both B and Si were segregated at the interface between the outmost  $Cr_2O_3$  films and the metal substrate, forming a layer consisting of SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This layer would protect against oxygen diffusion and prevented oxidation reaction of the base material at elevated temperatures. Consequently, the addition of B reduced the thickness and surface roughness of the oxide films.

#### <u>1. 緒言</u>

近年、患者毎に異なる口腔内の形状をコンピュータにより3次元データ化し、そのデータを基にディスク材から歯科 補綴物を直接製造する CAD/CAM システムが普及し、治療期間の短縮や治療コストの低減できる手法として注目され ている。このディスク材として、セラミックスやレジンとともに強度や耐食性に優れ、既存のAu 合金よりも安価な Co -Cr-W (CCW)系合金が使用されている。金属補綴物は一般に、審美性の観点から表面に陶材を焼き付けて使用される。 陶材は 1000 ℃ 程度の高温に 5-10 分保持するサイクルを繰り返すことで焼成されるが、この際に陶材に覆われていな い金属部分が酸化し、変色や酸化膜除去に伴う寸法変化が問題となっている。これらの背景から、本研究グループでは 歯科用 CCW 合金の耐酸化性の改善に向けた合金組成の最適化に取り組んできた<sup>[1,2]</sup>。2019 年度は、先行研究において 耐酸化性の改善を確認している B 及び Si に注目し、これらを同時添加した歯科用 CCW 合金の高温酸化挙動について 速度論的な観点から調査するとともに、酸化皮膜構造について検討した。

#### 2. 実験方法

高周波真空誘導溶解炉を用いて Co-29Cr-6W-2Si-0.05C (mass%)を基本組成とし、B 無添加 (0B)および B 添加量を 0.2 mass%(0.2B)とした2 種類の合金を溶製した。熱間鍛造材から 1.0×1.0×2.0 mm<sup>2</sup> の直方体形状の試料を切り出し、 実際の陶材焼付温度を含む 800-1050 ℃ の温度範囲で保持時間を最大 24 h として大気中における等温酸化試験を行った。また、酸化被膜の構造等を調査するため、10×10×2 mm<sup>3</sup>の板状試験片を切り出し、800-1100 ℃ にて大気中に12 h 保持した試料を作製し、実体顕微鏡、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光 (XPS) を用いて酸化被膜の表面分析を、走査透過型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分光法 (STEM-EDS)を用いて断 面分析をそれぞれ行った。

#### 3. 結果および考察

等温酸化試験の結果、いずれの温度においても 0.2B 合金の方が 0B よりも酸化重量が少なく、B 添加により CCW 合金の高温酸化が抑制された。Fig.1 に EPMA による試料断面の元素マッピング結果を示す。B 添加量や酸化温度によらず酸化被膜の構成元素は主に Cr、O であり、XRD 及び XPS 測定の結果から試料表面には主成分である Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の他、CoO、Co(OH)<sub>2</sub>、スピネル相(CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)の形成が明らかとなった。Fig.2 に XPS 測定により得られた深さ方向の元素分布を示す。いずれの組成においても母材との界面付近に SiO<sub>2</sub> が検出されたが、0.2B 合金では SiO<sub>2</sub> と同じ位置に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も

検出された。以上より、母材と主に Cr2O3 からなる酸化皮膜界面において Si 及び B が雰囲気から侵入した酸素をトラップすることにより、高温における耐酸化性が向上すると考えられる。

#### <u>4. まとめ</u>

本研究では、歯科用 Co-Cr-W 合金の高温酸化挙動に及ぼす B の影響について調査し、B 添加することにより母材-酸化被膜界面付近に B および Si の濃化層が形成し、酸素拡散のバリア層となることが示唆された。今後、透過型電子顕微鏡等を用いて酸化被膜の構造解析等を行うと共に、高温酸化データを基に高温酸化のメカニズムに及ぼす B 添加の影響や最適添加量を明らかにする予定である。

#### <u>謝辞</u>

本研究を実施するにあたり多大なご協力をいただきました新素材共同研究開発センター 大村 和世氏、成田 一生氏 に感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Corros. Sci., 94 (2015) 411–419.
- 2) K. Yamanaka, M. Mori, K. Ohmura, A. Chiba, J. Mater. Chem. B, 4 (2016) 309-317.



Fig. 1 1000℃、12h で酸化させた 0.2B 合金断面の EPMA 測定結果: (a) 反射電子像、(b) B、(c) Co、(d) Cr、(e) Si、(f) O、(g) W のマッピング結果



Fig. 2 大気中で 1000 °C, 15 min 保持した試料の XPS による Depth profile: (a) 0B 合金、(b) 0.2B 合金

# 急冷鉄基磁歪合金の結晶制御および異相ナノ界面 シナジー効果による応力感受率増大

研究代表者:東北大・マイクロシステム融合研究開発センター 古屋泰文<sup>1</sup> 研究分担者:東北大金研 吉年規治<sup>2</sup> 公益財団法人いわて産業振興センター 久慈千栄子<sup>3</sup> 職業能力開発大 山浦 真一<sup>4</sup>

High stress sensitivity by the synergetic design of combining the crystalline anisotropy and nano-interface lamination morphology in rapidly solidified iron-based magnetostrictive alloys

Yasubumi Furuya<sup>1</sup>, Noriharu Yodoshi<sup>2</sup>, Chieko Kuji<sup>3</sup>, Shinn-ichi Yamaura<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Micro-system Research and Development Center , Tohoku University, Sendai 980-0845 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>3</sup> Iwate Industrial Promotion Center, Morioka 020-0857

<sup>4</sup> Polytechnic University, Kodaira 187-0035

Keywords: Iron-based magnetostrictive alloy, laminated composite, nano-micro-structure, rapid-solidification

An Innovative synergetic design of combining the crystalline anisotropy and nano-interface lamination morphology in rapidly solidified iron-based magnetostrictive alloys is tried to develop high stress sensitive sensor/actuator and high performance micro-power generating devices by vibration. Two lamination processes of hot-press (HP) and spark plasma sintering(SPS) were used to fabricate the new composite bulky-laminated plate of different three soft-magnetic alloys. The specimen is made by rapid-solidified magnetostricite FeGa/amorphous FeMnSi/magnetostrictive FeCo thin plates. This nano-surface morphological designed composite having sensor/actuator is studied from the view point of material science as well as application device possibility.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

磁気・磁歪現象の研究は日本でも歴史は古く、東北大学を主体に戦前から本多・増本ほかを代表とする、磁気・ 磁歪材料の黎明期に顕著な研究成果<sup>1)</sup>を挙げた世界での研究拠点の一つである。一般に、強磁性・磁歪材料等は、 外部磁場や応力付与に伴い、その結晶内部での磁区(ドメイン)の発生・増殖、移動・回転促進過程が非常に影 響を受けて、磁気特性は大きく変化するミクロ・ナノ組織敏感性がある。最近、日米で、非希土類系の鉄基新磁 歪合金(2000 年、米国 FeGa 単結晶、日本 FeGa 急冷多結晶<sup>2)</sup> 2002, 2011~2015 年日本 FeCo 多結晶<sup>3)</sup>)が開発さ れた。さらに、申請者ら(古屋、山浦、岡崎、木村、斉藤他)は、液体急冷単ロール法や繰返し強圧延加工によ る、世界最薄の急冷凝固 FeGa, FeCo 系結晶制御薄帯(現在の厚さt ≒50~100 µ m)の作製に成功してきている。 そこでは、急冷柱状晶や細長く伸ばされた結晶形態が出現、熱処理ととともに、それらの磁歪特性は大きく向上 している。また、その原因として、結晶異方性、析出相での磁区増殖効果、ミクロ残留応力効果が深く関係して いることを報告(文献参照のこと)している。

そこで、本研究では、以上の事前成果を一歩踏み込み、急冷凝固や強加工した鉄基磁歪合金 FeCo,FeGa 薄帯、および急冷アモルファスナノ結晶・軟磁性 FeMnSi 系の異相積層バルク化に挑戦する。磁気、磁歪、剛性、 接合部界面凹凸模様など、異質な素材間で起こる、異相ナノ界面シナジー効果による磁区増殖効果を促し、応力 感受率の大幅な増大を研究・実証する。これにより、この磁歪系バルク新素材の応用分野としては、1)磁気応 力センサ 2)振動発電デバイスへの展開が期待できる。

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

本研究での磁歪積層材開発への指針(アプローチ)は大別すると、1)軟磁性・磁歪の新素材作製、2)ミク ロ結晶異方性御(≒磁気結晶異方性)、3)複合化・積層構造化プロセス、および4)磁気特性・デバイス特性 評価(ナノ磁性組織間の相互作用、異種素材の機能融合化設計効果)を調査する。初年度であり、新素材作製、 特性評価、および積層化プロセスを検証した。

【素材創成】3種材は異なる磁気磁歪、剛性を有する(図1参照)

- 1)液体急冷凝固法による柱状結晶 FeGa, FeCo 薄帯の創製
- 2)繰返し強加工で結晶制御した磁歪 FeCo 合金薄板の作製

3) 急冷アモルファス・ナノ結晶 FeMnSi 系の創製

【プロセス開発】短時間で接合が可能なホットプレス加圧拡散法 (HTP)、および放電焼結 SPS 法を用いた。

4) 異相積層バルク化プロセス(SPS,低温拡散接合法) 【性能評価・デバイス設計】VSM で磁気磁歪特性のデータ採取

6) 磁気特性・デバイス特性評価

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



【素材創成】3種の積層化要素材を作製した。Fe85Ga15at%合金(Galfenol、剛性 E=120GPa)では、液体急冷凝固 法による柱状結晶 FeGa,薄帯を得た。短時間 0.5hr 焼鈍により、容易磁化方向<100>方向に異方性を有する柱状多 結晶が得られ、最大磁歪量は急冷材(as-spun)の1.8倍に増大した。(図2参照)

また、繰返し冷間圧延した強加工 Fe30Co70at%薄板(最小厚さt=50µm)も、熱処理(1093K,1hr)後に磁区移 動を妨げていた転位、内部応力等の欠陥が低減化されて、磁歪量は1.3 倍の120ppmを示した。合金磁歪薄板の 結晶集合組織は FeCo<110>方位が優位で,剛性 E=205GPa であった。さらに、液体急冷アモルファス・ナノ結 晶薄帯 FeMnSi(ランダム原子(等方性)、E≒130GPa)は、磁歪量は少なく 20ppm だが、軟磁性体であり大きな 透磁率(FeGa 系の約2倍)を示すので、積層体バルク体での磁化率向上や剛性の違いにより、異相界面部での 内部応力誘起型の磁区増殖効果が期待できる。

【異相積層バルク化プロセス開発】アモルファス磁性体は加熱時間が長いと内部構造の緩和や結晶化が起こり、 変質する危険性があるので、出来るだけ低温側で短時間接合方法が好ましい。そこで、今回は、1)真空ホット プレス法(Hot Press Method,以下 HTP)と2)放電焼結法(Spark Plasma Sintering,以下 SPS)を検証した。SPS 法は、接合部の電気抵抗が高く、その部分で優先的に放電現象を伴う加熱接合が起こり、接合後はすぐに放電は 止まるので、素材自体の変質を防げる特長がある。まず、真空中 HTP 法(温度 420℃~600℃、圧力 100MPa、 時間 1hr-3hr)で3種薄帯板の接合を試みたが、接合界面は不十分で曲げ応力で容易に剥離してしまった。(図 3参照) そこで、次に、低温側短時間成形プロセスの特長がある SPS 法(温度 510-600℃、時間 10min. 圧力 max=200MPa)では、短時間でも異相界面での接合が実現していることを確認出来た。その写真を図4に示す。 【性能評価・デバイス設計】

SPS 法でバルク積層体ができる可能性が判った。今後は、この磁歪デバイス(応力センサ、環境発電素子等)の 性能評価、および、このデバイスの積層化電磁解析・シミュレーション等は2020年度以降に実施する予定。



図2 急冷凝固Fe85Ga15薄帯板(as-s-spun)の 磁歪量増大への熱処理効果(1173K, 0.5, 6 hr)





図4 短時間放電接合SPS 法と作製試験片

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、急冷凝固や強加工した鉄基磁歪合金 FeCo,FeGa 薄帯、および急冷アモルファスナノ結晶・軟磁 性 FeMnSi 薄帯板材を作製した。高性能磁歪デバイス開発のために、これらの3種の異相積層バルク化に挑戦し て、短時間加圧下での異相界面放電焼結・接合法(SPS)法が有利なことを明らかに出来た。今後、異相ナノ界 面シナジー効果による磁区増殖効果を促し、応力感受率の増大を実証して、新規設計による電磁的機能デバイス の研究を深化できる成果を得られた。

#### 謝辞(Acknowledgement)

本実験で使用した磁歪合金の繰返し圧延加工には、金研付設の工場を利用しました。東北大・金研の千葉晶彦 教授、梅津理恵教授、松本實東北大学機関研究員とともに深謝します。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

1)本多, 增本, 白川, 小林, 日本金属学会誌, Vol.12、No.7-12, pp.1-6, 1948
2) 古屋泰文、斉藤千尋、岡崎禎子、日本金属学会誌66,(2002)901-904
3) S.Yamaura, T.Nakajima, T.Satoh, T.Ebata, Y.Furuya, J. M&SE, B 193 (2015) 121-129

# **Development of New Cobalt-Base Alloy for Intravascular Stent**

Ika Kartika\*, Yudi Nugraha Thaha\*, Franciska Pramuji\*, Aprilia Erryani\*, Kenta Yamanaka, Akihiko Chiba

\*Research Center for Metallurgy and Materials, Indonesian Institute of Sciences (LIPI) Chiba Laboratory, Institute for Materials Research, Tohoku University

Keywords : L605 cobalt alloy, new modification L605 cobalt alloy, doping nitrogen, reduce nickel

This research collaboration was carried out to find a replacement stent material other than L605 cobalt alloy. To a certain extent, nickel will cause allergies to the human body. Some alloy compositions were planned to refer to the L605 cobalt alloy. These compositions are expected to improve biocompatibility, excellent strengthening, and elongation with reduced and substituted nickel to nitrogen. The casting process using a vacuum induction melting was performed to produce the ingot of L605 alloy and modification of it. All ingot chemical compositions analysis was characterized by AAS (atomic absorption analysis). A tensile test was conducted to all ingot alloys using INSTRON 5969 machine with the initial strain rate of  $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . The ingot chemical composition results showed according to the initial composition plan. The mechanical properties of the alloys were showed that the alloy with 0.08 mass% of nitrogen was incorporated into the alloys, showing high strengthening and good ductility when compared to the original L605 cobalt alloy. All results concluded doping nitrogen and reduced nickel was beneficial for enhancing the strength and ductility in the new L605 cobalt alloy for the composition of Co-20Cr-15W-4.7Ni-0.08N.

#### 1. INTRODUCTION

Stroke and ischemic heart diseases most frequently by arteriosclerosis are the first leading causes of death globally in the last 20 years. Percutaneous coronary intervention (PCI) or coronary angioplasty is a nonsurgical procedure that is frequently used to recover blood flow to the heart. This technique involves a stent (a small mesh-like tubular scaffold) to open coronary arteries that are blocked or narrowed by the accumulation of atherosclerotic plaque. Intracoronary stent has been used for many years to treat the narrowing of coronary arteries in coronary arterial disease. As world population and life expectancy increase, the need for intracoronary stent is rising. The first post-implant study of a cobalt–chromium stent, with thick 81-µm struts, showed late loss of 0.83 mm, which is comparable to the thinnest stainless steel stent with thinner struts (50 µm) and late loss of 0.78 mm. Restenosis and target lesion revascularization rates were 15.7% and 4.3% respectively [1].

Cobalt chromium alloy has been used in the manufacture of surgical implants for use in contact with blood, soft tissue, and bone for more than a decade. A novel thin strut cobalt chromium stent has been developed in an attempt to maintain radiopacity and radial strength without compromising long-term results as seen with thicker strut stainless steel or gold-coated stents [2]. Alloys of nickel–chrome and cobalt–chromium have been used to improving certain characteristics of stainless steel stents. Owing to its greater density, this alloy enables the construction of stents with thinner struts and the same radiopacity and radial strength as stainless steel with thicker struts. In turn, the reduced thickness of the struts provides more flexibility and lower crossing profiles to the stents, thus reducing the inflammatory response at the implant site and neointimal thickening, with potentially lower restenosis and target vessel revascularization rates [3].

Cobalt base alloys are clasified into two main groups; conventional alloy strengthened by solid solution and precipitation of carbide and new alloy strengthened by solid solution and precipitation of carbide and new alloy strengthened by  $\gamma$ -particles. Nitrogen its known to be an alloying element that can replace Nickel. It also stabilize the  $\gamma$ -phase and improves the mechanical properties of Co-Cr-Mo alloys. The addition of nitrogen to Co-Cr-Mo alloys results in improvement in the tensile strength, plastic deformability, fatigue strength and wear properties of the alloys [4]. Nitrogen is considered an important alloying addition to austenitic stainless steel in terms of corrosion resistance. It promotes passivity, widens the passive range in which pitting is less probable, improves stress corrosion cracking resistance in some media, and enhances the resistance to intergranular corrosion [5].

The aim of this activity is to develop a novel nickel-free cobalt-base alloy, which has good mechanical properties, good biocompatibility as well as competitive price, to substitute or as alternative to L605 (Co–20Cr–15W–10Ni) for intravascular stents. Nitrogen will be added to substitute nickel in order to increase the strength and ductility of the new L605 cobalt alloy.

#### 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Design composition of new L-605 cobalt alloy for intravascular stents was showed in Table 1. The cobalt alloy ingot produced using a vacuum induction melting with the composition referring to Table 1. This equipment will remelting and alloying degassing by arranging current. Vacuum preparation for the furnace taking for two hours, follow with the tapping of metal melting into the die, and cooling time system for four hours. The atmosphere during tapping maintains by nitrogen or argon gas. The mold to produce L605 cobalt alloy ingot made by copper and the surface of it will be coated by boron nitride to reduce the thermal shock between molten metal and the dies. The crucible makes by ceramic and covered by alumina, and sintering around 100 - 200 °C in the muffle furnace.

The chemical composition of the ingot L605 alloys were examined using AAS (atomic absorption spectroscopy) machine to confirm the composition on the Table 1.

ALLOY	ELEMENT (gr)					
COMPOSITION	Со	Cr	W	Ni	CrN	С
Co-20Cr-15W-10Ni	385	140	105	70	-	0.03
Co-20Cr-15W-0.07N	455	137.9	105	-	0.4	0.05
Co-20Cr-15W-5Ni-0.08N	420	137.9	105	50	0.4	0.005
Co-20Cr-15W-10Ni-0.07N	385	137.9	105	100	0.4	0.0007

Table 1. Chemical composition and weigh of material balance of new L-605 cobalt alloy

The tensile test was conducted using INSTRON 5969 machine. The initial strain rate used in this testing is  $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . The specimen size has a gauge dimension of  $10 \times 2 \times 1$  mm.

#### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### L-605 alloy and New Alloy Modification

The visual of L-605 ingot alloy was shown in Figure 1. The casting process was produced four L-605 ingot alloy and its modification. The ingot size is 20 mm in diameter and 122 mm in length.



Figure 1. Cobalt-base alloys ingot for the composition of 2 was produced by high frequency of VIF

#### **Chemical Composition Result**

The chemical composition results for ingot alloys using AAS (atomic absorption spectrometry) showed in Table 2. All compositions are proofed to the planning composition, as showed in Table 1.

Nominal Composition	Element (Mass %)								
	Co	Cr	W	Ni	Fe	Si	Mn	Ν	С
Co-20Cr-15W-10Ni (L605)	54.6	19.7	14.7	9.3	0.06	< 0.02	<0.01	0.00	0.0048
Co-20Cr-15W-0Ni-0.07N	65.6	19.8	15.1	< 0.01	0.06	< 0.02	< 0.01	0.07	0.0080
Co-20Cr-15W-5Ni-0.08N	58.6	21.0	14.5	4.7	0.07	< 0.02	< 0.01	0.08	0.0007
Co-20Cr-15W-10Ni- 0.07N	55.2	19.7	15.2	9.5	0.07	< 0.02	< 0.01	0.07	< 0.0001

Table 2. Chemical composition of L 605 cobalt alloy and new modification by additional N

#### **Tensile Strength Result**

Figure 2 showed the stress-strain curve of L-605 and the modification of this alloy by the addition of nitrogen. The L605 alloy has an ultimate tensile strength of approximately 780 MPa. The additional N and reducing Ni in

L605 cobalt alloys were increased the strength up to 900 MPa. It was found that the 0.08 mass% of nitrogen was incorporated into the alloys, showing high strengthening and good ductility due to nitrogen doping, when compared to the original L605 cobalt alloy.



Figure 2. Stress strain curve of L605 cobalt alloy and new modification with additional nitrogen

This value is reasonable because of the Cr content of L605 cobalt alloy is lower than CCM alloy. From this curve can be concluded that a part of Ni can be replaced with N, but decreasing Ni content is detrimental to the ductility of this alloy.

#### CONCLUSION

Research on modification of L605 cobalt alloys for stents with nickel substitution by N in L605 alloys concluded that;

- Decreasing Ni content in L605 is detrimental to the ductility of the alloy
- Nitrogen doping is beneficial for enhancing the strength and ductility in the composition (wt.%) of Co-20Cr-15W-4.7Ni-0.08N.

#### REFERENCES

- Dean J. Kereiakes, MD, David A. Cox, MD, James B. Hermiller, MD, Mark G. Midei, MD, William B. Bachinsky, MD, E. Dean Nukta, MD, Martin B. Leon, MD, Stanley Fink, PhD, Linda Marin, RN, AS, and Alexandra J. Lansky, MD, The American Journal of Cardiology, vol. 92, 2003.
- 2. Donachie M, Biomedical alloys, Advanced Materials and Processes, vol. 7, pp. 63-65, 1998.
- 3. C. A. Sweeney, B. O'Brien, P. E. McHugh, S. B. Leen, Biomaterials, vol. 35, pp. 36-48, 2014.
- 4. K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Acta Biomaterialia, vol. 31, pp. 435-447, 2016.
- 5. F. M. Hassan, W. A. Ghanem, Materials Letter, vol. 59, ed. 26, pp. 3311-3314, 2015.

#### LIST OF EQUIPMENT USED

- 1. Vacuum induction melting (B1 Floor-IMR)
- 2. Tensile Testing Machine (Chiba Lab, IMR)

# 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: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 山崎 典子 九大 前畑 京介 理研 重河 優大

Energy measurement of the lowest isomer level in Th-229 by transition edge sensors Atsushi Yamaguchi, Hidetoshi Kikunaga<sup>1</sup>, Keisuke Nakamura<sup>2</sup>, Misaki Takimoto<sup>2</sup>, Haruka Muramatsu<sup>3</sup>, Kazuhisa Mitsuda<sup>3</sup>, Noriko Y. Yamasaki<sup>3</sup>, Keisuke Maehata<sup>4</sup>, Yudai Shigekawa RIKEN, Wako 351-0198

<sup>1</sup>Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826

<sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1192

<sup>3</sup>Japan Aerospace Exploration Agency, Sagamihara 252-5210

<sup>4</sup>Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, Motooka 819-0395

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 (8.3 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. We have determined the isomer energy to be  $8.30 \pm 0.92$  eV. The energy measurement with improved energy resolution 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 (Th-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.

トリウムの同位体 Th-229 の原子核準位には、基底状態からエネルギーがわずか 8.3 eV のところに準安定状態 が存在する [1]. 8.3 eV は、波長に換算すると 150 nm と真空紫外波長であり、レーザーが作成可能なエネルギー である. 従って Th-229 の原子核は、この 2 つの準位間の遷移を使いレーザー分光できると考えられている. その 応用として注目されているのが、この核遷移にレーザー周波数を安定化する周波数標準:原子核時計である. 原 子核時計の精度は、既存の原子時計を 1 桁上回る 19 桁に達すると予測されている. しかしこの核遷移の共鳴エ ネルギーは 2 桁の精度でしか測定されておらず、レーザー分光も実現されていない.

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(U-233)がα崩壊してTh-229に壊変するときに放出されるエネルギー29keVのガンマ線を精密に分光し、 遷移エネルギーを精密に決定することを目指す.

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

図1に、トリウム229原子核のアイソマー状態のエネルギーを測定するために、本研究で考案した手法を示す.

図 1 の  $E_{IS}$  が測定したいアイソマー状態のエネルギーである.本研究では、エネルギー29.2 keV の第 2 励起状態に着目し、第 2 励起状態のエネルギー $E_{CR}$ と、第 2 励起状態からアイソマー状態への遷移エネルギー $E_{IN}$ の差から $E_{IS}$ を求めた.

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

先行研究で、大型放射光施設 SPring-8 の放射光を用いて、 Th-229 の原子核を基底状態から 29.2 keV の第 2 励起状態に 励起することに成功し、 $E_{CR}$  の値を 29189.93±0.07 eV と決定 している [2]. そこで本研究では、残りの  $E_{IN}$  を測定した.  $E_{IN}$  を精度良く測定するため、29keV でエネルギー分解能が 36 eV(半値全幅)の TES を独自に開発した.この素子を使い、 U-233 が Th-229 に  $\alpha$  崩壊する際に放出される 29 keV の  $\gamma$ 線 を精密に分光し、 $E_{IN}$  を 29181.63±0.92 eV と決定し、 $E_{CR}$  と  $E_{IN}$  の差をとることで、アイソマー状態のエネルギー $E_{IS}$  を 8.30±0.92 eV と決定した [3].このエネルギー値は、2019 年 に異なる実験手法で測定された、他の 2 つの実験グループに よる最新の測定値と一致した(図 2).



図 1 Th-229 の原子核エネルギー準位図.本研 究では、 $E_{\rm IN}$ を精密に測定し、 $E_{\rm CR}$ (先行研究で 測定済み)との差から、アイソマー状態のエネ ルギー $E_{\rm IS}$ を求めた.

#### 4. まとめ (Conclusion)

今後は、本研究で決定したエネルギー領域の励起用レーザーを作製し、アイソマー状態にある Th-229 原子核の 精密レーザー分光の実現に向けて研究が進むと期待される.本研究では、エネルギー30 keV で分解能が 15 eV(半 値全幅)に向上した TES 素子の開発に成功している.この素子を用いて U-233 線源を用いた測定も始めており、 今後はそのデータを使い、さらに精度良く Th-229 の原子核遷移のエネルギーを決める.



図 2 Th-229 のアイソマー状態のエネルギー測定 値. 2007 年までの値(青のデータ)は一致してい なかったが、2019 年の値(赤のデータ)は、三つ ともそれぞれの測定誤差(データ点の横棒の長さ) の範囲で一致した.

#### <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. Seiferle et al., Nature 573, 243 (2019).
- [2] T. Masuda et al., Nature 573, 238 (2019).
- [3] A. Yamaguchi et al. Phys Rev. Lett. 123, 222501 (2019).

# 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:東北大金研 白崎 謙次

Exploring materials of uranium ternary compounds Masashi Ohashi<sup>1</sup>, Kenji Shirasaki<sup>2</sup> <sup>1</sup>Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

We attempted to grow UTC<sub>2</sub> (T=Fe, Ni, Co) ternary compounds by the arc melting method. UNiC<sub>2</sub> may not melt congruently because both compounds contain impurity phases. UNiC<sub>2</sub> crystallizes into the tetragonal UCoC<sub>2</sub>-type structure with space group P<sub>4</sub>/nmm [1], the annealed sample consists of UNiC<sub>2</sub> and U<sub>2</sub>NiC<sub>3</sub> as the main and secondary phases, respectively. The lattice constants were obtained to be a = 3.512 Å, c = 7.339 Å. UNiC<sub>2</sub> may be a paramagnet because the magnetic susceptibility shows one maximum at *T*<sub>N</sub> = 57 K where the antiferromagnetis transition occurs in U<sub>2</sub>NiC<sub>3</sub> 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。

我々は特に、これまで報告例の少ない U-T-C(T=Fe, Ni, Co)に注目し、試料合成に取り組んでいる。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。この問題を克服するため、我々は様々な工夫を試みることとした。

#### 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た。試料全体の熱容量を小さくして均一に溶解するため、 全体の質量を1g程度に抑えるなどの工夫を行った。炭素を効率よく溶かす条件を調べるため、①一般的な炭素棒 を用いる②熱伝導率の高いグラファイトシートを使用する③炭素棒を他の原材料とともに一度粉砕し、押し固め てペレットを作る、という3種類の方法を試した。用意した原材料を、モノアーク炉を用いAr雰囲気下で溶解し てインゴットを作成した。インゴットの組織を均一化させるために、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1100℃で熱処理を行った。作成した試料及び熱処理を行った試料は リガク社製の mini-Flex II にて粉末 X 線回折測定、JEOL 製の走査型電子顕微鏡にて組織観察及び元素分析を行っ た。またカンタムデザイン社の MPMS により磁化測定を行った。

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

図1に①の炭素棒を用いて作成した、UNiC2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<sub>N</sub>=57Kで反強磁性転移が起こって いる。これはU2NiC3(T<sub>N</sub> = 57K)[2]の反強磁性転移温度と一致した。粉末X線回折測定の結果もU2NiC3相の存 在を示唆する回折パターンが観測されており、熱処理によっても改善する様子は見られない。仕込み量を変えて 作成を試みてもU2NiC3やUC2と言ったコングルエントメルトな相が近くに存在しておりUNiC2の単相試料は得 られなかった。②③の手法を用いて作成したUNiC2に関しても結果は同様であり、この系の単相を得るのは極め



UFeC<sub>2</sub>および UCoC<sub>2</sub>に関しては、少なくともエックス線粉末回折からは単相に近いパターンが観測された。一方、図 2(左)は①の炭素棒を用いて作成した UFeC<sub>2</sub>の磁化曲線である。飽和磁化の大きさに試料依存性が見られる。Fe の仕込み量が多いと飽和磁化が大きくなる傾向があるようである。図は 5K での測定結果であるが室温でも同様な強磁性的な MH 曲線が観測された。エックス線粉末回折測定では単相に見えても Fe が試料中に溶け残っているのかも知れない。この点を明らかにするために、磁化測定結果から磁化率の温度依存性を換算した。図 2(右)は仕込み量 UFeC<sub>2</sub>の UFeC<sub>2</sub>試料についての測定結果である。青線は 1kOe の磁場中で測定した磁化を磁場で割り算して求めた磁化率 *M*/H<sub>IKOe</sub>,青線は不純物相の磁化が充分飽和したと思われる高磁場(*H*>10kOe)での測定結果から求めた磁化率 *0*//*0*/H<sub>1050kOe</sub> である。全温度領域で *M*/H<sub>IKOe</sub>>*0*//*0*/H<sub>1050kOe</sub> となっている事は、Fe の仕込み量が最も少ない UFeC<sub>2</sub>と言えども試料中に Fe が溶け残っている事を示唆する。また*0*//*0*/H<sub>1050kOe</sub> 共に 65K で極大をとっているので、反強磁性なのかも知れない。



図2 UFeC2の磁化曲線(左)おとび磁化率の温度依存性(右)

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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。磁気特性に関してはまだ①の炭素棒を用いて作成した試料しか測定を行なっていない。溶け残った Fe,Co,Ni が系の磁性に影響を及ぼしている事が考えられるので、今後はこれを如何にして減らしていくかが重要になってくる。2019年度末に②③の手法での試料作成に成功したので、2020年度はこれらの結晶構造や磁気特製の評価を行なっていく。UTC2の磁性は過去にも方向がなく、基底状態がどう言う磁性を示すのか、不純物を除去した単相試料での測定は重要な課題である。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 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.

# メスバウァー分光法を用いた擬ホイスラー合金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、白崎 謙次

Analysis of hyperfine structures for advanced functional materials by Mössbauer spectroscopy Masaaki Doi<sup>1</sup>, Rie Y. Umetsu<sup>2</sup>, Asao Yamamura<sup>2</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku Gakuin University, Tagajyo 985-8537 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Mn-Fe-Ga alloys, magnetization, Mössbauer spectroscopy, hyperfine structure

The Mn-Fe-Ga alloys are one of the attractive materials with tunable multifunctional properties and huge potential for various applications. These facts let this material interesting for physical investigations. Because of there have been few reports about their thin films, it is necessary to obtain the knowledge of their bulk' behavior. In this work, Fe<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub> ( $x = 0 \sim 0.5$ ) alloys have been fabricated by using an arc melting method and their magnetic properties were investigated. The Fe<sub>2</sub>MnGa alloy shows magnetization  $M_s = 24.0$  emu/g while Fe<sub>1.5</sub>MnGa<sub>1.5</sub> alloy shows  $M_{80kOe} = 81.2$  emu/g, which is three time more than Fe<sub>2</sub>MnGa alloy. From the analysis of the Mössbauer spectra, the increase of magnetization suggests ferri to ferro magnetic phase transition by the increase of the number of electron.

#### <u>1. 諸言</u>

正方晶の D022-Mn3Ga は高い磁気異方性 (~10<sup>7</sup> erg/cm<sup>3</sup>) と保磁力 ( $H_c > 10$  kOe)を有するため近年注目され てきたが、MnIサイトと MnIIサイトが反平行に結合するフェリ磁性を示すため、飽和磁化が 30 emu/g と低い 問題点がある[1]。Fe2MnGa 合金において熱処理温度が 600 °C 以上では fct 構造が安定し、400 °C から 600 °C では D019 相で安定することが確認されている。しかしながら低い熱処理温度での研究の報告はわずかしかな い。Fe2MnGa 合金が熱処理温度  $T_a = 650$  °C, t = 48 h の試料ではフェロ磁性を示し、飽和磁化  $M_s = 94.7$  emu/g を示すが、保磁力  $H_c = 0$  kOe と D019 構造のため確認されない[2]。また Fe2MnGa 合金が熱処理温度  $T_a = 350$  °C, t = 48 h の試料ではフェリ磁性を示し、構造として bcc (disorder)となり、飽和磁化  $M_s = 27.7$  emu/g と低く、保 磁力  $H_c = 0$  kOe と確認されている。そこで本研究では Fe2-xMnGa1+x (x = 0 ~ 0.7) 合金を作製し、Ga の組成量 を増やすことで結晶構造およびその格子定数の変化と磁気特性の関係を明らかにすることを目的とし、高飽 和磁化材料の設計指針を得ることを目的とする。

#### <u>2. 実験方法</u>

試料の作製はアーク溶解炉を用いて Ar ガス雰囲気中で真空度が 2.3×10<sup>-2</sup> Pa 以下で合金が均一になるよう に表裏 2 回ずつアーク溶解を行った。なお、原材料は Fe (4N)、Mn (5N)、Ga (6N) を用いた。作製した試料は Fe<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub> (x = 0 ~ 0.5) 合金であり、合金を作製した後、ダイヤモンドやすりで粉末にし、石英管に入れ、真空度が 2.3×10<sup>-2</sup> Pa 以下で真空封入を行った。その後マッフル炉を用いて熱処理を行った。熱処理条件 は熱処理温度  $T_a = 350 \,^{\circ}$ 、熱処理時間 t = 48h で行った。マッフル炉から石英管を取り出した後水で急冷した。 アーク溶解炉で作製した合金はエネルギー分散型 X 線装置 (EDX) で目的組成との誤差を確認し、すべての 試料において誤差が 3 %以内の試料を用いて実験を行った。熱処理した粉末の試料は X 線回折装置 (XRD) を用いて結晶構造を測定した。物理特性測定装置 (PPMS-VSM) また電子の状態を確認するため <sup>57</sup>Fe メスバ ウアー分光法を用いて磁気特性を測定し評価した。

#### 3. 結果および考察

Fig. 1 にFe<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub> (x = 0 ~ 0.7) 合金を350 °Cで48 時間熱処理した試料のXRDパターンを示す。Fe2MnGa はbccの単相となるが、Gaの組成量を増やすことでbcc とfccの混相を示したが、38°付近にUnknownのピークが 確認されたが、熱処理温度を下げることでこのピーク が消滅することを確認している。Fig. 2 にFig. 1 のbcc ピークについての格子定数を見積もり、図示した。Ga の組成量を増やすことで格子定数はわずかに0.21%ほ ど増加した。このときの体積変化は0.651%ほど増加し、 Gaがbcc相の中に入っていると考えられる。 Fe2-xMnGa1+x (x = 0~0.5) 合金試料の磁気特性を測定し た結果、Gaの組成量を増やすことで磁化は増大してい きFe1.5MnGa1.5の時最大となり、M80k0e = 81.2 emu/gにな った。またFe<sub>2</sub>MnGaの磁化は $M_{80kOe} = 24.0 \text{ emu/g}となり、$ Fe1.5MnGa1.5と比較すると3倍以上の磁化の増加を確認 した。この磁化の急激な増加を室温での57Feメスバウァ ー効果による超微細磁気構造解析の結果から考察した。 Fig.3 ではFe2MnGa合金とFe1.5MnGa1.5合金についてメ スバウァー効果の結果を示した図である。また、Table. 1 では、これらについて解析された超微細磁気構造解 析の結果を示す。Fe2MnGa合金では内部磁場0kOeの常 磁性相単相であるがFe1.5MnGa1.5合金では常磁性相20% に加えて内部磁場185 kOeの強磁性相80%が存在して いることが明らかとなった。この結果は、電子数の増 加によるTcが室温以下のフェリ磁性からTcが室温以上 の強磁性への磁気相転移を示唆していると考えられる。

今後は、Fe<sub>2</sub>MnGa合金とFe<sub>1.5</sub>MnGa<sub>1.5</sub>合金の間であ るFe<sub>1.6</sub>MnGa<sub>1.4</sub>合金とFe<sub>1.7</sub>MnGa<sub>1.3</sub>合金の室温と低温 のメスバウアー効果を調べることで磁化の急激な増 加を考察する。またFe<sub>1.5</sub>MnGa<sub>1.5</sub>では二相確認されて、 常磁性相が20%と示されているので改善すること で磁化が20%改善すると考えられるので作製方法 や熱処理条件を変化させて単相化することを目標と する。



bcc - Fe<sub>2</sub>MnGa fcc - Fe<sub>2</sub>MnGa (110) • Unknown peak (211) (arb.unit) (200) (220) 200) (311) (a) x = 0 ntensity (b) x = 0.1 (c) x = 0.2 (d) x = 0.3 (e) x = 0.4 (f) x = 0.5م المتحمية 30 40 50 60 70 80 90 20 2 Theta (deg.)

