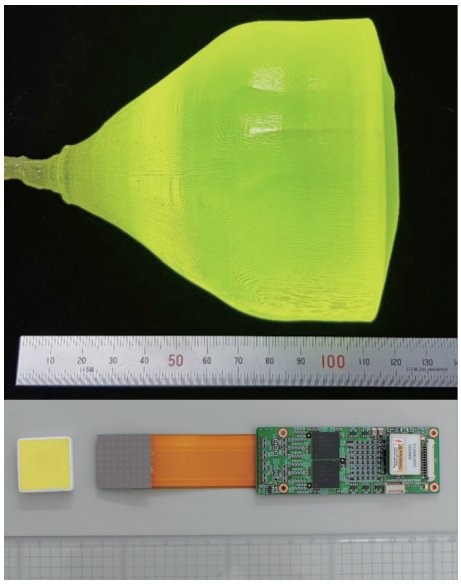
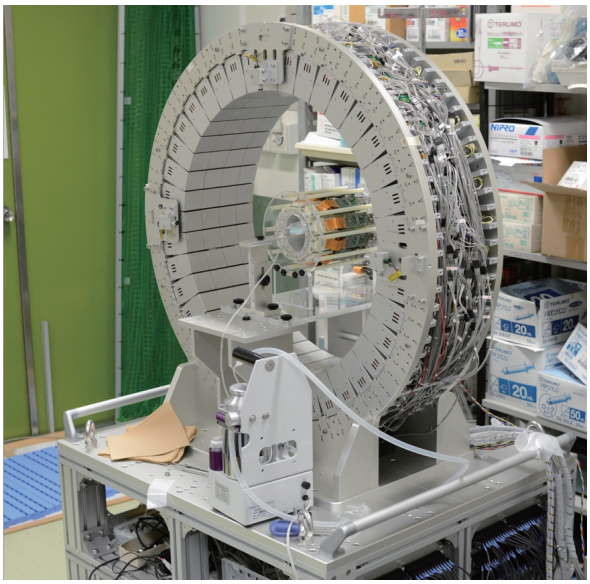
TOHOKU UNIVERSITY

Research

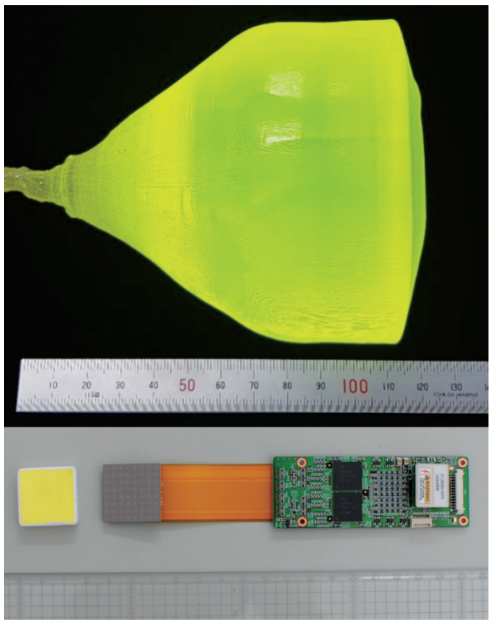
令和2年度
東北大学金属材料研究所
研究部共同研究報告

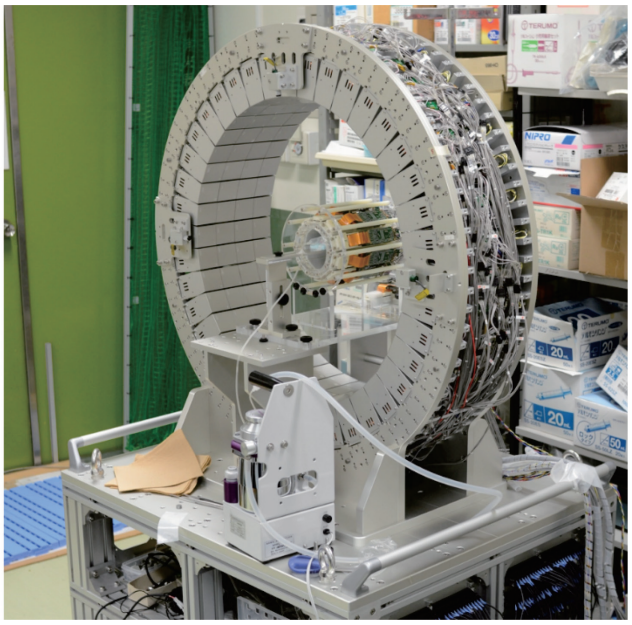
Research Activity of RDG Collaboration Research in 2020,
Institute for Materials Research, Tohoku University.





2021.12





A scatterer detector are with $Gd_3(Al_2,Ga_3)O_{12}$:Ce (GAGG:Ce) scintillators (left), which realizes the second prototype of a whole gamma imaging (WGI) system (right). GAGG:Ce was originally developed by Tohoku University. Imaging of phantoms and small animals was demonstrated by a new concept of positron emission tomography combined Compton imaging was experimentally for earlier cancer diagnosis.

* Taiga Yamaya
National Institutes for Quantum Science and Technology

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 66 件、令和元年度に 109 件、令和 2 年度に 148 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 2 年度の研究部の共同研究では、国立大学 83 件、公立大学 7 件、私立大学 13 件、国立共同利用機関 4 件、国立研究開発法人 12 件、高等専門学校 5 件、その他の国内研究機関等 1 件、海外機関 39 件の合計で 164 件が採択されました。本報告は令和 2 年度に行われたこれらの研究部共同研究報告書をまとめたもので、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、新素材共同研究開発センター、強磁場超伝導材料研究センター、計算材料学センターおよび中性子物質材料研究センター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。

令和 3 年12月

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, 2020”. This report contains scientific highlights and the corresponding statistical data on the collaborative research projects for the fiscal year 2020. 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 66 and 109 and 148 international projects in 2018 and 2019 and 2020, 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 2020, in the Research Divisions, a total of 164 projects were undertaken in the category of collaborative research. This activity report is a compilation of those studies conducted in 2020.

In addition to the activity reports listed here, 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.

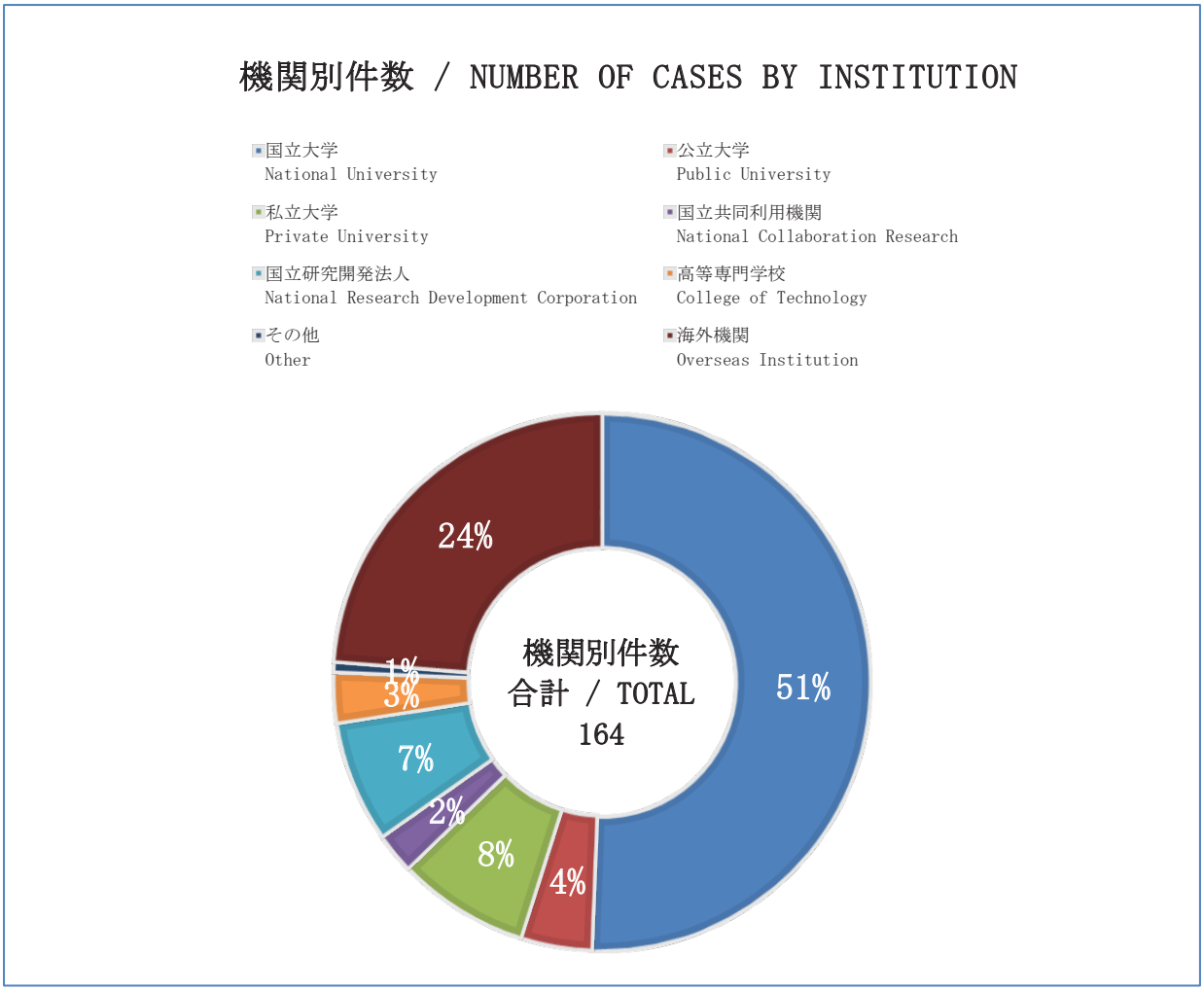
Research Committee for Institute for Materials Research, Chairman, Kazumasa Sugiyama

December 2021

令和2年度　研究部共同研究　採択一覧
List of RDG collaboration research in FY2020 Adoption

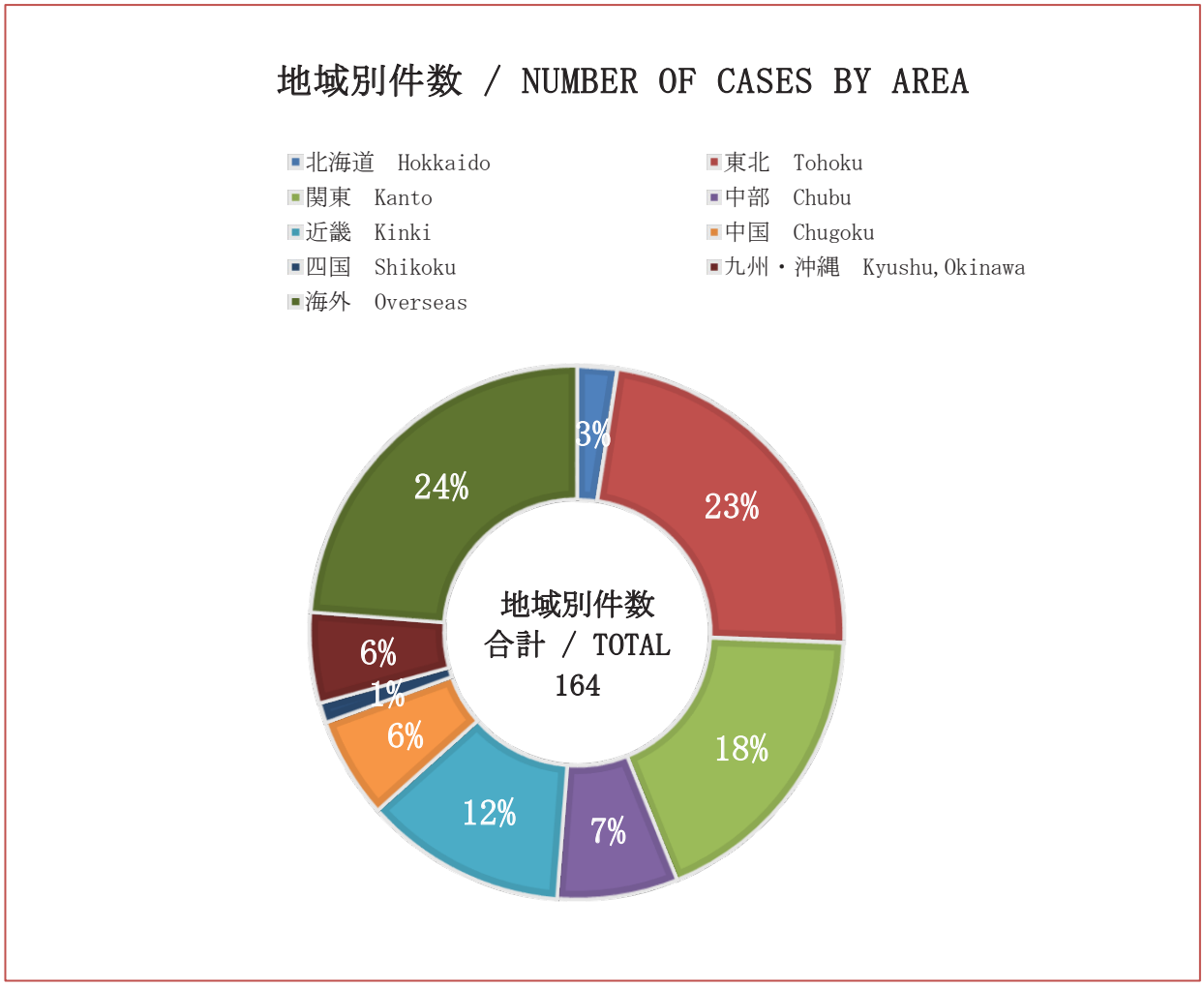
機関別件数
Number of cases by institution

機関/INSTITUTION	件数/NUMBER
国立大学 National University	83
公立大学 Public University	7
私立大学 Private University	13
国立共同利用機関 National Collaboration Research	4
国立研究開発法人 National Research Development Corporation	12
高等専門学校 College of Technology	5
その他 Other	1
海外機関 Overseas Institution	39
合計　Total	164



地域別件数
Number of cases by area

地域/AREA	件数/NUMBER
北海道　Hokkaido	4
東北　Tohoku	38
関東　Kanto	30
中部　Chubu	12
近畿　Kinki	20
中国　Chugoku	10
四国　Shikoku	2
九州・沖縄　Kyushu,Okinawa	9
海外　Overseas	39
合計　Total	164

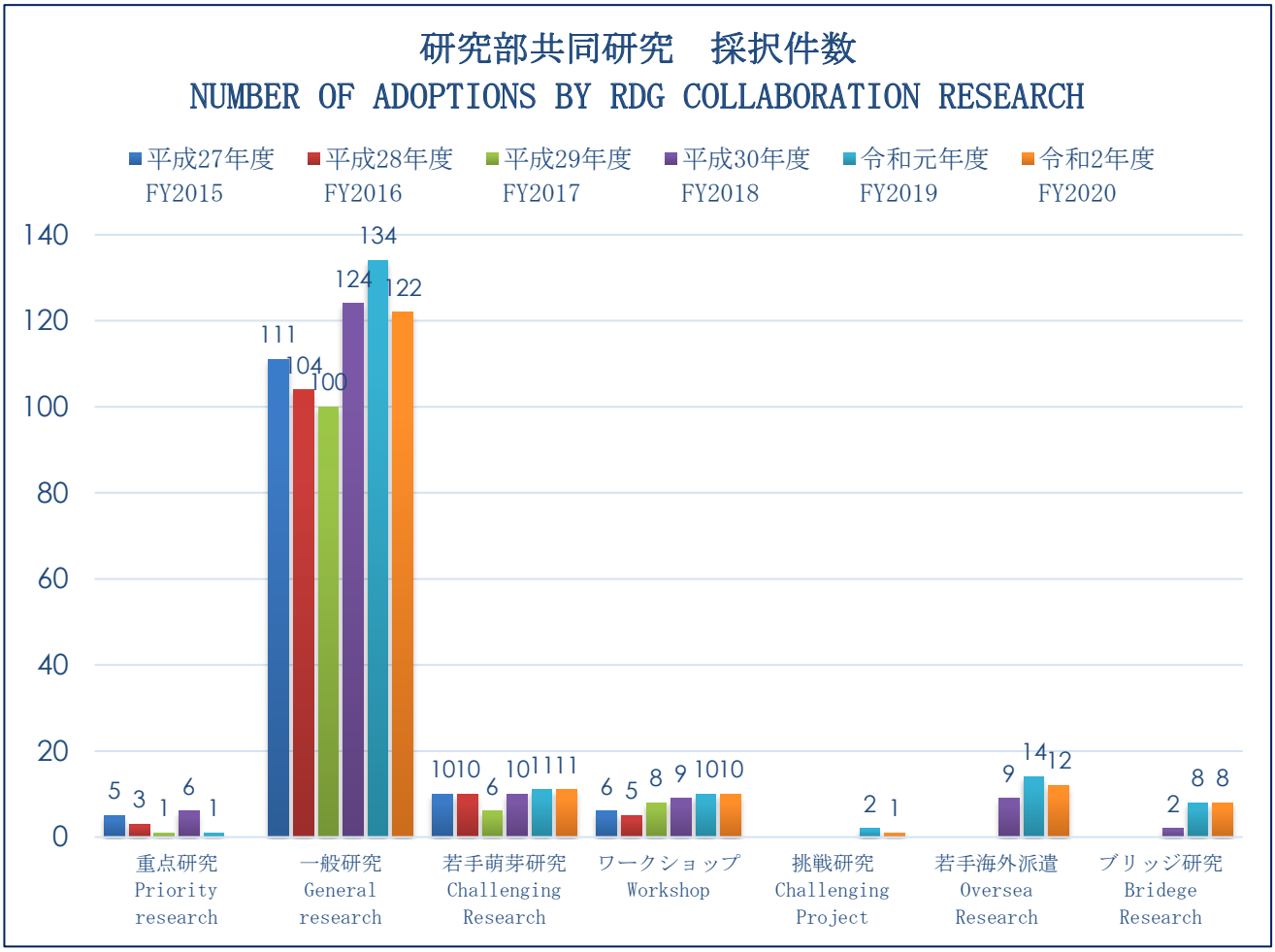


研究部共同研究等件数調べ
Number of RDG collaboration research

FY2015～FY2020

	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		計	
	Priority research		General research		Challenging Research		Workshop		Challenging Project		Oversea Research		Bridege Research		Total	
	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
令和2年度 FY2020			123	122	11	11	10	10	1	1	12	12	8	8	165	164

※追加申請を含む / Include additional proposal



目　　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
   （日本原子力研究開発機構 /Japan Atomic Energy Agency）…… A1

2. アルミニウム印刷ペーストを用いた IV 族共晶エピタキシャル成長のその場観察 /In situ observation of group-IV eutectic epitaxy using Al-based screen-printing pastes
   宮本 聡 /Satoru Miyamoto
   （名古屋大学 /Nagoya University）…… A4

3. Investigation of the impurity effect on grain-boundary formation during unidirectional solidification of multicrystalline Si
   渡辺 万三志 /Masashi Watanabe
   （Lehigh University）…… A6

4. 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 /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 /Japan Atomic Energy Agency）…… A8

5. 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）…… A12

6. 金属微粒子を用いた糖認識センサーのデバイス化の研究 /Study on development of sugar sensor with gold nano particlesm
   後藤 貴行 /Takayuki Goto
   （上智大学 /Sophia University）…… A14

7. 量子スピン液体物質 κ -$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu_2(CN)_3$ における格子ダイナミクスの研究 /Study of lattice contribution to the quantum spin liquid properties in molecular dimer-Mott insulator κ -$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu_2(CN)_3$
松浦 直人 /Masato Matsuura
（総合科学研究機構 /Comprehensive Research Organization for Science and Society）…… A16

8. 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）…… A18

9. 有機分子配列がもたらすスピン軌道結合物性の研究 /Effects of molecular spin-orbit coupling on electronic properties in organic conductors
中 惇 /Makoto Naka
（早稲田大学 /Waseda University） …… A21

10. La 核高偏極実現のためのフェロブスカイト系 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 Iinuma
（広島大学 /Hiroshima University）…… A26

11. Floating Zone 法による準結晶関連物質の単結晶合成 /The single crystal growth of quasicrystal and its approximants by floating zone method
鈴木 慎太郎 /Shintaro Suzuki
（東京理科大学 /Tokyo University of Science） …… A28

12. 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）…… A30

13. Development of Sn based novel high entropy alloy for thermoelectric applications
Mukannan Arivanandhan
（Anna University）…… A33

B: 材料設計研究部

Materials Design Division

1. 鉄鋼における析出強化機構のサイズ依存性評価 /Size-dependent strengthening mechanism of nanoscopic precipitations in steels
渡邊 育夢 /Ikumu Watanabe
（物質・材料研究機構 /National Institute for Materials Science） …… B1

2. 低・中炭素鋼の調和組織制御による組織形成と力学特性 - 新たな BiM 法の提案も含めて -/Microstructure and mechanical properties of a harmonic structure designed Low and Medium C steels
飴山 惠 /Kei Ameyama
（立命館大学 /Ritsumeikan University） …… B3

3. 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）…… B9

4. α鉄における侵入型溶質原子と置換型溶質原子のナノクラスタ形成 /Formation of nanoclusters of interstitial and substitutional solute atoms in α -iron
沼倉 宏 /Hiroshi Numakura
（大阪府立大学 /Osaka Prefecture University）…… B12

5. 耐摩耗性向上を目指した窒化処理技術の開発 /Development of nitriding treatment to improve wear resistance
鈴木 庸久 /Tsunehisa Suzuki
（秋田県立大学 /Akita Prefectural University）…… B15

6. 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）…… B18

7. Molecular Dynamics Simulation on Thermal Stability and Tribological Properties of Doped Amorphous Carbon Coating
許 競翔 /Jingxiang Xu
（中国上海海洋大学 /Shanghai Ocean University）…… B21

8. 低合金 TRIP 鋼板の疲労特性およびプレス成形性（TRIP 型マルテンサイト鋼板の衝撃特性に及ぼす水素の影響）/Fatigue Properties and Press Formability of High Strength Low Alloy TRIP Steel Sheets (Effect of Hydrogen Embrittlement on Impact Properties in TRIP-Aided Martensitic Steel Sheet)
長坂 明彦 /Akihiko Nagasaka
（長野工業高等専門学校 /National Institute of Technology, Nagano College）…… B25

9. 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）…… B29

10. 鉛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 / Investigation for Al-added low-activation vanadium alloys compatible with liquid metals containing lead
長坂 琢也 /Takuya Nagasaka
（核融合科学研究所 /National Institute for Fusion Science）…… B32

11. 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）…… B34

12. 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 /Effect of Hydrogen on surface hardness in ion-irradiated metals
佐藤 紘一 /Koichi Sato
（鹿児島大学 /Kagoshima University）…… B36

13. Ac ならびにその娘核種 , 親核種のキレート剤の探査 /Exploring the chelate ligand for Actinium and its related nuclei
中瀬 正彦 /Masahiko Nakase
（東京工業大学 /Tokyo Institute of Technology）…… B38

14. 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 dislocation and irradiation defects in high entropy alloys
藪内 聖皓 /Kiyohiro Yabuuchi
（京都大学 /Kyoto University）…… B40

15. 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 on mechanism of material property degradation by high-energy particles irradiation
宮澤 健 /Takeshi Miyazawa
（東北大学 /Tohoku University） …… B43

16. 中性子シンチレータ用途向けの Pr および Ce 共ドープ APLF ガラスの材料設計と開発 /Materials design and development of Pr and Ce co-doped APLF glasses for neutron scintillator applications
エンピゾ メルヴィンジョン /MelvinJohn Empizo
（大阪大学 /Osaka University）…… B45

17. 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）…… B49

18. 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 /Development of a novel high energy resolution scintillator and its application for nuclear medicine
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） …… B52

19. 二重ベータ崩壊探索用シンチレータ結晶の新規開発 /Development of new scintillator crystal for double beta decay search
飯田 崇史 /Takashi Iida
（筑波大学 /Tsukuba University）…… B56

20. 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 /Study on oxide crystal growth by micro-pilling-down technique
太子 敏則 /Toshinori Taishi
（信州大学 /Shinshu University） …… B59

21. Band Gap Calculations of XAG (X = Y, Lu and Gd) Crystals for Scintillator Applications
ムイ ヴィエト・ロン /Luong Viet Mui
（大阪大学 /Osaka University）…… B61

22. ニュートリノ質量分光に向けた固体標的開発 /Development of solid target for neutrino mass spectroscopy
原 秀明 /Hideaki Hara
（岡山大学 /Okayama University）…… B64

23. 超高温耐久性を有する新規共晶体材料の開発 /Development of novel eutectic materials with ultra-high temperature durability
荻野 拓 /Hiraku Ogino
（産業技術総合研究所 /National Institute of Advanced Industrial Science and Technology） …… B66

24. 紫外発光アルミン酸亜鉛蛍光体薄膜の固体デバイス化の検討 /Solid device examination of zincalminate ultra-violet emitting thin film
小南 裕子 /Hiroko Kominami
（静岡大学 /Shizuoka University） …… B68

25. シンチレーション検出器の波形解析による粒子識別技術の開発 /Development of the particle-identification technique for scintillation detectors
川畑 貴裕 /Takahiro Kawabata
（大阪大学 /Osaka University） …… B71

26. IR-FZ 法により育成された結晶中の欠陥低減のための集中加熱条件の探索 / Exploration of convergent heating condition for reducing the defects in the crystal grown by the IR-FZ method
綿打 敏司 /Satoshi Watauchi
（山梨大学 /Yamanashi University） …… B73

27. 共晶体シンチレータの特性評価と応用 /Characterization and application of eutectic scintillators
高橋 弘充 /Hiromitsu Takahashi
（広島大学 /Hiroshima University） …… B77

C: 物質創製研究部

Materials Development Division

1. $Au_{1-x}Ag_xTe_2$ sylvanite の結晶構造精密化と金化合物の熱電特性 /Crystal structure refinement of $Au_{1-x}Ag_xTe_2$ sylvanite and thermoelectric properties of gold compounds
吉朝 朗 /Akira Yoshiasa
（熊本大学 /Kumamoto University）…… C1

2. 地球外試料に含まれる鉄ニッケル合金の結晶構造と形成過程 /Structural analysis of Fe-Ni metal in extraterrestrial materials and implications for their formation histories
三河内 岳 /Takashi Mikouchi
（東京大学 /The University of Tokyo）…… C6

3. 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）…… C9

4. 三次元トンネル構造をもつ GTS 型多孔性珪チタン酸塩の Sr イオン交換特性と結晶構造 /Sr ion exchange property and crystal structure of GTS-type microporous titanosilicates
中塚 晃彦 /Akihiko Nakatsuka
（山口大学 /Yamaguchi University）…… C11

5. 藍鉄鉱 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 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 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
大嶋 江利子 /Eriko Ohshima
（一関工業高等専門学校 /National Institute of Technology, Ichinoseki College）
…… C14

6. 高圧下単結晶中性子回折実験のための金属ガラスシリンダーの開発 /Application of metallic glass for pressure cells for single crystal neutron diffraction
小松 一生 /Kazuki Komatsu
（東京大学 /The University of Tokyo）…… C17

7. 難溶性薬物の非晶質ナノ粒子に関する構造学的検討 /Structural study on amorphous nanoparticles of poorly water-soluble compounds
門田 和紀 /Kazunori Kadota
（大阪薬科大学 /Osaka University of Pharmaceutical Sciences）…… C19

8. 複雑結晶構造をもつ化合物に存在する短距離 / 中距離秩序の解明 /Investigation of short/medium range order in compounds with complex crystal structures
湯蓋 邦夫 /Kunio Yubuta
（九州大学 /Kyushu University） …… C21

9. 機能性磁性材料における磁気弾性効果の研究 /Magnetoelastic effect in functional magnetic materials
鈴木 茂 /Shigeru Suzuki
（東北大学 /Tohoku University） …… C23

10. 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）…… C25

11. X 線非弾性散乱による金属ガラスの弾性的不均質性の研究 /Study of elastic heterogeneity in metallic glasses by inelastic x-ray scattering
細川 伸也 /Shinya Hosokawa
（熊本大学 /Kumamoto University）…… C28

12. Mg 金属を負極に用いる Na-Mg デュアルイオン蓄電池用電解液の研究 /Study on Electrolytes for Na-Mg Dual Ion Rechargeable Batteries using Mg Metal as the Negative Electrode
八木 俊介 /Shunsuke Yagi
（東京大学 /The University of Tokyo）…… C30

13. リチウムイオン二次電池正極材料の価電子帯電子状態の直接観察 /Direct observation of valence band electronic states of lithium-ion secondary battery positive materials.
大石 昌嗣 /Masatsugu Oishi
（徳島大学 /Tokushima University）…… C33

14. 気体吸蔵により特異な磁気挙動を示す多孔性配位高分子の電子状態と磁気的相互作用の解明：実験と理論との共同研究 /Elucidation of electronic structure and magnetic interactions of porous coordination polymer that shows characteristic magnetic behavior by gas-sorption: Collaboration between theory and experiment
北河 康隆 /Yasutaka Kitagawa
（大阪大学 /Osaka University）…… C36

15. 多重外場応答型錯体の設計 /Design of Multi-stimulus Responsive Metal Complex
張 浩徹 /Chang Hochol
（中央大学 /Chuo University） …… C38

16. 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 /Development of nano compressor by using graphene oxide
速水 真也 /Shinya Hayami
（熊本大学 /Kumamoto University）…… C41

17. 量産化に向けたアモルファス磁性合金の凝固プロセス探索 /Search for Solidification Process on Amorphous Magnetic Alloys toward Mass Production
久保田 健 /Takeshi Kubota
（弘前大学 /Hirosaki University）…… C44

18. Zr 金属ガラスリボン材を用いた Al-Cu 板材のスポット溶接 /Spot welding of Al and Cu plates using Zr-based metallic glass ribbons
山本 篤史郎 /Tokujiro Yamamoto
（宇都宮大学 /Utsunomiya University）…… C46

19. 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）…… C49

20. ナノ微粒子強磁性体ダイナミクスの ST-FMR 測定による評価 /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）… C53

21. 高スピン偏極ホイスラー合金を用いたハーフメタル・ジョセフソン素子に関する研究 /Study on half-metallic Josephson junctions using highly spin-polarized Heusler alloys
重田 出 /Iduru Shigeta
（鹿児島大学 /Kagoshima University）…… C55

22. 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）…… C57

23. Development and characterisation of a new half-metallic antiferromagnet
廣畑 貴文 /Atsufumi Hirohata
（ヨーク大学 /University of York）…… C59

24. 酸性リン酸カルシウムガラス前駆体からのレーザー誘起結晶化及びその機構解明 /Evaluation of crystallization process of acidic calcium phosphate from its glass-like precursor induced by laser irradiation
杉浦 悠紀 /Yuki Sugiura
（産業技術総合研究所 /National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）…… C61

25. 誘電泳動力によるタンパク質の結晶化促進に向けた溶液セルの開発 /Development of liquid cell for enhancement of protein crystallization by dielectrophoresis
山﨑 智也 /Tomoya Yamazaki
（北海道大学 /Hokkaido University）…… C63

26. 引力系コロイドの２D および３D 結晶化過程の研究 /Study on 2D and 3D crystallization of attractive colloidal system
山中 淳平 /Junpei Yamanaka
（名古屋市立大学 /Nagoya City University）…… C66

27. 静電浮遊法を用いた $Y_3Al_5O_{12}$ 融体の熱物性測定 /Thermophysical property measurements of $Y_3Al_5O_{12}$ melt by an electrostatic levitation
小山 千尋 /Chiro Koyama
（宇宙航空研究開発機構 /Japan Aerospace Exploration Agency）…… C70

28. トポロジカル結晶の成長メカニズム /Growth mechanism of topological crystals
渡邉 匡人 /Masahito Watanabe
（学習院大学 /Gakushuin University）…… C73

29. 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 /High Energy Accelerator Research Organization）…… C75

30. 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）…… C77

31. 錯体水素化物ターゲットを用いた固体電解質エピタキシャル薄膜の作製 / Fabrication of solid electrolyte epitaxial thin films using complex hydride targets
清水 亮太 /Ryota Shimizu
（東京工業大学 /Tokyo Institute of Technology）…… C79

32. Strong antiferromagnetic coupling of the cobalt(II)–semiquinone radical in a dinuclear complex with 2,2′ -bipyrimidine ligands
Zhao-Yang Li
（Nankai University） …… C81

33. Structural investigations on rejuvenations by the thermal strain in metallic glasses
J. R. Stellhorn
（Deutsches Elektronen-Synchrotron） …… C83

D: 材料プロセス・評価研究部

Materials Processing and Characterization Division

1. 電子ビーム積層造形法により製造された Ti-6Al-4V 合金造形体の熱処理による組織制御と組織評価 /Microstructural contropl and its evaluation after heat treatment of Ti-6Al-4V alloy produced by electron beam melting method
松本 洋明 /Hiroaki Matsumoto
（香川大学 /Kagawa University）…… D1

2. 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）…… D3

3. 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 restorations
澤田 智史 /Tomofumi Sawada
（岩手医科大学 /Department of Biomedical Engineering, Iwate Medical University）…… D5

4. 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 College）… D8

5. 歯科補綴装置への付加造形技術の応用 /Application for dental prosthetic device by additive manufacturing
武本 真治 /Shinji Takemoto
（岩手医科大学 /Iwate Medical University）…… D10

6. 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 /Tohoku University）…… D12

7. 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）…… D15

8. 層状構造を持つアクチノイド化合物の探索とその物性研究 /Preparation of actinide compounds with layered structure and their physical properties
芳賀 芳範 /Yoshinori Haga
（日本原子力研究開発機構 /Japan Atomic Energy Agency）…… D19

9. 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 of pseudo Heusler alloy by Mossbauer spectroscopy
土井 正晶 /Masaaki Doi
（東北学院大学 /Tohoku Gakuin University）…… D21

10. ウランジグザグ鎖を持つ新奇ウラン化合物の探索 /Preparation of new uranium compound with zig-zag chain structure
本山 岳 /Gaku Motoyama
（島根大学 /Shimane University）…… D25

11. 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）…… D27

12. 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）…… D30

13. 三元系ウラン遷移金属炭化物の結晶育成 /Crystal growth of the ternary uranium transition metal carbides
大橋 政司 /Masashi Ohashi
（金沢大学 /Kanazawa University）…… D32

14. 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）…… D35

15. 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）…… D37

16. カイラルなウラン錯体の合成と結晶構造・磁気特性評価 /Synthesis and characterization of uranium complexes with chiral crystalline and magnetic structures
田端 千紘 /Chihiro Tabata
（京都大学 /Kyoto University）…… D39

17. 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 Magnetism Order in Itinerant-Electron Uranium Compounds
木村 憲彰 /Noriaki Kimura
（東北大学 /Tohoku University） …… D41

18. 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 /Tohoku University） …… D43

19. トリウム 229 原液の調製と Pb-212 ジェネレータの開発 /Preparation of a stock solution of thorium-229 and development of a Pb-212 generator
菊永 英寿 /Hidetoshi Kikunaga
（東北大学 /Tohoku University） …… D46

20. ペロブスカイトスラブ型酸化物 $Sr_2(Ta,Nb)_2O_7$ における局所構造とドメイン構造 / Local structure and domain structure in perovskite slab oxides $Sr_2(Ta,Nb)_2O_7$
堀部 陽一 /Yoichi Horibe
（九州工業大学 /Kyushu Institute of Technology） …… D48

21. 機械学習を用いたバルクセラミックス 3 次元 FIB トモグラフ像の解析 /Analysis of 3D FIB tomographic images of bulk ceramics using machine learning
沓掛 健太朗 /Kentaro Kutsukake
（理化学研究所 /RIKEN）…… D50

22. In 系化合物半導体の結晶成長と構造評価 /Crystal growth and structural characterization of In-based compound semiconductors
山口 智広 /Tomohiro Yamaguchi
（工学院大学 /Kogakuin University） …… D52

23. 自己治癒セラミックスにおける治癒したクラック周辺の微細組織評価 / Microstructure Evaluation around As-healed Cracks in Self-healing Ceramics
南口 誠 /Makoto Nanko
（長岡技術科学大学 /Nagaoka University of Technology）…… D54

24. 機能性ナノ構造薄膜の極微構造解析 /Structural analysis of functional nanostructured thin films
石丸 学 /Manabu Ishimaru
（九州工業大学 /Kyushu Institute of Technology） …… D57

25. LPSO 型 Mg 合金における新規規則相の微細構造と強化機構の解明 /Microstructure and strengthening mechanisms of LPSO type Magnesium alloy containing new order phase
今野 一弥 /Konno Kazuya
（仙台高等専門学校 /National Institute of Technology, Sendai College） … D59

26. 化学気相析出法により合成したアルミナ―ハフニア共晶系一方向性ナノ複合組織の可視化 /Analytical electron microscopy for directional vapor growth of eutectics in alumina-hafnia system
伊藤 暁彦 /Akihiko Ito
（横浜国立大学 /Yokohama National University）…… D61

27. レーザー誘起ブレークダウン分光法による難燃性プラスチック中の臭素の迅速定量 /Rapid determination of bromine in flame-retardant plastics by laser-induced breakdown spectroscopy
柏倉 俊介 /Shunsuke Kashiwakura
（立命館大学 /Ritsumeikan University） …… D63

28. 走査 SQUID 顕微鏡法による MgB_2 超伝導バルクの超伝導状態の観察 /Study of superconducting state of MgB_2 bulk superconductors by scanning SQUID microscopy
内藤 智之 /Tomoyuki Naito
（岩手大学 /Iwate University） …… D66

W:　ワークショップ

Workshop

1. Asia-Pacific Workshop on Research in High Magnetic Field
   野尻 浩之 /Hiroyuki Nojiri
   （東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University）…… W1

2. Asia-Round Table for Condensed Matter Physics in Asia-Pacific
   野尻 浩之 /Hiroyuki Nojiri
   （東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University）…… W4

3. The 4th Symposium for World Leading Research Centers -Materials Science-
   佐々木 孝彦 /Takahiko Sasaki
   （東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University）…… W6

4. International Workshop on Joint-Use at IRCNMS
   永井　康介 /Yasuyoshi Nagai
   （東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University）…… W10

5. 照射研究会「Irradiation 3.0 に向けて」/Workshop on Radiation Effects in 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）…… W14

6. 15th International Workshop on Biomaterials in Interface Science
   加藤 秀実 /Hidemi Kato
   （東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University）…… W19

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. ····· S12

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 reveal the unique role played by surface acoustic waves in magnon-phonon interactions, and predict a strongly non-reciprocal relaxation of spin waves.

1. 緒言（Introduction）

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、近年金属中の伝導電子に代わって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

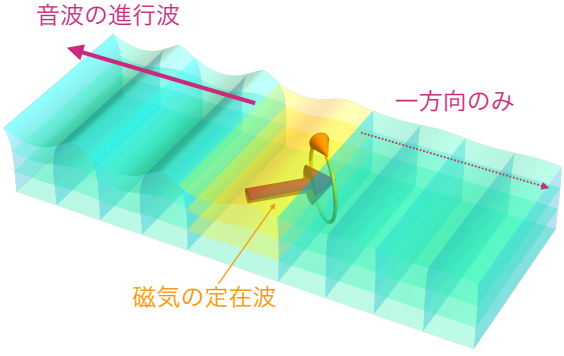


図１：磁気励起により発生する非相反表面音波

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（図１）。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目標に、詳細な理論計算を行った。

この現象をモデル化するために、我々はまずバルク誘電体と強磁性薄膜の接合面における音波とスピン波の相互作用を記述する一般的な方程式系を導出した。ここでは磁性体が十分に薄いという以外には特に近似を用いず、また通常考察される歪みテンソルと磁化の結合以外に回転テンソルとの結合も取り入れた。線形応答の一般論に基づく考察から、周波数や強磁性薄膜の幅またはスピン波励起に用いる導波路の幅を適当に調節することで事実上バルクの音波を排除できること、回転テンソルとの結合が支配的になるか否かは材料の磁歪係数と飽和磁化及び膜厚の３つの要素で決まることを明らかにした。次にこの磁気弾性結合モデルに基づいて、具体的な材料として誘電体として $Gd_3Ga_5O_{12}$、磁性体として $Y_3Fe_5O_{12}$ を選び、マイクロ波磁場によってスピン波を励起した場合に２次的に発生する表面音波によるマイクロ波吸収の磁場（大きさと角度）、膜厚、及び周波数依存性を評価した。主要な解析においては、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解析的な表面音波振幅の公式を導出することに成功した。近似の正しさを確認するために、深さ方向を対角化せず偏微分方程式の直接数値計算で吸収線幅を評価する方法を用い、良い一致を得た。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図２に表面音波によるマイクロ波吸収の磁場依存性をインテンシティプロットで示す。動径方向軸が磁場の大きさ、角度方向が磁場の角度に対応しており、明るく吸収が強く生じる楕円状の領域では音波とスピン波の二重共鳴が起こっている。角度が正の領域と負の領域で明確に対称性が破れており、予想通り異方的・非相反的な表面音波の生成が実現していることが示された。音波とスピン波の二重共鳴はそれらの分散関係（周波数と波数の間の関係）が交差する際に周波数のギャップが開く現象と解釈することも可能であり、それを図３に示す。角度によってギャップの大きさが波数の正負に強く依存することが確認できる。図４はマイクロ波磁場によって生じる表面音波振幅の数値シミュレーション結果である。やはり磁場の角度を適当に取った場合に強い非相反性が現れ、表面音波を事実上一方向にだけ発生させることができることを実証した。

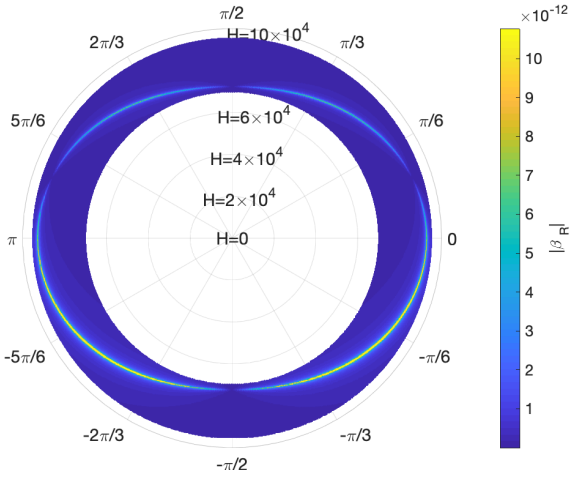


図２：表面音波による吸収の磁場依存性

これらの結果は一見特異なものに映るかもしれないが、界面による空間反転対称性の破れと磁性体による時間反転対称性の破れを組み合わせることで非相反性が生み出される機構は物理学のあらゆる場面で現れる普遍的なものである。例えば力学的に単純な例として、図５に示す歯車とそれに噛み合った板の運動が考えられる。同様の機構はスピントロニクスにおいて頻繁に用いられている逆スピンホール効果の基礎原理であると解釈することも可能である。以上の結果は日

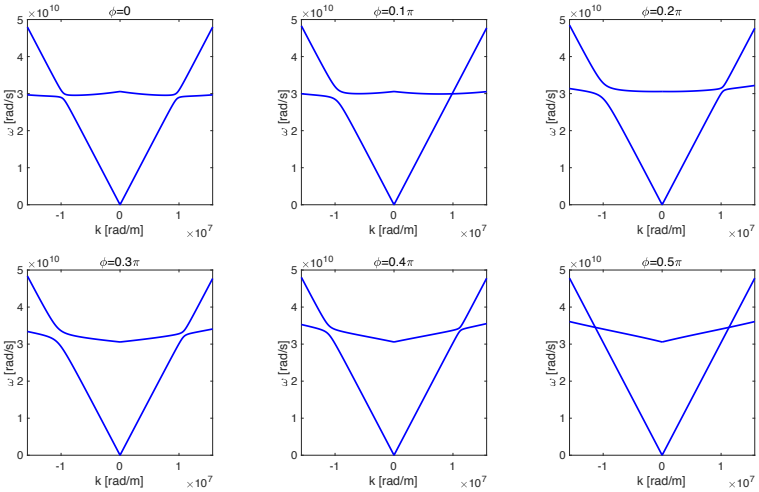


図３：表面音波とスピン波の分散関係。各パネルは異なる磁場の角度に対応する。

本物理学会誌にレター論文として発表され、注目論文に選出された[3]。

4. まとめ（Conclusion）

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た。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、本成果も注目論文に選出され国内外の実験グループとの関連した共同研究も進行中で、今後もさらなる発展が期待される。

謝辞（Acknowledgement）

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。また Weichao Yu 助教には議論、数値計算、論文推敲において多大な貢献を頂きました。ここに感謝の意を表します。

引用文献（Reference）

1) Mingran Xu, Kei Yamamoto, Jorge Puebla *et al.*, Science Advances **6**, eabb1724 (2020).
2) Xiang Zhang, Gerrit E. W. Bauer, and Tao Yu, Phys. Rev. Lett. **125**, 007203 (2020).
3) Kei Yamamoto, Weichao Yu, Yao Yu *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 113702 (2020).

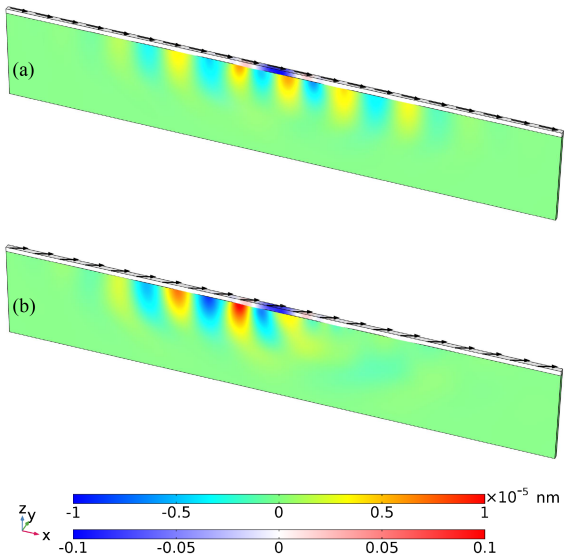


図４：磁気励起による表面音波生成のシミュレーション。(a)磁場が伝播方向に平行の場合。(b)磁場が伝播方向から１０度傾いた場合。

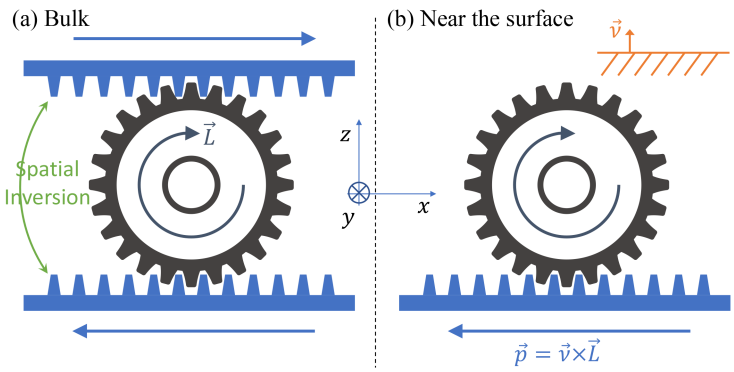


図５：歯車による非相反現象のアナロジー

アルミニウム印刷ペーストを用いた

IV 族共晶エピタキシャル成長のその場観察

研究代表者：名大院工 宮本 聡
研究分担者：名大院工 中原 正博 福田 啓介 宇佐美 徳隆 東北大金研 前田 健作 藤原 航三

In situ observation of group-IV eutectic epitaxy using Al-based screen-printing pastes

Satoru Miyamoto, Masahiro Nakahara, Keisuke Fukuda, Noritaka Usami, Kensaku Maeda[1], Kozo Fujiwara[1]
Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: in-situ observation, eutectic epitaxy, group-IV semiconductors, aluminum, screen-printing

Cross-sectional *in-situ* observation was performed for SiGe eutectic epitaxy on Si substates by employing Al-based screen-printing pastes. In this work, two distinct Al-Ge pastes of mixed and pre-alloyed states were compared on Si substrates having (001) and (111) orientations. For the mixed pastes, preferential melting of Si surface underneath Al particles created void structures with specific facets, leading to formation of the SiGe alloyed film at lowered Ge concentration. In contrast, low-temperature firing of the pre-alloyed pastes allowed eutectic epitaxy of relatively uniform SiGe films followed by Ge-rich island growth at the topmost surface.