Fig. 1. Fe<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub> (x =  $0 \sim 0.5$ )の XRD パターン



Fig. 2. Fe<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub> (x = 0 ~ 0.5)の格子定数のGa 組 成依存性



Fig. 3 Fe<sub>2</sub>MnGa 及び Fe<sub>1.5</sub>MnGa<sub>1.5</sub>合金のメスバウアースペクトルとフィティング結果

試料	Fe <sub>2</sub> MnGa	Fe <sub>1.5</sub> MnGa <sub>1.5</sub>	
相	第1相	第1相	第2相
Isoner sift (mm/s)	0.17	0.17	0.24
eqQ (mm/s)	- 0.03	- 0.04	0.09
H <sub>hf</sub> (kOe)	0.0	0.0	184.9
Hwidth (kOe)	0	0	10.0
V ratio	1.00	0.2	0.80

Table. 1. Fe2MnGa 及び Fe1.5MnGa1.5 合金の超微細磁気構造解析の結果

# <u>4. まとめ</u>

 $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$  (x = 0 ~ 0.5)合金について Ga の組成量を増やすことで、磁化は増大していき、 $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$  で  $M_{80kOe} = 81.2 \text{ emu/g} と確認され、<math>Fe_2MnGa$  が  $M_{80kOe} = 24.0 \text{ emu/g}$  に対して約3倍以上の磁化が得られた。また 室温における低磁場測定では  $Fe_2MnGa$  では保磁力が確認されなかったが、Ga の組成を変化させることで保 磁力が確認され、 $Fe_{1.6}MnGa_{1.4}$ では最大となる保磁力  $H_e = 0.4 \text{ kOe}$  が確認された。

メスバウアー効果の結果から Fe2MnGa 合金では単相を示し、内部磁場が 0 kOe と確認されたことから常磁 性相であると考察される。また Fe1.5MnGa1.5 合金では二相となった。第1 相では Fe2MnGa 合金と同程度の常 磁性相が確認され、第2 相では内部磁場が 184.9 kOe である強磁性相が確認された。Fe1.5MnGa1.5 では常磁性 相が 20 %、強磁性相が 80 %となり、この結果は、電子数の増加による Tc が室温以下のフェリ磁性から Tc が室温以上の強磁性への磁気相転移を示唆していると考えられる。

# <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) H. Niida and T. Hori, J. Appl.Phys.79, 5946 (1996).
- 2) A. Koeba and T. Shima and M. Doi, Japanese Journal of Applied Physics, 55, 07MC04 (2016).

# 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 白崎 謙二

Preparation of new heavy fermion uranium compounds and their characteristics Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi<sup>1</sup>, Yoshinori Haga<sup>2</sup>, Noriaki K. Sato<sup>3</sup>, Tomoo Yamamura<sup>4</sup> Graduate School of Material Science, Shimane University, Matsue 690-8504 <sup>1</sup>Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Akou 678-1297 <sup>2</sup>Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195 <sup>3</sup>Graduate School of Science, Nagoya University, Nagoya 464-8602 <sup>4</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: uranium intermetallic, inversion symmetry, antiferromagnetic ordering, magnetoelectric effect

 $U_3$ TiBi<sub>9</sub> is a new antiferromagnetic ternary compound with the hexagonal structure  $P6_3/m$ .  $U_3$ TiBi<sub>9</sub> has a similar crystal structure to Ce<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub> in which we have successfully observed a current-induced magnetization. The current-induced magnetization only appears below the antiferromagnetic state. In our study  $U_3$ TiBi<sub>9</sub> 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. Therefore, it is a candidate for uranium compound with magnetoelectric effect. We need a large single crystal sample to observe a current-induced magnetization. Search for growth conditions for single crystal samples was performed using some Lanthanoid compounds. At present, a large single crystal sample has not been obtained.

#### 1. 緒言 (Introduction)

磁性イオンが空間反転対称性の破れたサイトに位置する系 においてスピン軌道相互作用が生み出す奇パリティ多極子秩 序が研究者の興味をひいている。我々は最近 CeaTiBis を発見し た。Ce<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub>は P6<sub>3</sub>/mcm の結晶構造を持ち、Ce サイトは局所 的に空間反転対称性を持たずジグザグ構造をとる。磁性サイト に空間反転対称性の欠如があり、反強磁性転移温度 TN が 5.0 Kの反強磁性体である。従って、TN以下では電気磁気効果が観 測される奇パリティ多極子秩序状態が実現すると期待できる。 我々が Ce<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub>においてカンタムデザイン社の MPMS 磁化測 定システムを用いて電流印加下における磁化測定を行った結 果、理論研究によって予測されるような電流誘起磁化が観測さ れた<sup>(1)(2)</sup>。その結果の一部を図1に示す。電流誘起磁化はTN以 下においてのみ出現し、その大きさは磁場には依存せず、印加 した電流に比例して増大する。これら電気磁気応答の結果は定 性的に理論研究と非常によく一致する。しかしながら、電流誘 起磁化の定量的な議論において、理論計算と実験結果は比較に すら至っていない。実験的には反強磁性状態にはドメイン構造 があり単一の強トロイダル状態であるかを評価することが難 しいことや、新物質であるため磁気構造が決定していないこと が理由としてある。この打開策として、同型化合物や類似化合 物において磁性元素の置換による電流誘起磁化の変化を明ら



図 1. (a)Ce<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub>の磁化の温度依存性、10 Oe の磁場中において、印加電流を変えて測定した。(b)電流誘起磁化の温度 依存性。図(a)の結果から磁場誘起の磁化を差し引いた。 (c)3 K における電流誘起磁化の電流依存性。
かにすることが1つの方法であると考えている。

ウランの 5f 電子による電気磁気効果とセリウムの 4f 電子による電気磁気効果の比較は、電気磁気効果の理解 やウラン化合物の多様性の理解に貢献できる。本課題において、Ce<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub> と同型または類似構造を持つウラン化 合物の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。本研究を行うためには純良なウラン単結晶試料の育成を行える施設が必須である。

## 2. 実験方法 (Experimental procedure)

U<sub>3</sub>TiBi<sub>9</sub>および RE<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub>(RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)の単結晶試料は Ce<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub>と同様に Bi の自己フラックス法に よって育成される。ウラン化合物の合成は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 い多結晶試料については東北大金研アルファ放射体実験室で行うが、予備実験として Lanthanoid 化合物における 育成条件の探索を行った。

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

U<sub>3</sub>TiBi<sub>9</sub>および Ce<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub>は非常に酸化しやすく、扱いが非 常に難しい。今回の Lanthanoid 化合物における試料育成条 件の探索の過程で、Ce<sub>3</sub>TiSb<sub>5</sub> が空気中で安定であることが 明らかになった。Ce<sub>3</sub>TiSb<sub>5</sub>は Sb 自己フラックスでは育成で きなかったが、Sn フラックスによって育成された。図2に Ce<sub>3</sub>TiSb<sub>5</sub>の粉末 X 線回折実験の結果を示す。残留 Sn フラ ックスや他の析出化合物によるピークがわずかであるが観 測されている。電流誘起磁化測定を行うためには、単結晶 試料の大型化や純良化が必要となるため、現在、これに取 り組んでいる。測定の際に粉末にする NMR 測定や中性子 散乱実験が Ce<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub>では困難であったが、これが可能とな り、今後、磁気構造の決定に期待ができる。



図 2. Ce<sub>5</sub>TiSb<sub>5</sub>の粉末X線構造解析。内挿図に c 軸方向から見た Ce<sub>3</sub>TiSb<sub>5</sub>の結晶構造を示す。Ce<sub>3</sub>TiSb<sub>5</sub>の回折ピーク結果は計算結果とよく一致しピーク幅も狭いが、同定できていない不純物によるピークが存在する。

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究課題において、電気磁気効果が期待されるウラン化合物の純良化・大型化には至らなかったが、空気中 で安定なセリウム化合物の合成に成功した。Ce<sub>3</sub>TiBi<sub>5</sub>では耐酸化性がなく不安定なため電気磁気効果の詳細な議 論に必要な磁気構造が決定できなかったが、今後、磁気構造の決定の進展による Ce<sub>3</sub>TiSb<sub>5</sub>における電気磁気効果 の研究が期待できる。ウラン化合物においても同様で今後 Sb 化合物等において空気中で安定な化合物の探索が 重要となる。

# <u>引用文献(Reference)</u>

- Masahiro Shinozaki, Gaku Motoyama, Masahiro Tsubouchi, Masumi Sezaki, Jun Gouchi, Shijo Nishigori, Tetsuya Mutou, Akira Yamaguchi, Kenji Fujiwara, Kiyotaka Miyoshi, Yoshiya Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn. 89, 033703-1-5 (2020).
- Masahiro Shinozaki, Gaku Motoyama, Tetsuya Mutou, Shijo Nishigori, Akira Yamaguchi, Kenji Fujiwara, Kiyotaka Miyoshi, Akihiko Sumiyama: JPS Conf. Proc. 30, 011189-1-5 (2020).

# アクチニウム 225 を用いたアルファ線核医学治療法の開発

研究代表者:阪大放射線機構 豊嶋 厚史

研究分担者: 阪大院医 渡部 直史 大江 一弘

阪大放射線機構 白神 宜史 兼田 加珠子 永田 光知郎 寺本 高啓 角永 悠一郎 吉村 崇

阪大院理 樺山 一哉 深瀬 浩一 篠原 厚 東北大 ELPH 菊永 英寿 東北大金研 白崎 謙次

Development of targeted alpha therapy using Actinium-225

Atsushi Toyoshima, Tadashi Watabe<sup>1</sup>, Kazuhiro Ooe<sup>1</sup>, Yoshifumi Shirakami<sup>2</sup>, Kazuko Kaneda<sup>2</sup>, Kojiro Nagata<sup>2</sup>, Takahiro Teramoto<sup>2</sup>, Yuichiro Kadonaga<sup>2</sup>, Takashi Yoshimura<sup>2</sup>, Kazuya Kabayama<sup>3</sup>, Koichi Fukase<sup>3</sup>, Atsushi Shinohara<sup>3</sup>, Hidetoshi Kikunaga<sup>4</sup>, Kenji Shirasaki<sup>5</sup>

Institute for Radiation Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043

<sup>1</sup>Osaka University Graduate School of Medicine, Suita 565-0871

<sup>2</sup>Institute for Radiation Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043

<sup>3</sup>Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043

<sup>4</sup>Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826

<sup>5</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: targeted alpha therapy, theranostics, <sup>225</sup>Ac, <sup>64</sup>Cu, FAPI

Fibroblast activation protein (FAP), which promotes tumor growth and progression, is overexpressed in cancer-associated fibroblasts of many human epithelial cancers. Owing to its low expression in normal organs, FAP is an excellent target for theranostics. In this study, we used radionuclides with relatively long half-lives, <sup>64</sup>Cu (half-life = 12.7 h) and <sup>225</sup>Ac (half-life = 10 days), to label FAP inhibitors (FAPI) in mice with human pancreatic cancer xenografts. <sup>225</sup>Ac-FAPI-04 injection showed significant tumor growth suppression in the PANC-1 xenograft mice compared to the control mice, without a significant change in body weight. This proof of concept study showed that <sup>64</sup>Cu-FAPI-04 and <sup>225</sup>Ac-FAPI-04 could be used in theranostics for the treatment of FAP-expressing pancreatic cancer. Alpha therapy targeting FAP in the cancer stroma is effective and will contribute to the development of a new treatment strategy.

# <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年、治療効果が高く、周囲の正常細胞への副作用が少ない放射線であるアルファ線を用いた治療が注目を集めている。これまでのアルファ線治療薬はがん細胞表面に現れる特定の分子をターゲットにしてきた。しかし、 それらの分子はがん種によって異なることが多く、転移した部位では発現の程度が異なることがあった。特に膵臓がんでは、がん細胞の周囲に存在する間質がバリアとなって、がん細胞まで抗がん剤が行き渡らないことがあった。加えて膵臓がんではこのがん間質の成分が多いため、既存の治療があまり効かない難治性となることが多く、新たな治療戦略が必要とされていた。当研究グループでは、独ハイデルベルク大学(Frederik Giesel 教授ら) との共同研究によって、多くのがん種の間質に発現している FAP(線維芽細胞活性化タンパク質: Fibroblast Activation Protein)に注目し、がん間質をターゲットにしたアルファ線治療薬の開発を目指して、研究を実施した。

# 2. 実験方法(Experimental procedure)

Ac-225 は、東北大金研において Th-229 線源からのミルキングにより得た。まず、Th-229 線源から娘核種 Ra-225 ならびに Ac-225 を陰イオン交換法により分離精製した。次に、市販の DGA 樹脂充填カラムを用いて Ra-225 から Ac-225 を単離した。この Ac-225 を酢酸アンモニウム溶液として調製した後、阪大ラジオアイソトープ総合 センター吹田本館に輸送し、標識実験ならびに動物実験に供した。

ヌードマウス(雄、体重=22.5±1.2g)にヒト膵臓癌細胞の皮下移植を行った(PANC-1、n=12、MIAPaCa-2、n=8)。 PET プローブである <sup>64</sup>Cu-FAPI-04(7.21±0.46 MBq)の静脈内注射後、PET スキャン(注射後 2.5 時間)

により、腫瘍モデルマウスにおける集積を調べた。 FAP- $\alpha$ 抗体を用いて、免疫組織化学染色を実施し、腫瘍異種 移植片における FAP 発現の確認を行った。さらにアルファ線核医学治療として、<sup>225</sup>Ac-FAPI-04 (34 kBq) を PANC-1 異種移植マウスに単回静脈内投与を行った (n = 6)。 腫瘍サイズをモニターし、コントロールマウスと比較し た (n = 6)。

# 3. 結果および考察(Results and discussion)

<sup>64</sup>Cu-FAPI-04のPETイメージングでは、腫瘍への取込みと、肝臓および腸での比較的高い取込みが確認された。 また免疫組織化学染色により、異種移植片の間質における豊富なFAP発現が明らかになった。<sup>225</sup>Ac-FAPI-04の 静脈内投与によって、PANC-1 異種移植マウスでは、コントロールマウスに比べて、有意な腫瘍増殖抑制を示した(図1)。また両群の間で有意な体重の変化は認められなかった。がん細胞の増殖を支えているがん間質をアル ファ線で攻撃することで、治療効果が得られることが世界で初めて確認された。



図 1. [Ac-225] FAPI-04 の投与後の増殖抑制効果(左)と膵臓がんモデルマウスにおける PET 診断薬[Cu-64] FAPI-04 の腫瘍(矢印) への集積画像(右)

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究により、がん間質に発現する FAP をターゲットとしたアルファ線治療が有効であることが示された。 今後、本治療薬(<sup>225</sup>Ac-FAPI-04)の最適化を行い、将来的には難治性膵臓がんの患者さんにとって、有効な治療と なることを目指したい。さらに FAP は膵臓がん以外にも多くのがん種で発現していることがわかっていることか ら、将来的には他のがん種に対する治療の有効性も検証し、がん治療戦略の1つに位置づけることを目標にした い。

# <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

<sup>225</sup>Ac は日本原子力研究開発機構と東北大学金属材料研究所の共同研究(17K0204)による U-233 共同利用プロジェクトに基づいて提供されました。

# アクチノイド化合物のエキゾチック金属状態

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 山本 悦嗣 東北大金研 白崎 謙次

Unconventional metallic state in actinide compounds Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, Kenji Shirasaki<sup>1</sup> ASRC-JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: actinide compounds (not more than 5 keywords)

Actinide compounds located in the bottom of the periodic table is the frontier of material research. The actinide elements are the heavy elements with more than 90 electrons which respond to physical or chemical environments to show various physical properties including heavy fermion state, superconductivity and magnetism. In this context, finding a new compound with possibly new property would be important to advance material science. Here we report a discovery of a new thorium compound. The structure is quite complicated but has similarity with the uniaxial uranium ferromagnetic compounds.

# <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

89 番元素アクチニウムから始まるアクチノイド元素は、核燃料及び RI として知られている。その中で、天然 に存在するウラン化合物は古くから研究されてきた。2001 年以降、ネプツニウムやプルトニウム化合物の新物質 における超伝導が報告されるなど、物質探索がますます重要視されている。本報告では、最近発見新たにした Th-Rh-Si 三元系化合物の結晶構造について報告する。

# 2. 実験方法 (Experimental procedure)

実験に使用した多結晶試料は、アーク溶解により作成した。得られた試料は EPMA により組成を評価し、均一 性を確認した。また、多結晶試料の中から 50 µ m 程度の微小単結晶を選び、単結晶 X 線回折により結晶構造を同 定した。回折データの取得には RAPID R-AXIS 回折計(リガク)を、結晶構造解析には SHELX ソフトウェアを 使用した。また、電気抵抗の温度依存性を直流 4 端子法により測定した。

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

単結晶 X 線回折により、得られた物質は六方晶 P63/m(格子定数 a = 29.1, c = 3.9 Å)の新物質であることが判明した。原子位置を全て決定した結果、組成式は ThuoRhsiSi33 と決定され、EPMA で見積った組成とコンシステントであった。単位胞に 94 個の原子を含む複雑な物質であるが、局所的な原子配列は我々が最近見出したウラン化合物強磁性体 URhoSia と酷似しており、関連物質であることがわかる。また、電気抵抗測定により、金属伝導を示すことがわかった。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究により、アクチノイド化合物の新たな物質が同定し、強磁性ウラン化合物との関連性を明らかにした。 今後、詳細な物性測定をすることにより、その特性を明らかにする。

# Th-229 照射ターゲットの調製

研究代表者:大阪大院理 笠松 良崇

研究分担者 : 大阪大院理 安田 勇樹 篠原 厚 理研 重河 優大 東北大電子光 菊永 英寿 東北大金研 白崎 謙次

Preparation of Th-229 target for photon irradiation

Yoshitaka Kasamatsu, Yuki Yasuda, Atsushi Shinohara, Yudai Shigekawa<sup>1</sup>, Hidetoshi Kikunaga<sup>2</sup>, Kenji Shirasaki<sup>3</sup>

Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043

<sup>1</sup>Nichina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN, Wako 351-0198

<sup>2</sup>Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826

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

Keywords: 229Th, internal conversion, nuclear clock, isomer

For the study on the deexcitation process of Th-229m, we are planning to observe the variation of the deexcitation of Th-229m for its various chemical environments. The purpose of this study is to prepare a precipitate sample of Th-229 fluoride for the irradiation by X rays. Lower emission rate of IC electrons or longer half-life compared with those for the other species of Th targets might be expected for Th-229m fluoride. We prepared samarium fluoride precipitate samples with a diameter of 0.3-0.5 mm under various conditions and using various tools to determine suitable experimental conditions for suction filtration. We also prepared thorium fluoride precipitate samples. Although the samples were sometimes obtained with high yields, reproducibility is currently low. New tools for suction filtration were now under development.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Th-229 には 7.8 eV という化学結合のエネルギー領域に相当するような非常に低エネルギーの核励起準位が存在する。また、ある程度の安定性を持って核異性体となる可能性も指摘されている。この核異性体、Th-229m に関しては、化学状態による原子核壊変の変化や、原子核のレーザー励起とそれに伴う核時計への応用など非常に高い関心が寄せられている。

現在、岡山大学のグループが中心となり、放射光施設での Th-229 の励起実験が進められており、当グループ はその照射ターゲットの調製を担当している。最近、初めて人工的に Th-229m の準位への励起に成功し、今後 その壊変の観測に向けて大きな注目を集めており、様々な計画が進められている[1]。今回、本グループではこ れまで使用していた蒸発乾固のターゲットとは異なる化学状態のターゲットの調製として、フッ化物沈殿のタ ーゲットを作成することを目的としている。アルファ実験室では、以前から U-233 から Th-229 の分離調製の課 題が進められており、本課題ではその Th-229 試料の一部を使用する。

#### 2. 実験方法(Experimental procedure)

現在、極微小サイズ(直径 0.3-0.5 mm)の沈殿線源を、照射ターゲットとして使用できる状態で調製できるように基礎実験を大阪大学で進めている。金属としては、サマリウムなどを使用して、条件を様々に変化させて 線源を調製し、放射線測定や電子顕微鏡による観測によって状態を確認している。照射に使用できるような高 純度で平坦で高い物理的強度を持つ状態の沈殿線源を、ターゲットとして必要な金属量で安定して作成するこ とは非常に難しいため、基礎実験により適切な条件を見つけ出した後に、実際にアルファ実験室で Th-229 を用 いてターゲット作成を行いたいと考えている。

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

サマリウムを用いた小口径での吸引ろ過実験にて、線源を作成することは達成できている。しかし、再現性 は悪く、途中で吸引されなくなってしまうこともあり、うまく吸引できないことがある。現状では、確実に1 回の実験で希望のターゲットを作成できる手法を確立できているとは言い難い。テフロンのろ過器具の形状を 変化させたり、ろ過器具に対して面で均等に圧力をかけるために金属の留め具を開発したり、改善を繰り返し ながら収率の変化を観測している。現在、テフロンよりも硬質なダイフロンで実験器具を作成しており、それ を用いたテスト実験を予定している。

実際に、サマリウムを用いた実験では、非放射性の試料に対しては SEM や EDX 装置による観察を行ってい るが、正確な収率を導出することは難しいため、収率を求める際には Eu-152 の RI を加えて実験を行っている。 Th-232 を用いたテスト実験も実施しており、その際には極少量の Th-228 や Th-229 を加えて放射能により収率 を観測している。サマリウムで高収率を得られる手法では Th に対しても高収率が得られているが、再現性は低 く、確実性の向上が必要である。

# 4. まとめ (Conclusion)

0.3-0.5 mmの小口径沈殿線源を作成すべく、テスト実験を進めている。まだ線源作成の確実性が低く、貴重な Th-229 試料を使用できる段階には達していない。今後、実験器具などの改善を進め、Th-229 試料の作成と Spring-8 での照射実験を目指す。

# <u>引用文献(Reference)</u>

T. Masuda, A. Yoshimi, A. Fujieda, H. Fujimoto, H. Haba, H. Hara, T. Hiraki, H. Kaino, Y. Kasamatsu, S. Kitao, K. Konashi, Y. Miyamoto, K. Okai, S. Okubo, N. Sasao, M. Seto, T. Schumm, Y. Shigekawa, K. Suzuki, S. Stellmer, K. Tamasaku, S. Uetake, M. Watanabe, T. Watanabe, Y. Yasuda, A. Yamaguchi, Y. Yoda, T. Yokokita, M. Yoshimura, K. Yoshimura, Nature **573**, 238–242 (2019).

# 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 Washiyama<sup>1</sup>, Mitsuyoshi Yoshimoto<sup>2</sup>, Yukie Yoshii<sup>3</sup>, Tomoo Yamamura<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Advanced Clinical Research Center, Fukushima Medical University, Fukushima 960-1295

<sup>2</sup>Exploratory Oncology Research and Clinical Trial Center, National Cancer Center, Kashiwa 277-8577

<sup>3</sup>National Institute of Radiological Sciences, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Inage 263-8555 <sup>4</sup>Institute for Integrated and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 560-043

Keywords: pancreatic cancer, RGD peptide, actinium-225, radionuclide therapy

Pancreatic cancer is 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 a novel therapeutic strategy is essential for overcoming this type of cancer. Radionuclide therapy using alpha nuclide such as <sup>225</sup>Ac is now the most focused on cancer treatment. In this study, we examined the radiotoxicity of <sup>225</sup>Ac-acetate. Besides, we investigated the therapeutic potential of <sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub> in BxPC-3 bearing nude mice. This study revealed that <sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub> would be a possible candidate for pancreatic cancer treatment.

## <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(中でも、<sup>225</sup>Ac)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。

我々は、膵癌などの難治性腫瘍に高発現している  $\alpha_v \theta_3 インテグリンに着目し、<sup>111</sup>In 標識 DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub> が <math>\alpha_v \theta_3 インテグリン発現腫瘍に高集積を示すことを明らかにしてきた。そこで、<sup>225</sup>Ac 標識 DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub> の 有用性を実証し、アルファ線核医学治療による難治がん克服を目指す。昨年度までは、DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub> への <sup>225</sup>Ac 標識条件の検討や <sup>225</sup>Ac 単独の体内動態を評価した。本年度は、<sup>225</sup>Ac により引き起こされる毒性を確認し た。また、<sup>225</sup>Ac 標識 DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub> の治療効果や副作用について予備的検討を行った。$ 

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

## <sup>225</sup>Ac の製造

<sup>225</sup>Ac は、東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室が所有する <sup>233</sup>U から壊変生成したものを精製して用いた。<sup>233</sup>U およびその娘核種 <sup>229</sup>Th を陰イオン交換樹脂カラムに吸着させ、<sup>225</sup>Ac 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 DOTA-E[c(RGDfK)]2の合成

<sup>225</sup>Ac のバイアルに 0.2N HCl (100~500 µL)を加え、実験に使用した。<sup>225</sup>Ac 溶液に 3M 酢酸アンモニウム (pH 6.0)を加えた後、DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub> (20~100 µg)を加え、95℃、15 分間反応させた。標識は薄層クロマトグラフィーにより確認し、HPLC により精製した。

#### <sup>225</sup>Ac の毒性評価

<sup>225</sup>Ac 塩酸溶液に 3M 酢酸アンモニウム (pH6.0) を加え、<sup>225</sup>Ac-acetate 溶液を調整した。マウス (Balb/c・6 週 齢・メス)の尾静脈より <sup>225</sup>Ac-acetate 溶液 (10, 20, 40 kBq/100  $\mu$ L) を投与し、定期的に体重計測、血液毒性評価 のための採血を行った。全自動血球計数器により赤血球、白血球、ヘモグロビン濃度を測定した。また、実験終 了後に採血を行い、遠心分離により血清を分離し、臨床化学分析装置により肝毒性 (ALT、AST) 及び腎毒性 (ク レアチニン、BUN)を評価した。

#### <sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]2の治療効果および副作用評価

ヒト膵癌細胞(BxPC-3)をヌードマウス(Balb/c nu/nu、メス、5 週齢)の皮下に移植し、モデル動物を作成した。マウス尾静脈より<sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub>(19kBq/100 µL)を投与した。定期的に体重計測、腫瘍サイズ計 測、採血を行った。全自動血球計数器により赤血球、白血球、血小板濃度を測定した。また、実験終了後に採血 を行い、遠心分離により血清を分離し、臨床化学分析装置により肝毒性(ALT、AST)及び腎毒性(クレアチニ ン、BUN)を評価した。

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

## <sup>225</sup>Ac の毒性評価

マウスに<sup>225</sup>Ac-acetate を投与し、体重および血球濃度変化を測定した結果を図1に示す。40 kBq の<sup>225</sup>Acacetate を投与したマウスでは著しい体重減少が見られ、2週間以内に死亡が観察された。また、白血球、赤血球 及び血小板についても投与後早期から顕著な現象が認められた。一方、10 kBq 又は 20 kBq の<sup>225</sup>Ac-acetate を投 与したマウスでは、一過性の体重減少が認められた。一方、赤血球はコントロール群と大きな違いは認められな かったものの、白血球と血小板は低下が認められた。<sup>225</sup>Ac は顕著な骨集積を示すため、骨髄被曝がこれら血球 成分の減少に大きな影響を与えているものと考えた。



図1)<sup>225</sup>Ac-acetateによる体重、白血球、赤血球及び血小板濃度の変化

肝毒性及の指標として ALT と AST を、腎毒性の指標としてクレアチニンと BUN を測定した結果を示す(図 2)。 10 kBq 又は 20 kBq の <sup>225</sup>Ac-acetate 投与による明らかな肝障害及び腎障害を確認することはできなかった。<sup>225</sup>Acacetate は肝臓に高集積を示すが、明らかな毒性を示さなかったことから、比較的放射線耐性が強いことが示され た。また、<sup>225</sup>Ac の娘核種である <sup>213</sup>Bi は腎臓への集積性が知られているが、腎障害が観察されなかったことから、 肝臓や骨からの <sup>213</sup>Bi の遊離は影響しないと考えられた。



図 2)<sup>225</sup>Ac-acetate による肝毒性及び腎毒性

# 225Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]2の治療効果および副作用評価

<sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub>を担がんマウスに投与し、定期的 に腫瘍サイズを計測した結果を図 3 に示す。<sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub>(19 kBq)により明らかな抗腫瘍効果が観察され た。観察期間の間、明らかな体重減少や血球成分(赤血球や白血 球など等)の減少は認められなかった。観察終了後にクレアチニ ン及び BUN の測定を行ったが、コントロール群と同等の数値が 得られ、明らかな腎障害は認められなかった。<sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub>は排泄臓器である腎臓に高集積を示すが、副作用 に影響を及ぼさないことが明らかとなった。また、<sup>225</sup>Ac の娘核種 である<sup>213</sup>Bi が腎臓に集積している可能性も低く、<sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub> は代謝されることなく生体内に存在している可能 性が示唆された。



# 4. まとめ (Conclusion)

<sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub>は非常に高い抗腫瘍効果を示したことから、難治がんである膵癌に対し有用な核医 学治療薬剤になりえる可能性を示した。今後さらに詳細な観察を行うことにより、<sup>225</sup>Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]<sub>2</sub>の有 用性を証明し、実用化につなげていく。

# 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(19K0096)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。

# 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 浜城 遼

Study on stability of urea precipitants with selectivity to uranium(VI) Masanobu Nogami, Ryo Hamashiro<sup>1</sup>

Faculty of Science and Engineering, Kindai University, Higashi-Osaka 577-8502

<sup>1</sup>Graduate Student, Graduate School of Science and Engineering Research, Kindai University, Higashi-Osaka 577-8502

Keywords: uranium(VI), precipitants, urea compounds, nitric acid, stability

Effect of nitrous ion (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) on decomposition of a cyclic urea compound, tetrahydro-2-pyrimidinone (PU), was investigated as a part of development of selective precipitants for uranium(VI) species in nitric acid media. Heating of PU in 8 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> solutions with and without NaNO<sub>2</sub>, respectively, suggested that NO<sub>2</sub><sup>-</sup> was not the trigger of the decomposition but enhanced it. In addition, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> was found to be generate as the results of the decomposition of PU, resulting in further enhancement of the decomposition. The origin of sudden decomposition observed for cyclic urea compounds including PU still remains unclear, 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、硝酸酸性水溶液から+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、昨年度は 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)pyrimidinone (DMPU)および tetrahydro-2-pyrimidinone (PU)(図 1)[2,3]の二つについて、硝酸中でこれらの照射およ び加熱試験を行うと共に、照射・加熱試料の U(VI)沈殿能について検討した結果について報告した。当該報告で は両沈殿剤に分解が突発的に生じる閾値が存在していることについて言及したが、この突発的な分解を含め、 環状尿素化合物の分解挙動には未だ不明な点が多い。

そこで本年度は、熱分解挙動解明の一環として、PUの分解における亜硝酸イオン(NO<sub>2</sub>)の効果について検討した。NO<sub>2</sub>は硝酸の分解により生成すると共に、酸性溶液条件では不安定で、さらに分解して NO<sub>X</sub> ガスを生成する。またその強力な酸化力から、硝酸系の湿式再処理において金属イオンの価数調整や有機化合物の分解に大きな役割を果たしている。



図1 DMPU(左)および PU(右)の化学構造

# 2. 実験方法(Experimental procedure)

(1) NO2<sup>-</sup> 無添加系

0.5 M (= mol/dm<sup>3</sup>) PU を含む 8 M HNO<sub>3</sub> 100 cm<sup>3</sup>を調製し、ホットスターラーを用いて所定温度 (90 ℃) になる まで撹拌加熱した。90 ℃ 到達時刻を加熱開始(0 分)として、最大 360 分加熱しながら、所定時間毎にサンプリン グを行った。本操作は3回行った。加熱後の試料溶液は、残存率算出のため<sup>1</sup>H NMR で分析した。併せて試料 溶液中の NO2濃度を、スルファニルアミドとナフチルエチレンジアミンを添加するジアゾ化法を用い、紫外・ 可視分光光度計による540 nm の吸光度測定から求めた。

#### (2) NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 添加系

上記(1)と同様の PU 水溶液に 1 M NaNO2 水溶液を添加することにより行った。NaNO2 水溶液は、PU 水溶液が 90 ℃ に到達した 1 時間後に最大 15 cm<sup>3</sup> 添加した。NaNO2 水溶液添加時を試験開始時刻として、最大 360 分加熱 しながら、上記と同様のサンプリングおよび分析を行った。

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

#### (1) NO2<sup>-</sup> 無添加系

<sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて、PUは(a) 1.7 および(b) 3.1 ppm にそれぞれピークを有している(図 1)。3回の 操作のうちの1回分における、各ピーク面積比から算出した PU 残存率の経時変化および NO<sub>2</sub>・濃度を図2に示 す。(a)と(b)のいずれのピークで評価しても残存率はほぼ同様であった。また、約120分後から300分後までの PU の分解進行に伴い NO<sub>2</sub>・濃度が増加しており、これは PU の分解に消費された硝酸が NO<sub>2</sub>・に変化したことを 示唆している。なお、残りの2回の操作のうちの1回は、PU 残存率の経時変化が図1とほぼ同様であったが、 残りの1回は PU が全く分解しなかった。また図1の残存率曲線は、昨年度の実験において分解が生じた時と分 解開始時間が異なっており、残存率の経時変化に再現性が見られなかった。



図2 加熱による PU 残存率および NO2<sup>-</sup> 濃度の経時変化(NO2<sup>-</sup> 無添加)

#### (2) NO2<sup>-</sup> 添加系

図1の(b)のピークから算出した PU 残存率の経時変化を図3に、またその時の亜硝酸濃度の経時変化を図4 に各々示す。図3において、1MNaNO2を5 cm<sup>3</sup>添加した時には加熱6時間後においてもPUの残存率はほぼ100% を維持した。それに対し、その他の三つの試料では、NaNO2水溶液の添加量増加と共に分解開始時刻が早まっ ていることがわかる。このことは、明示されている条件の範疇で考えると、上記(1)の NO2 無添加系と同様、本 実験に再現性がないことになり、また NO2 は強力な酸化力を有するが、PU 分解のトリガーではないと言える。 しかし分解が生じた試料の中で考えると、NO2 が分解の促進に寄与しているのは明らかである。別途PU の90 ℃ での加熱実験を6,8 M HClおよび6 M NH4NO3水溶液にて行ったが、いずれも6時間の加熱で残存率はほぼ100% を維持しており、硝酸の酸化力が PU の加熱分解には不可欠で、かつ NO2 が分解の促進に寄与していることが 示唆される。

また図4より、分解が生じた三つの試料においては、図2と同様、PUの分解進行に伴いNO<sub>2</sub><sup>-</sup> 濃度が増加していることがわかる。図3の結果と合わせると、一旦PUの分解が始まれば、生成するNO<sub>2</sub><sup>-</sup> によりさらに分解が促進され、分解が途中で収束し難くなると推察される。しかし図3と4の約120分後から300分後を比較すると、PUの残存率とNO<sub>2</sub><sup>-</sup> 濃度との間に明確な相関は見られない。上述の通り、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> は酸性溶液条件では不安定であることから、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 濃度の分析精度について今後さらに検討していく必要がある。



# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

硝酸水溶液中でのPUの熱分解挙動解明の一環としてNO2の効果について検討したところ、NO2はPU分解の トリガーではないが、分解の促進に寄与する因子であることが示唆された。環状尿素化合物の硝酸中での分解 挙動に再現性が乏しいことは、他の化合物と異なり非常に特徴的であり、突発的な分解を始め、そのトリガー を今後さらに探索していく予定である。

# <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。また本実験データの取得に際しては、近畿大理工の大塚颯斗君の貢献が非常に大です。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.

# ウラン・フタロシアニン錯体の合成と電子状態の測定

研究代表者:京大複合研 山村 朝雄 研究分担者:京大複合研 田端 千紘 東北大金研 白崎 謙次 東工大 中瀬 正彦

Synthesis of uranium phthalocyanine complex and measurements of its electronic states Tomoo Yamamura<sup>1</sup>, Chihiro Tabata<sup>1</sup>, Kenji Shirasaki<sup>2</sup>, Masahiko Nakase<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 590-0494

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

<sup>3</sup>Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8550

Keywords: uranium complex, , relativistic quantum chemistry

In order to study the preparation and the electronic states of uranium phthalocyanine (UPc<sub>2</sub>) compounds, the preparation of the precursor uranium compounds U(acac)4 was carried out, in addition of the installation of furnaces required to synthesize and purification of UPc<sub>2</sub>. Also, we calculated  $UO_2^{+2}$  cation at the X2C (eXact two-component) level. Although it had been reported that the linear structure of  $UO_2^{+2}$  is more stable because of the electronic orbital energy at the pseudo-relativistic level, we showed that the bend structure of  $UO_2^{+2}$  is more stable by using more sophisticated relativistic computational method.

# <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

アクチノイドは重元素・5f内遷移金属元素として希土類やd繊維 金属元素と異なる特異性を有することが知られているが、どんな孤 立系物質(例:錯体等)、または周期性物質(金属間化合物等)との 境界で顕になるか、という立場に基づいて、特に、このような凝縮 系物質の性質が核医薬、放射性廃棄物の処理に応用について研究を 進めている。

本研究は、近年脚光を浴びているアクチニウムの同位体(質量数 225)を利用した転移性癌の治療のために、抗体とリンクする安定な 錯体が必要とされている。通常はラベリング(錯形成)の容易さの ために DOTA や員環数を増やした HEHA が用いられる。私たちは、 生体内の安定な平面配位子であるポルフィリンと同様に中心キャビ ティ内にテトラアザ配位が可能な構造をもつ平面 π 共役系のフタロ シアニンに着目して、放射性医薬のためのホスト錯体としての研究 を行ってきた(科研費・挑戦的萌芽研究として採択、2016-2017年)。 本研究では、中心金属元素としてはアクチニウム(+3 価、イオン半 径:Å)はマクロ量では得ることができないことから、これと近いイ オン半径を有するトリウム(+4 価、イオン半径:Å)、ウラン(+4 価、 イオン半径:Å)を利用して研究を進める。

さらに、このようなアクチノイドの実験的研究の困難さを克服す るための一つの方法論として、量子化学計算の利用があるが、従来 は相対論的効果の取り込みの困難のため、方法の有効性が一般には 認められてこなかった。しかし、当該研究分野では大きな需要があ り、実験研究のサポートのため、積極的に照合してその適用性と限 界を明らかにする必要がある。

本年度は、①UPc2の合成の出発物質としてのウラン(IV)テトラキ スアセチルアセトナト錯体の合成と同定、②UPc2 錯体の合成準備



図1 電解還元によって得た U<sup>3+</sup>溶液



図 2 ジクロロエタンから再結晶した U(acac)4錯体の各バッチ



図 U(acac)<sub>4</sub>の結晶構造[1]

(施設整備、実験装置の整備)、③UO2<sup>2+</sup>部分の量子化学計算を 進めた。なお、③については研究グループ内には含まれていな いが、首都大学東京(現東京都立大学)の阿部穰里先生と、博 士課程学生の砂賀彩光氏(現京都大学複合原子力科学研究所助 教)と共同研究で実施した。

## 2. 実験方法(Experimental procedure)

実験については、①と②については京都大学複合原子力科学 研究所のホットラボを利用して立ち上げている。

計算については、ハミルトニアンは X2C (eXact two-Component)、計算方法は Hartree-Fock 法、基底関数は Dyall 2zp、 プログラムは DIRAC を利用した。Gaussian の DFT 計算と比べ ると、当研究の計算方法は、以下の 2 点から計算精度が良いと いえる:①全電子を相対論的に扱っている(Gaussian は内殻電 子をポテンシャルとして扱い、外殻の電子を非相対論的に扱っ ている)、②電子スピン-電子軌道との磁気的相互作用であるス ピン軌道相互作用が含まれている(Gaussian では全く考慮され ていない)。計算コストは、Gaussian のそれと比べて 4 倍程度 大きくなる。

当研究では、U=O間の核間距離を固定し、O=U=O角度を変化させてエネルギー計算を行った。

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

ウラン酸化物を塩酸に溶解して調整したストック溶液を電 解還元し、U3+溶液を調整した。陽極に白金を、陰極に水銀を 設置した専用の電解セルを使用し、Ar 雰囲気下で所定時間通 電した結果、黄緑色の溶液(4価から6価の状態)からワイン レッド色の溶液(3価の状態)に変化する様子が観察できた(図 1)。調整した3価溶液を1日置いて4価に戻ったものを使用 し、U(acac)4錯体の合成を行った。U<sup>4+</sup>溶液を過剰のアセチルア セトンと混合させ、pH 調整により粗錯体を得た。再結晶法に て精製を行い、濃い緑色の針状結晶を得た(図2)。XRDによ る反射(図4)は、文献[1]の構造(図3)を仮定した反射と一 致する。フタロシアニン錯体の合成セルと精製用の真空昇華電 気炉を整備中である。



図 3 XRD パターン(重ねて表示)



図 4 結合角 180°と結合角 120°の MO エネ ルギーの差



図 5 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の全エネルギー、電子エネルギー、核間反発の結合角依存性

分子の安定構造を解析する上で必要となる分子の全エネルギーEtotalは式(1)のように分割できる。

 $E_{\text{total}}(\mathbf{R}) = E_{\text{e}}(\mathbf{R}) + E_{\text{n}}(\mathbf{R})$ (1)

 $E_e$ は電子エネルギー、 $E_n$ は核間反発のエネルギーである。**R**は核座標であり、(**R**)は $E_{total}$ 、 $E_e$ 及び $E_n$ が各座標に 依存していることを示す。

図1に、結合角180°、120°におけるUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>のMOエネルギーの比較を示す(図1)。この図は、式(1)のE<sub>e</sub>に近 似的に該当する。横軸はMOのナンバリングであり、図中の横軸の53がHOMOである。縦軸は結合角180°と 結合角120°のMOエネルギーの差を示し、正の値であれば結合角180°の方が安定であることを示す。MOエ ネルギーの寄与を見ると、主に#46が180°の安定化に、#44の120°の安定化に寄与している。しかし#43か ら#53のMOエネルギーの総和は、120°の方が安定であり、UO<sub>2</sub><sup>+2</sup>は直線構造が安定であるという事実と矛盾す る。

図5に、電子エネルギー(Ee)、核間反発(En)及び全エネルギー(Etotal)の値を示す。図5の縦軸が正であれ

ばエネルギー的に不安定、負であれば安定である。横軸は O=U=O の結合角(°)を示す。電子エネルギー(青) は、 図4で示したとおり屈曲構造の方が安定であるが、全エネルギー(緑)は、直線構造の方が安定である。その理 由は、酸素-酸素間の核間反発による不安定化(赤)が、電子エネルギーによる安定化を上回るためであることが 示された。

先行研究[2,3]では直線構造が安定の原因は直線構造の原因となるウランの 6p 軌道と酸素の 2p 軌道の混成で生 じた反結合性π軌道が、屈曲構造の原因となるウランの 6pz 軌道と酸素の 2s 軌道の混成で生じた結合性σ軌道よ り安定化するため、のためとされていた。しかし、当研究でより高精度な相対論法を用いて計算を行ったところ、 先行研究の説明が誤り(電子エネルギー的には、直線構造は不安定)であることが判明した。計算化学の観点で は、外殻軌道の結合形成に伴う内殻軌道の変化が考慮されていない等相対論効果の取り込みが不十分であること が問題と考える。最終的には、核間反発の効果が超越することによる直線構造の安定性を示した。

以上のテスト計算より、相対論効果を厳密に考慮することで、アクチノイド化合物の安定化機構についてより 精密な解釈を与えることができた。今後は、上記の相対論法を用いて最終的にはウラン・フタロシアニン錯体の 解析を行う予定であり、これにより相対論効果に起因する電子状態を解明する予定である。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

ウラン・フタロシアニン錯体の出発物質である U(acac)4 錯体の再結晶物を得て、同定を行なった。現在、フタロシアニン錯体の合成セルと精製用の真空昇華電気炉を整備中である。

相対論法を用いて計算を行った結果、UO<sub>2</sub><sup>+2</sup>の直線構造の起源に関して、先行研究を覆す結果を得た。直線構造 が安定である理由は、屈曲構造では核間反発による不安定化が大きくなるためであることを示した。今後は、上 記の相対論法を用いて最終的にはウラン・フタロシアニン錯体の解析を行う予定であり、これにより相対論効果 に起因する電子状態を解明する予定である。

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

アルファ放射体実験室の永井満家氏、高橋晃技術氏には、実験において大変お世話になりましたことを感謝い たします。また、首都大学東京(現東京都立大学)理学研究科化学専攻理論・計算化学研究室の波田雅彦先生、 阿部穣里先生、学生の砂賀彩光氏には有益な議論を行わせていただくことができ感謝しております。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

[1] H. Titze, Acta Chem. Scand. 24, 405 (1970).

[2] P. Pyykkö and L. L. Lohr, Inorg. Chem. 20, 1950 (1981).

[3] P. Pyykko and L. Laaksonen, J. Phys. Chem. 88, 4892 (1984).

# 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 白崎謙次 東北大工 新堀 雄一

Interaction of Uranium and Calcium Silicate Hydrate Taiji Chida<sup>1</sup>, Kenji Shirasaki<sup>2</sup>, Yuichi Niibori<sup>1</sup> <sup>1</sup>Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: uranium, calcium-silicate-hydrate, fluorescence, immobilization, carbonate ions

Calcium-silicate-hydrate (CSH) mostly contributes the immobilization for radionuclides in cementitious materials. This present study examined the influence of carbonate ions on the sorption behavior of uranium (VI) onto CSH. In the sorption experiments, CSH samples were prepared with the given Ca/Si molar ratio (0.4-1.6) and the liquid/solid ratio of 20 mL/g. After curing CSH samples for 10 days, a uranium solution was added in order to set the uranium concentration to 1 mM. The concentration of carbonate ions was set to 2.5 or 10 mM. After 7 days, the liquid phase was separated from the solid phase by centrifuging and filtrating, and the concentrations of calcium, silicon and uranium in the liquid phase were measured by ICP-AES. Besides, for the solid phase, the fluorescence of uranium contained in CSH was analyzed. In the experimental results, uranium hardly existed in the liquid phase even though uranium generally dissolves as carbonate complexes or hydroxides in the pH of these experimental condition (pH = 10-13). Furthermore, the fluorescence decays of uranium coexisting with CSH were much longer than that in the absence of CSH, and the effects of carbonate ions were scarcely observed. These results suggest that uranium will be immobilized CSH even in the presence of carbonate ions.

## <u>1. 緒言(Introduction、)</u>

福島第一原子力発電所の廃炉においては、ウランを始めとした長半減期のアルファ核種を含有する、燃料デブ リや構造物などの事故廃棄物が発生する.これらについては、未だ廃棄物の区分や処分方法が定められていない ものの、取り出し後に廃棄体化などの処理を経て、他の放射性廃棄物と同様に地下へ埋設処分される可能性を考 慮しておく必要がある.

それらの固化処理としては、従来の低レベル放射性廃棄物の多くに適用されている、セメント系材料の利用が 想定される.セメント系材料は処分場の構造材料としても多量に使用されるため、放射性核種とセメント系材料 の相互作用は、処分システムの核種閉じ込め機能を考える上で重要な要素の一つである.とくに、セメント系材料 料の主成分であるカルシウムシリケート水和物(CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O,以下 CSH)は、種々の放射性核種を収着して核種 移行を抑制することが多くの研究において示されつつある.一方、従来の放射性廃棄物処分において、ウランは、 使用済燃料の再処理によって廃棄物中の含有量が小さくなることや、地下環境における溶解度が非常に小さいこ とから線量評価上寄与が小さく、その閉じ込めについてはほとんど着目されていなかった.しかし、燃料デブリ のように事故廃棄物の一部には相当量のウランが含有すると考えられ、ウランの閉じ込めや地下中の移行に関し て検討する必要がある.

そこで本研究では、CSH とウラン(VI)の相互作用に関する実験検討を行い、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固定化について示すことを目的としている.一年目の 2018 年度は、CSH 中の Ca と Si の モル比(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い、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を示した.これに続いて今年度は、ウラン (VI)が中性から高アルカリの範囲において炭酸錯体として溶存することを考慮して、炭酸イオンが CSH とウラ ンの相互作用に及ぼす影響について検討する.

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

CSH へのウラン(VI)の収着実験は、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 量合計 8 mL および固相量合計 0.4 g とし, 固相の Ca/Si 比は 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 とした. そして, 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 Ca/Si 比になるように分取し,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と混合した.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 10 日間養生した.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(UO2<sup>2+</sup>)の状態にある 0.1 M<sup>238</sup>U(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1mM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. さらに、炭酸イオン濃度が 2.5 mM および 10 mM となるように炭酸ナトリウム溶液を添加した. 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,0.20 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.また、 CSH 非共存の試料として、ウラン濃度1mM、炭酸イオン濃度10mM、pH8.8となるような溶液を調整し、蛍光 分光分析に供した.

# 3. 結果および考察(Results and discussion)

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. 横軸はCSHを調整 する際に設定したCa/Si比,縦軸は収着実験後の液相濃度より算出した実際の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<sup>1)</sup>)も併せて示した.また、図2は図1に示した各条件の試料におけるpH である.図2において、炭酸イオン添加条件のpHが高くなっているのは、調整時に加えたアルカリ成分が若干 過剰であったことによる.図1より、炭酸イオン共存条件においては、実験開始時に設定したCa/Si比が大きく なるにつれて実際のCa/Si比が設定値よりも小さくなった.これは、高Ca/Si比および炭酸イオン共存条件におい て、液相中のCa濃度が炭酸イオンを加えない場合よりも増大したことによる.この理由としては、炭酸イオン添 加により生成する炭酸カルシウム沈殿、およびpH 12.6以上で生成する水酸化カルシウム沈殿が、コロイド状で 固液分離時のフィルター濾過を通り抜けたことが考えられる.一方、液相中のウラン濃度は、いずれの条件にお いても ICP-AESの検出限界以下(1 ppm以下)となった.一般に、炭酸イオン共存条件において U(VI)は、pH 6 か ら 12 では炭酸錯体として、また pH 12 以上では水酸化物として溶存することが知られている<sup>2)</sup>.図2に示すよう に本研究における pH 範囲は全て 10 以上であるにも関わらず、いずれの条件においてもウランが固相側に存在し ていることから、炭酸イオン共存条件においてもウランが CSH によって固定化される可能性を示唆される.

図3は、炭酸イオン10 mM,および炭酸イオンを加えない場合(収着期間216時間<sup>1)</sup>)の、固液分離後のCSHに 含有するウランの蛍光減衰挙動である.図中には、CSH 非共存試料として、ウラン濃度1 mM および炭酸イオン 濃度10 mM の溶液の蛍光減衰挙動も併せて示した.これらの結果からわかるように、CSH 共存試料では、非共 存試料に比べて明らかに蛍光の減衰が遅くなった.ウランが炭酸錯体等の形態で溶存し周囲に水分子が多く存在 する場合には、ウランの励起エネルギーが水分子のOH 伸縮振動子へのエネルギー移動により緩和されるため、 速やかな蛍光減衰が観察されるが、CSH 共存試料では蛍光減衰が緩やかになっていることから、ウラン周囲の水 分子が顕著に少なくなっていると考えられる.すなわち、CSH へのウランの取り込みが示唆される.また、図3 に示すように、炭酸イオンを添加しない場合と炭酸イオン濃度10 mM では蛍光減衰挙動がほぼ同様であること に加え、図3には含めなかった炭酸イオン濃度2.5 mM の場合もやはり同様の蛍光減衰挙動がほぼ同様であること に加え、図3には含めなかった炭酸イオンにほぼ影響されないと言える.そして、既報<sup>1</sup>において、高 Ca/Si 比の CSH 共存条件ではニウラン酸カルシウム(CaU<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)が、低 Ca/Si 比の場合にはウラノフェン(Uranophane, Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O)が生成する可能性を指摘しており、炭酸イオン共存時にも同様の形態でウランが CSH に取り込まれていると考えられる.



図3 収着実験後のCSHと共存するウランの蛍光減衰挙動

# <u>4. まとめ (Conclusions)</u>

ウランと CSH の相互作用に及ぼす炭酸イオンの影響について、収着実験により検討した.そして、ウランが炭酸錯体として溶存するような地下水条件においても、CSH との相互作用によってウランが固定化される可能性が示唆された.このことより、CSH を主成分としたセメント系材料を多量に使用する処分システムが、ウランの閉じ込め、および移行抑制に対して有効に機能することが期待される.

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</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(担当教授:青木 大 先生)に心より感謝申し上げる.

# <u>引用文献(Reference)</u>

- 千田太詩、山村朝雄、新堀雄一: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、東北大学 金属材料研究所研究部 共同研究報告書(2019).
- 2) Ignasi Puigdomenech : HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database) (2001).

# 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 今野 克哉 今井 良宗

Specific heat measurements for transition-metal compounds with the strong geometrical frustration Kenya Ohgushi, Katsuya Konno, Yoshinori Imai Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980-8599

Keywords: strong correlation, spin liquid, Kitaev model, specific heat

We performed a systematic study on the specific heat for alkali-metal-intercalated compounds  $A_x$ RuCl<sub>3</sub> · yH<sub>2</sub>O. By analyzing data based on the Debye and Einstein models, we found contributions from the low energy excitation of the intercalated molecules and atoms. This is a similar behavior to "rattling" phenomena in cage-structure compounds.

# <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

蜂の巣格子に並んだスピン間に異方的交換相互作用が働くキタエフスピン系に関する研究が世界中で精力的に なされている.その理由は、キタエフモデルが数学的に可解であり、基底状態はスピン液体であること、励起状 態ではマヨラナ励起が現れることが厳密に示されているためである.申請者のグループは、キタエフスピン液体 の最有力候補物質である α-RuCl<sub>3</sub>の層間にアルカリ金属をインターカレーションした A-RuCl<sub>3</sub>・yH<sub>2</sub>O (A = Li, K)の開発に成功した.母物質 RuCl<sub>3</sub>では、非キタエフ的な相互作用に起因して反強磁性秩序が低温で観測され るが、アルカリ金属インターカレーションによる電子キャリア注入によって、反強磁性転移温度は大幅に低下し た.アルカリ金属の種類や層間距離に強い影響を与える水分子の量 (y) を変化させた試料に対して比熱測定を行 い、層間分子の特異な振動モードや磁気揺動の詳細を明らかにすることを目的として比熱の測定を行なった.

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

アルカリ金属インターカレーション化合物 A<sub>x</sub>RuCl<sub>3</sub>・yH<sub>2</sub>O (A=Li, K)の多結晶試料は, ソフト化学的な手法 を用いて作製した.アルカリ金属ヨウ化物 AI を溶かしたエタノール溶液を沸騰させた状態で, RuCl<sub>3</sub>の多結晶

粉末を2時間程度浸した後に、乾燥させ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、層間距離を求めた. アル カリ金属量 x は ICP 発光分光分析により,水分子量 y は熱重 量分析により決定した. 電気抵抗率は直流四端子法を用いて, 磁化率は SQUID 磁束計を用いて測定した. 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 成した多結晶粉末をペレット化し、およそ10mg程度の欠片 にカットして測定に使用している.測定に用いた試料は、一 層水和物構造 (Monolayer Hydrate (MLH)構造, アルカリ金 属と水分子からなる層が Ru-Cl 層間に存在)を持つ Li<sub>0.56</sub>RuCl<sub>3</sub>・1.3H<sub>2</sub>O, K<sub>0.40</sub>RuCl<sub>3</sub>・1.0H<sub>2</sub>O, および, 二層水 和物構造 (Bilaver Hydrate (BLH)構造, アルカリ金属層が水 分子層によって上下からサンドイッチされたユニットが Ru-Cl 層間に存在)を持つ Li0.56RuCl3・3.9H2O である. 測定温



図1: (a) MLH-*A*<sub>x</sub>RuCl<sub>3</sub>・*y*H<sub>2</sub>Oと(b) BLH-Li<sub>x</sub>RuCl<sub>3</sub>・*y*H<sub>2</sub>Oの比熱の温度依存性. 挿入図 は低温部分の拡大図.

度は2-300 K, 測定磁場は0-9 T で行なった.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、MLH-Li<sub>0.56</sub>RuCl<sub>3</sub>・1.3H<sub>2</sub>O、MLH-K<sub>0.40</sub>RuCl<sub>3</sub>・1.0H<sub>2</sub>O、BLH-Li<sub>0.56</sub>RuCl<sub>3</sub>・3.9H<sub>2</sub>Oの比熱の温度依存性を示す. 300 K での比熱の値をデュロン・プティ則から予想される値と比較すると、MLH-A<sub>x</sub>RuCl<sub>3</sub>・yH<sub>2</sub>O に関してはほぼ同程度であったが、BLH-Li<sub>0.56</sub>RuCl<sub>3</sub>・3.9H<sub>2</sub>O はデュロン・プティ則から予想される値よりもはるかに大きな値となった.これは、試料周りに付着した水分子の影響と考えられる.低温部分の拡大図を見ると、MLH-A<sub>x</sub>RuCl<sub>3</sub>・yH<sub>2</sub>O ではピーク構造が見られる.ピークを示す温度は、磁化率の温度依存性で決定した磁気秩序温度とほぼ一致しており、この磁気秩序に由来するものと考えられる.

比熱におけるスピンによる寄与(Cmag)を見積もるために、実験的に得られた比熱(C)の結果を "C= CRucus

+ C<sub>ph</sub> + C<sub>mag</sub>" (式(1)) に基づいて解析を行った. C<sub>RuCl3</sub> は RuCl<sub>3</sub>の格子比熱の寄与であり、S. Widmann らにより報告 されている値 (Phys. Rev. B, 99 (2019) 094415.)を用いた. 図 2(a)は、 C-CRuCI3を温度 Tで割ったものを温度に対してプ ロットしたものである.磁気比熱は、磁気転移温度よりも十 分高温ではほとんど無視できると考えられる. そこで, 層間 に挿入された分子や原子によるフォノンの寄与 (Coh) を見積 もるため、デバイモデルによる寄与とアインシュタインモデ ルによる寄与を仮定して、20-300Kの温度範囲でフィッティ ングを行った(結果は図2(a)の青色曲線). その結果において 特筆すべき点は、アインシュタインモデルの特性温度が約60 Kであるという点であり、非常に低エネルギーの励起が存在 すること明らかとなった.これは、ハニカム層間には比較的 広い空間があり、その空間内をアルカリ金属イオンや水分子 が比較的大きな振幅を持って振動していることを示唆してお り、籠状化合物で知られた「ラットリング」とよく似た運動 をしているものと考えられる. 図 2(b)は式(1)を使って求め た、外部磁場 $0 T \ge 9 T$ 下における磁気比熱  $C_{mag} \ge T$ で割 ったものと磁気エントロピーSmagの温度依存性である.磁気 エントロピーは、組成から単純に予想される値に対して半分 程度しか開放されていないが、これは2K以下のデータを考 慮していないためと考えられる.



図2:MLH-K<sub>x</sub>RuCl<sub>3</sub>・yH<sub>2</sub>Oにおける(a)(C $C_{RuCl_3}$ )/Tと(b)磁気比熱 $C_{mag}/T$ ,および,磁 気エントロピー $S_{mag}$ の温度依存性.ただし,Cは実験的に得られた比熱, $C_{RuCl_3}$ は RuCl<sub>3</sub>の格 子比熱の寄与, $C_{mag}$ は磁気比熱,Tは温度,Rは気体定数である.

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

アルカリ金属インターカレーション化合物 A<sub>x</sub>RuCl<sub>3</sub>・yH<sub>2</sub>O (*A* = Li, K,)の多結晶試料に対して比熱測定を行った. その結果,層間に挿入された分子や原子の振動に起因する特異な低エネルギー励起が存在していることがわかった.これは,籠状化合物でよく知られたラットリングと類似したもので,ハニカム層間の比較的広い空間内で,アルカリ金属イオンや水分子が比較的大きな振幅を持って振動していることを示唆している.

#### 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、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.

# 金属捕捉剤を用いた液体シンチレータの低放射能化

研究代表者:東北大ニュートリノ科学研究センター 清水 格 研究分担者:東北大金研 白崎 謙次 東北大ニュートリノ科学研究センター 亀井 雄斗

> Radio-Purification of Liquid Scintillator with Metal Scavenger Itaru Shimizu<sup>1</sup>, Kenji Shirasaki<sup>2</sup>, Yuto Kamei<sup>1</sup> <sup>1</sup>Research Center for Neutrino Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: neutrino, liquid scintillator, low radioactivity, purification, metal scavenger

Ultra-low radioactive techniques are a key to develop particle and nuclear physics researches, such as neutrino detections and dark matter searches in underground laboratories. In the large liquid scintillator detector (KamLAND), further reduction of radioactive impurities is essential to enhance the sensitivity on important physical quantities, such as the neutrino masses probed by the neutrinoless double-beta decay search. Distillation of the liquid scintillator is an excellent method to remove radioactive impurities, however, the operation of distillation apparatus is rather complicated and not cost effective. As an alternative method, we investigated the metal scavenging recently developed in industry. We found a metal scavenger based on silica gel with an aminopropyl functional group is the best one in the <sup>212</sup>Pb removal efficiency. We applied this metal scavenging also for the larger adsorption column and achieved a high removal efficiency more than 90% in the flow rate of 140 L/h. We can keep high removal efficiencies even in the condition that the liquid scintillator contains fluor or xenon-gas. The developed low- radioactive technique using metal scavenger can make a great contribution to the sensitive search of the neutrinoless double-beta decays in the future plan of KamLAND.

## <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

本研究は、1,000 トンの大型液体シンチレータを用いた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。液体シンチレータ検出器は、これまでに原子炉・地球・太陽ニュートリノなど の観測を行い最先端のニュートリノ研究の発展に貢献してきた。カムランド実験ではニュートリノ検出器の低放 射能環境を活かし、同位体(<sup>136</sup>Xe)濃縮したキセノンガスを用いた二重ベータ崩壊の研究<sup>1)</sup>を進めている。実験の測 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<sup>238</sup>Uを起源とする<sup>210</sup>Pb がある。これまで行われてき た蒸留法による液体シンチレータの純化は除去効率が高いが、キセノンガスを液体シンチレータに溶かし込んだ 場合は純化の操作が複雑で高コストとなるという欠点があった。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)<sup>2,3)</sup>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。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

放射性金属としてラドンの娘核種である放射性鉛を用いることで、メタルスカベンジャーによる放射性金属除 去率を評価する。金属材料研究所アルファ放射体実験室において Th 系列の<sup>220</sup>Rn ガス(半減期 56 秒)を液体シ ンチレータ中にトラップし、<sup>212</sup>Pb(半減期 10.6 時間)を液中で内部生成させた。液体シンチレータに混入した<sup>212</sup>Pb の吸着除去率は、吸着前後の<sup>212</sup>Bi-<sup>212</sup>Po崩壊レートを比較することで評価できる。<sup>212</sup>Bi-<sup>212</sup>Po崩壊のシンチレーシ ョン計数には光電子増倍管と波形デジタイザを使用した。これまでの研究によってガラスバイアル内での小規模 な鉛吸着除去試験では、シリカゲルにアミノプロピル基(-NH<sub>2</sub>)を添加したタイプのメタルスカベンジャーの 除去率が高く、有力な吸着剤の候補であることが分かっている。さらに、この吸着剤を用いた循環式の吸着純化 装置を製作し(図1)、3回の循環によって約 90%の除去率が得られることが確認されている。そこで、本研究で はこの吸着純化装置(メタルスカベンジャー充填量 120 g)を用いてさらに様々な条件下での除去効率の試験・ 評価と安定性の確認を行い、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。 実証試験では(1)液体シンチレータに含まれる放射性鉛の除去効率に対して発光剤や吸光物質などの不純物の影 響があるかどうか、(2)二重ベータ崩壊実験において想定されるキセノンガスが溶存したままでの液体シンチレー タ純化が可能であることを確認する。



図1:メタルスカベンジャーを充填した吸着純化装置

# 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、タンク内に残留 する放射性鉛をどこまで低減できるか検証した。LABの流量は、これまでの除去率の評価で最適であった140L/h とした。ガラスバイアル内での小規模な装置を用いて(1)LAB原料、(2)活性炭を用いた吸光不純物除去の前処理 と発光剤(PPO 2.0 g/L)の添加の両方を行ったLAB、(3)活性炭を用いた吸光不純物除去の前処理のみを行った LABについて鉛除去率を比較した。全てのLABにおいて90%以上の十分な除去率が得られたが、(1)が約98%、 (2),(3)が約94%となり、吸光不純物除去によって少し鉛除去率が下がる傾向が見られた。発光剤添加による影響 については有意な違いが無いことが分かった。また、キセノンガスを1.7 wt%溶かし込んだLABを循環式の吸着 純化装置を用いて鉛除去率を測定したところ、数%程度の低下が見られたものの除去性能に大きな違いはないこ とが分かった。

## 4. まとめ(Conclusion)

メタルスカベンジャーを用いた純化試験の結果、液体シンチレータ中の発光剤やキセノンガスの溶存に関わら ず放射性鉛を除去できることが分かった。カムランド実験において計画されている二重ベータ崩壊探索の高感度 化には液体シンチレータの大光量化と低放射能化が必要とされており、低放射能化技術の強化には本研究が行っ たメタルスカベンジャーによる新しい手法が貢献できると期待される。

# <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.

# 遍歴電子系ウラン化合物の磁気秩序相境界における新奇現象

東北大院理 前田瑞穂 東北大金研 白崎謙次 東北大院理 木村憲彰(研究代表者)

New Aspects on the Border of Magnetic Order in Itinerant-Electron Uranium Compounds M. Maeda, K. Shirasaki<sup>1</sup> and N. Kimura Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: quantum criticality, itinerant-electron metamagnetism, Fermi surface, uranium compound

We have performed the electrical resistivity, magnetoresistance, and Hall resistivity measurements of itinerant-electron metamagnet UCoAl under pressure. Pressure dependence of the *A* coefficient in the electrical resistivity suggests that the quantum critical point (QCP) is located at about 2.6 GPa or a higher pressure. This result is consistent with the previous our proposed magnetic phase diagram but inconsistent with the other group's proposal that the QCP is located at 1.5 GPa. In our study we found that the magnetoresistance changes in behavior at 1.5 GPa, suggesting a topological transition of a Fermi surface. This anomaly may have been mistaken for a sign of a quantum critical point in the previous study. Our study indicates that the magnetic phase diagram of UCoAl is more complicated than a simple model in itinerant electron ferromagnets and that intriguing electronic phase may emerge around the QCP.

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

いくつかの遍歴電子強磁性体では、圧力印加によって基底状態が強磁性から常磁性に変化することが知られて いる。この"強磁性に近い"常磁性状態は、磁場を印加することによって磁気的な分極状態に相転移、すなわち メタ磁性転移を示す。メタ磁性は1次の相転移で、有限温度で臨界点を迎えるが、さらに圧力を加えると臨界温 度は絶対零度に落ち込み、いわゆる量子臨界点に到達すると考えられている(図1)。UCoAl(六方晶 ZrNiAl型、 空間群P62m)は遍歴電子系メタ磁性の典型物質として知られているが、これまで我々はこの UCoAlにおいて、 交流帯磁率の測定から温度-圧力-磁場(T-P-H)相図を作成し、量子臨界点の同定を行ってきた。一方で電 気抵抗の測定からは我々とは異なる位置に量子臨界点を持った磁気相図が提案されている[1,2]。この両者の違い の原因は、単に実験の不備や測定精度の問題だけではなく、UCoAlの磁気相図がこれまで考えられてきたものと 異なっている可能性があり、そこには量子臨界点近傍で引き起こされる新奇な現象が潜んでいるかもしれない。

本研究では、圧力下の UCoAl の電気抵抗、ホール効果などの輸送特性から、UCoAl の磁気相図の性質を明らかにするとともに、 新奇な磁気状態あるいは電子状態を探索した。

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

UCoAl の単結晶試料は、アルファ放射体実験室のテトラアー ク炉を用いて、チョクラルスキー引き上げ法で作成された。放電 加工機を用いて六方晶面内a\*軸を長軸とした直方体状に整形し、 電流 I // a\*、磁場 H // c となるように圧力セルに取り付けた。圧 力は二層式ピストンシリンダー型圧力セルを用いて、2.93 GPa までの電気抵抗、磁気抵抗、ホール効果の測定を行った。いずれ も直流法を用いて測定を行った。低温発生は希釈冷凍機を用いた が、電流印加による発熱の影響がでない 200mK 以上のデータを 用いて解析を行った。



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

緒言で述べた通り、UCoAlのT – P – H相図 は、これまで2つの相図が提案されている。一 つは我々の提案している相図で、交流帯磁率に よるヒステリシス測定から、量子臨界点を 2.9 GPa、13Tと見積もった。一方、もう一つの相図 は、主に磁場中の電気抵抗と磁気抵抗によって 決定されたもので、量子臨界点は1.5 GPa、7Tと されている。そこで我々は、改めて圧力下におけ る磁場中電気抵抗の測定を行い、 $\rho = \rho_0 + AT^2$ のフィッティングから磁気的な揺らぎの強さを 反映する係数Aの圧力変化を調べた。結果は 2.5 GPa でA係数は最大を示し、我々の相図とほぼ矛 盾のない結果となった。一方、フィッティングの 範囲を高温側に限定すると、1.5GPaでA係数が最 大となることが分かった。すなわち、2つの相図 の矛盾は、測定によるものではなく、測定範囲の 違いによることが原因のひとつであることが分 かった。



図 2 0.2Kにおける横磁気抵抗率の圧力依存性

もう一つ、1.5 GPa を量子臨界点とする根拠として、残留抵抗ρ<sub>0</sub>が 1.5 GPa でピークを持つという結果がある。 実際我々の測定でも、図 2 に示すように、1.5 GPa 近傍で磁気抵抗が鋭いピークを示している。しかし、その圧力 変化をよく見てみると、低圧側でステップ的な変化だったものが、1.5 GPa 付近を境に、ピーク構造に変化してい るように見える。さらに、ゼロ磁場における電気抵抗の圧力依存性を見てみると、A係数やρ<sub>0</sub>に小さい異常が見ら れた。このことから、1.5 GPa での異常は、量子臨界によるものではなく、電子構造の質的な変化によるものであ る可能性があることが分かった。

1.88 GPa 以上の圧力では、メタ磁性転移磁場よりやや低い磁場で、磁気抵抗に kink やホール抵抗に dip が観測 された。これらの異常は 0.5K 以下の低温でのみ観測されることから、フェルミ面のトポロジー変化によるものと 解釈することが可能である。この異常とメタ磁性転移磁場に挟まれた領域では電気抵抗の温度冪が、T<sup>2</sup>よりも T<sup>5/3</sup>に近いふるまいを示しており、このことは、フェルミ面の変化に伴い、スピン揺らぎの性質も変化している ことを示唆している。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

遍歴電子メタ磁性体 UCoAl の磁気相図は、図1のようなこれまで考えられてきた単純なものではなく、より複 雑なものであることが本研究から明らかになりつつある。また、このような複雑な振る舞いが、二つの矛盾した 相図の原因の一つであると考えられる。量子臨界点近傍でこのような複雑な、とりわけ電子構造の変化をもたら すような、相転移が観測されたことは、量子臨界点近傍で現れる新奇な量子相の探索に大きな可能性を与えるも のであると考える。今後はより詳細な測定を行い、相転移の性質と新たに出現した電子相の性質解明を行いたい。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

- 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).

# トリウム 229 原液の調製

研究代表者:東北大電子光セ 菊永 英寿 研究分担者:原子力機構 浅井 雅人 塚田 和明 安田 健一郎 東北大 池田 隼人 白崎 謙次 大阪大 笠松 良崇 寺本 高啓 豊嶋 厚史 永田 光知郎 福島県立医大 鷲山 幸信 理研 重河 優大 羽場 宏光 山口 敦史

Preparation of a stock solution of thorium-229

Hidetoshi Kikunaga<sup>1</sup>, Masato Asai<sup>2</sup>, Kazuaki Tsukada<sup>2</sup>, Kenichiro Yasuda<sup>2</sup>, Hayato Ikeda<sup>1,3</sup>, Kenji Shirasaki<sup>4</sup>, Yoshitaka Kasamatsu<sup>5</sup>, Takahiro Teramoto<sup>6</sup>, Atsushi Toyoshima<sup>6</sup>, Kojiro Nagata<sup>6</sup>, Koshin Washiyama<sup>7</sup>, Yudai Shigekawa<sup>8</sup>, Hiromitsu Haba<sup>8</sup>, Atsushi Yamaguchi<sup>9</sup> <sup>1</sup>Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826 <sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1192 <sup>3</sup>Cyclotron and Radioisotope Center, Tohoku University, Sendai 980-8578 <sup>4</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>5</sup>Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043 <sup>6</sup>Institute for Radiation Sciences, Osaka University, Toyonaka 560-0043 <sup>7</sup>Fukushima Global Medical Science Center, Fukushima Medical University, Fukushima 960-1295 <sup>8</sup>Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN, Wako 351-0198 <sup>9</sup>Quantum Metrology Laboratory, RIKEN, Wako 351-0198

Keywords: Th-229, Ac-225, stock solution, chemical separation

Thorium with mass number 229 (Th-229) is an alpha emitter with a half-life of 7932 y. The decay series includes Ac-225 ( $T_{1/2}$ : 10 d) and Bi-213 ( $T_{1/2}$ : 46 min), which have recently attracted attention as potential nuclides for targeted alpha therapy, thus these nuclides can be regularly produced from Th-229 generator. In addition, Th-229 has a nuclear-excited state with an excitation energy of several eV, which is much lower than that of other nuclides, and is expected to be utilized for a very precise nuclear clock. In FY 2017, we separated approximately 340 kBq (~47 µg) of Th-229 from 630 mg of U-233 material which had not been handled for more than 20 years. From FY 2019, we start to prepare another stock solution of Th-229 from a 5.5 g of U-233 material. This report addresses the crude separation of Th-229 from the U-233 material.