1. 緒言（Introduction,）

単接合型のシリコン(Si)系太陽電池ではエネルギー変換効率が理論限界に近づいており、バンドギャップの異なる複数の化合物半導体と多接合化することで更なる変換効率の向上が図られている。この多接合型太陽電池のボトムセルとして、一般的にガリウムヒ素との格子定数差の小さいゲルマニウム(Ge)基板が用いられるが、安価なシリコン基板上に高濃度 Ge 層を実現することで、多接合化のための仮想基板として代用することが可能となる。また、Si と Ge に対する固溶度が小さい同族元素のスズ(Sn)を添加すると、格子定数とバンドギャップの独立制御が可能となり、高移動度化や直接遷移化といった性能向上も見込める。通常、Si 基板上に IV 族の混晶層を作製するには、高真空下での分子線エピタキシーや化学気相成長による高度な結晶成長設備が必要となる。我々は、Ge や Sn の微粒子を含むアルミニウム(Al)の混合ペーストを Si 基板上にスクリーン印刷し、非真空下で焼成する簡便なプロセスで IV 族共晶エピタキシャル成長を実現している[1]。また最近では、Al と Ge を予め溶融してアトマイズ処理した合金ペーストを調製し、Al-Ge と Al-Si の共焦温度(420 ºC と 577 ºC)の間における低温焼成で、高濃度 Ge 層を形成可能であることが分かっている。本研究では、この異なる Al-Ge 混合・合金ペーストを用いた SiGe 混晶薄膜の共晶エピタキシャル成長の様子をその場観察し、昇温・冷却過程における基板界面での溶融・共晶反応の違いを実時間で検証した。本課題は、東北大学金属材料研究所・藤原教授らが開発した、その場観察結晶成長装置を共同利用して実施した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

Al と Ge を配合した混合・合金ペーストを、Si(001)及び Si(111)基板上にスクリーン印刷で塗り分けた試料を準備した。ここで、ペースト界面における溶解反応が観察し易い鏡面研磨基板を用いた。石英坩堝にダミーウエーハを敷き詰め、その間に試料を垂直に立ててセットし、Ar 不活性ガス雰囲気中で熱処理を行った。結晶成長炉の上部に備え付けたデジタルマイクロスコープで、試料断面方向から焼成・冷却過程におけるペースト-基板界面の変化の様子をリアルタイムに観察した。このとき、結晶成長炉内、試料表面、坩堝外側にそれぞれ配置した熱電対の温度時系列をロガーで同期して記録した。焼成・冷却過程については、試料表面に対する目標温度で 900 ºC まで昇温し、5 分間保持した後に 100 ºC 以下まで急冷した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

Si(001)基板上に Al-Ge 混合・合金ペーストを塗布した試料に対するその場観察結果を図 1 に示す。混合ペース

ト試料を熱処理した場合[図 1(a)]、Al ペーストが基板表面の酸化膜を還元して進行するスピアリングに起因し、500 ºC 付近から Si 基板の溶解が開始して{111}ファセットを有するボイドが生じる。このボイドを起点に溶解反応が広がることで、Si を多く含む Al-Si-Ge 溶融層となり、結果的に冷却過程で形成する SiGe 混晶層の低 Ge 濃度化を招く。一方、予め合金化したペーストでは[図 1(b)]、基板界面での局所的な溶解反応は抑えられ、900 ºC まで全体的に均一な溶解反応が進む。溶融層が冷却される過程で、基板界面から順に結晶成長が進行し、再表面では Ge リッチと考えらえる島を形成する。この描像は、同様の高温熱処理を施した試料に対する SEM-EDX 観察及び X 線回折逆格子マッピングによる構造評価結果とも一致する。900 ºC という共晶温度よりも高温の熱処理では、混合・合金ペーストの間で形成する混晶層の Ge 濃度に違いは見られない。一方、合金ペーストについては、500 ºC の低温熱処理で高 Ge 濃度化が見られ、Al-Ge 溶融層が一様に形成し、Si 基板からの溶解量が相対的に抑えられたためであると推察される。

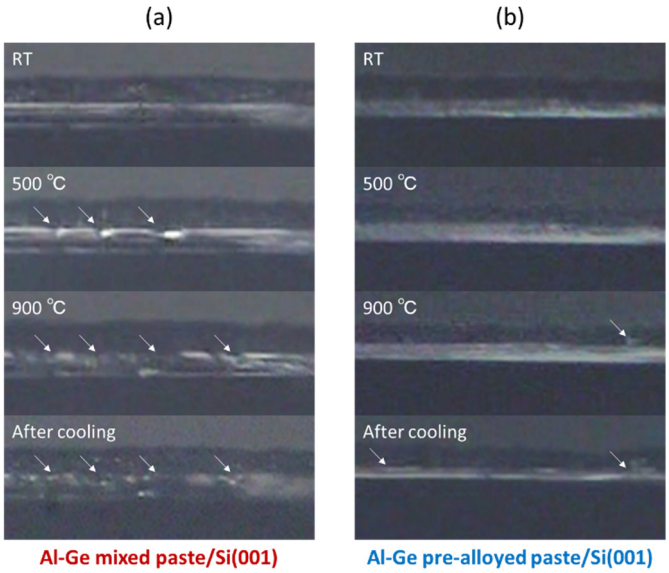


図 1: Si(001)基板上に Al-Ge (a)混合・(b)合金ペーストをそれぞれ塗布した試料に対するその場観察結果。室温(RT)、500 ºC、900 ºC、冷却後の各段階における基板界面の変化の様子を示す。

また、Si(111)基板上に混合・合金ペーストを塗布した試料に対するその場観察結果を図 2 に示す。混合ペースト試料では[図 2(a)]、Si(001)の場合と同様に 500 ºC 付近から一部ボイド形成が観察されるが、Si(111)基板面の安定性のために比較的に均一な溶解反応が進む様子が観察される。合金ペースト試料に対しても[図 2(b)]、図 1(b)と同様に、均一な混晶層形成に加えて最表面での島形成を伴う。これは、SEM による表面観察で、(111)面でのエピタキシャル成長に特徴的な三角状の島形成が観察されることとも一致する。このように、混合ペーストでは、Ge 粉末との接触界面で Al 共晶化が起きるだけでなく、Si 基板表面を溶解した分だけ Ge の低濃度化を招く。合金ペーストでは Al-Ge 共晶温度以上で均一なペーストの溶融が開始し、高 Ge 濃度の共晶エピタキシャル成長が起きることが明らかとなった。

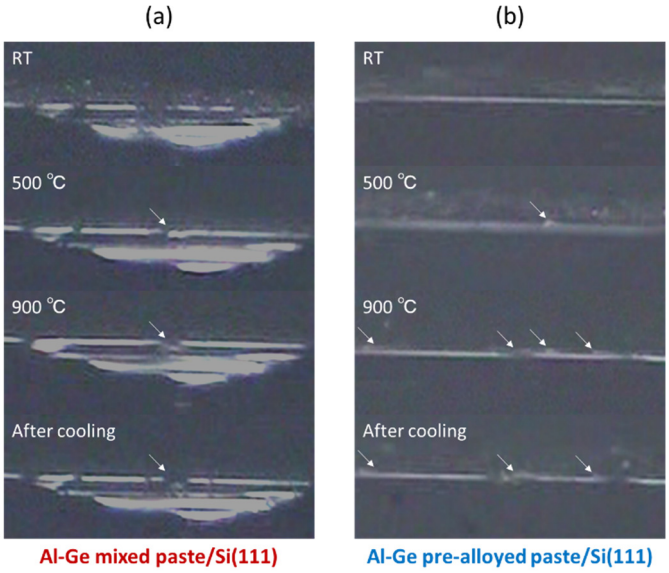


図 2: Si(111)基板上に Al-Ge (a)混合・(b)合金ペーストをそれぞれ塗布した試料に対するその場観察結果。室温(RT)、500 ºC、900 ºC、冷却後の各段階における基板界面の変化の様子を示す。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、Al-Ge ペーストを印刷した Si 基板上での SiGe 共晶エピタキシーについてその場観察実験を行い、2 種類の混合・合金ペーストに対して面方位の異なる Si 基板界面での溶融・共晶反応の様子を比較検証した。混合ペーストの場合には、Si 基板表面の溶融によりファセットをもつボイドが形成され、低 Ge 濃度の SiGe 混晶層が形成した。一方、予め合金化した Al-Ge ペーストでは、均一な SiGe 混晶層の低温焼成が可能となり、表層部分では Ge リッチな島が形成したと推測される。

引用文献（Reference）

1) M. Nakahara, M. Matsubara, S. Suzuki, M. Dhamrin, S. Miyamoto, M. F. Hainey Jr., and N. Usami: Jpn. J. Appl. Phys. **59** (2020) SGGF07.

Investigation of the impurity effect on grain-boundary formation during unidirectional solidification of multicrystalline Si

Masashi Watanabe[1], Kozo Fujiwara[2]
[1]Department of Materials Science and Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA18015, USA
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: silicon, solar cells, crystal/melt interface, grain boundary, nano-scale analysis

This joint research has been established to elucidate the effects of impurities on the crystal growth mechanisms or microstructure formations of multi-crystalline silicon for solar-cell applications. This year, unfortunately, it was unable for the PI (MW) to visit IMR (Institute for Materials Research) for joint research due to the influence of COVID-19. Therefore, for further continuous joint research next year, we conducted preliminary experiments each in IMR and Lehigh Univ.. In addition, we conducted online discussions to plan future joint research projects.

1. Introduction

The efficiency of solar cells manufactured with multi-crystalline silicon (mc-Si) substrates is limited because of the various internal defects existing in the materials. These defects include impurities such as boron, carbon and oxygen, dislocations, and grain boundaries (GBs). However, the formation mechanisms of such defects at a crystal/melt interface during directional solidification of mc-Si have not been clarified yet. It is extremely important to understand the effect of impurities on the formation of small-angle GBs, large-angle GBs, and twin boundaries in order to control the quality of mc-Si materials for solar cell applications. We tried to monitor the formation and development of GBs by *in-situ* observation system in IMR. And, the characterization technique has been developing at Lehigh to directly observe impurity distribution corresponding to microstructures and to quantify them at the atomic scale by aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) in combination with spectrometry techniques.

2. Experimental procedure

In IMR, an *in-situ* observation system consisting of a crystal growth furnace and optical digital microscope was used for monitoring the formation and development of GBs at a crystal/melt interface during directional solidification of Si.

In Lehigh, atomic-scale impurity analysis in materials was performed on Cu twist boundaries using aberration-corrected STEM [1] in combination with spectrometry techniques [2, 3]. This technique will be applied to the analysis of various GBs in unidirectionally solidified Si, observed in-situ in IMR in future.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows a crystal/melt interface of Si including a few Σ3 twin boundaries under unidirectional solidification process. It is shown that the interface morphology has been changed from planar to rough (called instable) during the crystal growth. This instable growth was initiated at GB positions, which could be triggered by the impurity segregation in the vicinity of GBs. This phenomenon of the instable morphological transformation at the crystal/melt interface has been observed not only at twin boundaries but also high- and low-angle GBs. We would like to understand the morphological change occurs at the crystal/melt interface and the influence of impurity distribution in future.

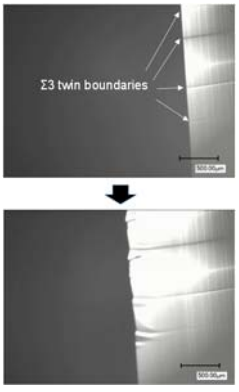


Fig.1 Morphological transformation of crystal/melt interface of Si.

Fig. 2 shows single Bi distributions along a twist boundary in Cu taken by atomic

resolution annular dark-field STEM imaging, in which the heavy Bi atoms appear brighter. By further detailed analysis, I is confirmed that those Bi atoms are located preferentially at the cores of edge dislocations. It is possible to quantify the Bi enrichment on the boundary by counting Bi atoms [1]. This particular approach is applicable to the impurity characterization in mc-Si. In the coming year, we are planning to apply the in-situ observation of crystal growth in P- or As-doped Si and to characterize them at the atomic scale.

4. Conclusion

This year, IMR have developed a direct observation technique for grain boundaries in the solidification processes of Si, and Lehigh have developed a quantitative analysis method for impurities on atomic-scale. In the next fiscal year, we plan to combine these two techniques to clarify the correlation between impurity segregation and grain boundary development during the directional solidification of Si.

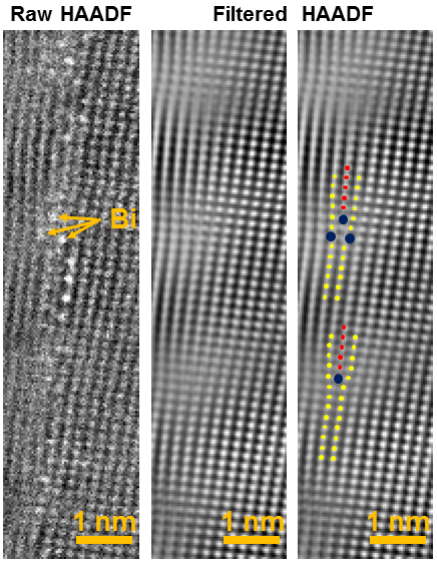


Fig. 2: A HAADF-STEM image with its filtered images to show Bi segregation sites and dislocation network in Cu twist boundary [1].

謝辞（Acknowledgement）

We thank to the GIMRT program for establishing a new collaboration.

引用文献（Reference）

1) C.A. Wade M. McLean, R. Vinci and M. Watanabe, Aberration-corrected STEM Through-Focus Imaging for 3-Dimensional Atomic Analysis of Bismuth Segregation on Copper [001]/33° Twist Bicrystal Grain Boundaries, *Microsc. Microana.*, vol. 22, pp. 679-689, (2016).

2) M. Watanabe and D.B. Williams, The Quantitative Analysis of Thin Specimens: a Review of Progress from the Cliff-Lorimer to the New ζ-Factor Methods, *J. Microsc.*, vol. 221, pp. 89-109, (2006).

3) M. Watanabe and D.B. Williams, Quantification of Elemental Segregation to Lath and Grain Boundaries in Low-Alloy Steel by STEM X-ray Mapping Combined with the ζ-Factor Method, *Z. Metallk.*, vol. 94, pp. 307-316, (2003).

量子ビーム用パルス高性能磁場装置開発と物質科学への応用

研究代表者　渡辺真朗、日本原子力研究開発機構（JAEA）J-PARC センター

Development of 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 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, we report the neutron beam scattering experiments using the new pulsed magnet system at a beam-line, a neutron source diagnostic and test port, NOBORU (BL10), in the J-PARC MLF.

1. 緒言（Introduction,）

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。

本研究では既に、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 にて中性子利用実験を行ってきた。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 J-PARC MLF のビームライン（NOBORU (BL10)）で中性子ビーム利用実験を行った結果について報告する。

2. 実験方法（Experimental procedure）

始めに実験装置写真を図 1～3 に示す。図 1 は試料を 4K 以下に冷却するための GM 冷凍機（HE05；ULVAC 製）、試料に磁場を印加するためのコイルを入れたインサート、および水平方向回転用のモーター（DGM200R-AZMC、オリエンタルモーター製）を付けたクライオスタットである。このモーターは、0.1° 単位で回転が可能である。図 2 は 3He ガス位置敏感型検出器（3He gas Position Sensitive　Detector:　3He-PSD）、図 3 は可搬式パルス電源 1)、である。分光器室内のクライオスタットと PSD 周辺の詳細図を図 4 に示す。図の中心に試料を入れたクライオスタット（図 1 参照）、下流側に PSD 検出器（図 2 参照）を配置し中性子を検出する。PSD は長細い円柱状で、太さ 1/2 インチφ、長さ 0.68m である。これを 16 本（図 4：det0～15）横に並べている。高さ方向は、PSD 長さ方

向の中心を中性子ビーム(試料)の中心にくるように配置している。ターゲットから試料までの距離(L1)は 14m、また到達時間を Ts(s)と定義している、試料中心から PSD 中心までの距離（L2）は実測で約 1.68m であった。また、ターゲットから PSD までの到達時間は Td(s)で定義しており、

$$\frac{T_d}{T_s} = \frac{L_1 + L_2}{L_1} \qquad \text{(式)-1}$$

の関係がある。

試料は希土類 Mn ペロブスカイトマルチフェロイック物質 TbMnO3 を用いた。（TbMnO3 の特性の詳細等については参考文献 2)他。）単結晶試料のサイズは、ビーム進行方向から見て、幅 : 約 4mm、高さ : 約 5mm、奥行き : 約 3.5mm である。単結晶は a*がコイルが発生する磁場と平行になるように設置した。中性子ビームのパワーは約 620kW であった。

図１：クライオスタット　　図２：PSD 検出器　　図３：可搬式パルス電源

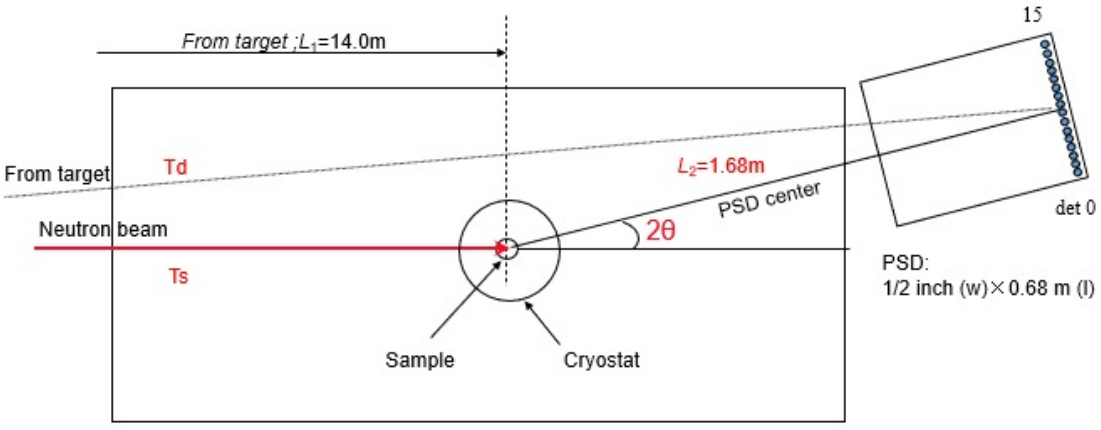


図 4：分光器室内のクライオスタットと PSD 周辺の詳細図

3. 結果および考察（Results and discussion）

まず初めにゼロ磁場(=0T)での Mn の磁気格子(h k l)=(0 0.28 1)の回折データ（図 5）から TOF を見積もった（図 6)。データは約 10500shot 分のビームを積算している。TOF を Gauss+Linear でフィッティングした結果、TOF は

約 10.25ms と見積もれた。次の（式）-2,3 を用いると、TOF＝10.25ms のときの 2θ は約 21.35° と見積もれた。

波長と角度は（式）-2（ブラッグの式）の関係がある。

$$\lambda = 2d_{hkl} * \sin\left(\frac{\pi}{180}\theta\right) \qquad \text{（式）-2}$$

一方、PSD 検出器までの TOF (Td:図 5 参照)と波長は（式）-3 の関係がある。

$$TOF = \frac{L_1 + L_2}{v} \qquad \text{（式）-3}$$

ここで、 $v = 3956/\lambda$ の関係がある。（λ は中性子の波長(Å)、v は速度（m/s)、その他の単位は TOF (s)、L1,L2(m)、θ (degree)、試料の面間隔 dhkl(Å)。）

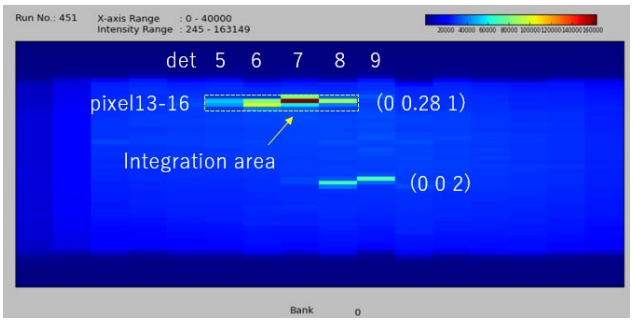


図 5: 0T での回折データ

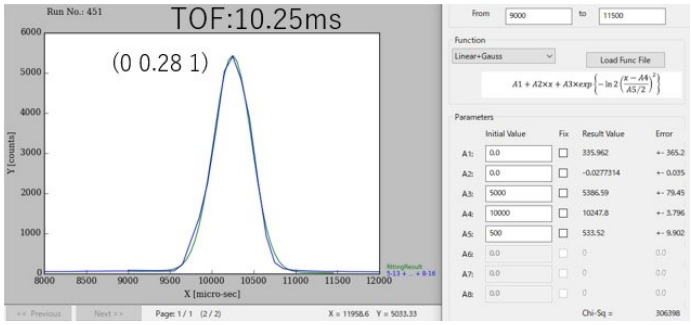


図 6: 0T での TOF（0 0. 28 1）

次に、約 30 T でパルスマグネット実験をおこなった結果を示す。

まず、約 30T(=29.4T)でコイルを印加した際のパルス電流波形の例を図 7 に示す。ピーク電流値は 3.62kA、立ち上がり時間 Tr は約 2.22ms、立ち上がり時の半値幅は 1.54ms である。

Mn の磁気格子はゼロ磁場のときの(h k l)=(0 0.28 1)のインコメシュレートから、30T の磁場により(h k l)=(0 0.25 1)のコメンシュレート周期をもった磁気構造に変化する。この磁気構造の変化による TOF の変化を確認した。約 30T の Mn の磁気格子(h k l)=(0 0.25 1)の回折データを図 8 に示す。データはパルス磁場 40 発分の回折データを積算している。中性子カウント数の積算範囲は図 8 に示している。この回折データを取得するにあたり、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。回折データから TOF を見積もった結果を図 9 に示す。TOF は Gauss+Linear でフィッティングして見積もっている。この結果、30T での(h k l)= (0 0.25 1)の TOF は約 10.4ms と見積もれた。一方、（式）-2,3 を用いると 2θ ＝21.38° のとき TOF は 10.4ms 程度と見積もれた。

このように、0T での(0 0.28 1)に対し、30T での(0 0.25 1)の TOF は約 0.15ms 変化しており、磁場の有無で有意な TOF の変化を観測できた。

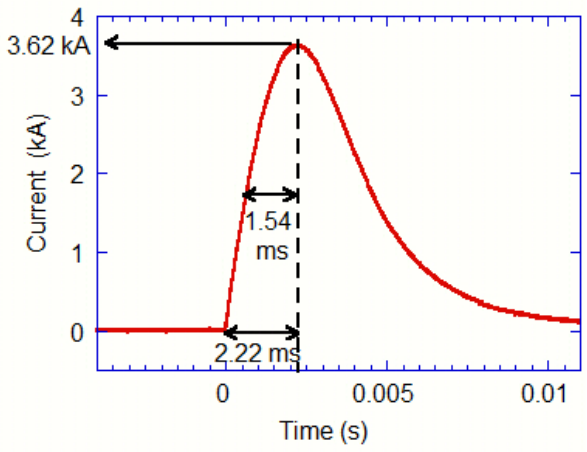


図 7：約 30T のパルス電流波形の例

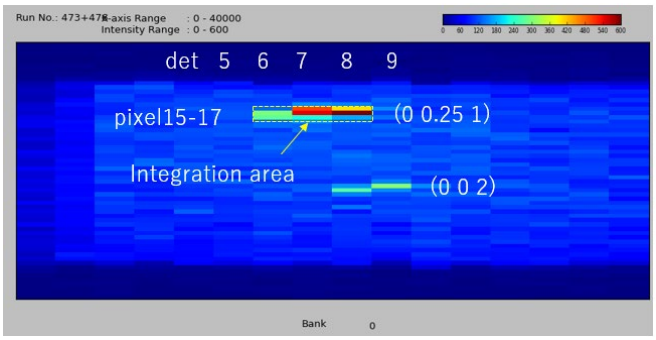


図 8：30T での回折データ

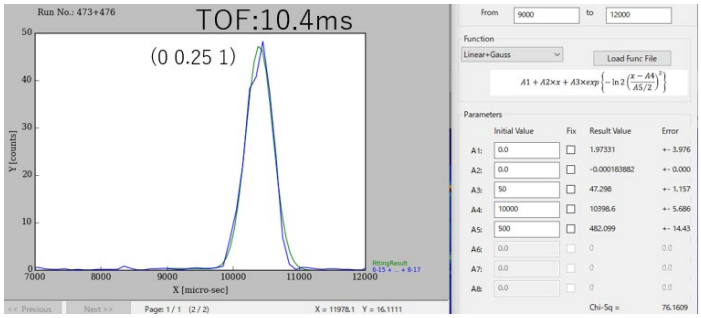


図 9：30T での TOF（0 0.28 1）

4. まとめ（Conclusion）

開発したGM冷凍機を用いたパルスマグネット装置を用いて、中性子ビーム利用実験を行った。本装置にて 30T の磁場を発生させ、試料の回折データを取得することができ、パルスマグネット装置が設計通り動作していることを確認し、その健全性を確認することができた。

謝辞（Acknowledgement）

本課題は、金属材料研究所磁気物理学研究部門に受け入れていただき、野尻浩之教授に担当していただきました。大変感謝いたします。

引用文献（Reference）

1) Journal of Neutron Research 21 (2019) 39-45.
2) Strempfer et al., PRB78 (2008) 024429.

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：大阪府大理 細越 裕子
研究分担者：大阪府大理 谷口 慶　東北大金研　野尻 浩之

Quantum magnetic properties of molecular magnets in high magnetic fields

Yuko Hosokoshi[1], Kei Taniguchi[1], Hiroyuki Nojiri[2]
[1]Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

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

In this study, we have studied the quantum state of organic biradicals including two spins of $S = 1/2$, which are ferromagnetically coupled each other. In crystalline state, molecules stack one another with their π-conjugated planes parallel, and the intermolecular magnetic interaction is given through π-π stacking. Magnetic interaction between the nearest and the next nearest spins of neighboring two molecules results in the 4-spin model of $S = 1/2$. For the ferromagnetic frustrated spin system, exotic quantum stated in magnetic field is expected. We have synthesized two related biradicals and examined theier magnetic states by the measurements of the temperature dependence of static magnetic susceptibility and the field dependence of magnetization up to 35 T.

1. 緒言（Introduction,）

磁気異方性の小さな量子スピン系は、朝永-Luttinger スピン液体やマグノンのボーズアインシュタイン凝縮などの特異な磁場中量子現象を示すことから、近年興味が持たれている。既に一次元反強磁性体の量子磁気状態については多くの理論的実験的研究が進められてきたが、本研究で着目するのは、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である。申請者は、有機ラジカル分子磁性体が、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ことに着目し、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を行い、様々なスピン空間構造を実現し、量子磁気状態に関する研究を行ってきた。

本研究では、$S = 1/2$ スピン源であるラジカル基を分子内に 2 つ導入したビラジカルについて、π 共役系を介して分子内で強磁性的に相互作用させた。ラジカル基が連結するπ共役系を拡張することにより、結晶中でπ共役系が積層した分子間配置を実現し、隣接二分子間で最近接および次近接スピン間に磁気相互作用を生じさせることによって、フラストレーションの発現を目指した。強磁性フラストレーション磁性体においては、磁場中における特異な量子磁気状態の発現が予測されている。置換基を変化させた 2 種類の類縁化合物について強磁場磁化測定を行い、磁気相互作用と量子磁気状態を考察した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

分子内強磁性相互作用を持つ新しい有機ビラジカルを合成した。2 つの $S = 1/2$ ラジカル基をビフェニル基の 4 位と 3’位に置換したビラジカルの分子内磁気相互作用は強磁性的である。4,3’-BNN-BIP および、これにフッ素

原子を置換した 2-F-4,3'-BNN-BIP について、静磁化率の温度依存性を 1.8～300 K の温度範囲で測定した。いずれもラジカル純度 100 %の純良試料を用いて、野尻研究室所有のパルス強磁場磁石と 3He 冷凍機を組み合わせたシステムを用いて、0.4 K において 35 T までの強磁場磁化測定を行った。4,3'-BNN-BIP は微結晶試料を、2-F-4,3'-BNN-BIP は粉末試料を用いた。前者については単結晶 X 線構造解析を室温で行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

4,3'-BNN-BIP の静磁化率の温度依存性は単調に増大した。磁化率と温度の積χT の温度依存性は、40 K 以下で温度低下に伴い緩やかに減少し、10 K 付近で 0.5 emu K/mol の値で停留的挙動が観測された。この物質は結晶学的に独立な二分子を含み、一方の分子間相互作用は弱く、全体の半分は孤立した $S = 1$ 種を形成していると考えられる。

4,3'-BNN-BIP の 0.4 K における磁化曲線は、磁場に対して線形に増大し、5 T で 1 μ_B に達したのち、27 T まで一定値（磁化プラトー）を示した。27 T 以上で磁化は下に凸な形状で緩やかに増大し、35 T で 1.5μ_B に達した。本物質の飽和磁化は 2 μ_B であり、5～27 T の磁場領域で 1/2-磁化プラトーが観測された。このことは、分子間に強い反強磁性相互作用が存在することを示している。単結晶構造解析の結果から、隣接二分子積層によって $S = 1/2$ の 4 スピンクラスターが形成されており、3 種類の分子間相互作用のうち 1 つが特に強いことが分子軌道計算から示唆された。

フッ素置換基を導入した類縁化合物 2-F-4,3'-BNN-BIP についても実験を行った。静磁化率の温度依存性は 20 K に極大を示した。粉末試料を用いたことによるキュリー常磁性成分の存在により、基底状態を磁化率から決定することは困難であったが、0.4 K の磁化測定の結果、20 T のスピンギャップの存在が明らかになり、基底状態が非磁性であることが明確になった。20 T 以上で磁化は 30 T で 1 μ_B に達し、測定最大磁場の 35 T まで 1/2 磁化プラトーを示した。今後、本物質の単結晶 X 線構造解析を行い、分子間配置を明らかにし、磁気モデルを導出する。隣接二分子間の磁気相互作用について、分子軌道計算から評価し、フラストレーションの有無についても検討してゆく予定である。

4. まとめ（Conclusion）

分子内に 2 つの $S = 1/2$ を含み、互いに強磁性相互作用させた有機ビラジカル 2 種類について、^{3}He 冷凍機とパルス超強磁場を組み合わせたシステムで磁化測定を行った。いずれの物質も、分子内相互作用が強磁性的であること、分子間に強い反強磁性相互作用が存在すること、磁化の量子化による 1/2 磁化プラトーを 30T の磁場領域で示すことが明らかになった。水素体がギャップレスな基底状態を示す一方で、フッ素置換体が 20T のスピンギャップを示した。水素体が形成する二次元磁気格子が、フッ素化によってどのように変調しているのか、今後解明してゆく。

謝辞（Acknowledgement）

本研究の一部は、科研費の援助を受けて行われた

金属微粒子を用いた糖認識センサーのデバイス化の研究

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

Study on development of sugar sensor with gold nano particlesm

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

Keywords: Gold nano-particles, NMR

The recently reported electrochemical sugar recognition system consisting of a gold nano particle (GNP), a ruthenium complex (Ru0) and a pheylboronic acids (B0), attracts much interest because of its high sensitivity for recognition of various sugars such as D-glucose or D-fructose. In order to develop the compact and portable sugar-recognizing device, for which those composite molecules are attached onto the ITO glass substrate, electronic transfer

1. 緒言

ナノサイズの金微粒子表面に、ボロン酸分子とルテニウム錯体を修飾した糖分子認識センサーは、ATPやバクテリアなど幅広い対象に適用できることからデバイス化が期待されている。特に、糖濃度検知にルテニウム錯体による電気化学分析（図１）を用いた場合、検出感度が旧来のもの（色検出等）に比べ数十～数百倍上昇する[1)]。

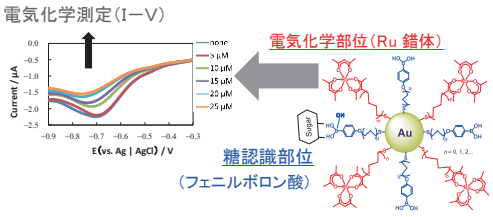


図1 金ナノ粒子／ルテニウム錯体／ボロン酸の複合体分子センサーにおける糖認識と、電気化学的検出

しかしながら、金微粒子センサー複合体が溶液中に分散された状態では、電解質等の凝集がおこると、感度が著しく低下してしまう、このため、ガラス電極基板上に金粒子を膜状に固定したデバイス様センサー構築　が強く望まれている。一方、この基板固定についての問題点は、センサーを構成する各パーツ間界面の電子伝達特性が未だ不十分なことである。本申請では以下の二点の電子伝達機構のミクロスコピックな理解について、NMRを用いて取組み、デバイス化とセンサー特性向上を目指す（図２）。

本研究のゴールはガラス電極基板上に複合体センサーを集積し、十分な感度を持ちポータブルなデバイス構築を目指すことである。このためには糖認識部位のボロン酸分子の電子状態が、センサーを構築する各パーツ間の界面を経て電極まで効率よく伝達されることが肝要であり、その微視的機構を明らかにしてデバイス開発に取り組む。

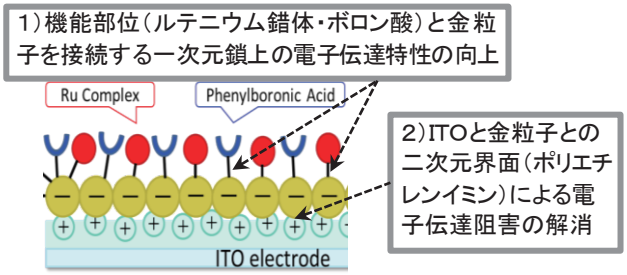


図2 デバイス化にあたっての問題点（電気化学分析用 ITO ガラス基板上にセンサー複合体を集積）

2. 実験方法

本年度は、メタルクラスタ／金属錯体/ボロン酸複合体をＩＴＯガラス基板上に作製する工程を進めた。金ナノ微粒子は、塩化金酸三水和物を原料とし、超純水に溶解させ、クエン酸三ナトリウム溶液を分散剤として用いた還元法により作成する。粒径は動的光散乱法で測定し、透過型電子顕微鏡による評価も実施する。次に、親水化処理を施し水酸基を露出させたITO電極表面に、カチオン性ポリマーであるポリエチレンイミンを静電相互作用により結合させた電極を用意し、その上に、このクエ

ン酸還元法により調製された金ナノ粒子を修飾し、デバイス様センサーのプロトタイプを得る。このセンサーに、①フェニルボロン酸に種々のアルキル鎖を導入したレセプター分子、②レポーター分子である（β-ジケトナト）ルテニウムあるいはフェロセン誘導体の 2 種の分子を、自己組織化単分子膜法を応用した方法で修飾する。以上の手法で、微粒子サイズと分子長の異なる試料をいくつか合成する。これらの分子修飾金ナノ粒子デバイスセンサーを、電気化学的手法により評価/測定する。

本年度は、特に、電気化学分析を行う際、電極表面積を一定にできるように形状を工夫した専用セルを導入することによって、ボルタンメトリー測定（電気化学測定）時に電流値の変動を大きく減少できることを見出した。

3. 結果および考察

前項で記した本年度作製のセンサーデバイスについて、来年度以降、磁化測定（ＮＭＲ測定も併用）を行い、

イ） 表面に修飾したルテニウム金属錯体分子の数密度評価

ロ） 同・ボロン酸分子の表面密度の均質さ評価

ハ） ITO ガラス基板上におけるスピン拡散の評価（NMR 縦緩和率の磁場依存性）

の実験を行う予定である。

参考文献

1) A. Endo, M. Kimura, T. Hashimoto, T. Hayashita, Anal. Methods (2014), 6, 8874.
2) 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.

量子スピン液体物質κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$における格子ダイナミクスの研究

研究代表者：総合科学研究機構 松浦 直人
研究分担者：東北大金研 佐々木 孝彦

Study of lattice contribution to the quantum spin liquid properties in molecular dimer-Mott insulator κ-(BEDTTTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$

Masato Matsuura and Takahiko Sasaki[1]
Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society, Tokai 319-1106
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

Molecular dimer-Mott insulators have been in the focus of recent scientific attention due to the wealth of intriguing phenomena including spin liquid behavior, bandwidth-controlled Mott-transition, unconventional superconductivity, and electronic ferroelectricity. We initiated first inelastic neutron scattering (INS) experiments on κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl (κ-Cl) which exhibits electronic ferroelectricity and succeeded to obtain clear phonon signal. We found phonon damping in a wide temperature range, which we assign to structural fluctuations coupled to the charge and spin degrees of freedom in the BEDT-TTF molecules. The dielectric response in κ-Cl has a striking analogy to that observed in another molecular dimer-Mott insulator namely κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$ (κ-CN), which has become prominent because of its putative spin liquid properties. In this proposal, we prepared deuterated κ-CN sample for INS measurements to compare the lattice dynamics between κ-CN and κ-Cl, which allows for a deep understanding of the coupling of the lattice to the spin degrees of freedom.

1. 緒言（Introduction,）

分子性有機物質は超伝導から電子強誘電性、絶縁体-金属転移まで様々な電子状態を示すが、分子間の結合が弱い為に格子が柔らかく、これらの多彩な電子状態はこの「柔らかさ」と密接に関係している。中性子非弾性散乱は、これらの興味深い電子状態と結びついた潜在的な格子異常を研究するための理想的なプローブであるが、一般的に分子性有機導体は大きな単結晶が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 2,3 の例外的な物質のみに限られてきた。しかし、近年の中性子ビーム集光技術の向上により、劇的に中性子フラックスが向上している。我々は、電子強誘電性発現の候補物質の一つであるダイマーモット絶縁体κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl (κ-Cl)の格子揺らぎを、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 分光器を用いて調べ、僅か 10mg の重水素化単結晶試料から明瞭なフォノンシグナルを観測した。更に 2.6meV 付近の光学フォノンモードのエネルギースペクトラムが 60K 以下で顕著に拡がる過減衰状態にあることを発見し、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明らかにした[1]。またこの格子異常は反強磁性秩序の出現とともに解消されることから、ダイマーモット系の格子はパイ電子の電荷やスピン自由度と強く結合していることが示唆される。本研究で対象とした分子性有機導体κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$ (κ-CN)は、量子スピン液体状態の候補物質として注目を集めてきたが、近年、リラクサー的な誘電異常が報告され[2]、ダイマー内における電荷自由度の重要性が示唆されている。本課題では、量子スピン液体現象を示すκ-CN の格子揺らぎを中性子散乱で調べ、κ-CN とκ-Cl のフォノンシグナルを比較することで分子性有機導体におけるフォノン-パイ電子結合の重要性を明確にすることを目的とした。

2. 実験方法（Experimental procedure）

分子性有機導体に含まれる軽水素は非干渉性散乱が非常に強いため、干渉性散乱のフォノンシグナルの観測を困難にする。そこで、佐々木研にて育成された重水素化したκ-CN 単結晶を中性子散乱実験に用いた。１つ１つの結晶は小さいが、約 100 個の結晶を集めることで、トータルの重量で 30mg 程度の結晶があり、κ-Cl の経験から 30mg の重水素化単結晶試料を用いれば十分定量的なフォノンデータが得られることが分かっている。中性子非

弾性散乱の波数分解能は約 1 度であり、それら 100 個の単結晶の方位を 1 度以内に収めれば 1 つの良質な大型単結晶とみなすことができる。本課題では、佐々木研にて結晶方位に対応した特徴的な外形を利用して結晶軸を合わせ、赤外分光のスペクトルを確認することで、多数の単結晶軸を合わせた中性散乱用試料を準備した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

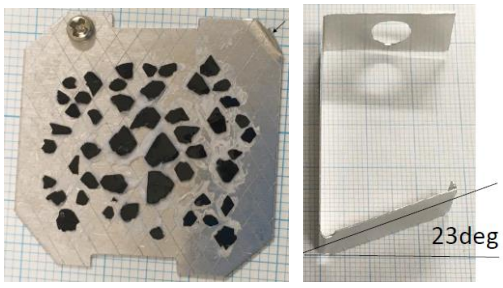


図 1　軸を揃えて並べた重水素化κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu_2(CN)_3$ 単結晶と試料ホルダー

図 1 に外形を利用して結晶軸を揃えた重水素化 k-CN 単結晶試料と試料ホルダーを示す。試料は軽水素を含まないデムナムグリースでアルミ板に接着後、アルミ板に罫書いた線に試料のエッジを揃えることで結晶軸を揃えている。また、軸の調整後に結晶方位を赤外分光スペクトラムで確認している。一方、κ-CN は monoclinic であるため、*a* 軸が+23 度と-23 度に傾き、それらを外形から区別することは出来ない。綿密な検討の結果、+23 度傾けた上で(0*k*0)上のフォノンを測定することで、結晶からのフォノンシグナルを全て有効に使える実験条件を見出した。

4. まとめ（Conclusion）

量子スピン液体状態の候補物質である分子性有機導体κ-CN について、結晶外形、赤外分光、実験条件の最適化により、十分定量的な中性子非弾性散乱データが得られる試料を準備できた。今後、仏国ラウエ・ランジュバン研究所の IN8 分光器を用いてκ-CN のフォノンを測定することにより、これまで量子スピン液体の起源として議論されてきた幾何学的フラストレーションや相互作用の競合に加えて，これをアシスト，増強する階層的フォノン-パイ電子結合の重要性を明らかにしていく。

謝辞（Acknowledgement）

本研究は、東北大学金属材料研究所共同利用、JSPS科研費JP25287080, JP19H01833,JP16K05430, JP18H04298の助成を受けた。

引用文献（Reference）

1) M. Matsuura, T. Sasaki et al.,: Phys. Rev. Lett. **123** (2019) 027601.
2) M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, et al.,: Phys. Rev. B **82** (2010) 125119.

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：熊本大院先導機構　圓谷 貴夫

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, charge order, molecular conductor, metal-insulator transition, first-principles calculations

Molecular conductors show a wide variety of ground states such as antiferromagnetic state, quantum spin liquid, superconductivity, charge ordering, spin-density wave ordering, spin-Peierls state, and so on. Such a richness of properties originates from relatively large Coulomb interactions. We focused on the insulating phase seen in a strongly correlated system in a charge-ordered (CO) state, where the charge density becomes disproportionate between molecular sites. We study the electronic structure of the charge-ordered state in quasi-two-dimensional molecular conductor α-$(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ at ambient pressure using first-principles density-functional theory (DFT) calculations. To take account of Coulomb interactions in the DFT framework, we apply the hybrid functional approach with Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) functional and compare the bandgap with conventional exchange-correlation functional of generalized gradient approximation (GGA). The method calculates the exchange energy by mixing the non-local exact (Fock) exchange and local exchange energy functional used in conventional DFT approaches such as GGA.

1. 緒言（Introduction,）

分子性導体は対アニオンまたはカチオンの選択や圧力印加により，金属-絶縁体転移，電荷秩序，スピン密度波，スピンパイエルス，反強磁性，超伝導といった多様な電子相が現れる．これらの電子相の発現には電子間クーロン相互作用が重要な役割を果たしており，実験と理論が密接に連携して研究が進んでいる．密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算手法も近年盛んに分子性固体に適用されるようになってきた．しかし， DFTの枠組みで一般的に用いられている局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)に基づく計算を電荷秩序相や反強磁性Mott絶縁体相に対して実行すると，電子を過剰に非局在化させる傾向があるため，実験結果に反して金属的なバンド構造が得られてしまうことが多い．これはLDAやGGAにおける自己相互作用の問題として知られており，分子性導体における第一原理計算の問題点である．本研究では，この枠組みを超えた電子論的な手法を発展させ電荷不均一状態を有する分子性固体系に対して適用することにより，新しい展開を目指す．

今年度は，135K付近で異なる空間反転対称性が破れた構造へと相転移を起こす擬2次元系分子性導体α-$(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$の低温構造における電子状態について調べた．相転移温度以下では異なる分子サイト間で電荷の偏りが生じて空間反転対称性が破れた構造を持つことが実験から報告されている[1, 2].さらに，強誘電性の発現を強く示唆する誘電率のCurie-Weiss 的発散とヒステリシス曲線が観測されたことから，分子性強誘電体の候補物質として注目されている[3]．しかし，実験手法によって電荷不均一量の見積もりに違いが見られており，計算結果との対応が望まれている．本研究では,GGA-PBE汎関数の短距離交換項にのみハートレーフォック法の厳密な交換項を取り入れるハイブリッド汎関数法Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)[4]に基づく第一原理計算手法を用いて低温の電荷秩序構造の安定性と電子状態を調べ, GGA汎関数で得られた結果と比較した．

2. 計算方法（Computational methods）

GGA-PBE および HSE06 汎関数を用いて非磁性の電荷秩序状態を示すα-$(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ に対する第一原理計算を実行した．第一原理計算プログラムは The Vienna Ab initio Simulation Package を用いた．状態密度を HSE06 汎関数を用いて計算する際，波数点(***k*** 点)メッシュは 8 x 8 x 2（規約な ***k*** 点は 68 点）で計算を実行した. HSE06 汎関数を用いてバンド構造を計算する際，セルフコンシステントな計算とバンド構造を計算する ***k*** 点のラインを同時に与える必要がある．また, HSE06 汎関数による計算は計算機コストが非常に高いため，１つのジョブの制限時間内で終わるように，セルフコンシステント計算で用いる ***k*** 点メッシュは 4 x 4 x 2（規約な

点は 10 点）とし，バンド構造はΓ–S, S–X–Γ，Γ–Y, Y–X のゾーンに分割して計算した．実験的に決定された低温の結晶構造[5]と GGA-PBE および HSE06 汎関数を用いて内部座標を最適化した構造に対してバンド構造を議論する．

3. 結果および考察（Results and discussion）

本研究では，第一原理計算手法に基づきα-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$のバンド構造を調べた結果，HSE06汎関数を用いると0.06 eV程度のバンドギャップが開くことがわかった [図1a, 1b参照]．図1c, 1dに示すようにGGAの範囲内でも0.02eV程度の小さなバンドギャップが開くが，HSE06汎関数を用いた場合にバンドギャップは増大し，絶縁体的なバンド構造がより安定化したと考えられる．本研究ではさらに分子間での電荷不均一量やそれに伴う格子の歪みを調べる目的で内部座標に対する構造最適化を実行した．その結果，GGAを用いた場合にはBEDT-TTF分のTTF骨格部分のC—C結合距離が全て等しくなるのに対し，HSE06汎関数を用いると実験構造と同様に結晶に含まれる４つの分子が固有のC—C結合距離を示すことがわかった．得られた結合長の値は実験構造にみられる傾向と一致するが，結合長の差は0.003–0.007Å程度と実験値にみられる結合長の差よりも小さい．このことからHSE06汎関数は低温での電荷秩序相を安定化させることが可能であるが，電荷の不均一性を示すC—C結合長の定量的な予測にはハイブリッド汎関数のさらなる検討が必要であると考えている．構造最適化後のバンド構造は，HSE06汎関数とGGA汎関数を用いた場合に関わらず，実験構造に対するバンド構造よりも若干バンドギャップが小さくなることがわかった [図1(e)–1(h)参照]

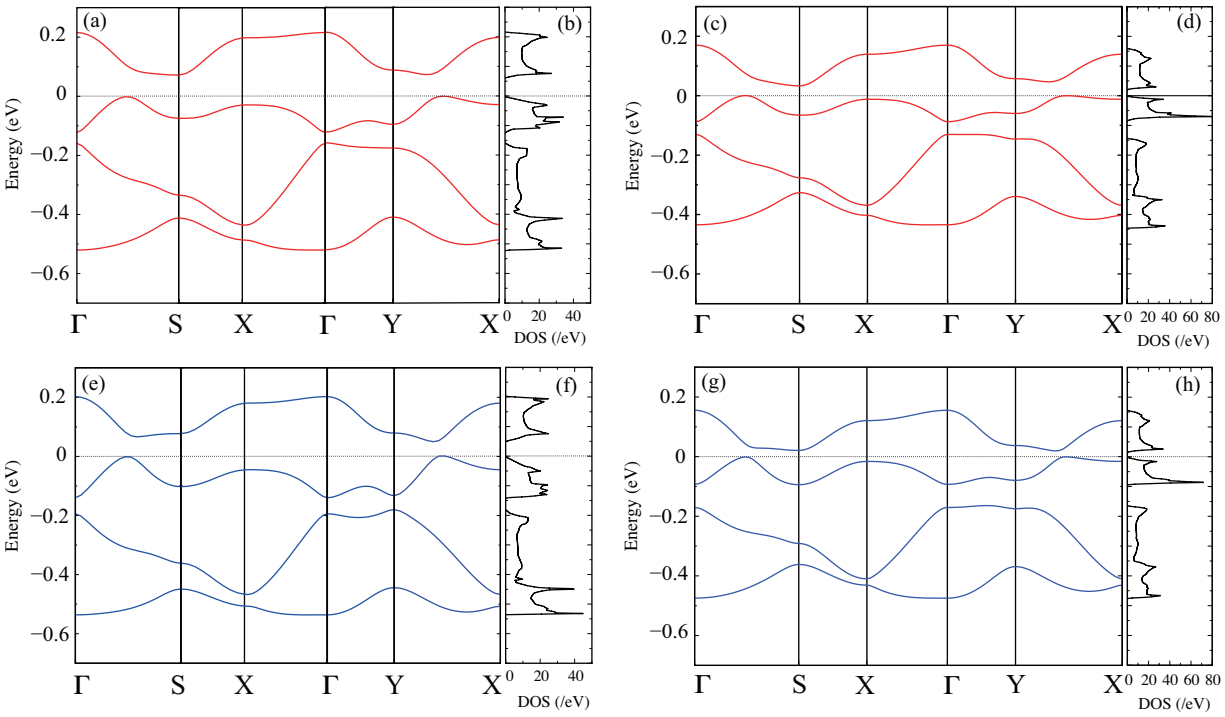


図1: (a) HSE汎関数で計算した低温実験構造に対するバンド構造と(b)全状態密度,
(c) GGA-PBE汎関数で計算した低温実験構造に対するバンド構造と(d)全状態密度.
(e) HSE汎関数で構造最適化した構造に対するバンド構造と(f)全状態密度,
(g) GGA-PBE汎関数で構造最適化した構造に対するに対するバンド構造と(h)全状態密度.

4. まとめ（Conclusion）

本研究では，低温で非磁性の電荷秩序状態を示す擬2次元系分子性導体α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$の低温構造に対して，HSE06ハイブリッド汎関数法に基づく第一原理計算を実行し，電子状態と構造安定性を調べた．一般にGGAがバンドギャップの値を過小評価することが知られているが，HSE06汎関数を用いることによって明瞭に絶縁体的なバンド構造が得られることが分かった．HSE06汎関数による第一原理計算は計算コストが非常に高いという難点があるが，計算機能力と汎関数の改良が進むことで，今後，分子性導体系への適用が進むと期待される．

謝辞（Acknowledgement）

本研究を進めるにあたり, 分子性導体系に対する実験研究をされている東北大学金属材料研究所低温電子物性研究室の佐々木孝彦教授，井口敏准教授，杉浦栞理助教と議論いただき，大変感謝いたします．また共同研究者である宮崎剛氏（物材機構），妹尾仁嗣氏（理研）に感謝申し上げます.

引用文献（Reference）

1) T. Kakiuchi *et al.,* J. Phys. Soc. Jpn **76** (2007) 113702.
2) K. Yamamoto *et. al*, J. Phys. Soc. Jpn, **77** (2008) 074709.
3) P. Lunkenheimer et: al, Phys. Rev. B **91** (2015) 245132.
4) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **124** (2006) 219906.
5) S. Kitou, T. Tsumuraya, H. Sawahata, F. Ishii, K. Hiraki, T. Nakamura, N. Katayama, and H. Sawa, Phys. Rev. B **103** (2021) 035135.

有機分子配列がもたらすスピン軌道結合物性の研究

研究代表者：早稲田大学 高等研究所 中 惇

Effects of molecular spin-orbit coupling on electronic properties in organic conductors

Makoto Naka

Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University, Shinjuku, Tokyo 169-8050, Japan

Keywords: molecular conductor, spin-orbit coupling, anomalous Hall effect, theoretical calculation

We propose a mechanism for the anomalous Hall effect in an antiferromagnetic state of κ-type organic conductors. We incorporate the spin-orbit coupling in the effective Hubbard model on the κ-type lattice structure. Treating this model by means of the Hartree-Fock approximation and the linear response theory, we find that an intrinsic Hall conductivity becomes nonzero in the electron-doped AFM metallic phase with a small canted ferromagnetic moment. We show that the spin canting is irrelevant to the Hall response; the nonzero Hall conductivity originates from the collinear component of the AFM order in the presence of the spin-orbit coupling. These features are well explained analytically in the limit of strong dimerization on the anisotropic triangular lattice. Furthermore, we present an intuitive picture for the present AHE by considering the real-space configuration of emergent magnetic fluxes. We discuss possible detections of the AHE in ET based compounds.