#### <u>1. 緒言</u>

質量数 229 のトリウム(Th-229)は半減期  $T_{1/2}$ が 7932 yのアルファ放射体である。この壊変系列には、近年核 医学分野で注目される  $\alpha$  治療用核種 Ac-225( $T_{1/2}$ : 10 d)や Bi-213( $T_{1/2}$ : 46 min)が含まれており、これらの核種 は Th-229 からミルキングで定期的に製造することができる<sup>1)</sup>。少量でも定期的に Ac-225 や Bi-213 を入手するこ とができれば、標識実験や動物実験などの基礎研究を効率良く進めることができる。また、Th-229 にはこれまで 知られている中で最も低い励起エネルギー(8 eV 程度)を持つ核異性体 Th-229m が知られている<sup>2)</sup>。この真空紫 外領域という原子核の励起準位としては非常に低い励起エネルギーのため、Th-229m には原子"核"時計など、 これまで原子核が使われたことがない領域への応用が期待されている。

Th-229 は長期間放置して娘核種を成長させた U-233 試料から分離することで得られる。我々は 2017 年度共同 利用研究において,20 年以上取扱いのない約 630 mg の U-233 から約 340 kBq (~47 µg) の Th-229 を分離した<sup>3)</sup>。 通常 U-233 試料には不純物として U-232 が含まれており,そこから分離する Th-229 試料には Th-228 が含まれ る。この時使用した U-233 試料に含まれる U-232 は 0.23 atom ppm であり,分離終了時の Th-228/Th-229 原子数比 は 5.1×10<sup>-5</sup> (放射能比 0.21) であった。今年度は日本原子力研究開発機構が保有している約 5.5 g の U-233 試料 から Th-229 を分離したので報告する。

## <u>2. 実験方法</u>

始めに U-233 試料の U-232/U-233 同位体比を測定した。U-233 試料の一部を分取して, 陰イオン交換カラム法 で娘核種を除去した。精製した U-233 は Sm 10 µg およびアンモニア水を加えて, 水酸化サマリウム共沈法 4によ り同位体測定用  $\alpha$ 線源に調製した。  $\alpha$  スペクトロメトリーは ORTEC SOLOIST スペクトロメーター, Si 検出器 (300 mm<sup>2</sup>), および 4096 ch の波高分析器を用いて行った。  $\alpha$ 検出器の計数効率がエネルギーに依らず一定である と仮定すると, 今回の U-233 試料に含まれる U-232 量は 22.8 atom ppm と求められた。これは以前取り扱った U-233 試料と比べると 100 倍程度 U-232 濃度が高い。U-232 の壊変系列には U-233 系列にはほとんど含まれないラ ドン (220Rn,  $T_{1/2}$ : 56 s) が含まれるため、ラドンの飛散対策を取って本分離を行った。

U-233 から Th-229 を分離したスキームを Fig. 1 に示す。U-233 試料は7つのバッチに分かれていたので1バッチ (1g弱) ずつ分離を行った。9 MHCl系に調製した1バッチ分のU-233 試料を六等分にして、それぞれ陰イオン交換樹脂カラム(Muromac 1x8, 100-200 mesh, 10 mL)に着点した。カラムに9 MHClを流し Th-229 を溶離して、1 MHClを流すことでカラムからU-233 を回収した。回収した U-233 フラクションは乾固して保管した。Th-229 フラクションは7 バッチ分集めて蒸発乾固したところ有機物らしい残さが析出したため、conc. HNO3を加えて蒸発乾固を数回繰り返し、有機物を分解した。残さを8 MHNO3系に調製して陰イオン交換樹脂カラム(Muromac 1x8, 100-200 mesh, 2.5 mL)に着点した。カラムを8 MHNO3で洗浄した後、1 MHClにより Th-229 を溶出した。さらに Th-229 溶出液を9 MHCl系に調製して陰イオン交換樹脂カラム(Muromac 1x8, 100-200 mesh, 1 mL)を通すことでウラン同位体を完全に取り除いた。得られた Th-229 フラクションに対してγスペクトロメトリーを行い、193 keV のγ線により Th-229 の定量を行った。





Fig. 1. Th-229 化学精製スキーム

## <u>3. 結果</u>

今回の一連の分離によって、5.5 gの U-233 より 3.5 MBq (480 μg)の Th-229 を得ることができた。Th 同位体比 の測定はまだ行っていないが、U-233 試料に含まれる U-232 量が 22.8 atom ppm であることから、Th-228 放射能 は Th-229 のそれより 30 倍程度大きいことが予想される (U-233 試料の取扱いが 20 年なかったと仮定)。これは Ac-225 のミルキングに使用するには大きな問題を生じないが、Th-229 の壊変特性を測定する場合には強いバッ クグラウンドノイズとなる可能性がある。今回使用した U-233 試料は化学状態がわからないものや有機物が混入 したものが含まれており、分離を終えた段階の Th-229 フラクションには多くの不純物が含まれていた。現在、Th-229 の精製を行っているところであり、精製後は 2017 年に分離した Th-229 試料と同様にアルファ放射体実験室 での共同利用に供される予定である。

#### <u>引用文献</u>

e.g. A.D. Ludlow et al., Rev. Modern. Phys. 87, 637 (2015)
B.R. Beck et al., Phys. Rev. Lett. 98, 142501 (2007).;
B.R. Beck et al., Proc. 12th Int. Conf. Nuclear Reaction Mechanisms LLNL-PROC-415170 (2009).

3) 菊永他, 東北大・金研・共同研究報告書(2017). 4) H. Kikunaga et al., Appl. Radiat. Isot. 67, 539 (2009).

# Exotic superconducting states mediated by ferromagnetic fluctuations in the novel actinoids compounds UTe<sub>2</sub>.

# Representative : Suguru HOSOI

Department of Materials Engineering Science, Osaka University, Toyonaka Osaka 560 -8531, Japan

Keywords: Ferromagnetic superconductivity, Specific heat, Reentrant superconductivity, Uniaxial strain control

The paramagnet UTe<sub>2</sub> possessing nearly ferromagnetic ground state exhibits exotic superconductivity that resembles to ferromagnetic superconductors. One of the fascinating properties of superconductivity in UTe<sub>2</sub> is reentrant superconductivity under the magnetic field along the *b*-axis, where upper critical field  $H_{c2}$  is anomalously enhanced beyond around 16 T. This reentrant superconductivity is presumably associated with the change of superconducting order parameter since the high field superconducting phase is very sensitive to tilt of the fields in contrast to the low field phase. Here, we performed precise field angle-resolved specific heat measurements combined with a 2-axis rotator in order to capture thermodynamic evidences for the multiple superconducting transitions. In addition, we also try to study the uniaxial pressure effect of electronic phase diagrams of UTe<sub>2</sub> by using the piezo-electric based strain controllable device.

#### **1.Introduction**

U-based ferromagnets such as UCoGe, URhGe, and UGe2 have been fascinating superconductors in that superconductivity microscopically coexist with magnetism [1]. The ferromagnetic superconductivity shows robustness against magnetic fields exceeding Pauli limits, and spin-triplet pairing states are putatively realized through the assistance of ferromagnetic fluctuations. However, due to the coexistence with magnetism, it is difficult to pinpoint the fundamental property of superconductivity, and there has been no conclusive evidence for the superconducting gap order parameter.

The novel paramagnetic superconductor UTe2, whose ground state is nearly ferromagnetic, is an ideal material to study the essential property of ferromagnetic superconductivity, preventing the effect of magnetic order [2,3]. The reentrance or reinforcement of the superconductivity under a transverse magnetic field appears in U-based ferromagnetic superconductors. This phenomenon is explained by the enhancements of critical ferromagnetic fluctuations due to the suppression of ferromagnetism by the applied magnetic field (see Fig. 1(A)). Interestingly, UTe2 also exhibits field-reentrant superconductivity along the *b*-axis, whereas there are no significant changes in the normal states [4,5] (See Fig. 2(B)). Therefore, this reentrant behavior is primarily originated from changes in the



Figure 1: Schematic phase diagram of UCoGe (A) and UTe2 (B). Both material exhibits the enhancement of superconductivity under magnetic fields. (A) UCoGe have the ferromagnetic order and transverse magnetic field suppress this order, leading to the evolution of strong critical fluctuations. The reinforcement of superconductivity occurs under this ferromagnetic critical region. (B) The field-induced enhancement of superconductivity occurs without change in normal states, which indicate the superconducting state essentially changes.

superconducting property, suggesting the realization of multiple superconducting phases in UTe<sub>2</sub>. One of the key ingredients is that the reentrant superconducting phase is highly sensitive to tilts of magnetic fields while the low field phase is hardly affected [4]. This contrasting behavior indicates that these two superconducting regions have order parameters different from each other. There are also theoretical suggestions for the change of superconducting order parameters [6]. However, the direct evidence for this superconducting to another superconducting transition is still lacking.

Here, we try to perform specific heat measurements to establish the property of anomalous enhancements of upper critical fields along the *b*-axis. Specific heat is a sensitive probe to low energy quasiparticle excitations, and thus it provides thermodynamic evidence for the change of superconducting order parameters.

As one extension to this study, uniaxial stress effects of the phase diagram of UTe<sub>2</sub> can be a promising candidate. The sensitivity of reentrant superconductivity against the magnetic field angle suggests that the strong directionality plays an indispensable role in this system. Uniaxial stress is the directional force that controls the anisotropy of the electronic states. Since the crystal structure of UTe<sub>2</sub> is orthorhombic, uniaxial stress does not break additional symmetry. However, the reentrant superconducting phase is probably susceptible to this directional force, which is speculated from the field angle dependence. Indeed, the reentrant superconductivity of URhGe, a member of the ferromagnetic superconductor, dramatically changes by applying uniaxial force [7]. In this study, we also try to perform uniaxial pressure experiments of UTe<sub>2</sub>.

#### 2. Experimental procedure

The specific heat cell used in this study is incorporated with the two-axis rotator to tune the magnetic field angle precisely. For the heat capacity measurements, we used the semiadiabatic heat pulse method.

For the uniaxial pressure study, we start up the piezo-electric based strain apparatus. This strain apparatus is welldesigned for the in-situ control of strain by piezo actuators.

#### 3. Results

(1) Heat capacity measurements.

We confirmed the bulk evidence for the superconducting transition of the UTe<sub>2</sub> by using the heat capacity cell incorporated with 2-axis rotators. However, the newly installed dilution refrigerator system for this study has a severe cold leak, and thus we could not proceed with this project during my stay.

(2) Uniaxial strain cell measurements

We also start up the uniaxial strain cell. The driving force of this strain cell is piezo actuators. By applying the voltage to the piezo actuators, we can control the position of the sample stage, which can be monitored by the capacitance. Figure 2. depicts the motion of the sample stage results measured at room temperature. When we apply 80 V to the tensile piezo actuators, the travel of the stage reaches around. From this test results, the applicable strain to the sample with 1 mm length is roughly 0.3 %, although this value strongly depends on the detail of the system.

#### 4. Summary

In this study, we have proceeded with the two main projects: heat capacity measurements under the precise field angle control and uniaxial pressure measurements. Unfortunately, this study is interrupted by both the trouble of the dilution refrigerator and the pandemic of the COVID-19. Nevertheless, we have succeeded in operating the uniaxial strain cell with capacitance displacement feedback. These achievements open a new pave for the study of UTe<sub>2</sub>.



Figure 2: Strain cell motion test results. The position of the movable stage is calculated from the capacitance displacement gauge.

#### Acknowledgement

I gratefully acknowledge this excellent collaboration with J.-P. Brison, G. Knebel(CEA), Y. Sato, D. Aoki(IMR), and K. Izawa (Osaka University) and thank for all group members at CEA during my stay. This work is supported by the GIMRT-Research at Overseas Institute.

#### Reference

[1] (For a recent Review) D. Aoki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88, 022001 (2019).

- [2] S. Ran et al., Science 365, 684 (2019).
- [3] D. Aoki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88, 043702 (2019).
- [4] G. Knebel et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88, 063707 (2019).
- [5] S. Ran et al., Nat. Phys. 15, 1250 (2019).
- [6] J. Ishizuka et al., Phys. Rev. Lett. 123, 217001 (2019).
- [7] D. Braithwaite et al., Phys. Rev. Lett. 120, 037001 (2018).

# 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

Crystal structure and nano-structure of perovskite-slab oxide Sr<sub>2</sub>(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Yoichi Horibe

Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Fukuoka 804-8550

Keywords: ferroelectrics, transmission electron microscopy, electron diffraction, dark-field imaging

The characteristics of the crystal structure at room temperature in  $Sr_2Ta_2O_7$  ceramic samples were investigated by transmission electron microscopy with electron diffraction technique. In the electron diffraction pattern, the presence of 1/2  $\overline{1}/2$  1 -type superlattice reflection was found in addition to the fundamental lattice reflection. From the three-dimensional reciprocal lattice in this system, the superlattice spots on the  $1\overline{10}^*$  axis was found to be due to multiple diffraction among these superlattice reflections. These results suggest that the ion displacements related to the appearance of superlattice reflection are originated from the transverse wave -type displacements perpendicular to the  $[1\overline{10}]^*$  direction. Such ion displacements can be considered to be characteristic in this system, since these displacements cannot exist in the *Cmc2*<sub>1</sub> structure.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

高誘電率材料の一種として注目されている Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、タンタル系酸化物 Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>およびニオブ系酸化物 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の混晶系材料であり、遷移金属酸素八面体が[010]軸に沿って積み重ねられたペロブスカイト・スラブ型構造を有する。従来の X 線回折を用いた研究から、Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は室温において格子定数 a = 3.95 Å、b = 26.86 Å、c = 5.72 Å を持つ斜方晶構造(空間群: *Cmc2*<sub>1</sub>)を持ち、温度の上昇に伴い約 1615 K で異なる斜方晶構造(空間群: *Cmcm*) へ構造相転移することが報告されている[1]。一方、Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、室温において空間群 *Cmcm* を伴う斜方晶構造を示し、温度の低下に伴い 166 K において *Cmc2*<sub>1</sub>斜方晶構造へ構造相転移を示す。これらの 構造相転移は誘電率の発散を伴うことから、Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は x を系統的に変化させることでキュリー温度の制 御が可能になると考えられ、応用を目指した広範な研究が行われている。しかしながら、Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>および Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> における結晶構造については未だ不明な点が多く、特に誘電率に大きな影響を与える結晶構造の温度変化につ いては粉末 X 線回折法と透過型電子顕微鏡(TEM)とで異なる報告がなされている[2]。これらの結晶構造の変 化は、混晶系材料 Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における誘電特性と密接に関係すると考えられることから、母物質における結 晶構造の詳細および構造変化の解明は、必要不可欠であるといえる。そこで本研究では、混晶系高誘電率材料 Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における結晶構造の詳細およびその変化について透過型電子顕微鏡(TEM)による電子回折法 により明らかにした。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

本研究は、固相反応法を用いて作製した Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> セラミックス試料を用いて行った。作製した試料の平 均構造は、Rigaku SmartLab 粉末 X 線回折装置を用いて測定した。TEM 観察用試料は、セラミックス試料から切 り出された小片を機械研磨したのち、アルゴンイオンミリング法を用いて作製した。電子回折図形の観察は、 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、主に 室温において行った。また回折斑点の指数付けは、高対称構造である斜方晶構造(空間群:Cmcm)を基準に行っている。

# 3. 結果および考察(Results and discussion)

本系における結晶構造の詳細について明らかにするため、室温において電子回折図形の撮影を行った。 得られた電子回折図形のうち[110]\*電子線入射方向などの回折図形中には、強度の強い基本格子反射に加えて、 やや強度の弱い超格子反射が 1/2 1/2 1 タイプ逆格子位置に観察された。すなわち、本系における室温での超構 造の出現が明らかとなった。これらの超格子反射の分布を調べるため、様々な方向から電子回折図形を撮影し た。得られた結果をもとに作製された 3 次元逆格子を、図 2 に示す。従来の研究において報告されているSr,Ta,O7

の結晶構造を基に作製した逆格子との比較から、基本格子反射は空間群 Cmcm によるものとして矛盾な く説明できることが明らかとなった。また 1/2 1/2 1 タイプ超格子反射のうち、110\*軸上の超格子反射は 多重回折によるものであることが確認された。この 結果は、超格子反射の出現が[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。 すなわち、本研究において得られた結果から、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 が推測される。このようなイオン変位は Cmc2<sub>1</sub>構造 では期待できないイオン変位であることから、本物 質における室温での結晶構造に特徴的なものである と考えられる。



図1 Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における室温での3次元逆格子

## <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> セラミックス試料における室温での結晶構造の特徴について、TEM を用いた電子回折法により 調べた。得られた電子回折図形中には、基本格子反射に加えて、1/2  $\overline{1}/2$  1 タイプ超格子反射の存在が見出され た。またこれらの超格子反射のうち、1 $\overline{1}$ O\*軸上の超格子反射は多重回折によるものであることが明らかとなっ た。これらの結果は、超格子反射の出現に関係したイオン変位が、[1 $\overline{1}$ O]\*方向に対して垂直な横波変位であるこ とを示唆している。このようなイオン変位は *Cmc2*<sub>1</sub>構造ではでは期待できないイオン変位であることから、本 物質における室温での結晶構造に特徴的なものであると考えられる。

## <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. Ishizawa, F. Marumo, and S. Iwai, Acta Cryst. B37, 26 (1981).

[2] N. Yamamoto, K. Yagi, G. Honjo, M. Kimura, and T. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. 48, 185 (1980).

# InGaN 結晶の極微構造解析

研究代表者:工学院大山口智広 研究分担者:工学院大大野 颯一朗

Microstructural characterization of InGaN epitaxial films Tomohiro Yamaguchi, Soichiro Ohno Department of Applied Physics, Kogakuin University, Hachioji 192-0015

#### Keywords: InGaN, MBE, TEM

For observing the effects of low-temperature InGaN buffer layer in the InGaN epitaxial films grown on  $(0001)GaN/\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> templates by molecular beam epitaxy (MBE), transmission electron microscopy (TEM) microcharacterization was carried out. We found that the lattice relaxation of InGaN epitaxial films was enhanced by inserting a low temperature InGaN buffer layer. Compared with the relaxed InGaN films grown directly on GaN templates, the relaxed InGaN film with the buffer layer had higher crystalline quality in terms of the results of X-ray diffraction (XRD) measurements. On the other hands, the InGaN films had dislocations as well as stacking faults.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

InGaN 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 LED 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。しかしながら、これまで実用レベルで実現された光デバイスはせいぜい緑色域までである。

当研究室ではこれまで、MBE 法を用いて全 In 組成域で比較的良好な InGaN 結晶を再現性良く得ることがで きる DERI 法を開発してきた<sup>1)</sup>。ただし、デバイス応用展開が可能となる結晶の更なる高品質化には、低結晶欠 陥を実現する、特に InGaN ヘテロエピタキシャル成長領域における、InGaN 結晶成長技術の高度化が求められ る。

今回の研究では、分子線エピタキシー(MBE)法を用いて InGaN の結晶成長を行い、低温 InGaN バッファ層の 効果を、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた極微構造解析を通して検証した。

#### 2. 実験方法 (Experimental procedure)

試料はハライド気相成長法(HVPE)法により準備された(0001)GaN/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> テンプレート基板上に、 MBE 法によってエピタキシャル成長させた InGaN/GaN 膜である。この界面に低温 InGaN バッファ層を 挿入したものと挿入していないものを準備した。これを集束イオンビーム(FIB)にてピックアップした断面 薄片試料を ARM200F にて HRTEM 観察を行った。

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

図1に低温 InGaN バッファ層を挿入していない InGaN サンプルの TEM 観察結果を示している。 InGaN 内には転位はあまり観察されない。また、HAADF-STEM 像のモアレ縞解析結果より、InGaN が GaN に対して歪んで成長していることが見て取れる。

図2に低温 InGaN バッファ層を挿入した InGaN サンプルの TEM 観察結果を示している。低温バッフ ア層を挿入していないサンプルに比べ、InGaN 内に多数の転位が確認できる。また、HAADF-STEM 像 のモアレ縞解析より InGaN が GaN に対し緩和し、また InGaN 内に多数の積層欠陥が発生していること が確認できる。

GaN テンプレート上に臨界膜厚以上に InGaN を成長すると格子緩和が起こる。今回の実験を通して、 低温バッファ層を挿入することにより、バッファ層を挿入しないときには格子緩和が生じない成長条件に おいても、格子緩和を誘発させることができていることが明らかとなった。 低温バッファ層を挿入しない場合、格子緩和に伴い InGaN の結晶性が大幅に悪化する。X 線回折(XRD) の半値幅で見る限り、バッファ層を挿入せず緩和した InGaN サンプルと比べると結晶品質は大幅に向上 している。ただし、今回の TEM 観察を通して、転位の発生とともに積層欠陥の発生が確認された。転位 および積層欠陥の制御が今後の課題である。



Figures 1 InGaN without InGaN LT-buffer layer. (a) Low magnification of LAADF-STEM image, (b) High magnification of ABS image and (c-d) strain mapping in the region of Fig. (b): (c) the in-plane normal strain and (d) simple shear strain.



Figure 2. InGaN with InGaN LT-buffer layer. (a) Low magnification of LAADF-STEM image, (b) High magnification of ABS image and (c-d) strain mapping in the region of Fig. (b): (c) the in-plane normal strain and (d) simple shear strain.

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

今回の研究では、MBE 法を用いて InGaN の結晶成長を行い、低温 InGaN バッファ層の効果を、透過型電子顕 微鏡(TEM)を用いた極微構造解析を通して検証した。低温バッファ層を挿入することにより、バッファ層を 挿入しないときには格子緩和が生じない成長条件においても、格子緩和を誘発させることができているこ とが明らかとなった。低温バッファ層を挿入しない場合、格子緩和に伴い InGaN の結晶性が大幅に悪化 する。XRD の半値幅で見る限り、バッファ層を挿入せず緩和した InGaN サンプルと比べると結晶品質は 大幅に向上している。ただし、今回の TEM 観察を通して、転位の発生とともに積層欠陥の発生が確認さ れた。転位および積層欠陥の制御が今後の課題である。

## <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(19K0044)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今野豊彦教授、木口賢紀准教 授に深く感謝いたします。

# <u>引用文献(Reference)</u>

1) T. Yamaguchi et al., JCG 377, 123-126 (2013).

# 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 Sakamoto<sup>2</sup>, Takanori Kiguchi<sup>1</sup>, Takahiko Kawaguchi<sup>2</sup>, Hisao Suzuki<sup>2, 3</sup>, Naoki Wakiya<sup>2, 3</sup> Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu-shi, 432-8561

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

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

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

Keywords: 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 methods are 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 BaTiO<sub>3</sub>(BT)や圧電材料として利用されている Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)に代表される強誘電体材料も小型化・高性能化を目指し、薄膜化が求められている。一方で材料 を薄膜化した際、多くの因子(サイズ効果、微構造、配向性、応力)が特性に影響を及ぼすことが一般に知られている。課題申請者らのこれまでの研究から、化学溶液法(CSD 法)で作製した LaNiO<sub>3</sub>(LNO)あるいは (La,Sr)MnO<sub>3</sub>(LSMO)等の熱膨張係数の大きい酸化物 (LNO:12.5x10<sup>6</sup>/K, LSMO:11.0x10<sup>6</sup>/K, PZT:7.9x10<sup>6</sup>/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、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。薄膜の断面 AFM 観察に関するこれまでの研究は、主に晶 癖に沿ったへき開が起こる試料系に限られており、試料加工技術は確立されていない[1-3]。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 による薄膜断面の分析を行うことを目的と し、イオンミリングによる薄膜断面の加工条件探索ならびに AFM による評価を行った。

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

本研究では Si 基板上に化学溶液堆積法(CSD 法)により電極として LaNiO3(LNO)を堆積させ、その上に Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)強誘電体薄膜を堆積させたものを用いた(Pb:Zr:Ti=120:30:70)。この試料(PZT/LNO/Si)をダイヤモ ンドカッターにより 3 mm×7 mm の大きさに切り出し、断面を機械研磨した。機械研磨された試料の断面を Ar イオンにより Si 基板側からイオンミリングした。イオンミリングには Cross section Polisher(CP)を用いた。ミリン グ条件は加速電圧を 4.5 kV、ミリング時間を 9 時間とした。ミリング後の試料は自作の試料ホルダーに固定し、 XAFM により薄膜断面の微構造を観察した。さらに PZT 薄膜部分と Si 基板上にプローブをアプローチした後、

±20 V、20 Hz の測定条件で圧電応答評価を行った。次に観察された断面において印加電圧±4 V、走査周波数 0.1 Hz で圧電マッピングを行った。圧電マッピングはプローブの垂直方向の変位を検出する Vertical PFM(以下 VPFM) とねじれ変位を検出する Lateral PFM(以下 LPFM)の両方を試みた。更に PZT に Pt を製膜し、LNO との間で電界 を印加し、分極処理を行い、その前後で圧電マッピングを行った。

# 3. 結果および考察(Results and discussion)

AFM のタッピングモードを用いて観察した断面 AFM 画像から、明瞭な断面画像を得ることに成功しているこ とが分かった。CSD 法によって得られる LNO 層に特徴的なポーラス構造が観察されるほか、緻密な PZT 層やこ れらの層の界面も観察された。各層の膜厚は FE-SEM による同試料の観察結果と一致しており、XAFM による観 察結果は薄膜断面の微構造を正しく反映していることが確認された。AFM のコンタクトモードを用いて観察し た画像において、PZT 上の点(Point1)と Si 基板上の点(Point2)の部分にプローブをアプローチし、局所領域におけ る圧電バタフライカーブ測定を行った結果、強誘電体である PZT 部分でバタフライカーブが得られ、Si 基板部分 では得られていないことから観察された断面領域へのアプローチと圧電応答評価が可能であることが実証された。

コンタクトモードによって 400nm 四方の矩形領域を+7 V で分極処理し、圧電マッピングを行ったところ、分 極処理前後の圧電マッピング画像を比較すると圧電応答によるコントラストが観察される PZT 薄膜部分のうち、 電圧を印加した部分においては分極前と分極後で分極が反転している様子が観察された。このことから PZT 薄膜 断面にカンチレバーを用いた電圧印加が可能であること、また分極方向の識別が可能であることが示された。

VPFM と LPFM の圧電マッピング画像からともに PZT 薄膜部分でのみ圧電応答コントラストが観察されたこ とから、いずれの手法でも薄膜断面の圧電マッピングを得られることが分かった。2 つの画像でコントラストの 現れる領域が異なる異なることから、PZT 薄膜のドメイン構造を薄膜面内および面外成分に分離して測定するこ とが可能であることが示唆された。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では PZT/LNO/Si 薄膜を XAFM にて断面の微構造観察と圧電応答評価を行った。微構造観察では LNO 層に特徴的なポーラス構造や各層の膜厚が FE-SEM の測定結果と一致していることから正確な構造観察を行うこ とに成功した。観察された断面の PZT 薄膜部分と Si 基板上にプローブをアプローチし、圧電応答評価を行った。 その結果 PZT 薄膜上でのみ圧電応答を示すバタフライカーブが観測された。このことから観察された断面の局所 領域における圧電応答評価が可能であることが実証された。VPFM と LPFM の圧電マッピングでは応答が異なる 画像が得られたことから薄膜の圧電応答の面内と面外成分は AFM による薄膜断面からの測定で、それぞれ分離 して測定することが可能であることが示唆された。また薄膜に平行電圧印加を行うことで分極の変化を観察する ことが可能であることが示唆された。

# <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

# 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 吉田 和樹 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 Ohno<sup>1</sup>, Sadaaki Tanaka<sup>1</sup>, Takanori Kiguchi<sup>2</sup>, Takahisa Shiraishi<sup>2</sup>, Toyohiko Konno<sup>2</sup> <sup>1</sup>Department of Earth and Environmental Engineering, Kitami Institute of Technology, Kitami 090-0061 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

In this study, the strain engineering for lead-free piezoelectric thin film on a Si wafer has been developed using chemical solution deposition. Generally, the piezoelectric thin films on a Si wafer have tensile residual stress because of the thermal stress during the crystallization. In contrast, we applied the compressive residual stress of 0.2 GPa to the lead-free piezoelectric thin film on a Si wafer by design the buffer layer structure. In the case of lead zirconate titanate, the morphotropic phase boundary composition (MPB) which has the excellent electrical properties shifted by the residual stress. However, in the case of (1-x)KNN-xNBZ material, the MPB composition did not shift by the residual stress under - 0.2 GPa. Namely, the maximum electrical properties was attained at the same chemical composition with bulk materials. In addition, the dielectric constant of the KNN-NBZ thin film was almost the same as that of the reported bulk material.

## <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特に結晶歪について着目し、Si 基板上の 圧電体薄膜の結晶歪制御技術について検討を行って来た。そして液相法により空隙を持つバッファー層を形成す る事で基板からの拘束力を緩和する事が可能であることを報告した。また熱膨張係数が比較的大きな材料をバッ ファー層として適用すると、一般的に Si 基板上では引っ張り歪が印加される薄膜であっても、圧縮歪を印加する 事が可能である事を示した。特に鉛系圧電体材料として有名なチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜をモデル材料と して適用した場合、圧縮歪の印加により圧電特性が向上しただけではなく、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 ても見出した。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<sup>1</sup>。

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 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 d<sub>33</sub>=360pm/V と高い圧電特性となることが報告されているが <sup>2</sup>、薄膜形態での報告例はない。そこで本共同研究では、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、液相法により Pt 電極付き 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。

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

本研究では、(1-x)KNN-xNBZ 薄膜を x=0.02 ~ 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、Si 基板及び Pt 電 極付き Si 基板上に作製した。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、そして誘電特性をインピーダンスアナライザーにより評価した。

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

Fig.1にPt電極付きSi基板上に作製したKNN-NBZ 薄膜のXRDパターンを示す。またFig.2にKNN-BNZ 薄膜の200面付近を精密測定したXRDパターンの 結果を示す。Fig.1より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であり比較的良好な結晶 性を有している事が確認得来た。また応力制御を期 待して積層したLNO層がa-軸配向しているためシ ード層としても働き、得られたKNN-BNZ薄膜もロ ーカルエピタキシ成長により比較的結晶方位が揃っ た状態で作製できた。すなわち本研究で作製した KNN-BNZ薄膜はどの組成のものでも、結晶性はほぼ 同等であり、また結晶方位もほぼ同等であるため、電 気特性の違いを議論する上で、結晶性の違いを無視 できると結論付けた。

また Fig.2 に KNN-BNZ 薄膜の 200 面付近の精密 XRD 解析の結果を示す。これまでのバルク体の報告 では x=0.05 付近に正方晶-菱面体晶の結晶相境界が 存在し、200 面のピーク位置が急激に低角側にシフト する事が示されている。また x=0.02 付近では KNN と同様に室温で斜方晶となり 002 と 020 面に明確に ピークが分離する事も報告されている。しかし本研 究で作製した薄膜はシード層を導入しているため、 このような明確なピーク分離を確認する事が出来な かったこと、またバルク体と比較すると結晶性が低 いため半値幅が増加しているため、バルク体で評価 できたような XRD 解析からの結晶相境界組成の確 認は困難であった。すなわち電気特性の観点から結 晶相境界の議論をする必要があると結論づけた。

また本研究で作製した KNN-BNZ 薄膜の結晶歪

(1-x)KNN-xBNZ / LNO / Pt / Ti / SiO<sub>2</sub> / Si x = 0.06<u>110</u> x = 0.05BNZ 001 010 020 x = 0.04BNZ 110/ 100 KNNBNZ 002 LNO 200 LaPt, 311 (arb. unit) Pt 100 x = 0.02LNO I-NN-I KNN Intensity 30 40 50 20 60 **2θ (deg.)** 





Fig.2 Pt 電極付き Si 基板上に積層した組成の異なる KNN-BNZ 薄膜の 200 面付近の XRD パターン

量を評価するため sin<sup>2</sup> Ψ法による評価を実施した。本研究で作製した薄膜は LNO/Pr/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に積層して いる。これまでの研究で液相合成した LNO を 150nm 以上積層させた場合、基板からの拘束力をほぼ無視できる 事が確認出来ているため、今回想定される熱応力は KNN-BNZ と LNO 間の熱膨張係数差に起因する。これまで KNN-BNZ の熱膨張係数は報告がないため、比較的熱膨張係数が近いと考えられる KNN と LNO の熱膨張係数差 より熱応力を計算したところ 0.30 GPa の圧縮応力が KNN-BNZ 薄膜に印加されると想定できる。これに対して sin<sup>2</sup> Ψ法により評価した残留応力の実測値は 0.20 GPa の圧縮応力であり理論値と比較的違い圧縮応力が印加され ていることが確認できた。また Pt 電極を導入していない Si 基板上の KNN-BNZ 薄膜においても 0.28 GPa の圧縮 応力が印加されており、これまでの報告と同様に LNO が基板からの拘束力をほぼ完全に緩和している事を確認
した。

Fig.3 にそれぞれの薄膜の誘電率の組成依存性、報 告されているバルク体の誘電率の組成依存性を示 す。それぞれの誘電率は10kHzでの測定値を示して いる。Fig.3 より、Si 基板上に積層した KNN-BNZ 薄 膜では非常に誘電率が低いことに対して、Pt 電極を 導入する事で誘電特性が大幅に改善されている事が 確認出来る。これは Si 基板上に直接 LNO 層を導入 し KNN-BNZ 薄膜を積層した場合、下部電極は液相 合成した LNO のみとなる。この場合下部電極の低 効率は 1.6 × 10-3 Ω cm であり、Pt 電極を導入した 場合の 4.4 × 10<sup>-5</sup> Ωcm と比較して明らかに導電 率が低下している。すなわちこの抵抗率の差によ り、誘電損失が悪化し結果的に誘電率が低下したと 考えられる。また Fig.4 に Pt 電極を導入した場合 の、得られた KNN-BNZ 薄膜の誘電損失の組成依存 性及び周波数依存性を示すが、Pt 電極を導入した事 でどの組成においても1kHzでの誘電損失は0.05程 度であり、100kHz でも 0.10以下である事を確認し た。そのため、Pt 電極を導入した KNN-BNZ 薄膜の 誘電特性は、結晶配向性の違いはあるものの、報告 されているバルク体に比較的近い値となったと考 えられる。また誘電率が最大となる組成は、薄膜の 場合でもバルク体で報告されている x=0.05 付近に あり、残留応力 0.20 GPa では結晶相境界組成がほと んど変化しない事を確認した。以前の研究で実施し た PZT 薄膜の場合、同様の積層構造でも結晶相境 界組成が数%シフトしたが、KNN-BNZ系材料では 比較的結晶歪による結晶相境界組成への影響は小 さいと考えられる。



Fig.3 得られた薄膜の 10 kHz での誘電率の組成依存性



Fig.4 得られた薄膜の誘電損失の組成依存性及び周波数 依存性

#### 4. まとめ (Conclusion)

本共同研究で、非鉛圧電体薄膜として有望な材料である KNN-BNZ 薄膜を液相合成により作製し、バッファー 層を導入することで薄膜の結晶歪量を制御し、結晶歪による結晶相境界組成への影響を調査した。その結果、0.20 GPa 程度の圧縮応力を印加した KNN-BNZ 薄膜を Si 基板上に調製することに成功した。得られた薄膜の誘電特性 を評価することで結晶歪による相境界組成への影響を評価したところ、0.20 GPa の圧縮応力下では、PZT 薄膜な どとは異なり、相境界組成に影響を及ぼさ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不定比化合物材料学研究部門、今野豊彦教授、木口賢紀准教授、白石貴 久助教の協力により実施しました。ここに謝意を表します。

# <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.

# 分光計測を活用したステンレス鋼プラズマ窒化プロセスの制御

研究代表者:北見工大工 大津 直史 研究分担者:北見工大工 三浦 公陽 山崎 華子 東北大金研 我妻 和明

Control of plasma nitriding process for stainless steel utilizing spectroscopic measurement Naofumi Ohtsu<sup>1</sup>, Koyo Miura<sup>1</sup>, Kako Yamasaki<sup>1</sup>, Kazuaki Wagatsuma<sup>2</sup> <sup>1</sup>Faculty of Engineering, Kitami Institute of Technology, Kitami 090-8507

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

Keywords: Plasma nitriding, Austenitic stainless steel, Expanded austenitic phase, Plasma gas composition,

The influence of discharge gas composition on the plasma nitriding of AISI316L austenitic stainless steel was analyzed using a laboratory-made apparatus consisting of a DC diode and a plasma monitoring system. H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and Ar-N<sub>2</sub> gas mixtures with various mixing ratios were introduced in the apparatus, and nitriding was performed without auxiliary substrate heating. A surface layer of thickness more than 10  $\mu$ m consisting of an expended austenitic phase,  $\gamma_N$ , could be formed on the AISI316L substrate under an optimized H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasma. The thickness and maximum nitrogen content of the surface layer increased with increasing population of N<sub>2</sub><sup>+</sup> species in the plasma, which is considered the underlying parameter for the optimization. Conversely, the penetration of nitrogen into the AISI316L surface rarely occurred when using Ar-N<sub>2</sub> plasma, irrespective of the gas mixing ratio, indicating that Ar-N<sub>2</sub> plasma is ineffective for nitriding. The removal of the passive oxide layer by Ar plasma cannot contribute to nitrogen penetration, but other effects of H<sub>2</sub> plasma, not limited to the surface reaction, would be beneficial for the facilitation of nitriding.

#### <u>1. 緒言(Introduction,)</u>

オーステナイト系ステンレス鋼をプラズマ窒化すると準安定相である拡張オーステナイト相( $\gamma_N$ )を含む表面 皮膜を形成できる。この相から成る表面皮膜は優れた耐食性と耐摩耗性を有するが、窒化クロム(CrN)などの他 の安定した窒化物相の形成があると耐食性の劣化をもたらす。故に、安定窒化物相を形成せずに準安定相だけを 得るためのプロセス制御法が求められている。生成される窒化物相は、表面の窒素含有量の影響を受ける。とこ ろでステンレス鋼の最表面は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む保護不動態酸化物層で覆われており、窒素原子の基板への拡散を妨げ る。したがって、窒化を効果的に進めるためには、この不動態層を除去するための追加反応が不可欠である。水 素(H)プラズマは化学エッチング剤として機能することが期待されており、アルゴン(Ar)プラズマはスパッタ リング効果により不動態層を除去できる。したがって、放電ガスとしてH2またはArガスを混合することが窒化 プロセスの加速に効果的であると考えられるが、有効なガス種選択とその最適な混合比はまだ明確ではない。そ こで本研究では、プラズマ分光装置を備えた DCプラズマ発生装置をハンドメイドで構築し、さまざまな混合比 のH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>およびAr-N<sub>2</sub>ガス混合物から DCプラズマを発生させ、AISI316ステンレス鋼に対して窒化処理した。そ の後、得られた層に対するガス組成並びにプラズマ状態の影響を注意深く分析した。

# 2. 実験方法(Experimental procedure)

プラズマ装置は当研究室で自作した。高真空チャンバーをターボ分子ポンプで 10<sup>5</sup> Pa まで排気し、ステンレス 鋼のカソードと銅のアノードを向かい合わせて配置した。ガス混合比はマスフローコントローラーで制御し、プ ラズマ発光スペクトルは、合成石英製のビューポートを通じて光学分光計で測定した。AISI316L オーステナイト 系ステンレス鋼板(10×10×1 mm<sup>3</sup>)をコロイダルシリカ懸濁液で鏡面研磨した後、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>または Ar からなる 放電ガスを導入した。ここではガス圧力を 150 Pa に調整し、H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>ガスと Ar-N<sub>2</sub>ガスのガス組成は、10%~ 70% N<sub>2</sub>の間で変化させた。0.1 A 固定電流・DC 電圧でプラズマ生成され、AISI316L 板プレートを 10 分間処理した。 プラズマ処理表面の結晶構造は XRD で、深さ方向プロファイルは GD-OES でそれぞれ評価した。

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

 $H_2-N_2$ および Ar- $N_2$ ガス放電からの典型的な発光スペクトルを図 1 に示す。391nm の強い線は  $N_2$ <sup>+</sup>励起に由来し、さらに、 $H_\alpha$  (656 nm) および Ar (751 nm) に由来する輝線が、 $H_2-N_2$ および Ar- $N_2$ プラズ マでそれぞれ観察された。次に、 $N_2^+$  (391 nm)、 $H_\alpha$  (656 nm) およ び Ar (751 nm) の輝線強度をガス組成比に対してプロットした (図 2)。  $N_2^+$ の輝線強度は、放電ガス中の  $N_2$ 比の増加に伴って単調に増 加した。 $H_\alpha$ の輝線強度は、 $N_2$ 比率が 30%までは増加するがそれを 超える範囲ではほぼ一定のままだった。他方、 Ar の輝線強度は  $N_2$ 比の増加に伴って減少した。

種々混合比の H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>プラズマで処理した AISI316L 表面の XRD パ ターンを図 3 に示す。10%N<sub>2</sub>表面のパターンは未処理表面のパター ンと一致し、オーステナイト系ステンレス鋼、γ-Fe に対応するピー クのみが観察さた。 20%以上の N<sub>2</sub>を含むプラズマで処理した場合 では  $\gamma_N$  相に対応する新しいピークが出現した。 $\gamma_N$  相には窒素含有量 の高い  $\gamma_{N1}$  相と窒素含有量の低い  $\gamma_{N2}$  相が存在することが知られてお り、このピークは  $\gamma_{N2}$  相に相当する。さらに N<sub>2</sub> ガスの含有量が 30% を超えると  $\gamma_{N1}$  相に相当するピークが出現し、さらに 70%を超える と、安定した窒化物相(おそらく Fe<sub>2</sub>N)に対応する別の新しいピー クが出現した。

他方、Ar-N<sub>2</sub>プラズマの場合は N<sub>2</sub>の比率に関係なく、XRD パター ンに $\gamma_N$ 相に対応するピークは検出されなかった。GD-OES で窒素の 深さ方向プロファイルでは、窒素の拡散は確認されたがその最大含 有量は 2%以下であり、さらにその存在領域は極表面に限られてい た。すなわち Ar ガスを放電ガスに混合しても、窒化プロセスを促進 できないことが明らかでとなった。

放電ガスの № 比が増加すると、プラズマ中の № <sup>+</sup>種の数が増加 し、窒化プロセスを促進すると考えられる。他方、ガス中の H<sub>2</sub>比が 増加しても、H<sub>2</sub>プラズマの増強には寄与せず、窒化プロセスの促進 に寄与できない。また放電ガス中の Ar 比が増加させて、窒化プロセ ス中に同時に Ar エッチングを実行しても、窒化皮膜形成は促進でき ない。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

AISI316L オーステナイト系ステンレス鋼のプラズマ窒化に、最適 化された  $H_2$ - $N_2$  プラズマを使用すると  $\gamma_N$  相を主成分とする窒化物 皮膜が形成できる。  $H_2$ - $N_2$  プラズマの最適化の基になるパラメータ



図1H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>およびAr-N<sub>2</sub>ガス放電からの典型的な発光ス ペクトル



図2H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>およびAr-N<sub>2</sub>放電ガスのN<sub>2</sub>比に対するスペク トル線強度の変化: (a) 391 nm (N<sub>2</sub><sup>+</sup>)、(b) 656 nm (H<sub>a</sub>) および (c) 750 nm (Ar)



図3 種々混合比のH2·N2プラズマ処理した AISI316L 表面の XRD パターン

ーはプラズマ中の N<sub>2</sub> \*種であり、H<sub>2</sub>プラズマの変動はあまり影響しなり。 対照的に、AISI316L ステンレス鋼の 窒化に Ar-N<sub>2</sub> プラズマを使用しても、窒素原子はほとんど基板に拡散しないため、窒化皮膜を形成できない。不 動態酸化皮膜は Ar プラズマによって除去できるが窒素拡散の促進には寄与できないと考えられる。

## <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

GD-OES 測定を実施して頂いた(株) Rigakuの児玉憲治博士に感謝致します。

#### <u>引用文献(Reference)</u>

1) D.L. Williamson, J.A. Davis, P.J. Wilbur, Surf. Coat. Technol. 103-104 (1998) 178-184

# バイアス電流導入法を用いた高感度大気エアロゾル計測装置の開発に向けた

# 分光学的研究

研究代表者:広島大院統合生命 布目 陽子

Spectrometric study for development of high sensitivity aerosol mass spectrometry with bias-current conduction method

Yoko Nunome

Graduate school of Integrated Sciences for Life, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521

Keywords: pulsed glow discharge plasma, two-dimensional (2D) emission images, ambient air

**Abstract** We have successfully developed a soft plasma ionization (SPI) source for the purpose of direct analysis in mass spectrometry using glow discharge plasma. Glow discharge tube is mostly classified into a parallel flat plate type and a Grimm type (a cathode plate and a hollow anode) while the SPI source has newly-designated coaxial cylindrical electrodes composed of a Cu-hollow anode and a Cu-mesh cathode. The glow discharge plasma generated between these electrodes ionizes organic components. In this study, the emission image of chemical species in the discharge tube was observed with a two-dimensional (2D) spectrometer, which would provide useful information on the spatial distribution of excited species to consider the ionization processes in more detail.

## <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、その期限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。そこで、VOC を測定装置に直接導入でき、リアルタイム分析を行うことができる質量分析用ソフトプラズマイオン源(SPI)を開発してきた<sup>1)-5</sup>。

SPI 源の放電圧力や試料の種類を変えて、マススペクトル測定を行うと、ペニングイオン化や NO<sup>+</sup>付加イオン 化などのイオン化反応が起こることが分かっている<sup>23,5)</sup>。一方、発光スペクトルからは、窒素分子の第二正帯や 窒素分子イオンの第一負帯、NO 分子のγ帯は観測されたが<sup>3)</sup>、同軸状に配置した中空陽極-中空陰極から構成さ れる SPI 源における電極周りのそれら化学種の分布は分かっていない。そこで、本研究では、二次元分光器によ る発光スペクトルの空間分布の解析を行うことで、ペニングイオン化や NO<sup>+</sup>付加イオン化などのイオン化反応を 空間的に解明する。

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

SPI 源の放電プラズマを観察するため、質量分析計との接続部を石英窓に交換し、二次元発光イメージを記録 するために、イメージ分光器(IMS-250TKW, Bunkoukeiki Co., Ltd., Japan)を使用した。発光スペクトル取得にお ける放電条件は、放電電流を 30 mA、放電圧力を 0.8, 1.0, 2.5 kPa とした。

SPI 源からの発光スペクトルは、イメージ分光器を用いて任意の波長の二次元分光画像に変換し、ICCD 検出器 (DH734-18F-0, Andor Technology Ltd., UK) で検出した。イメージ分光器の入口と出口スリットの幅は 30 µm にセ ットした。ICCD 検出器の露光時間及びゲインはそれぞれ 0.5 秒と 100 とした。

## 3. 結果および考察(Results and discussion)

以前の研究結果から、発光スペクトルには、窒素分子の第二正帯(C<sup>3</sup> $\Pi_u$ -B<sup>3</sup> $\Pi_g$ ; 297.7~405.9 nm)および窒素 分子イオンの第一負帯(B<sup>2</sup> $\Sigma_u$ <sup>+</sup>-X<sup>2</sup> $\Sigma_g$ <sup>+</sup>; 391.4~470.9 nm)、NO 分子のγ帯(A<sup>2</sup> $\Sigma$ <sup>+</sup>-X<sup>2</sup> $\Pi$ ; 215.5~272.2 nm)が確 認されている<sup>3</sup>。各分子の発光バンドで最大の強度をもつ発光線を次の通り選択した:N<sub>2</sub>\*337.1 nm、N<sub>2</sub>+391.4 nm、NO 247.8 nm。 図1に放電圧力 0.8, 1.0, 2.5 kPa 下における N<sub>2</sub>\*から N<sub>2</sub>+ (左カラム) および NO (右カラム) を差し引いた二次 元イメージ図を示す。放電圧力に関係なく、N<sub>2</sub>\*は N<sub>2</sub>+より広く分布しており、NO はさらに外側へ広く分布して いた。メッシュ状の電極を通り抜け電極内側に分布している N<sub>2</sub>\*は ((a), (c))、試料分子と反応する。その結果、 N<sub>2</sub>\*によるペニングイオン化により、[M]+が生成される <sup>23,5</sup>)。N<sub>2</sub>+は 1.0 kPa でマススペクトルのバックグラウンド に検出されておらず、電極間で観察されため ((c))、N<sub>2</sub>+による M のイオン化は起こらないと考えられる。また、 電極全体に分布している NO は ((b), (d))、N<sub>2</sub>\*によりイオン化され、NO+が生成されると考えられる。実際に NO+ はマススペクトルで検出されているため <sup>3,5</sup>、電極内側に分布していると考えられる。しかし、1.0 kPa 以下では NO+は試料分子との衝突頻度が低いため、試料のイオン化は生じにくい <sup>2,3</sup>。

2.5 kPa では、これらの化学種の寿命が短くなるため、これらの化学種のイメージは収縮した((e),(f))。電極間 に存在する N<sub>2</sub>+は((e))、室内大気中の水との反応により様々な水クラスターの生成に寄与する。生成した水クラ スターは、プロトン親和性の高い酸素含有化合物に対しプロトン供与し、プロトン化したイオン([M+H]<sup>+</sup>)を生 成させると考えられる。一方、NO((f))は、N<sub>2</sub>\*と反応し NO<sup>+</sup>が生成するが、平均自由行程が短いため試料分子 と反応しやすいと考えられる。試料分子が芳香族化合物である場合、NO<sup>+</sup>に対する親和性が高く、[M+NO]<sup>+</sup>の生 成は容易に起こる<sup>3</sup>。しかし、酸素含有化合物の場合では、試料分子への NO<sup>+</sup>の付加はほとんど起こらないため、



図 1 N<sub>2</sub><sup>\*</sup>-N<sub>2</sub><sup>+</sup>(a, c, f) および N<sub>2</sub><sup>\*</sup>-NO (b, d, f) の強度 差から得られた二次元イメージ図。放電圧力:0.8 kPa (a, b)、1.0 kPa (c, d)、2.5 kPa (e, f)。放電電流 30 mA.。

[M+NO]<sup>+</sup>は観察されない<sup>5)</sup>。

# <u>4. まとめ (Conclusion)</u>

イオン化反応を詳細に検討するため、SPI 放電管におけ る化学種の分布を二次元分光器で評価した。二次元イメー ジ図から得られたデータから、1.0 kPa 程度の低圧下では、 試料分子は電極内側に存在する N<sub>2</sub>\*によるペニングイオン 化によりイオン化されると考えられる。一方、2.5 kPa 程度 の高圧下では、電極間に存在する N<sub>2</sub>\*による水クラスター の生成により試料分子はプロトン供与を受け、プロトン付 加イオンが生じると考えられる。また電極全体に分布する NO は N<sub>2</sub>\*と反応することで NO<sup>+</sup>が生成し、試料分子が NO<sup>+</sup> 付加イオン化を受けると考えられる。

#### <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>

- <u>Y. Nunome</u>, K. Kodama, H. Park, K. Matsumoto, S.C. Lee, K. Kitagawa, Microchem. J. 99 (2011) 470–477. doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.025
- <u>Y. Nunome</u>, H. Park, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, S.C. Lee, K. Kitagawa, K. Wagatsuma, I. Naruse, Spectrosc. Lett. 48 (2015) 436–440. doi.org/10.1080/00387010.2014.905962
- <u>Y. Nunome</u>, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, K. Wagatsuma, Spectrochimica Acta Part B, 139 (2018) 44–49. doi.org/10.1016/j.sab.2017.11.002
- 4) <u>Y. Nunome</u>, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, K. Wagatsuma, Talanta, 204 (2019) 310–319. doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.115
- Y. Nunome, K. Kodama, K. Wagatsuma, Glow discharge plasma ionization mass spectrometry for direct detection of carbonyl compounds in the gas-phase, Anal. Sci. 36 (2020) 269-276. doi.org/10.2116/analsci.19P252

# LIBS ソータ開発に関する基礎研究

研究代表者: 早大理工 大和田秀二 研究分担者: 早大理工 久保裕幹・米山基樹

Mutual separation among mixed metals using LIBS sorter and the effect of metal properties on the analytical behavior

Shuji Owada, Yuki Kubo<sup>1</sup>, and Tomoki Yoneyama<sup>1</sup> Faculty of Science and Engineering, Waseda University <sup>1</sup>Department of Earth, Resources and Environmental Engineering, Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda University

Keywords: LIBS sorter, Mixed metal, Mutual separation, Mineralogical property

Wasted automobiles and electric home appliances are generally dismantled, shredded, and sorted by screening, magnetic/eddy current separations to produce iron as well as mixed metals of non-ferrous metals such as stainless steel, brass, copper, zinc, etc. which are hardly recycled domestically and most of them were exported. It is important to establish the recycling process domestically because China, major export destination, recently stopped the import.

In our laboratory, a novel process combined with XRT (X-ray Transmission) and XRF (X-ray fluorescence) sorters was developed in the past for mutual separation of mixed metals but the results were not satisfactory<sup>1</sup>), then, the LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) sorter, developed by our laboratory in 2015, was introduced to this objective. We succeeded that most of the metals in the mixed metals were separated from each other at the grade over 97 wt% and the recovery over 95 %. We also investigated the relationship between LIBS responses and various physical properties of each metals.

#### 1. 緒言

現在,国内廃自動車・廃家電は解体・破砕処理が施された後,磁選・渦電流等の選別技術の利用により,鉄分の回収と 非鉄金属の混合物であるミックスメタルの製造が行われている。ここで回収されたミックスメタルを国内で再利用する ためには,高効率な物理選別技術を適用し,それらを各種金属に相互分離する必要がある。しかし,これらのミックスメ タルは国内で有効利用できる自動化プロセスが確立されてないのが現状であり,早急な対応が求められている。この問題 に対して,過去に我が研究室では,X線を用いたセンサー選別技術である XRT ソーティング(透過X線検知型選別)および XRF ソーティング(蛍光X線検知型選別)を適用したミックスメタルの新規選別プロセスを提案した<sup>1)</sup>。しかし,XRT ソー ティングでは基本的に密度分析しか行えないこと,また,XRF ソーティングでは表面の各種不純物の影響があり,高精度 なミックスメタルの各種金属への相互分離は達成出来なかった。

当研究室では、これらの分析手法・センシング技術に替えてレーザー誘起ブレークダウン分光法(LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy)<sup>20</sup>のソーティングへの適用を検討し、東北大学希少元素高効率抽出技術拠点(拠点長:中村崇教授)において、2015年に世界で初めて Y-scan システムを組み込んだ LIBS ソータを開発した。本稿では、この LIBS ソータを用いてミックスメタルの相互分離を検討した。また、LIBS ソータにおける各種金属の分析において、それぞれの発光挙動に大きな差が認められ、この現象は基本的な LIBS 分析においても同様であったため、LIBS 分析装置を用いて各種金属基礎物性と LIBS 測定パラメータ(レーザーパルスエネルギー、分析遅延時間等)との関係を検討した。

#### 2. LIBS ソータを用いたミックスメタルの相互分離

#### 2.1 実験装置・試料

今回の実験では、当研究室で開発した LIBS ソータを使用した。装置の外観を図1に示す。実験で用いたミックスメタルは、ハリタ金属(株)からいただいた実試料であり、主にステンレス、亜鉛、アルミニウム、銅、真鍮の5 種類の金属から構成される。総粒子数は538個、総重量は約44kgであった。各金属の検量線作成のための試料としては、標準試料(Al1050, Al2017, Al3003, Al4032, Al5052, Al6063, Al7075, SUS304, SUS316, SUS430, Cu, Brass, Zn, Cr, Ni)を用いた。



図 1. LIBS ソータの外観

# 2.2 実験方法·結果

LIBS ソータによるミックスメタルの相互分離では、多変量解析法の1種である PLS (Partial Least Squares:部分最小二 乗法)を用いて各種金属の検量線を作成し、それらを組み合わせたミックスメタル選別アルゴリズムを構築した。さらに 各金属を識別するため、JIS 規格の組成を参考にして各種金属の識別条件(素材ごとの組成範囲)を設定した。それぞれの 詳細を図 2(a)、(b)に示す。これらを LIBS ソータ内のプログラムに組み込むことで、各種金属への相互分離を検討した。



図2.(a)ミックスメタル選別アルゴリズムの外観、(b)各金属の識別条件(数値は各金属の元素含有率(wt%))

実験では、LIBS ソータのベルト速度を1.0m/sとし、ミックスメタル試料を1粒子につき3回ずつ合計1614個をLIBS ソータにフィードして識別結果を確認した。ミックスメタルの各種金属への相互分離結果を表1に示す。結果から、全ての金属種に対して回収率95%以上、品位97wt%以上を達成した。これは先行研究であるXRT・XRF ソーティングを用いたミックスメタルの相互分離結果(全ての金属種に対して回収率72%以上、品位51wt%以上)<sup>1)</sup>と比較して、いずれも大幅に向上しており、LIBS ソータの優位性が明らかになった。なお、回収率・品位が上記以上に増加しない原因としては、試料表面の汚れやめっき・塗装等による発光強度低下が主たる原因であることも確認された。LIBS ソータはレーザー照射により試料表面のある程度の不純物を除去することが可能であるが、基本的に表面分析であるため、表面に上記のような汚染がある試料には依然として課題が残った。

	Stainless	Zinc	Aluminum	Brass	Copper
Recovery (%)	95.1	97.3	97.8	98.3	98.8
Grade (wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	97.2
Separation efficiency (%)	95.1	97.3	97.8	98.3	98.1

表1. LIBS ソータによるミックスメタルの相互分離結果

## 3. 分析対象金属の基礎物性と LIBS 分析挙動との関係

## 3.1 実験装置・試料・方法

本実験で用いた LIBS 分析装置は、東北大学金属材料研究所所有の LOTIS 製 TII 型の Nd: YAG レーザー(LS2137, SHG mode, λ=532 nm, ビーム直径:8 mm, パルス幅:10 ns, ビーム広がり角:0.7 mrad), ANDOR 製のエシェル型分光 器(ME5000, 検出波長領域:200~900 nm, 焦点距離:195 nm, 対物レンズ口径:195 nm, 分解能: ル/λ=6000) およ び ICCD カメラから構成されており,その模式図を図3に示した。標準試料は8種類の純金属試料(Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Pb, Ta, Zn)を使用した。各元素の分析線はそれぞれ発光強度が最も大きかった波長(Ag: 338.3 nm, Al: 396.4 nm, Cu: 324.7 nm, Fe: 404.6 nm, Ni: 361.9 nm, Pb: 368.4 nm, Ta: 362.6 nm, Zn: 330.3 nm)とした。

LIBS 分析に関しては、Nd: YAG レーザーから発振されたレーザー光をミラーにより反射させ、試料上部から焦点距離 100 mmの平凸レンズにより試料表面上に集光し、そのプラズマ発光を光ファイバーに集光後、エシェル分光器、ICCDカ メラを経て発光スペクトルを解析・表示する。実験条件を表2に示す。LIBS ソータのレーザーは1パルス 50 µsの間隔 で照射される。今回の実験ではその時間間隔におけるスペクトルの減衰挙動を金属種ごとに比較するため、遅延時間・ゲ ート幅を変化させて測定を行った。



図 3. LIBS 分析装置の模式図

|--|

Parameters	
Pulse number (pulse)	1
Laser pulsed energy (mJ)	20, 40, 80, 160
Gate delay time ( $\mu$ s) / Gate width time ( $\mu$ s)	[0.2/0.3], [0.5/0.5], [1.0/2.0], [3.0/2.0],
	[5.0 / 5.0], [10 / 10], [20 / 10], [30 / 10], [40 / 10]
The number of times of analysis for each test	10

#### 3.2 実験結果

レーザーパルスエネルギーを変化させた際の発光強度の時間変化を測定したところ、レーザーパルスエネルギー20 mJ において各試料の発光強度の減衰の差が顕著に確認されたため、この条件にて実験を進めた。測定は、1 試料・1 条件に対して 10 回行いその平均値を記録した。

LIBS の分析挙動には、試料の様々な物性が影響を与えていると考えられ、それらの影響の定量的な度合いは不明の状況にあり、LIBS の原理からこれらの影響を把握することは困難であるため、今回は各種基礎物性とLIBS 挙動と関係に重回帰分析を適用してまず主因子を決定し、その後にLIBS 分析の原理に基づいて考察を行った。着目したLIBS 分析パラメータは、分析線の積分発光強度: Isam、LIBS レーザー照射後に試料表面に形成されるクレータの容積: VCR、プラズマ中の電子密度:neの3つとした。また、各種金属の基礎物性は、融点:Tmet、沸点: Tboil、熱伝導率:K、密度:p、比熱:c、ヤング率:Eの6つである。各種LIBS 分析パラメータを目的変数、各種金属基礎物性を説明変数として重回帰分析を行った。なお、説明変数同士は基本的に独立でなければならないため、表3に示す説明変数の組み合わせで重回帰分析を行った。各LIBS 分析パラメータに着目した際の結果を以下に示す。

我 5. 重四师方/JTC4507/5000/J友效						
1	2	3	4	5	6	
熱伝導率	熱伝導率	熱伝導率	熱伝導率	熱伝導率	熱伝導率	
密度	密度	密度	比熱	比熱	比熱	
融点	ヤング率	沸点	融点	ヤング率	沸点	

表3. 重回帰分析における説明変数

(1) 各種金属基礎物性と積分発光強度との関係

分析線の積分発光強度に着目し、各金属において、レーザー照射後から0~50µsにおける積分発光強度の合計値を算出



図4 各金属の分析波長におけるレーザー照射後 0~50 µs の積分発光強度

図4の値と試料基礎物性間の重回帰分析により得られた,相関の高い重回帰式を式(3.1)~(3.4)に示す。各式冒頭の数値 は説明変数の組合せ(表 3)である。ここで、各変数は標準化を行っているため、重回帰式における係数の絶対値が大き いほど目的変数に与える影響が大きいことを表す。また、係数の正の値は目的変数に対して正相関があることを、負の値 は負相関があることを、それぞれ表している。この結果から、融点が低いほどそしてヤング率が小さいほど、積分発光強 度の合計値が大きくなることが明らかとなった。

1)	$I_{sum} = -0.18 \kappa - 0.29 \rho - 0.60 T_{melt} - 2.1 \times 10^{-16}$	$R^2 = 0.622$	(3.1)
2	$I_{sum} = -0.35 \kappa - 0.52 \rho - 0.76E - 1.8 \times 10^{-17}$	$R^2 = 0.908$	(3.2)
4	$I_{sum} = -0.20 \kappa + 0.37 c - 0.69 T_{melt} - 1.5 \times 10^{-16}$	$R^2 = 0.696$	(3.3)
5	$I_{sum} = -0.36 \kappa + 0.57 c - 0.89E - 6.4 \times 10^{-17}$	$R^2 = 0.969$	(3.4)

(2) 各種金属基礎物性と LIBS レーザー照射後に試料表面に形成されるクレータの容積との関係

LIBS レーザーの照射によりアブレーズされた金属試料の体積は、形成されたクレータの容積に相当すると考えられ、 ここではクレータ容積に着目した。全ての金属でクレータ容積の測定が可能だったレーザーパルスエネルギー160 mJの 結果を図5に示す。



図5 レーザーパルスエネルギー160 mJ において形成された各金属試料のクレータ容積

この結果を基に、先程と同様に重回帰分析を行った。式(3.5)~(3.8)に、相関の高い重回帰式を示す。この結果からも、融 点が低いほどそしてヤング率が小さいほど形成されるクレータ容積が大きくなることが明らかとなった。

(1) 
$$V_{CR} = -0.28 \kappa + 0.31 \rho - 0.87 T_{melt} - 1.2 \times 10^{-16}$$
  $R^2 = 0.558$  (3.5)

(2) 
$$V_{CR} = -0.47 \kappa - 0.05 \rho - 0.91E - 9.2 \times 10^{-17}$$
  $R^2 = 0.829$  (3.6)

(4) 
$$V_{CR} = -0.31 \kappa - 0.09 c - 0.70 T_{melt} - 1.5 \times 10^{-16}$$
  $R^2 = 0.506$  (3.7)

$$V_{CR} = -0.48 \,\kappa + 0.11 \,c - 0.93E - 7.2 \times 10^{-17}$$

 $R^2 = 0.839$  (3.8)

## (3) 各種金属基礎物性とプラズマ中の電子密度との関係

(5)

分析線の広がりである半値全幅から、プラズマ中の電子密度を算出することが出来る<sup>3</sup>。電子密度の算出が可能であった5つの金属(Al, Fe, Ni, Pb, Cu)に対して、P/B比が高い値を示したレーザー照射後5~10 μsにおける電子密度を算出した。 その結果を図6に示す。



図6 レーザー照射後5~10 µs における各金属の電子密度

この結果を基に、重回帰分析を行った。式(3.9)~(3.12)に、相関の高い重回帰式を示す。この結果からも、融点が高い ほどそしてヤング率が大きいほどプラズマ中の電子密度が大きくなることが明らかとなった。

1	$n_e = 0.46 \kappa + 0.41 \rho + 0.83 T_{melt} - 2.4 \times 10^{-17}$	$R^2 = 0.949$	(3.9)
2	$n_e = 0.65 \kappa + 0.39 \rho - 0.84 E - 7.0 \times 10^{-17}$	$R^2 = 0.961$	(3.10)
4	$n_e = 0.46  \kappa - 0.39  c + 0.87  T_{melt} - 5.4 \times 10^{-17}$	$R^2 = 0.931$	(3.11)
5	$n_e = 0.66 \kappa - 0.38 c + 0.88 E - 3.0 \times 10^{-17}$	$R^2 = 0.946$	(3.12)

#### 3.3 考察

各 LIBS 分析挙動に影響を与える金属基礎物性の主因子が融点およびヤング率となる理由について、レーザーアブレーションの過程から考察する。試料にレーザーが照射されると、試料表面が融解ついで気化し、試料真上の気相圧力が爆発的に上昇する。この圧力の上昇に伴い、試料表面に生成された融液がクレータ外に除去されてアブレーションが進むとともにクレータ表面が圧縮されてクレータのさらなる拡大が起こる<sup>4</sup>。この一連の過程により、試料表面は融解・気化を連続的に繰り返すことができる。試料の気化よりも先に融解状態が生じることから、より融点が低く融解しやすい物質の方がレーザーアブレーションを起こしやすいと考えられた。

また,融点・ヤング率の値が小さいほどプラズマ中の電子密度は小さくなる傾向が得られた。今回,ハイスピードカメ ラを用いたプラズマ体積の測定は未実施だが,融点・ヤング率が小さいほど形成されるクレータ容積が大きくなるため,生 成するプラズマの体積も大きくなると考えられる。すなわち,今回の実験条件においては,融点・ヤング率の値が小さい 試料では、アブレーションの過程において、プラズマ中の電子数増加速度よりもプラズマ体積の増加速度の方が大きく、 プラズマ中の電子密度が小さくなると考えられた。

さらに、レーザー照射後の各金属のスペクトル減衰挙動を比較するために、その P/B 比を算出し、レーザー照射後 0~50µs 間における時間推移を確認した。図 7(a)にその結果を示す。P/B 比は最大値を1 として無次元化している。各金属の P/B 比の時間推移が異なり、スペクトル減衰挙動に差異があることが分かる。この要因を明らかにするため、各金属にお けるレーザー照射後 5~10µs の電子密度に対するレーザー照射後 20~30µs の電子密度の比を「電子密度減少率」と定義 し、各金属の電子密度減少率を図 7(b)に示した。ここで、電子密度はプラズマ中の電子とイオンが再結合することにより減 少すると考えられ、バックグラウンド発光となる連続スペクトル発光は、電子の再結合放射によって生じると考えられる。 すなわち、電子密度の減少速度の小さい金属種ほど、早い段階で連続スペクトル発光の割合が大きくなり、P/B 比の減衰 が早くなったと考えられた。



図 7.(a)各金属の P/B 比の時間推移,(b)各金属の電子密度減少率

# 3.4 各種金属基礎物性と LIBS 分析挙動との関係まとめ

以上の重回帰分析結果・考察から、各種金属基礎物性の LIBS 分析挙動に対する影響をまとめて特性要因図として図 8 に示す。



図.8 各種金属基礎物性とLIBS 分析挙動との関係まとめ

## <u>4. まとめ</u>

LIBS ソータによるミックスメタルの相互分離を目的として、多変量解析法により識別のための各種閾値を含む相互分離アルゴリズムを作成した結果、ステンレス、亜鉛、アルミニウム、銅、真鍮の5種いずれの金属に対しても、回収率95%以上、品位 97 wt%以上を達成し、先行研究である XRT・XRF ソータを組み合わせたミックスメタルの相互分離結果と比較して、LIBS ソータの優位性が明らかになった。

また、各種標準金属試料に対して LIBS 分析装置を用いた基礎実験を実施し、試料基礎物性と LIBS 分析挙動との関係 を探り、両者の重回帰分析の結果から、試料の融点およびヤング率が小さい試料ほど、LIBS における発光強度が高く、試 料表面に形成されるクレータ容積が大きく、プラズマ中の電子密度が高いことが分かり、その原因を LIBS 分析の原理に 基づいて考察した。

# <u>謝辞</u>

本研究を行うに際して、LIBS 分析装置の使用および各種データ解析にあたっては、東北大学金属研究所の我妻和明・ 柏倉俊介両先生に貴重なご助言を賜りました。ここに心より御礼申し上げます。

## 引用文献

- 1) 土屋一彰,他:資源素材学会春季大会講演集(II)素材編,p85-p86(2012)
- 2) Reinhard Noll: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications, p.7-12, p.75-81, p.83-95, (2012)
- N. Konjevic : Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1989 Through 2000).
- 4) R. K. GANESH and A. FAGHRI : A generalized thermal modeling for laser drilling process-I. Mathematical modeling and numerical methodology, Heat Mass Transfer. Vol. 40, No. 14, p3351-p3360, (1997)

# W: ワークショップ

Workshop

# GIMRT X ISS-"Kibo" X AIRC ~International Collaborative Research Platform on Ground and in Orbit~

(GIMRT X ISS-"Kibo" X AIRC~地上および軌道上の国際共同研究プラットフォーム~)

研究代表者:東北大金属材料科研究所 高柳 昌弘

# Masahiro Takayanagi

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

Keywords: International Collaboration, GIMRT, ISS-"Kibo", AIRC

Joint workshop named "GIMRT X (Cross) ISS-"Kibo" X AIRC ~International Collaborative Research Platform on Ground and in Orbit~" was held by three programs, *i.e.* Global Institute for Materials Research, Tohoku (here after, GIMRT), "Kibo" Users' Network of JAXA (ISS-"Kibo") and Aerospace Interdisciplinary Research Center of Tohoku University (AIRC) as the satellite workshop of "SMS 2019 and GIMRT User Meeting 2019" on the 3rd day, Nov. 29, 2019. These three programs have their characteristic purposes, to promote international collaborative research in the field of materials science as the international joint usage and research center, to promote utilization of wide variety of infrastructures onboard "Kibo", Japanese experiment module of the International Space Station, and to coordinate and stimulate interdisciplinary research within many kinds of aerospace related scientific and technological field aiming to build world aerospace research core in Tohoku University.

Objectives of the workshop are;

- To exchange and share information of present status of each program such as basic frameworks, research plans and achievements.
- To discuss how to enhance outputs of each program and, especially, possible future collaborations between two of them and among three programs for mutual benefit.

# <u>1. 緒言</u>

東北大学金属材料研究所は、2018 年 11 月、文部科学省により、「材料科学国際共同利用・共同研究拠点」と して認定された。これを契機に、金属材料研究所(以下、「金研」)が主催・開催してきた国際会議である、 「Summit of Materials Science」は、2019 年度から、「Summit of Materials Science 2019 and Global Institute for Materials Research, Tohoku User Meeting」(以下、「SMS & GIMRT Meeting」)に衣替えし、2019 年 11 月 27-29 日、 その初回となる SMS & GIMRT Meeting 2019 が開催された。この会議の最終日に、併催イベントとして、東北大 学全学組織である学際研究重点拠点の1つである、宇宙航空研究連携拠点(Aerospace Interdisciplinary Research Center of Tohoku University;以下、「AIRC」)、および、国際宇宙ステーション(International Space Station;以 下、「ISS」)の日本モジュール、「きぼう」の利用推進を行う、JAXA・きぼう利用センター(以下、「ISS-"きぼ う"」)の2つの共同研究・共同利用の枠組み・組織の協力を得て、GIMRT を含む3プログラム合同の「GIMRT X (クロス) ISS-"Kibo" X AIRC~International Collaborative Research Platform on Ground and in Orbit~」と題するワー クショップを検討、研究部共同研究(国内ワークショップ開催支援)として提案し、採択された。

#### <u>2. 実施方法</u>

#### (1)構想検討

このような性格の異なる組織による合同会議では、各組織に共通する関心に沿った議論が行われること、 また、それぞれの組織が、合同相手先の関心に沿って、有効な情報が提供できることが重要である。その視 点で、各々のプログラムにとっての参加の意義、獲得目標を明確にしつつ、ワークショップの講演の構成・ 議論の範囲などについて、AIRC および ISS-"きぼう"との調整を進めた。 (2)準備

<u>講演者調整およびプログラム検討</u>;登壇者・講演の調整・絞り込みを行い、プログラムを検討、講演候補 者の講演時間帯の調整、また、各セッションの座長・モデレータの依頼を経て、また、開会および閉会挨拶 を、それぞれ、高梨弘毅金研所長・GIMRT 拠点長(当時)および大林茂東北大学流体科学研究所所長・AIRC 拠点長(当時)にお引き受け頂き、最終的に、表1に示すプログラムを決定した。

<u>アブストラクト集作成</u>; 講演者にアブストラクト作成を依頼し、取り纏めた。また前書き(Preface)・プログ ラムを含むアブストラクト集を印刷した。

開催周知;所内、学内、および関係コミュニティに向け、以下のような周知活動を行った。

- ・IMR、GIMRT、および SMS & GIMRT Meeting 2019 のホームページでの告知
- ・AIRC ホームページへの掲載、AIRC メンバへのメーリングリストへの案内
- ・「AIRC 発足記念第一回シンポジウム」(10月5日開催)での宣伝
- ・JAXA きぼう利用ネットワークのメールマガジンおよび公式ツイッターでの告知

会場準備;金研講堂をSMS & GIMRT Meeting 2019 で使用した状態をほぼそのまま使用した。会場入り口にポスターを掲出し、また、会場前ロビーで並行して行う JAXA による展示を設営した。

#### 3. 結果および考察

11 月 29 日、「GIMRT X ISS-"Kibo" X AIRC」を開催、フロア参加者の出入りはあったが、表 2 に示すように、 延べ 65 人の参加を得て、何れのセッションにおいても、大変、闊達な議論が行われた。

Session I、II の講演・質疑により、合同3プログラムの活動、成果の共有・相互理解が大きく進んだ。これ は、全ての講演者が、合同相手先の目標・関心、また、自身の参加するプログラムへの相手先の期待をよく理解 し、それに沿った情報提供を行うなどの配慮があったことが、その要因のひとつであったと考えられる。また、 開催構想段階から調整を行ったコアメンバのみならず、Session II(Research Plans and Outputs)での研究紹介を 依頼した講演者に対しても、本ワークショップの開催主旨や期待される講演について、個別に、丁寧に説明し、 本ワークショップの目標を共有出来たことが奏功したものと考える。

Session III (Discussion)では、モデレーター(高柳)の進行により、Session I、II の結果を踏まえて、まず、フロアからの発言を促し、その中から、共通する関心事、課題をピックアップして議論を展開した。この中で、将来の連携・協力を進める上での重要な、いくつかの課題が指摘された。

# <u>4. まとめ</u>

Session III の議論に基づく本ワークショップの結論、提言の主要なものを以下に纏める。これらは、機会あれば、次のステップでの議論に反映させるべきであるとされた。

- ✓ 宇宙科学では、プロジェクトに必要な特性を持つ材料・素材をリストから選択して利用するというアプロ ーチが一般的であり、完成され、枯れた技術に基づくものしか検討の視野に入ってこない。材料科学の先 端研究の現場では、宇宙科学ミッションへの適用の視点でも、飛びぬけた特性をもつ材料があるのかも知 れないが、それが見えない。その隙間を埋める方策が必要である。(AIRC から GIMRT へのメッセージ)
- ✓ 社会生活・経済活動へ貢献は、材料科学研究の成果指標として重要である。宇宙開発は、国の施策として 進められるものではあるが、材料科学研究側から見ると、需要、インパクトに関して説明されないと、研 究資源の積極的な投入は難しいと言わざるを得ない。この視点での支援が必要である。(GIMRT→AIRC)
- ✓ 文科省は、2024 年を目途に、国の事業としての ISS プログラムは収束させる意向を表明している。とは言 え、H/W の寿命は充分に残っていることもあり、JAXA では、利用者経費負担による利用(有償利用)な ど、新たな枠組みでの利用継続を検討している。最近は、例えば、創薬の分野での民間による有償利用が 本格化している他、船外の小型衛星放出機構の利用には、東北大学を含む、多くの大学が参加しており、 アカデミアによる有償利用も端緒に着いている。大学等の研究者が"きぼう"利用を目指す場合、競争資 金獲得などと組み合わせて、研究計画を立案する必要がある。(ISS-"きぼう"→All)

表1. プログラム

09:00-09:30	Registration (for Day3 participants)	*)ID
09:30-09:35	Welcome Address	•
	Prof. Koki Takanashi, Director of Institute for Materials Research(IMR), Tohoku Univ.	
	Session 1. Activities of Three Programs (Chair: Prof M Takayanagi IMR Toboku Univ.)	
09:35-09:55	GIMRT program-accelerating research collaborations among multiple cores	
	Prof. Hiroyuki Nojiri, IMR, Tohoku Univ.	
09:55-10:15	Utilization of International Space Station and Japanese Experiment Module "Kibo"	•
10:15-10:35	Dr. Masaki Shirakawa, JEM Utilization Center, JAXA Introduction of Aerospace Interdisciplinary Research Center (AIRC)	
10.10 10.55	Prof. Hiroki Nagai, Institute of Fluid Science (IFS), Tohoku Univ.	•
	Session II: Research Plans and Outputs	
	II-1: Materials and Physical Science (Chair: Takayanagi, M.)	
10:35-10:55	Magnetic Levitation and Magneto-Science Researches in HFLSM	
	Dr. Kohki Takahashi, IMR, Tohoku Univ.	
10:55-11:15	Research Intrastructures onboard ISS-"Kibo" for Materials Science	•
11:15-11:35	Noncontact Thermophysical Property Measurements of High Temperature Melts by	
11 10 11 00	Electrostatic Levitation Furnaces	•
	Dr. Chihiro Koyama, JEM Utilization Center, JAXA	
11:35-13:00	Lunch and JAXA Exhibition (Lobby, IMR)	
	II-1: Materials and Physical Science (Continued)	
10:00 10:00	(Chair: Dr. M. Shirakawa, JEM Utilization Center, JAXA)	
13.00-13.20	iren melt and melten avideINTEREACIAL ENERCY Project-	
	Prof. Masahito Watanabe, Gakushuin Univ.	
13:20-13:40	Counterflow flame experiment under microgravity toward comprehensive combustion limit	
	theory	
	Prof. Kaoru Maruta, IFS, Tohoku Univ.	
<i>(</i>	II-2: Life and Medical Science (Chair: Shirakawa, M.)	
(Move to 15:40-16:00)	Future tasks for plant space radiation research areas	
13:40-14:00	JAXA Mice Experiment	-
10 10 11 00	Dr. Dai Shiba, JEM Utilization Center, JAXA	•
14:00-14:20	Coffee Break	
	II-3: Space Science and Infrastructure	
1 4:00 1 4:40	(Chair: Prof. Hiroyuki Nojiri, IMR, Tohoku Univ.)	
14.20-14:40	Metal 3D Printer for Space Technology Prof. Alribiles Chiba, IMP, Tebalw Univ	
14:40-15:00	Supercomputer Simulation of Atomic Scale Friction for Design of Sliding Materials	
1110101000	Dr. Yusuke Ootani, IMR, Tohoku Univ.	•
15:00-15:20	Recent R&D Topics of wireless communications via satellites	
	Prof. Noriharu Suematsu, Research Institute of Electrical Communication, Tohoku	•
15:20-15:40	Univ. Space and color system explorations and notential links to material sciences	
10.20-10.40	Prof. Yasumasa Kasaba, Planetary Plasma and Atmospheric Research Center Tohoku	
	Univ.	_
15:40-16:00	II-2/Future tasks for plant space radiation research areas/J. Hidema	
16:00-16:20	Coffee Break	
16:20-16:55	Session III: Discussion (Moderator: Takayanagi, M.)	
16:55-17:00	Closing Remark	
1	Prof. Shigeru Obayashi, Director of Institute of Fluid Science, Tohoku Univ.	
17:00	Adjourn	

\*) Identification of participating program, •; GIMRT/IMR, •; ISS-"Kibo", •; AIRC Each presentation time includes 3 min. Q/A and discussion. Language; Japanese and English allowed

表2.参加者数·内訳

	金	研	所	外		学	外		스크
	教官	学生	教官	学生	教官	学生	JAXA	一般	
参加者数	23	8	9	14	1	_	8	2	65
流体研(内数)	—	—	4	14	_	_	_	_	18
登壇者(内数)	4		6		1		4		15

# 先端スペクトロスコピーによる高温超伝導体研究

研究代表者:物質・材料研究機構 山瀬 博之 研究分担者:東北大金研 藤田 全基

Advanced Spectroscopies for High-Tc Superconductors Hiroyuki Yamase, Masaki Fujita<sup>1</sup> National Institute for Materials Science, Tsukuba, 305-0047 <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: electron correlation, superconductivity, spectroscopy

We held a workshop of "Advanced Spectroscopies for High-Tc Superconductors" at Kinken in June 13 – 15, 2019. The number of participants was nearly 100 and all of them enjoyed 39 oral and 11 poster presentations through intensive discussions during the workshop. The program consisted of 6 sessions: 1. Toward High-Tc and Methods, 2. Functional Materials (non-superconducting materials), 3. Posters, 4. Cuprates I, II, and III, 5. Iron-based Superconductors I, II, and III, 6. Interesting Systems I and II (superconducting materials).