1. 緒言（Introduction,）

異常ホール効果は、一世紀以上に及ぶ長い研究の歴史を持つ量子輸送現象の一つである[1,2]。異常ホール効果の起源は、原子が持つスピン軌道結合と時間反転対称性を破る磁気構造から生じる有効的な内部磁場であり[3]、この観点から、強磁性体をはじめとしてノンコリニア型の磁気構造を持つ反強磁性体を含む様々な磁性体における異常ホール効果の研究が精力的に行われてきた[4-9]。これに対して近年、シンプルなコリニア型の磁気構造を持つ反強磁性体においても、異常ホール効果が生じることが理論的に示された。この系では反強磁性の磁気構造に加えて、その舞台となる結晶の対称性や原子の配列が、異常ホール効果の発現に本質的な役割を果たすことが特徴である。しかしながら、その微視的な起源には未解明の部分が多く、例えば、正味の磁化が存在しないコリニア反強磁性体において「如何にして正味の有効磁場が発生し、電子の伝導方向が曲げられるのか」について直観的な理解は未だ得られていない。本研究では、典型的な有機反強磁性体 κ-(BEDT-TTF)$_2X$ を対象として、その特徴的な分子配列と反強磁性秩序、及びスピン軌道結合の協力効果によって異常ホール効果が生じることを理論的に示す[10]。さらに、有機導体に特有のシンプルなエネルギーバンド構造に立脚したこの系のミニマルな有効モデルを構築・解析することで、“反強磁性異常ホール効果”の微視的な描像を提示する。

2. 実験方法（Experimental procedure）

κ-(BEDT-TTF)$_2X$ は加圧や分子置換によって金属絶縁体転移や超伝導、反強磁性を示すポピュラーな分子性のモット絶縁体である[11]。結晶構造はカチオン BEDT-TTF（以下 ET）分子からなる伝導層とアニオン X 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、伝導面内では単位胞当たり 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結合性バンドと反結合性バ

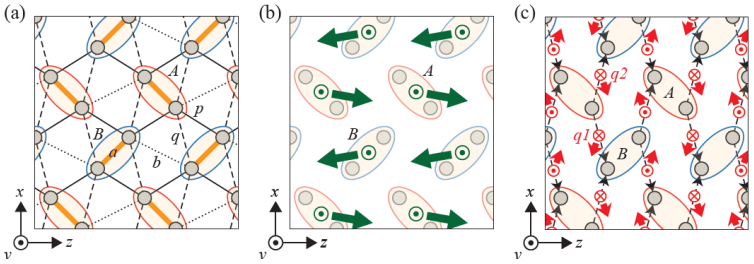


図 1. (a) κ-(ET)$_2X$ の分子配列と分子間ボンド（a,b,p,q）の電子遷移積分。円と楕円は ET 分子とダイマーをそれぞれ表す。A,B は単位胞内の二つのダイマーを示す。(b) キャント反強磁性状態の模式図。緑の矢印と円はそれぞれ ET 面内と面直のスピンモーメントの方向を表す。(c) 反対称スピン軌道結合 $\boldsymbol{\lambda}$ の空間分布。赤の矢印と円は、黒矢印で示された q ボンドの電子遷移に付随する $\boldsymbol{\lambda}$ ベクトルの方向を示す。$q1$ と $q2$ ボンドの $\boldsymbol{\lambda}$ ベクトルは xy 面に平行な映進操作により繋がっている。

ンドを形成する。ダイマー当りに平均して 3 個（単位胞当り 6 個）の電子が存在するため、エネルギーバンドが 3/4 充填された系となる。特にモット絶縁体である κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$（以下 κ-Cl）と重水素化した κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$（以下 κ-Br）は、20 K 付近の低温で図 1(b)に示す微小なキャント磁化を伴う反強磁性状態を示す[12]。このキャント磁化は、*A*, *B* ダイマーを繋ぐボンド上に反転対称心が存在しないことから生じる Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用に由来する。

本研究では、この分子配列、反強磁性構造ならびに Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の元となるスピン軌道結合を取り入れた κ-$(ET)_2X$の電子状態モデルを構築・解析することで、その反強磁性相において異常ホール効果が生じることを理論的に示す。より具体的には、図 1(a)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* ならびに各ボンドに付随するベクトル $\boldsymbol{\lambda}$ で特徴付けられる反対称スピン軌道結合[図 1(c)]を加えた拡張ハバードモデルを用いて、この系の電子構造と輸送特性を平均場近似と線形応答理論を用いて調べる。κ-$(ET)_2X$ のベクトル $\boldsymbol{\lambda}$ の方向と大きさは近年行われた量子化学計算の値を使用する[13]。この結果に基づいて、異常ホール効果に本質的な項のみを抽出したミニマルモデルを構築し、その微視的な起源を明らかにする。

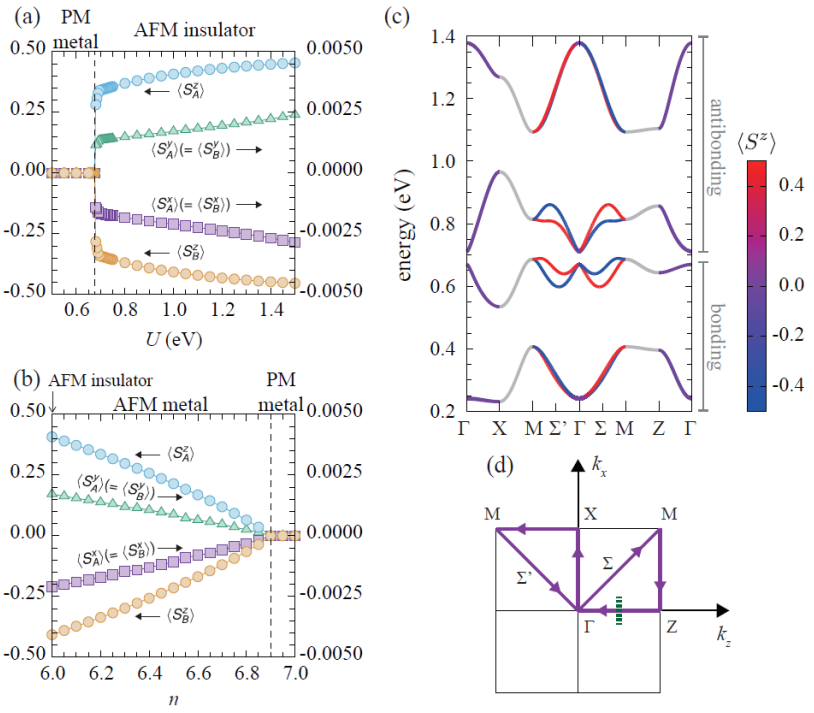


図 2. (a) *A*, *B* ダイマーのスピンモーメント<**S**>の各成分の *U* 依存性（*n*=6）。 (b) <**S**>の *n* 依存性（*U*=1 eV）。PM metal、AFM insulator, AFM metal は常磁性金属相、反強磁性絶縁体相、反強磁性金属相をそれぞれ表す。(c) (*U*, *n*)=(1 eV, 6)におけるエネルギーバンド構造。バンドの色はブロッホ状態の<S^z>を示す。灰色の線はスピンについて縮退していて<S^z>が一意に決まらないバンドを表す。(d) (c)のバンドのブリルアンゾーン内の経路。

3. 結果および考察（Results and discussion）

A. 磁気構造とバンド構造

まず、基底状態における磁気構造と電子構造を調べる。図 2(a)は平均場近似を用いて求めた基底状態の磁気構造のクーロン斥力 *U* 変化を示す。*U* を増加させると、*z* 方向に反強磁性、*x* 方向と *y* 方向に弱強磁性がそれぞれ生じたキャント反強磁性絶縁体状態が（AFM insulator）安定となる。これは図 1(b)に示した κ-Cl や κ-Br において観測されている磁気構造と、キャント磁化の大きさを含めて、半定量的にコンシステントな結果である。図 2(b)は、*U*=1 において単位胞当りの電子数 *n* を 6 個から増加させた際の磁気構造の変化を示しており、電子ドープによってキャント反強磁性の強度は減少する一方、構造は保たれることが分かる。図 2(c)は、(*U*, *n*)=(1 eV, 6)の反強磁性絶縁体相における図 2(d)に示すブリルアンゾーン内の対称線上のバンド構造を示す。高エネルギー側の 4 本が反結合性バンド、低エネルギー側の 4 本が結合性バンドにそれぞれ相当する。バンドの色は各波数点のブロッホ状態のスピンの z 成分の大きさを示しており、ゾーン境界以外ではスピン軌道結合によってスピンと運動量の相対方向が一意に決まる。ここで、Γ-M 点間の一般点に見られる大きなスピン分裂は、昨年度の研究課題（19K0019：分子性導体におけるスピン流物性の研究）において見出した、スピン軌道結合に依存せず分子配列と反強磁性秩序の結合によって生じるスピン分裂である。一方、スピン軌道結合の導入によって初めて誘起されるスピン分裂は、Γ-X 点間などの対称線上で生じる。その大きさは$|\boldsymbol{\lambda}|$(=0.1~1 meV)のオーダーであり、上記のスピン分裂よりも数桁小さい。

B. 異常ホール効果

次に、基底状態における直流のホール伝導度を調べる。図 3(a)は線形応答理論を用いて計算したホール伝導度 σ_{zx} を、U-n 平面上の関数としてまとめた結果である。破線は常磁性金属と反強磁性相の相境界を示す。ホール伝導度は常磁性金属相と反強磁性絶縁体相(n=6)ではゼロとなる一方、電子ドープされた反強磁性金属相ではノンゼロとなる（すなわち異常ホール効果が生じる）ことがわかる。また、ホール伝導度は n の増加や U の減少によって反強磁性秩序変数が小さくなるほど増加する。図 3(b)は、異常ホール効果に支配的なパラメータを同定するために、(U, n)=(1 eV, 6.2)に固定し、キャント磁化$\langle S^x\rangle$, $\langle S^y\rangle$とスピン軌道結合 $\boldsymbol{\lambda}$ をパラメータとして変化させた結果である。この結果から、ホール伝導度 σ_{zx} はスピン軌道結合$|\boldsymbol{\lambda}|$に比例し、キャント磁化がゼロの完全なコリニア反強磁性状態でもノンゼロとなることが分かる。また、図 3(c)はベクトル $\boldsymbol{\lambda}$ の特定の成分をゼロにしたときの σ_{zx} の変化を示しており、ここからスピンの反強磁性成分に平行な λ^z のみが異常ホール効果の発現に本質的であることが予想される。

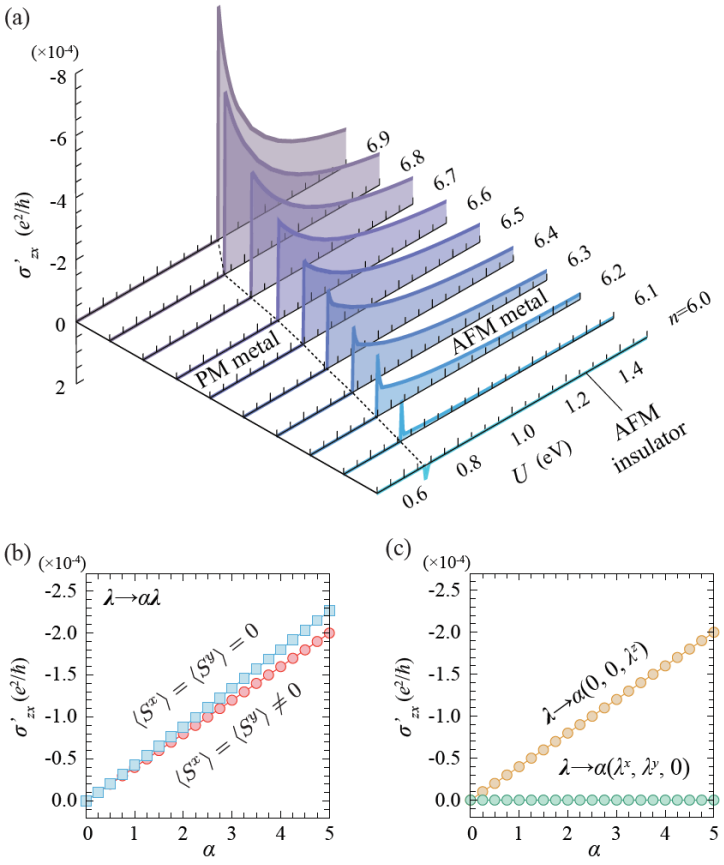


図 3. (a) 基底状態における直流ホール伝導度 σ_{zx} の U-n 依存性。底面の破線は常磁性相と反強磁性相の相境界を示す。(b) $\boldsymbol{\lambda}$ を α 倍した時の σ_{zx} の変化。円と四角のシンボルはそれぞれキャント磁化 ($\langle S^x\rangle$と$\langle S^y\rangle$) がある場合とない場合の σ_{zx} を示す。(c)$\boldsymbol{\lambda}$ の xy 成分または z 成分がゼロの時の σ_{zx} の α 依存性。(b)と(c)ではパラメータを(U, n)=(1 eV, 6.2)に固定してある。

C. 強ダイマー極限における有効モデル

以下では、κ-(ET)$_2X$ の有効モデルを構築することで、異常ホール効果の微視的な起源を調べる。このために、ダイマー内の電子遷移積分 t_a に対してホール伝導度がどのように変化するかを調べる。t_a が十分に大きい場合、結合性バンドと反結合性バンドのギャップが増大し、電子が完全に詰まった結合性バンドを無視する近似が妥当となる。図 4(a)は(U, n)=(1 eV, 6)におけるホール伝導度 σ_{zx} の t_a 依存性を示しており、この結果から異常ホール効果の本質は $t_a\to\infty$の強ダイマー極限においても捉えられることが示唆される。

強ダイマー極限では、次のように 1/2 充填された反結合性バンドのみを考慮した有効モデルを構築することができる。まず図 1(a)の電子遷移積分は、結合性軌道を無視することで図 4(b)に示す異方的な三角格子上の電子

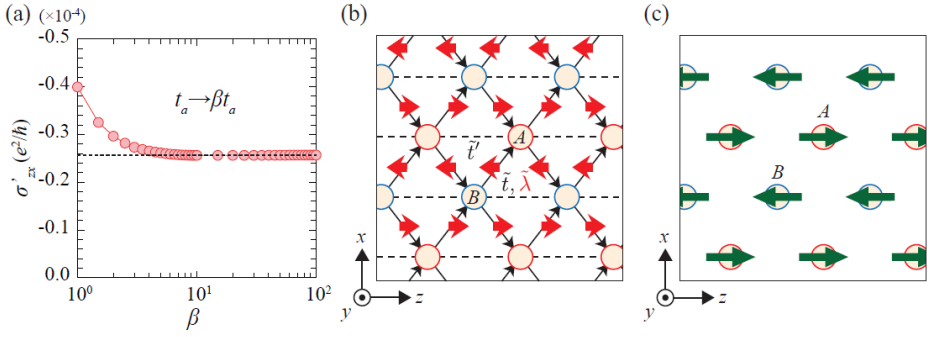


図 4. (a) σ_{zx} のダイマー内電子遷移 t_a 依存性。破線は強ダイマー極限（$t_a\to\infty$）における有効モデルの解析式から求めた σ_{zx} の値。(b) 有効モデルの格子構造。円は異方三角格子上に並んだ ET ダイマーを表す。実線と破線はダイマーの反結合軌道間の電子遷移を表し、赤矢印は実線の電子遷移に付随する反対称スピン軌道結合のベクトルをそれぞれ表す。(c) 有効モデルのコリニア反強磁性構造。緑矢印は各ダイマーのスピンモーメントの方向を表す。

遷移積分に簡単化される。さらに、上記の数値解的の結果を考慮して、反対称スピン軌道結合 λ は図 4(b)に示す z 成分のみを取り入れ、反強磁性構造は図 4(c)に示すキャント成分を無視したコリニア構造を仮定する。この簡単化された有効モデルの範囲では、反強磁性相におけるホール伝導度の表式を解析的に求めることが可能となる。この解析式を用いて求めた σ_{zx} の値を図 4(a)に示す。破線の値が数値解析で求めた強ダイマー極限の値とよく一定していることが分かる。またこの解析式から、図 3(a)で見られる反強磁性秩序変数の減少によってホール伝導度が増大する振る舞いもよく説明することができる。

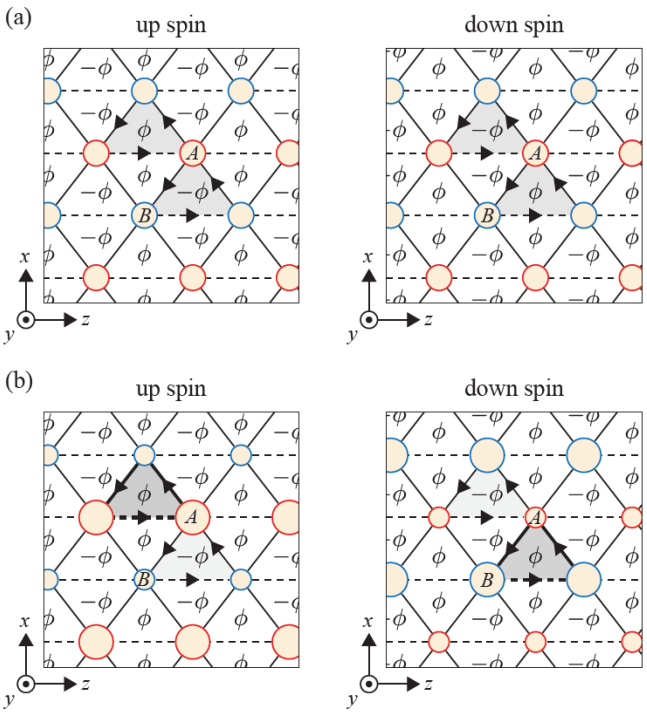


図 5. (a) 常磁性状態の有効磁場分布。(b) 反強磁性状態の有効磁場分布。黒矢印は有効磁場を定義する際のベクトルポテンシャルの線積分のループの方向を示す。(b)の大きい円と小さい円はそれぞれ電子密度が大きいダイマーと小さいダイマーを表す。灰色で示した二つの三角形を巡るループは、常磁性状態では等価であるが、反強磁性状態では電子密度差によって非等価になる。

D. 異常ホール効果の微視的起源

ここでは前節で導入した有効モデルを用いて、伝導電子に作用する有効磁場の観点から異常ホール効果の直観的な描像を提案する。この有効磁場は図 4(b)の反対称スピン軌道結合から生じ、電子スピンの方向によって符号が異なる。A, B ダイマーからなる基本三角形（ABA と BAB）を垂直に貫く磁束を定義し、up スピン（S^z=1/2）と down スピン（S^z=-1/2）の電子にそれぞれ作用する磁束の空間分布を描くと図 5 のようになる。図 5(a)は常磁性金属相における磁束分布（と電子密度分布）を示しており、磁束分布は up スピンと down スピンで符号が逆の反強的な分布となる。常磁性相では電子密度は各サイトで一様であり、図中に灰色で示した ABA と BAB の三角形を回るループは完全に等価であるため、伝導電子は$+\varphi$ と$-\varphi$ の磁束を等しく感じることになる。従って、常磁性相では有効磁場の効果が正味打ち消し合ってされてホール伝導度がゼロとなる。一方で反強磁性相では、磁束分布は常磁性相と変わらないものの、反強磁性秩序を反映して up スピンと down スピンの電子密度分布に図 5(b)に示す違いが生じる。すなわち、A ダイマーは up スピンの電子密度、B ダイマーが down スピンの電子密度がそれぞれ大きくなる。この電子密度の不均一化によって、磁束密度では完全だった有効磁場の打ち消し合いが反強磁性相では不完全となり、up スピンと down スピンの電子は共に$+\varphi$ の磁束を強く感じることになる。なぜなら、図 5(b)に示す通り、$+\varphi$ の磁束はすべて電子密度が rich-rich-poor のダイマーに囲まれている一方で、$-\varphi$ の磁束は poor-poor-rich のダイマーに囲まれているためである。この結果として、反強磁性金属状態に電場を印加し up スピンと down スピンの電子を一方向に流した場合、これらの伝導電子は正味の有効磁場を感じて同じ方向に曲がるため、これが有限のホール伝導度を生み出すことになる。これらの解析から異常ホール効果の微視的な起源は、反対称スピン軌道結合による反強的磁束分布と反強磁性秩序による反強的電子密度分布の協力効果であると理解することができる。

E. 実験による異常ホール効果の観測方法

最後に、本研究の異常ホール効果を実際の κ-$(ET)_2X$ において観測するための方法を議論する。代表的な候補物質は冒頭で挙げた反強磁性を示す κ-Cl と κ-Br である。近年の実験結果から、これら二つの物質は、ET 面内の反強磁性構造は共に図 1(b)の通りであるが、ET 面間の構造が異なることが明らかにされた[14,15]。具体的には、κ-Cl では面直 y 軸方向の隣接ダイマー間で$\langle S^z \rangle$が同符号であるが、κ-Br では逆符号となる。この面間磁気構造の違いが、バルク物質での異常ホール効果の観測に重要な違いをもたらす。これは、各 ET 面のホール伝導度の符号が、反対称スピン軌道結合 λ^z と反強磁性秩序変数の積の符号で決まるためである。λ^z の符号は結晶構造の対称性から

決まっており、隣り合う ET 面間で符号が交互に変化するため、結晶全体で正味のホール電流が残るためには、隣り合う ET 面間で反強磁性秩序変数の符号も交互に変化する必要がある。従って、面間の磁気構造が“逆相”の κ-Br では異常ホール効果が観測されるが、一方で“同相”の κ-Cl では打ち消されて観測されないと予想される。また、これら二つの磁気構造のエネルギー差は極めて小さく、外部磁場によって容易に逆転させることができる。実際、κ-Cl に 1 T 程度の y 軸磁場を印加することで、κ-Br の磁気構造に相転移することが実験的に確認されている。この性質を利用して、どちらか一方の物質の磁気構造を磁場でコントロールすることで異常ホール効果の発現条件を調べることができると期待される。

ここで提案した直流の異常ホール効果は、κ-$(ET)_2X$ に対するキャリドーピングを必要とする。有機導体へのキャリアドープ技術は近年急速に発展しており、アニオン X 置換や電気二重層デバイスを用いたドーピング誘起のモット転移や超伝導転移が多数報告されている。これらの実験技術の発展を鑑みると、モット絶縁体相へのキャリアドープによる異常ホール効果の検証も近い将来可能になると期待される。また、このような実験は従来薄膜系では困難なドープ下の磁性状態の同定について有益な情報をもたらすと考えられる。さらに、本報告書では詳細を割愛したが、我々はノンドープの反強磁性絶縁体相においても光学応答として異常ホール効果と同様のメカニズムの磁気光学カー効果（カー回転角 ~ 0.01 度）が生じることを見出しており[10]、こちらも本メカニズムを実験的に検証するための有望な手段の一つであると考えられる。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、κ 型の分子配列を持つ有機反強磁性体を対象として、異常ホール効果が生じる可能性を理論的に提案した。この異常ホール効果は、従来の強磁性体やノンコリニア反強磁性体の異常ホール効果とは対照的に、スピンキャントによる強磁性磁化ではなく、本質的にコリニア反強磁性秩序に起因する。その微視的な起源は、反対称スピン軌道結合による反強的な有効磁場分布とコリニア反強磁性による反強的な電子密度分布の協力効果から生じる正味の有効磁場であることを明らかにした。このメカニズムは、反強磁性を示す κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ と重水素化した κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ おいて、異常ホール効果または磁気光学カー効果を比較することで検証が可能であると考えられる。

謝辞（Acknowledgement）

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。

引用文献（Reference）

[1] E. Hall, Philos. Mag. **12**, 157 (1881).
[2] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, Rev. Mod. Phys. **82**, 1539 (2010).
[3] R. Karplus and J. M. Luttinger, Phys. Rev. **95**, 1154 (1954).
[4] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **62**, R6065 (2000).
[7] T. Tomizawa and H. Kontani, Phys. Rev. B **80**, 100401(R) (2009).
[8] H. Chen, Q. Niu, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. **112**, 017205 (2014).
[9] S. Nakatsuji, N. Kiyohara, and T. Higo, Nature **527**, 212 (2015).
[10] M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome, and H. Seo, Phys. Rev. B **102**, 075112 (2020).
[11] K. Miyagawa, K. Kanoda, and A. Kawamoto, Chem. Rev. **104**, 5635 (2004).
[12] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. **75**, 1174 (1995).
[13] S. M. Winter, K. Riedl, and R. Valenti, Phys. Rev. B **95**, 060404(R) (2017).
[14] R. Ishikawa, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 064701 (2018).
[15] K. Oinuma, et al., Phys. Rev. B **102**, 035102 (2020).

La 核高偏極実現のためのフェロブスカイト系 La 標的結晶の基礎研究

研究代表者：広大院先進理工 飯沼 昌隆
研究分担者：名大 KMI 北口雅暁[1]、名大理 石崎貢平[2]、伊東佑起[2]、東北大金研 藤田全基[3]

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

Masataka Iinuma, Masaaki Kitaguchi[1], Kohei Ishizaki[2], Yuki Ito[2], and Masaki Fujita[3]
Graduate school of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530
[1]Kobayashi-Masukawa Institute, Nagoya University, Nagoya 464-8602
[2]Graduate school of Science, Nagoya University, Nagoya 464-8602
[3]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 method for growing a single crystal of $LaAlO_3$ doped with neodymium ions. Our goal in this study is to find the specific way to make a precise control of Nd concentration in the floating-zone method and to suppress the formation of twin domains. In the last year, we had the progress on the technique of Nd manipulation and on the control into the twin-domain formation. The issues in this year are to grow several crystals with various Nd concentrations, for which we handle the structure of the twin domains, and to attempt test experiments for the La polarization. We have prepared the crystal with lower concentration, 0.01mol%, successfully and performed the polarization experiment by using the crystal, although there is no guarantee that the twin structure fully vanishes away. As the result, the enhancement of more than 10 has been achieved compared to the thermal polarization. In addition, this enhancement was not saturated since it was unavoidable to stop the experiment due to the lack of liquid helium. Compared to another results with the 0.05mol% crystal, it is likely that the crystal with around 0.01mol% of Nd is better for achieving higher polarization.

1. 緒言（Introduction,）

中性子のスピンを揃えた偏極中性子ビームは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の効果が“10^6倍”増大すると言われている。時間反転対称性の破れはさまざまな物理系で実験が試みられているが、未だ発見には至っていない。La 核の偏極は容易ではないが、$LaAlO_3$ に Nd イオンを不純物として 0.03mol%ドープした単結晶を用いれば、結晶性が不十分にもかかわらず 50%程度のスピン偏極が得られることが確認されている[1]。しかしその後は研究が全く進んでおらず、偏極メカニズムも定性的な理解に留まっている。その理由は、結晶性に優れた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からである。この現状を打破するため、金研の結晶育成技術を駆使し、偏極 La 標的に利用できる結晶性の優れた単結晶の育成技術を確立する。不純物濃度や種類の最適化によって 80%以上のスピン偏極の達成を目指す。また高偏極達成のために $LaAlO_3$ 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。本年度は昨年度の成果を基に、さまざまな不純物濃度で双晶構造のない結晶作製を目指す。

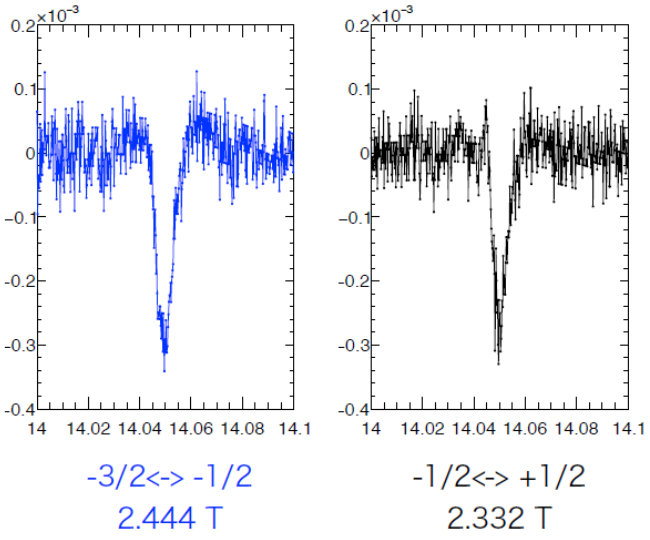
2. 実験方法（Experimental procedure）

１）小さいサイズ（数 mm 程度）の $LaAlO_3$ 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%-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。結晶した結晶棒から、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。

3. 結果および考察（Results and discussion）

これまで藤田研で培ってきた Nd 制御・結晶育成技術を元に結晶軸方向を制御した状態で、Nd 濃度の薄い結晶（0.01mol%）の育成に初めて成功した。さらに確実性の保証はないが、これまで藤田研メンバーとともに模索してきた双晶制御の方法を結晶に施した。



この結晶を用いて、山形大で磁場 2.3[T]、温度 1.3[K]で偏極実験を行ったところ、熱平衡状態の偏極度に対して約 10 倍以上の増大度を初めて確認した。左図は-1/2 と+1/2 間の遷移と-3/2 と-1/2 間の遷移を観測したものである。縦軸は NMR 信号強度を表し、ピーク面積は熱平衡状態に比べて約 10 倍に相当する。La 核は四重極モーメントが大きいため、通常のスペクトル領域では 7 本のピークすべてを見ることができない。そこで NMR 周波数を 14.05[MHz]に固定して、外磁場の大きさを変えながらすべてのピークを測定した。また Al の NMR スペクトルに小さな双晶ドメイン由来のピークが観測された。なお実験の途中で液体ヘリウムを使い切り、偏極が飽和するまで観測できていないため、さらに大きな偏極増大が期待できる。

Nd 濃度が濃い結晶（0.05mol%）の偏極実験では約 3 倍程度で飽和したため、結晶性、緩和時間の観点から 0.01mol%程度の薄い結晶が有効である可能性が高いと思われる。さらに Nd 以外の不純物として、g 因子の大きな Dy を用いた結晶育成を初めて試みた。ESR 測定から結晶性は良くないことが分かったが、その原因は Dy 濃度の制御にあることも分かった。なおこれら結果は、量子ビーム金属物理学研究部門メンバーとの議論の下で得られた成果である。

4. まとめ（Conclusion）

今回初めて、Nd 濃度の薄い結晶（0.01mol%）の育成に成功した。その結晶を使った偏極実験を行ったところ、熱平衡状態の偏極度と比べて少なくとも 10 倍以上の偏極増大を得ることに成功した。0.05mol%結晶の偏極実験の結果と比較すると、0.01mol%程度の薄い結晶が有効である可能性が高い。

謝辞（Acknowledgement）

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、谷口貴紀助教に多大なるご協力をいただきました。また山形大の偏極実験については、山形大・岩田高広教授、宮地義之教授、三浦大輔さんにご協力いただきました。感謝申し上げます。

引用文献（Reference）

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

Floating Zone 法による準結晶関連物質の単結晶合成

研究代表者：東理大先進工 鈴木 慎太郎
研究分担者：東理大先進工 小室 和輝 竹内 涼 石川 明日香 田村 隆治 東北大金研 谷口 貴紀 藤田 全基

The single crystal growth of quasicrystal and its approximants by floating zone method

Shintaro Suzuki, Kazuki Komuro, Ryo Takeuchi, Asuka Ishikawa, Ryuji Tamura, Takanori Taniguchi[1], Motoyoshi Fujita[1]
Department of Material Sciences and Technology, Tokyo University of Science, Tokyo 125-8585
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Quasicrystals, Quasicrystal approximants, Ferromagnetism

The physical properties of quasicrystals, which have long-range order without periodicity, have attracted much attention due to the quasiperiodicity. In this study, we searched for ferromagnetic quasicrystal approximants with less Au content in order to synthesize a huge single crystal with reduced material cost. As a result, we found new ferromagnetic quasicrystal approximants by substituting Au into non-magnetic-element sites of the Ga-Pt-Gd approximant. The ferromagnetic approximant obtained with the lowest Au concentration contains 25 at.%Au, which is much less than those of all the ferromagnetic approximants reported to date, i.e., > 60 at.%Au.

1. 緒言（Introduction,）

1984 年に D. Shechtman により発見された準結晶は並進対称性を持たない秩序構造を持つ物質群であり、こうした系において従来結晶、すなわち周期系と異なる物性が発現するかについて強く興味が持たれている。こうした準周期性特有の物性抽出のため、準結晶と同一の局所構造を持ちながら並進対称性を持つ近似結晶にも注目が集まり、両物質群において精力的な研究が進められている。2012 年に発見された Au-Al-Yb 系 Tsai 型準結晶における異常金属状態 1)や、2018 年に報告された組成によって強磁性・反強磁性・スピングラスの基底状態を移り変わる Tsai 型 Au-Al-Gd 系 1/1 近似結晶 2)など、その電子物性に関する研究は Tsai 型の発見に伴い現在めざましい発展を遂げている。

一方で、こうした研究は多結晶を中心に行われている。これは、磁性を持つ安定な準結晶・近似結晶が Au を用いた系に対し多く発見されており、Flux 法などによる大型単結晶育成がコスト的に難しいという問題に由来する。そのため、Au に変わる新たな非磁性元素を中心に用い単結晶作成を可能にすることにより、準結晶特有の対称性を反映した異方性や、その内部磁場に関する測定など、物性解明に向けた更なる発展が期待される。そこで、申請者は東北大学金属材料研究所中性子物質材料研究センターとの共同研究により、磁性を発現する大型単結晶の育成を目指す前段階として、Au をなるべく用いない強磁性近似結晶の物質探索を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

コロナ禍の影響により東北大学への訪問が困難となったため、物質探索を申請者の所属する東京理科大学先進工学部マテリアル創成工学科(旧名:基礎工学部材料工学科)田村研究室にて行った。東北大学金属材料研究所の谷口貴紀先生、藤田全基先生とのオンラインディスカッションによる議論の下、Au に代わり Ag 系および Pt 系近似結晶の探索を行った。試料作製はアーク溶解にて行った後、熱処理を施し均質化を試みた。得られた多結晶は粉末 X 線回折(Miniflex600：Rigaku)による構造解析および磁化測定(MPMS3：Quantum Design)により評価を行った。探索指針としては、これまでの近似結晶の磁気基底状態が 1 原子当たりの価電子数(e/a)を用いることによりよく記述できることを利用し、既存の系の *e/a* を化学置換により変化させることによって磁性の発現を試みた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

Ag 系近似結晶としてよく知られている Ag-In-Gd 1/1 近似結晶 4)の非磁性元素を第 4 元素に置換しながら、近似結晶単相の状態を維持することに成功した。一方で、その *e/a* の値は 1.9 前後が下限となり、強磁性の発現する

1.8 付近までは届かなかった。これに伴い、作成した系の基底状態はすべてスピングラスとなり、強磁性は発現しなかった。

一方、Ga-Pt-Gd 系 2/1 近似結晶に対して元素置換を試みたところ、Cu を用いた置換では強磁性は発現しなかった。そこで Au を用いて非磁性元素を置換したところ、1/1 近似結晶への構造変化を起こすと共に、*e/a* が 1.83 付近に達するおよそ 25 at. %程度の Au 置換により強磁性の発現に成功した(図 1)。従来の強磁性近似結晶では Au をおよそ 60 at.%含んでいたため、その含有量について大幅な削減に成功した。これにより、Floating Zone 法を用いるような大型の単結晶作製が期待される。

4. まとめ（Conclusion）

Ga-Pt-Gd 系近似結晶に対し Au を用いた元素置換を施すことにより、強磁性の発現に成功した。従来の強磁性近似結晶系での Au 濃度はおよそ 60 at. %以上であったのに対し、25 at. %ほどの Au で強磁性を示す系の発見は、系の大型化を容易にするものであり、Floating Zone 法を用いた大型単結晶の作製を強く期待させるものである。

引用文献（Reference）

1) K. Deguchi *et al., Nat. Mat.* **11**, 1013 (2012)

2) A. Ishikawa *et al., Phys. Rev. B* **98**, 220403(R) (2018).

3) S. Iwano *et al., Philos Mag* **86**, 435 (2006).

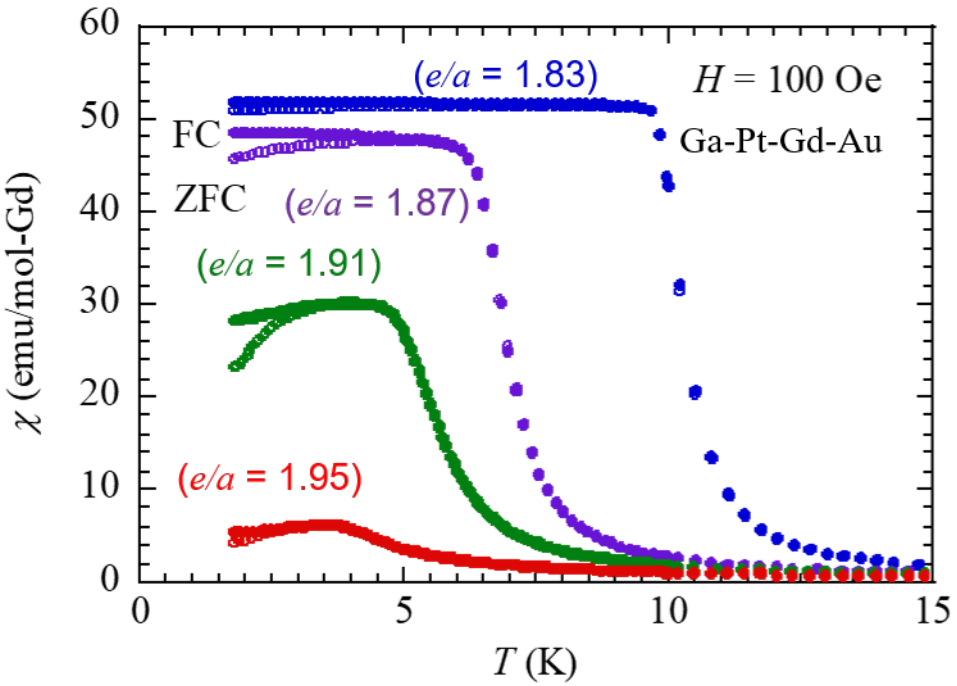


図 1 : Ga-Pt-Gd 系に金を置換した際の磁化率の温度依存性。*e/a* の減少に伴い強磁性的な振る舞いへと変化していく様子が見て取れる。

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

Study for apical oxygen spin with magnetoelectric effect in layered perovskite cobalt oxide

Masanori Miyazaki
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_2IrO_4 exhibit dielectric anomaly with spin polarization around apical oxygen observed by μSR. This is possible link between the oxygen polarization and ferroelectric (multiferroic) behavior in Sr_2IrO_4. We focus on $La_{2-x}Sr_xCoO_{4+\delta}$ which is charge-transfer type oxides, and have same K_2NiF_4 type structure, to understand this phenomenon from microscopic point of view by using particle beam such as muon, neutron and synchrotron radiation, in the future. In this study, we growth $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ (x=0.75, 0) samples by floating zone method, but we couldn't obtain single-crystal of La_2CoO_4. AC resistivity of polycrystalline $La_{1.25}Sr_{0.75}CoO_4$ shows frequency dependence below 240 K, which suggests capacitance component, and also shows ferromagnetic like transition at same temperature. These results expect electromagnetic effect.

1. 緒言（Introduction,）

これまで、種々の結晶構造において電気磁気効果が報告されている。その中で、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $TbMnO_3$ では、サイクロイド型螺旋磁気構造のスピンによって自発分極が生じることが明らかにされている [1-2]。しかしながら、同じ Ruddlesden-Popper（RP）型酸化物の単層型である Sr_2IrO_4 や La_2CuO_4 では、その結晶構造の対称性から自発分極が期待されないにも関わらず、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、この両者の関係に興味がもたれる [3-4]。本研究では、Sr_2IrO_4 と同様の RP 型（単層型）の中でも 3*d* 電子系でホールが移動しやすい電荷移動型である $La_{2-x}Sr_xCoO_4$（LSCoO）に注目した。これまでの先行研究から LSCoO(x=0.75)のとき、AC 測定での磁場中電気抵抗が大きく変化することが報告されていることから、電気磁気効果が期待される。本共同研究では、Floating Zone(FZ)法による LSCoO の単結晶育成と焼結体での AC 電気抵抗測定を試みた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本実験では、LSCoO(x=0.75)と LSCoO(x=0)の多結晶の合成と単結晶育成を行った。まず、単結晶育成に必要な原料棒を作成するために、目的のモル比になるように $LaOH_3$ と Co_3O_4、$SrCO_3$ を秤量、混合した。LSCoO(x=0.75)では、仮焼き後、空気中 1000℃、1100℃でそれぞれ 12 時間焼成した後、40 MPa の静水圧下で整形して、1200~1300℃で吊るし焼きを行い原料棒を作成した。LSCoO(x=0)は、過去の文献を参考に、焼成中に Co が蒸発することを考慮して 3% mol 過剰に加えて、空気中 800℃で仮焼き後 Ar 中 1250℃で本焼きを行った。原料棒は、試料を整形後、1100℃で仮焼き後、1250℃で吊るし焼きを行った。なお、電気炉の関係上空気雰囲気下で行った。

単結晶育成は、焼成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 [5]。x=0 では、Co が約 50%過剰に含むソルベントを作成し、Ar 雰囲気中で 1 mm/h の速度で単結晶育成を行った。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。

3. 結果および考察（Results and discussion）

(1) $La_{2-x}Sr_xCoO_4$（x=0.75）について

① 単結晶育成

x=0.75 の組成は、比較的安定して育成することできたが、途中地震の揺れの影響で溶融体が垂れてしまい、結果的に約 ϕ5 mm×5 cm 程度の単結晶を２本分得た。２本目は、１本目の一部を seed として用いた。育成された単結晶は、はじめ表面がピカピカであり、Laue 写真でみても綺麗な斑点が観測されたが、育成が進んだ先端の表面はザラザラとした感じになっていた。さらに、１本目の延長として育成された２本目では、試料が ab 面に沿って多くのひび割れが見られるとともに、Laue スポットも割れていた。考えられる可能性の１つは、長時間高温中に晒されていた原料棒中の Co が蒸発してしまい、結晶性が悪くなってしまった可能性などが考えられ、添加する Co の量や一度に育成する時間などを変えて改善して行きたいと考えている。

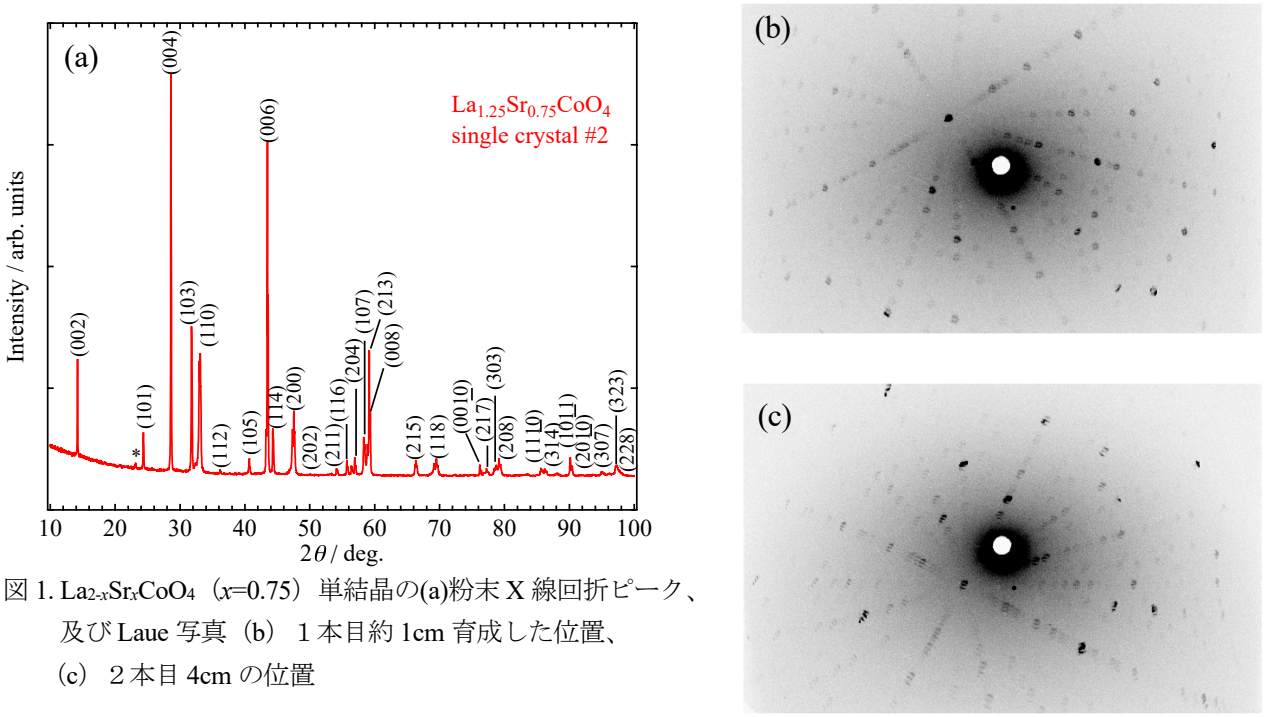


図 1. $La_{2-x}Sr_xCoO_4$（x=0.75）単結晶の(a)粉末 X 線回折ピーク、及び Laue 写真（b） １本目約 1cm 育成した位置、（c） ２本目 4cm の位置

② 基礎物性測定

多結晶試料（焼結体）における磁化測定及び、電気抵抗測定の結果を図 2、３に示す。磁化測定は、カンタムデザイン社の MPMS、電気抵抗は同社の PPMS の ACT オプションを用いて測定を行った。磁化の温度依存性からは、約 240 K 付近から強磁性的に転移することがわかった。また、AC 電流による電気抵抗率の温度依存性からは、磁気転移を示す約 240 K 付近から、周波数に依存性がみられることから何らかの電荷秩序に由来したキャパシタンス成分が示唆される。さらに、磁気抵抗率の温度依存性を測定したところ、昇温測定と降温測定で大きな誤差がでてしまったが、240 K 付近以下で磁気抵抗率が負へ転じる変化が示された。以上、これらの結果から電気磁気効果の可能性が示唆され、今後、単結晶試料による AC 電気抵抗や誘電率測定などから、電気磁気効果の有無を調べていきたいと考えている。

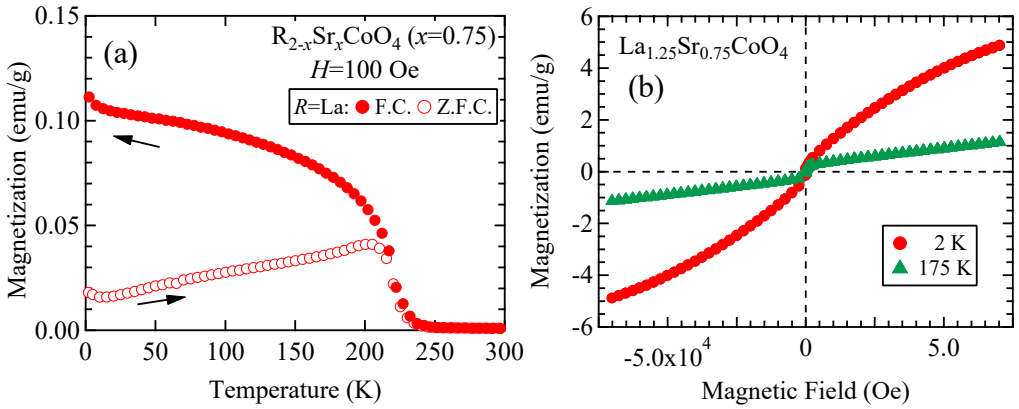


図 2. $La_{2-x}Sr_xCoO_4$（x=0.75）多結晶試料における磁化の（a）温度依存性と（b）磁場依存性

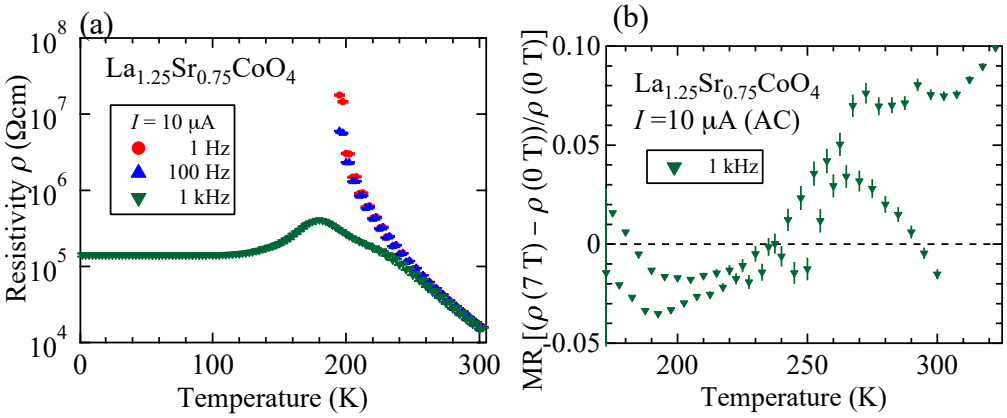


図 3. $La_{2-x}Sr_xCoO_4$（x=0.75）多結晶試料における（a）AC 電気抵抗率の温度依存性と（b）磁気抵抗率

(2)　La_2CoO_4 について

今回、仮焼き、及び吊るし焼きを空気中で行った為か、多くの $LaCoO_3$、$La_4Co_3O_{10}$ ができてしまい、目的の La_2CoO_4 はできていなかった（図 4）。一方、FZ での育成は、Ar 中で行った為、そのほとんどは $La_4Co_3O_{10}$ が育成されていた。また、これらの物質は組成ズレでも合成されてしまうので、原料棒やソルベントに添加する Co_3O_4 の分量についても検討が必要である。

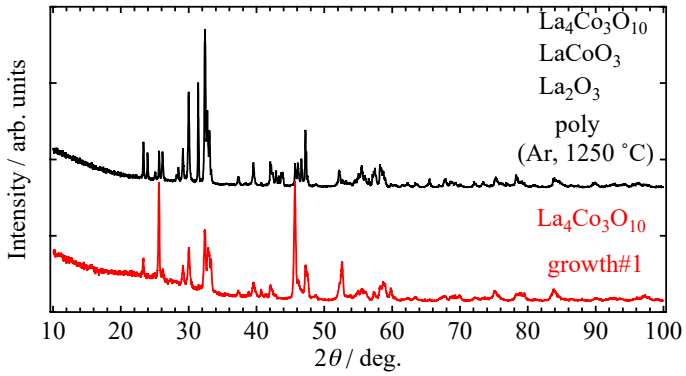


図 4. La_2CoO_4 を試みた粉末多結晶合成及び、単結晶育成の粉末 X 線回折実験結果

4. まとめ（Conclusion）

今回、新型コロナウイルスの影響を受けて、共同利用実験で十分な時間を確保することができなかったが、$La_{2-x}Sr_xCoO_4$（x=0.75）の焼結体試料（多結晶）の電気抵抗測定などで、電気磁気効果を期待する結果を得つつある為、単結晶試料による物性測定でその存在を確かめると共に、μSR、中性子測定などからそのメカニズムを明らかにしていきたいと考えている。また、合成条件を改善して単相の La_2CoO_4 試料作成を行っていきたい。

なお、$La_{2-x}Sr_xCoO_4$（x=0.75）試料作成及び各種物性測定は、本学学部生、小野沙緒里さんの卒業論文（令和２年度卒業）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はじめスタッフの方々に心よりお礼を申し上げます。

引用文献（Reference）

1) T. Kimura *et. al*., Nature **426** 55 (2003).
2) H. Katsura *et. al*., Phys. Rev. Lett. **95** 057205 (2005).
3) S. Chikara *et al*., Phys. Rev. B **80**, 140407(R) (2009).
4) M. Miyazaki *et al*., Phys. Rev. B **91**, 155113 (2015).
5) T. Matsuura *et al*., Jpn. J. Appl. Phys. 23, 1143 (1984).

Development of Sn based novel high entropy alloy for thermoelectric applications

M. Arivanandhan[1], D. Sidharth[1], A.S. Alagar Nedunchezhian[1], K. Maeda[2], K. Fujiwara[2], R. Jayavel[1],

[1]Centre for Nanoscience and Technology, Anna University, Chennai-600025, India
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

Keywords: Metals and alloys; Hydrogen decrepitation; Nanocrystalline materials; Figure of merit

Recently nanostructured high entropy alloys have been attracted for thermoelectric applications due to their high electrical conductivity and low thermal conductivity. In the present work, a novel series of nanostructured $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}Te_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) high entropy alloys were prepared by the planetary ball milling and sintered by hydrogen decriptation method for large-scale production. The structural, morphological, compositional properties of the prepared materials were investigated. An ultrahigh Seebeck coefficient (S) of -1770 μVK^{-1} was obtained in the $Ge_{0.3}Sn_{0.7}Se_{0.9}Te_{0.1}$ sample, which is relatively higher than that of previously reported SnSe sample. Concomitantly, the electrical resistivity of 0.38 Ω.m was obtained at 310 K, which is also lower than previously reported intermetallic compounds. Moreover, it has been reported that Se and Sn vacancies induce p-n carrier transition in the $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}T_{0.1}$ sample. For all nanostructured $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}T_{0.1}$ samples, we observed that giant carrier transition type seebeck coefficient values were obtained related to the change in band structure and bandgap.

1. Introduction:

Thermoelectrics (TE) is a promising technology to convert waste heat into useful electric energy. Bi_2Te_3 and SiGe are the widely used TE materials for low temperature and high temperature applications, respectively. However, the low conversion efficiency of these materials restricts its applications. The performance of TE materials can be determined by figure of merit (ZT) which is directly proportional to electrical conductivity and inversely proportional to thermal conductivity. Therefore, ZT of a material can be improved by controlling the thermal conductivity and enhancing the electrical conductivity. Thermal conductivity of high entropy alloys (HEA) could be reduced due to the enhancement of phonon scattering by larger range of lattice misfits of the alloys [1]. Hence, the HEAs are expected to have low lattice thermal conductivity in a wide temperature range and thereby the HEAs are the promising TE materials. Recently, the high temperature TE properties of CoCrFeNi and PbSnTeSe HEAs were investigated. [2] However, the reported Seebeck coefficient and ZT of these HEAs are very small due to the metallic behavior and Pb is highly toxic in nature. Therefore, it is highly imperative to design a novel series of less toxic HEAs for high temperature thermoelectric applications.

SnSe is a well-known thermoelectric semiconductor material with band gap of 0.86 eV; it has an orthorhombic crystal structutre with a space group of Pmna symmentry. It typically behave as a p-type material, with hole carrier concentration in the range of 10^{17} to 10^{18} cm^{-3} and has ambient electrical resisitivity in the range of 10^1 to 10^5 Ω cm. Based on their high electrical resistivity of SnSe sample was previously regarded as having no apparent relevance to thermoelectrics[3]. On the contrary, SnSe suprising the scientific community by profling the ultra low thermal conductivity despite of high electrical conductivity, and it become a revolutionary thermoelectric material [5].

Recently, Zaho and his co-workers reported that the single crystal of SnSe achieved high ZT > 2.3 at 973 K along b and c crystallographic directions [5]. Despite their high ZT values, single crystal of SnSe shows poor mechanical strength, which limits their large-scale device applications. To improve their stability, polycrystalline SnSe was prepared with high mechanical strength for large-scale application[6]. Gharsallah and his co-workers investigated the thermoelectric properties of $Sn_{1-x}Ge_xSe$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) material, which exhibited low thermal conductivity (< 0.2W $m^{-1}\kappa^{-1}$ at 390 K); unprecedentedly high electrical resistivity was obtained 0.696 Ω.m for $Sn_{0.7}Ge_{0.3}Se$ at 390 K [6]. Recently, Hong and his co-workers investigated the effect of Te on the thermoelectric properties of microwave-assisted solvothermally synthesised $SnSe_{1-x}Te_x$ (x = 0.1) and reported high power factor [7]. Compared to chemical synthesis process, planetary ball milling method is a promising way to prepare nanostructured material on a large scale with high reproducibility. Recently $SnSe_{1-x}Te_x$ with different x values were prepared by ball milling and obtained high power factor for $SnSe_{0.9}Te_{0.1}$[8]. Therefore, SnSe based HEA is expected to be a promising thermoelectric material with low thermal conductivity. However, thermoelectric properties of SnSe based HEA are rarely reported.