#### <u>1. 緒言(Introduction)</u>

スピン・電荷・軌道の電子自由度と格子やトポロジーの競争・競合が織りなす新規量子相の研究が、物性物理 のひとつの潮流となっている。特に超伝導現象は電子相関系の顕著な量子現象であり、近年の発達著しいスペク トロスコピーによる測定、および、それを支える新物質合成や相補的な理論により包括的な研究が行われている。 電子相関系では、電荷とスピンの相関、さらには軌道の自由度も含んだ複合的な相関のためバラエティーに富ん だ物性が発現する。しかし一方で、高温超伝導の機構解明を困難にしており、その理解にはスピン、電荷、およ び軌道ゆらぎなどを実験的に精度良く捉える必要がある。東北大学は超伝導研究においては無論、スペクトロス コピーの手法開発においても世界の第一線で成果を創出している大学である。これらを牽引する金属材料研究所 で、超伝導研究に関わる研究者が一堂に会し統括的議論を行う意義は、今後の国内外での研究展開において大き い。また、超伝導コミュニティのみならず、スペクトロスコピーを展開する大型施設のサイエンスの活性化にも つながるはずである。さらに、非常に多くの情報が提供されている超伝導研究において、現状での重要な問題点 を整理し、スペクトロスコピーの観点から議論するワークショップは希有でもある。そこで、本ワークショップ を開催し、J-PARC や SPring-8 などの先端光源を有する日本が先導する高温超伝導体研究を中心テーマに据え、 最新の研究成果を持ち寄り超伝導研究における未解明問題を徹底討論する。

## <u>2. ワークショップ開催方法(Procedure to hold a workshop)</u>

本ワークショップの開催期間は、6月13日~15日までの三日間で、100人規模のワークショップである。分担 者である藤田がGIMRTに申請し採択された国際ワークショップ「Research Frontier of Advanced Spectroscopies for Correlated Electron Systems」と同時開催する。国内外で活躍する若手からシニアまで の研究者、39名による口頭発表と11件のポスター発表を行う。また、本ワークショップは、2019年6月16~ 21日に東京で開催される国際会議「Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS2019)」のサテライト会議 として位置づけており、SNS2019に参加する多数の海外研究者も本ワークショップに出席する。SNS2019の話題と 共有する部分があるが、本ワークショップでは電子相関効果の物理に焦点を当て、相関電子系における新しい現 象について徹底的な議論を深めることを目指す。中性子科学会、中間子科学会、高温超伝導フォーラム、Oxford Instrumentsミレニアムサイエンスフォーラム、東北大学光・量子ビーム科学連携推進室から協賛を得て実施す る。

#### 3. ワークショップ内容(Workshop program)

ワークショップは6つのセッション、1. Toward High-Tc and Methods, 2. Functional Materials (non-superconducting materials), 3. Posters, 4. Cuprates I, II, and III, 5. Iron-based Superconductors I, II, and III, 6. Interesting Systems I and II (superconducting materials)で構成された。

- Toward High-Tc and Methods: 40%程度の酸素欠陥がある BaCuO<sub>4+y</sub>という物質で73K という高温超伝導が 実現すること、スピン 1/2 のモット絶縁体である AgF2 や、Sr<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>や Sr<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>というラダー物質で高温 超伝導を実現する可能性の理論的アイデア、モット絶縁体近傍での一電子スペクトラル関数を再現する理 論的手法が紹介された。
- Functional Materials (non-superconducting materials): SrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>や Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>を対象に行われた 4d 電子系の RIXS スペクトロスコピーの結果、Co 系の 1111 系物質 RCoPO(R=La, Pr, Nd, Sm)での遍歴強磁性と鉄系超伝導体 との関連性、フォノンホール効果を示す Tb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の理論的考察が議論された。本セッションは、Oxford Instruments ミレニアムサイエンスフォーラム主催の第20回サー・マーティン・ウッド賞の受賞者岡本 佳比古氏の記念講演も兼ね、熱電物質 Ta<sub>4</sub>SiTe<sub>12</sub>や、ディラック・ワイル半金属物質 CaAgP や CaAgAs な どに関する研究成果が報告された。
- 3. Posters: t-J 模型における反強磁性と超伝導揺らぎの効果、ハバード斥力相互作用 U が大きい時の不純物 効果、スピン揺らぎによる超伝導転移の自己抑制効果の理論研究の発表。T'構造を持つ電子ドープ系銅 酸化物超伝導体での電子数密度の評価、ニッケル酸化物での酸素 K 吸収端 RIXS 測定、有機超伝導体での ジョセフソンボルテックスダイナミクス、CeCoIns での FFLO 超伝導状態、鉄系超伝導体 FeTe での磁気秩 序や、RbFe2As2 や CsFe2As2 での非整合電荷秩序、パイロクロアイリジウム系での磁気的性質の実験結果 の発表。これらの成果を約1時間に渡って、参加者全員で議論を行った。
- 4. Cuprates I, II, and III: T'構造を持つ電子ドープ系銅酸化物 Pr<sub>1.3-x</sub>La<sub>0.7</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の NMR や、T'構造銅酸 化物においてハーフフィリングを挟んで電子およびホールドープ領域を連続的に繋ぐ相図の報告。銅酸化 物の母物質 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の磁気交換相互作用 J の大きさの歪み制御、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> と SrO 層の超格子構造での磁性 と超伝導、ARPES による La 系銅酸化物の3次元バンド分散や Bi2212 における歪みに対する大きなバン ド構造の異方性の発現報告。さらに YBCO や Bi2212 での電荷秩序、La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> での音響型プラズモン の実験的報告とそれらを理解するための理論の報告。加えて、電子相関系での励起子とその光学伝導度へ の寄与、表面でのフラックス状態の出現可能性に関する理論が議論された。
- 5. Iron-based Superconductors I, II, and III: BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> での電子ネマチック揺らぎに対するラマン散乱実験、 様々なタイプの電子ネマチック秩序を導く微視的理論、一方、CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> では電子ネマチック揺らぎが観 測されないというラマン散乱実験の報告もされた。さらに、K ドープの BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> でのフォノンダイナミ クス、FeSe での時間反転対称性の破れの可能性、FeTe<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub> でのボルテックス中のマヨナラ粒子の出現可 能性、FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> におけるボゴリューボフフェルミ面形成に伴うトポロジカル転移の可能性の理論的指摘、 Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, FeSe, FeSe 膜での超伝導ギャップ構造の ARPES による測定、FeSe 膜で実現する高い Tc の 起源に関する ARPES による考察、Fe(Se, Te)系での BCS-BEC クロスオーバーの可能性の実験的指摘、フ ェント秒光パルスを用いた FeSe での電子ネマチックダイナミクスの 観測が報告され、活発な議論がなさ れた。
- 6. Interesting Systems I and II (superconducting materials): 鉄系超伝導体のラダー版である BaFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> での磁性、 β-BaPtAs, γ-BaPtAs, BaPtSb の Pt 系超伝導体のカイラル d 波状態の可能性、Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> でのネマチック超伝 導、SrTiO<sub>3</sub> や MoS<sub>2</sub> 単結晶を用いた電気二重層トランジスタの系で発現する電界誘起超伝導、層状有機超 伝導体での FFLO 超伝導、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> での隠れた秩序の集団励起モードのラマン散乱実験、U 系強磁性超伝 導 UCoGe, URhGe, UTe<sub>2</sub>の NMR 研究、高圧下 UCoGe でのノンシンモルフィックトポロジカル超伝導の実 現可能性の理論研究といった様々な超伝導体に関しての議論が行われた。

# <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

上記に示したように、電子相関系での超伝導現象とそれに関連する物理現象に関して、最先端の研究成果 を参加者全員で共有した。トピックスは多岐に渡ったが、参加者全員が、これらすべての内容を再確認し、網 羅出来るよう、ワークショップの最後に全体のまとめを行った。これは、参加者が100人程度、学術発表が 50件程度という中規模のワークショップだからこそ可能であった。参加者全員の今後の研究の発展に大い に資するワークショップであったことは無論、金研でこのような知見を参加者が得たことは、金研ワークショ ップの価値を一層高めることに繋がったと思われる。

# 謝辞(Acknowledgement)

中性子科学会、中間子科学会、高温超伝導フォーラム、Oxford Instrumentsミレニアムサイエンスフォーラム、東北大学光・量子ビーム科学連携推進室から協賛を得て本ワークショップを実施することが出来ましたことを感謝致します。また、本ワークショップは、藤田全基研究室のスタッフ及び学生全員の献身的なサポートがあったからこそスムーズに実施することが出来ました。ここに深く感謝致します。

# J-PARC と JRR-3 の相補利用による偏極中性子科学の新展開

研究代表者:東北大金研 南部 雄亮 研究分担者:CROSS 松浦 直人 大石 一城 東北大金研 池田 陽一 藤田 全基

Development of new science by complemental use of polarized neutrons at J-PARC and JRR-3 Yusuke Nambu, Masato Matsuura<sup>1</sup>, Kazuki Ohishi<sup>1</sup>, Yoichi Ikeda, Masaki Fujita Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 <sup>1</sup>Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS), Tokai, Ibaraki 319-1106

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

Polarized neutron scattering-neutron scattering employing the spin degree of freedom of neutrons-is one of the most potent experimental probes to study condensed matter, having significant advantages over other techniques. Our institutions CROSS and IMR possess several instruments at the spallation source J-PARC and research reactor JRR-3, and foster polarized neutron scattering studies through user programs. After the scheduled reoperation of JRR-3 in February 2021, we will have two neutron sources available, and complementary use of neutrons produced in a spallation (J-PARC) and a fission source (JRR-3) is highly important. We thus hold a two-days long workshop in August 2019 to promote discussions on the future direction of neutron science in Japan and the complementary use with maximizing research outcomes.

# <u>1. はじめに (Introduction,)</u>

中性子はスピン自由度や高い物質透過性等を持つユニークなプローブであり、磁性研究において重要な役割を 果たしてきた。特に試料に入射する中性子のスピンを偏極させることで、物質のスピンヘリシティやスピン揺動 成分など、高度なスピン情報が得られることが知られている。東北大学金属材料研究所では、2021年2月に再稼 働が予定されている研究用原子炉 JRR-3 において中性子スピン偏極研究を実施するため、JRR-3 に設置した装置 群の偏極デバイスの開発を続けている。また、近年では J-PARC に高エネルギー加速器研究機構(KEK)と共同 で偏極中性子散乱装置(POLANO)を建設し、2019年度より一般ユーザーに供用を開始している。一方、CROSS では J-PARC に設置された中性子小角・広角散乱装置(大観)、偏極中性子反射率計(写楽)、エネルギー分析型 中性子イメージング装置(螺鈿)により偏極中性子を用いた共同利用研究を促進している。金研と CROSS はと もにユーザーと大型実験施設の連携の推進を担う機関であり、2019年4月4日に研究協力協定を締結した。この 協定に基づき、今後、共同利用の推進など様々な面での連携を進めていく端緒としてワークショップ開催を企画 した。

本ワークショップでは、JRR-3 と J-PARC に設置されている偏極中性子装置群を相補的に利用した新しいサイ エンスの創出を議論することを意図した。具体的には、磁気構造解析、スピン揺動成分解析等の偏極解析に関す る専門家や、理論研究者、金研における材料研究者等を交え、偏極中性子の利用に適した新しい研究テーマや成 果創出について議論を行うことを目的とした。また、JRR-3 と J-PARC における小角・反射率測定、イメージング 測定、ダイナミクス測定等の偏極中性子手法の専門家が一同に会する場を持つことで、JRR-3 と J-PARC の偏極 中性子装置群の効果的な相補利用についても議論する場を設けた。

#### <u>2. 概要(Outline)</u>

ワークショップの構成は大きく分けて以下の 4 つから成る。1. 偏極中性子散乱に関するチュートリアル講演、 2. 中性子実験施設における装置の紹介、3. サイエンスセッション、4. 偏極中性子に関する新しい装置やサイエ ンスの今後の展望。また、ポスターセッションでは金研の材料研究者と中性子専門家の共同研究の創出を意図し、 中性子装置側(L)、およびサイエンス(E)に大別してポスター発表を設けた。並行して、学生にも中性子散乱全 般に親しんでもらう目的から CROSS のインターン制度の紹介を行った。 ワークショップでは18件のロ頭発表、および、35件のポスター発表が行われ、延べ148名の参加者のもとで 活発な議論を行った。以下に本ワークショップのプログラムを示す。

# 東北大金研-CROSS ワークショップ 「J-PARC と JRR-3 の相補利用による偏極中性子科学の新展開」

【日程】 2019年8月22日(木)~8月23日(金)

【場所】 東北大学金属材料研究所2号館講堂

【主催】 総合科学研究機構 (CROSS) 中性子科学センター

東北大学金属材料研究所【後援】日本中性子科学会東北大学光・量子ビーム科学連携推進室

8/22 (木)

13:00 - 13:05	松浦 直人	「はじめに」		
Tutorial lecture			座長:遠藤	康夫
13:05 - 13:45	加倉井 和久	チュートリアル講演「偏極中性子散乱」入門		

#### Instrumentation Session

13:45 - 14:05	鈴木 淳市	「『大観』,『写楽』,『螺鈿』の偏極中性子利用」
14:05 - 14:25	藤田 全基	「中性子散乱装置群 PATH を基盤とした東北大学における中性子利用プラット
		フォームの構築」
14:25 - 14:45	武田 全康	「JRR-3の現状と偏極中性子利用装置の紹介」

15:00 - 17:00 ポスターセッション & CROSS インターン制度の紹介

8/23 (金)

Science Session:	Spintronics	座長:川村 光
9:00 - 9:25	水口 将輝	「スピントロニクスデバイス開発における量子ビームの利活用」
9:25 - 9:50	吉川 貴史	「磁性絶縁体 Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> におけるマグノン-フォノン混成誘起スピンゼーベック
		効果」
9:50 - 10:15	南部 雄亮	「スピントロニクス基盤物質におけるマグノン極性の観測」
10:15 - 10:40	秋光 純	「K-T 転移の直接観測の試み」

Science Session: Chiral magnets 10:55 - 11:20 高阪 勇輔 座長:大石 一城

座長:松浦 直人

11:20 - 11:45 中島 多朗「偏極中性子を用いたマルチフェロイック、磁気スキルミオン物質の研究」11:45 - 12:10 奥山 大輔「電流中の磁気スキルミオン格子のダイナミクス」

「偏極中性子を用いた無機キラル磁性体の磁気構造研究」

12:10 - 12:35 新居 陽一 「空間反転対称な遍歴磁性体におけるスピンヘリシティの電流制御」

Frontier Session:	New science with po	larized neutron technique	座長:池田	陽一
13:50 - 14:15	日野 正裕	「J-PARC MLF 中性子共鳴スピンエコー分光器群(VIN RO	SE)の現状と	今後」
14:15 - 14:40	佐藤 豊人	「エネルギー利用を目指した水素化物中の水素の観測」		
14:40 - 15:05	熊田 高之	「スピンコントラスト変調法の中性子小角散乱・反射率・	回折への展開	帛」
15:05 - 15:30	Sungkyun Park	<sup>[</sup> Proving underlying magnetic information using polarized neutrino and the second sec	ron reflectome	etry」

15:30 – 南部 雄亮 「まとめ」

ポスターセッション					
L1	池内和彦(CROSS)	BL01(四季)の装置と利用成果の紹介			
L2	松浦直人(CROSS)	中性子背面反射型分光器『DNA』の現状と将来計画			
L3	小田達郎(京大複合研)	J-PARC MLF BL06 VIN ROSE の MIEZE 分光器の高度化			
L4	町田真一(CROSS)	PLANET の概要と最近の研究成果			
L5	大石一城(CROSS)	中性子小角・広角散乱装置『大観』の現状			
L6	宮田登・笠井聡(CROSS	S) J-PARC MLF BL17 偏極中性子反射率計『写楽』の紹介			
L7	中尾朗子(CROSS)	SENJU の現状			
L8	川崎卓郎(JAEA)	工学材料回折装置『匠』の現状			
L9	小貫祐介(茨城大学)	iMATERIA における種々の測定手法とその場中性子回折実験環境の構築			
L10	本田孝志(KEK)	BL21 高強度中性子全散乱装置『NOVA』の現状			
L11	林田洋寿(CROSS)	エネルギー分析型中性子イメージング装置『螺鈿』の現状			
L12	大河原学(東北大金研)	BL23 POLANO における偏極デバイスの現状			
E1	浅野 駿(東北大金研)	ミュオンスピン緩和による T*構造 La <sub>1-x/2</sub> Eu <sub>1-x/2</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> の磁性に対するアニール			
		効果の研究			
E2	宮崎 正範(室蘭工大)	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> における頂点酸素スピン磁性の観測			
E3	有馬寬(CROSS)	Mg 含有非晶質炭酸カルシウム結晶化の X 線その場観察による評価			
E4	Jana Lustikova(東北大 A	IMR) Oscillatory Nernst effect in Pt/ferrite/cuprate-superconductor trilayer films			
E5	川本陽(東北大理)	中性子飛行時間分光法によるフェリ磁性絶縁体 Tb3Fe5O12の磁気励起測定			
E6	石角元志(CROSS)	鉄系超伝導体 FeTe0.5Se0.5のレゾナンスモードのQ依存性			
E7	奥山大輔(東北大多元研	ウンプン カイラル磁性体 Pr <sub>5</sub> Ru <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> の中性子小角散乱			
E8	阿久津和弘(CROSS)	偏極中性子が導くソフトマターの精密構造解析			
E9	花島隆泰(CROSS)	偏極中性子反射率法による Fe-Si 超格子の磁気構造解析			
E10	池田陽一(東北大金研)	反転対称性のないセリウム化合物における複雑な磁化過程の研究			
E11	梅本好日古(東北大金研	・) 中性子回折実験による FeMn 基合金の Mo 添加に伴う構造変化の観察			
E12	榎木勝徳(東北大多元研	·) 第一原理計算によるハイエントロピー合金の熱力学的安定性の評価			
E13	谷口貴紀(東北大金研)	新奇重い電子化合物 YbCu₄Ni の合成及び NMR/NQR に関する研究			
E14	山田高広(東北大多元研	・) らせんトンネル構造を有したジントル化合物の結晶構造と特性評価			
E15	北澤崇文(東北大金研)	超重電子系 YbT <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub> 系の結晶場状態の研究			
E16	奥隆之(JAEA)	J-PARC MLF における <sup>3</sup> He 中性子偏極フィルターの開発と利用環境の整備状況			
E17	関口仁子(東北大理)	三体核力研究のための偏極 <sup>3</sup> He標的			
E18	工藤友美(東北大多元研	·) <sup>3</sup> He 偏極ガス封入用 GE180 ガラスセルの製作			
E19	猪野隆(KEK)	散乱中性子偏極解析用 <sup>3</sup> Heスピンフィルターの検討			
E20	三浦大輔(JAEA)	スピンコントラスト粉末結晶構造解析法の開発			
E21	金子耕士(JAEA)	多次元化した新広角中性子回折装置 WAND2			
E22	水沢多鶴子(CROSS)	J-PARC MLF の中性子利用			
E23	藤田全基(東北大金研)	東北大学金属材料研究所 中性子物質材料研究センターの活動			

# <u>3. 成果(Results)</u>

本ワークショップでは CROSS と金研の共同研究の推進、偏極中性子に特化した中性子科学研究の深化、若手 育成を大きな目的とした。ワークショップは偏極中性子散乱一般に関するチュートリアル講演から始まり、サイ エンスや中性子施設の最近の話題、偏極中性子を利用できる装置群の紹介の口頭発表が行われた。また、中性子 専門家と主に金研に属する材料研究者の交流を意識したポスター発表や CROSS のインターンシップ紹介では、 新たな共同研究の芽ができ、学生の研究テーマに対する具体的な中性子散乱実験の提案もなされた。ワークショ ップ参加者からは有意義であったと好評をいただくことができた。



ワークショップの様子。

# 4. まとめ(Conclusion)

ワークショップ「J-PARC と JRR-3 の相補利用による偏極中性子科学の新展開」を開催し、下記にまとめるよう な成果を挙げることができた。

(1) ワークショップ初頭に偏極中性子散乱のチュートリアル講演を開催することで、中性子散乱の非経験者にも 興味を持ってもらうことができた。

(2) 偏極中性子を利用した最先端のサイエンス、偏極中性子を利用できる装置、施設について現在の情報共有を行い、更なる成果創出について議論を行うことができた。

(3) 偏極中性子実験では、広いエネルギー・運動量空間を一度に測定する J-PARC と点ごとに測定する JRR-3 の双 方が必要であることを確認した。

(4) 中性子研究者と材料研究者、異なる装置間でのデバイス開発などの共同研究の構築に繋がった。

(5) 中性子科学に関するワークショップを引き続き開催していくことを確認した。

中性子利用をテーマとした研究面でのワークショップは多数行われているが、コミュニティ形成を目的とした ワークショップは中性子研究関係者が一堂に会する場を提供する上で重要である。中性子科学の発展に貢献して きた歴史を持つ東北大学が、今後も中性子コミュニティにおけるプレゼンスを高められるよう尽力していく。

# 材料照射研究会 - Irradiation 3.0 に向けて-

研究代表者:東北大金研 笠田 竜太

Workshop on Radiation Effects and Radiation-Resistant Materials towards "Irradiation 3.0" Ryuta Kasada<sup>1</sup> <sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: irradiation, nuclear material, mechanical properties, microstructure

Irradiation research using nuclear reactors in Japan has gone through the following stages as follows: 1) Irradiation 1.0: The dawn of irradiation for nuclear material evaluation, 2) Irradiation 2.0: Advanced controlled irradiation for clarification of irradiation effect mechanism, basic research on safety, development of advanced materials. However, the shortage of nuclear reactor irradiation fields has become conspicuous in the world, and the research and development of irradiation-resistant materials for the next generation nuclear systems and fusion reactors has already been difficult. There is a worldwide tendency to build new nuclear power plants, mainly in emerging countries, and the need for safety research of light water reactor materials is high. In the post-irradiation examinations, there is a growing momentum to clarify the previously unseen or unevaluated post-irradiation properties of materials, such as advanced imaging and ultra-small testing technologies. It is necessary to discuss the next generation irradiation field that our country should aim for and the irradiation research based on it, i.e., "Irradiation 3.0". This workshop aims to exchange information on the latest researches on irradiated materials and to summarize the expectation for the future of irradiation fields necessary for materials development and basic researches.

#### 1. 開催趣旨 (Aim)

わが国の原子炉を活用した照射研究は、本研究会開催世話人の私見によれば次のような段階を経ている。 Irradiation 1.0: 照射黎明期(原子力材料評価)

Irradiation 2.0: 高度制御照射(照射効果機構解明・安全性基礎研究・先進材料開発)

金研大洗施設は、JMTR や JOYO を活用した高度制御照射を推進し、これまでに多くの照射材料に関する共同利用・共同研究の場を国内外に提供してきた。また、片平地区のアルファ放射体実験室についても、所内・ 学内利用を中心に一部の照射材を大洗施設より搬入し、仙台地区の研究者や学生の研究にも広く貢献して きている。

一方で、世界的に原子炉照射場の不足が顕著となってきており、次世代原子力システムや核融合炉に求め られる耐照射材料の研究開発において既に困難な状況が続いている。世界的には新興国を中心に原子炉プ ラントの新設を進める傾向もあり、軽水炉材料の安全性研究に関するニーズも多い。また、照射後試験につ いても、先進的なイメージング技術や、超微小試験技術にように、これまでは見えなかった、あるいは評価 できなかったような照射後材料特性変化の機構を明らかにできる機運が高まっている。

このような国際情勢において、わが国が目指すべき次世代の照射場のあり方とそれを用いた照射研究、すなわち「Irradiation 3.0」について、議論を進める必要がある。本ワークショップでは、国内を中心に照射材料研究に関する研究者を集めて最新の研究に関する情報交換を行うとともに、それぞれの材料開発や照射基礎研究に必要な照射場の未来に対する期待を取りまとめることを目的とする。

#### <u>2. 概要(Introduction)</u>

2.2020年1月9-10日に、東北大学片平キャンパス「さくらホール」において、令和元年度「材料照射研究会 - Irradiation 3.0に向けて-」(主催: 東北大学金属材料研究所国際共同利用・共同研究拠点(GIMRT)、共催: 日本金属学会「高エネルギー環境用材料評価研究会」(橋本直幸代表世話人))を開催した。24件のロ頭発表、 17件のポスター発表に対して、参加総数64名で活発な議論が繰り広げられた(写真1)。また、ポスター発表 から厳正な審査の上、優れた発表を表彰した(写真2)。最後に、世話人の用意した図1、図2の概念図を 元に、Irradiation3.0に向けた材料照射研究コミュニティの方向感について議論し、引き続き本研究会を 通して検討することとした。

# <u>3. プログラム (Program)</u>

# 1月9日(木)

12:30 受付開始 座長:笠田竜太

13:00-13:15 笠田 竜太 (東北大学) 趣旨説明

13:15-13:40 藤井 克彦(㈱原子力安全システム研究所) 中性子照射ステンレス鋼中の転位ループ性格と溶 質原子偏析の関係

13:40-14:05 宮原 勇一(電力中央研究所) ステンレス鋳鋼のフェライト相のミクロ組織および機械的特性の変化に対する熱時効と低線量中性子照射の影響

#### (Coffee break)

座長:檜木達也

14:20-14:45 DU YUFENG(東北大学) In-situ WB-STEM Observation of Dislocation Loop Behavior in Neutron Irradiated Reactor Pressure Vessel Steel during Post-

14:45-15:10 三浦 照光(㈱原子力安全システム研究所) ステンレス鋼溶接金属の超微小引張試験

15:10-15:35 安堂 正己(量子科学技術研究開発機構) 超微小試験片評価技術による低放射化フェライト鋼の 強度特性評価

(Coffee break)

座長:長坂琢也

15:50-16:15 奥野 泰希(日本原子力研究開発機構) 次世代宇宙用 AlInGaP 太陽電池おける変位損傷法による低エネルギー

18:15-20:00 ポスターセッション& 懇親会

P1 太田雅之(量子科学技術研究開発機構)核融合中性子源 A-FNS での材料照射のための試験モジュール 設計

P2 福井 真音(福井大学) TEM 内引張「その場」観察法による純タングステンの転位挙動に関する研究

P3 Bo Huang (京都大学) Swelling and Raman Spectroscopy of C/BN Particle Dispersed SiC Materials after Ion Irradiation

P4 矢嶋 美幸(核融合科学研究所)中性子照射タングステンの重水素吸蔵・拡散に関する研究

P5 申 晶潔(核融合科学研究所) Effects of Ti and Cr concentrations on microstructure and tensile properties of high purity V alloys

P6 渡邊 捷太郎(東北大学)超微小試験片技術を用いた鉄鋼材料の機械特性評価

P7 西村 星耶(東北大学)核融合炉用タングステン材料の照射効果

P8 陳 嬌 (東北大学) Dynamical Stability Evaluation of Lattice Defects in Al Thin Films using a Spherical Aberration-Corrected Transmission Electron

P9 Luu Vu Nhut (長岡技術科学大学) Swelling behavior of SiO2 mineral under ion irradiation

P10 清原 篤史 (鹿児島大学) イオン照射したタングステンの水素チャージによるナノインデンターション硬 さの変化

P11 佐藤 祐輔 (東北大学) タングステン材料の照射効果 --タングステンの引張特性におよぼすヘリウム注入 濃度の影響--

P12 Mingzhong Zhao (静岡大学) Influence of Fe ion or neutron irradiation damages on the deuterium permeation behavior through tungsten material

P13 余 浩(東北大学) Evaluation of excessive oxygen effect on the oxidation resistance of Zr-added FeCrAl ODS ferritic steels at 900oC to 1100oC

P14 劉 雨晨 (東北大学) Evaluation of irradiation hardening behavior of ODS-Cu based on statistical analysis of micro-

pillar compression test

P15 王 浩然(東北大学)Development of Fe-Mn-Cr-Al-C type austenitic steels for fission and fusion application

P16 叶野 翔(東京大学)イオン加速器照射による M23C6 の照射誘起非晶質化

P17 楊 会龍(東京大学) Investigation of anisotropic irradiation-induced hardening in nuclear structural materials

1月10日(金)

座長:近藤創介

9:00-9:25 檜木 達也(京都大学)プラズマ対向材料/構造材料界面の反応ダイナミクスと照射効果

9:25-9:50 宮澤健(東北大学)熱中性子遮蔽を施して HFIR にて照射したタングステン合金の機械特性

9:50-10:15 大澤 一人 (九州大学) タングステン中の不可避的不純物と空孔との相互作用

#### (Coffee break)

座長: 鈴土知明

10:30-10:55 宮本 光貴(島根大学)低放射化フェライト鋼 F82H におけるヘリウムバブルの動的挙動

11:20-11:45 渡辺 淑之(量子科学技術研究開発機構)低放射化フェライト鋼の主要析出物中の水素挙動に関

# する DFT 計算

# (Lunch)

座長:渡辺淑之

13:00-13:25 村上健太(長岡技術科学大学)照射劣化の中性子束効果に関する考察

13:25-13:50 鈴土 知明(日本原子力研究開発機構) BCC 鉄におけるらせん転位の挙動 --分子動力学シミュレ ーションによる研究--

13:50-14:15 海老原 健一(日本原子力研究開発機構)分子動力学シミュレーションによる BCC 鉄Σ3(111) 粒界及びΣ5(0-13)粒界中のリンの移動に関する考察

#### (Coffee break)

座長:野上修平

14:30-14:55 阿部 陽介(日本原子力研究開発機構)格子間原子集合体の一次元運動に対する照射場影響

14:55-15:20 近藤 創介(東北大学)照射による SiC 結合異常と材料物性への影響

15:20-15:45 長坂 琢也(核融合科学研究所)核融合炉で使用後 10 年以内に再利用可能な低放射化バナジウム 合金の開発

#### (Coffee break)

座長:村上健太

16:00-16:25 若井 栄一(日本原子力研究開発機構)鉄系材料とチタン系材料の照射損傷研究の昨今

16:25-16:50 笠原 茂樹(日本原子力研究開発機構)照射下亀裂進展試験の既存データ分析に基づいた技術課題の検討

座長 : 笠田竜太

16:50-17:30 総合討論

#### 3. ポスター賞(Poster Award)

ポスター発表から厳正な審査の上、下記の優れた発表を表彰した。

# ○最優秀ポスター賞

渡邊 捷太郎(東北大学)「超微小試験片技術を用いた鉄鋼材料の機械特性評価」

・ 福井 真音 (福井大学)「TEM 内引張「その場」観察法による純タングステンの転位挙動に関する研究」 〇優秀ポスター賞

• 陳 嬌 (東北大学)「Dynamical Stability Evaluation of Lattice Defects in Al Thin Films using a Spherical Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy」

• Bo Huang (京都大学)「Swelling and Raman Spectroscopy of C/BN Particle Dispersed SiC Materials after Ion Irradiation」

王 浩然 (東北大学)「Development of Fe-Mn-Cr-Al-C type austenitic steels for fission and fusion application」

• Luu Vu Nhut(長岡技術科学大学)「Swelling behavior of SiO2 mineral under ion irradiation」

・ 清原 篤史 (鹿児島大学)「イオン照射したタングステンの水素チャージによるナノインデンターション 硬さの変化」



写真1

写真 2



図2 Irradiation の構成要素と駆動力

# バイオマテリアル研究 東北ブロック交流会

~シニア研究者との対話~

研究代表者:東北大歯 鈴木 治 研究分担者:東北大歯 濱井 瞭

Exchange Meeting on Biomaterials Research in Tohoku Block Exchange Meeting on Biomaterials for Senior Researchers, Young Researchers and Students in Tohoku Area Osamu Suzuki, Ryo Hamai Tohoku University Graduate School of Dentistry, Sendai 980-8575

Keywords: biomaterials, metals, ceramics, polymers, senior researchers, young researchers, students

A workshop entitled "Exchange Meeting on Biomaterials Research in Tohoku Block Exchange Meeting on Biomaterials for Senior Researchers, Young Researchers and Students in Tohoku Area" was held on October 2, 2019 at the Lecture Hall in Institute for Materials Research, Tohoku University. The meeting contained twelve lectures from guest senior and young researchers, and twenty-two presentations from students in Tohoku block. The guest speakers lectured their research in the field of metals (Prof. Nomura, Tohoku Univ.; Dr. Nakayama Tohoku Univ.; Dr. Migita, Yamagata Univ.; Prof. Niinomi, Tohoku Univ.), ceramics (Prof. Suzuki, Tohoku Univ.; Prof. Kawashita, Tokyo Medical and Dental Univ.; Dr. Sawada, Iwate Medical Univ.), polymers (Prof. Konno, Tohoku Univ.; Dr. Yabu, Tohoku Univ.; Dr. Shibasaki, Iwate Univ.), and cells (Dr. Suzuki, Tohoku Institute of Technology). In panel debate, Prof. Yui and Prof. Hanawa (Tokyo Medical and Dental Univ.) suggested regarding the current situation and prospect of the biomaterials research in Japan including Tohoku block. Furthermore, they discussed the important issue for evolving the biomaterials research with attendances in the meeting. Students from Tohoku block had short oral presentation and poster presentation. The presenters of the top four presentations were honored with a "Poster Presentation Award" and a commemorative certificate.

# 1. ワークショップ開催の背景・目的

我が国では,高齢者の平均寿命が年々増加しているが,依然として生活の質(QOL)が保たれる限界である健康 寿命との差は縮まってはいない.高齢者の QOL 維持のためにも材料工学分野においては生体材料の研究・開発 が推進されている.これまでに,生体材料の分野では,金属,セラミックス,高分子,そして細胞の4分野が独立し て研究を推進してきた.近年では,それぞれの材料の欠点を補うことで高機能化を図った複合材料の研究・開発 が行われている.

一方で、第1回学会大会が東北大学で開催された日本バイオマテリアル学会は、設立40周年を迎えている.その間、特に金属、セラミックス、高分子材料のそれぞれを基材とした材料が実用化されている.これからは、究極の目標である「平均寿命=健康寿命」の実現に寄与する革新的な生体材料の創成が望まれる.この目標を達成する方法の1つとして、それぞれの分野の知見やコア技術を積極的に融合し、相乗効果による生体材料の高機能化を志向することが重要であると考えられる.そのためには、次世代の研究を担う若手研究者や学生が各分野でこれまでに培われた知見と最新の研究を共有し、議論・意見交換できる環境が求められる.

また,東北地区におけるバイオマテリアル研究交流会は,平成27年度までの東北大学・金属材料研究所前所 長の新家教授が中心となって企画された金属系生体材料のワークショップが発端となっている.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,長年,金属材料研究所で開催されてきた交流会と東北地区でのバイ オマテリアル研究の今後の展望についても、シニアから若手の研究者が話し合う機会が来たと思われる.

上述の背景から、2019 年度は、「バイオマテリアル研究を牽引する研究者との対話」をテーマとして、基盤マ テリアルである金属、セラミックス、高分子、細胞の各分野で活躍されている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を講師し てワークショップ・講演会を開催した.また、東北地区ならびに日本におけるバイオマテリアル研究の発展と展 望について各分野の研究者が同じ場で議論する機会を提供するため、本年度は、「バイオマテリアル研究への期待 と展望」と題したパネル討論も実施した.