In the present work, $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}T_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) HEA were prepared and the effect of Ge-content on the thermoelectric properties of HEA have been investigated. The structural, morphological, elemental properties of the prepared materials were investigated. The electrical properties and Seebeck coefficient of the samples were studied as a function of temperatures. For all the nanostructured HEA samples, giant n-type Seebeck coefficient values were obtained due to their high resistivity.

2. Experimental procedure

The high purity Sn (3N), Ge (6N), Se (3N) and Te (3N) were purchased from Alfa Aesar and used without further purifications. Nanostructured $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}Te_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) HEAs were prepared by ball milling for 12 hrs at 300 rpm using Stainless Steel (SS) jar (500ml) and tungsten balls of two different sizes in 1:10 ratio (diameters of the balls are 5 and 12mm) with 10 ml of toluene. The SS jar with processed powder was opened in the glove box under the vacuum of 10^{-3} Torr. The sample with toluene was transferred to a Petri dish and dried in vacuum oven at 100°C for 2hrs. The samples were loaded into the die (16mm) to make the pellets under the uniaxial pressure of 20 MPa, and the pellets (Fig.1) were sintered at 673K in the tubular furnace for 3hrs under the hydrogen atmosphere. Power handling was made in a glove box under the vacuum pf 10^{-3} Torr.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure and surface morphology

Figure 1 shows the XRD patterns of $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}T_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) HEA samples. All the diffraction peaks in XRD patterns are well matched with JCPDS card (89-0232) which belongs to orthorhombic crystal structure of SnSe with space group of Pnma symmetry. Concomitantly, the samples with low Ge content ($x \leq 0.2$) showed no other peaks, which represent the phase purity of the material. On the contrary, the XRD patterns of $Ge_{0.7}Sn_{0.3}Se_{0.9}Te_{0.1}$ and $Ge_{0.4}Sn_{0.6}Se_{0.9}Te_{0.1}$ samples with high Ge content (x) show an additional peak at 2θ of 43.4, which is indicated by diamond symbol in Fig.1. The emerged peak was well matched with GeTe; which reveals the secondary phase formation, possibly due to the exceeded level of solid solubility limit of Ge in $SnSe_{0.9}Te_{0.1}$. It is noteworthy from Fig. 1b, that the lattice parameters and cell volumes are all gradually decrease with increase in Ge content (x) which shows the alloying effect. The decrement in cell parameters are due to lattice distortion originated from the substitution of Ge with small covalent radius of 120 pm at Sn (139 p.m.) site.

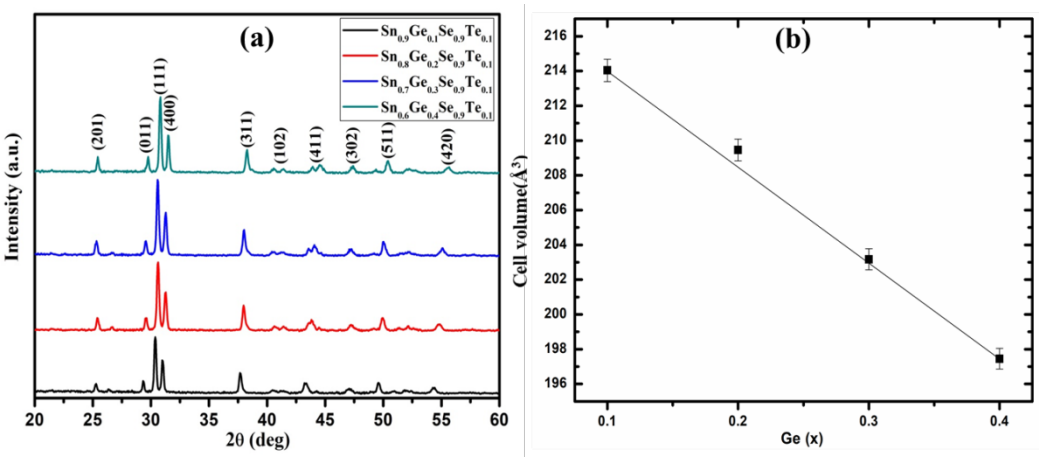


Fig. 1 XRD patterns of $Ge_xSn_{1-x}Se_{0.9}Te_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) materials (a), and cell volume with respective of Ge(x) (b).

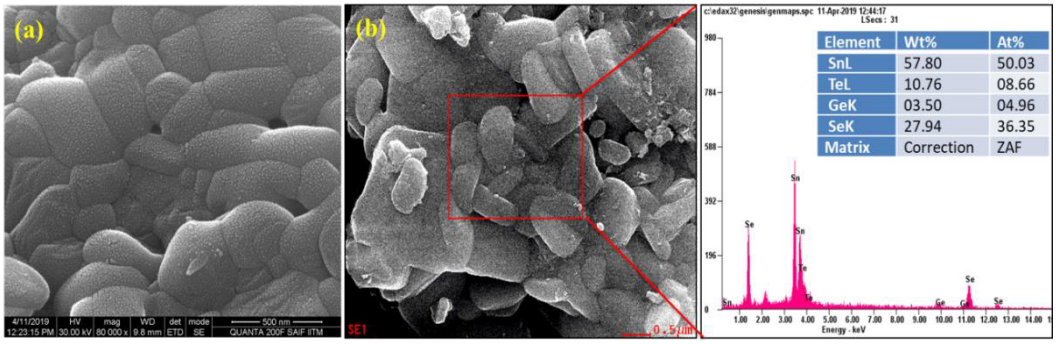


Fig. 2 FE-SEM image of $Ge_{0.9}Sn_{0.1}Se_{0.9}T_{0.1}$ samples (a), EDX spectrum of $Ge_{0.9}Sn_{0.1}Se_{0.9}T_{0.1}$ material (b).

The SEM images of $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}T_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) HEAs revealed that nano-grains of size in the range of 200-500 nm are highly interconnected (Fig.2). The morphological analysis of all $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}T_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) samples revealed the grain growth and grain coalescence during the sintering process at hydrogen atmosphere (Fig.2). Moreover, the grain coalescence with highly interconnected grain structure will facilitate the electron transport [8]. The EDX spectrum revealed that the non-stoichiometric ratios of the elements are presented in the HEA. Moreover, no other impurities were obtained in the synthesized materials as shown in Fig 2 (b) which confirms the purity of the sample.

The electrical resistivity of all the HEA samples decreases with increasing temperature, exhibiting the semiconducting behaviour. At 310K, $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}T_{0.1}$ material shows electrical resistivity of 0.38 (Ω.m), which is relatively lower than that of SnSe and $Sn_{1-x}Ge_xSe$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) samples prepared by other methods [6]. Further, the electrical resistivity of HEA increases with increasing Ge concentration, i.e. from about 12.33 Ω.m for $Ge_{0.2}Sn_{0.9}Se_{0.9}T_{0.1}$ to 34.52 Ω.m for $Ge_{0.3}Sn_{0.8}Se_{0.9}T_{0.1}$. The increment in electrical resistivity is mainly due to low carrier concentration in the materials. The electrical resistivity is slightly decreased for $Ge_{0.4}Sn_{0.6}Se_{0.9}Te_{0.1}$ with high Ge content, which is most likely due to the atomic disordered alloying effect and thereby decreased the band gap energy [6].

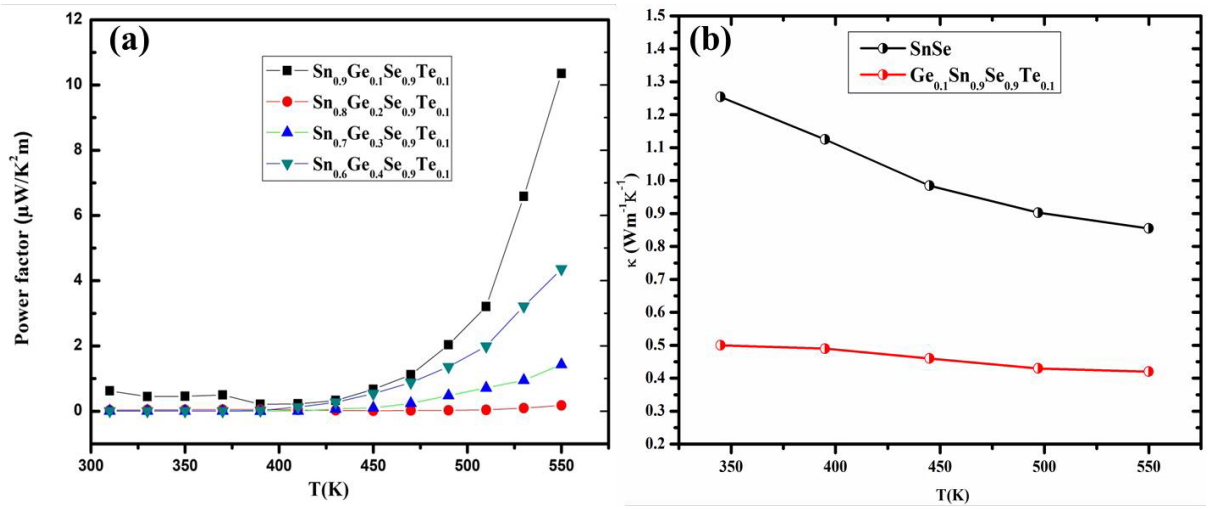


Fig 3. Power factor of $Ge_xSn_{1-x}Se_{0.9}Te_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) samples (a) andthermal conductivity of pure SnSe and $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}Te_{0.1}$ sample (b)

The Seebeck coefficient of all $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}Te_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) samples increase with temperature, which indicates that the bipolar conduction does not play a predominant role throughout the material. $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}Te_{0.1}$ sample exhibits a Seebeck coefficient of 490 μVK^{-1} at 310 K which is relatively low compared to $Ge_{0.2}Sn_{0.8}Se_{0.9}Te_{0.1}$ sample (590 μVK^{-1}) at same temperature. $Ge_{0.3}Sn_{0.7}Se_{0.9}Te_{0.1}$ material exhibits highest Seebeck coefficient value (-1770 μVK^{-1}) at 550 K compared to other samples which is mainly due to the higher electrical resistivity. All the $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}Te_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) materials shows high negative Seebeck coefficients above 410 K which is mainly due to increased population of electron caused by the formation of Se and Sn vacancies in the alloys [9, 10].

Thermoelectric power factor has been calculated from the Seebeck coefficient and electrical resistivity. Figure 3a shows the power factor of $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}Te_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) samples as a function of temperature. High Seebeck coefficient and low electrical resistivity show great improvement in the power factors of the $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}Te_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) HEA samples as shown in Fig. 4a. A high power factor of $10.35 \mu WK^{-2}m^{-1}$ was achieved for $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}Te_{0.1}$ sample at 550 K, which was reasonably due to the high Seebeck coefficient and low electrical resistivity of the sample.

Figure 3b shows the temperature dependent thermal conductivity (κ_{total}) of SnSe and $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}Te_{0.1}$ HEA samples. The thermal conductivity of HEA is drastically decreased compared to pure SnSe. Moreover, The thermal conductivity of both samples decreased with increasing temperature. The total thermal conductivity of pristine SnSe decreased from 1.2 to 0.8 $W m^{-1}K^{-1}$ with increasing temperature, which is significantly higher than $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}Te_{0.1}$ alloy. The low thermal conductivity of $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}Te_{0.1}$ alloy is mainly due to the increased unharmonicity and thereby increased Umklapp phonon-phonon scattering in $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}Te_{0.1}$. Therefore, the $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}Te_{0.1}$ HEA shows low thermal conductivity compared to pure SnSe (Fig.3b).

Conclusion:

A novel series of nanostructured $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}Te_{0.1}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) HEA samples were prepared by planetary ball milling and sintered at hydrogen decriptation method. The detailed structural analysis shows the pure phase of SnSe upto $x \leq 0.2$ and the secondary phase formation of GeTe was observed when $x \leq 0.3$, possibly due to the exceeded level of solid solubility limit. Moreover, the lattice parameters and cell volume decreased with Ge (x) content in the HEA samples. FE-SEM revealed the fine grain structues with grain size in the range of 200-500 nm and the highly interconnected grains with clear boundaries. Nanostructured $Ge_{0.1}Sn_{0.9}Se_{0.9}Te_{0.1}$ HEA material exhibited high Seebeck coefficient and low electrical resistivity values, thereby enhanced thermoelectric power factor with low thermal conductivity. The experimental results demonstrated that $Ge_{1-x}Sn_xSe_{0.9}Te_{0.1}$ is a promising HEA with high power factor and low thermal conductivity.

Acknowledgement

The work was financially supported by GIMR collaborative projects of Tohoku University, Japan. The author (D. S.) thanks Anna University for the award of an Anna Centenary Fellowship (2017–2019, CFR/ACRF/2017/43).

References:

[1]. Zhang Y, Zuo TT, Tang Z, Gao MC, Dahmen KA, Liaw PK, Lu ZP., Prog Mater Sci., 2014, 61, 1-93.

[2] Shafeie S, Guo S, Hu Q, Fahlquist H, Erhart P, Palmqvist A. J Appl Phys., 2015, 118(18), 184905.

[3]. A. Agarwal, M. N. Vashi, D. Lakshminarayana and N. M. Batra, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2000, 11, 67–71

[4]. J. P. Heremans, Nature, 2014, 508, 327–328.

[5]. L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. S. Zhang, H. Sun, G. J. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, Nature, 2014, 508, 373–377.

[6]. M. Gharsallah, F. Serrano-Sa´nchez, N. M. Nemes, F. J. Mompea´n, J. L. Martı´nez, M. T. Ferna´ndez-Dı´az, F. Elhalouani and J. A. Alonso, Sci. Rep., 2016, 6, 26774.

[7]. M. Hong, Z.-G. Chen, L. Yang, T. C. Chasapis, S. D. Kang, Y. Zou, G. John Auchterlonie, M. G. Kanatzidis, G. Jeffrey Snyder and J. Zou, J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 10713–10721.

[8]. Sidharth, D., Alagar, A.N., Rajkumar, R., Yalini, N.D., Rajasekaran, P., Arivanandhan, M., Fujiwara, K., Anbalagan, G. and Jayavel, R., Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21(28), 15725-15733.

[9]. S. Lv, Z. H. Ge, Y. X. Chen, K. Zhao, J. Feng and J. He, RSC Adv., 2016, 6(95), 92335–92340.

[10]. Wu, Chao-Feng, Tian-Ran Wei, and Jing-Feng Li, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17(19), 13006-13012.

B:　材料設計研究部

Materials Design Division

鉄鋼における析出強化機構のサイズ依存性評価

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

Size-dependent strengthening mechanism of nanoscopic precipitations in steels

Ikumu Watanabe[1], Goro Miyamoto[2]
1 Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047
2 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: steel, precipitation strengthening, size dependency, instrumented indentation

Precipitation strengthening in steels has been investigated using nano- and microscopic observation and mechanical tests. In this year, we performed nano-indentation test for a sample containing Ti-N precipitation and characterized the crystallographic orientation dependency of pop-in load. In the next year, the nano-/micro-indentation tests are going to be performed for some samples changing the precipitation size and analyze the size-dependency of the material responses.

1. 緒言

金属材料は転位運動によって変形が生じ，析出物は転位運動の障害となるため，強度機構として機能し，特性向上に利用される。析出物が十分に小さい場合，転位は析出物をカッティングし通過するが，大きい場合は析出物周囲にループ状の転位を残して通過することが知られている。すなわち，転位と析出物のスケール関係によって強化機構としての作用が変化すると考えられる。

以上のような析出物の力学特性への影響を引張試験で評価する場合，析出物のサイズや分布性状をそろえた試験片を多数作成する必要があり，試験に多大な労力を要する上，均一なサンプルを作成することが難しい。一方，押し込み試験を用いた評価では，小さなサンプルで評価が可能な上，負荷荷重を微小に設定することで，評価領域を調整でき，微小スケールの力学挙動を評価できる。

しかし，押し込み試験から得られる評価データは，弾性剛性，硬さが一般的であり，引張試験相当の応力-ひずみ関係を得るためには，工夫が必要である。申請者は押し込み試験で得られる荷重-変位関係と圧痕形状を数値シミュレーションと整合させることで，引張試験相当の応力-ひずみ関係を推定するアプローチを開発した[1, 2]。微小押し込み試験機では，表面形状を計測する走査型プローブ顕微鏡を備えているため，単一の装置で計測できる。

本研究では，鉄鋼中の析出物を対象として析出物サイズによる強化機構の違いを，微小押し込み試験を用いて評価する。本年度は，Ti-N 析出物を含む鉄鋼試料に対して，押し込み試験を行い，荷重-変位関係を取得し，ポップイン挙動の結晶方位依存性を評価した。

2. 実験方法

評価試料として窒化によって Ti-N 析出物クラスターを含む鉄鋼材料を用意した。この試料に対して図 1 に示す[001]方位と[111]方位に近い 3 つの結晶粒へ微小押し込み試験を行い，荷重-変位関係を取得した。

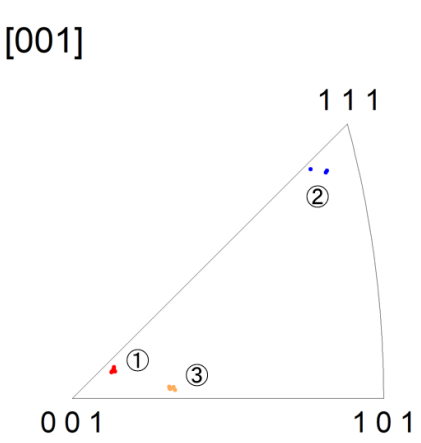
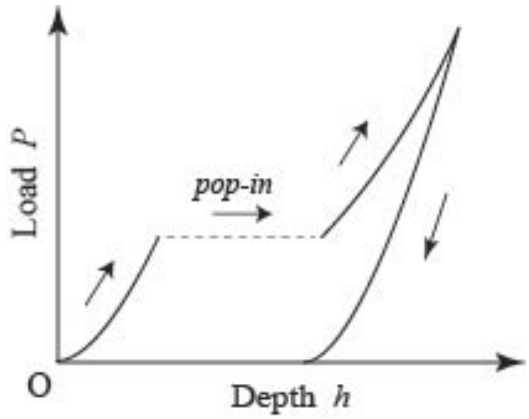


図 1　計測試料

3. 結果および考察

微小押し込み試験を荷重制御で実施した際に，押し込み深さ 10nm 程度の領域でポップインと呼ばれる急激な変位進展が計測される（図 2）[3, 4]。これは塑性変形の開始，転位源から転位が放出さ

図 2　ポップイン挙動



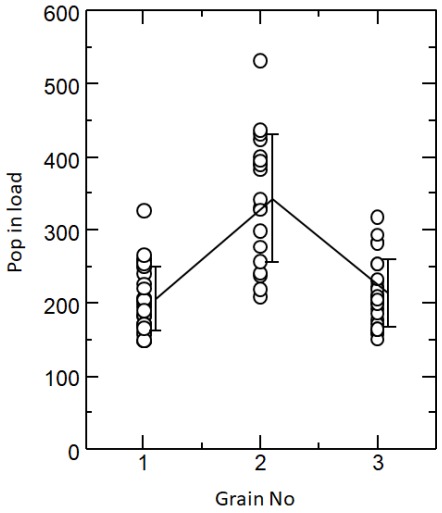


図 3
ポップインの
方位依存性

れることで発生すると考えられ析出物による強化機構とも相関があると考えられる。

本研究では，評価試料のポップインの発生荷重の結晶方位依存性を図 3 のように整理した。結晶方位の違いにおいて明確な差異が見られた。

4. まとめ

Ti-Ni 析出物を含む鉄鋼材料の試料に対して微小押し込み試験を行い，ポップイン荷重の結晶方位依存性を評価した。

今後，析出物サイズを変えた試料に対して微小押し込み試験を行い，硬さ・ポップイン荷重とそれらの結晶方位依存性を評価し，析出強化のサイズ依存性に関して調査を進める。

引用文献（Reference）

1) K. Goto, I. Watanabe, and T. Ohmura, Determining suitable parameters for inverse estimation of plastic properties based on indentation marks, International Journal of Plasticity 116 (2019) 81-90.
2) K. Goto, I. Watanabe, and T. Ohmura, Inverse estimation approach for elastoplastic properties using the load-displacement curve and pile-up topography of a single Berkovich indentation, Materials & Design 194 (2020) 108925.
3) K. Sekido, T. Ohmura, L. Zhang, T. Hara, and K. Tsuzaki, The effect of interstitial carbon on the initiation of plastic deformation of steels, Materials Science and Engineering A 530 (2011) 369-401.
4) F. Pohl, Pop-in behavior and elastic-to-plastic transition of polycrystalline pure iron during sharp nanoindentation, Scientific Report 9 (2019) 15350.

低・中炭素鋼の調和組織制御による組織形成と力学特性

－新たな BiM 法の提案も含めて－

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[1] and Tadashi Furuhara[2]

[1]Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

[2] 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 (α) and perlite (P) phases. The Shell had finer α + 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.

1. 緒言

構造用金属材料の高強度化・高靭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[(1),(2)]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[(3)~(7)]。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。

さらに、令和 2 年度は COVIN19 の影響から十分な実験が行えなかったが、新たな調和組織制御方法とし

てバイモーダルミリング法（Bimodal Milling：BiM 法）を提案し、本鋼種への適用をふまえて、SUS316L 鋼について実験を行った。

２．実験方法

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: $5.6\times10^{-4}s^{-1}$）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（α’）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[4]。

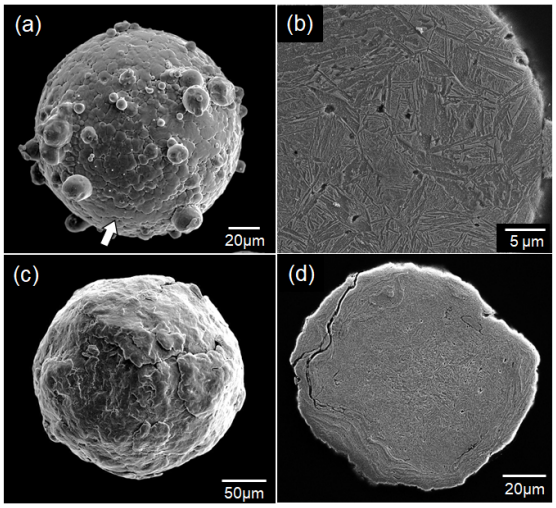


Fig.1 SEM images of the initial powder (a, b), and 180ks Mechanical Milled (MM) powder (c, d) of 0.3mass% carbon steel.
(a),(c): appearance and (b), (d): cross-section. An arrow in (a) indicates dendrites on the powder surface.

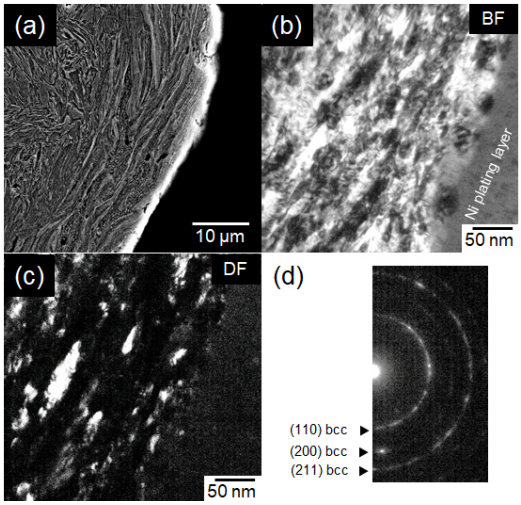


Fig.2 SEM and TEM images of cross-section of MM180ks 0.3mass% carbon steel powder particle. (a) SEM image, (b) TEM bright field image, (c) TEM dark field image, and (d) TEM SAD pattern from deformed zone.

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_1 温度と A_3 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 α とパーライトから構成されており、Core の α 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 α 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。

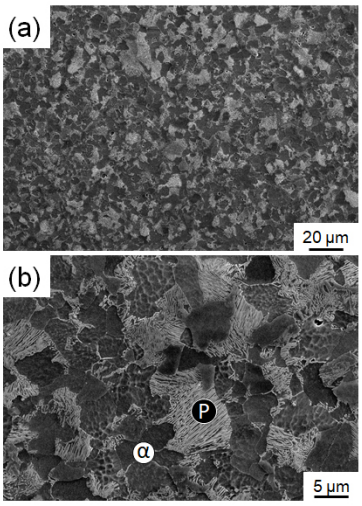


Fig.3 SEM images showing ferrite (α) and pearlite (P) phases in as-sintered Homo compact of 0.3mass% carbon steel at (a) low and (b) high magnification.

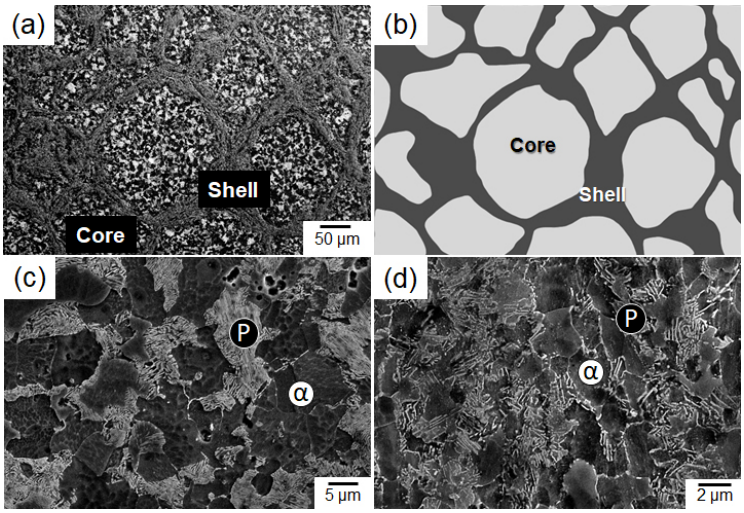


Fig.4 Microstructure of as-sintered HS compact of 0.3mass% carbon steel. (a) representative SEM image at low magnification and (b) its schematic representation. The enlarged SEM images of (c) Core and (d) Shell of (a).

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[8]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_1 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_1 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、引張靭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[6]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[7]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。

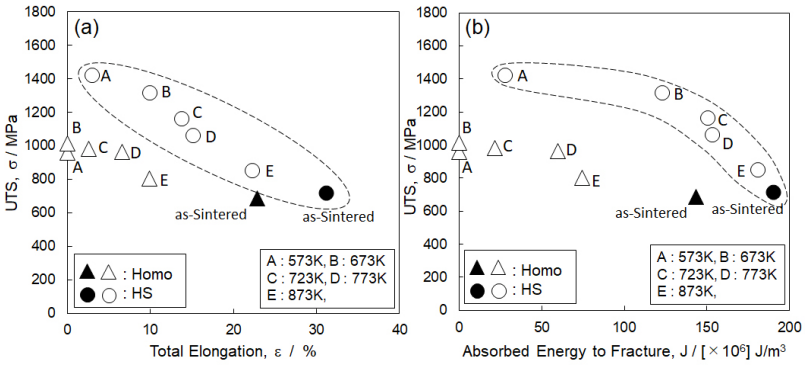


Fig.5　Summarized mechanical properties of Homo and HS compacts before and after tempering.
(a) Tensile strength vs. total elongation, and (b) Tensile strength vs. absorbed energy to fracture (tensile toughness).

４　まとめ

Ⅰ：0.3mass%炭素鋼の調和組織制御について：

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、引張靭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。

Ⅱ：　BiM 法による SUS316L 鋼の調和組織制御について：

超強加工を施した SUS316L 準安定オーステナイト系ステンレス鋼粉末を固化焼結した際の組織形成と機械的特性について検討した。調和組織材料は微細粒組織の Shell が粗大粒組織の Core を囲んだ網目構造を形成している。SUS316L 鋼の場合も、調和組織材料は局所的な変形を抑制し、加工硬化を増大することで高強度と高延性の両立を達成していることが確認された。作製した SUS316L 調和組織材料を 1073K の環境下で圧縮すると Shell で集中的に転位が蓄積して優先的に動的再結晶が起きることが確認された。さらに、SUS316L の調和組織をより短時間で効率的に形成できる方法として新たにバイモーダルミーリング（BiM）法を開発し、作製した調和組織材料の組織形成および力学特性について検討した。調和組織を形成するための従来のメカニカルミリング（MM）法では長時間を要するのに対し、BiM 法では短時間で MM 法と同程度の調和組織形成および力学特性を得ることができた。さらに混合する粉末の割合を変えることでより短時間に多くの Shell を得ることができた。新たな BiM 法は，調和組織材料の実用化により適していることが明らかとなった。

引用文献

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.

上記の研究成果を下記の学術誌にて発表した。

1.「調和組織制御された 0.3mass%炭素鋼の微細組織と機械的性質」
入谷竜平，堀憲太，Bhupendra Sharma，川畑美絵, Guy Dirras，古原忠，飴山惠
鉄と鋼， Vol.106 (2020), pp. 735-744. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2020-007

2.「バイモーダルミリング法による SUS316L 調和組織材料の作製」
八木洸紀, Bhupendra Sharma, 川畑美絵, 飴山惠
粉体および粉末冶金, Vol. 67 No. 5 (2020), pp. 239-244. https://doi.org/10.2497/jjspm.67.239

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ﾝﾀｰ　森戸茂一
研究分担者：島根大総合科学研究支援ｾﾝﾀｰ　林泰輔，島根大総理工　Anh H. Pham，島根大・院　平野良馬
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[1], Anh Hoang Pham[2], Ryo Hirano[2],
Tadashi Furuhara[3], Goro Miyamoto[3]
NEXTA, Shimane University, Matsue 690-8504
[1]Interdisciplinary Center for Science Research, Shimane University, Matsue 690-8504
[2]Department of Physics and Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504
[3]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 measure and characterised the microstructure in a medium-carbon martensitic steel to clarify the development of the microstructure. Lath martensite forms after coarse martensite crystals forming, and packets grow with plural blocks. These results show that the development of packets in medium-carbon lath martensite is different from that of low-carbon lath martensite, which is that single dominant blocks grow in a packet. Austenite / coarse martensite interfaces are parallel to the prior austenite grain boundaries. Its theoretical habit planes are not parallel to the prior austenite grain boundaries. Furthermore, some coarse martensite crystals contain fine plate-like microstructures.

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靭性をもたらすとされている。特に微細な組織は靭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。

昨年度は組織中に現れる粗大マルテンサイト晶が組織形成の最初期に現れることを示し、その後複数のブロックを含むラスマルテンサイトが現れることを示した。今年度も昨年度同様多段階焼入法を応用した組織凍結法を使った中高炭素鋼マルテンサイトの組織形成過程について観察を行い、マルテンサイト変態中期の組織形成過程について解析を行った。また、最初期に現れる粗大マルテンサイトの形態を明らかにするため、集束イオンビーム加工を併用した走査型電子顕微鏡観察を行い粗大マルテンサイトの界面の二面解析を行った。これらの手法を用いて、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。組織形成過程を観察する試料では、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。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。

粗大マルテンサイト晶の解析には 1000℃、600s でオーステナイト化処理後に水中に焼入れを施した試料を用いた。試料に含まれる粗大マルテンサイト晶にたいして、集束イオンビーム加工により試料表面から垂直に切削を行い、表面と切断面の二面による二面解析を行い界面を同定した。切削および観察には FEI Helios600i を用い、界面の解析時には後方散乱電子回折解析システムで得られた結晶方位データを用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1(a)に 1000℃保持後に 280℃保持処理を行った試料の走査型電子顕微鏡像を示す。試料はマルテンサイトとベイナイトの混合組織となっており、炭化物の配列からマルテンサイトとベイナイトの分離を行っている。図中の M と B はそれぞれマルテンサイトとベイナイトを示しており、M、M'と M"は互いに別パケットに属していることを示す。Fig. 1 に示されたマルテンサイト領域はすべてラスマルテンサイトであり、白破線で囲まれた単一パケット領域 M は旧オーステナイト粒界と接し先端はベイナイトで止まっており、旧オーステナイト粒の粒界から内部にむけてパケットが成長していたことが分かる。Fig. 1(b)に領域 M のバリアントを色づけした図を示す。図上の黒線は 15° 以上の大角粒界を示す。この図で V1/V2、V5/V6 の対が多く見られる。これらのバリアント対は双晶に近い方位関係にあり、高炭素マルテンサイトにおいてもっとも頻度の高い組み合わせとなっている。また、V2/V5 の組み合わせは小角の方位差を持つバリアントの組み合わせであり、低炭素マルテンサイトで見られる組み合わせである。成長端に着目すると、複数のバリアントを持つマルテンサイトが成長端で並んでいることが分かる。このような成長は、特定のバリアントを持つマルテンサイトが成長し粗大なブロックが成長する低炭素鋼とは大きく異なっており、中高炭素マルテンサイトの特徴であると考えられる。

今年度の解析でも Fig. 1 に示すような複数のブロックを含むパケットは多く見かけられたが、その多くは粗大マルテンサイト晶と接していなかった。以上のことから、昨年度に予測した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成長が早いことが確認された。ラスマルテンサイトについては双晶の関係を持つマルテンサイトが対となって形成し成長する傾向があり、小角の方位関係を持つマルテンサイトも生成してパケット全体としては 6 種類のバリアントを持つマルテンサイトがほぼ同時に成長することが予測される。

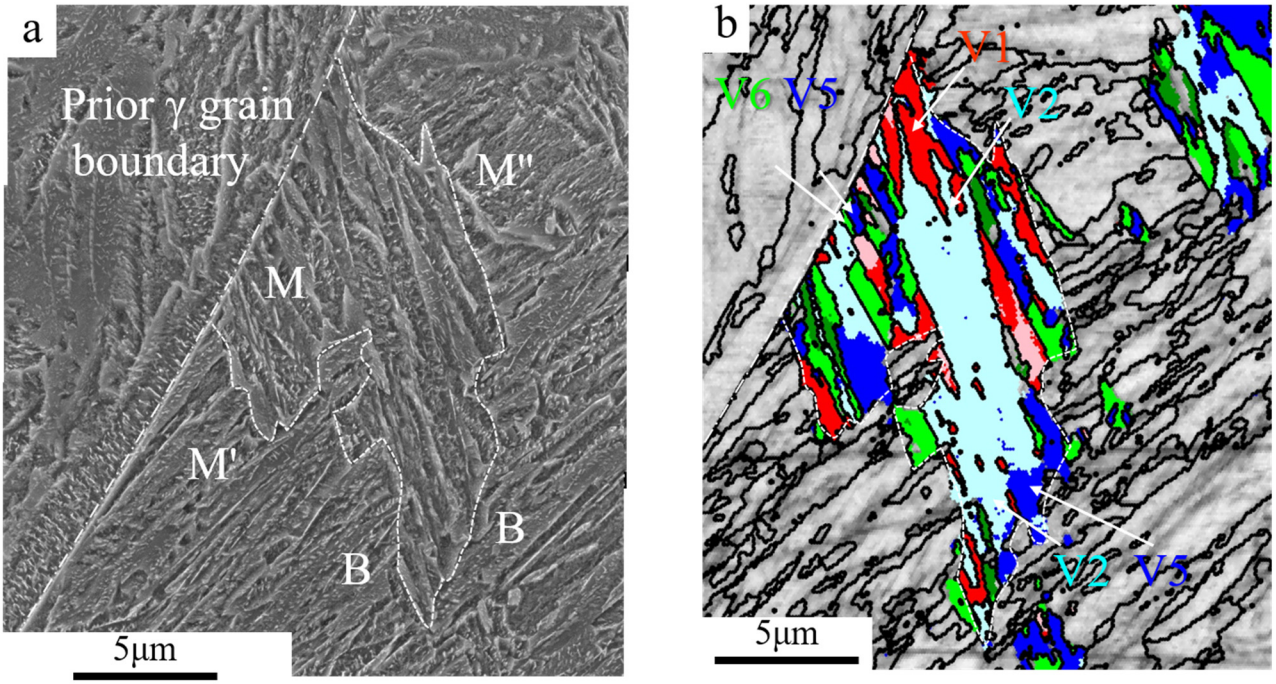


Fig. 1 (a) SEM micrograph and (b) coloured variant map with grey-scaled image quality map of 280 °C step-quenched specimen in Fe-0.49-2.04Mn alloy.

Fig. 2 に粗大マルテンサイト晶の観察結果の一つを示す。Fig. 2(a)と(b)はそれぞれ試料表面を垂直方向および切削後に傾斜させてから観察したイオン像である。旧オーステナイト粒界に沿うように粗大マルテンサイト晶が存在しており、粗大マルテンサイト晶は粒内部に細かい凹凸を伴った界面を持つことが分かる。この界面を解析したところ、凹凸をならしたマクロな界面は旧オーステナイト粒界と平行に存在し、既知の晶癖面と異なっていた。また、計算上このマルテンサイトの晶癖面となりうる(111)γ および(252)γ と旧オーステナイト粒界との角度を計算したところ、その角度が 50° を超えているものが多く見られた。これは、マルテンサイト生成時のバリアントセレクションルールの一つと一致する。また、いくつかの観察では粗大マルテンサイト晶内に筋状の組織が観察されており、これらのことから粗大マルテンサイトは一つのマルテンサイト晶と言うよりも同じ方位を持つ複数のマルテンサイト晶の群生と考えることができる。ただ、内部に見られるミドリブ状の欠陥や粗大マルテンサイトが現れるルールなど不明な点が多く残り、今後粗大マルテンサイト界面の微細な凹凸の解析や内部組織についての解析を行う予定である。

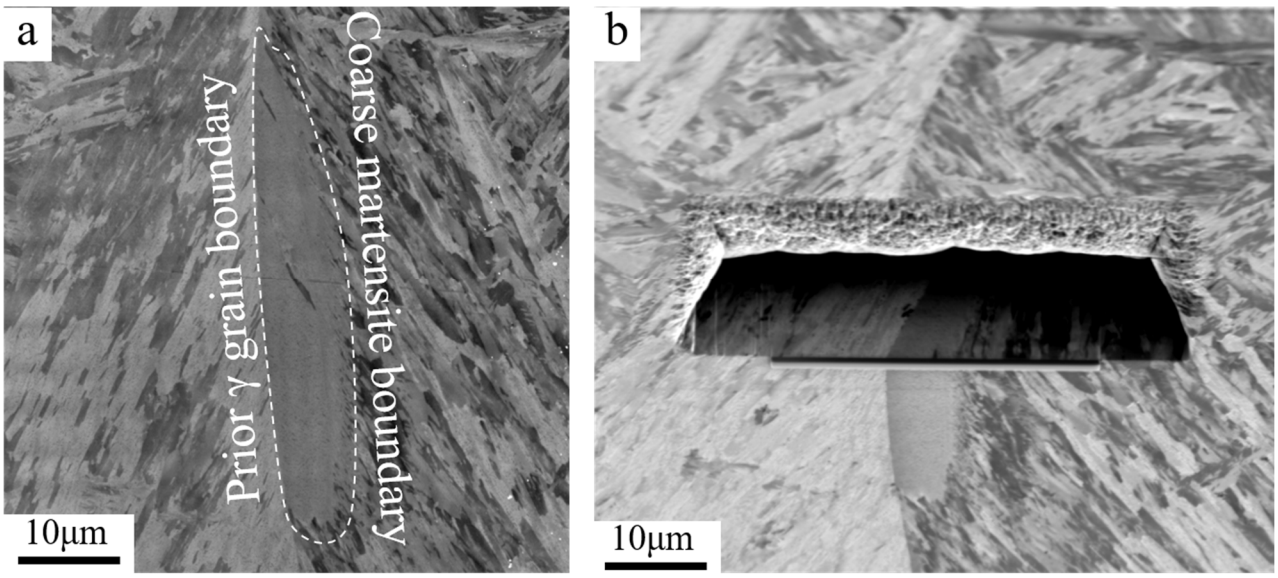


Fig. 2 Ion images 300 °C quenched specimen (a) before and (b) after ion milling.

4. 結言

中炭素鋼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. 旧オーステナイト粒界から成長しているラスマルテンサイトの成長界面を観察した結果、一つのパケットに属する複数のブロックが共成長する傾向が明らかになった。
2. 粗大なマルテンサイト晶の界面に対して二面解析を行った結果、マクロな界面は旧オーステナイト粒界と平行になる傾向があった。また、従来の晶癖面を考えた場合、計算上の晶癖面と旧オーステナイト粒界は平行にならない傾向があった。

α鉄における侵入型溶質原子と置換型溶質原子のナノクラスタ形成

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　宮田 知征（院生），吉貞 真理（院生）

Formation of nanoclusters of interstitial and substitutional solute atoms in α-iron

NUMAKURA Hiroshi[1], MIYATA Tomoyuki[2], YOSHISADA Shinri[2]
[1] Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531
[2] Graduate student, Graduate 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 have been studying the stability of such clusters in bcc iron and their formation mechanism. We report here the experimental results of the formation of i-s nanoclusters in dilute Fe-Cr-N alloys and theoretical evaluation of the C-Mn interaction energy by ab initio total energy calculations based on the density-functional theory. In the former we find characteristic decrease in electrical resistivity in isochronal and isothermal agein experiments and associated changes in the spectrum of the anelastic relaxation due to stress-induced reorientation of N atoms dissolved in the dilute Fe-Cr alloy matrix. In the latter we obtained the interaction energy between the i-s solute atoms at infinite dilution by extrapolating the values calculated for supercells of finite sizes. The interaction energies thus determined for various i-s pair configurations indicate that C-Mn interaction is attractive only at the 1st neighbour configuration, and its interaction energy is about −0.2 eV. Similar results have been obtained for N-Mn interaction.

1. 緒言

マイクロアロイ鋼におけるV，Nb，Moなどの鉄鋼の強靭化のために添加される合金元素の効果の多くは微量の固溶炭素あるいは窒素との相互作用を通じて発現する．しかしその起源となる異種溶質原子間の相互作用はよくわかっておらず，実用上最も重要なα鉄については信頼できる実験データも乏しい．上述のような希少元素をなるべく用いずに従来と同等あるいはより優れた材料を設計・開発するためにはこの因子を科学的に解明し，相互作用を定量的かつ精密に評価することが必要である．われわれはこれを目的として，古原教授・宮本准教授グループと共同でα鉄中の固溶炭素/窒素と3d遷移元素を中心とする主要な置換型合金元素の相互作用を理論と実験の両面から研究し，その定量的な評価を進めてきた[1, 2]．本報告では，本研究に先立つ共同研究「α鉄における炭素・窒素と合金元素の原子間相互作用」から継続して取り組んでいるN-Cr溶質原子クラスタの形成挙動の実験と，2020年度に開始したCとMnの原子間相互作用の理論計算について報告する．

2. Fe-Cr-N希薄合金におけるN-Cr溶質原子クラスタ形成

α鉄中の固溶N原子とCr原子は引力的に相互作用し，相互作用エネルギーは−0.20 eV程度であることが実験によりわかってきた[2]．これをふまえて，N-Crクラスタの形成のメカニズムとキネティクスを明らかにすることを目指して，Fe-Cr-N希薄合金における過飽和固溶状態からの溶質原子の分布状態の時効による変化を2017年度から調べてきた．

Cr濃度が0, 0.3, 0.6, 0.9 %（モル濃度，以下同じ）の試料にアンモニアと水素の混合ガスを用いて590 °Cで窒素を添加し，N濃度が0.03から0.06 %の希薄合金試料を作製した．各試料を再度溶体化・急冷して過飽和固溶状態とし，時間40 min，温度幅30 Kの等時時効における電気抵抗の変化を測定した．時効実験の要所要所で動的弾性率と力学損失を測定し，スヌーク緩和のスペクトルから固溶N原子の存在状態を調べた．さらに，溶質原子の分布状態の時効による変化を三次元アトムプローブ分析によって調べた．これらの実験の結果の一部は2018年度の報告書に述べた．電気抵抗は温度が600 °Cを超えたあたりから低下し始め，800 °Cでは一定値に落ち着き始める．210 °C，540 °C，800 °Cまで時効したのち測定した力学損失のスペクトルではスヌーク緩和のプロファイルは時効前と比べると明瞭に変化しており，応力誘起再配向を起こしうるN原子の数は確実に減少している．特に，800 °Cまで焼鈍した試料ではN-Cr溶質原子クラスタがかなり成長していると推測される．アトムプローブで800 °Cまで焼鈍した0.6 % Crと0.9 % Cr試料を分析して溶質原子の分布を調べたところ，

若干の濃化は認められるが，N-Crクラスタと呼べるような明瞭な不均一部分は検出されなかった．

2019年度から等温時効実験を開始した．上記の実験と同じ試料を用いて630 °Cで等温時効実験をおこなった．時効時間640 minでは0.6 % Crと0.9 % Crの試料で800 °Cまでの等時時効における電気抵抗の低下幅に近い大きさの低下が見られ，これらの試料のスヌーク緩和のプロファイルではCr原子にトラップされたN原子による緩和成分の顕著な低下が認められた．いっぽうこれらの特徴的な変化は0.3 % Cr試料では認められず，クラスタ形成挙動は過飽和度に強く依存することが確かめられた．現在，この等温時効実験を続けてより長い時間まで時効して電気抵抗の変化の全体像を調べている．今後は異なる温度で等温時効実験をおこなってクラスタ形成速度の温度依存性を調べ，律速過程を明らかにする．

3. Fe-Mn-C希薄合金におけるC-Mn原子間相互作用

α鉄中で固溶C原子はMn原子と強く相互作用して近接対を形成し，その相互作用エネルギーを−0.46 eVと見積もった論文がある[3]．これに対し，固溶度に及ぼすMnの影響を調べた当グループの実験によればCとMnの相互作用エネルギーは−0.16 eV程度と推定される[4]．第一原理計算による研究もいくつかなされているが，C-Mn原子間の相互作用は斥力的という報告[5,6]と引力的という報告[7,8]があり，統一的な結論は得られていない．これらの第一原理計算では溶質原子を含まない系と含む系の全エネルギーをスーパーセル法によって計算してその差から相互作用エネルギーを求めているが，いずれもスーパーセル法に特有の自己相互作用（隣接するセルにある同種の欠陥との弾性相互作用）の影響[9]を考慮しておらず，正確でない．また，C原子とMn原子の相互作用においてはMn原子の磁気モーメントがC原子が近傍に存在するとその影響で変化し，それによって相互作用エネルギーも変わってくることが指摘されている[7]．本研究では，C-Mn近接原子対のさまざまな配置それぞれにおいて安定なMnの磁気的状態を調べた上で，自己相互作用の影響を除いた相互作用エネルギーを求めた．

計算は金研のスーパーコンピュータで第一原理シミュレーションパッケージVASPを用いておこなった．bcc単位胞が3×3×3と4×4×4のスーパーセル（ホスト原子数mはそれぞれ54, 128）で，格子定数を純鉄の値に固定して原子位置のみ最適化して全エネルギーを計算し，二つのスーパーセルで得られた値をスーパーセルサイズ無限大に外挿して無限希薄状態におけるエネルギーを求めた．Mn原子の磁気モーメントの初期状態として，Fe原子と平行な状態と反平行な状態の2種類を調べた．C-Mn原子対のさまざまな配置において安定な磁気状態に対して得られた計算結果を要約すると，C原子がMn原子の第一近接位置（八面体格子間位置）にあるときのみ相互作用は引力的で，相互作用エネルギーの値は約−0.2 eVである．これは実験で得られている知見と定量的にも整合している．N原子についても計算を行い，同様な結果が得られた．

4. まとめ

Fe-Cr-N合金に関する実験と同様なクラスタ形成挙動の実験をFe-V-N，Fe-Ti-N合金に関しても行う計画であったが，諸事情によりFe-V-N合金の実験は延期して2021年度に実施することとなった．Fe-Ti-N合金の実験には着手したが，窒化の時点でクラスタが形成されることを防ぐためにTi濃度とN濃度を低く設定したためFe-Cr-N合金の実験と同じ時効条件ではクラスタリングの進行が遅い様子で，電気抵抗の変化がいまだ見えてきていない．いっぽう同時に開始したFe-Ti-C合金の時効実験では電気抵抗が時効により上昇することが見出された．このときヴィッカース硬さも上昇しており，C-Ti溶質原子クラスタが形成されてアルミニウム合金のGPゾーン形成と同様な現象が起こっていると考えられる．今後これらの実験を進め，種々のマイクロアロイ元素とC, Nのナノクラスタ形成挙動を明らかにする．

謝辞

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

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, 2061 (2015).
3) H. Abe, T. Suzuki, S. Okada: Trans. Jpn. Inst. Met. 25, 215 (1984).

4) 平松靖也, 沼倉宏: 日本鉄鋼協会2014年春季講演大会における口頭発表, 2014年3月20日.
5) 澤田英明, 川上和人, 杉山昌章: 日本金属学会誌 68, 977 (2004).
6) Y. You, M. F. Yan: Physica B 417, 57 (2017).
7) N. I. Medvedeva, D. C. Van Aken, J. E. Medvedeva: J. Phys. Condens. Matter 23, 326003 (2011).
8) A. Bakaev, D. Terentyev, X. He, E. E. Zhurkin, D. Van Neck: J. Nucl. Mater. 451, 82 (2014).
9) M. Souissi, Y. Chen, M. H. F. Sluiter, H. Numakura: Comp. Mater. Sci. 124, 249 (2016).

耐摩耗性向上を目指した窒化処理技術の開発

研究代表者：秋田県立大学 鈴木 庸久，藤井 達也
研究分担者：東北大金研 古原 忠，佐藤 充孝

Development of nitriding treatment to improve wear resistance

Tsunehisa Suzuki[1], Tatsuya Fujii[1], Tadashi Furuhara[2], Mitsutaka Sato[2]

[1]Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University, Yurihonjo 015-0055
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: nitriding, powdered high-speed steel, precision machining, wear resistance

Nitriding treatment and precision machining of powdered high-speed steel containing high concentration vanadium is proposed in this study by applying a new nitriding method. Chemical components of the nitrided workpiece surfaces and cross-section are analyzed by an electron prove micro-analyzer (EPMA) and an X-ray diffraction (XRD), and hardness were measured by Vickers hardness tester. Powdered high-speed steels were nitrided at 500°C for 4H and at 600°C for 4H. The higher NH_3 partial pressure during the nitriding treatment, the higher N concentration in the steel. Vicker hardness are over 500 HV in inside and 600-800 HV near the surface. The nitriding depth of the steel are almost 50 μm.