# 2. ワークショップ開催概要

2019年10月2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.さらに、本年度は、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(プロジ ェクトリーダー 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 (2019年10月3~4日) との併催とした.これは、開催時期の重複による参加者の増加が見込まれること、また国内外共同研究シーズ探 索の場として期待できるためである.実際に、iLIM-4に出席・発表した研究者(東京医科歯科大学 生体材料工学 研究所など)が本ワークショップ・講演会にも多数参加していた.

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

「バイオマテリアル研究を牽引する研究者との対話」

- 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

本ワークショップにおいては、Fig.1に示すポスターによる会告および概要集を配付した.



Fig.1 開催ポスター(A)と概要集表紙(B)

プログラムを以下に示す.

9:20 開会のあいさつ 東北大学大学院歯学研究科 教授 鈴木 治

#### ~第1部 招待講演・特別講演・基調講演~

司会: 東北大学金属材料研究所 教授 加藤 秀実

- 9:25 特別講演 I 「生体用低磁性ジルコニウム合金の開発」
  - 東北大学大学院工学研究科 材料システム工学専攻 教授 野村 直之

司会: 岩手医科大学 医療工学講座 教授 武本 真治

- 9:45 招待講演 I 「陶材焼付における耐酸化性改善を目的とした歯科用コバルトクロム合金の材料設計」 東北大学材金属材料研究所 加工プロセス研究部門 准教授 山中 謙太
- 司会: 東北大学大学院歯学研究科 准教授 金髙 弘恭
- 10:05 招待講演Ⅱ 「金属材料における細胞機能の制御」 山形大学大学院理工学研究科 応用生命システム工学専攻 助教 右田 聖

10:25 休憩

司会: 山形大学学術研究院 教授 山本 修

10:30 基調講演 I 「リン酸八カルシウムの細胞活性化機序解明と骨補填材開発」

東北大学大学院歯学研究科 顎口腔機能創建学分野 教授 鈴木 治

- 司会: 山形大学大学院理工学研究科 教授 鵜沼 英郎
- 10:50 特別講演II 「水酸アパタイトの骨結合機構解明への挑戦-タンパク質吸着からの検討-」 東京医科歯科大学生体材料研究所 無機生体材料学分野 教授 川下 将一
- 司会: 東北大学大学院歯学研究科 准教授 高田 雄京
- 11:10 招待講演Ⅲ 「審美性を考慮した歯冠補綴装置の現状と課題」岩手医科大学 医療工学講座 講師 澤田 智史

11:30 集合写真 撮影 昼休み (運営委員会)

司会: 東北大学金属材料研究所 教授 千葉 晶彦

- 13:00 基調講演Ⅱ 「チタン合金を主体とした生体用金属材料の研究開発の展開」 東北大学 名誉教授・金属材料研究所 前所長 新家 光雄
- 司会: 東北大学大学院歯学研究科 教授 高橋 信博
- 13:35 基調講演Ⅲ 「歯科医療におけるバイオマテリアルの展望」

東北大学 大学院歯学研究科 口腔システム補綴学分野 教授 佐々木 啓一

司会: 東北大学大学院工学研究科 教授 山本 雅哉

13:55 特別講演Ⅲ 「分子機能連動型の生体親和性コロイドバイオマテリアル
:光を使った新たな取り組み」
東北大学 大学院薬学研究科 界面物性化学分野 教授 金野 智浩

14:15 休憩

司会: 東北大学大学院工学研究科 准教授 森本 展行

14:25 招待講演IV 「自己組織化ハニカムフィルムのスキャフォールド・バイオミメティック材料への展開」 東北大学材料科学高等研究所 デバイス・システムグループ 准教授 藪 浩

司会: 東北大学大学院歯学研究科 教授 江草 宏

14:45 招待講演V 「アルブチンからの合成ポリフェノールの開発と特性」

岩手大学理工学部 化学・生命理工学科 准教授 芝崎 祐二

15:05 招待講演VI 「ヒト iPS 細胞由来ニューロンを用いた薬効予測」

東北工業大学 大学院工学研究科 電子工学専攻 准教授 鈴木 郁郎

~第2部 パネル討論~

司会:東北大学大学院歯学研究科 教授 鈴木 治 15:30「バイオマテリアル研究への期待と展望」

東北大学 名誉教授 金属材料研究所 前所長 新家 光雄
東京医科歯科大学生体材料工学研究所 有機生体材料学分野 教授
日本バイオマテリアル学会 会長 由井 伸彦
東京医科歯科大学生体材料工学研究所 金属生体材料学分野 教授 塙 隆夫

#### ~第3部 学生ショートプレゼンテーション・ポスター発表~

司会: 東北大学大学院歯学研究科 助教 濱井 瞭

#### 16:05 ショートプレゼンテーション

- P1 「ポリアルブチンとウシ血清アルブミンとの相互作用について ~分子マーカーを用いた結合部位の特定~」
  - 岩手大学大学院 総合科学研究科 近江 翔汰
- P2 「皮膚創傷治癒過程における剛性と弾性の変化」

山形大学工学部 木村 七海

P3 「真空蒸留法により作製した Mgの擬似体液中における溶解性と表面反応」

東北大学大学院 工学研究科 徳永 悠介

P4 「ピリジニウムカチオンを有したスルホベタインポリマーによる細胞接着の制御」

東北大学大学院 工学研究科 徳田 真由美

P5「球状多孔体を組み込んだリン酸カルシウム骨セメントの微構造制御」

東北大学大学院 環境科学研究科 浅原 叶

- P6 「Phase Transformation in a Biomedical Co-28Cr-6Mo Alloy Depending on the Thermal History in Electron Beam Powder-bed Fusion」 東北大学大学院 工学研究科 趙 宇凡
- P7 「ステント用 Co-Cr-W-Ni 合金の結晶粒微細化と機械的特性」

東北大学大学院 工学研究科 柳原 創

- P8 「マイクロ波ドライプロセスによる TiN コーティングのインプラントアバットメントへの応用」 東北大学大学院 歯学研究科 伊東 明代
- P9 「ヒト iPS 細胞由来ニューロンの E/I バランスに依存した痙攣陽性化合物に対する応答」 東北工業大学大学院 工学研究科 横井 れみ
- P10「ストロンチウムをドープした酸化チタン被膜の生体適合性評価」
  - 東北大学大学院 医工学研究科 熊 宇杰
- P11「転移性骨腫瘍の治療に適したハイパーサーミア効果を有する生体活性骨セメントの創製」 東北大学大学院工学研究科 久保田 萌
- P12「ヒト iPS 細胞由来ニューロンにおける医薬品の毒性および作用機序推定を目指した多変量解析」 東北工業大学大学院工学研究科 石橋 勇人
- P13「根管窩洞でのコンポジットレジンの接着強さ」
  - 岩手医科大学歯学部 清水 峻介
- P14「CNT 平面微小電極アレイを用いたヒト iPS 細胞由来ニューロンの

ドーパミン放出リアルタイム計測」

東北工業大学大学院 工学研究科 松田 直毅

P15「材料結合ペプチドを用いた CCM 合金の表面修飾」

山形大学工学部 若林 慶太

- P16「Effect of Minor Elements Addition on Microstructure and Mechanical Property of Ti-Fe Hypereutectic Alloy」 東北大学大学院 工学研究科 Yeon Beom Jeong
- P17「自発形成リン脂質ポリマーハイドロゲルの解離特性制御」

東北大学大学院 薬学研究科 杉山 恭子

P18「サンドイッチ培養への応用に向けた磁性ナノ粒子の作製」

東北大学大学院 工学研究科 須藤 泰河

- P19「二段階熱酸化法によるチタンへの炭素・窒素含有 TiO2 膜の作製と可視光応答型光触媒活性」 東北大学大学院 工学研究科 古泉 隆佑
- P20「創傷被覆材への応用を目指した抗菌性生糸織物の創製」
- 東北大学大学院 医工学研究科・東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 千釜 広己 P21「マウス急性脳スライスを用いた高時空間分解能計測の検討」

東北工業大学大学院 工学研究科 野地 修平

P22「歯原性上皮細胞/OCP スフェロイド複合体の分化能および骨形成能の評価」

東北大学大学院 歯学研究科 伹野 愛実

17:00 ポスター発表・審査 金属材料研究所ラウンジ

18:00 閉会のあいさつ 東北大学大学院工学研究科 教授 成島 尚之

#### ~第4部学術交流会・学生ポスター表彰~

18:15~20:00 レストラン萩

#### 3. ワークショップの特徴と成果

総参加者数は86名,うち学生27名,企業参加者4名,大学・研究機関参加者55名であった(Fig.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,東北大工成島尚之教授,山本雅哉教授,代表者の 鈴木および分担者の濱井を中心に相談して決定した.基盤マテリアルである金属(4件),セラミックス(3件), 高分子(3件)と細胞(1件)の各分野で活躍するシニア研究者に基調講演もしくは特別講演を依頼するととも に,若手研究者を招待講演者として招聘した.また,歯科医療とバイオマテリアルに関する講演(1件)も企画し た.また,東北大学名誉教授・金属材料研究所前所長の新家光男先生には,ご自身の金属材料バイオマテリアル の研究のみならず,ご自身が発起された本ワークショップ・講演会の発展についてもご講演いただいた.

本年度は、「バイオマテリアル研究への期待と展望」と題したパネル討論を実施した(Fig.3).登壇者である由 井伸彦教授(東京医科歯科大学生体材料工学研究所 有機生体材料学分野・日本バイオマテリアル学会会長)と塙 隆夫教授(東京医科歯科大学生体材料工学研究所 金属生体材料学分野)に、日本のバイオマテリアル研究の現 状と展望について提言いただいた.また新家光雄名誉教授からマテリアルおよび生体双方の視点での研究の重要 性について発言いただいた.これを基に、今後のバイオマテリアル研究の発展を考える上で重要と思われる課題 について、会場の大学・企業研究者が議論を交わした.なお、東北大学外の講演者・パネル討論登壇者、座長に は、本ワークショップより旅費を支給した.

学生発表は、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 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.22 件の応募があり、タイトル査読の結果全件 発表可とした.発表学生については、本ワークショップより旅費を支給した.ポスター発表の前に、各自2分間 のショートプレゼンテーションを実施し (Fig.4A)、いずれの学生も制限時間内に研究の概要を発表することがで きていた.ポスター発表では、同分野のみならず、他分野のバイオマテリアル研究を牽引する研究者と学生が、 直接議論を交わす場を提供することができた.本ワークショップ・講演会に参加いただいた教員に発表を審査し ていただき、優秀発表賞を4件選定し、表彰した (Fig.4B).



Fig.2 参加者の集合写真(金属材料研究所2号館玄関にて)



Fig.3 パネル討論の登壇者. 左から東北大学 新家光男 名誉教授,東京医科歯科大学 塙 隆夫教授,東京医科歯科大学・日本バイオマテリアル学会会長 由比 伸彦 教授.



Fig. 4 学生によるショートプレゼンテーションの様子(A).研究代表者からの優秀ポスター賞表彰の様子(B).受賞者は、左から P7 東北大学大学院工学系研究科 柳原創, P19 東北大学大学院工学研究科 古泉 隆佑, P11 東北大学大学院 工学研究科 久保田 萌, P2 山形大学工学部 木村 七海.

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.

・共同研究

講演者である東北大学金属材料研究所山中謙太 准教授・千葉晶彦 教授と岩手医科大学医療工学講座 澤田智史 講師が Co-Cr 合金の陶材焼付に関する共同研究を進めている.来年度には,研究成果の学会発 表を予定している.

・学会発表

M. Kawashita, Y. Wang, Y. Yoshida, J. Kamiie, Y. Shiwaku, O. Suzuki. Proteome analysis of serum proteins adsorbed

on hydroxyapatite and alumina for identification of proteins to trigger osteoconductivity. Bioceramics 31, Nov 14-17, 2019. New Orleans. (講演者である東京医科歯科大・生材研 川下将一教授と東北大・歯 鈴木 治教授の共同研究)

<u>O. Suzuki</u>, T. Sato, T. Anada, R. Hamai, Y. Shiwaku, K. Tsuchiya, <u>K. Sasaki</u>. Osteogenic Analysis of Octacalcium Phosphate in a Hybrid Spheroid 3D. Bioceramics 31, Nov 14-17, 2019. New Orleans. (講演者である東北 大・歯 佐々木啓一教授と東北大・歯 鈴木 治教授の共同研究)

<u>O. Suzuki</u>, Y. Shiwaku and R. Hamai. Biodegradable characteristics of octacalcium phosphate-based bone substitute materials involving osteoclastic cellular activity. Symposium I3: Biodegradable Polymers for Biomedical Applications (Organizer: Prof. M Yamamoto) Materials Research Meeting 2019. Dec 10-14, 2019. Yokohama. (本交流会での講演を契機として、シンポジウムのオーガナイザーである東北大・工の山本 雅哉 教授が鈴木 治 教授に招待講演を依頼したものである)

#### ・共著論文執筆

T. Hatakeyama, Y. Shiwaku, R. Hamai, T. Anada, S. Sakai, T. Sato, K. Baba, <u>K. Sasaki</u>, <u>O. Suzuki</u>. Effect of preparation condition of reconstituted gelatin scaffold on bone regeneration capacity. Submitted. (講演者である東北大・歯 佐々木 啓一 教授と鈴木 治 教授の共同研究)

#### <u>4. 予算執行状況</u>

予算執行状況を以下に示す.

	配分額/円	執行額/円	残額 / 円
旅費	837,000	323,120	513,880
消耗品	80,000	80,000	0
合計	917,000	403,120	513,880

\*旅費の割合: 323,120円/403,120円=0.80 執行総額の8割を旅費として使用した.

#### 5.2020 年度活動予定

本ワークショップ・講演会は、2020年度も鈴木が代表となり、継続して開催予定である.バイオマテリアル科 学は、医学、歯学、工学、理学、薬学、生物学などの異分野間の融合学際領域に位置づけられ、世界的にも各国 のバイオマテリアル学会が中心となり独自の科学と実用化を視野に入れた技術が研究され、アクティブな科学・ 技術の一領域に成長している.世界バイオマテリアル学会連合(IUSBSE)が4年に一度開催する世界バイオマテ リアル学会(WBC)は2020年5月に開催予定であり、バイオマテリアル研究東北ブロック交流会においても科 学と技術の融合を掘り下げて議論してみたい.研究開発されたバイオマテリアルは社会実装に至りその真価が初 めて問われるが、基礎から応用に至る研究理論が欠かせない.

そのような背景から、2020 年度は、「バイオマテリアル研究の深化―セオリーとアプリケーション」をテーマ として、各分野の東北ブロックの中堅・若手研究者の先生方と、材料科学セオリー解明に挑戦する研究者とその 理論から帰納的に応用を着想したバイオマテリアル研究者、また逆に、アプリケーションを注意深く観察し、そ こから演繹的にセオリー確立に挑む研究者に基調講演を行っていただく予定である。前年度と同様、東北ブロッ クの学生によるポスター発表の場を設ける.さらに、基調講演や東北地方の企業研究者、東北大学のサイエンス エンジェルを登壇者としたパネル討論も企画する.本交流会のテーマに関連した議論により、バイオマテリアル 研究の深化や発展について本交流会参加が対話できる機会を提供する.

#### <u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本ワークショップ・講演会は,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.また,東北 大学金属材料研究所 加藤 秀実 教授(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 プロジェクトリーダー)にもご助力いただいた.感謝の意を表する.
#### 強誘電体関連物質の機能発現に関する構造科学の新展開

研究代表者:東北大金研 木口賢紀 研究分担者:東北大金研 白石貴久,今野豊彦,杉山和正

Workshop on the Structure Science for the Development of Ferroelectrics and Related Materials Takanori Kiguchi, Takahisa Shiraishi, Toyohiko J. Konno, and Kazumasa Sugiyama Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: ferroelectrics, multifunctional materials, crystal growth, domain structure, structural analyses

We have conducted the multidisciplinary workshop on multifunctional ferroic materials with perovskite-type structure, such as ferroelectrics, ferromagnetics, multiferroics, and the novel properties like photovoltaics and catalysts, and so on. Two tutorials were conducted on the structure analysis and the phase transitions on the perovskite-type materials by the leading expert of this field, Prof. Y. Noda (Tohoku Univ.) and Prof. Y. Kuroiwa (Hiroshima Univ.). We have invited the young and energetic researchers as well as the leading researchers to share cutting-edge researches on the materials properties, the structural analyses, the materials processing on inorganic and organic materials. In addition, we were able to have discussions among researchers who are active in the field on the perovskite-type materials. We hope that this workshop will lead to new material development and the further development of this field.

#### 1. ワークショップの趣旨

多機能性を有するペロブスカイト型材料は、我々の生活に欠かせない材料の一つであり、その進歩・発展は社 会をより良い未来へと導くものと期待されている。そこで、多機能性の起源である材料固有の"構造"を正しく 理解し、それを制御するは、強誘電体が持つ種々の物性を増強するのみならず、新たな材料開発や応用展開にも 繋がる極めて重要な事項である。

本ワークショップは、ペロブスカイト型構造や強誘電体、強磁性体、強弾性体などFerroic と呼ばれる構造秩序 を縦糸にして、学協会を横断した先生方や研究者の常識や思いもよらなかった発想などを共有できるのではない か、それによって普段交流の少ない分野の研究者の議論の場を通じた新たな展開を期待し、本ワークショップの 開催に至った。特に、関連する学協会の最先端を走る中堅からベテランの研究者を中心に、知の共有や新たな研 究の展開の契機を創出する場にするため、強誘電体の構造解析の第一人者の先生方による回折結晶学、放射光を 利用した構造相転移や構造解析に関するチュートリアルを用意し、広く結晶構造解析や構造相転移に関する研究 に従事する学生や若手研究者に有意義なものとなることを期待した。以上の経緯から、ワークショップ名を「強 誘電体関連物質の機能発現に関する構造科学の新展開」とした。この様な取り組みは、サイエンスとエンジニア リングの両面で強誘電体関連物質のさらなる発展に資するものと確信する。

#### <u>2. 開催内容</u>

本ワークショップは、2019年12月16日13:00-18:30 および17日の2日間に渡って開催された。結晶学や構造解析に関するチュートリアルを各40分間2件、新進気鋭からベテランの研究者による口頭発表を各25分間計21件、学生や若手研究者によるポスター発表9件、計32名の方々にご発表頂き、徴収を含めて50名以上の参加があった。以下に討論題とワークショップの様子をまとめる。(敬称略)

#### (1日目) 2019年12月16日

· (チュートリアル1) ペロブスカイト型物質からマルチフェロまで一構造物性の意義一

(東北大学 名誉教授) 野田幸男

・コヒーレントX線回折によるBaTiO3ナノ結晶の3次元イメージング(量子	-科学技術研究開発機構) 太和田謙二
・ 放射光高エネルギーX線回折を利用した強誘電体の短距離~中距離レンジ	構造の解明
(	日本原子力研究開発機構) 米田安宏
・ペロブスカイト型 PbTiO3、BaTiO3の単結晶構造解析と XAFS 測定:強誘電	『体相の構造変化と相転移前駆現象 (熊本大学) 吉朝 朗
・放射光を用いた Mn ドープ BiFeO₃薄膜の電子構造および局所構造解析	(兵庫県立大学) 中嶋誠二
· (チュートリアル2) 放射光で観たペロブスカイト型強誘電体の機能発現(	こ関する構造科学
	(広島大学) 黒岩芳弘
<ul> <li>フェリ誘電体の可能性と強誘電ドメイン壁の光機能</li> </ul>	(東京大学)野口祐二
<ul> <li>・電子線回折によるペロブスカイトエピタキシャル膜の構造解析</li> </ul>	(東北大学) 永沼 博
· Co 置換による BiFeO3 の圧電・マルチフェロイック特性制御	(九州大学) 北条 元
・組成相境界近傍組成の PZT 膜の電界による構造変化と圧電特性の評価	(東京工業大学) 舟窪 浩
(ポスターセッション)	
・角度分解硬 X線光電子分光による強誘電体 BaTiO <sub>3</sub> の電子構造観察(産業技	专術総合研究所)押目典宏
·Ba 欠損した BaTiO3のバンド構造	(岡山大学)藤井沙耶
• (111)正方晶 Pb(Zr,Ti)O3ナノロッドにおける圧電応答の半径依存性	(名古屋大学)岡本一輝
・ 天然産 Ce-,Na-,REE-,Nb-perovskite の単結晶構造解析と XAFS 法による局所	構造解析·結晶化学
	(熊本大学) 北原銀河
・原子分解能 STEM を用いた Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-xPbTiO3 単結晶における分極回	転およびドメイン反転の観察
	(九州大学)藤中翔太
・BiFeO3を光活性層とした人工葉用金属酸化物積層体の作製	(上智大学)安齊大輝
<ul> <li>マイクロ波加熱式水熱合成によるニオブ酸カリウム膜の高速エピタキシャル成長</li> </ul>	<ul> <li>(上智大学) 大倉雅貴</li> </ul>
・化学溶液堆積法を用いた NaNbO <sub>3</sub> -CaZrO <sub>3</sub> 薄膜の作製と組織観察	(東北大学)鈴木志保
・PZT 薄膜の MPB 組成域における微細組織に及ぼすミスフィット転位の影響	(東北大学)清水 匠
	(古北上兴) 海田時州
・SIEM-CBED 法によるハロノスカイト空蚀防电体の同別構造所作	(泉北入子) 律田健宿
・電士顕微鏡で観察する誘電体の応答	(儿州大学) 佐藤辛生
・ 超局圧電子頭偸頭を活用したリブクサートメイン構造の電場印加マイクロン	
・	
・	(岡山入子) 対野 ①
・ ハロノスルイト空の可愧元応合性元煕媒	(泉北八子) 加膝央徴
・ダイナミックオーロン PLD 伝による A サイト 週期フタン酸ストロンテリ	ム海峡の日光的超俗丁生成と短端電
性免疫の結晶力位依存性	(靜岡大字) 脇谷回樹
<ul> <li>・層状ペロブスカイト酸化物における酸素八面体回転エンジニアリング新奇</li> </ul>	強誘電体・圧電体の開拓
	(京都大学) 藤田晃司
・層状シリケート型新強誘電体 Bi <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> の強誘電性と異種元素置換効	(名古屋大学)谷口博基
・ . 分子集合休中の水素結合ダイナミカスを利田」た右燃品添雪休の問惑	(审北大学) 苯川知行
· 全国酸化物十ノシートを用いたペロブスカイト刑論誘電休藩間の社具副向	
	(上智大学) 内田   宵
· ScFeO マルチフェロイック蒲晴の構造と物性	(工日八丁)「1円 見 (防衛士学校) 渡埕 家永
・ むこう、バアノノエビゴノノ (時代の)時起に10日	(四两八丁区) 頃可存空
・ 2F 、 E ノ ハルイ ビエス助电件	(本水工未八十) ট膝 個



図1 ロ頭発表およびポスター発表の様子

#### <u>3. 成果</u>

- ✓ 本ワークショップでは、また、ペロブスカイト型結晶を縦糸、種種の学術コミュニティを横糸として、結晶構造、電子構造、欠陥構造、微細組織など種々の"構造"に関する評価および解析手法の最先端について、最先端の研究を第一人者から直接聞くことができ、それに伴う材料学的知見について議論することが出来たことは、またとない有意義な場であった。
- ✓ 構造制御によってよって発現する「新たな ferroic 材料」に関する研究について、多面的な学術の立場から議論できた。特に non-ferroic 材料から ferroic 材料を創り出すための重要な点について活発に議論することが出来た。
- ✓ 日本物理学会、応用物理学会、日本セラミックス協会、日本金属学会、日本鉱物科学会、日本結晶学会、日本 顕微鏡学会など広い学術分野から研究者が一堂に会し、学術コミュニティーを横断した討論を通じて新たな 視点からの研究を見直す良い機会となった。強固な協力関係や今後の共同研究の機会を設ける場とすること が出来た。

#### <u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本ワークショップでは、Ferroic と呼ばれる構造秩序を縦糸にして、学協会を横断した先生方や研究者が一堂に 会し、最新の研究成果を元に活発な討論を交わした。強誘電体材料を開発する上で、様々な構造の観点から活発 に討論する場が必要とされており、これまでの材料とこれからの材料の両面で議論を行う場として、本ワークシ ョップは有意義なものになったと言える。参加者からはこの様なワークショップの開催を望む声が多く聞かれた ため、場の提供ができたことは大きな意味があった。

#### 謝辞(Acknowledgement)

本ワークショップは、東北大学金属材料研究所研究部共同研究の支援の下で開催されました。また、日本金属学会東北支部と日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会には共催のご支援、東北大多元物質科学研究所の協賛のご支援を賜りました。特に、東北大学多元物質科学研究所山根久典教授には一方ならぬお力添えを賜りました。また、会場の設営、受付業務、会の進行につきまして、本所ランダム構造物質学研究部門、不定比化合物材料学研究部門のスタッフ、院生の諸氏にご尽力頂きました。ここに深甚なる謝意を表します。



図 2. 参加者に配布された予稿集(左)と発表者に配られた報告書 CD(右)

## The 10th International Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells (CSSC10)

he 10th anniversary of the international workshop on crystalline silicon for solar cells (CSSC) was celebrated in its birthplace, Institute for Materials Research, Tohoku University (Sendai, Japan), and was held from April 8th to April 11th, 2018. About 100 researchers joined to this workshop from all over the world. The participants enjoyed not only the scientific presentations including cutting edge results but also the nature and culture of Sendai and Japan during the workshop.

CSSC provides an opportunity to exchange scientific information among worldwide specialists in science and technology on crystalline Si for solar cells by especially placing emphasis on fundamental material science.

In the past, CSSC was held in Sendai (IMR), Japan (2006), Xiamen, China (2007), Trondheim, Norway (2009), Taipei, Taiwan (2010), Boston, USA (2011), Aix-les-Bains, France (2012), Fukuoka, Japan (2013), Bamberg, Germany (2015), and Tempe, USA (2016).

The 10th anniversary was celebrated in its birthplace, Sendai (IMR). Registration and reception was held at the evening on April 8. The participants enjoyed the reunion and discussion among the researchers with Miyagi's sake and light meal.



Fig. 1 Registration and reception.

Scientific lectures began on the morning of April 9 with the welcome address of Prof. Takanashi, director of IMR. In the opening session, three invited speakers gave the lectures about recent topics towards high efficiency of silicon solar cells. In the session 2, we enjoved four lectures about the *fundamentals* of crystal growth for producing high-quality silicon crystals. After enjoying Japanese foods and cakes at the lunch time at SAKURA-HALL, we discussed



Fig. 2 Welcome address by Prof. Takanashi (Director of IMR).



Fig. 3 Active discussions at poster session.

the crystal growth technology of Si ingots in the session 3. After that, 36 young researchers and students gave poster presentations at the evening. We really enjoyed very active discussions in the poster session (session 4).

The third day, April 10, was a very sunny and beautiful day. In the session 5 at the morning, we learned the recent developments of recycling, sawing, and feedstock. And, the following session 6 was the special session. Prof. Kazuo Nakajima who was the "Father" of CSSC gave a special lecture about the crystal growth of silicon. Then, the 5 researchers who are the Past Ulrich-Gösele Young Scientist Award Winners gave lectures. In the afternoon, we enjoyed Japanese and Miyagi's nature, culture, and food at the excursion and banquet. The beautiful cherry blossoms called "Hitome-Senbon-SAKURA" at Ogawara and delicious sea foods at Matsushima were the highlight other than the scientific lectures in this workshop.





Fig. 4 Beautiful SAKURA and SUNSET at excursion and banquet.

In the final day, April 11, we enjoyed scientific lectures from morning to afternoon. Novel materials for solar cells were introduced in session 7, evaluation techniques of substrates and solar cells were discussed in session 8, and advanced characterization methods were presented in the final session.

As summarized above, CSSC 10 successed covering a wide range of research topics from fundamental to application. 109 researchers from 15 countries participated in CSSC 10 (including 45 researchers from overseas). This indicates that CSSC born in IMR has grown to be one of the important workshops in the field of solar cells. In the closing session, it was announced that next CSSC 11 will be held in Portugal.



Fig. 5 Participates enjoyed lectures.



Fig. 6 Meet again in Portugal!

The detail of the program of CSSC 10 is shown in the next page.

Finally, we sincerely thank ICC-IMR for their generous support.

#### **CSSC-10 PROGRAM** April 8, Sunday 17:00-19:00 Registration & Reception Lounge; Build#2, Institute for Materials Research, Tohoku University April 9, Monday 8:00 Registration Auditorium, Build#2, Institute for Materials Research, Tohoku University Session 1: Opening Chairperson: Noritaka Usami Welcome addressK. Takanashi (Director, IMR, Tohoku University)Opening addressK. Fujiwara (Co-Chair of CSSC10, IMR, Tohoku University) 9.00 9:05 Pushing the limits of industrial n-type wafers, solar cells and bifacial modules : 9:10 efficiency and productivity A. Jouini (CEA-INES) Silicon crystal growth of solar cells: Lessons learned from the pasts 9:40 K. Kakimoto, et al. (Kyushu Univ) Silicon material challenges for high efficiency devices 10:10 G. Coletti (ECN Solar Energy and UNSW) Session 2: Crystal Growth Fundamental Chairperson: Kozo Fujiwara 11:10 In situ X-ray based investigation of grain competition and defects during silicon crystal growth T. Riberi-Béridot et al. (Aix-Marseille Univ, CNRS, ESRF) Numerical investigations on grain evolution during direct solidification of silicon 11:40 W. Miller et al. (IKZ, West Univ of Timisoara, Xi'an Jiaotong Univ) 3D visualization and analysis of defects distribution in multicrystalline silicon ingot Y. Hayama et 12.10 al. (Nagoya Univ) 12:25 In situ observation of crystal/melt interface and infrared measurement of temperature profile during solidification of silicon plate T. Liao, and C.W. Lan (National Taiwan Univ) Session 3: Advanced Crystallization Chairperson: Nathan Stoddard Recent progress and challenges of casting technology for silicon photovoltaics 14:00 C.W. Lan et al. (National Taiwan Univ, Solartech Energy Co.) 14:30 Influencing the incorporation of oxygen during the directional solidification of multi-crystalline silicon by adjusting the silicon nitride coating S. Schwanke et al. (Fraunhofer IISB; AlzChem AG) Dislocation confinement by SMART approach in crystallization of G2 sized silicon ingots P. 14:45 Krenckel et al. (Fraunhofer ISE1. Nagova Univ) 15:00 Controlling dislocation multiplication in mono-like silicon by using <110>-oriented seeds F Zhang et al. (Zhejiang Univ, LDK Solar Co. Ltd) 15:15 Development of the granulate crucible method for growth of large silicon crystals K. Dadzis et al. (Leibniz Institute for Crystal Growth) 15:30 An alternative Czochralski growth technique of monocrystalline silicon for high-efficiency PV cells T. Fukuda et al. (AIST, FTB Co. LTD., Tohoku Univ) Reducing light induced degradation of mono silicon solar cells by using continuous Czochralski 15:45 produced gallium doped silicon Y. Zhang et al. (Longi Green Energy Technology, GT Advanced Technologies) Session 4: Posters 16:30-18:30 April 10, Tuesday 8:00 Registration Session 5: Recycling, Feedstock and Sawing Chairperson: Koji Arafune 8:30 Implementation of a circular economy based on recycled, reused and recovered indium, silicon and silver materials for photovoltaic and other applications N. Adamovic et al. (TU Wien, CEA) 9:00 Thermodynamic investigations of phosphorous removal from silicon under high vacuum G. Chichignoud et al. (Univ. Grenoble Alpes, CNRS) 9:15 Phase diagram on carbothermic reduction of silica and alumina K. Itaka (Hirosaki Univ) Limitations to sawing of ultrathin silicon wafers by diamond multi wire saw 9:30 B. Ryningen et al. (SINTEF Industry) Recovery of kerf-loss silicon from diamond wire sawing 9:45 H.L. Yang et al. (National Taiwan Univ) Session 6: Special Session: 10th Anniversary of CSSC Special Commemorative Lecture by the Father of CSSC Chairperson: Chung-Wen Lan 10:20 Growth of high quality Si ingots for solar cells using the dendritic cast method and the noncontact crucible method K. Nakajima (Emeritus Professor, Tohoku Univ) Lectures by the Past Ulrich-Gösele Young Scientist Award Winners

11:00 **Neogrowth silicon: a new single crystal, high purity, low oxygen bulk crystal growth method** N. Stoddard et al. (II-VI Optical Systems, Silfex, GCL, Arizona State Univ, Institute for Energy Technology, Freiberger Compound Materials)

- 11:20 Role of crucible material and functional diffusion barrier coatings on the material quality of directionally solidified silicon ingots
  - M. Trempa et al. (Fraunhofer IISB, Fraunhofer THM)
- 11:40 Understanding the efficiency limitation of silicon material for solar cells
   M. C. Schubert et al. (Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Univ of Freiburg, Univ of New South Wales, Australian National Unive)
- 12:00 **Casting industrial-scale multicrystalline silicon with ultralow carbon and ultralow dislocation density** B. Gao (The Institute of Technological Sciences, Wuhan Univ)
- 12:20 Hydrogenated heterojunction p-type silicon solar cells with open circuit voltages > 700 mv using Czochralski and multicrystalline wafers B. Hallam et al. (Univ of New South Wales, Arizona State Univ, Apollon Solar, FRANCE)

April 11, Tuesday

8:00 Registration

Session 7: Novel Material Chairperson: Yutaka Ohno

- 8:30 Single crystal growth of silicon clathrate H. Morito et al. (Tohoku Univ)
- 9:00 **Recent achievements towards high-efficiency BaSi2 homojunction solar cells** T. Suemasu (Univ of Tsukuba)
- 9:30 **Carrier transport in crystalline silicon heterojunction with organic thin-layer (HOT) solar cells** H. Shirai et al. (Saitama Univ)
- 9:45 The impact of silicon contents in the aluminum paste designed for rear metallization of perc solar cells M. Nakahara et al. (TOYO ALUMINIUM)
- 10:00 Silicon thin foil solar cells on low cost mechanical supports

P. Bellanger et al. (ICube, Univ of Strasbourg-CNRS, SINTEF, Department of Industrial Processes S'TILE, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa/IDL)

- Session 8: Fundamental Materials Science Chairperson: Wolfram Miller
- 10:45 Superacid-derived surface passivation for measurement of ultra-long lifetimes in silicon photovoltaic materials N. E. Grant et al. (University of Warwick, UK)
- 11:00 Interface analysis of hydrogenated amorphous silicon passivation layer deposited by facing target sputtering Y. Shiratori et al. (Tokyo institute of technology)
- 11:15 **Characterization of hydrogen around a-Si:H/c-Si interface by resonance nuclear reaction analysis** K. Gotoh et al. (Nagoya Univ, The Univ of Tokyo, Nagoya Institute of Technology)

11:30 Insights into striations in n-type Czochralski wafers investigated via low-temperature hyperspectral and temperature-dependent spectral photoluminescence

 R. L. Chin et al. (Univ of New South Wales, Energy Research Centre of the Netherlands, Solar Energy Research Center (MIB-SOLAR),Univ of Milano-Bicocca3)

 11:45 Influence of dislocations in n-type CZ monocrystalline wafers on the performance of SHJ and

- **PERT cells** M. Albaric et al. (Univ Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTS, LMPS, INES, Univ Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTS, LHET, INES, Univ Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTS, LHMJ, INES)
- 12:00 **Interaction of sodium atoms with stacking faults in silicon crystals with different doping levels** Y. Ohno et al. (Tohoku Univ)
- Session 9: Advanced Characterization Chairperson: Martin Schubert
- 13:45 Quantification of low-level carbon in Si by photoluminescence at liquid nitrogen temperature and higher after electron irradiation M. Tajima et al. (Meiji Univ)

14:15 Investigating defect states in monocrystalline silicon with temperature and injection dependent lifetime spectroscopy M. S. Wiig et al. (Institute for Energy Technology, Univ of Oslo)

14:30 Adaptive mapping for quick material evaluation

K. Kutsukake et al. (Nagoya Univ, Fujitsu Laboratories, Tohoku Univ)

14:45 **Machine learning for recognition of etchpits on as-sliced surface of multicrystalline silicon** T. Kojima et al. (Meiji Univ, Kyocera Corporation)

15:00 Impact of the Σ9 grain boundary structure on its electrical activity: HR-TEM and STEM investigation

M. G. Tsoutsouva et al. (Norwegian University Science and Technology, NTNU, SINTEF Industry) Session 10: Closing Chairperson: Kozo Fujiwara

15:15 Closing remark N. Usami, and J. M Serra

Keywords: solar cells, crystal growth, energetic material Kozo FUJIWARA (Crystal Physics) E-mail: kozo@imr.tohoku.ac.jp

### 4<sup>th</sup> Intensive Discussions on Growth of Nitride Semiconductors

4th Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors (IDGN-4), held on November 18-20, 2018, is aimed to analyze the status quo, and to 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 these, 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 invited speakers, and 41 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.

IDGN-4 was held at Auditorium of Institute for Materials Research in Katahira campus, Tohoku University on November 18-20, 2018. About 50 specialists in the field of nitride semiconductors participated in this workshop including foreign researchers. The leading researchers in the fields of electronic devices, the crystal growth, and the characterization for devices presented each current status, and discussed on technical issues each other.

Staring from the vapor-phase growth of GaN by H. P. Marcus and J. J. Tietjen in 1969, nitride LEDs and LDs have been widely used as solid state lighting for energy saving and high-density recording such as Blu-ray, since blue LEDs became commercially available 1996. Nitride transistors with highin frequency and high-power will come to realization in the near future. Thus, the device application has progressed in a variety of fields; however, the crystalline quality is still poor in comparison with conventional III-V semiconductors such as GaAs and InP. For the future development in high efficiency, long device-lifetime, and the expansion of application, it is indispensable to improve the crystalline quality and to control the crystal characteristics <sup>[1]</sup>.