1. 緒言（Introduction,）

航空機や自動車など輸送機産業で用いられる基幹部品は、形状が複雑で、その用途から耐摩耗性、耐熱性に優れる新しい素材が用いられる。それらの素材は、熱処理、特殊な表面処理が施され、内部硬度、表面硬度を制御した上で用いられる。本研究の目的は、バナジウム添加量が多い粉末ハイス系の素材に対して、適切な熱処理条件、表面処理条件を見出すこと、さらに、それらの形状加工、仕上加工方法を開発することである。

2. 実験方法（Experimental procedure）

2-1. 浸窒処理

浸窒処理には水素焼鈍クエンチ炉を用いた。試料を放電加工機にてφ10　mm×厚さ 0.7 mm に切り出し、各面をエメリー紙 (#600～#1500) にて湿式研磨したのちアセトン洗浄した。浸窒処理では、初めに炉を昇温し試料を炉上方にセットして炉内の真空引きと Ar 置換を行い、その後、Ar/NH_3 混合ガスを炉内に導入した。水素センサーにて定常状態になったことを確認したのち、試料を炉内の均熱帯位置に下ろし、500 ℃および 600 ℃にて 1～4 時間保持することで浸窒処理を行った。その後、氷水へ落下させ急冷した。800℃以上の温度域では fcc が生成し、低温域では窒素濃度に依存して種々の炭化物が析出する状態図となっていることから、今回の実験では、母相が bcc のままであり、比較的窒素を内部まで拡散させるため、500℃および600℃にて浸窒処理を行った。また、各温度において拡散距離を同程度するために、500℃では 4 時間、600℃では 1 時間の条件で浸窒処理を行った。

2-2. 組織観察

浸窒処理後の試料をファインカッターにて試料中央部を切断し、試料断面をエメリー紙(#600 ~ #1500) で湿式研磨した。次いで、ダイヤモンド砥粒 (3 μm, 1 μm) およびコロイダルシリカを用いたバフ研磨にて鏡面に仕上げ、2%ナイタールにて腐食することで、組織を現出させた。組織観察は光学顕微鏡(Optical Microscope: OM)および電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM) を用い、観察を行った。

2-3. 元素濃度測定

浸窒処理後の試料に対し、詳細な窒素濃度測定は電界放出型電子線マイクロアナライザー(Field Emission Electron Probe Micro Analyzer : FE-EPMA)を用い、加速電圧 6.0 kV、照射電流 50 nA、測定時間 2 s/step、ステップサイズ 5 μm の条件で検量線法により測定した。検量線を作製するための標準試料として、純鉄、Fe-0.192mass%N、

Fe-0.307mass%N、Fe- 1mass%N、Fe-2mass%N、Fe-5.9mass%N (γ'-Fe_4N) を使用し、各試料に対し 9 点ずつ測定を行い、最大値と最小値を除く 7 点の平均値を用いて直線近似することで検量線を作製した。

2-4. 硬さ測定

浸窒処理した試料の断面をエメリー紙(#220~#1500)により湿式研磨を行い、ダイヤモンド懸濁液を用いたバフ研磨(1~3 μm)を行った。得られた試料に対し、マイクロビッカース硬度計を用いて断面硬度測定を行った。測定には Vickers 圧子を使用し、負荷荷重を 0.98 N とした。硬度は試料表面から等しい距離で 7 点測定し、最大値と最小値を除く 5 点について平均値をとった。測定は試料表面から 25 μm 間隔で行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

3-1. 窒化処理前の熱処理材

光学顕微鏡による観察では、1 μm 程度の白い塊状の粒子が観察され、試料前面に均一に分布していた。また、試料内部と端部で微細組織の差はなく均一な組織を有していた。SEM 像では、OM 像で白い粒子として見られた粒子が観察でき、さらに微細な粒子が表面に付着していた。また、この粒子の他にも 500 nm 程度の不定形の微粒子が母相中に均一に分散していた。試料の硬さをビッカース硬度計により測定したところ、試料全面において均一な硬さとなっており、460.2±3.7 Hv であった。

観察領域全体からの蛍光 X 線測定から、Fe, C, V, Cr, Mo, Mn の蛍光 X 線が検出されたため、これらの元素に対して元素マッピングを取得した。この測定結果から、1 μm の粒子は主に V と C の輝度が強くなっていることから VC であることが考えられ、また、同じ位置において Cr と Mo の輝度も母相領域と比べて高くなっていることから、これらの元素がわずかに固溶していることが示唆された。

さらに、X 線回折測定結果から、α-Fe に帰属可能な 3 本の回折ピークの他に、強度の小さいピークが数本確認され、これらの回折ピークは VC に帰属可能であったが、得られた格子定数は VC よりも大きくなっており、Cr または Mo が固溶したことで格子定数が変化しているものと考えられる。

3-2. 浸窒処理材

浸窒処理後の試料の試料表面および内部の微細組織の SEM 観察から、内部で大きな微細組織の変化は見られず、浸窒処理前材と同様に 1 μm 程度の粒子とさらに微細な 500 nm 程度の不定形の微粒子が母相中に均一に分散していた。さらに、20%NH_3 の浸窒条件にて作製した試料においても同様な観察結果であった。

浸窒条件で作製した試料の X 線回折より、いずれの試料においてもα-Fe および VC に帰属可能な回折ピークが得られ、それ以外に明瞭な回折ピークは見られなかった。

図１、図２に種々の条件で浸窒処理した試料の硬さ分布を示す。いずれの処理温度においても、試料内部の硬さは 500 HV 程度であり、表面近傍において急激な硬さの上昇がみられ、処理条件により 600～800 HV の表面硬さが得られた。この急激な硬さの上昇は N が固溶したことによるものであると考えられるが、硬さの上昇が生じている領域が表面から 50 μm 程度であり、今回予想される拡散距離(300 μm)と比較してかなり短くなっていた。

図３、図４に FE-EPMA により測定した N 濃度分布を示す。いずれの処理条件においても試料表面で N 濃度

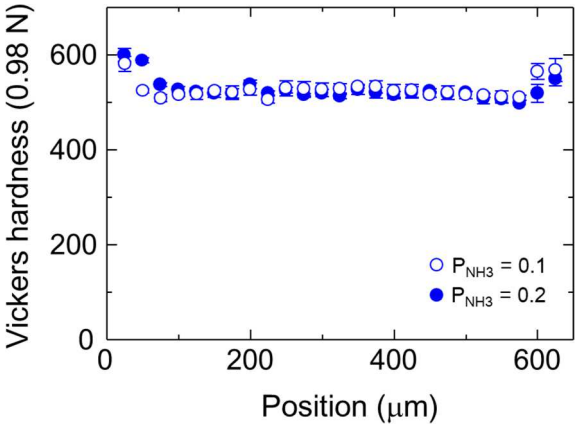


図１ 窒化処理後の硬さ分布（500℃, 4 時間）

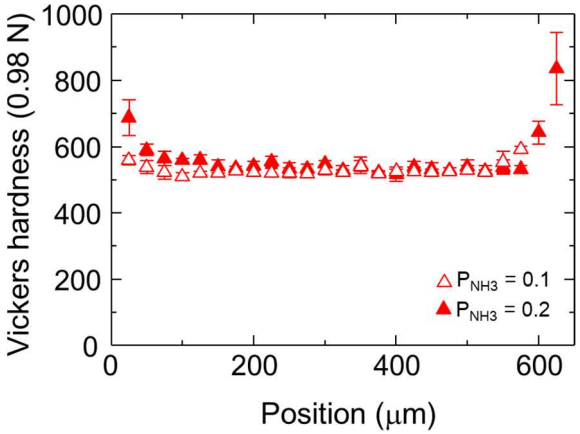
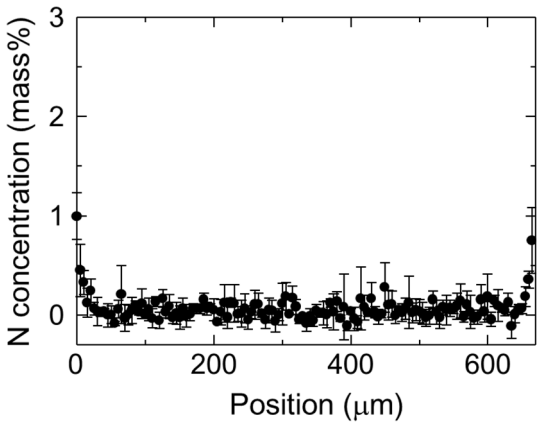
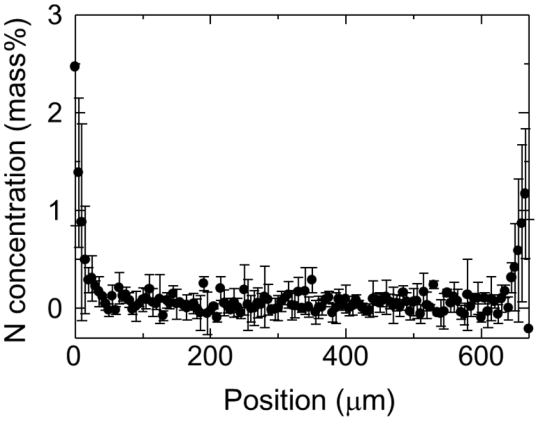


図２ 窒化処理後の硬さ分布（600℃, 1 時間）

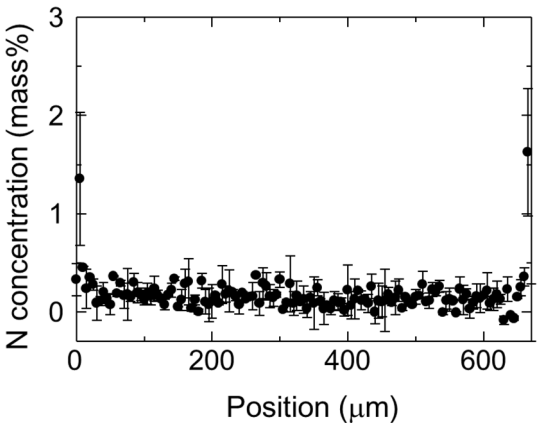


(a) 10% NH_3

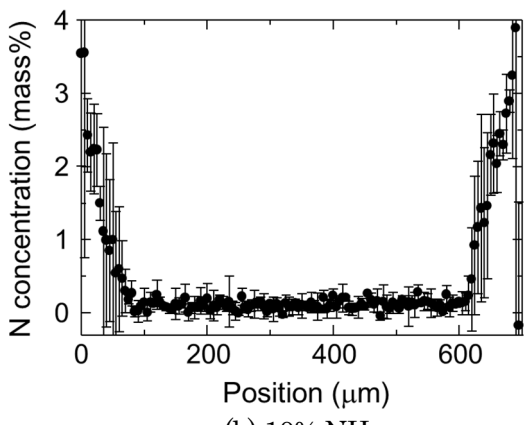


(b) 10% NH_3

図３ 窒化処理後の窒素分布（500℃, 4 時間）



(a) 10% NH_3



(b) 10% NH_3

図４ 窒化処理後の窒素分布（600℃, 1 時間）

が高くなっているのがわかる。また、N 濃度が高くなっている領域は試料表面から 50 μm 程度であり、図１、図２の硬さ分布と同様であった。さらに、浸窒処理時の NH_3 分圧が高いほど試料表面の N 濃度が高くなっているのがわかる。

4. まとめ（Conclusion）

結果から、500℃および 600℃での浸窒処理では母相や析出物の変化は無く、窒素が拡散し固溶した領域の硬さの上昇が確認された。しかし、拡散距離が予想されるものよりも短くなっているため、目標とする拡散距離である 300 μm を達成するためには、より高温または長時間での浸窒処理が必要となると考えられる。

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[1]
Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Ube 755-8611
[1]Faculty of Global Science Studies, Yamaguchi University, Yamaguchi 753-8541

Keywords: friction, molecular dynamics, thermoelectric material, band structure

We performed simulation studies for friction mechanism and high-efficiency thermoelectric materials. Friction is found around every corner, but the precise microscopic mechanisms underlying it are not fully understood. To study the properties of the friction, we have proposed a computational model that concurrently couples motions of atoms at microscopic contact area to macroscopic motion by ameliorating a limitation of conventional molecular-dynamics method. This model enabled studying the friction process in a wide range of scales. As for the research of the high-efficiency thermoelectric materials, we calculated atomic electron density of a guest atom Ba in type-I clathrate semiconductor Ba-Ga-Ge to investigate the guest atom contribution near the bottom of the conduction band. The result shows that the effect of 6s orbital is larger than that of 6d orbital. An electron conduction is mainly occurred in the host bond network and a guest atom orbital supports the conduction in the system, then it is expected that the conduction is isotropic by the spherical s-orbital.

1. はじめに

摩擦と熱の放出によるエネルギー損失は膨大である。持続可能な社会へ向けて，摩擦を低減化し，排出される熱を有効に活用する技術とその基礎となる研究は重要である。

摩擦はミクロスケールな原子の挙動とマクロスケールな摩擦力が互いに関連しながら生じる現象であり，その関係を明らかにすることは摩擦を制御するための基礎的な知見となる。我々は，原子間力顕微鏡（FFM）で観測された摩擦現象を対象に，分子動力学法と FFM のカンチレバーの動きをカップリングした計算モデルを用いて，摩擦面の原子の挙動と FFM で観測される摩擦力との関係を調べた。摩擦面での熱揺らぎが摩擦力に及ぼす影響と，液中摩擦における摩擦面での液体分子の挙動と摩擦力との関係を明らかにした。

排熱利用および素子の耐久性・安定性から中・高温領域で高いエネルギー変換効率を持つ熱電変換材料の開発が期待されている。本研究では，原子間で強固な結合を持ち安定な構造安定性が期待される IV 族クラスレート半導体を対象に，バンドギャップ近傍のバンド構造に注目して，マルチバレイ構造の実現によって高い熱電性能を得る可能性を検討している。今年度は，伝導帯端のバンド構造に強い影響を及ぼすクラスレート構造のゲスト原子がバンド端に及ぼす効果に注目して研究を進めた。

以下，本報告書では（1）摩擦と（2）熱電材料の研究テーマ毎に区別して記述する。

2. 計算・シミュレーションの方法

（1）摩擦

FFM のプローブ（探針）―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，FFM のカンチレバーの動きを一次元のバネと置き換えた。粒子モデルと一次元バネの両者を分子動力学法を拡張した手法によりカップリングして FFM の計算モデルとした [1)]。先端・表面間の粒子モデルは数万～数十万個の粒子を用いて各粒子の時間発展を追跡する。一方，原子モデルと接続したバネはカンチレバーのマクロスケールな時間を持つため，原子モデルでは ns 単位の分子動力学法計算が必要になった。その長時間の分子動力学計算

を実施するために，金属材料研究所のスパコンを使用した。

（２）熱電材料

クラスレート半導体の中でも高い熱電性能が報告されているタイプ I 構造を持つ Ba-Ga-Ge 系を対象として，ゲスト原子である Ba の 6s および 6d 軌道が伝導帯端に及ぼす効果を明らかにすることを試みた。実構造のクラスレート半導体とホスト原子のみおよびゲスト原子のみの仮想のクラスレート構造体の電子構造を比較し，Ba-Ga-Ge 内の Ba 電子軌道の寄与のみに注目するように解析を行った。この時，6s 軌道と 6d 軌道では軌道の縮退度に応じて状態密度に顕著な違いが現れるため，エネルギー区間の選定により，軌道の区別を試みた。

3. 結果および考察

（１）摩擦

従来用いられてきた摩擦の現象論的モデルでは摩擦面の原子の振る舞いが摩擦に及ぼす影響は明らかでなかった。本研究の FFM 計算モデルを用いて，ミクロスケールな接触面での熱揺らぎとマクロスケールな摩擦力との関係を明らかにした。特に，FFM で観測されていたスティック・スリップ現象の熱揺らぎによる影響を明らかにした。摩擦面での原子の熱揺らぎにより摩擦面にすべり面が生じ，摩擦のすべり速度は熱揺らぎの効果に大きな影響を及ぼすことが分かった [2)]。この熱揺らぎの効果によって摩擦の速度依存性が現れた。また，液中環境下での摩擦のミクロスケールなメカニズムを調べた。表面をエタノールで満たされたイオン結晶間の FFM モデルを，液体分子を含む原子モデルを用いて作成した。イオン結晶表面にエタノール分子の秩序構造が発生し，このエタノール分子の秩序形成により摩擦にスティック・スリップ現象が生じることがわかった。これにより，摩擦表面の秩序形成が摩擦力に大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。液体や潤滑材のミクロな摩擦面での振る舞いと摩擦力との関係を明らかにすることは，今後，摩擦を低減する技術の基礎的な知見となることが期待できる。

（２）熱電材料

タイプ I 構造クラスレート Ba-Ga-Ge において，ゲストである Ba サイトには 2a と 6d の２種類ある。2a が 12 面体で 6d が 14 面体のホスト原子が作る多面体のカゴ構造の中心に位置しており，14 面体の方が大きいためゲスト原子の電荷分布による静電ポテンシャルエネルギーが電子に対して低くなっており，Ba(6d)の電子軌道準位の方が Ba(2a)の電子軌道準位より低くなり，伝導帯端付近の電荷密度としては，Ba(6d)の寄与の方が大きくみえる。実際に，計算された結果がそのようになっており，解析により結晶内の Ba 原子軌道の寄与を適切に取り出せていると考えられる。

このような状況で Ba-Ga-Ge 内での Ba 原子の伝導帯端 1eV 程度の幅にある電子状態の電荷分布を単位格子全体で描画したところ，等方的で s 軌道的な特徴を持つことが示された。一般に，タイプ I 構造クラスレート半導体 Ba-Ga-Ge の伝導帯端において Ba 原子の 6d 軌道の寄与が大きく現れるといわれており，d 軌道的な特徴が見られることを予想していたので，以外な結果となった。この系は n 型の熱電材料として高い性能を持ち，その性質を特徴づける伝導帯端のバンドに対してゲスト電子軌道が s 的な特徴を持つことは，更なる熱電性能の向上を狙う上で興味深い。

4. まとめ

摩擦の研究では，粒子モデルとマクロスケールな動きをカップリングした摩擦モデルを用いて，摩擦面のミクロスケールな振る舞いとマクロスケールな摩擦力との関係を明らかにした。久保研究室では摩擦面での化学反応を取り入れたより精密な MD 計算を実施している。今後は，我々のマクロスケールな摩擦の運動を取り入れた手法と久保研のより精密なＭＤを組み合わせて，より広いスケールを網羅する計算モデルに発展することが期待できる。

熱電材料として注目されるタイプ I 構造クラスレート半導体において，n 型特性の向上を目指した伝導帯のバンド構造設計を目指し，キャリア移動度向上の可能性を握るゲスト原子軌道がバンド端に及ぼす影響について，電子密度分布の解析により計算を行なった。これにより，Ba-Ga-Ge 系において，Ba の s 軌道がバンド端に寄与し，カゴ内部を介して当方的な伝導をもたらす可能性が明らかになった。

謝辞

本研究は，東北大学金属材料研究所の計算科学研究部門の支援の下で行われた．ここに深く感謝する．

引用文献

1) “Computational model for friction force microscopy: stick-slip motion and thermal energy on surface”, Y. Senda, Appl. Phys. Express **12** 045505(2019).

2) “Computational investigation of the effect of atomic thermal fluctuations on the stick-slip motion in friction force microscopy” Y. Senda, submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

Molecular Dynamics Simulation on Thermal Stability and Tribological Properties of Doped Amorphous Carbon Coating

Jingxiang XU[1], Shandan Bai[2], Yusuke Ootani[3], Momoji Kubo[3]

[1] College of Engineering Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

[2] New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

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

Keywords: Graphene Arch-Bridge, Diamond, Diamond-like carbon, Si doping, Super-low friction

We reveal the generation of "Graphene Arch-Bridge" on a diamond(111) surface by Si doping via first-principles calculations. "Graphene Arch-Bridge" is different from a simple graphene structure because both its ends are pinned to the diamond surface and it has an interesting arched-type curved structure. The large stress around the doped Si atom leads to the transition of the six-membered C ring to a five-membered C ring. The C atom excluded from the ring by this transition changes from an sp^3 carbon to an sp^2 carbon and generates "Graphene Arch-Bridge" on the diamond(111) surface. These results suggest that the generation of five-membered C ring by stress due to the Si doping is the reason why "Graphene Arch-Bridge" is generated. Finally, we propose that the "Graphene Arch-Bridge" is the origin of the experimentally observed super-low friction of Si-doped diamond-like carbon (DLC). Furthermore, we suggest that "Graphene Arch-Bridge" leads to the lower wear properties of Si-doped DLC compared with non-doped DLC because its ends of the bridge are pinned to the DLC surface.

1. Introduction

Diamond-like carbon (DLC) coatings as solid lubricant exhibit excellent tribological properties of low friction and high wear resistance. The silicon doped DLC (DLC-Si) films were investigated by several groups, because the tribological properties of DLC could be improved by doping of silicon. They reported that the DLC-Si films showed low friction coefficient properties in a humid atmosphere. In addition, they also investigated the structure of DLC-Si films, since the sp^2 carbon (Csp^2) and sp^3 carbon (Csp^3) ratio of the DLC films significantly affect film properties. According to the visible Raman investigation of DLC-Si film [1], the graphite structure was observed in the DLC film doped by a small amount of Si atoms, while the highest Si content shows less Csp^2 in the Si-doped DLC films. The results conclude that a small amount of doping Si atoms leads to the formation of the Csp^2 graphite-like ring structure, which causes the low friction properties. However, the transition mechanism of diamond to graphite by Si atom has not been revealed in details. Thus, in the present study, we investigate the transition from Csp^3 to the Csp^2 by the first-principles calculation at atomic scale, and discuss the friction properties affected by the doped Si atoms in the DLC films.

2. Experimental procedure

The mechanism of the transition from Csp^3 to Csp^2 is investigated by the first-principles calculation based on the density functional theory (DFT) method. The Si-doped diamond (111) model is shown in Fig. 1a. First-principles calculations based on density functional theory were performed with $DMol^3$ code [2,3]. The Perdew-Wang generalized gradient approximation (GGA-PW91) [4] is employed for the exchange-correlation functionals, using the double numerical polarized basis set with a global-space cutoff of 4.0 Å and three-dimensional periodic boundary conditions with a Monkhorst-Pack grid of 2 × 4 × 1. The electronic structures for core electrons are described by the effective core potential.

3. Results and discussion

3.1 Si-Doped Diamond (111) with 6.25% Si Content

To simplify the calculation model, we use Si-doped diamond surfaces. This simplified model is effective for revealing the transition mechanism from Csp^3 atoms to Csp^2 atoms by Si doping because DLC is an amorphous carbon structure and contains both Csp^2 and Csp^3 atoms. A Si-doped diamond (111) surface with 6.25% Si content is modeled as shown in Fig. 1a. We use a diamond (111) surface with eight C layers, which contains 64 C atoms in total, and a C atom in the first layer is replaced with

a Si atom. The distance between the first and second layers is small; however the distance between the second and third layers is large, suggesting that the Si content of the first and second layers affects the structural changes in the diamond surface. Therefore, in this paper we define the Si content from the Si/C ratio in the first and second layers. The total number of atoms in the first and second layers is 16, and thus the Si content in Fig. 1a is 6.25%.

We optimize the Si-doped diamond (111) surface structure with a first-principles calculation. During the geometry optimization, the two bottom C layers are fixed. Fig. 1b shows its optimized structure. It is very interesting to see the generation of "Graphene Arch-Bridge" on the surface after the geometry optimization. This "Graphene Arch-Bridge" is different from the simple graphene structure, because both its ends are pinned to the diamond surface and it has an interesting arched-type curved structure. The first and second C layers are converted to one "Graphene Arch-Bridge" because the height of the first and second C layers changes by a similar amount, and they create a single plane. Furthermore, the second interesting point is the generation of a five-membered ring at the edge of the "Graphene Arch-Bridge". To clarify the transition mechanism of the six-membered C ring to the five-membered C ring, the magnified pictures of the initial and optimized structures of the Si-doped diamond (111) with 6.25% Si content are shown in Figs. 1c and d, respectively.

In Fig. 1c, the bond lengths of Si-CA and CA-CB are both initially 1.698 Å because a C atom in the first layer is simply replaced with a Si atom in the initial model. After the geometry optimization, the Si atom moves up by 0.611 Å and the bond length of Si-CA increases from 1.698 to 1.881 Å because the atomic radius of the Si atom is larger than that of the C atom. It means that the large atomic radius of the Si atom induces the stress around the doped position. This stress also makes the CA and CB atoms move to the right by 0.562 and 0.677 Å, respectively. Furthermore, it is very interesting that the Si-CA-CB bond angle remains around 115° after the geometry optimization, and the CA and CB atoms move down by 0.221 and 0.515 Å, respectively. The Si-CA-CB bond angles in the initial and optimized structures are 115.116° and 114.697°, respectively. As mentioned the above, the CB atom moves to the right and down and then approaches the CD atom. These structural changes generate a new bond between the CB and CD atoms. This new CB-CD bond is central to the destruction of the six-membered C ring and the generation of the five-membered C ring (Fig. 1d). The CB-CD bond formation moves the CC atom upward, and then the CC-CD bond dissociates. The CC-CD bond length increases from 1.698 to 2.485 Å, meaning that the CC atom changes from Csp^3 to Csp^2. This structural change also leads to the dissociation of the CG-CH bond, which indicates that both CG and CH atoms change from Csp^3 to Csp^2. We suggest that these chain reactions of C-C bond dissociations, starting from the five-membered ring generation, are the formation mechanism of the "Graphene Arch-Bridge". Iseki et al. experimentally observed the Csp^2 of a graphene-like ring structure in a Si-DLC film with 4% Si content [1], which is in good agreement with our calculation results.

3.2 Effect of Si Content on Structural Changes of Si-Doped Diamond (111)

To investigate the effect of Si content on the structural change of a Si-doped diamond (111) surface, we construct the model with 12.5% Si content (Fig. 2a). Here, two C atoms in the first layer are replaced with Si atoms. Fig. 2b shows the optimized structure, and the "Graphene Arch-Bridge" and five-membered C ring are not generated at the higher Si content. The CA atom experiences rightward stress from the right doped-Si atom. This was the reason why the five-membered C ring is generated in

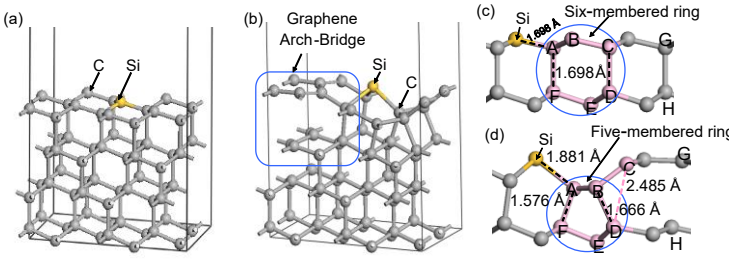


Figure 1 a, Initial and b, optimized structures of the Si-doped diamond (111) surface with 6.25% Si content, where one C atom in the first layer is replaced with a Si atom. Magnified pictures of c, initial and d, optimized structures of the Si-doped diamond (111) surface with 6.25% Si content, where one C atom in the first layer is replaced with a Si atom.

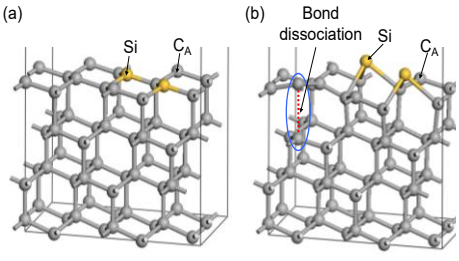


Figure 2 a, Initial and b, optimized structures of the Si-doped diamond (111) surface with 12.5% Si content, where two C atoms in the first layer are replaced with Si atoms.

Fig. 1d. However, in Fig. 2b the CA atom also experiences leftward stress from the left doped-Si atom, which cancels out the rightward stress, meaning that the atom does not move right, in contrast to that in Fig. 1c. Therefore, this canceling out of the stresses explains why the five-membered C ring and "Graphene Arch-Bridge" are not generated when the Si content is high. Furthermore, the structure of the Si-doped diamond with a higher Si content is close to that of SiC, which has a diamond structure with a six-membered ring. Therefore, we suggest that the structure of the Si-doped diamond with higher Si content closely resembles the SiC structure and that the stress induced by the Si doping is smaller.

Next, we construct a model with a 3.125% Si content by using the larger diamond (111) surface, which consists of 128 C atoms. One C atom in the first layer is replaced with one Si atom. Figs. 3a and b show the initial and optimized structure of the Si-doped diamond (111) with 3.125% Si content. The "Graphene Arch-Bridge" and the five-membered C ring are not generated on the surface (Fig. 3b). Therefore, the lower Si content does not produce enough stress around the Si atom to generate the five-membered ring. Both the lower and higher Si content do not produce "Graphene Arch-Bridge", and it means that there is an optimum Si content for generating "Graphene Arch-Bridge". Iseki et al. experimentally observed that increasing the Si content in the DLC film increases the Csp^2 ratio to an optimum value, and increasing the Si content further decreases the Csp^2 ratio [1]. Our first-principles calculation is in good agreement with this experimental result and the mechanism of the above interesting phenomena is well clarified by our calculation results. Experimentally, the super-low friction property of Si-doped DLC was suggested to correlate with the amount of Csp^2. Graphite, mica, MoS2 etc. are well-known materials for the super-low friction because of their layered structure. In this work, we propose a new super-low friction material of "Graphene Arch-Bridge". Furthermore, we also suggest that the ends of the "Graphene Arch-Bridge" is pinned to the diamond surface, which is completely different from the simple graphene structure, and this interesting structure leads to lower wear properties. We also clarify that this interesting material is formed on diamond (111) surfaces with a specific Si content.

3.3 Larger Model of Si-Doped Diamond (111) with 6.25% Si Content

We construct a larger model of the Si-doped diamond (111) with 6.25% Si content to confirm the validity of the small model in Fig. 1. A diamond (111) surface, which consists of 128 C atoms, is used and two C atoms in the first layers are replaced with Si atoms. The total number of C and Si atoms in the first and second layers is 32, and then according to our definition this model has a 6.25% Si content. The initial and optimized large models of the Si-doped diamond (111) with 6.25% Si content are shown in Figs. 6a and b, respectively. It is interesting to see the generation of three "Graphene Arch-Bridges" on the diamond (111) surface (Fig. 6b). Furthermore, the arch-type curved structure of the first "Graphene Arch-Bridge" is clearer than that in the small model as shown in Fig. 1. Furthermore, all three "Graphene Arch-Bridges" are pinned to the diamond (111) surface, and the generation of the five-membered C ring is also observed at the edge of the first and second "Graphene Arch-Bridges". We confirm that the generation mechanism of the "Graphene Arch-Bridges" in Fig. 6 is the same as that in Fig. 1. Thus, the large model validates the "Graphene Arch-Bridge" generation on the Si-doped diamond (111) surface with 6.25% Si content.

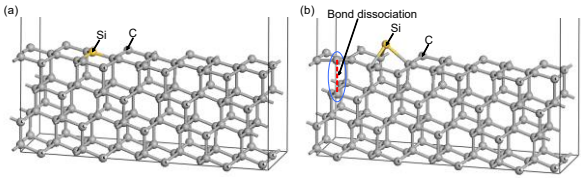


Figure 3 a, Initial and b, optimized structures of the Si-doped diamond (111) surface with 3.125% Si content, where one C atom in the first layer is replaced with a Si atom.

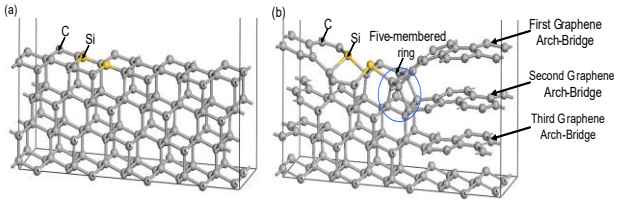


Figure 4 Larger model of the Si-doped diamond (111) surface with 6.25% Si content. a, Initial and b, optimized structures, where two C atoms in the first layer are replaced with Si atoms.

Conclusion

We revealed the generation of "Graphene Arch-Bridge" on a diamond (111) surface by Si doping via first-principles calculations. The "Graphene Arch-Bridge" is different from a simple graphene structure because both its ends are pinned to the diamond surface and it has an arched-type curved structure. Furthermore, we successfully clarified the generation mechanism

of the “Graphene Arch-Bridge”. Because Si atoms have a larger atomic radius than C atoms, large stress is induced around the doped Si atom. This induced stress leads to the transition of the six-membered C ring to the five-membered C ring. The C atom excluded by the above transition changes from Csp^3 to Csp^2 generates the “Graphene Arch-Bridge” on the diamond (111) surface. We also investigated the effect of the Si content on the generation of “Graphene Arch-Bridge”. A Si content of 6.25% Si generates “Graphene Arch-Bridge”, whereas Si contents of 3.125% and 12.5% do not. A small amount of doped Si atoms induces less stress around the Si atoms and does not produce the transition of the six-membered C ring to the five-membered C ring. This is the reason why small amount of Si doping does not generate “Graphene Arch-Bridge”. In contrast, a large amount of doped Si atoms also does not produce the transition of the six-membered C ring to the five-membered C ring. This is because the Si-doped diamond with a higher Si content has a structure similar to that of SiC, which has a diamond structure with a six-membered ring. This is the reason why much amount of Si doping does not generate “Graphene Arch-Bridge”. Finally, we conclude that the present study successfully proposes the optimum Si doping content on the diamond surface for generating “Graphene Arch-Bridge”.

Acknowledgement

The Principal Investigator, Jingxiang Xu, would like to thank Professor Momoji Kubo, and Dr. Yusuke Ootani from the Materials Design by Computer Simulation, Materials Design Division, Institute for Materials Research, Tohoku University for their helpful discussions.

Reference

1) Iseki, T., Mori, H., Hasegawa, H., Tachikawa, H. & Nakanishi, K. Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon. Diam. Relat. Mater. **15** (2006) 1004-1010.
2) Delley, B. An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules. J. Chem. Phys. **92** (1990) 508−517.
3) Delley, B. From Molecules to Solids with the DMol3 Approach. J. Chem. Phys. **113** (2000) 7756−7764.
4) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J. et al., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys. Rev. B **48** (1992) 6671-6687

低合金 TRIP 鋼板の疲労特性およびプレス成形性

（TRIP 型マルテンサイト鋼板の衝撃特性に及ぼす水素の影響）

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
(Effect of Hydrogen Embrittlement on Impact Properties in TRIP-Aided Martensitic Steel Sheet)

Akihiko Nagasaka, Tomohiko HOJO[1],
Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology (KOSEN), Nagano College, 716 Tokuma, Nagano 381-8550
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

The effect of hydrogen embrittlement on impact properties in TRIP-aided martensitic steel (TM steel) sheet were investigated. The hydrogen embrittlement testing of Charpy U-notch impact test specimen was performed. Impact tests were conducted on Charpy impact testing machine at a temperature range between -196 and 150 ºC. Liquid nitrogen was used for cooling the specimen. A thermostatic hot plate was used when the specimen was heated. The specimens were held for 1800 s at the testing temperature before impact testing. Impact properties were evaluated by upper shelf Charpy impact absorbed value (*CIAV*) and fracture appearance transition temperature (*FATT*).

Key Words: impact property, TRIP-aided martensitic steel sheet, hydrogen embrittlement

1. 緒言（Introduction,）

近年，乗用車には車体軽量化による燃費の向上と衝突安全性のさらなる向上が求められている．これら要求は自動車の衝突安全部材に 980 MPa 超級の超高強度鋼板を適用することにより改善される．従来，980 MPa 級までの自動車用高強度衝突安全部材には薄鋼板が用いられてきたが，980 MPa 超級の薄鋼板はプレス加工が困難となり，衝撃特性，疲労特性，および耐遅れ破壊特性が低下してしまう．これらの問題に関しては，残留オーステナイト γ_R の変態誘起塑性（TRIP : TRansformation Induced Plasticity）[1)]を利用した TRIP 型ベイニティックフェライト鋼（TBF 鋼）を適用することにより改善可能となる．最近，TBF 鋼よりもさらに強度上昇を目的に母相をマルテンサイトとした TRIP 型マルテンサイト鋼（TM 鋼），および TRIP 型ベイニティックフェライトーマルテンサイト鋼（TBM 鋼）が開発された．しかしながら，超高強度 TM 鋼の衝撃特性に関する研究は十分に行われてない [2-4)].

そこで，本研究では超高強度低合金 TRIP 鋼を自動車用衝突安全部材に適用することを目的として，TM 鋼の衝撃特性に及ぼす水素の影響，および試験温度の影響を検討した．

2. 実験方法（Experimental procedure）

Table 1 に供試鋼の化学組成を示す．Fig.1 に熱処理曲線を示す．供試鋼には，0.20C-1.50Si-1.50Mn-0.05Nb-0.20Mo，mass%の化学組成を有する熱延鋼板（900 mm×150 mm×3 mm）を用いた．マルテンサイト変態開始温度（M_S 点）は 419℃で，次式より求めた [5)].

$$M_S\,(℃) = 550 - 361 \times (\%C) - 39 \times (\%Mn) - 0 \times (\%Si) + 30 \times (\%Al) - 5 \times (\%Mo) \quad \cdots (1)$$

ここで，%C，%Mn，%Si，%Al，%Mo はそれぞれの合金元素の添加量（mass%）である．

供試鋼から引張試験片，およびシャルピーU ノッチ衝撃試験片をワイヤ放電加工，および平面研削後熱処理を施し，TM 鋼を作製した．すなわち，TM 鋼は 900℃×1200 s の塩浴中でオーステナイト γ 域焼鈍後，等温変態処理温度 T_A =250 ℃，300 ℃，350 ℃×1000 s の熱処理を施した．以後，これらの鋼を T250 鋼，

T300 鋼，T350 鋼と呼ぶこととする．

引張試験には，平行部の長さ 20 mm，標点距離 15 mm，板幅 6 mm，板厚 2.5 mm の JIS14B 号試験片を用い，引張試験機により，クロスヘッド速度 1 mm/min，試験温度 25 ℃で行った．引張特性は引張強さ *TS*，降伏応力 *YS*，全伸び *TEl*，および一様伸び *UEl* によって評価した．

Table 1. Chemical composition of steel used.

Steel	C	Si	Mn	Nb	Mo
T	0.20	1.50	1.50	0.05	0.20

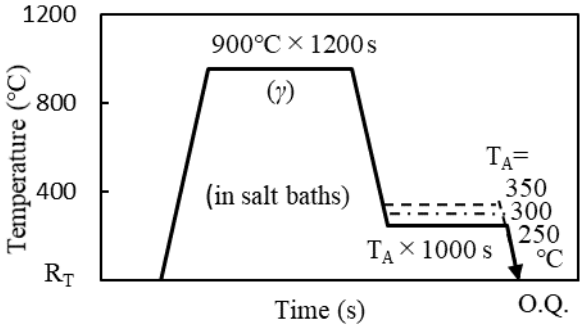


Fig. 1. Heat treatment diagram of T250, T300 and T350 steels, in which "O.Q." and "R_T" represent quenching in oil and room temperature, respectively.

水素チャージ試験には，陰極チャージ法（陽極：白金）によって水素を吸蔵させた．3 wt%の NaCl 水溶液に，3 g/L のチオシアン酸アンモニウム NH_4SCN を添加した水溶液 400 mL を水素チャージ水溶液として用いた．水素吸蔵の条件は，電流密度は 10 A/m^2 とした．水溶液に試験片を浸漬し，水素吸蔵が開始されてから 48 h 水素を吸蔵した [6]．水素チャージ部分は，マスキング処理後の試験片の両面，および側面とした．

衝撃試験には，圧延方向に平行に作製した，長さ 55 mm，衝撃方向の寸法（高さ）10 mm，直角方向の寸法（幅）2.5 mm のシャルピーU ノッチ衝撃試験片を用い，シャルピー衝撃試験機により，－196 ℃，25 ℃，150 ℃，および水素吸蔵後に 25 ℃でそれぞれ行った．衝撃特性は次式より求め，シャルピー衝撃値 *CIAV* で評価した．

$$CIAV = E/A = WR(\cos\beta - \cos\alpha)/A \quad (\mathrm{J/cm^2}) \qquad \cdots (2)$$

ここで，シャルピー吸収エネルギーが E（J），試験機のハンマの重量 W が 25.36 kgf，ハンマの回転軸中心から重心までの距離 R が 0.6545 m, ハンマの持上げ角度 α が 144°, 切欠き部の原断面積 A が 8×2.5 mm^2, 試験片破断後のハンマの振上がり角度が β（°）である．また，SEM 観察（加速電圧 15.0 kV，×3 k，WD7 mm，スポット 60）を行った．

3. 結果および考察（Results and discussion）

Table 2 に機械的性質を示す．Fig. 2 に各熱処理後の試験片の組織の走査電顕写真を示す．Fig. 3 に引張強さ *TS* とシャルピー衝撃値 *CIAV* の関係，Fig. 4 に試験温度 T とシャルピー衝撃値 *CIAV* の関係，および Fig. 5 に等温変態処理温度 T_A とシャルピー衝撃値 *CIAV* の関係をそれぞれ示す．

Fig. 2(a)より，T250 鋼のミクロ組織はマルテンサイトが支配的であるが，Fig. 2(b)より，T300 鋼はマルテンサイトとベイニティックフェライトが混在している．また，Fig. 2(c)より，T350 鋼はベイニティックフェライトが支配的である．Fig. 3 より，T300 鋼は相対的に高い引張強さ *TS* を有し，かつ優れたシャルピー衝撃値 *CIAV* を示した．T300 鋼が 250 GPaJ/cm^2 で，最も強度・衝撃値バランス *TS*×*CIAV* が高くなった．

Fig. 4 より，T250 鋼はシャルピー衝撃値 *CIAV* の温度依存性が低いことがわかった．Fig. 5 より，水素チャージしていない鋼は，T_A ＝300 ℃以上で T_A ＝250 ℃よりも高い *CIAV* を有した．一方，水素チャージし

た鋼は，T_A＝250 ℃では水素チャージによる *CIAV* の低下はみられず，T_A＝300 ℃以上で *CIAV* は低下した。また，T_A が上昇するにしたがって *CIAV* は高くなる傾向がみられた（Fig. 5）.

衝撃試験後の破断面の形状は，水素チャージの有無にかかわらずすべて延性破壊した．T_A による *CIAV* の変化は，母相組織の変化（T250 鋼はマルテンサイト，T300 鋼はマルテンサイトとベイニティックフェライト，および T350 鋼はベイニティックフェライト）が一因と考えられた．水素チャージした T250 鋼で衝撃特性が低下しなかったのは，微細均一なマルテンサイト組織が影響していると考えられた（Fig. 5）.

Table 2.　Mechanical properties of steels used.

Steel	*TS* (MPa)	*YS* (MPa)	*TEl* (%)	*UEl* (%)	*TS*×*TEl* (GPa%)
T250	1459	1105	19.1	5.2	27.9
T300	1370	1093	12.4	3.1	17.0
T350	1142	970	12.7	2.7	14.5

TS: tensile strength, *YS*: yield stress, *TEl*: total elongation, *UEl*: uniform elongation and strength-ducyility balance (*TS*×*TEl*).

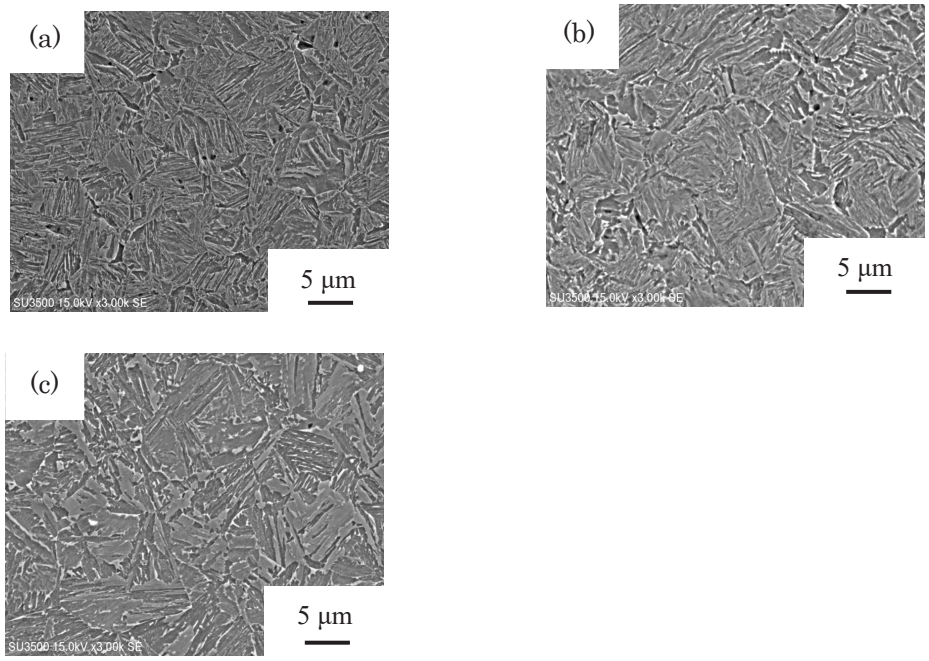


Fig. 2.　Scanning electron micrographs for (a) T250 steel, (b) T300 steel, and (c) T350 steel.

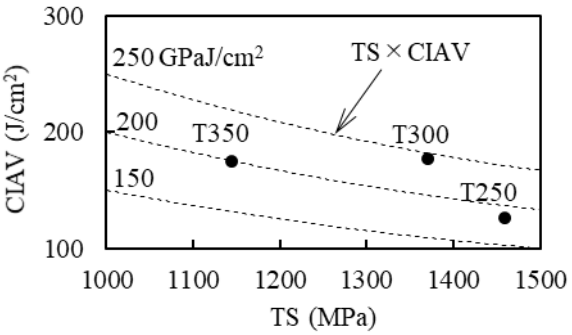


Fig.3.　Variation in Charpy impact absorbed value (*CIAV*) with tensile strength (*TS*).

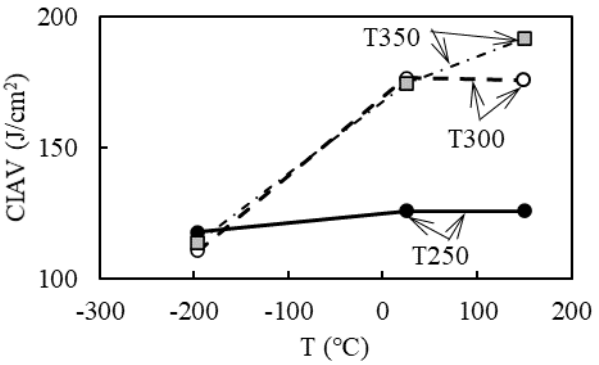


Fig. 4.　Variation in Charpy impact absorbed value (*CIAV*) with testing temperature (*T*).

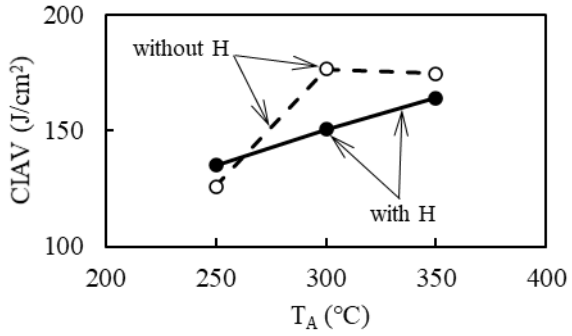


Fig. 5. Variation in Charpy impact absorbed value (*CIAV*) with austempering temperature (T_A) for specimen without and with hydrogen charging.

4. まとめ（Conclusion）

TRIP 型マルテンサイト鋼（TM 鋼）の衝撃特性に及ぼす水素の影響，および試験温度の影響を検討した．主な結果は以下の通りである．

（1）マルテンサイト組織の T250 鋼（TM 鋼）は，27.9 GPa%の優れた強度・延性バランス *TS*×*TEl* を示し，引張，および衝撃試験片の破面はそれぞれ延性破壊を呈した．

（2）等温変態処理温度 T_A によるシャルピー衝撃値 *CIAV* の変化は，母相組織の変化が一因と考えられた．

（3）水素チャージ後の T250 鋼で衝撃特性が低下しなかったことは，微細均一なマルテンサイト組織が一因と考えられた．

謝辞（Acknowledgement）

本研究の一部は，東北大学金属材料研究所における 2020 年度研究部共同利用研究（課題番号：20K0002），東北大学金属材料研究所・一般研究によって行われた．ここに，深謝いたします．

また，本研究にご協力していただきました，長野工業高等専門学校専攻科生産環境システム専攻の市川龍之将氏，機械工学科の中村千聖氏，馬場敢氏，技術教育センターの大久保雄也氏，市川敬夫氏，佐藤孝幸氏，北條晴義氏，加藤正幸氏に心より尊敬と感謝を申し上げます．ここに，ご協力をいただきました多くの皆様に心から厚くお礼申し上げます．

引用文献（Reference）

1) V. F. Zackay et al.: The enhancement of ductility in high-strength steel, Trans. Am. Soc. Met., **60** (1967), 252-259.
2) 宋 星武他：低合金TRIP鋼の衝撃特性，鉄と鋼，86 (2000)，563-569。
3) 北條　智彦他：Al-Nb-Mo 添加超高強度 TRIP 型ベイニティックフェライト鋼の衝撃特性. CAMP-ISIJ, **21** (2008)，315.
4) Tomohiko Hojo et al.: Effects of Aluminum and Niobium on Impact Properties of Ultra High-Strength TRIP-aided Bainitic Ferrite Steels, 津山工業高等専門学校紀要 **54**, (2012), 7-14.
5) 田村　今男：鉄鋼材料強度学，日刊工業新聞社，(1970)，39.
6) Tomohiko Hojo et al.: Effect of Strain Rate on the Hydrogen Embrittlement Property of Ultra High-strength Low-alloy TRIP-aided Steel, ISIJ International, **58**(4), (2018), 751-759.

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　藤田　大樹

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

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

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

This study evaluates the plastically-strained regions around nano-indentations on TRIP-aided martensite matrix (TM) steel by using three-dimensional electron backscattering diffraction (EBSD). A micropillar of approximately 10 × 5 μm rectangle cross-sections was first formed such that the nano-indented parts were located on the side surface. Such a slice direction achieved high special resolution across the indentation depth. Subsequently, a focused ion beam was used to sequentially slice the pillar at a 0.05-μm pitch, and the sliced surfaces were analyzed by using EBSD with a 0.03-μm step. This method captured the plastically-strained regions as the region that presents local crystal rotations around the nano-indentations. The next step in this research involves evaluating the work-hardening behavior at the nano-indented regions, which will involve developing finite element simulations for inverse analysis.

1. 緒言 (Introduction)

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_2 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（2019 年度）までに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 次元イメージ像を構築，破壊起点の探索を行なった．本年度においては微視的な変形・破壊シミュレーションへ展開をするべく，ナノインデンテーションを使った局所的な変形抵抗の解析に着手した．その参照データを得るために，本共同設備利用制度を活用しナノインデンテーション部の３次元 EBSD 測定を実施した．

2. 実験方法 (Experimental procedure)

2.1 供試材

マトリクス材がマルテンサイトとなる TM(TRIP-aided steel with Martensite 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，250℃のオーステンパ 1000 秒後に油焼き入れを行なった．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 5.0%で

あった．小型丸棒引張試験片を使って測定された機械的特性は Table 2 に示す通りである．

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

C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Mo	N
0.197	1.51	1.52	0.005	0.002	0.023	0.048	0.2	0.0065

Table 2 Mechanical properties of the TM steel

Tensile strength[MPa]	Yield stress[MPa]	Strain for uniform elongation limit
1350	1040	0.08

2. 2　3 次元 EBSD 測定条件

Fig.1 のごとく 3,000 μN と 10,000 μN でのナノインデンテーションを行った．さらにナノインデンテーション部が側面となるように 10 μm×5 μm 程度のマイクロピラーをピコ秒レーザー加工と FIB により成形した(Fig.2)．側面をナノインデンテーション部とすることで，圧痕深さ方向に空間解像度の高い EBSD 像を取得することが可能となった．このマイクロピラーを 0.05 μm 間隔で FIB スライスし，その都度 EBSD 測定を実施した．この際のビーム強度は 15 kV，0.34 nA に設定した．EBSD の測定ステップは 0.03 μm とした．

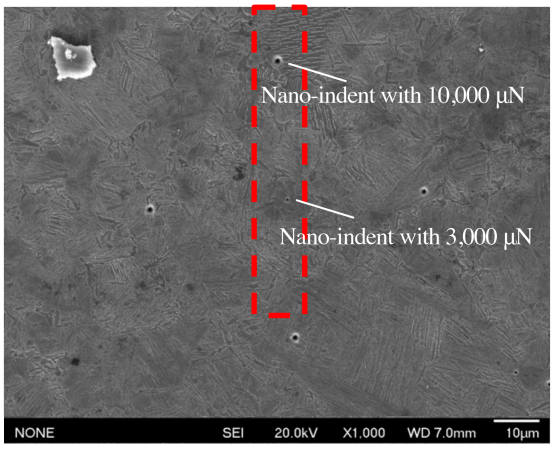


Fig. 1 Nano-indents on the TM steel

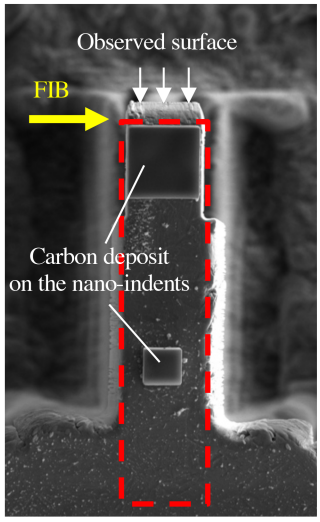


Fig. 2 Micro pillar for 3-D EBSD analysis

3.　結果および考察（Results and discussion）

Fig.3 のごとくナノインデンテーション部周囲の EBSD 像（IPF+IQ）を取得することができた．10,000 μN 圧痕の測定を終え，3,000 μN 圧痕部の分析は鋭意継続中である．

Fig.3 より，ナノインデンテーション部周囲はラス状のマルテンサイトであり，異なる方位を有する組織の隣接部になっている．ナノインデンテーション部の直下はセル状組織化するとともに，組織内（図中，白地で示された方位の部位）には境界のはっきりしない他の方位が現れている．ナノインデンテーションによる方位回転が起こったものと思われる．この方位回転部は塑性変形部を示しており，圧痕深さの 2 倍以上の領域で塑性変形が起こっていることが分かる．

今後は方位回転部のセクショニングを進めて 3 次元塑性歪像を作成するとともに，本結果を参照とした FEM によるナノインデンテーション部の局所的な変形抵抗の同定を行う．

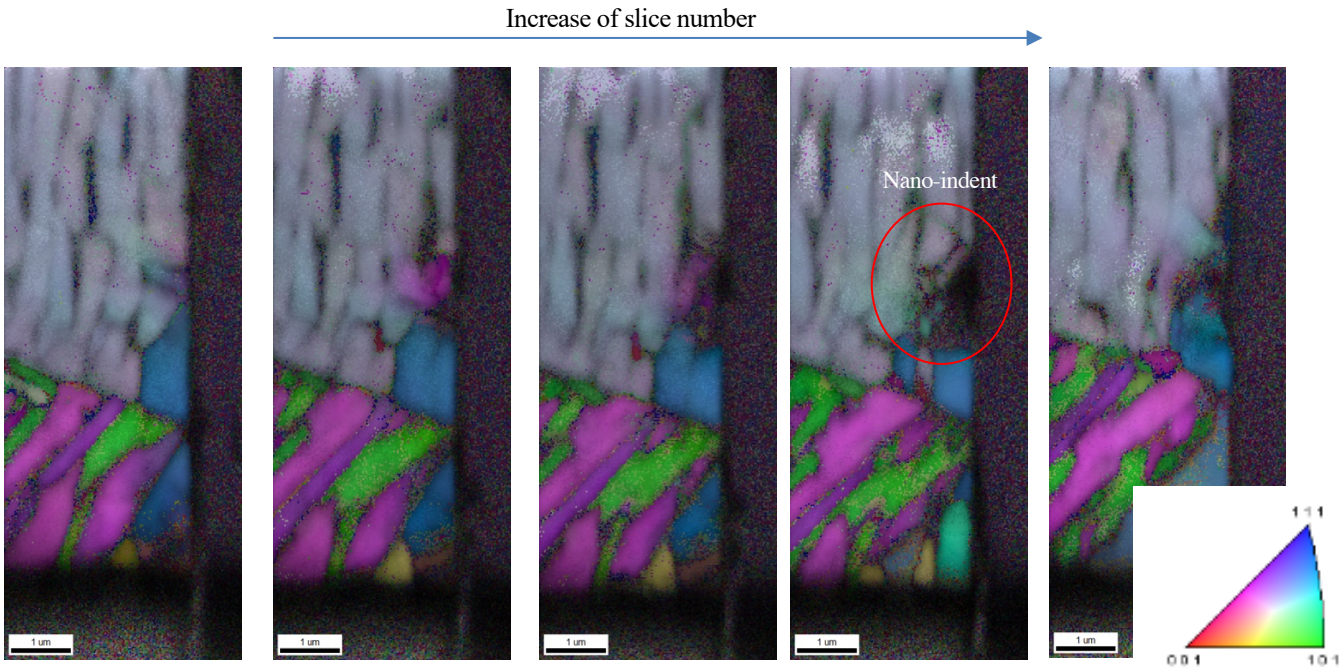


Fig. 3 IPF+IQ maps of the sliced microstructure around nano-indent

4. まとめ (Conclusion)

2020 年度の本研究テーマにおいては，FEM によるマイクロスケール変形解析を念頭に置いた TM 鋼のナノインデンテーション部周囲の 3 次元 EBSD 像解析を行なった．ナノインデンテーション部を側面としたマイクロピラーを加工することで圧痕深さ方向に空間解像度の高い 3 次元方位マップを得ることができた．ナノインデンテーション時の塑性変形による方位回転を捉えることができており，これにより塑性変形領域を得ることができる．今後は本結果を参照とした FEM による局所的な変形抵抗の同定を進める．

鉛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

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[1], Jingjie Shen, Valentyn Tsisar[2], Hao Yu[3], Ryuta Kasada[3]

National Institute for Fusion Science, Toki 509-5292

[1]SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Toki 509-5292

[2]Studiecentrum voor Kernenergie- Centre d'Etude de l'energie Nucleaire, 2400, Belgium

[3]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 high-temperature 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-(3~12)Al. An alloy with a composition of V-5Cr-1Ti-3Al was relatively ductile and deformable into thin sheet for mechanical property tests, though all the alloys fractured during hot-forging or subsequent cold-rolling process. Larger solid-solution hardening by Cr was observed in Al-added alloys, compared with non-Al alloys.

1. 緒言（Introduction,）

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、鉄鋼材料とは異なり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 合金の用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 Al 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。2020 年度はコロナ禍の影響で共同利用による合金試作は実施できなかったが、2019 年度に試作した合金の加工性評価等を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

表 1 に試作合金の組成を示す。合金の試作では市販の高純度 V、Cr、Ti, Al を用い、試作規模は 50 g ボタンとし、アーク溶解した。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、直径約 60 mm、厚さ約 5 mm の円盤を得た。円盤をさらに 35 mm 角の板としてから 200℃のオイルバスを用いて温間圧延をした。鍛造後に容器除去をした段階でビッカース硬さを測定した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

表 1 には鍛造と圧延の結果も示している。Al が 12 mass%の合金は鍛造中に破壊し、圧延までに至らなかった。Al が 9 mass%以下の合金は鍛造では破壊しなかったが図 1 に示すように圧延中に亀裂が発生した。圧延中の応力

分布は板中央では圧延方向に圧縮、両端では引張となるため、いわゆる耳割れはバナジウム合金で多くの場合観察される。ただし、本合金では起点が両端ではない亀裂も観察された。破面観察により亀裂の起点及びそこでの微細組織の同定は今後実施する予定であるが、V と Cr、Ti、Al の二元状態図によると V 高濃度側では脆い金属間化合物等は無く固溶体が形成されていると考えられる一方で、Al 無添加合金では溶解・凝固の過程で粒界に Ti 酸化物が析出し、鍛造、圧延の過程で細かく分散して介在物となる挙動も明らかになっている。Al 添加により介在物の組成が変化してサイズが大きくなる、あるいは介在物そのものが脆くなり亀裂の起点となっている可能性がある。V-5Cr-1Ti-3Al のみが冷間圧延まで可能で、最終的に引張試験等に必要な 0.25 mm の板材を得た。

表 1　本研究で試作した Al 添加合金及び Al 無添加参照合金の化学組成（配合値、mass%）

ID	V	Cr	Ti	Al	Hot forging	Cold rolling
Al#1	Bal.	5	1	12	Fracture	NA
Al#2	Bal.	10	1	12	Fracture	NA
Al#3	Bal.	15	1	12	Fracture	NA
Al#4	Bal.	5	1	3	Possible	Cracking
Al#5	Bal.	5	1	6	Possible	Cracking
Al#6	Bal.	5	1	9	Possible	Cracking

NA: Not applicable

図 2 では硬さの Al または Cr 濃度依存性示す。単位濃度あたりの硬化量が Al 無添加合金中の Cr（4.4 Hv/at%）、Al 添加合金中の Al（8.1 Hv/at%）、Al 添加合金中の Cr（16 Hv/at%）の順に大きい。転位論より固溶強化は原子半径の差に起因する格子歪、すなわちミスフィット歪とともに大きくなる。V 中 Al、Cr のミスフィット歪をそれぞれの金属結合半径から簡易的に計算すると、+9.2%及び-4.6%で Al において大きく、上記の前の二つ（4.4 及び 8.1 Hv/at%）の違いは定性的に理解できる。一方で、Al 添加合金の Cr による硬化率（16 Hv/at%）が無添加合金（4.4 Hv/at%）に比較して 3 倍程度大きいことは説明できない。二元状態図にもとづくと固溶体が予測されるが、Al 添加合金は加工特性や硬化挙動が無添加合金と異なることから、硬化と延性低下を促進する析出等、固溶強化以外の以外の因子があることが示唆される。

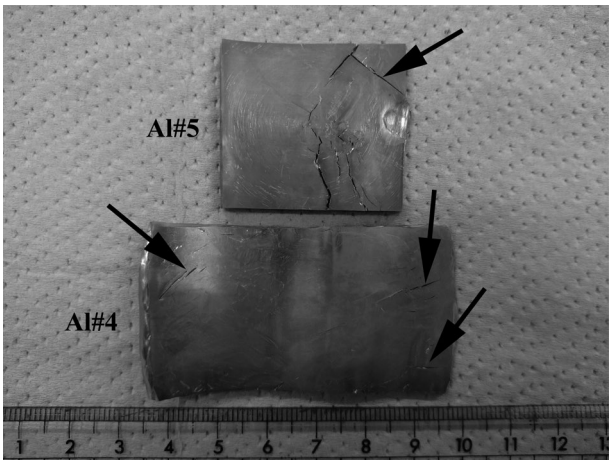


図 1　温間圧延中に発生した割れ

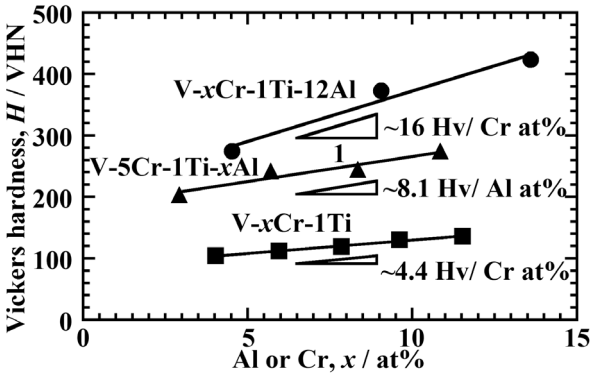


図 2　試作合金における硬さの Al、Cr 濃度依存性及び、Al 無添加合金[1]との比較

4. まとめ（Conclusion）

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 合金は加工性に乏しく、最終的に圧延できたのは V-5Cr-1Ti-3Al 合金のみであった。今後は、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するとともに、最終的に圧延できた V-5Cr-1Ti-3Al の周辺でさらなる合金探索をしていく予定である。

引用文献（Reference）

[1] J.J. Shen, T. Nagasaka, M. Tokitani, T. Muroga, R. Kasada, The Nuclear Materials Conference (NuMat2020), Oct. 26-29, 2020, Online

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α放射体　白崎謙次　福井大　三浦柊一郎

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

Ken-ichi Fukumoto[1], Kenji Shirasaki[2], Shuichiro Miura[1],
[1] RINE/Univ. of Fukui, 914-0055, Japan
[2] IMR/Tohoku Univ., 980-8577, Japan

The Varying Temperature Irradiation Experiment in the HFIR was carried out in order to investigate the performance of vanadium alloys subject to temperature variation during operation. The increases of irradiation hardening due to temperature variation were observed in unalloyed vanadium and dilute vanadium alloy in the case of irradiation at 520ºC, because the significant irradiation hardening is caused by the introduction of tiny voids during low temperature irradiation. On the controversy, the irradiation hardening at steady 520ºC irradiation was larger than one at 360/520ºC variant temperature irradiation in the undersized solute alloy such as V-5Fe. It is deduced that the segregation of iron inside large voids proceeded at steady 520ºC irradiation and the barrier factor against dislocation motion increased remarkably.

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、重照射下における温度変動効果が材料の微細組織発達過程および照射硬化挙動に及ぼす影響について調べるため、HFIRおよび常陽炉において行われた中性子照射下温度制御／非制御（交番）試験を行い、損傷組織と強度試験による知見を得た。本報告ではHFIR-13Jで行われた520℃温度一定照射と360/520℃温度交番照射による損傷組織と引張試験から温度変動照射効果について明らかにした。

2. 実験方法

核融合ブランケット材料として期待されているバナジウム合金について、試料には純バナジウム、二元系合金V-(1-5%)M合金(M = Fe, Si, Cr, Mo, Ti, Nb)、三元系バナジウム合金V-4Cr-xTi(X=0-4%)を用いた。HFIRの照射では温度一定照射(520℃)および温度交番照射(360/520℃)を行った。照射サイクル数は8回で損傷量は4dpaであり、温度交番照射における低温照射領域の割合は10％であった。照射後、東北大金研大洗センターで引張試験による機械強度試験と、東北大学金研α放射体実験室で微細組織TEM観察を行った。

3. 結果

図1にアンダーサイズ溶質原子を添加した二元系V-1%M合金の損傷組織を示す。上段が520℃温度一定照射で、下段が360/520℃で温度交番照射による損傷組織を示す。すべてのアンダーサイズ溶質原子添加合金でボイドが形成されていた。また添加元素の原子半径が小さいほどボイドのサイズ、密度が上昇していた。温度交番照射材では微細で稠密なボイド形成であるに対し、温度一定照射材ではボイドは粗大化し低密度に分布していた。図2に温度一定照射と温度交番照射による二元系V-M合金の降伏応力の比較を示す。左側から右側にむけて原子寸法因子が大きい順序で整理している。一部の試料を除いてバナジウム合金では温度一定照射より温度交番照射において照射硬化量が大きい結果であった。一方、大きなスエリングを示すV-5Fe、V-5Cr、V-4Cr-0.1Ti合金では温度一定照射材が温度交番照射材よりも大きな照射硬化量を示すことが明らかとなっ

た。この傾向の違いは大きなスエリングの発現による照射硬化メカニズムの変化が寄与していることが推測されるが、現状その詳細は明らかでない。

TEM 組織観察による照射組織の定量評価（転位密度、照射欠陥分布など）から、分散障害強度モデルである Orowan 式を用いて照射硬化量を計算し、引張試験による照射硬化量と比較を行った。図 3 に温度一定照射尾温度交番照射による損傷組織からの照射硬化量の産出地の比較を示す。図 3 中の青は転位、灰色はボイド、橙色は析出物による硬化成分を示す。図 2 及び図 3 から V5Fe と V-4Cr-0.1Ti を除き、計算値と実験値の傾向が一致した。これは硬化量と損傷組織には相関がみられ、温度一定と交番によって生じる損傷組織に対応した照射硬化量であることが示された。アンダーサイズ溶質添加合金でのボイド形成は照射硬化の大きな部分を占め、照射温度交番/温度一定照射の硬化量の差は、照射温度履歴効果によるボイド形成過程の差によって説明できる。一方オーバーサイズ溶質添加合金では損傷組織及び照射硬化量に顕著な差は認められなかった。これはオーバーサイズ溶質原子と空孔の結合が強いため損傷組織発達に温度履歴効果は顕在化しなかったと説明することができる。

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。

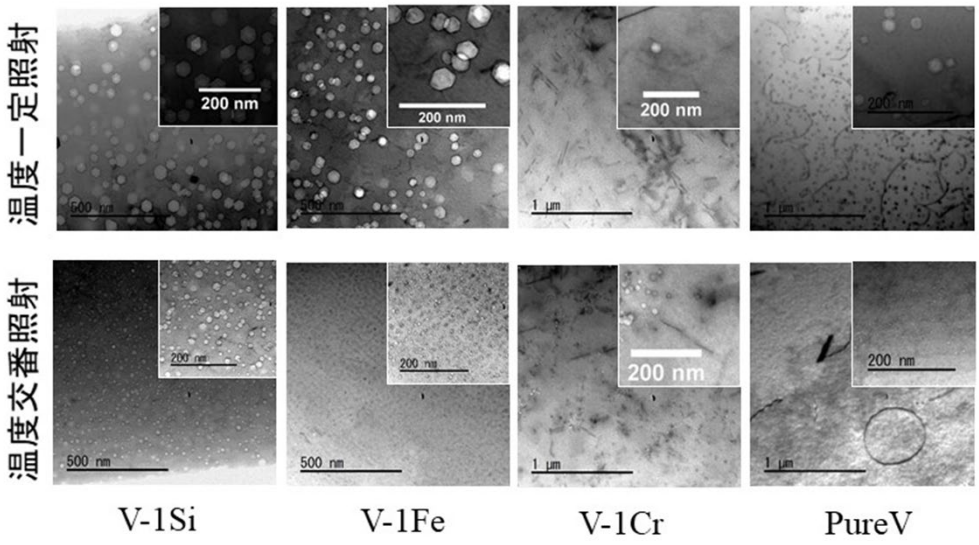


図 1：HFIR-13J によるアンダーサイズ二元系 V-M 合金の照射損傷組織。上段は 520℃温度一定照射、下段は 360/520℃温度交番照射。

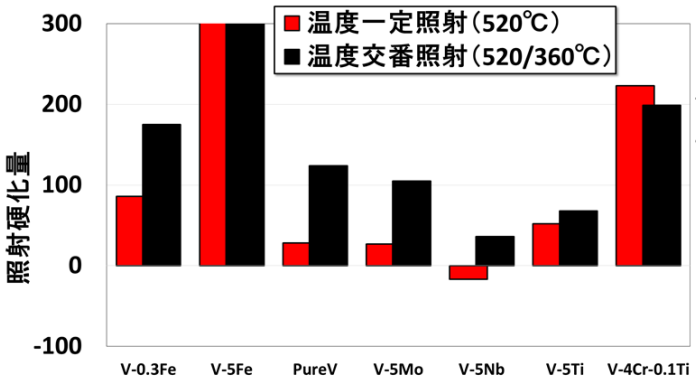


図 2：HFIR-13J 温度一定/温度交番照射による降伏応力の照射硬化量 $\Delta\sigma_y$ の比較（単位は MPa）

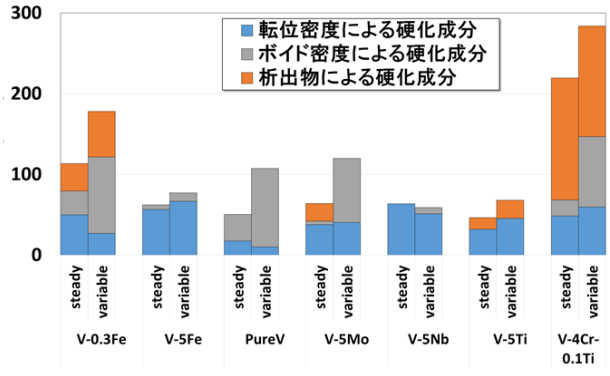


図 3：HFIR-13J 温度一定/温度交番照射による損傷組織観察から得られた損傷組織要素からの照射硬化量算出結果の比較。青色は転位、灰色はボイド、橙色は析出物による硬化量を示す。

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 上野 健太郎 京大エネ研 藪内 聖皓 富山大 畠山 賢彦
東北大金研 笠田 竜太

Effect of hydrogen on surface hardness in ion-irradiated metals

Koichi Sato, Atsushi Kiyohara, Kentaro Ueno, Kiyohiro Yabuuchi[1], Masahiko Hatakeyama[2], Ryuta Kasada[3]
Graduate school of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065
[1]Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji 611-0011
[2]Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Toyama, 930-8555
[3]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 degradation 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, and increased further after H.C. The pile-up volume near the indentation increased after ion irradiation, and decreased after H.C. from laser microscopy. Since these results indicate the change in heterogeneous deformation behavior by H.C., transmission electron microscopy should be carried out.

1. 緒言（Introduction,）

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^{-4}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^{3+}イオンを 6.59×10^{19}/m^2 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^{-13}、1.35×10^{-12}、3.26×10^{-12} 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。レーザー顕微鏡 OLS4100 によって圧痕周辺の pile-up 体積を調べた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

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]。下記の式を用いて得たバルク相当硬さを図 1 に示す。

$$H_0(h) = \sqrt{H(h)^2 - \frac{1}{h}\frac{dH(h)^2}{d\left(\frac{1}{h}\right)}}$$

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違いは明確にはみられなかった。レーザー顕微鏡で観察した圧痕周辺の平均 pile-up 体積を表 1 に示す。誤差が大きく、正確に評価するためには更にデータを蓄積する必要があるが、照射によって pile-up 体積が大きくなり、水素チャージをすることによって pile-up 体積が小さくなるという結果が得られた。一般に高エネルギー粒子を照射すると、塑性変形中に転位チャネリングが形成し、加工硬化指数が減少し、pile-up 体積が大きくなる[6]。本研究はその結果と一致する。水素をチャージすることによって pile-up 体積が小さくなる傾向がみられるため、転位チャネリングの間隔が変わっている可能性が示唆されるが、正確には透過型電子顕微鏡で観察する必要がある。

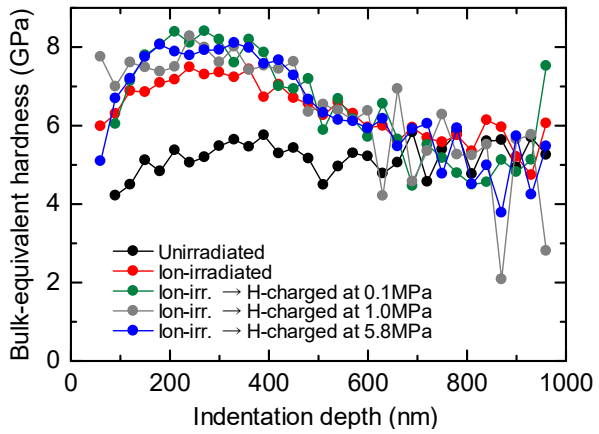


図 1.　タングステンのイオン照射及び水素チャージの有無によるバルク相当硬さの深さ依存性の変化

表 1.　レーザー顕微鏡で観察された圧痕周辺の pile-up 体積。

Treatments		Average pile-up volume (μm^3)
Unirradiated		0.200 ± 0.106
Ion-irradiated	As-irradiated	0.600 ± 0.317
	H-charged at 0.1 MPa	0.339 ± 0.293
	H-charged at 1 MPa	0.195 ± 0.194
	H-charged at 5.8 MPa	0.543 ± 0.373

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。レーザー顕微鏡によって pile-up 体積を調べたところ、イオン照射により pile-up 体積が大きくなり、水素チャージすることによって小さくなった。水素添加によって塑性変形挙動が変わることが示唆されたが、その詳細については今後透過型電子顕微鏡で観察する必要がある。

引用文献（Reference）

[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] J. Alcala et al., Acta. Mater. 48 (2000) 3451.

Ac ならびにその娘核種，親核種のキレート剤の探査

研究代表者：東工大科学技術創成研究院 中瀬 正彦
研究分担者：東工大科学技術創成研究院 針貝 美樹 京大複合原科研 山村 朝雄，東北大金研 白崎謙次

Exploring the chelate ligand for Actinium and its related nuclei

Masahiko Nakase[1], Miki Harigai[1], Tomoo[2] Yamamura and Kenji Shirasaki[3]
[1]Research Institute for Innovation, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550
[2]Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Osaka 590-0494
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, amorphous alloys, rapidly solidification, supercooled liquid (not more than 5 keywords)

To enable the experiments to acquire thermodynamics data of Ac extraction, purification scheme of ^{228}Ac which is an alternate of 225 Ac, was established. The ThO_2 was dissolves by concentrated HNO_3 in aid of small portion of HF, followed by the precipitation by increase in pH by NaOH, and the Th hydoxide precipitaion was removed by decantation. The dissolved Ra and Ac was then diluted into acid and the column chromatographic separation was done. The second column separation by DGA resin enables the final purification of Ac from Ra. The purified ^{228}Ac was used for solvent extraction experiments.

1. 緒言（Introduction,）

α 核種を用いたがん治療は目覚ましい進展を遂げており，^{145}Tb, ^{211}At, ^{225}Ac, ^{227}Th, ^{213}Bi, ^{223}Ra, ^{226}Th, ^{230}U, ^{212}Pb, ^{224}Ra といった α 核種が利用される．この中で ^{225}Ac は安定核種に至るまでに数回の α 崩壊を繰り返すために治療効果が高いとされており，本研究では一連の Ac とその親・娘核種のキレート剤に関する基礎研究を行う．多数の重要因子の中で，本研究では特に手薄となっているキレート部位の錯体化学の理解を目指している．Ac の理解が限られているのは入手しづらい元素であることに加え，Ac^{3+}は電子構造が閉殻ゆえ紫外可視分光法といった一般的な化学的実験手法が利用できないことが挙げられる．近年 Ac^{3+}のイオン半径（6 配位で 1.120 A）は La^{3+}(1.032 A)や Am^{3+}(0.975 A)より大きく，X 線吸収微細構造法で Ac^{3+}の水和構造が Am^{3+}とも La^{3+}とも異なることが報告され，現状では非放射性の代替元素とその適用範囲も明確ではない．従って Ac の化学的性質の理解には一連の f 元素との有機金属錯体の系統性の中で検討することが重要と考えられる．親各種の Ra も近年注目を浴びており，^{223}Ra 塩化物塩の骨集積性を利用した骨転移がんの治療が報告されているが，要求を満たすキレート剤は報告されていない．このような背景のもとで，本研究の狙いと目的を **Figure 1** のように設定した．本年度はまずは系統的な抽出試験が行えるよう，Ac の分離精製や実験手順の整備を行った．Ac 同位体は実際に治療に用いられる ^{225}Ac ではなく，強いγ線を利用可能な ^{228}Ac を用いる．これにより大量に扱うことができる ^{232}Th を原料として用いることができ効率的な実験が可能となると考えた．Ac^{3+}精製後の抽出実験に 3 価の f 元素を抽出するために開発された既往の抽出剤を用い，Ra^{2+}はキレートの報告が限られているが，Calix[4]arene-1,3-crown-6 など環状化合物によるサイズ認識を用いた分離に関する報告がある．同様の化合物で Cs^{+}や Pd^{2+}の錯形成が報告されており，Ra^{2+}との同族元素の類似性から，Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}といった元素分離用の抽出剤も検討する．以上により系統的な抽出データ，熱力学データ取得により Ac^{3+}や Ra^{2+}といった元素のキレートの探査を行う．

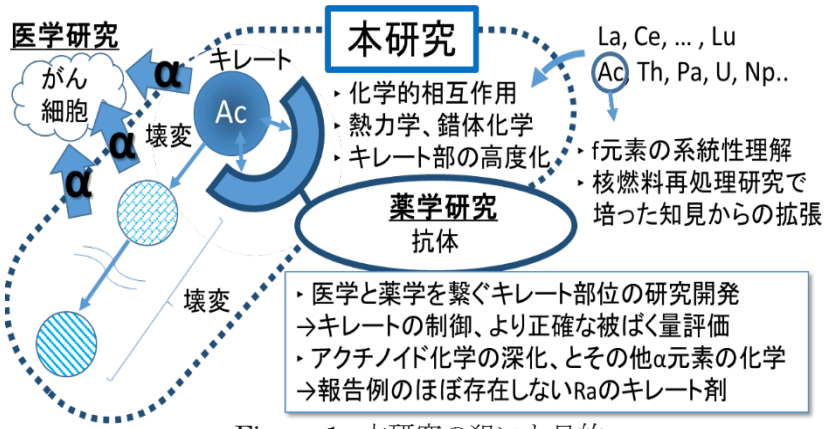


Figure 1. 本研究の狙いと目的

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究は共研の枠の 3 年間を使った検討を計画しており、以下の④点の実施内容について概説する。

① RI の分離精製と実験手法・手順の整備； ^{232}Th から ^{228}Ra, ^{228}Ac を精製して実験に用いた(1 年目).

② 配位子合成 ; 典型的な 3 価の f 元素(アクチノイドとランタノイドの総称)分離用抽出剤のジグリコールアミドの中で，有機相への溶解性を高めるために 4 本の 2-エチルヘキシル基を有する Tetra-2-ethylhexyldiglycolamide (T2EH-DGA)を東工大で合成したものを抽出実験に用いた(1 年目).

③ キレート性能評価 ; 初年度は ^{228}Ra, ^{228}Ac の精製プロトコル作成と DGA 抽出剤による抽出データ取得を行う．その後，抽出系に更にキレート剤を添加すると抽出平衡がずれることから錯形成強さを評価する方法を実証する．非放射性物質は UV 滴定や電位差滴定で酸乖離定数，錯形成定数を評価するか，熱力学データベースも利用して物性値を整理する(2, 3 年目).

④ 単結晶合成と構造解析 ; データベースを用いて類似のランタノイドやアクチノイドと錯化剤，抽出剤との錯体構造を調査して，整理する．Ac の代替物質として元素を選定する際の参考とする(2, 3 年目).

3. 結果および考察（Results and discussion）

^{232}Th からの Ac^{3+}は既報を改良して行った[1]．酸化トリウム 10g に濃硝酸(1.38)20mL を加え，加熱した．この時完全には溶解せず，白色のサスペンション状となった．その後 46.4%フッ化水素酸を 50uL 加えて完全に溶解させた．この時気泡の発生によりホットプレートを養生したアルミホイルの上に若干量吹きこぼれたが，可能な限り回収した．これらの操作により若干黄味がかった透明な $Th(NO_3)_4$ 溶液を得た．これを一旦乾固させることで過剰の HNO_3 を飛ばし，白色結晶を確認後にマトリクスを 1 mol/LHNO_3 に調整して一旦放射能を計測した．次にこの溶液に 30wt% NaOH 溶液を滴下して pH を上昇させ，文献にしたがい pH8 付近において $Th(OH)_4$ 沈殿を形成させることで Th を素分離した．この時 pH が 8 付近で非常にかさ高いスラリー状の白色沈殿を得たが，更に pH を高めると機械物性が顕著に変化してより硬い沈殿となった．pH 8 を大きく行き過ぎた場合には 1 mol/LHNO_3 を添加して酸性に戻し，再度 NaOH を添加した．なお，pH はリトマス試験紙で確認した．溶液調整後，遠心分離により上澄み液を回収した後にフィルターで沈殿物を分離したが，粒子が細かく通りにくい場合もあった．次に，Th を素分離した後の溶液中から残留した Th を除去して娘核種である Ra を精製して回収するため，イオン交換樹脂によるカラム精製を行った．イオン交換樹脂を用いるために，蒸発乾固により HNO_3 から HCl に置換した．その後に試料をカラムに着点し，1 mol/L HCl を通液することで Th^{4+}を分離した．その後 2, 4, 8 mol/L HCl を通液することで Ra^{2+}を回収した．次に DGA カラムを用いて Ra^{2+}フラクションから Ac^{3+}を回収した．まず 4 mol/L HNO_3 で DGA カラムをコンディショニングした後に，同じく 4 mol/L HNO_3 に置換した Ra^{2+}フラクションを着点し，更に 4 mol/L HNO_3 を通液することで Ra^{2+}を精製・回収した．カラム内に残った Ac^{3+}を最低限の量の 0.05 mol/L HNO_3 で回収して ^{228}Ac フラクションを得た．直ちにこの放射能を計測し，小分けにして抽出実験に持ちいた．なお，濃度の定量は減衰を考慮している．放射能の減衰から半減期を導出して純粋な Ac^{3+}が精製されたと判断した．分離精製した Ac を用いて，上述の T2EH-DGA を用いた抽出実験を行った．結果は検証中だが，系統的な実験が可能な環境が初年度に構築できた．

Figure 2. Ra^{2+}, Ac^{3+}精製の様子; (1)ThO_2 に濃硝酸を加えて加熱, (2)イオン交換カラム操作, (3)DGA カラム操作

4. まとめ（Conclusion）

今後属して実験を行うために，Th^{232} からの Ac^{228} 精製，純度確認，抽出実験から分析までの手順を完成させた．以上のようなプロトコルを整備したが，液性の転換や時間がかかる工程があり少しでも効率的に，操作に対して得られる短半減期 RI である Ac 量を増やせるように，引き続き精製プロトコルの改良を行う．コロナの影響で実施開始が想定より大幅に遅れたものの，3 回の施設利用で所定の目的を達成することができた．次年度は多様な抽出剤での実験により重要な熱力学データを取得していく．

引用文献（Reference）

1) Kelly E. Aldrich et al.: Inorg Chem **59** (2020) 3200.

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：東北大金研 笠田竜太

Interaction between dislocation and irradiation defects in high entropy alloys

Kiyohiro Yabuuchi[1], Ryuta Kasada[2]
[1]Institute of Advance Energy, Kyoto University, Gokasyo, Uji 611-0011 University of Technology, Shiroishi 989-9001
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: high entropy alloy, ion irradiation, irradiation defect, dislocation

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 Fe^{3+} 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℃, and then decreasing. The highest irradiation hardening was observed at the irradiation temperature of 500 ℃. At the irradiation temperature of 1000 ℃, 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℃, irradiation hardening of MoNbTaVW alloy was lower than that of pure W although the grain size of MoNbTaVW is quite larger than that of pure W. It is suggested that MoNbTaVW alloy has a higher irradiation tolerance than pure W at high irradiation temperature. EPMA observation revealed that 2 phases exist in MoNbTaVW. The difference between the 2 phases in nanoindentation hardness was not observed.

1. 緒言（Introduction,）

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、今年度は前年度に引き続き 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φ3mm×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^{3+}イオンを、300℃、500℃、700℃および 1000℃にて、9.36×10^{15} ions/m^2/s のビームフラックスで 2.53×10^{19} ions/m^2 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。また EPMA を用いた組織観察を行った。

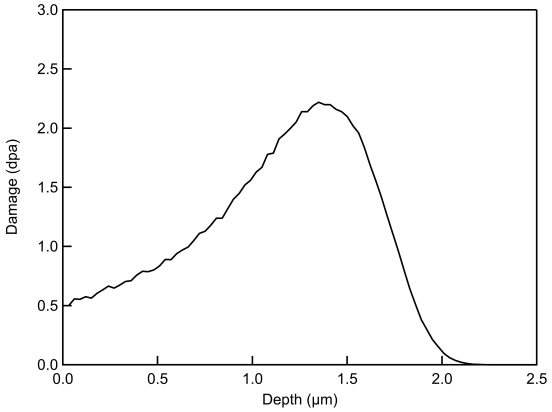


図 1　ダメージプロファイル

3. 結果および考察（Results and discussion）

WNbMoTaV 合金のナノインデンター試験の結果を図 2 に示す。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。組織の均一性がナノインデンテーション試験に与える影響について検討するため、EPMA による組織観察を行った。観察結果を図 2 に示す。EPMA 観察の結果、V, Nb の濃度の高い部分と W, Ta の濃度の高い部分の 2 相から形成していることが明らかとなった。相の違いによる硬さへの影響をナノインデンテーション測定によって調べたところ、相の違いによる硬さの違いは観察されなかった (図 3)。よって、上で示したナノインデンテーション結果は、組織全体の照射硬化を示していると言える。

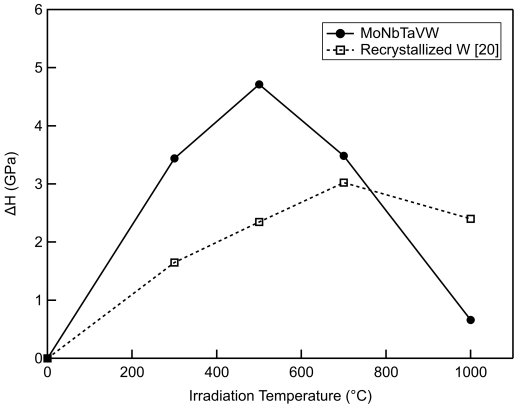


図 2　ナノインデンテーション硬さの照射温度依存性

4. まとめ（Conclusion）

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。また、EPMA による組織観察の結果、V, Nb の濃度の高い部分と W, Ta の濃度の高い部分の 2 相から形成していることが明らかとなったが、相の違いがナノインデンテーション結果に与える影響については観察されなかった。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。

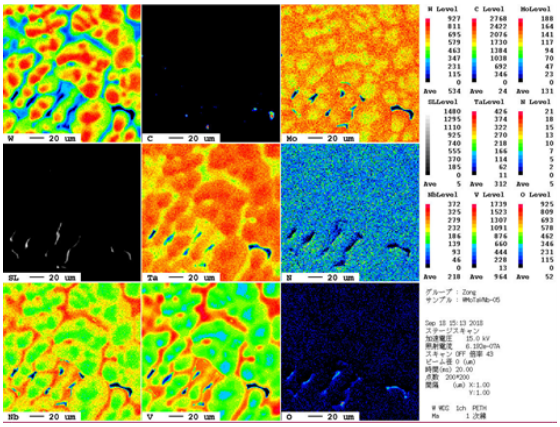


図３　EPMA による元素プロファイル

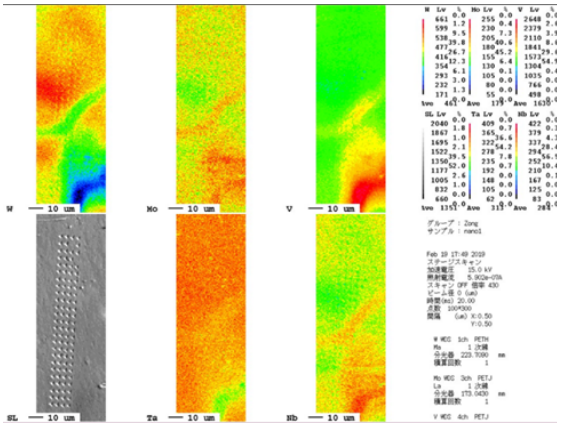


図４　EPMA による元素プロファイルとナノインデンターの圧痕

引用文献（Reference）

[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.

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、吉田健太、白崎謙次

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

Takeshi Miyazawa, Akira Hasegawa[1], Shuhei Nogami[1], Kenta Yoshida[2], Kenji Shirasaki[3]
[1]Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579
[2]International Research Center for Nuclear Material Science, Institute for Materials Research, Tohoku University, Oarai 311-1313
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

To study the effects of helium (He) produced by the nuclear transmutation of 14 MeV neutron irradiation on the stability of grain microstructure of tungsten (W), which was fabricated through a powder metallurgically (PM) process, high energy He and post implantation experiments were conducted. The recovery of worked structure and recrystallization behavior were examined using hardness measurement and microstructural observation. He with a concentration of 20 appm was implanted homogeneously though the specimen thickness below 100 °C. Post-implantation annealing was then conducted from 1100 °C to 1500 °C in vacuum. The hardness of the PM-W specimen increased after the He implantation, and the decrease of the hardening through the annealing was suppressed in the He-implanted specimens. Metallographic observations demonstrated that the dislocation cell structure in the grain of He-implanted PM-W was retained even after the 10 h annealing at 1500 °C. In conclusion, the 20 appm He suppressed the recovery of cell structure and recrystallization of the PM-W up to 1500 °C.

1. 緒言（Introduction）

核融合炉プラズマ対向材料として期待されているタングステン(W)においては高エネルギー中性子との(n, α)反応によって、使用 5 年間で約 20 appm のヘリウム(He)が生成すると予測されている。この He が粒界等の界面上に析出し、粒界強度を低下させる He 脆化が鉄鋼材料では知られている。しかしながら我々のこれまでの研究[1]では、W に 200 appm に至るまで He を注入しても、その後 1100 ℃×100 h の焼鈍と 700 ℃での引張試験では He 脆化は現れておらず、その影響は明らかになっていない。本研究では、核融合炉で想定される濃度レベル 20 appm の He を W に注入し、回復から再結晶までの温度領域における He のクラスタリング挙動及び W の微細組織発達への影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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。試験片には直径 3 mm、厚さ 0.2 mm のディスク試験片を用いた。東北大学 AVF サイクロトロン加速器を用いて 50 MeV の He^{2+}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 20 appm とした。1100 から 1500℃までの熱処理を実施し、ビッカース硬さ、金相観察と透過型電子顕微鏡(TEM)による微細組織観察を実施した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に非注入材及び He 注入材のビッカース硬さの熱処理温度依存性を示す。非注入材は 1200 ℃にて硬さが大きく低下し完全に再結晶した。再結晶後の硬さは約 390 HV であった。一方で、He 注入材は 1100 ℃から 1300 ℃にかけて硬さがやや低下したが、低下量は非注入材と比べて小さかった。過去の研究[2]から約 1250 ℃にて He は空孔から解離することが分かっており、それに起因した硬さの低下であると考えられる。1500 ℃熱処理における硬さは 454 HV であった。金相観察の結果から、He 注入材は 1500 ℃にて熱処理しても圧延加工時形成された層状結晶粒組織が観察されたことから、再結晶は起きていなかった。

図 2 に 1500 ℃にて熱処理した He 注入材の微細組織を示す。図中の白矢印は He バブルを示しており、粒内や転位線上に析出した He バブルが観察された。He バブルの平均サイズと数密度はそれぞれ、約 6 nm と 2.2 x 10^{21} m^{-3} であった。転位線上に析出した He バブルによって転位の上昇運動が妨げられたと考えられる。そして、1500 ℃での回復の完了後でも再結晶が起こらなかった原因は、亜結晶粒界に析出した He バブルにより再結晶粒の核形成が阻害されたためと考えられる。

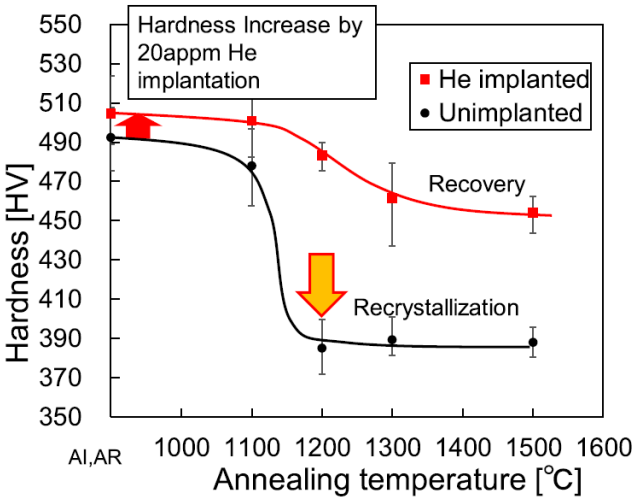


図 1. 非注入材及び He 注入材の硬さの熱処理温度依存性

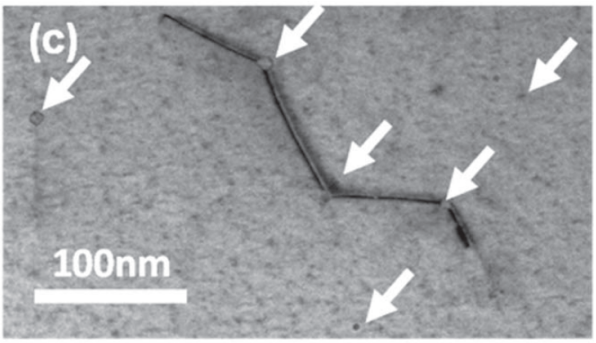


図 2. 1500 ℃にて熱処理した He 注入材の微細組織

引用文献（References）

1) T. Miyazawa et al., Nucl. Mater. Energy, Vol. 15 (2018) 154-157.
2) V.N. Chernikov et al., J. Nucl. Mater., Vol. 212-215 (1994) 375-381.

中性子シンチレータ用途向けの Pr および Ce 共ドープ APLF ガラスの材料設計と開発

研究代表者：大阪大学レーザー科学研究所　エンピゾ メルヴィンジョン
研究分担者：大阪大学レーザー科学研究所　猿倉 信彦　清水 俊彦　山ノ井 航平　南 佑輝　アグルト バダッド カニラ　篠原 敬人　梅野 大佑　麻野 大造　マッセー大学自然計算科学部　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

Materials design and development of Pr and Ce co-doped APLF glasses for neutron scintillator applications

Melvin John F. Empizo, Keito Shinohara, Daisuke Umeno, Daizo Asano, Verdad C. Agulto, Marilou Cadatal-Raduban[1], Kohei Yamanoi, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Akihiro Yamaji[2], and Akira Yoshikawa[2]
Institute of Laser Engineering, Osaka University, Osaka 565-0871
[1]School of Natural and Computational Sciences, Massey University, Auckland 0632, New Zealand
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: fluorophosphate glass, praseodymium, cerium, co-doping, scintillator

We report the design and development of 20Al$(PO_3)_3$-80LiF (APLF) glasses co-doped with praseodymium (Pr^{3+}) and cerium (Ce^{3+}) ions. The Pr^{3+} and Ce^{3+} co-doped glasses are successfully prepared using different Pr^{3+} and Ce^{3+} concentrations. With co-doping, interconfigurational 4f5d → 4f (4f5d) transitions of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions, as well as energy transfer from Pr^{3+} to Ce^{3+}, are observed from the APLF glasses. Our results show exciting prospects for the development of novel and complex fluorophosphates for potential neutron scintillator applications.

1. 緒言（Introduction）

Globally, the ultimate goal of scintillator material development is to achieve picosecond to a few nanosecond decay times as new growth technologies lead to the availability of fast and sensitive scintillator materials. For our laser fusion research at the Osaka University Institute of Laser Engineering (ILE), scintillator materials with fast decay times are required for the measurement of back-scattered neutrons using time-of-flight (TOF) techniques. We have then developed the novel and complex fluorophosphate glass, 20Al$(PO_3)_3$-80LiF_3 (APLF) for neutron scintillator applications. APLF glass is a suitable back-scattered neutron receptor because of its low afterglow and high lithium content of 31.6 mmol cm^{-3} [1] which is comparable to that of a conventional scintillator, KG2 (36.0 mmol cm^{-3} [2]). In addition, APLF glasses doped with rare earth ions such as praseodymium (Pr^{3+}) and cerium (Ce^{3+}) have excellent scintillation performances that exceed those of a commercial Ce^{3+}-doped lithium silicate glass scintillator, GS2 (Saint Gobain). For instance, Pr^{3+}-doped and Ce^{3+}-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]. Towards the development of APLF glasses as candidate scintillator materials, it is necessary to design these materials through strategies such as co-doping. Co-doping is a promising technique that has been effectively used in tuning the dopant concentrations and enhancing the material properties. In this regard, we aim to design and develop APLF glasses through co-doping with common rare earth ion dopants, Pr^{3+} and Ce^{3+}, for potential neutron scintillator applications. Compared to past and present investigations, this work advances scintillator material development by utilizing two rare earth ion dopants simultaneously for a fluorophosphate glass instead of individual dopants for typical bulk fluoride and oxide single crystals. Our work specifically aims to investigate the spectroscopic properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} co-doped APLF glasses, to compare their emission properties, such as their interconfigurational 4f5d → 4f (4f5d) transitions, with undoped, Pr^{3+}-doped, and Ce^{3+}-doped APLF glasses, and to determine any improvement on the glasses' properties under optical and x-ray excitation. By understanding the mechanisms behind the properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} co-doped glasses, aspects for improved scintillation performance such as the optimum Pr^{3+} and Ce^{3+} co-doping concentration will be elucidated.

2. 実験方法（Experimental procedure）

With the help of Prof. Takahiro Murata of Kumamoto University, Pr^{3+} and Ce^{3+} co-doped APLF glasses were prepared by the melt-quenching method described previously in Ref. 5. The co-doped glasses were designed in such a way that their chemical compositions were $20Al(PO_3)_3$-80LiF + 1.0 mol% PrF_3 + x CeF_3 or $20Al(PO_3)_3$-80LiF + x PrF_3 + 1.0 mol% CeF_3 where x is the nominal co-doping concentration ranging from 0 to 2.0 mol%. High-purity powders of aluminum metaphosphate [$Al(PO_3)_3$, 99.99 %], lithium fluoride (LiF, 99.99 %), ^{6}Li-enriched LiF (99.6 %), praseodymium (III) fluoride (PrF_3, 99.99 %), and cerium (III) fluoride (CeF_3, 99.99 %) were used as raw materials for the sample preparation, and batches of the mixed powders were melted in a glassy carbon (C) crucible with lid at 970 °C for 30 min in nitrogen (N_2) atmosphere. The glass melts were then quenched and were annealed at 340 °C. After cooling down to room temperature, the glasses were cut into 10 mm × 10 mm × 2.0 mm pieces and were subsequently polished on both sides to an optical finish.

Emission spectroscopies were conducted at room temperature to investigate the optical properties of the Pr^{3+} and Ce^{3+} co-doped APLF glasses. The emission spectra were first measured under 157 nm excitation from an MPB PSX-100 F2 laser with 1 mJ pulse energy, 5 ns pulse duration, and 100 Hz repetition rate. The glass sample was placed inside a vacuum chamber where the optical path from the laser to the chamber was purged with N_2 gas. The emission was collected using SQ lenses and was then focused on the entrance slit of a Seya-Namioka-type vacuum ultraviolet (VUV) spectrometer which was coupled to an Andor D0432-FI-Z CCD camera. Afterward, the emission spectra were recorded under x-ray excitation from Inel XRG 3000 x-ray source with tungsten (W) anode set at 35 kV. The emission was detected using a Andor Shamrock SR500 imaging spectrometer coupled to a Hamamatsu CCD 12570 camera. All glass samples were analyzed under the same operating conditions and emission collection geometries for better comparison.

3. 結果および考察（Results and discussion）

Figures 1 and 2 show the emission spectra of the APLF glasses doped with 1.0 mol% Pr^{3+} and different Ce^{3+} concentrations under 157 nm F_2 laser excitation and x-ray excitation, respectively. All emission peaks correspond to the interconfigurational 4f5d transitions of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions. With increasing Ce^{3+} doping concentration, the Pr^{3+} 4f5d transitions around 230 and 270 nm decrease, while the Ce^{3+} 4f5d transitions around 335 nm increase under 157 nm F_2 laser excitation. On the other hand, the Ce^{3+} 4f5d transition around 340 nm also increases, but the Pr^{3+} 4f5d transitions around 230 and 270 nm disappear under x-ray excitation. A shift on the Ce^{3+} 4f5d transition with concentration is also observed which can be attributed to the absorption of Ce^{3+} ions.

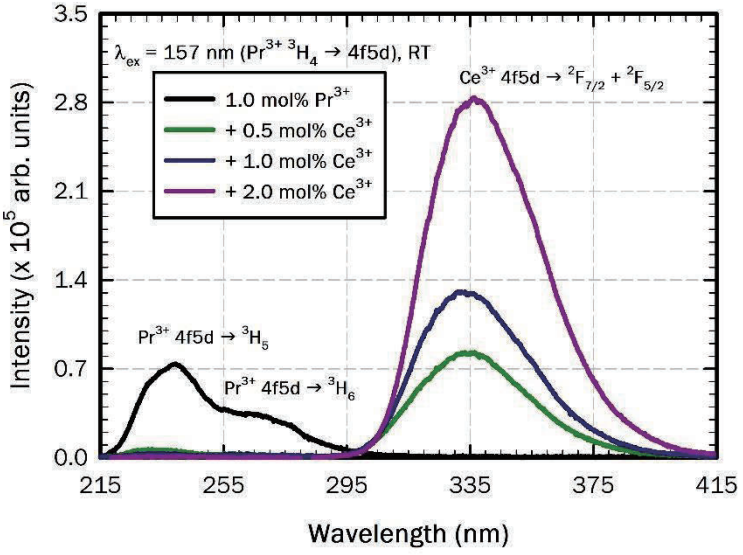


Fig. 1. Emission spectra of APLF glasses doped with 1.0 mol% Pr^{3+} and different Ce^{3+} concentrations under 157 nm F_2 laser excitation.

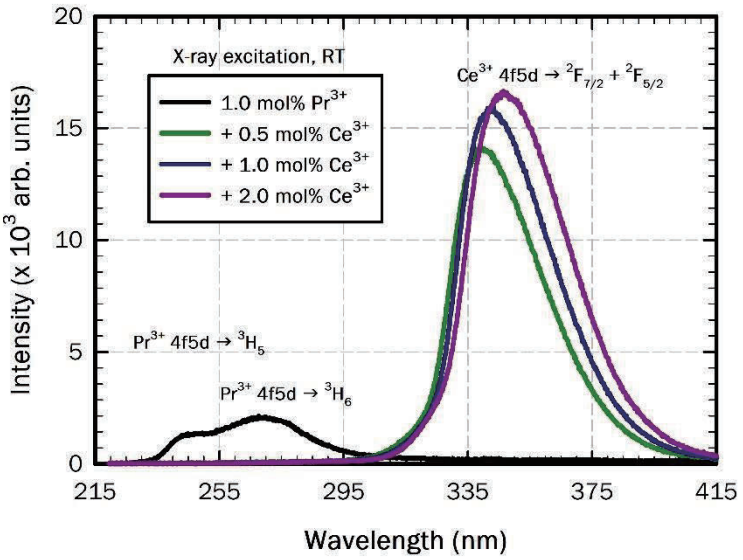


Fig. 2. Emission spectra of APLF glasses doped with 1.0 mol% Pr^{3+} and different Ce^{3+} concentrations under 157 nm F_2 laser excitation

Figures 3 and 4 show the emission spectra of APLF glasses doped with 1.0 mol% Ce^{3+} and different Pr^{3+} concentrations under 157 nm F_2 laser excitation and x-ray excitation, respectively. All emission peaks correspond to the interconfigurational 4f5d transitions of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions. With increasing Pr^{3+} doping concentration, the Pr^{3+} 4f5d transitions around 230 and 270 nm appear, and the Ce^{3+} 4f5d transitions around 335 nm increase under 157 nm F_2 laser excitation. In contrast, the emission peaks under x-ray excitation correspond only to the interconfigurational 4f5d transitions of Ce^{3+} ions. Moreover, the Ce^{3+} 4f5d transition around 340 nm increases with increasing Pr^{3+} doping concentration.