The previous workshops (IDGN-1, 2, and 3) held in 2012, 2014, and 2017 provided us the opportunity to share the most recent achievements and to discuss the technical issues on the crystal growth and device applications of nitrides. The purpose of the present workshop was to analyze the status auo, and to find the direction to take in the future and the problems that need to be solved in the field of high power and high voltage transistors, breakdown hiah frequency transistors <sup>[2]</sup>, the epitaxial growth and the process technology for transistors <sup>[3]</sup>. Participants had common understandings in the current technologies and found out the way to solve problems in the sessions of growth, characterization, theory, and electronic Devices. In the workshop, some selected topics were presented at the beginning of each session, for example by Prof. Srabanti Chowdhury from University of California, Dr. Leo Schowalter from Hexatech/Asahi Kasei in USA, and Dr. Malgorzata Iwinska from Institute of High Pressure Physics in Poland. The participants voluntarily presented their data, which were followed by deep and -intensive discussion. This style is not common but brought us the significant outcome.

This workshop was supported by International Collaboration Center, Institute for Materials Research (ICC-IMR), Institute for Materials Research (IMR), Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Center for Collaborative Interdisciplinary Sciences, and Fukuda Crystal Laboratory Co., Ltd.

#### <u>References</u>

- T. Tanikawa, K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Mukai, and T. Matsuoka, Appl. Phys. Express 11, 031004 (2018).
- [2] K. Prasertsuk, T. Tanikawa, T. Kimura, S. Kuboya, T. Suemitsu, and T. Matsuoka, Appl. Phys. Express 11, 015503 (2018).
- [3] K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Tanikawa, S. Kuboya, T. Mukai, and T. Matsuoka, Appl. Phys. Express 10, 101001 (2017).



Fig. 1 Participants: selected professionals.

Keywords: nitride, crystal growth, electronic material Takashi Matsuoka (Physics of Electronic Material, IMR) E-mail: matsuoka@imr.tohoku.ac.jp Workshop Website http://www.matsuoka-lab.imr.tohoku.ac.jp/?IDGN-4

## The 13th International Workshop on Biomaterials in Interface Science

- Innovative Research for Biosis-Abiosis Intelligent Interface Summer Seminar 2018 -

he field of biosis-abiosis intelligent interface science has been developed by interdisciplinary and collaborative works, which contributes to the cognition and manipulation of phenomena arising at the interface between human constituents and biomaterials. Bothe researchers and students from various fields gathered at the 13th International Workshop on Biomaterials in Interface Science on Aug. 2–3rd at Sendai, Japan, where the invited lectures from 8 forefront researchers and 22 contributed oral presentations provided valuable cross-over discussions, idea communications, and new collaborations for further developing the interface science.

The development of novel biomaterials, instruments, and diagnostic techniques is crucial important for the aging society. However, phenomenon occurring in human bodies are quite complicated, because of biomaterials often require multi-functionality under various and complex circumstances. It is important to develop materials with the precise control of microstructures and interfaces in the wide scale from atomic levels to micron and larger sizes by the integration of materials and research fields. Hence, the interdisciplinary insights from a variety of scientific fields including material science, medical engineering and dentistry is required for developing novel and biomaterials. Therefore interdisciplinary international research activities are of great importance for understanding the complex phenomena and optimize the biosis-abiosis interface.

For the abovementioned purpose, three institutes in Tohoku University, including the Institute for Materials Research (IMR), Graduate School of Dentistry and Graduate School of Biomedical Engineering, have been collaborated and involved in the 5-year project related to Biomaterials, for establishing a new concept of "Biosis-Abiosis Intelligent Interface Science". In the frame of the project, series of international forums have been held 12 times. Moreover, the 12th International Workshop on Biomaterials in Interface Science in conjunction with the Innovative Research for Biosis-Abiosis Intelligent Interface Summer Seminar 2018 was held, cooperated by a collaborative project "Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development" on Aug. 2nd-3rd, 2018, at Akiu in Sendai, Japan.

This workshop had 8 invited lectures and 21 contributed oral presentations, where the invited talks were given by distinguished professors in research fields of biomedical materials from China, Korea, Indonesia, Australia, and Japan. In total, 76 participants compose of professors, researchers, and students attended. The Prof. Chuan-Bin Guo form

Peking University provided an invited talk on the development of a puncture robot for precise radioactive seed placement for treatment of tumors in the skull base. Prof. Ok-Jin Park from the Seoul National University gave an invited talk with the title of Muramyl dipeptide as a novel inducer of bone formation. Prof. Junichi Nakai from Saitama University talked about the in vivo calcium imaging with genetically encoded calcium indicators. Prof. Yin Xiao, from Queensland University of Technology gave an invited talk on the modulation of the osteoimmune environment by biomaterials for osteogenesis. Prof. Naoto Ohtake from Tokyo Institute of Technology talked "Deposition and Characterization of Diamond-like Carbon films". Prof. Chia-Ching Wu from National Cheng Kung University gave a talk on the material and mechanical interface for peripheral nerve regeneration. Prof. Xufeng Dong from Dalian University of Technology of China talked properties about the mechanical and cytocompatibility of polymer scaffolds with anisotropic structure. Prof. Hyung-in Yoon from Seoul National University School of Dentistry gave an invited talk about the 3D-printed complete denture: in-vitro evaluation of tissue surface adaptation.

Fig.1 Shots in lectures and Group photo



Keywords: Biomedical, ceramic, metal Hidemi KATO (Non-Equilibrium Materials) E-mail: hikato@imr.tohoku.ac.jp http://interface2018.imr.tohoku.ac.jp/

#### 13th International Workshop on Biomaterials in Interface Science

#### Innovative Research for Biosis-Abiosis Intelligent Interface Summer Seminar 2018

Organized & Sponsored by

Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development

International Collaboration Center, Institute for Materials Research (ICC-IMR)

http://interface2018.imr.tohoku.ac.jp/ August 2–3, 2018

Hotel Hananoyu, Sendai, Miyagi, Japan

#### Workshop Agenda

#### 2 Aug., 2018

13:30	Opening session	
12.25	$S_{accient} = (1, 0, 1, 1, 0, 2, 1, 0, 2, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,$	

- 13:35 Session I (I-01, I-02, I-03 C-01–04) Break
- 16:20 Session II (I-04, I-05, C-05–09)
- 18:35 Group photo
- 19:30 Banquet

#### 3 Aug., 2018

- 9:30 Session III (I-06, C-10–13) Break
- 11:15 Session IV (I-07, C-14–17)
- 12:45 Lunch Break
- 13:45 Session V (I-08, C-18–21)

2

#### 2 Aug. 2018

•	Start	Time	No.		Speaker
	Opening Session	n			
15:15	Closing	0:05		Opening address	SASAKI, Keiichi
	Session I:				Chair: SASAKI, Keiichi & HANAWA, Takao
	13:35	0:30	I-01	Invited Lecture	GUO, Chuan-Bin
	14:05	0:30	I-02	Invited Lecture	HAN, Seung Hyun
	14:35	0:30	I-03	Invited Lecture	NAKAI, Junichi
	15:05	0:15	C-01	Oral talk	MATSUSHITA, Nobuhiro
	15:20	0:15	C-02	Oral talk	SATO, Emika
	15:35	0:15	C-03	Oral talk	SHIWAKU, Yukari
	15:50	0:15	C-04	Oral talk	CHIGAMA, Hiroki
	16:05	0:15		Break	
	Session II:				Chair: SUZUKI, Osamu & KAWASHITA, Masakazu
	16:20	0:30	I-04	Invited Lecture	XIAO, Yin
	16:50	0:30	I-05	Invited Lecture	OHTAKE, Naoto
	17:20	0:15	C-05	Oral talk	TSUTSUMI, Yusuke
	17:35	0:15	C-06	Oral talk	MIYASHITA, Makiko
	17:50	0:15	C-07	Oral talk	KUROBANE, Tsuyoshi
	18:05	0:15	C-08	Oral talk	SIREGAR, Syahril
	18:20	0:15	C-09	Oral talk	YASHIRO, Wataru
	18:35			Group photo	
	19:30			Banquet	

## 3 Aug. 2018

3

Session III:				Chair: KATO, Hidemi
9:30	0:30	I-06	Invited Lecture	WU, Chia-Ching
10:00	0:15	C-10	Oral talk	TSUKAMOTO, Masahiro
10:15	0:15	C-11	Oral talk	ABIKO, Yuki
10:30	0:15	C-12	Oral talk	SHIBATA, Misaki
10:45	0:15	C-13	Oral talk	SUKHBAATAR, Ariunbuyan
11:00	0:15		break	
Session IV:				Chair: SAIJYO, Yoshifumi
11:15	0:30	I-07	Invited Lecture	DONG, Xufeng
11:45	0:15	C-14	Oral talk	WU, Jun
12:00	0:15	C-15	Oral talk	SETIANINGTYAS, Dwi
12:15	0:15	C-16	Oral talk	QI, Jiawei
12:30	0:15	C-17	Oral talk	KIKUCHI, Ryohei
12:45	1:00		Lunch break	Committee Meeting
Session V:				Chair: TAKAHASHI, Nobuhiro
13:45	0:30	I-08	Invited Lecture	YOON, Hyung-In
14:15	0:15	C-18	Oral talk	WANG, Hao
14:30	0:15	C-19	Oral talk	MIKAMI, Keita
14:45	0:15	C-20	Oral talk	SRI, Oktamuliani
15:00	0:15	C-21	Oral talk	KONDO, Takeru

#### 15:15

Closing

TAKAHASHI, Nobuhiro

# 研究発表リスト List of Publications

## 発表論文 Published paper

## A:材料物性研究部

#### Materials Property Division

- Magnon-phonon interactions in magnetic insulators Streib, S; Vidal-Silva, N; Shen, K; Bauer, GEW Phys. Rev. B, 2019, 99 (18) 10. 1103/PhysRevB. 99. 184442
- Semi-quantized Spin Pumping and Spin-Orbit Torques in Topological Dirac Semimetals Misawa, T; Nomura, K Sci Rep, 2019, 9
  - 10. 1038/s41598-019-55802-7
- 3. Crystallization and re-melting of Sil-xGex alloy semiconductor during rapid cooling

Arivanandhan, M; Takakura, G; Sidharth, D; Kensaku, M; Shiga, K; Morito, H; Fujiwara, K

- J. Alloy. Compd., 2019, 798, pp. 493-499 10. 1016/j. jallcom. 2019. 05. 220
- 4. Influence of interfacial structure on propagating direction of small-angle grain boundaries during directional solidification of multicrystalline silicon Chuang, LC; Kiguchi, T; Kodama, Y; Maeda, K; Shiga, K; Morito, H; Fujiwara, K
   Scr. Mater. 2019, 172 pp. 105-109
  - Scr. Mater., 2019, 172, pp. 105-109 10. 1016/j.scriptamat. 2019. 07. 018
- Magnetic and magnetic inverse spin Hall effects in a non-collinear antiferromagnet Kimata, M; Chen, H; Kondou, K; Sugimoto, S; Muduli, PK; Ikhlas, M; Omori, Y Tomita, T; MacDonald, AH; Nakatsuji, S; Otani, Y Nature, 2019, 565 (7741), pp. 627 10. 1038/s41586-018-0853-0
- Magnetic ground state of the frustrated spin-1/2 chain compound beta-TeVO4 at high magnetic fields Pregelj, M; Zorko, A; Klanjsek, M; Zaharko, O; White, JS; Prokhnenko, O; Bartkowiak, M; Nojiri, H; Berger, H; Arcon, D Phys. Rev. B, 2019, 100(9) 10.1103/PhysRevB.100.094433
- The Characteristic Properties of Magnetostriction and Magneto-Volume Effects of Ni2MnGa-Type Ferromagnetic Heusler Alloys Sakon, T; Yamasaki, Y; Kodama, H; Kanomata, T; Nojiri, H; Adachi, Y Materials, 2019, 12 (22) 10. 3390/ma12223655
- Large Anomalous Hall Effect in Topological Insulators with Proximitized Ferromagnetic Insulators Mogi, M; Nakajima, T; Ukleev, V; Tsukazaki, A; Yoshimi, R; Kawamura, M; Takahashi, KS; Hanashima, T; Kakurai, K; Arima, T; Kawasaki, M; Tokura, Y Phys. Rev. Lett., 2019, 123(1) 10.1103/PhysRevLett. 123.016804
- 9. Giant thermoelectric power factor in ultrathin FeSe superconductor Shimizu, S; Shiogai, J; Takemori, N; Sakai, S; Ikeda, H; Arita, R; Nojima, T; Tsukazaki, A; Iwasa, Y Nat. Commun., 2019, 10 10.1038/s41467-019-08784-z
- Charge Excitations in Nd2-xCexCuO4 Observed with Resonant Inelastic X-ray Scattering: Comparison of Cu K-edge with Cu L-3-edge Ishii, K; Kurooka, M; Shimizu, Y; Fujita, M; Yamada, K; Mizuki, J J. Phys. Soc. Jpn., 2019, 88 (7) 10. 7566/JPSJ. 88. 075001
- 11. Observation of two types of charge-density-wave orders in superconducting La2-xSrxCuO4 Wen, JJ; Huang, H; Lee, SJ; Jang, H; Knight, J; Lee, YS; Fujita, M; Suzuki, KM; Asano, S; Kivelson, SA; Kao, CC; Lee, JS Nat. Commun., 2019, 10 10.1038/s41467-019-11167-z

Oxidation Annealing Effects on the Spin-Glass-Like Magnetism and Appearance of Superconductivity in T\*-type La1-x/2Eu1-x/2SrxCuO4 (0.14 <= x <= 0.28) Asano, S; Suzuki, KM; Kudo, K; Watanabe, I; Koda, A; Kadono, R; Noji, T; Koike, Y; Taniguchi, T; Kitagawa, S; Ishida, K; Fujita, M J. Phys. Soc. Jpn., 2019, 88(8) 10.7566/JPSJ. 88.084709 Spin current generation in organic antiferromagnets M. Naka, S. Hayami, Y. Yanagi, H. Kusunose, Y. Motome, H. Seo Nature Communications、10、2019年、4305 1-8 https://doi.org/10.1038/s41467-0 14. Role of Velocity Field and Principal Axis of Tilted Dirac Cones in Effective Hamiltonian of Non-Coplanar Nodal Loop Yoshikazu Suzumura, Takao Tsumuraya, Reizo Kato, Hiroyasu Matsuura, and Masao Ogata J. Phys. Soc. Jpn、88、2019年、124704 1-8 10.7566/JPSJ.88.124704 15. Critical Temperature in Bulk Ultrafine-Grained Superconductors of Nb, V, and Ta Processed by High-Pressure Torsion T. Nishizaki, K. Edalati, S. Lee, Z. Horita, T. Akune, T. Nojima, S. Iguchi, and T. Sasaki Materials Transactions、60、2019年、1367-1376 doi.org/10.2320/matertrans.MF201 16. Hydrostatic Pressure Effects on Superconducting Transition of Nanostructure 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 doi.org/10.1063/1.5083094 17. Muon-spin relaxation study of the spin correlations in the overdoped regime of electron-doped high-Tc cuprate superconductors M. A. Baqiya, T. Adačhi, A. Takahashi, T. Konno, T. Ohgi, I. Watanabe, Y. Koike Physical Review B、100、2020年、064514 1-5 10.1103/PhysRevB.100.064514 18. Spontaneous Magnetic Field near a Time-Reversal Symmetry Broken Surface State of YBCO Kazuhiro Kuboki Journal of the Physical Society of Japan、88. No.9、2019年、095002:1-2 10. 7566/JPSJ. 88. 095002 19. Lattice Dynamics Coupled to Charge and Spin Degrees of Freedom in the Molecular Dimer-Mott Insulator κ-(BEDT-TTF) 2Cu[N(CN)2]Cl Masato Matsuura, Takahiko Sasaki, Satoshi Iguchi, Elena Gati, Jens Müller, Oliver Stockert, Andrea Piovano, Martin Böhm, Jitae T. Park, Sananda Biswas, Stephen M. Winter, Roser Valent, Akiko Nakao, and Michael Lang PHYSICAL REVIEW LETTERS, 123, 2019年, 027601 1-6 10.1103/PhysRevLett.123.027601
20. Dynamic publicar publicar paderization and ESP halo hypping in As depend ailiaan 20. Dynamic nuclear polarization and ESR hole burning in As doped silicon J. Jarvinen, D. Zvezdov, J. Ahokas, S. Sheludyakov, L. Lehtonen, S. Vasiliev, L. Vlasenko, Y. Ishikawa, Y. Fujii Physical Chemistry Chemical Physics、2020年 10.1039/C9CP06859G ほか90件/90 other publications

#### B:材料設計研究部 Materials Design Division

12.

 Designing Rashba-Dresselhaus effect in magnetic insulators Kawano, M; Onose, Y; Hotta, C Commun. Phys., 2019, 2 10.1038/s42005-019-0128-6

- 2. Surface acoustic wave coupled to magnetic resonance on multiferroic CuB204 Sasaki, R; Nii, Y; Onose, Y Phys. Rev. B, 2019, 99(1) 10. 1103/PhysRevB. 99. 014418 3. Phase transformation mechanisms during Quenching and Partitioning of a ductile cast iron Nishikawa, AS; Miyamoto, G; Furuhara, T; Tschiptschin, AP; Goldenstein, H Acta Mater., 2019, 179, pp. 1-16 10. 1016/j. actamat. 2019. 08. 001 4. Strengthening Mechanisms in Ultrafine-Grained and Sub-grained High-Purity Aluminum Kamikawa, N; Hirochi, T; Furuhara, T Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci., 2019, 50A(1), pp. 234-248 10.1007/s11661-018-5007-3 5. Effect of Ferrite/Martensite Phase Size on Tensile Behavior of Dual-Phase Steels with Nano-Precipitation of Vanadium Carbides Chandiran, E; Sato, Y; Kamikawa, N; Miyamoto, G; Furuhara, T Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci., 2019, 50A(9), pp. 4111-4126 10. 1007/s11661-019-05353-3 6. Cesium desorption mechanism in Cs0.33W03 by first-principles molecular dynamics calculations
  - Yoshio, S; Adachi, K; Kubo, M J. Appl. Phys., 2019, 126(7)
  - 10. 1063/1. 5097416
- 7. Triboemission of hydrocarbon molecules from diamond-like carbon friction interface induces atomic-scale wear Wang, Y; Yamada, N; Xu, JX; Zhang, J; Chen, Q; Ootani, Y; Higuchi, Y; Ozawa, N; Bouchet, MID; Martin, JM; Mori, S; Adachi, K; Kubo, M Sci. Adv., 2019, 5(11) 10.1126/sciadv.aax9301
  2. Yaray pumping of the Th-220 puelear clock isomer
- X-ray pumping of the Th-229 nuclear clock isomer Masuda, T; Yoshimi, A; Fujieda, A; Fujimoto, H; Haba, H; Hara, H; Hiraki, T Kaino, H; Kasamatsu, Y; Kitao, S; Konashi, K; Miyamoto, Y; Okai, K; Okubo, S; Sasao, N; Seto, M; Schumm, T; Shigekawa, Y; Suzuki, K; Stellmer, S; Tamasaku, K; Uetake, S; Watanabe, M; Watanabe, T; Yasuda, Y; Yamaguchi, A; Yoda, Y; Yokokita, T; Yoshimura, M; Yoshimura, K Nature, 2019, 573 (7773), pp. 238 10. 1038/s41586-019-1542-3
   Until Vanda (K)
- 9. Influence of gas environment and heating on atomic structures of platinum nanoparticle catalysts for proton-exchange membrane fuel cells Yoshida, K; Zhang, XD; Shimada, Y; Nagai, Y; Hiroyama, T; Tanaka, N; Lari, L; Ward, MR; Boyes, ED; Gai, PL Nanotechnology, 2019, 30 (17) 10. 1088/1361-6528/aafele
- Dislocation Substructure Analysis in gamma '-Precipitated Ni-Based Alloy by X-Ray Diffraction Combined with Positron Annihilation Yonemura, M; Inoue, K Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci., 2019, 50A(7), pp. 3201-3212 10.1007/s11661-019-05228-7
- 11. Evolution of Quasi-Brittle Hydrogen-Assisted Damages in a Dual-Phase Steel Kumamoto, T; Koyama, M; Sato, K; Tsuzaki, K Mater. Trans., 2019, 60 (11), pp. 2368-2377 10. 2320/matertrans. MT-M2019196
- 12. EBSD- and ECCI-based Assessments of Inhomogeneous Plastic Strain Evolution Coupled with Digital Image Correlation Kakimoto, R; Koyama, M; Tsuzaki, K ISIJ Int., 2019, 59 (12), pp. 2334-2342 10. 2355/isijinternational. ISIJINT-2019-232
- 13.

Brass-texture induced grain structure evolution in room temperature rolled ODS copper Aghamiri, SMS; Oono, N; Ukai, S; Kasada, R; Noto, H; Hishinuma, Y; Muroga, 1 Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process., 2019, 749, pp. 118-128 10.1016/j.msea.2019.02.019

- 14. Micro- and macro-elastic properties of tungsten fiber-reinforced tungsten composites probed by nano-indentation and laser ultrasonics Lee, HT; Ando, S; Coenen, JW; Mao, Y; Kasada, R; Riesch, J; Ueda, Y Nucl. Mater. Energy, 2019, 19, pp. 262-266 10. 1016/j. nme. 2019. 03. 001
- Local distribution of orientation relationship and microstructure evolution of lath martensite in an ultra-low-carbon steel T. Hayashi, S. Morito, T. Ohba Scripta Materialia、180、2020年、43835 https://doi.org/10.1016/j.script
- 16. Computational model for friction force microscopy: stick-slip motion and thermal energy on surface Yasuhiro Senda Applied Physics Express、12、2019年、45505
- Luminescence properties of scintillators in soft X-ray region Takeo Ejima, Shunsuke Kurosawa, Akihiro Yamaji, Tadashi Hatano, Toshitaka Wakayama, Takeshi Higashiguchi, Mamoru Kitaura Journal of Luminescence, 219、2020年、116850 1-9 10.1016/j.jlumin.2019.116850
- On the luminescence origin in Y2Si05:Ce and Lu2Si05:Ce single crystals
   V. Babin, V.V. Laguta, M. Nikl, J. Pejchal, A. Yoshikawa, S. Zazubovich Optical Materials, 103, 2020年, 109832 (1-10) 10.1016/j.optmat.2020.109832
- Scintillation properties of Gd3Al2Ga3O12:Ce, Li and Gd3Al2Ga3O12:Ce, Mg single crystal scintillators: A comparative study Chewpraditkul, W; Pattanaboonmee, N; Sakthong, O; Wantong, K; Chewpraditkul, W; Yoshikawa, A; Kamada, K; Kurosawa, S; Szczesniak, T; Moszynski, M; Babin, V; Nikl, M Opt. Mater., 2019, 92, pp. 181-186 10. 1016/j.optmat. 2019. 04. 023
- 20. Lead-free piezoelectric crystals grown by the micro-pulling down technique in the BaTi03-CaTi03-BaZrO3 system Veber, P; Bartosiewicz, K; Debray, J; Alombert-Goget, G; Benamara, O; Motto-Ros, V; Thi, MP; Borta-Boyon, A; Cabane, H; Lebbou, K; Levassort, F; Kamada, K; Yoshikawa, A; Maglione, M Crystengcomm, 2019, 21 (25), pp. 3844-3853 10. 1039/c9ce00405j

ほか82件/82 other publications

## C:物質創製研究部

#### **Materials Development Division**

 Feasible transformation of MgCo204 from spinel to defect rocksalt structure under electron irradiation Okamoto, NL; Shimokawa, K; Tanimura, H; Ichitsubo, T Scr. Mater., 2019, 167, pp. 26-30 10. 1016/j. scriptamat. 2019. 03. 034
 Decreasing activation energy of fast relaxation processes in a metallic glass during aging

Luckabauer, M; Hayashi, T; Kato, H; Ichitsubo, T Phys. Rev. B, 2019, 99(14) 10. 1103/PhysRevB. 99. 140202

- Strong magnetochiral dichroism for visible light emission in a rationally designed paramagnetic enantiopure molecule Taniguchi, K; Nishio, M; Kishiue, S; Huang, PJ; Kimura, S; Miyasaka, H Phys. Rev. Mater., 2019, 3(4) 10.1103/PhysRevMaterials. 3.045202
- Novel Co-rich high performance twinning-induced plasticity (TWIP) and transformation-induced plasticity (TRIP) high-entropy alloys Wei, DX; Li, XQ; Jiang, J; Heng, WC; Koizumi, Y; Choi, WM; Lee, BJ; Kim, HS Kato, H; Chiba, A Scr. Mater., 2019, 165, pp. 39-43 10. 1016/j. scriptamat. 2019. 02. 018

5.	Phase-field investigation of the coarsening of porous structures by surface
	diffusion Anglin - Day Buchet - My Wala - Th Kata - H
	Geslin, PA, Buchet, M, Wada, I, Kato, H Phys. Rev. Mater. 2010, 3(8)
	10 1103/PhysRevMaterials 3 083401
6.	Partial structure investigation of the traditional bulk metallic glass
	Hosokawa S: Berar JE: Boudet N: Pilgrim WC: Pusztai I: Hiroi S:
	Maruvama, K; Kohara, S; Kato, H; Fischer, HE; Zeidler, A
	Phys. Rev. B, 2019, 100 (5)
_	10. 1103/PhysRevB. 100. 054204
7.	Spinmotive force in the out-of-plane direction generated by spin wave
	excitations in an exchange-coupled bilayer element
	Zhou, W, Seki, I, Illialliura, $\Pi$ , Ieda, J, Takanashi, K Phys. Rev. B 2010 100(0)
	10 1103/PhysRevB 100 094424
8.	Real-time observation of X-ray-induced intramolecular and interatomic
	electronic decay in CH2I2
	Fukuzawa, H; Takanashi, T; Kukk, E; Motomura, K; Wada, SI; Nagaya, K; Ito,
	Y; Nishiyama, I; Nicolas, C; Kumagai, Y; Iablonskyi, D; Mondal, S; Taabibana, T; Yau, D; Yamada, S; Sakakibara, Y; Aaa, K; Sata, Y; Sakai, T;
	Matsunami K'Ilmemoto T'Kariyazono K'Kajimoto S'Sotome H'Johnsson
	P; Schoffler, MS; Kastirke, G; Kooser, K; Liu, XD; Asavei, T; Neagu, L;
	Molodtsov, S; Ochiai, K; Kanno, M; Yamazaki, K; Owada, S; Ogawa, K;
	Katayama, T; Togashi, T; Tono, K; Yabashi, M; Ghosh, A; Gokhberg, K;
	Cederbaum, LS; Kulett, AI; Fukumura, H; Kishimoto, N; Rudenko, A; Miron, C; Kono, H; Joda, K
	Nat Commun 2019 10
	10. 1038/s41467-019-10060-z
9.	In Situ Microscopic Observation on Surface Kinetics in Optical Trapping-
	Induced Crystal Growth: Step Formation, Wetting Transition, and Nonclassica
	Growth Nijpomi H: Sugiyama T: Hijbara T: Guo SX: Nozawa J: Okada J: Omatsu
	T; Uda, S
	Cryst. Growth Des., 2019, 19(7), pp. 4138-4150
10	IV. IVZI/ACS. Cg0. 9000000 Superconductivity of the hydrogen-rich metal hydride LiEMoH11 under high
10.	pressure
	Meng, DZ; Sakata, M; Shimizu, K; Iijima, Y; Saitoh, H; Sato, T; Takagi, S;
	Orimo, S
	Phys. Rev. B, 2019, 99 (2) 10, 1102 (Phys. Rev. B, 2019, 99 (2)
11	TU. TTU3/PRIVSREVD. 99. U24308 Titanium local coordination environments in Cretaceous-Paleogene and
	Devonian-Carboniferous boundary sediments as a possible marker for large
	meteorite impact.
	Tsubasa Tobase, Akira Yoshiasa, Toshifumi Komatsu, Takumi Maekawa, Hidetomo
	Hongu, Maki Ukube, Hiroshi Arima and Kazumasa Sugiyama
	Physics and Gnemistry of Minerals、40、2019年、075-085 https://doi.org/10.1007/s00269-0
12	
•	Natural argonic with a unique order atsucture: notantial for new sucrtum
	matural arsenic with a unique order structure, potential for new quantum materials
	Akira Yoshiasa. Makoto Tokuda. Masaaki Misawa Fuvuki Shimojo Kojchi Momma
	Ritsuro Miyawaki, Satoshi Matsubara, Akihiko Nakatsuka and Kazumasa Sugiyama
	Scientific Reports、volume 9、2019年、Article number: 6275
	https://doi.org/10.1038/s41598-0
10	

13.

Fine-structures of planar deformation features in shocked olivine: a comparison between Martian meteorites and experimentally shocked basalts as an indicator for shock pressure Takenouchi A., Mikouchi T., Kobayashi T., Sekine T., Yamaguchi A. and Ono H. Meteoritics and Planet. Sci.、54、2019年、1990-2005 10.1111/maps.13367

 Improvement of Hen Egg White lysozyme Crystal Quality by Control of Dehydration Process, H. Koizumi, S. Uda, K. Tsukamoto, K. Hanada, M. Tachibana, and K. Kojima Crystal Growth & Design、19、2019年、5955-5960 10. 1021/acs. cgd. 9b01084 15. Structural-order dependence of anomalous Hall effect in Co2MnGa topological semimetal thin films Q. Wang, Z. Wen, T. Kubota, T. Seki, and K. Takanashi Appl. Phys. Lett.、115、2019年、252401 1-5 10.1063/1.5127553 16. Spin-charge conversion in NiMnSb Heusler alloy films, Z. Wen, Z. Qiu, S. Töllle, C. Gorini, T. Seki, D. Hou, T. Kubota, U. Eckern, E. Saitoh, and K. Takanashi Science Advances、5、2019年、eaaw9337-1-7 10.1126/sciadv.aaw9337 17. Metal Hydrides: Epitaxial Growth and Electronic Properties Ryota Shimizu, Hiroyuki Oguchi, and Taro Hitosugi J. Phys. Soc. Jpn. 89, 2020年、51012 10.7566/JPSJ. 89.051012 18. Epitaxial Growth of Single-Phase Magnesium Dihydride Thin Films Ryota Shimizu, Takuya Kakinokizono, Igseon Gu, and Taro Hitosugi Inorg. Chem. 、58、2019年、15354-15358 https://doi.org/10.1021/acs.inor 19. Impact of Group 10 Metals on the Solvent-induced Disproportionation of o-Semiquinonato Complexes hota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang Chem. Eur. J. 、25、2019年、8268-8278 10.1002/chem.201900172 20. Metal-organic-framework-derived porous 3D heterogeneous NiFex/NiFe204@NC nanoflowers as highly stable and efficient electrocatalysts for the oxygenevolution reaction Jia Zhao, Xu Zhang, Ming Liu, Yi-Zhan Jiang, Min Wang, Zhao-Yang L and Zhen Zhou Journal of Materials Chemistry A、7、2019年、21338-21348 10.1039/c9ta08077e ほか110件/110 other publications

## D:材料プロセス·評価研究部

#### Materials Processing and Characterization Division

- Development of low-Young's modulus Ti-Nb-based alloys with Cr addition Li, Q; Ma, GH; Li, JJ; Niinomi, M: Nakai, M; Koizumi, Y; Wei, DX; Kakeshita, T; Nakano, T; Chiba, A; Liu, XY; Zhou, K; Pan, D J. Mater. Sci., 2019, 54(11), pp. 8675-8683 10. 1007/s10853-019-03457-0
   Tuning strain -induced gamma-to-epsilon martensitic transformation of biomedical Co-Cr-Mo alloys by introducing parent phase lattice defects Mori, M; Yamanaka, K; Sato, S; Tsubaki, S; Satoh, K; Kumagai, M; Imafuku, M Shobu, T; Chiba, A J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 2019, 90, pp. 523-529 10. 1016/j. jmbbm. 2018. 10. 038
   Effects of Fe on Microstructures and Mechanical Properties of Ti-15Nb-25Zr-(0, 2, 4, 8)Fe Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering Li, Q; Yuan, XF; Li, JJ; Wang, P; Nakai, M; Niinomi, M; Nakano, T; Chiba, A Liu, XY; Pan, D
  - Liu, XY; Pan, D Mater. Trans., 2019, 60 (9), pp. 1763–1768
- 10.2320/matertrans.ME201913
   Effect of Pre-Oxidation on High Temperature Oxidation and Corrosion Behavior of Co-Al-W-Based Superalloy Gao, B; Wang, L; Song, X; Liu, Y; Yang, SY; Akihiko, C Acta Metall. Sin., 2019, 55(10), pp. 1273-1281 10.11900/0412.1961.2019.00032

5. Magnetic-Field-Induced Phenomena in the Paramagnetic Superconductor UTe2 Knafo, W; Valiska, M; Braithwaite, D; Lapertot, G; Knebel, G; Pourret, A; Brison, JP; Flouquet, J; Aoki, D J. Phys. Soc. Jpn., 2019, 88 (6) 10. 7566/JPSJ. 88. 063705 6. Electronic Structure of UTe2 Studied by Photoelectron Spectroscopy Fujimori, S; Kawasaki, D; Takeda, Y; Yamagami, H; Nakamura, A; Homma, Y; Aoki, D J. Phys. Soc. Jpn., 2019, 88 (10) 10. 7566/JPSJ. 88. 103701 7. Fermi-surface selective determination of the g-factor anisotropy in URu2Si2 Bastien, G; Aoki, D; Lapertot, G; Brison, JP; Flouquet, J; Knebel, G Phys. Rev. B, 2019, 99 (16) 10. 1103/PhysRevB. 99. 165138 Spin-Triplet p-Wave Superconductivity Revealed under High Pressure in UBe13 Shimizu, Y; Braithwaite, D; Aoki, D; Salce, B; Brison, JP Phys. Rev. Lett., 2019, 122(6) 10.1103/PhysRevLett. 122.067001 9. De Haas-van Alphen Experiment and Fermi Surface Properties in Field-Induced Ferromagnetic State of MnP Kawakatsu, S; Kakihana, M; Nakashima, M; Amako, Y; Nakamura, A; Aoki, D; Takeuchi, T; Harima, H; Hedo, M; Nakama, T; Onuki, Y J. Phys. Soc. Jpn., 2019, 88 (4) 10. 7566/JPSJ. 88. 044705 Effects of heat treatment and in situ high-temperature X-ray diffraction study on the formation of ferroelectric epitaxial Y-doped Hf02 film Mimura, T; Shimizu, T; Kiguchi, T; Akama, A; Konno, TJ; Katsuya, Y; Sakata, 0; Funakubo, H Jpn. J. Appl. Phys., 2019, 58 10.7567/1347-4065/aafed1 11. Short range biaxial strain relief mechanism within epitaxially grown BiFeO3 Bae, IT; Yasui, S; Ichinose, T; Itoh, M; Shiraishi, T; Kiguchi, T; Naganuma, Н Sci Rep. 2019, 9 10.1038/s41598-019-42998-x 12. Evaluation of spatial and temporal resolution on in situ annealing aberration-corrected transmission electron microscopy with proportionalintegral-differential controller Shimada, Y; Yoshida, K; Inoue, K; Shiraishi, T; Kiguchi, T; Nagai, Y; Konno, ΤJ Microscopy, 2019, 68 (3), pp. 271–278 10.1093/jmicro/dfz010 13. Rapid and Simple Identification of Free Magnesia in Steelmaking Slag Used for Road Construction Using Cathodoluminescence Imashuku, S; Tsuneda, H; Wagatsuma, K Metall. Mater. Trans. B-Proc. Metall. Mater. Proc. Sci., 2020, 51(1), pp. 27-34 10. 1007/s11663-019-01724-8 14. Characteristics of the transient signal from pulsed glow discharge plasma for atomic emission analysis Wagatsuma, K Appl. Spectrosc. Rev., 2020, 55(1), pp. 76-86 10. 1080/05704928. 2019. 1588742 15. Energy of the 229Th Nuclear Clock Isomer Determined by Absolute  $\gamma$ -ray Energy Difference A. Yamaguchi, H. Muramatsu, T. Hayashi, N. Yuasa, K. Nakamura, M. Takimoto, H. Haba, K. Konashi, M. Watanabe, H. Kikunaga, K. Maehata, N. Y. Yamasaki, and K. Mitsuda Physical Review Letters、123巻、2019年、222501 10.1103/PhysRevLett.123.222501

- 16. Glow discharge plasma ionization mass spectrometry for direct detection of oxygenated organic compounds in the gas-phase Yoko Nunome, Kenji Kodama, and Kazuaki Wagatsuma Anal. Sci., 36, 2020年、269-276 doi.org/10.2116/analsci.19P252
- Optical properties and flexural strength of translucent zirconia layered with high-translucent zirconia Takanori Sakai, Toru Sato, Ryuichi Hisanaga, Akimasa Shinya, Shinji Takemoto, Masao Yoshinari. Dental Materials Journal、38・3、2019年、368-377 https://doi.org/10.4012/dmj.201
- X-ray pumping of the 229Th nuclear clock isomer
   T. Masuda, A. Yoshimi, A. Fujieda, H. Fujimoto, H. Haba, H. Hara, T. Hiraki, H. Kaino, Y. Kasamatsu, S. Kitao, K. Konashi, Y. Miyamoto, K. Okai, S. Okubo, N. Sasao, M. Seto, T. Schumm, Y. Shigekawa, K. Suzuki, S. Stellmer, K. Tamasaku, S. Uetake, M. Watan Nature, 573, 2020年, 238-242 https://doi.org/10.1038/s41586-0
   Former M. Batan State and State
- Favorable modulation of osteoblast cellular activity on Zr-modified Co-Cr-Mo alloy: The significant impact of zirconium on cell-substrate interactions
   Na Gong, Lvan Montes, Krishna C. Nune, R. Devesh Kumar Misra, Kenta
   Yamanaka, Manami Mori, Akihiko Chiba
   Journal of Biomedical Materials Research-Part B Applied Biomaterials, 108,
   2020年、1518-1526
   20. Effect of multipass thermomechanical processing on the corrosion behaviour
- of biomedical Co—Cr—Mo alloys Kenta Yamanaka, Manami Mori, Ika Kartika, Moch. Syaiful Anwar, Koji Kuramoto, Shigeo Sato, Akihiko Chiba Corrosion Science、148、2019年、178-187

ほか68件/68 other publications

## 国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表 Presentations at international conferences, domestic conferences, symposiums, etc.

Category	Number
材料物性研究部 Materials Property Division	22
材料設計研究部 Materials Design Division	56
物質創製研究部 Materials Development Division	73
材料プロセス・評価研究部 Materials Processing and Characterization Divi	38
ワークショップ Workshop	3



発 行 日	2020 年 12 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

\_\_\_\_\_