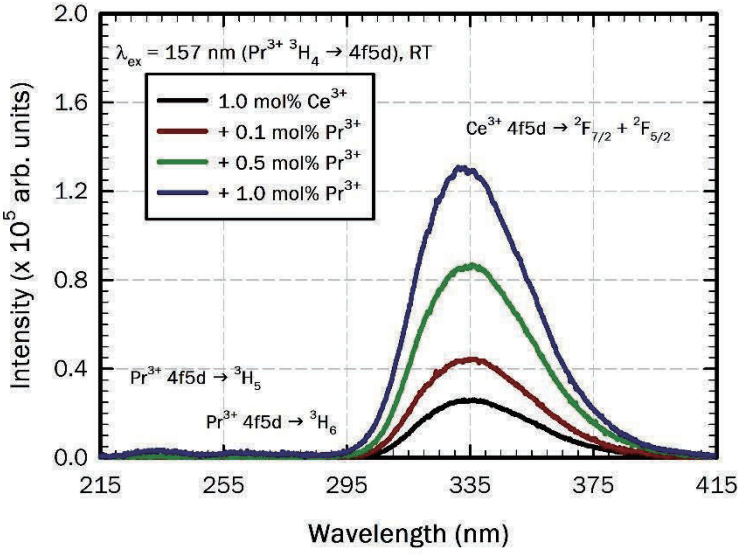


Fig. 3. Emission spectra of APLF glasses doped with 1.0 mol% Ce^{3+} and different Pr^{3+} concentrations under 157 nm F_2 laser excitation.

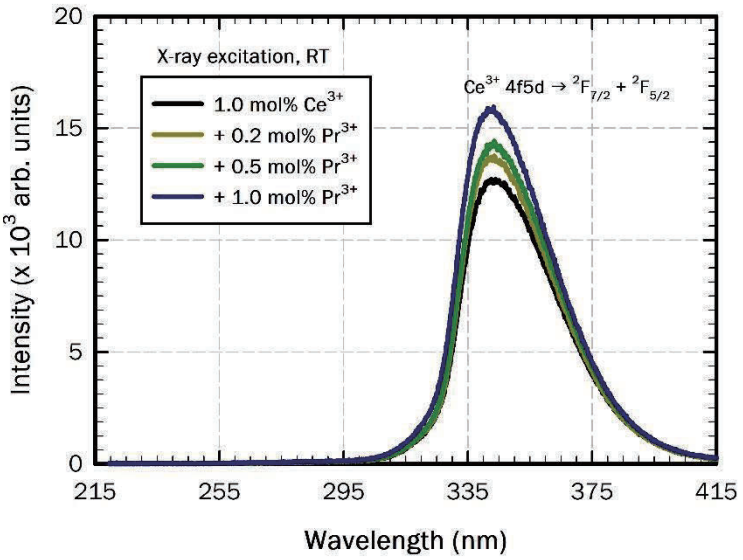


Fig. 4. Emission spectra of APLF glasses doped with 1.0 mol% Ce^{3+} and different Pr^{3+} concentrations under x-ray excitation.

The observed emission spectra of the APLF glasses co-doped with Pr^{3+} and Ce^{3+} ions can be related to the energy transfer from Pr^{3+} to Ce^{3+} ions. As what we have reported for the energy level diagram of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions in APLF glass in our previous work [5], the energy transfer from the excited 5d level of Pr^{3+} ions to the lower, excited 5d level of Ce^{3+} ions depletes the radiative emissions of Pr^{3+} ions. This energy transfer results in the decreased 230 and 270 nm Pr^{3+} emissions and in the increased 335 or 340 nm Ce^{3+} emissions, especially with increasing Pr^{3+} or Ce^{3+} doping concentrations. These findings are important for the further development of APLF glasses as potential neutron scintillator materials.

4. まとめ（Conclusion）

We have pursued the design and development of APLF glasses co-doped simultaneously with Pr^{3+} and Ce^{3+} ions. The Pr^{3+} and Ce^{3+} co-doped glasses are prepared using different Pr^{3+} and Ce^{3+} concentrations. With co-doping, interconfigurational 4f5d transitions of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions, as well as energy transfer from Pr^{3+} to Ce^{3+}, are observed from the APLF glasses. Further investigations on the properties of the fluorophosphates glasses such as their emission decay times are anticipated in the future. Our results will provide important insights for the development of APLF glasses as potential neutron scintillator materials.

謝辞（Acknowledgement）

This work was supported by the Tohoku University Institute for Materials Research (IMR) through the Global Institute for Materials Research Tohoku (GIMRT) Program Grant No. 20K0015, the Osaka University Institute of Laser Engineering (ILE) through the Collaborative Research Program Grant No. 2020B1-003, and the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) through the Grants-in-Aid for Scientific Research (KAKENHI) Grant No. 20K05091.

引用文献（References）

1) T. Murata, S. Fujino, H. Yoshida, et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **570** (2010) 1426-1429.
2) 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.

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：阪大レーザー研 清水 俊彦
研究分担者：阪大レーザー研 山ノ井 航平 猿倉 信彦ムイ ヴィエト・ロン エンピゾ メルヴィンジョン
東北大金研 吉川 彰

Optical study of multiple doping in oxide scintillators

Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi, Nobuhiko Sarukura, Luong Viet Mui, Melvin John F. Empizo, Akira Yoshikawa [1]
Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: 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.

1. 緒言（Introduction,）

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。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 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）

東北大吉川研においてマイクロＰＤ法により作成される Pr あるいは Ce ドープ結晶を使用する。

１ 深紫外発光の光学特性評価

Ce と Pr を同時にドープした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。現在は、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予定している。また、屈折率計測もイメージング分光器を利用した新しい手法を開発する。

２ 深紫外発光の時間分解計測

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。特に発光の立ち上がりは 1ns 程度の精度の計測が求められる。発光の立ち上がり時間の違いを精密に評価し、次のメカニズム

議論に使用する。

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う。適宜バンド計算も行い、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行う。これらの議論で生まれた新しい設計のシンチレーターに関しても上記１，２の計測を行い、高分解能・高効率の短波長光用シンチレーターを実現する。

3. 結果および考察（Results and discussion）

本グループが開発した屈折率計測システム [1]を使用し、屈折率計測が可能であるか検討を行った。本システムはイメージング分光を応用しており、一度に多波長の屈折率計測が可能である。この計測について議論するなか、イメージング分光を結晶育成条件による品質分布への適応が見いだされ、新たな研究テーマに発展した。

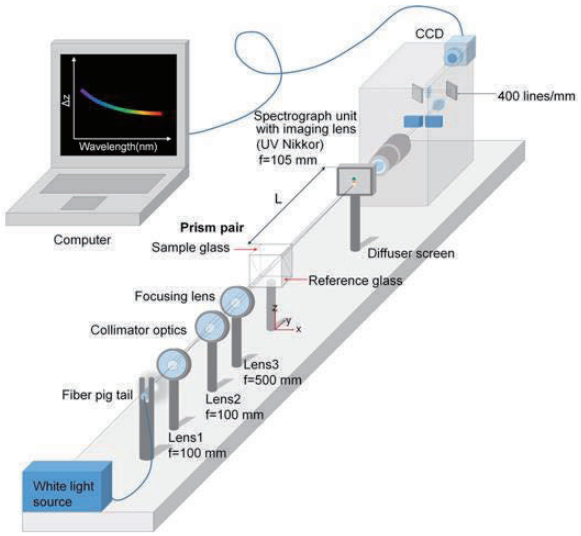


図１　イメージング計測を利用した屈折率計測装置 [1]

Ce と Pr を同時にドープした結晶シンチレーターであるが、本研究を通じ開発に成功した Ce-Pr-フッ化物シンチレーター[2]に加え、ガーネット系材料にも同時ドープを検討していたが、新型コロナウィルス拡大の影響もあり、新材料に移行するよりはここまでに開発したものの足場固めが重要であると議論の結果決定し、フッ化物シンチレーターの複数計測を行った。

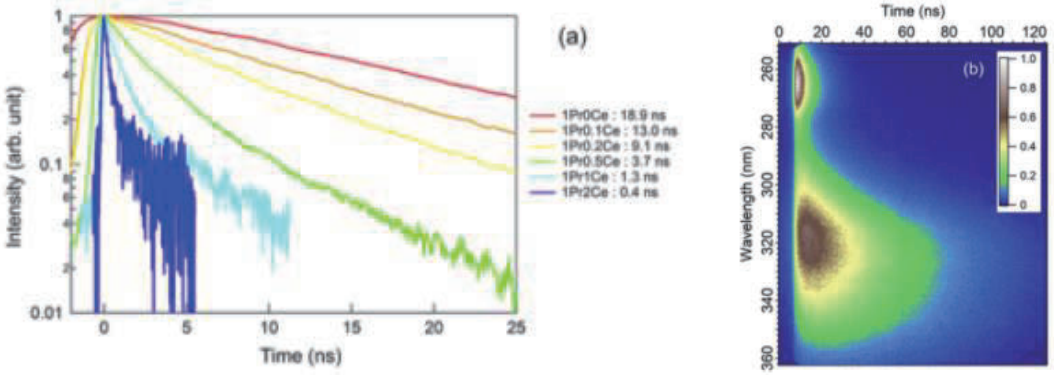


図２　複数ドープ材料の発光計測(a)ドープ比率依存性　(b)ストリーク計測像 [2]

計測結果の例としては文献 [3]にあるフッ化物材料の発光および透過スペクトル計測であり、さらに別課題として実施していた材料のバンド計算と成果の融合に発展した。別に進めていたバンド計算と結晶特性結果が一致をみせ、想定以上の結果となった。

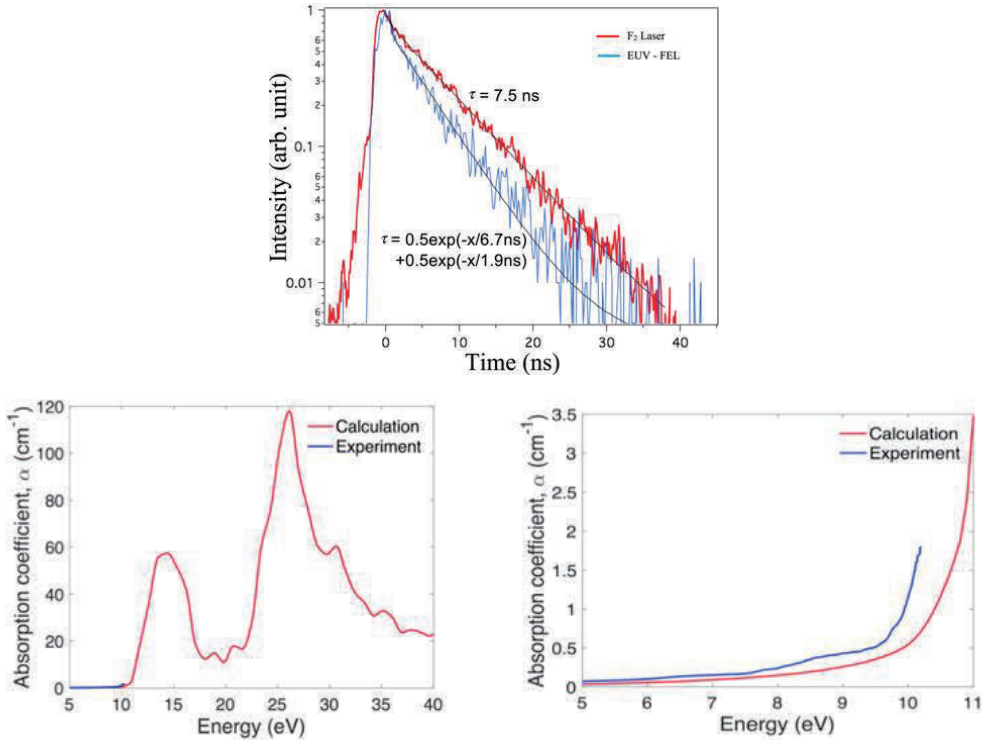


図３　フッ化物材料の発光および透過スペクトル [3)]

この結果により発光メカニズムが明確になり、新しい希土類元素ドープ材料のシンチレーター開発への道筋がつけられた。

4. まとめ（Conclusion）

本研究を通じて、複数元素ドープによる新たなシンチレーターが開発され、さらに計測システムの構築も行った。今後は新しいシンチレーターを量子ビーム計測へ実際に応用することを開始する。

また、東北大学との共同研究としては、結晶開発における課題抽出を行った結果、結晶内の品質分布と育成方法の相関に今後の期待がよせられていることから、大阪大学の持つイメージング手法を育成検証に応用する研究を開始することとした。

謝辞（Acknowledgement）

本研究にあたり特に材料面で東北大学金属材料研究所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。

引用文献（Reference）

1) Youwei Lai, Jacque Lynn Gabayno, Marilou Cadatal-Raduban, Kohei Yamanoi, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, “Direct measurement of refractive index and dispersion of optical glass by dual-prism configuration with imaging spectrograph,” Japanese Journal of Applied Physics, 58(9), 096503 (2019)

2) Yuki Minami, Jacque Lynn Gabayno, Verdad C. Agulto, Youwei Lai, Melvin John F. Empizo, Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi, Nobuhiko Sarukura, Akira Yoshikawa, Takahiro Murata, Malgorzata Guzik, Yannick Guyot, Georges Boulon, John A. Harrison, Marilou Cadatal-Raduban, “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)

3) Marilou Cadatal-Raduban, Akira Yoshikawa, Luong Viet Mui, Minh Hong Pham, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Tadashi Togashi, Kohei Yamanoi, “Investigation of cross luminescence in lanthanum fluoride as a potential fast-response scintillator,” Japanese Journal of Applied Physics, 59(5), 152005(2020)

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 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 田久 創大, Han Gyu Kang, 錦戸 文彦, 田島 英朗

Development of a novel high energy resolution scintillator and its application for nuclear medicine

Taiga Yamaya[1], Akira Yoshikawa[2], Kei Kamada[2], Masao Yoshino[2],
Sodai Takyu[1], Han Gyu Kang[1], Fumihiko Nishikido[1], Hideaki Tashima[1]
[1]National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), Chiba 263-8555
[2]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 as a scatterer to a PET ring. In 2020, we developed the 3rd WGI prototype with a 2-layer depth of interaction (DOI) scatterer detector and compared its performance with previous WGI prototypes. The new scatterer ring with the 2-layer DOI detector had better energy resolution and Compton imaging sensitivity than previous WGI prototypes. Especially we found that the degraded energy resolution of the scatterer on previous WGI prototypes was due to the limitation of the data acquisition system, which was caused by using a scintillator having a different decay time from the absorber as the scatterer. We will continue to improve the WGI performance and develop a new scintillator array which can be expected to have higher energy resolution.

1. 緒言（Introduction,）

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 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: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、新規シンチレータ GAGG を散乱検出器として搭載した WGI コンセプト実証機(WGI-1)を改良して WGI 2 号試作機(WGI-2)を開発し、小動物イメージング試験を行った[2]。本年度は、WGI の更なる画質向上のため、depth of interaction (DOI)情報を持つ散乱検出器を製作して WGI 3 号試作機(WGI-3)を開発した。基礎性能の比較とイメージング試験を行い、得られた結果から核医学応用のために必要なシンチレータの諸性能について考察した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

Figure 1 に新たに開発した散乱検出器の構成を示す。2.9×2.9×7.5 mm^3 の GSO 結晶を 1 層目 7×7、2 層目 8×8 配列で光学結合し、2 層 DOI 型 GSO 結晶ブロックを製作した。この結晶ブロックを 3 mm 角 8×8 チャンネルの浜松ホトニクス製 multi-pixel photon counter (MPPC)アレイモジュールに結合した。この検出器を 40 個製作し、1 リング 10 検出器で 4 リングの構成でガントリーを製作した。内径は 8.4 cm、体軸長は 10.4 cm である。この散乱検出器リングを吸収検出器リングに挿入し、WGI 3 号試作機を構成した。Table 1 は各試作機の装置構成の比較である。

性能評価方法として、まず検出器のエネルギー分解能を各試作機で比較した。次に Cs-137 点線源を用いて、角

度分解能 Angular resolution measure (ARM)とコンプトンイメージング感度を調べた。感度は、エネルギー付与が散乱検出器で 50~200 keV、吸収検出器で 460~610 keV、合計エネルギーが 550~770 keV の範囲に入る同時計数イベントの数を総崩壊数で除した値[%]と定義した。画像化試験として、Zr-89（主に陽電子と 909 keV ガンマ線を放出）水溶液が注入されたデレンゾファントムを 2 時間測定した。List-mode ordered subset expectation maximization (OSEM)を用いて画像再構成を行い、PET とコンプトンイメージング画像を比較した。中空ファントムの測定データを用いて感度補正を行い、遅延同時計数法により偶発同時計数補正を行った。減弱・散乱補正は実施していない。

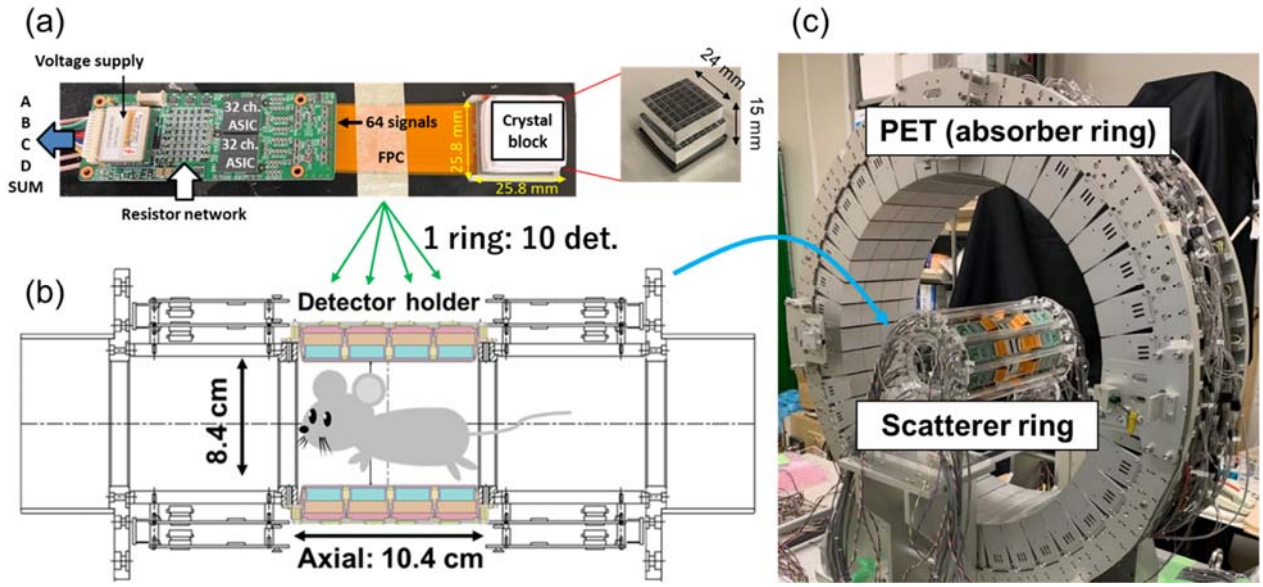


Figure 1 The 3rd WGI prototype. Photo of a 2-layer DOI GSO detector (a), a schematic drawing of a new scatterer detector ring (b) and a photo of the 3rd WGI prototype (c).

Table 1 System configuration of the WGI detector ring.

		WGI-1	WGI-2	WGI-3
Absorber (PET ring)	Scintillator material	GSO		
	Size of crystal [mm^3]	2.9 × 2.9 × 7.5		
	Number of crystals	16 × 16 × 4		
	Number of detectors	40 det. x 4 rings		
	Ring diameter [cm]	66		
	Axial length [cm]	21		
Scatterer	Scintillator material	GAGG		GSO
	Size of crystal [mm^3]	0.9 × 0.9 × 6.0		2.9 × 2.9 × 7.5
	Number of crystals	24 × 24 × 1		(7 × 7) + (8 × 8)
	Number of detectors	20 det. × 2 rings	10 det. × 2 rings	10 det. × 4 rings
	Ring diameter [cm]	20	9.4	8.4
	Axial length [cm]	5.2	5.2	10.4

3. 結果および考察（Results and discussion）

エネルギー分解能の結果を Figure 2 (a)に示す。これはある 1 つの散乱検出器のエネルギー分解能の結果である。WGI 3 号試作機の散乱検出器では、81 keV で 23.5%、141 keV で 14.7%、202 keV で 12.7%、307 keV で 11.2%、

511 keV で 10.4%、662 keV で 10.1%のエネルギー分解能が得られた。データがない箇所があるものの、WGI 1・2 号試作機の散乱検出器と比べてエネルギー分解能が改善した。エネルギー分解能が向上した理由として、吸収検出器と同じシンチレータを使用したことが挙げられる。これらの試作機のデータ収集システムには、従来の PET 装置で使用されていたシンチレータに適した信号処理方法が実装されている。シンチレータ固有の性能は GAGG の方がエネルギー分解能の点では優れているはずである。しかし新規シンチレータを使うことによる出力信号の変化を従来の信号処理方法では十分に処理仕切れなかったため、結果的に WGI 1 号機と 2 号機ではエネルギー分解能の低下が起きてしまっていたと考えられる。

角度分解能と感度の評価結果を Figure 2 (b)と(c)に示す。横軸は視野(リング)中心からの半径方向オフセット位置を示している。角度分解能は視野中心で半値幅 6 度程度であり、視野端に向かうと若干劣化した。データ点が少ないものの、角度分解能は同程度であったと考察した。角度分解能が同程度であった原因は、エネルギー分解能が改善したものの結晶サイズが大きくなったためと考える。感度は視野中心で約 0.18%が得られ、視野端に進んでも概ね一定であった。WGI 2 号試作機と比べ、視野中心で約 1.5 倍の感度が得られた。

デレンゾファントムの PET 再構成画像を Figure 3 (a)、コンプトンイメージング画像を Figure 3 (b)に示す。PET 画像は散乱体-散乱体、吸収体-吸収体、散乱体-吸収体、すべての同時計数イベントを PET の画像再構成に用いた。ボクセルサイズとサブセット数は両方の画像で共通である。視覚的には PET 画像では 2.4 mm ロッドを分解していたが、コンプトンイメージング画像では 3.2 mm ロッドまでしか分解していなかった。また同じ 3. 2mm ロッドのプロファイル（Figure 3 (c)）を比較すると、PET 画像の方がロッドの山と谷をより明確に区別できていた。

したがって、いまだコンプトンイメージング画像は PET 画像を超えていないため、装置および画像再構成の観点から更なる改良が必要であるといえる。特にシンチレータ開発の観点からは、より小型でエネルギー分解能の高い結晶の開発が望まれる。更に本研究の結果から、フロントエンド回路からデータ収集システムにおける信号処理方法を予め想定し、それに見合った発光量および発光の減衰時定数などを持つシンチレータを開発することが今後は必要になると考えられる。

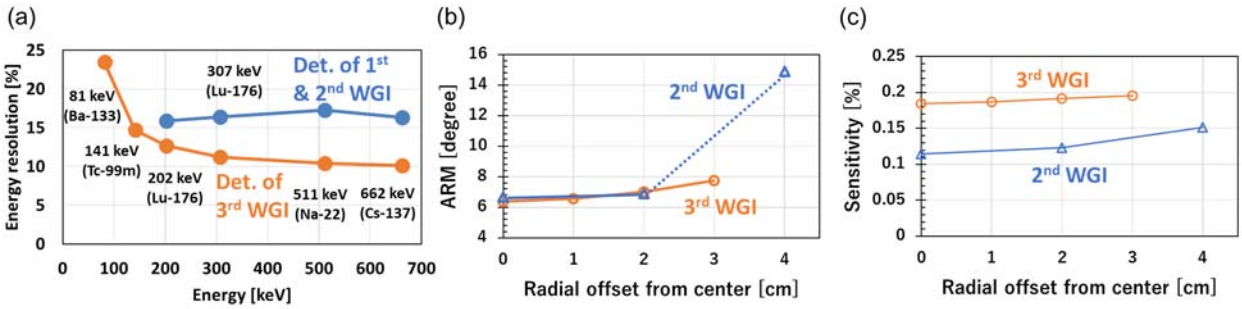


Figure 2 Experimental results. Energy resolution (a), ARM (b) and Compton imaging sensitivity (c).

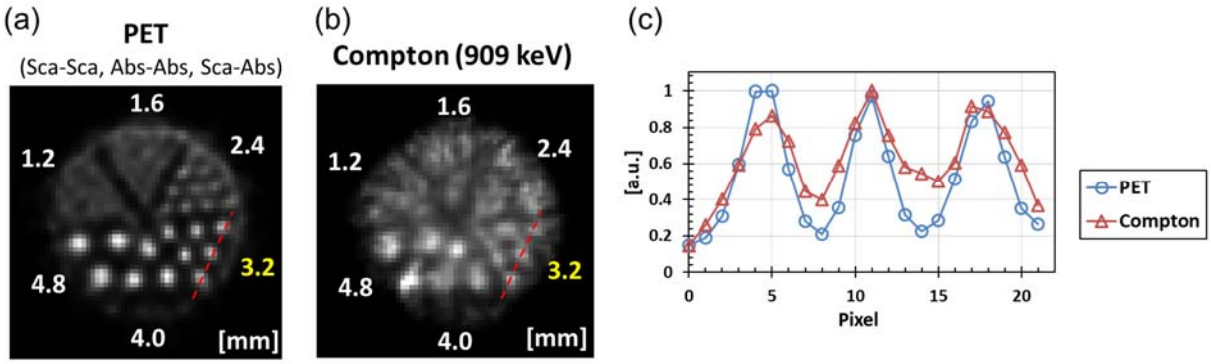


Figure 3 Reconstructed images of Derenzo phantom: PET image (a), Compton image (b) and comparison of the line profiles on the red dashed line in (a) and (b) for the 3.2 mm rods (c).

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、WGI 3 号試作機を開発した。2 層 DOI GSO 検出器で構成される散乱検出器リングは、以前の WGI 試作機より優れたエネルギー分解能とコンプトンイメージング感度を示した。また、GAGG シンチレータの潜在性能を生かしつつ核医学へ応用するためには、シンチレータの諸性能（発光量や減衰時定数等）の更なる改善が必要であることがわかった。PET を超えるコンプトンイメージングの実現のため、今後も試作機の改良を行っていく。

引用文献（Reference）

[1] E. Yoshida, H. Tashima, K. Nagatsu, A.B. Tsuji, K. Kamada, K. Parodi and T. Yamaya, “Whole gamma imaging: a new concept of PET combined with Compton imaging,” Phys. Med. Biol. 65 (2020) 125013.

[2] H. Tashima, E. Yoshida, H. Wakizaka, M. Takahashi, K. Nagatsu, A.B. Tsuji, K. Kamada, K. Parodi and T. Yamaya, “3D Compton image reconstruction method for whole gamma imaging,” Phys. Med. Biol. 65 (2020) 225038.

[3] S. Takyu, H. Tashima, E. Yoshida, H. Wakizaka, F. Obata, M. Takahashi, K. Nagatsu, A. Tsuji, K. Parodi, T. Yamaya, "Whole Gamma Imaging: the 3rd Prototype With a Two-layer DOI GSOZ Scatterer Detector," 2020 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, M-15-111, 2020. (2020/11/6, poster).

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

Development of new scintillator crystal for double beta decay search

Takashi Iida[1], Masao Yoshino[2], Keita Mizukoshi[3], Rika Sakunami[3]
[1] Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8571, Japan
[2] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
[3] Department of Physics, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan

Keywords: Single crystal scintillators; Halides; Nuclear applications; Low temperature property

The observation of neutrino-less double beta decay (0νββ) is the most practical way to prove the Majorana nature of the neutrino and lepton number violation. The main advantage of ^{48}Ca double beta decay is that it has the highest Q-value (4.27 MeV) among all the isotope candidates for 0νββ. So far, we have developed an inorganic scintillator including double beta decay nuclei with high light yield for future 0νββ search experiment. We successfully grew a half-inch CaI_2 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 scintillation property of the CaI_2 crystal at low temperature containing ^{48}Ca which we have been developing so far. The results show that scintillation light yield of CaI_2 increases with decreasing temperature (~0.5 %/℃), and that the decay time constant becomes longer at low temperature.

1. 緒言（Introduction,）

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（0νββ）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2νββ と放出しない0νββ の 2 種類がある。

$$2\nu\beta\beta : (A, Z) \rightarrow (A, Z+2) + 2e^- + 2\bar{\nu}_e \qquad (1)$$

$$0\nu\beta\beta : (A, Z) \rightarrow (A, Z+2) + 2e^- \qquad (2)$$

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。0νββ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]）。0νββ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、2νββ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。0νββ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2νββ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、

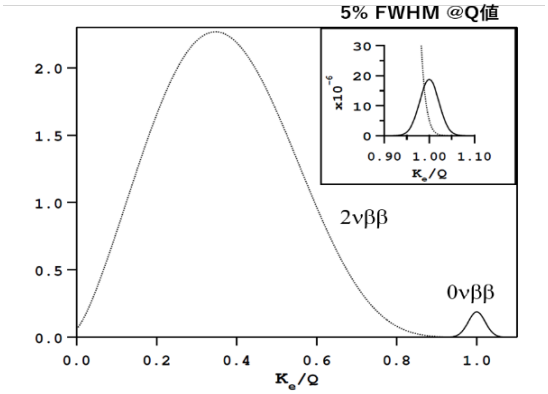


図 1：　二重ベータ崩壊（0νββと2νββ）のエネルギースペクトル概念図。

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。

0νββ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、^{48}Ca, ^{96}Zr, ^{136}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 ^{48}Ca を含むヨウ化カルシウム（CaI_2）シンチレータ[2]に対して、低温での特性を評価した。いくつかのアルカリハライド無機シンチレータでは温度を冷やすことで、発光量の増加が報告されており、CaI_2 でも低温で発光量の増加が期待される。

2. 実験方法（Experimental procedure）

金研吉川研の炉を用いて Bridgman-Strockbarger 法で、2 インチ径の CaI_2 結晶育成を行った。多少のクラックが入ってしまったが、作成した結晶を大阪の ISC Lab.株式会社に送って加工を委託した。その結果、1.5 cm 角×2 mm 厚程度に結晶を切り出し、アルミケースに封止することに成功した（図２左）。この結晶を、ウルトラバイアルカリ光電面を持つ光電子増倍管（R7600U-200）にグリースを用いて接着し、全体をマイナス４０℃まで温度コントロールが可能な恒温槽内に設置し、外側から ^{137}Cs 線源からのγ線を照射した。光電子増倍管には HV モジュールで高電圧をかけ、出力信号はシェーピングアンプ(ORTEC 572A)を通して、MCA (ORTEC926)でスペクトルを取得した。実験セットアップの概要を図２中央に示す。また、波形の測定では、光電子増倍管の信号を PM アンプで 10 倍に増幅し、Waveform digitizer [2]に入力してデータを取得した。温度は、常温（20℃）から、10 度おきに-40 ℃まで変えて測定を行った。

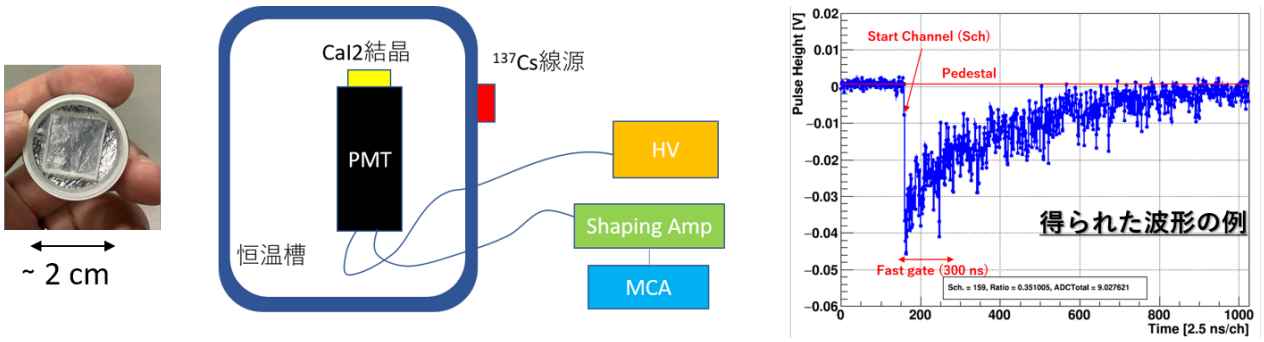


図２：（左）金研で育成し、業者で加工した CaI_2 結晶。（中）低温でのスペクトル測定実験のセットアップ。（右）波形測定実験で得られた波形データのサンプル。

3. 結果および考察（Results and discussion）

異なる温度で得られたエネルギースペクトルを図３左に示す。それぞれ、20 ℃（青）、0 ℃（赤）、-20 ℃（緑）、-40 ℃（青）の分布となっている。温度が下がるにつれて、Cs の 662 keV の光電ピークが右にシフトしており、発光量の増加が確認できる。

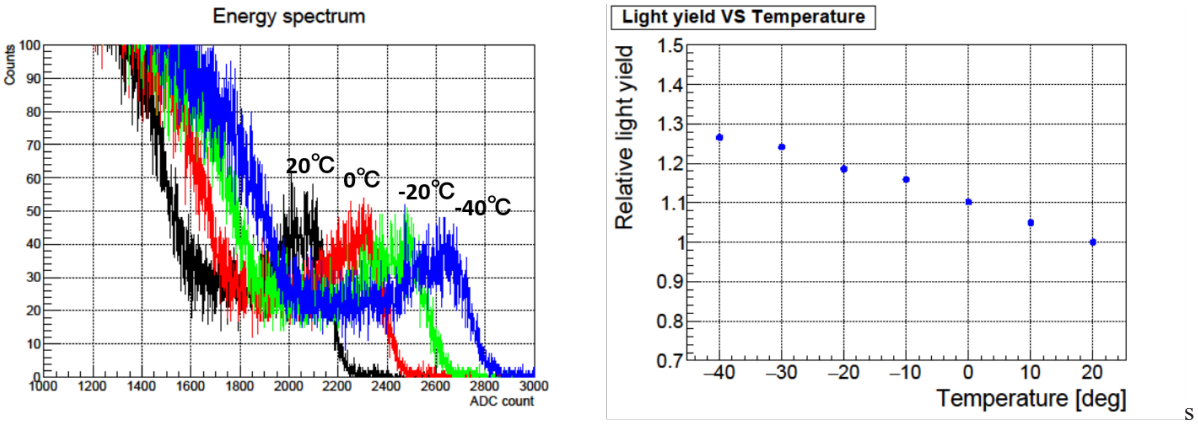


図３（左）Cs 線源照射時の各温度でのエネルギースペクトル。（右）横軸温度、縦軸相対発光量の二次元プロット。20 ℃の値を 1 としている。

図３右は、各温度でのピーク位置を相対的にプロットしたものである。20℃の場合を 1 としているが、−40℃まで冷やすことで 27%程度の発光量増加が確認された。−30 まではほぼ線形で変化しており、その変化率は約 0.5 % /℃と見積もられた。同じく Ca を含むアルカリハライド結晶である CaF_2では、約 2%/℃という値が報告されており[4]、それよりは温度依存性は小さいことが分かった。図４は温度ごとの平均波形をプロットしたものである。温度が下がるにつれて、遅い発光成分が増えて波形の時定数が長くなっていることが見て取れる。

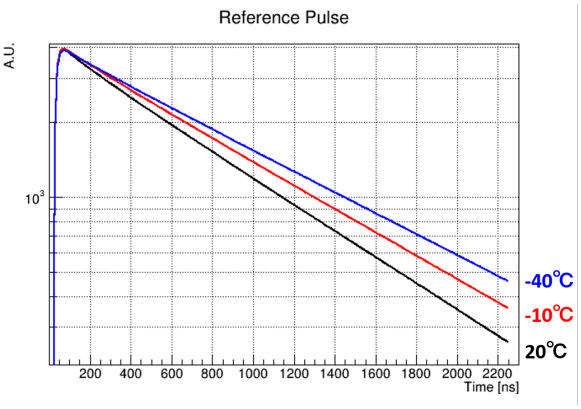


図４：温度によるの平均波形の変化。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊探索を目的としてこれまでに開発を進めてきたヨウ化カルシウム（CaI_2）結晶を用いて、その低温での発光特性評価を行った。その結果、以下の２点が明らかになった。

① 低温で発光量が増加する（1 ℃当たり約 0.5%）。

② 低温で発光時定数が長くなる。

本研究で得られた知見は、今後論文として発表する予定としている。また、発光量の増加が二重ベータ崩壊探索で重要なエネルギー分解能や粒子波形識別能にどのような影響を与えるのか、今後調査を継続していく。

謝辞（Acknowledgement）

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頂いた東北大学金属材料研究所・電子材料物性学研究部門・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]. The wave catcher family of SCA-based 12-bit 3.2-GS/s fast digitizers, in: IEEE-NPSS Real Time Conference (RT) 15106931, 2014, pp. 1–8,

[3]. T Iida, K. Kamada, M. Yoshino, K. J. Kim, K. Ichimura, A. Yoshikawa, “High-light-yield calcium iodide (CaI2) scintillator for astroparticle physics”, Nucl. Inst. and Meth. A, vol. 958, 162629 (2019)

[4]. V. Mikhailik et al., Nucl. Instr. and Meth. A, Vol 566, 522-525 (2006)

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：信州大学　太子敏則
研究分担者：信州大学　塚田太郎　前田秀滋　　東北大金研 横田有為　吉川彰

Study on oxide crystals growth by micro-pulling-down technique

Toshinori Taishi[1], Taro Tsukada[1], Hideshige Maeda[1], Yuui Yokota[2], Akira Yoshikawa[2]
[1]Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano380-8553
[2]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 micro-pulling-down technique has been carried out at this cooperative research between IMR, Tohoku University and Shinshu University. In 2020, unfortunately, the cooperative research could not be performed by using several apparatuses in IMR due to Covid-19. The crystal growth of NaNbO3, which is one of the components of potassium-sodium niobate (KNN), by the vertical Bridgman (VB) technique and synthesis of Na-Nb-O compounds were investigated in Shinshu University under supporting from IMR.

1. 緒言（Introduction,）

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育成に関する研究を行っている。例えば、ニオブ酸カリウム（$KNbO_3$）は圧電定数が大きく鉛含有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（$KTaO_3$）は加工が容易な屈折率の大きい材料として知られている。ニオブ酸ナトリウム（$NaNbO_3$）は半強誘電体である。また、$KNbO_3$ と $KTaO_3$ あるいは $KNbO_3$ と $NaNbO_3$ はそれぞれ全率固溶混晶であり、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結晶として垂直ブリッジマン（VB）法により結晶育成を行い、評価、解析を行っており、現在は $KNbO_3$-$NaNbO_3$ 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。

そこで本研究は、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、高品質 $NaNbO_3$ 単結晶育成について検討を行った。共同研究を行う吉川彰教授研究室は、特にマイクロ引き下げ法による結晶育成技術の豊富な知見を有しており、酸化物単結晶育成に関わる多くの研究を手掛けている。2019 年度はこの方法での $NaNbO_3$ 単結晶育成を検討したが、2020 年度は Covid-19 感染拡大の影響を受けて東北大学金属材料研究所への出張ができなかったことから、東北大学の支援を受けて信州大学にて $NaNbO_3$ の単結晶育成と、$NaNbO_3$ の組成に近い Na-Nb-O 化合物の合成と熱分析を行い、単結晶育成における高品質化に関連する研究を実施した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

2020 年度はすべて信州大学の設備、装置を用いて研究を行った。まず、$NaNbO_3$ 結晶育成および図 1 の Na_2O-Nb_2O_5 の平衡状態図 [1]に見られる Na-Nb-O 化合物（$Na_2Nb_4O_{11}$、$NaNb_3O_8$）やそれ以外の組成の化合物（$Na_{13}Nb_{35}O_{94}$、$Na_2Nb_8O_{21}$）などの合成を行った。ボールミルによる混合や成型機、仮焼用の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。また、得られた試料について、電子線マイクロアナライザを用いて評価し、組成の同定を行った。また、示差熱分析装置によってこれらの結晶および化合物の融点、凝固点などを評価

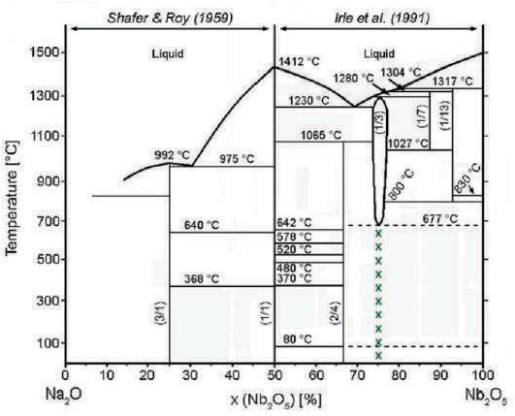


図 1. Na_2O-Nb_2O_5 の平衡状態図 [1]

した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 2 は、Na_2CO_3:Nb_2O_5=49.5:50.5 で合成した原料を用いて育成した $NaNbO_3$ 結晶の写真である。下が初期固化部、上が最終固化部に相当し、黄点線で示す最終固化部に黄色の異相が見られた。これを粉末 X 線回折により評価した結果、Nb リッチの $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$ と $Na_2Nb_8O_{21}$ であることが同定された。これらの化合物は、図 1 の状態図には見られない化合物であった。また、電子線マイクロアナライザによるマッピングの結果から $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$ は $NaNbO_3$ と共晶で晶出することを確認した。

上記化合物や状態図上に左右に存在する $Na_2Nb_8O_{21}$、$NaNb_3O_8$ 化合物を、各化合物の融点を考慮し、仮焼温度 1200℃までの温度で合成と、示差熱分析を試みた。合成物の粉末 X 線回折の評価の結果、$Na_{13}Nb_{35}O_{94}$ は 1200℃で合成できることがわかり、示差熱分析の結果、1260℃で融解反応を示した。

以上の結果を踏まえて Na_2O-Nb_2O_5 の平衡状態図を検討すると、$Na_2Nb_4O_{11}$ と $NaNb_3O_8$ の間に融点 1260℃の $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$ の相が存在していることが提案された。

図 2. Na_2CO_3:Nb_2O_5=49.5:50.5 で合成した原料を用いて育成した $NaNbO_3$ 結晶

4. まとめ（Conclusion）

2020 年度は、$NaNbO_3$ の単結晶育成と、$NaNbO_3$ の組成に近い Na-Nb-O 化合物の合成と熱分析を行い、単結晶育成における高品質化に関連する研究を実施した。その結果、結晶の最終固化部に晶出した $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$ の相が Na_2O-Nb_2O_5 の平衡状態図に加えられるべきであることを明らかにした。

引用文献（Reference）

1) A. Popovic, Int. J. Mass Spectrometry, 309 (2012) 70-78.

Band Gap Calculations of XAG (X = Y, Lu and Gd) Crystals for Scintillator Applications

Luong Viet Mui[1], Toshihiko Shimizu[1], Marilou Cadatal-Raduban[2], Akira Yoshikawa[3]
[1]Institute of Laser Engineering, Osaka University Osaka 565-0871
[2]Institute of Natural and Mathematical Sciences, Massey University
[3]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 $Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$ and $Gd_3Al_5O_{12}$ will be calculated. The change in their respective band gaps for different pressure conditions will be considered in the calculations.

1.Introduction

Oxide materials based on the garnet structure are promising candidates for scintillator applications because of their wide optical transparency and well-mastered technology as laser hosts. These materials can be also easily doped with rare-earth elements such as Nd, Lu and Gd. For example, the Nd3+-doped Y3Al5O12 (YAG) is a well-known solid-state laser crystal where the YAG composite is found to be an ideal material for high temperature structural ceramic applications. On the other hand, the Ce-doped Lu3Al5O12 (LuAG) single crystal was shown as a candidate scintillator material due to its fast scintillation response of about 60-80ns and high light yield of about 12,000-14,000 photons/MeV. The Gd3Al5O12 (GdAG) is also an attractive host for scintillators because of its relatively high density of 6.2 g/cm3 which reduces the material size and range of Compton scattered photons for lower energy γ -rays..

Band gap modification of these materials can improve their response as scintillators. In particular, we can make significant improvement of the light yield because it is inversely related to the band gap. In this regard, the electronic band structure and density of states of perfect oxide materials with garnet crystal structure, namely YAG, LuAG and GdAG, will be calculated. The change in their respective band gaps for different temperature and pressure conditions will be considered in the calculations.

2.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).

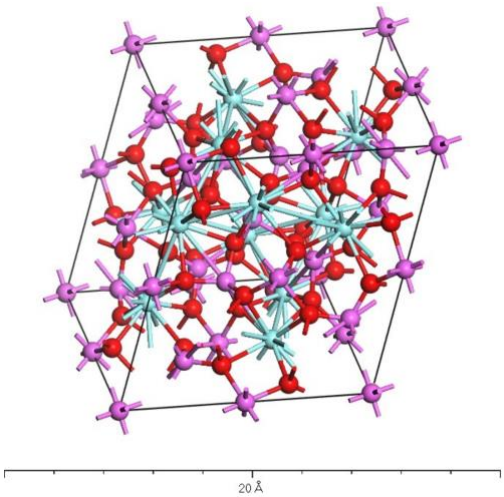


Figure 1. The unit cell structure of $Y_3Al_5O_{12}$

3.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 $KMgF_3$ compound as below:

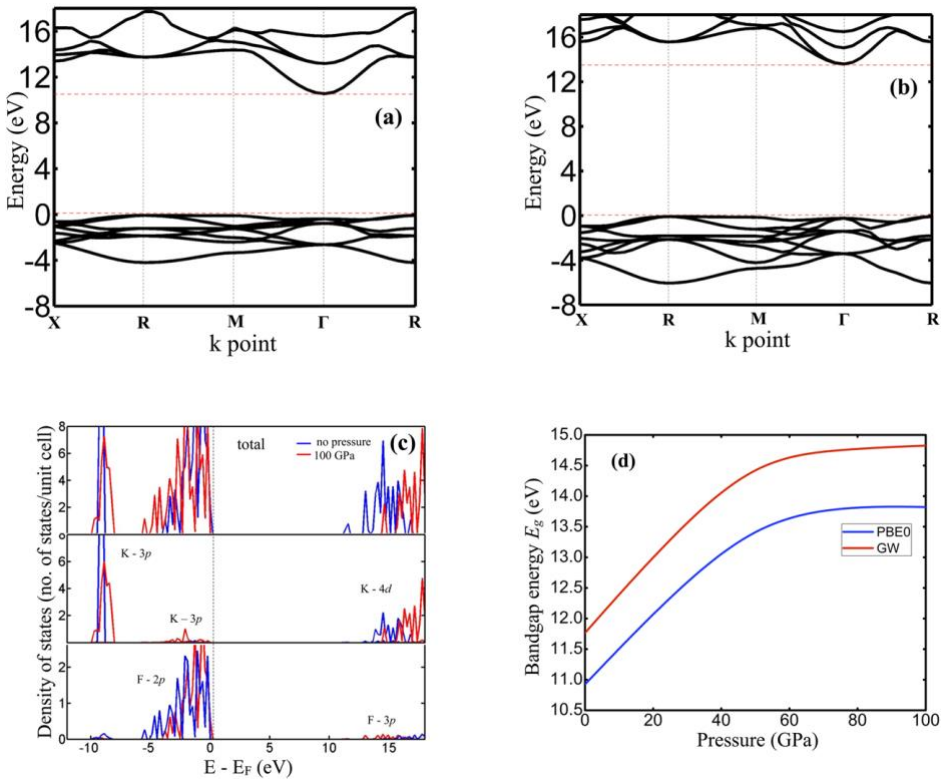


Figure 2: Electronic band structure of KMgF at (a) equilibrium (0 GPa) and (b) high pressure (100 GPa); (c) density of states at equilibrium and 100 GPa pres- sure; (d) dependence of the bandgap on pressure from 0 to 100 GPa.

Figure 2 shows the electronic band structure and density of states (DOS) of KMgF at 0 GPa (equilibrium) and at 100 GPa applied pressure. In Fig. 2, the valence band maximum has been shifted to zero energy. At equilibrium, the conduction band orig- inates mainly from the 4d orbital of K with a minor contribution from the 3p orbital of F, while the valence band originates mainly from the 2p orbital of F with a minor contribution from the 3p orbital of K, and the first core band originates mainly from the 3p orbital of K with a minor contribution from the 2p orbital of F. The contribution of the s and p orbitals of Mg in the

conduc- tion and valence bands is negligible compared to contributions from K and F. The electronic band structure confirms that the bandgap of KMgF is indirect even at high pressure, unlike the bandgap of the previously reported wide bandgap compound fluorides, lithium calcium aluminum fluoride (LiCAF) and yttrium lithium fluoride (YLiF), which shifted from indirect to direct with high-pressure applications.34,35 From 0 to 100 GPa, the location of the conduc- tion band minimum and the valence band maximum is maintained at gamma and R k-points, respectively. The bandgap energy, how- ever, increased by about 27.5% going from 10.9 eV (PBE0) and 11.8 eV (GW) at 0 GPa to 13.9 eV (PBE0) and 14.83 eV (GW) at 100 GPa. The increase in bandgap energy is monotonic up to about 65 GPa applied pressure, where the energy starts to saturate as seen in Fig. 2(d) in both PBE0 and GW calculations. The electronic band structure and DOS in Figs. 2(a) and 2(b) also show that the band-width of the conduction and valence bands increases by about 45% at 100 GPa compared to the equilibrium condition. The increase in the bandwidth is due to larger intermolecular interactions and larger overlap between the relevant wavefunctions of adjacent molecules when the lattice constant decreases as the crystal volume is compressed under high pressure.

4.Conclusion

In summary, we experimentally and numerically investigated cross-luminescence in KMgF as a potential fast-response scintilla- tor. By performing first-principles density functional theory calcula- tions using the Perdew–Burke–Ernzerhof hybrid functional includ- ing exact exchange (PBE0) and Green's function and screened Coulomb interaction (GW) approximation as implemented in the Vienna Ab initio Simulation Package using plane-wave basis sets within the projector-augmented wave method, we identified the specific valence-to-core band transition that resulted in the exper- imentally observed CL emission at 148 (8.38 eV) and 170 nm (7.29 eV). By compressing the crystal volume uniformly through high-pressure applications up to 100 GPa, the energy gap between the valence and core bands decreased from 5.2 to 3.9 eV. Conse- quently, the CL emission wavelength could potentially be tuned up to 300 nm in the UV region. The ability to shift this intrinsically fast CL emission to the UV region will enable the use of silicon-based photodetectors and cheaper glass optics in addition to eliminating the need for vacuum chambers, resulting in a simpler and cheaper setup that will open up new possibilities for detecting high-energy radiation.

Based on this calculation of LaF3, we would like to extend the calculation for garnet crystals in the near future.

Acknowledgement

Even though research topic is slightly difference, but I still would like to thanks the Tohoku University Collaborative Research grant (20K0044) for supporting me. Therefore, this grant is included in the acknowledgment of our publications as shown in **Reference**

Reference

1) Marilou Cadatal-Raduban, Kohei Yamanoi, Akira Yoshikawa, Yuui Yokota, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Tadashi Togashi, Akira Kondo, and Mui Viet Luong: Journal of Chemical Physics **154** (2021) 124707.

ニュートリノ質量分光に向けた固体標的開発

研究代表者：岡山大基礎研 原 秀明
研究分担者：岡山大基礎研 吉村太彦 吉見彰洋
東北大金研 東北大未来科学技術共同研究センター 黒澤 俊介

Development of solid target for neutrino mass spectroscopy

Hideaki Hara, Motohiko Yoshimura, Akihiro Yoshimi, Shunsuke Kurosawa[1,2]
Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Okayama, 700-8530
[1]Institute for Material Research, Tohoku University, Sendai 980-8579
[2]New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: neutrino mass spectroscopy, lanthanoid doped crystal, coherent amplification, X-ray diffraction

We have studied extremely weak processes which emit a neutrino pair and a photon. Our goal is to investigate unknown neutrino properties such as their absolute masses and mass type (Dirac or Majorana). For this study, enhancement of the rare process by coherence among the target is crucial. Solid targets are desired for high amplification, however, in general it is very difficult to prepare coherence in them due to large decoherence. We focused on the lanthanoid doped crystals, in which high coherence can be expected due to the narrow line width transitions observed so far. In this work we have developed a solid crystal target with low decoherence, and we report the progress of our theoretical study of a new experimental scheme and the experimental results on X-ray diffraction of the crystal created in the collaborative work.

1. 緒言（Introduction,）

我々は、ニュートリノの未解決問題（質量絶対値、質量様式［ディラック粒子またはマヨラナ粒子］等）を解決するために、原子・分子を用いたニュートリノ質量分光実験を進めている。ニュートリノ質量分光では、原子・分子の準安定状態から光子とニュートリノ対を放出する非常に微弱な遷移過程を利用する。本研究の鍵は、微弱な遷移過程を増幅させて観測する技術である。通常、遷移レートは標的の密度に比例するが、標的原子・分子間にコヒーレンスがある場合は密度の二乗に比例して増幅する。ニュートリノ対放出過程の観測には、固体標的を考えるのが自然であるが、一般に固体中では位相緩和が非常に大きく、コヒーレンスを生成することが難しい。我々は、高密度・低位相緩和の標的として、固体結晶中にドープしたランタノイドイオンに着目した[1]。このような標的では、狭線幅の遷移が観測されており、高いコヒーレンスが実現することが期待できる。本課題では、我々の実験で使用するランタノイドイオンをドープした低位相緩和の固体結晶標的の開発を行う。2020 年度は東北大に赴いて研究を実施することができなかったが、メールやオンライン会議を通じて意見交換をしながら共同研究を進めた。また、共同研究の予算で購入した物品を用いて、本課題に関連する研究を行った。本文書では、2020 年度に行った理論研究の進展と、共同研究で作成した固体標的の X 線回折実験について報告する。

2. 理論研究（Theoretical study）

固体結晶中にドープしたランタノイドイオンはニュートリノ対放出過程観測の標的候補となると考えられる。しかし、生成したコヒーレンスによって、ニュートリノ対放出過程以外の QED 過程も増幅される可能性がある。QED 過程はニュートリノ対放出過程のバックグラウンドとなり、ニュートリノ質量決定に対して深刻な問題となってしまう。そこで我々は、QED 過程によるバックグラウンドを除去するための新たな可能性として、ニュートリノ放出時に発生する磁化を測定するという手法を検討した。固体結晶中にドープしたランタノイドイオンを用いる場合、高いコヒーレンスが期待できることに加えて、ニュートリノ対放出時に発生する磁化がミリ秒程度の長いスピン緩和時間程度蓄積されるという利点がある。検討を進めたところ、ニュートリノの諸性質は発生する磁化の角分布に現れることが明らかになった。エルビウム(Er)ドープ結晶に対して、磁化を計算すると、ナノガウス程度であり、SQUID 等の高感度の磁場センサーを用いることで測定できる可能性があることが明らかになっ

た。

3. Er ドープ単結晶試料の準備・X 線回折測定（Preparation of Er doped crystal, measurement of X-ray diffraction）

前節で述べた測定手法で用いる結晶の候補の 1 つは Er 元素をドープした $YLiF_4$ 結晶(通称 YLF)である。これは Y サイトに Er 元素を置換させて、そのサイトにおける安定な Er^{3+} イオンの 4f 電子の遷移を利用するものである。YLF 結晶はいくつかある候補の中でもフォノンエネルギーが低い、つまり電子-結晶間の相互作用による非光学遷移の確率が抑制される特徴を持ち、本研究のような原子コヒーレンスを利用する実験には適している。この Er:YLF 結晶はレーザー媒質として利用されることから、商用のものもあるが、Er 濃度を 1%以下に抑えたものは出回っていない。本研究では狭い吸収線幅実現のために、そのような 1%以下の濃度の結晶が必要である。そこで試験的に、黒澤氏の研究室で低濃度(0.1%, 0.01%)の結晶(1 x 2 x 5mm) を製作した（図 1）。光学的基礎実験を行うにあたっては結晶の面方位をおさえておくことが必要なので、岡山大学の共同利用 X 線回折装置にて単結晶回折データを取得している（図 1）。今後さらに複数の結晶のデータをとり、その面方位を踏まえて、励起レーザー光吸収スペクトル等の基礎光学測定に着手する予定である。

図 1: 左から, 製作された Er:YLF 結晶の 1 つ, X 線回折像, X 線干渉スペクトル.

4. まとめ（Conclusion）

我々は、ニュートリノの未解決問題の解明のために、ランタノイドイオンをドープした低位相緩和の固体結晶標的の開発を行っている。2020 年度は、QED 過程によるバックグラウンドを除去するための新たな手法を理論的に検討した。新たな手法では、ニュートリノ放出時に発生する磁化の角分布にニュートリノの諸性質が現れ、高感度の磁場センサーを用いることで測定が可能になることが明らかになった。また、標的結晶の候補として、低濃度の Er ドープ結晶を製作し、面方位を知るために X 線回折実験を行った。これらの理論研究や実験結果をふまえて、今後も研究を進めていく予定である。

引用文献（Reference）

1) H. Hara, M. Yoshimura: Euro. Phys. J. C **79** (2019) 684.

超高温耐久性を有する新規共晶体材料の開発

研究代表者：産業技術総合研究所　電子光基礎技術研究部門　荻野　拓
研究分担者：東北大学金属材料研究所 吉川彰、横田有為
東北大学未来科学技術共同研究センター　鎌田圭

Development of novel eutectic materials with ultra-high temperature durability

Hiraku Ogino, Akira Yoshikawa[1], Yuui Yokota[1], Kei Kamada[2]
Research Institute for Advanced Electronics and Photonics,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, 305-8568
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577
[2]New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: single crystal, eutectic, high temperature, structural material

In the thermal protection systems of spacecraft and aircraft engines, structural materials are required to be durable under high temperatures of 1500°C or higher. Currently, various heat resistant materials such as alloys and ceramic composites are being developed. Among them, SiC can be made into fibers, and the tensile strength of SiC alone can be improved from ~0.3 GPa to 2.7 GPa by making it into a composite material. On the other hand, SiC is known to degrade at temperatures above 1000°C, especially in an active atmosphere containing oxygen. The research group has been fabricating single-crystal fibers in various materials by using a micro-pulling down method, and has recently developed oxide-based eutectic thermoelectric materials and eutectic optical materials. In this study, we aim to develop the next generation of oxide-based high temperature structural materials by utilizing these materials.

1. 緒言（Introduction）

宇宙船の熱防護システムや航空機用エンジンでは、構造材料には 1500℃以上の高温下での耐久性が求められる。宇宙船では、低コストの輸送システムの実現のため、再利用可能な次世代の宇宙輸送システムの開発が活発化しており、耐熱タイル・エンジン・タービン部材などに、より耐熱性・耐久性の高い材料が必要となっている。一方航空機用エンジンでは、タービン入り口のガス温度の向上がエンジンの燃料消費効率の向上に直結することが知られており、ガス温度を 900℃から 1400℃に上昇させることで、燃料の消費効率が 25%以上向上している。航空会社 1 社の燃料代は数千億円規模であり、1%の効率向上でも数 10 億円以上の節約が見込まれる。現在合金、セラミックス複合材など様々な耐熱材料の開発が進められているが、中でも SiC 繊維は、数 μm 径に繊維化し、複合材料とすることで、SiC 単体の引張強さ～0.3GPa を 2.7GPa まで向上できる。一方で SiC は、特に酸素を含む活性雰囲気中では 1000℃以上の温度で劣化することが知られており、次世代のタービンやエンジンには高温耐性が不十分である。研究グループでは、これまでに独自開発のマイクロ引き下げ法により様々な材料で単結晶ファイバーを作製して来たほか、最近では酸化物ベースの共晶体熱電材料や共晶体光学材料を開発している。そこで本研究では、これらの技術を活用することで、酸化物ベースの次世代高温構造材料を開発することを目的とした。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$SrCO_3$, TiO_2 等の出発原料を、$SrTiO_3$-TiO_2 の共晶組成となるよう秤量・混合した後、仮焼し前駆体粉末とした。この粉末をマイクロ引き下げ法で一方向凝固させることで共晶組織を作製した。育成の様子を図 1 に示す。Ir 坩堝内の原料溶融後、ダイ底面から融液を引き下げることでファイバー状の試料を作製した。今回は、育成速度を様々に変更して育成を行った。生成相の評価は XRD 装置を用いて行い、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

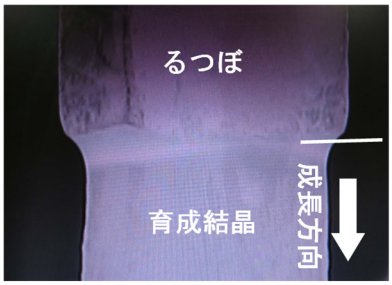


図1 育成中の共晶結晶

部分析(EPMA)により行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

成長条件を最適化することで安定した形状での試料作製に成功した。粉末 XRD 測定結果を図 2 に示すように、試料は $SrTiO_3$ 及び TiO_2 のみで形成されており、不純物は存在しないことが分かった。育成方向に垂直な面内の組織を図 3 に示す。EDX から白色部分が $SrTiO_3$、黒色部分が TiO_2 であることから、$SrTiO_3$ マトリックス相に対し、TiO_2 相は育成方向に角型のロッド状に分布する組織を形成することが分かった。また組織は試料全体でほぼ均一であった。育成速度を変えて試料を作製し、微細組織観察を行った。一般に共晶組織のロッド径と結晶育成速度の間には、

$$v \times r^2 = Const.$$

の関係[3]があることが知られているが、図 4 のように実際に育成した結晶中のロッド径もほぼこの関係に従うことが分かった。育成速度を 1mm/min まで引き上げることで、最小でロッド径 1μm までの組織を形成できることを明らかにした。

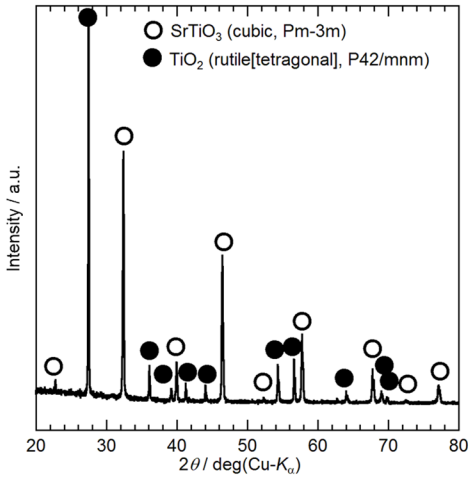


図 2. $SrTiO_3/TiO_2$ 共晶体の粉末 XRD 測定結果

4. まとめ（Conclusion）

$SrTiO_3/TiO_2$ 共晶体結晶の作製・評価を行った。マイクロ引き下げ法により様々な育成速度でファイバー状の共晶体結晶を作製し、ロッド状の共晶体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。今後はこれらの試料の機械特性評価を進めると共に、異なる組成の共晶体の作製も進める予定である。

引用文献（Reference）

[1] A. Yoshikawa, et al., J. Cryst. Growth 215 (2000) 67.
[2] N. Yasui, et al., Adv. Mater. 24 (2012) 5464.
[3] W. Kurz and D. J. Fisher, Fundamentals of Solidification (Trans Tech Pubn, 1998)

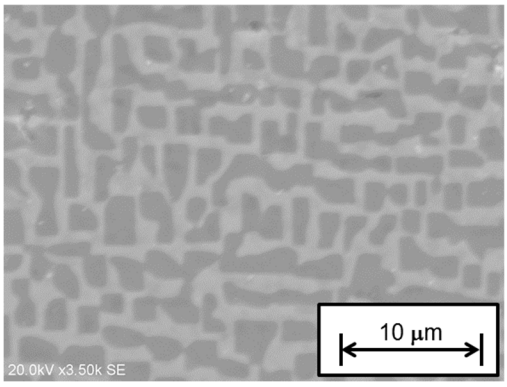


図 3. $SrTiO_3/TiO_2$ 共晶体の育成方向に垂直な面内の SEM 像

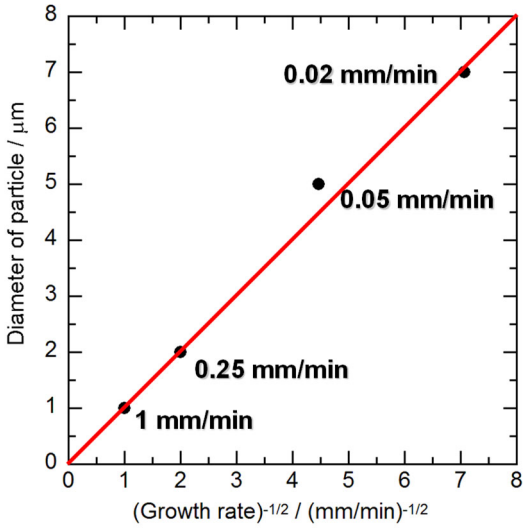


図 4. $SrTiO_3/TiO_2$ 共晶体の育成速度とロッド径との関係

紫外発光アルミン酸亜鉛蛍光体薄膜の固体デバイス化の検討

研究代表者：静岡大工　小南裕子
研究分担者：静岡大工　園田直樹　川嶋智寛　東北大金研 山路晃広　黒澤俊介

Solid device examination of zincalminate ultra-violet emitting thin film

Hiroko Kominami[1], Naoki Sonoda[1], Tomohiro Kawashima[1], Akihiro Yamaji[2], Shunsuke Kurosawa[2]
[1]Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, Hamamatsu, 432-8561
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, amorphous alloys, rapidly solidification, supercooled liquid (not more than 5 keywords)

ZnAl2O4 thin films for deep UV emitting phosphor prepared by deposition of ZnO on sapphire substrates and thermal diffusion process. 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（Introduction,）

COVID-19 の世界的大流行により、有害な細菌やウイルスを人体に除去するための紫外線滅菌の可能性に注目が集まっている。UV-C と呼ばれる、高エネルギーの光は、生物やウイルス内の炭素結合を破壊するため、非接触で殺菌効果を発揮することが知られている。これまで、水銀の輝線の 1 つである 254nm がこの領域の光として使用されてきた。構造がシンプルで、製造コストが低く、滅菌ラインが強力なため、今日でも広く使用されているが、水銀利用の環境問題については懸念が残っている。我々は、近年、紫外線発光材料の研究を行っており、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(ZnAl2O4)に着目し、これらの構造の詳細な特性と滅菌ランプの発光特性およびその応用について検証を行っている。

現在、ZnAl2O4 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 ZnAl2O4 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。固体デバイス化のためには、膜の均一性、均質性が非常に重要となる。熱拡散で作製する薄膜は、その拡散状態により表面と内部とで膜質が異なったものが得られるケースが多い。そこで今回、熱処理条件のより精密な検討を行い、より均一な薄膜形成の条件について検討を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$ZnAl_2O_4$ 薄膜の作製については、RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。c 面サファイア基板上に ZnO 層を 300 nm 形成した後 α-Al_2O_3 層を 10 nm～200 nm 堆積した。 RF パワー100W とし、薄膜堆積後、大気中にて約 1000℃で2～200 時間熱処理を行うことにより、ZnO 膜とサファイア基板の間での Zn と Al の熱拡散により $ZnAl_2O_4$ を形成する。本年度は、薄膜形成のための膜厚および熱処理条件の最適化について検討を行った。薄膜の結晶構造と元素分布については X 線回折および FE-EPMA により解析した。発光特性は電子線励起発光（CL）および紫外線励起発光（PL、PLE）により評価した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

α-Al_2O_3 層の膜厚の最適化について検討を行った。Fig.1 に α-Al_2O_3 層を 50 ~ 200 nm で変化させた場合の、加速電圧 10 kV における CL スペクトル示す。その結果、α-Al_2O_3 層が薄いほど、発光強度が大きくなることが明らかとなり、これより、α-Al_2O_3 層は 50 nm 程度でも、Zn の再蒸発を抑制するキャップ層として十分機能していること、また熱拡散により形成される $ZnAl_2O_4$ はキャップ層の Al ではなく、基板から供給される Al が支配的で

あると考えられる。これは、サファイア内の Al の配列が $ZnAl_2O_4$ 相の形成に影響を与えているためであり、良質な $ZnAl_2O_4$ 形成のためには、熱処理前の元素の配列の規則性が重要であることが考えられる。

Fig.2 に熱処理温度を変化させた場合の CL スペクトルを示す。その結果、990 ℃で作製した試料が最も強い紫外発光特性を示した。低温では、Zn の拡散が進みにくく $ZnAl_2O_4$ が十分に形成されず、また高温では Zn の拡散が進みやすい一方で、Zn の再蒸発が起こり、形成される $ZnAl_2O_4$ 層が薄くなる問題点が考えられる。この結果より、Zn の拡散および効率の良い相形成として、990 ℃が最適であると考えられる。$ZnAl_2O_4$ の紫外発光が得られた一方で、高温の熱処理では 500 nm 付近に $ZnAl_2O_4$:Mn の発光が得られている。これは炉内から Mn が供給されたために薄膜内に取り込まれ、緑色発光を示したものと考えられる。1100℃では紫外発光が殆ど得られていないことから、励起のエネルギーが、$ZnAl_2O_4$:Mn およびサファイア基板内に含まれている Cr に遷移したことによると思われる。に良好な紫外発光を示した 990℃では、この緑色発光は抑制されていることからも、適切な熱処理温度であると考えられる、

Fig.3 に熱処理時間を変化させた場合の CL スペクトルを示す 10kV および 2kV で励起したときの紫外発光強度は概ね同じであった。一方で、加速電圧 2kV で励起した試料においては、380 nm 付近に ZnO の発光が得られていることから、表面近傍に ZnO 相の残留していることを示している。2kV の電子線の侵入深さは凡そ 10 nm 程度であることから、ZnO の残留は数 nm 程度であると考えられる。50 時間以上熱処理したものについては ZnO の発光は見られないことから、ZnO 300 nm の拡散および $ZnAl_2O_4$ 相形成のためには 50 時間程度が必要であり、それ以上長いアニールを行っても、特性が向上することは殆どないことが明らかとなった。

作製した膜内の均一性を評価するために、発光強度と電子線励起領域の関係について調査を行った。Fig.4 は各励起電圧における CL スペクトルピーク強度と、電子線の侵入深さについてプロットしたものである。侵入深さの変化と、発光強度の変化が線形となっており、これは膜内部の発光が均一であることを示している。約 1000 nm 程度の膜厚の $ZnAl_2O_4$ が形成されており、表面から膜内部にかけて概ね均質なものが得られていることが明らかとなった。

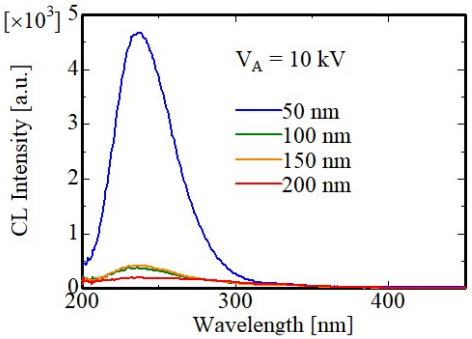


Fig.1 Dependence of CL spectra of $ZnAl_2O_4$ thin films on α -Al_2O_3 thickness.

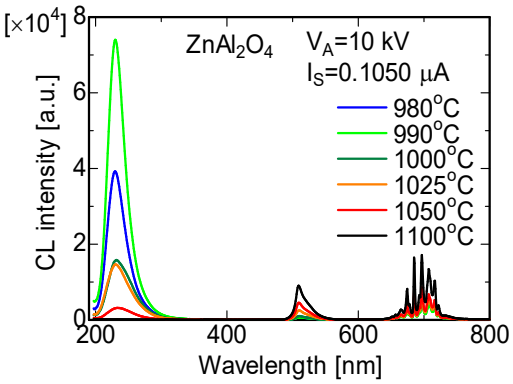


Fig.2 Dependence of CL spectra of $ZnAl_2O_4$ thin films on annealing temperature.

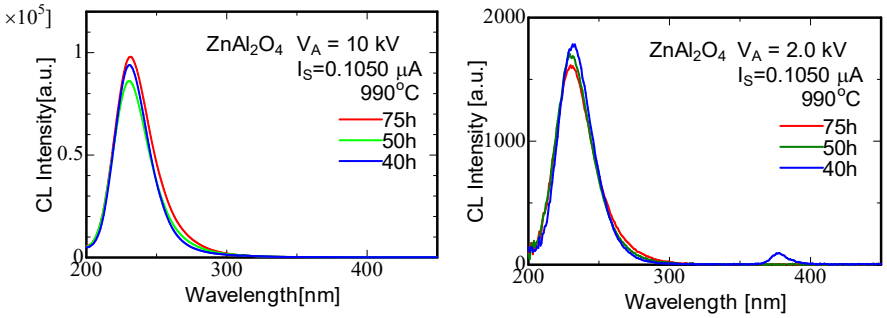


Fig.3 Dependence of CL spectra of $ZnAl_2O_4$ thin films on annealing time.

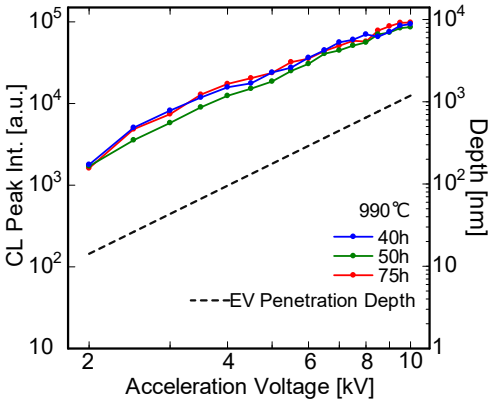


Fig.4 Relationship between CL intensity and penetration depth of electron beam.

4. まとめ（Conclusion）

紫外発光 $ZnAl_2O_4$ 薄膜の均質な熱拡散を目指し、熱処理条件の最適化について検討を行った。キャップ層および Al 供給源としての α -Al_2O_3 層の膜厚、熱処理温度、熱処理時間について精査した。その結果、 α -Al_2O_3 層の膜厚については、薄いほど紫外発光強度は向上し、数 10 nm 程度

の膜厚でもキャップ層としての役割を果たし、Zn の再蒸発の抑制が可能であることが示された。しかし Al 供給層としての機能は殆どないことが明らかとなった。熱処理温度に関しては、990℃が最適と考えられ、それより低温では Zn の拡散が進みにくく $ZnAl_2O_4$ の相形成が十分に進まないこと、それより高温では Zn の拡散が進みやすい一方で Zn の再蒸発が起こり、結果として $ZnAl_2O_4$ 層が薄くなる問題点が生じることが明らかとなった。熱処理時間に関しては、40 ~ 75 時間において、ほぼ同等の紫外発光強度が得られたこと、40 時間アニールで ZnO が残留したことから、Zn の膜厚 300 nm の試料では、50 時間が最適と思われる。膜内の励起状態から、表面から内部にかけて概ね均質な薄膜が得られており、固体デバイスへの応用が十分期待できる。

謝辞（Acknowledgement）

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。

シンチレーション検出器の波形解析による粒子識別技術の開発

研究代表者：大阪大理 川畑 貴裕
研究分担者：大阪大理 古野 達也, 坂梨 公亮 京都大理 稲葉 建斗, 岡本 慎太郎
東北大 NICHe 黒澤 俊介 東北大金研 山路 晃広

Development of the particle-identification technique for scintillation detectors

Takahiro Kawabata, Tatsuya Furuno, Kohsuke Sakanashi, Kento Inaba[1], Shintaro Okamoto[1],
Shunsuke Kurosawa[2], Akihiro Yamaji[3]
Department of Physics, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043
[1]Department of Physics, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8502
[2] New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: pulse-shape analysis, particle identification, GAGG(Ce) scintillator

We carried out a pulse-shape analysis of the output signals from the GAGG(Ce) scintillator in order to establish a new particle identification technique for low-energy charged particles. Protons and ^{4}He nuclei emitted from a projectile-fragmentation reaction bombarded the GAGG(Ce) 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 converter with a sampling rate of 500 MHz. It was found that ^{4}He nuclei can be distinguished from protons with an accuracy better than 95% by utilizing a rise time of the electric signal from the charge-integrating preamplifier when the light output is higher than 10 MeV$_{ee}$.

1. 緒言（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、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(Ce) シンチレータは陽子と ^{4}He（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(Ce) シンチレータに対し陽子と α 粒子を入射させ、その波形から粒子種別を行うことを試みた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

実験は東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターにおいて実施した。実験セットアップを図 1 に示す。930 型 AVF サイクロトロンを用いて加速した 85.9 MeV の ^{11}B ビームを炭素標的に照射し、核破砕反応から放出された粒子を検出器に入射させた。18 mm 立方の GAGG(Ce) シンチレータ結晶を反射材（3M ESR フィルム）で包装し、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。GAGG 結晶の前面には 65 μm 厚の透過型シリコン（Si）検出器を設置した。APD と Si 検出器からの出力信号は電荷積分型前置増幅器（Mesytec MPR-16）を用いて増幅され、Flash ADC（FADC）（CAEN V1730）を用いて波形を取得した。FADC のサンプリング率は 500 MHz であり、イベントごとに 4000 サンプル（8 μs）の波高を取得した。

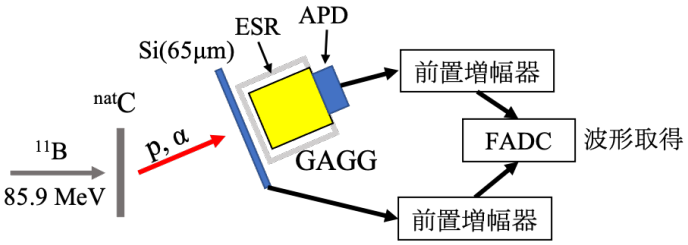


図 1 実験セットアップ

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 2 に GAGG(Ce) シンチレータからの出力信号の波高と Si 検出器からの出力信号の波高の相関を示す。検出器に入射した荷電粒子は Si 検出器で一部のエネルギーを損失したあと、GAGG(Ce) シンチレータ中で停止する。荷電粒子が物質を通過する際に損失するエネルギー ΔE は AZ^2/E に比例するため、GAGG(Ce) シンチレータと Si 検出器からの出力信号の波高の相関から事象毎に粒子の種類を識別することができる。

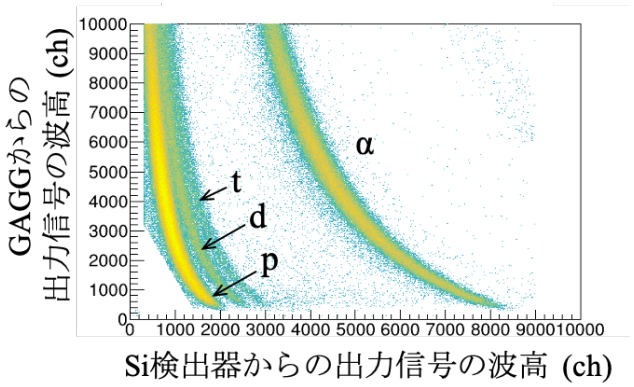


図 2 GAGG シンチレータと Si 検出器からの出力信号波高の相関

陽子と α 粒子に対する GAGG(Ce) シンチレータからの出力信号を 1000 イベントずつ平均した波形を図 3 に示す。信号の立ち上がり部分を拡大すると、陽子と α 粒子で出力波形が異なっていることが確認できる。信号波高が最大波高の 10%から 90%まで変化する時間を信号の立ち上がり時間と定義し、陽子と α 粒子に対する立ち上がり時間を測定したところ、図 4 に示すように、立ち上がり時間を用いて陽子と α 粒子を精度良く弁別できていることがわかる。

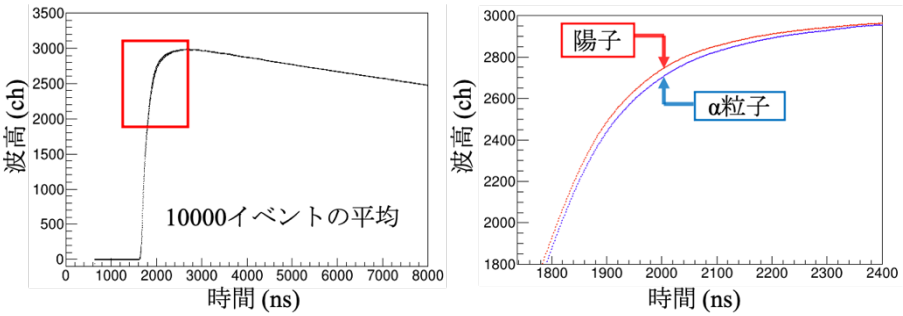


図 3 陽子と α 粒子に対する GAGG シンチレータからの出力信号の 1000 イベント平均（左図）と立ち上がり部分の拡大図（右図）

図 5 に陽子と α 粒子の識別精度を発光量の関数として示す。発光量が 10 MeV_{ee} を超える比較的エネルギーの高い粒子に対しては 95%を超える識別精度を達成している一方、発光量が減少すると識別精度が低下していることがわかる。これは、発光量が減少するにつれて出力信号の波高が低下しノイズの影響を受けやすくなるためだと考えられる。

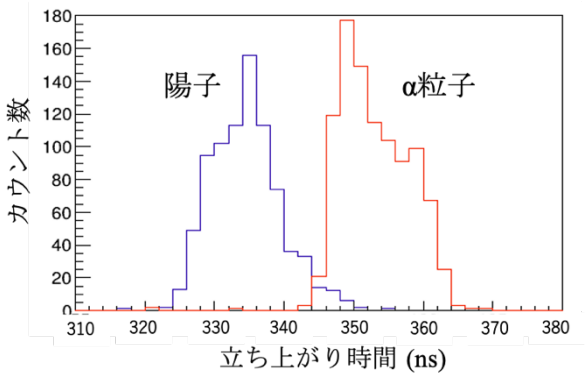


図 4 陽子（青）と α 粒子（赤）に対する信号の立ち上がり時間

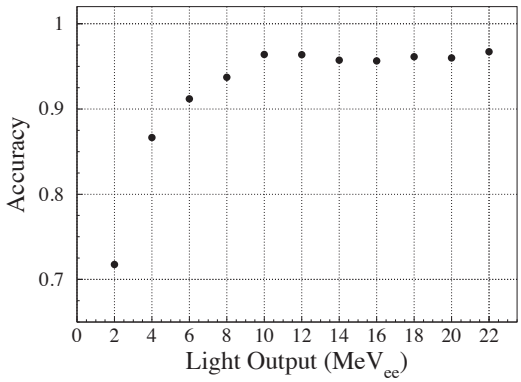


図 5 粒子識別精度と発光量の関係

今回の測定では、水素同位体（陽子、重陽子、三重陽子）間の粒子識別も試みたが、立ち上がり時間では十分な精度で識別を行うことができなかった。現在は、立ち上がり時間のみを用いて粒子識別を行っており、波形が含む粒子種別についての情報を十分に利用できていない可能性がある。今後は、データ解析に機械学習を導入し、信号波形のもつ入射粒子についての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、粒子識別精度の向上を目指す。

IR-FZ 法により育成された結晶中の欠陥低減のための集中加熱条件の探索

研究代表者：山梨大院クリスタル研 綿打 敏司
研究分担者：山梨大院クリスタル研 Md. Zahid Hasan 長尾 雅則 田中 功

Exploration of convergent heating condition for reducing the defects in the crystal grown by the IR-FZ method

Satoshi Watauchi, Md. Zahid Hasan, Masanori Nagao, Isao Tanaka
Center for Crystal Science and Technology, University of Yamanashi, Kofu 400-0021

Keywords: floating zone, garnet oxide, convergent heating, concave melt-crystal interface, mirror tilt

We explored conditions for the growth of Pr-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ (Pr:LuAG) single crystals using the infrared convergent floating zone (IR-FZ) method. We newly examined the effects of the lamp alignment, and downward (minus) tilting of the mirror-lamp (M-L) systems because the grown crystals were opaque and contained numerous cracks in the conventional growth conditions. In the conditions, a highly concave melt-crystal interface was observed during crystal growth and a ring crack was recognized at the core region in a cross section of a grown crystal. The formation of the ring crack was found to be closely related with the highly concave melt-crystal interface. However, downward (minus) tilting of the M-L systems facilitated obtaining a slightly concave melt-crystal interface and suppressing the ring crack. Further efforts are required to obtain a crack-free Pr:LuAG crystal.

1. 緒言（Introduction,）

プラセオジムを添加した $Lu_3Al_5O_{12}$(以下 Pr:LuAG)単結晶は，潮解性のない優れたシンチレータ結晶として知られ，医療用陽電子放射断層撮影法におけるガンマ線検出器として利用されている．Pr:LuAG 単結晶は Cz 法により量産され[1,2]，育成結晶径としては 92 ㎜に達していると報告されている．しかし，Pr の偏析が生じるため結晶育成過程での固化率を制限せざるを得ず[2]，この過程での歩留まりが低いことが問題である．さらに融点が 2,043℃と高いことから坩堝材として高価な Ir を用いる必要がある．そのため，偏析制御が可能で坩堝不要の方法により Pr:LuAG 単結晶を育成する技術の開発が望まれている．赤外線加熱の浮遊帯溶融(IR-FZ)法は，候補となる育成方法の一つである[3]．坩堝を必要としないことに加えて，銅酸化物超伝導体単結晶の育成などでは偏析制御の実績もあるためである[4]．しかし，この方法で育成可能な結晶径の上限は，物質により異なるものの，最近まで 6-15mm 程度で[3]，より大口径の結晶育成を試みると溶融帯の安定保持が困難になっていた[5-7].

赤外線の集光条件を変化させることでルチル(TiO_2)やシリコン(Si)の結晶径を拡大することができた[8-11]．赤外線の集光に用いる回転楕円面鏡を上方に傾斜させたり，集光位置を溶融帯中心部から主に熱を吸収する溶融帯表面近傍に移動させたりすることで，ルチルの場合に直径 12 ㎜から直径 24 ㎜に，シリコンの場合には直径 20 ㎜から 45 ㎜にそれぞれ拡大させることに成功した. こうしたことを踏まえて, 本研究では, IR-FZ 法による Pr:LuAG 単結晶の育成を目指した．通常の FZ 法で Pr:LuAG の育成を試みると育成結晶には多数のクラックが生じた．そのため，本研究では IR-FZ 法で育成される Pr:LuAG 単結晶の高品質化を目指した.

2. 実験方法（Experimental procedure）

純度が 99.99%の Pr_6O_{11}，と Lu_2O_3，α-Al_2O_3 を出発物質として用い，$(Pr_{0.01}Lu_{0.99})_3Al_5O_{12}$ の組成となるように 秤量した後，湿式混合を行った．空気中で 12 時間，1,200℃で仮焼し，乾式混合した後，空気中で 12 時間，1,450℃で焼成した．合成した粉末はラバープレス法により丸棒状に成形した．冷間等方プレス機(日機装製: Model CL3-22-60)を用いて 300 MPa の静水圧を加えた. 成形した原料棒は空気中で 5 時間, 1,500℃で焼結した. 焼結後の原料棒サイズは，直径が 9-11 mm，長さは 50-70 mm であった．結晶育成には 4 つの回転楕円面鏡と 4 つのハロゲンランプ

Table I Typical growth conditions for Pr:LuAG crystals

Total rated lamp output (kW)	10
Lamp alignment	Horizontal, Vertical
Tilting angle θ (°)	0, -10
Feed diameter (mm)	9–11
Rotation rate (upper/lower) (rpm)	3/40
Moving rate (upper/lower) (mm/h)	7.5/5.0
Growth atmosphere	Ar, 200 mL/min

を備えた赤外線集中加熱炉(クリスタルシステム製: FZ-T-10000-H-TY-1)を用いた．主な実験条件は Table I にまとめた．

Fig. 1 は本研究における実験条件の概要を示している．本研究では 2 つの効果を調べた．一つは，Fig.1(a)に示した平板上のフィラメント配置になっているハロゲンランプの配置である．もう一つは，Fig.1(b)に示した回転楕円面鏡の下方傾斜である．先ず，Fig.1(a)に示したように平板状のフィラメント配置が水平となる従来の水平配置と垂直となる垂直配置のそれぞれで Pr:LuAG 結晶の育成を行い，比較した．従来の IR-FZ では，Fig.1(a)に示したようにハロゲンランプと溶融帯が形成される集光位置は同一水平面内にあるが，Fig.1(b)に示したように下方に傾斜させた条件で Pr:LuAG 結晶の育成を行って比較した．傾斜角度 θ は下方傾斜の場合に負の値をとり，上方傾斜の場合に正の値をとると定義した．

育成結晶は成長方向と垂直に切断し，断面を観察した．観察されたグレインのいくつかについては背面ラウエ X 線回折像を撮影し，方位を比較した．また，育成中の固液界面形状を観察するために育成中の溶融帯を原料と育成結晶の回転を止めた後にランプをオフすること急冷固化し，育成方向と平行に切断する実験も結晶育成とは別に行った．切断面の観察から溶融帯形状を特徴づけるいくつかのパラメターを定義し，下方傾斜により生じる界面形状の変化を議論する．

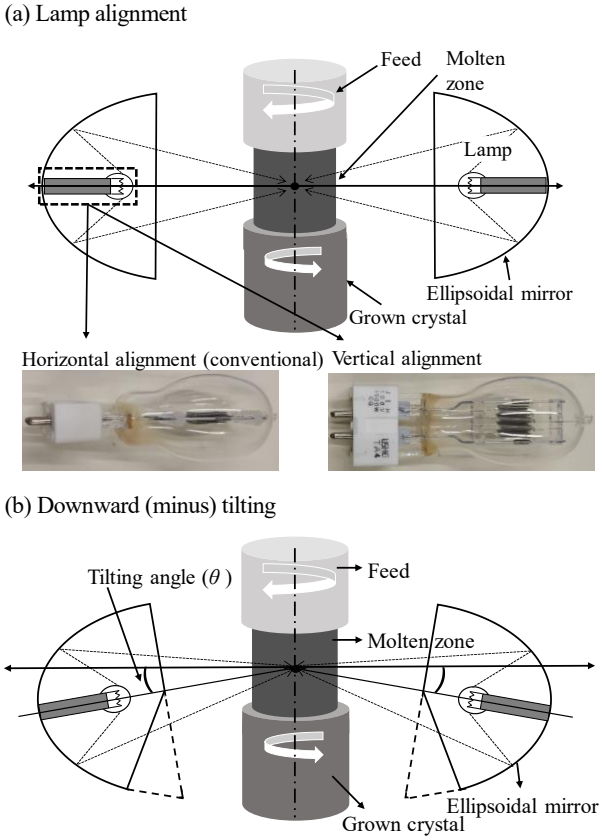


Fig. 1 Schematic illustration of the experimental setup for (a) the lamp alignment and (b) the downward (minus) tilting of the M-L systems.

3. 結果および考察（Results and discussion）

Fig. 2(a)-(c) は，様々な条件で育成した 1.0at%Pr を添加した LuAG 結晶の写真である．育成結晶断面写真も合わせて示している．Fig. 2(a)は，傾斜させない鏡配置でかつ，水平のフィラメント配置となる従来の配置で育成した結晶の写真である．育成結晶は不透明で多数のクラックが生じていた．Kitamura らは保温管の使用により $Y_3Al_5O_{12}$ に生じた類似のクラックの発生を抑制できたと報告しているが [12], 本研究に用いた赤外線加熱炉で保温管を用いると Pr:LuAG の溶融が困難であった．Fig. 2(b)と(c)はフィラメントの垂直配置，回転楕円面鏡の下方傾斜，それぞれの条件で育成した結晶である．定量的な評価は困難であるが，これらの条件では育成結晶の透明度が改善された．結晶断面の写真では，すべての試料で放射状のクラックが kn 殺されるものの，Fig. 2(a)と(b)に観察されたリング状のクラックが Fig.2(c)では抑制されていたことに加えて放射状のクラックも減少していた．

Fig. 3(a)と(b)は，Fig.2(a)と(c)の結晶のスライス体の様々な表面位置で得られた背面ラウエ回折パターンである．クラックを挟んだそれぞれのラウエパターンは同一の結晶方位であることから，クラックは結晶育成後の冷却過程で生じたと推定される．このことは，Fig. 4(a)-(c)に示した Pr:LuAG 結晶育成中の溶融帯近傍の様子からも示唆され

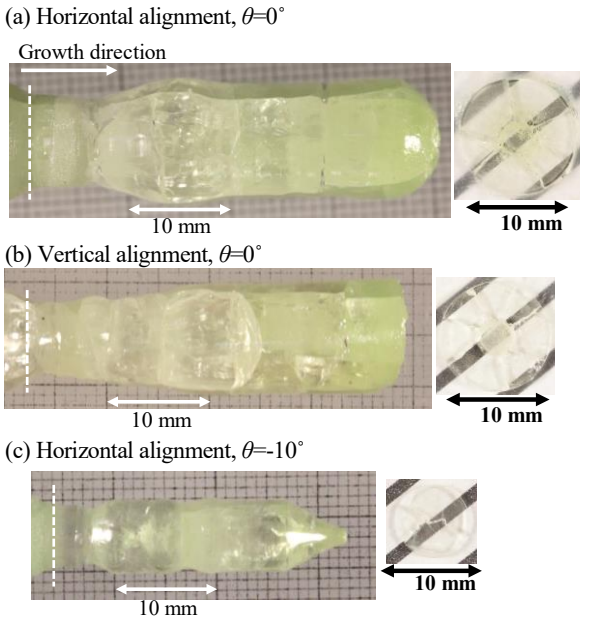


Fig. 2 1.0at% Pr-doped LuAG crystals grown under various conditions. (a) Non-tilted horizontal lamp alignment; (b) Non-tilted vertical lamp alignment; (c) Downward (minus) tilted horizontal lamp alignment.

る．溶融帯下部の育成結晶は Fig.2 の育成結晶写真に比べてクラックも少なく，透明である．また，すべての育成において溶融帯表面近傍の育成結晶と溶融帯の固液界面位置に比べて溶融帯中心の育成結晶と溶融帯の固液界面位置が低く，育成結晶と溶融帯の固液界面が凹型となっており，その凹型度合いは，従来配置の Fig. 4(a)とフィラメントを垂直配置にした Fig. 4(b)で大きく，回転楕円面鏡を下方傾斜させた Fig. 4(c)で小さいことが示唆された．つまり，フィラメントの配置よりも回転楕円面鏡の下方傾斜により，固液界面形状が平坦に近くなり，それに伴って育成結晶に生じたリング状のクラックが抑制されたことが示唆された．

Fig. 5 は固液界面形状をより明瞭に観察するために育成中の溶融帯を急冷固化し，育成方向と平行にスライスした試料の写真である．Fig. 5(a)は，従来の水平配置で育成した Pr:LuAG 溶融帯近傍の急冷固化体であり，Fig. 5(b)は，回転楕円面鏡を下方傾斜させた条件で育成した Pr:LuAG 溶融帯近傍の急冷固化体である．Fig. 4 に示した結晶育成中の溶融帯近傍の様子から示唆された通り，どちらの条件でも溶融帯と育成結晶の固液仮面形状は凹型をしているものの，回転楕円面鏡の下方傾斜によって平坦に近づくことが分かった．また，Fig. 5(a)の従来の水平配置では界面形状が著しい凹型を示しているだけでなく，界面の屈曲部分からクラックが育成方向と平行に生じており，これがリング状クラックの要因であることも分かった．

育成結晶と溶融帯の界面の高さ h を L-L’で定義すると h は負の値をとり，平坦な界面ではゼロに近づく．界面の凹型度合いは，育成結晶の半径を r_c とすると，h/r_c で評価できる．

Fig. 6 に h/r_c の θ 依存性を示した．h/r_c は Fig. 4 に示した結晶育成時の溶融他近傍の様子からも求めることができることから Fig. 5 の急冷固化体に加えて Fig. 4 の結晶育成時の溶融帯様子から得られる h/r_c についても示して比較した．h/r_c の値は，互いに近く，θ 依存性も類似していた．θ を 0° から-10° に下方傾斜させることで h/r_c の値は，増加し，0 に近づき，界面形状が凹型から平坦化されることが定量的に評価できた．下方傾斜が凹型界面を制御するのに有効であることがわかった．

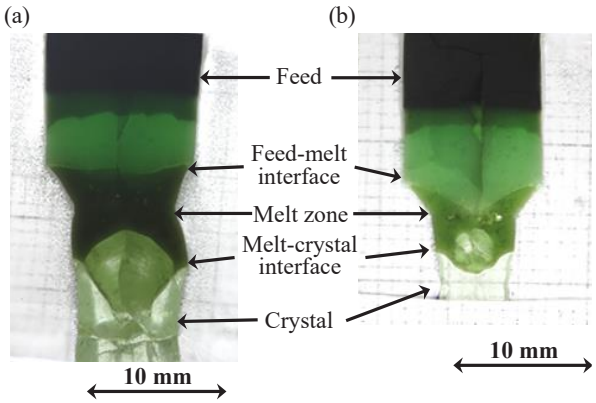
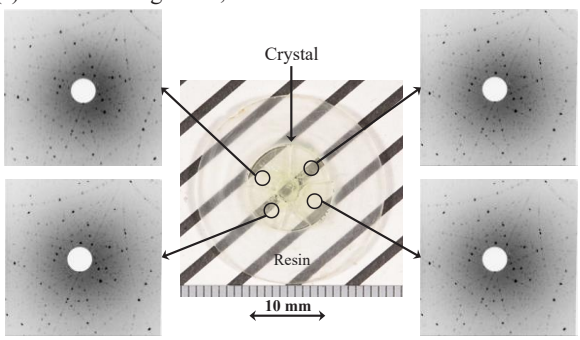


Fig. 5 Quenched samples around the convergent heated area sliced along the growth direction. (a) θ=0°, (b) θ=-10°.

(a) Horizontal alignment, θ=0°



(b) Horizontal alignment, θ=-10°

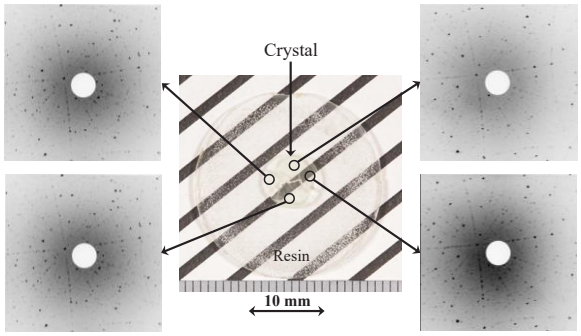


Fig.3 Laue X-ray diffraction images observed on the various surface positions of the sliced samples of the crystals grown in (a) the non-tilted condition and (b) the downward (minus) tilted condition.

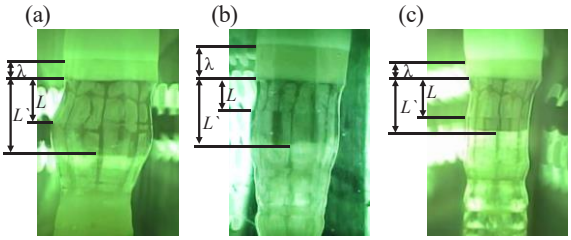


Fig. 4 Images of molten zone area during crystal growth under various convergent conditions in (a) horizontal lamp alignment and non-tilted conditions, (b) vertical lamp alignment and non-tilted conditions, and (c) horizontal lamp alignment and downward (minus) tilted conditions. λ, L, and L` show the penetration depth of the melt toward the feed rod, zone length at the peripherical area, and the zone length at the core area of the molten zone.

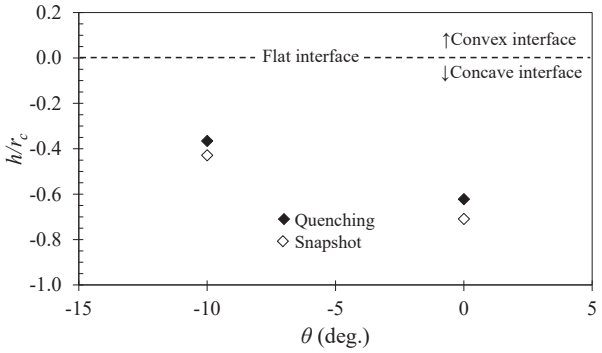


Fig. 6 θ dependencies of h/r_C for the quenched samples.

4. まとめ（Conclusion）

赤外線集中加熱浮遊帯溶融法による Pr:LuAG 結晶の育成に対するランプフィラメント配置と回転楕円面鏡の下方傾斜の効果を調べた．従来の条件で，Pr:LuAG 結晶を育成すると育成結晶は不透明で，育成結晶中に多数のクラックが観察されただけでなく，リング状のクラックと多数の放射状のクラックの発生が育成結晶の断面観察からわかった．急冷固化体の観察から溶融帯と育成結晶の固液界面が著しい凹型をしており，界面の屈曲部分とリング状クラックの生成が関係していることが示唆された．回転楕円面鏡を下方傾斜させると育成結晶の透明度が改善されただけでなく，クラックも減少した．更にリング状のクラックが抑制され，放射状のクラックも減少した．固液界面の凹型度合いも改善され，平坦に近づいた．こうしたことから，回転楕円面鏡の下方傾斜は，Pr:LuAG 結晶の育成で生じる凹型解明形状と育成結晶の欠陥低減にゆうこうであることがわかった．

謝辞（Acknowledgement）

本研究の一部は東北大学金属材料研究所吉川彰教授，横田有為准教授，黒澤俊介准教授の支援によりなされました．これらの支援に対し，深く謝意を示します．

引用文献（Reference）

1) H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, A. Krasnikov, K. Kamada, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth,* **2006,** 287, 335.
2) K. Kamada, T. Yanagida, T. Endo, K. Tsutumi, M. Yoshino, J. Kataoka, Y. Usuki, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, *J. Cryst. Growth,* **2012,** 352, 91.
3) S. M. Koohpayeh, D. Fort, J.S. Abell, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.,* **2008,** 54, 121.
4) I. Tanaka, J. Yamamoto, Y. Mori, H. Tanabe, MKR. Khan, H. Kojima, *Phsica C*, **1994**, 225, 185.
5) M. Higuchi, K. Kodaira, *Mater. Res. Bull.* **1994,** 29, 545.
6) M.M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, *Cryst. Growth Des.,* **2014,** 14, 5117-5121.
7) S. Watauchi, M. Suzuki, M. Nagao, I. Tanaka, *J. Cryst. Growth,* **2018,** 496-497, 69.
8) M.A.R. Sarker, S. Watauchi, M. Nagao, T. Watanabe, I. Shindo, I. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, **2010,** 312, 2008.
9) M.A.R. Sarker, S. Watauchi, M. Nagao, T. Watanabe, I. Shindo, I. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, **2011,** 317, 135.
10) S. Watauchi, M.A.R Sarker, M. Nagao, I. Tanaka, T. Watanabe, I. Shindo, *J. Cryst. Growth,* **2012,** 360, 105.
11) M.M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, *J. Cryst. Growth,* **2016,** 433, 24.
12) K. Kitamura, S. Kimura, K. Watanabe, *J. Cryst. Growth,* **1982,** 57, 475.

共晶体シンチレータの特性評価と応用

研究代表者：広島大先進理工 高橋 弘充
研究分担者：広島大先進理工 眞武 寛人　今澤　遼

Characterization and application of eutectic scintillators

Hiromitsu Takahashi, Hiroto Matake, Ryo Imazawa
Physics Program, Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8526

Keywords: Eutectic scintillators, photodetectors, X-rays, Gamma-rays

Photoelectron trajectories of photoabsorption process contains polarization information. Directions of Compton-scattered electrons are used to determine those of the input gamma-rays. However, the range, the distance until the electron stops, is the order of mm even in gas detectors, and it is difficult to measure the range in high-density semiconductor and/or scintillator detectors. We study the characteristics of ~μm-segmented eutectic scintillator developed by Yoshikawa group and read out the signal with CMOS detectors with the pixel size of ~μm. Using SPring-8 beamline, we confirmed that CMOS can detect the scintillation light and the scintillator has the higher stopping power than CMOS itself.

1. はじめに

光電吸収の光電子やコンプトン散乱時の反跳電子の動きは、入射光子の偏光情報を保持しており、検出することができればX線やガンマ線の偏光検出に利用できる。また硬X線やMeVガンマ線は、コンプトン散乱が支配的である。人工衛星においてこの帯域の天体信号を検出する際には、宇宙線による物質の放射化などバックグラウンドの寄与が大きく、コンプトン散乱のエネルギーと位置によるコンプトン運動学から天体信号とバックグラウンドの判定が必要不可欠である。反跳電子も検出することができれば、もう1つ情報が加わることでバックグラウンド除去能力が格段に向上する。しかし上記の目的のために電子を検出することは、その飛程が短く（密度の薄いガス検出器でも1㎜オーダー）ため、密度の高い半導体検出器やシンチレータでは難しい。近年、半導体検出器ではCMOSセンサーにより数μmのピクセルサイズが実現し、光電子の飛程の検出可能性が研究されている。本研究では、吉川研究室で開発された数μmにセグメント化された共晶体シンチレータを用い、密度の高いシンチレータにおいて、光電子や反跳電子の飛跡の検出を目指す。

2. 実験方法

今年度は、共晶体シンチレーション光がCMOSセンサーで読み出せるかを初めて実験した。共晶体シンチレータは吉川研究室で開発・製作された $GdAlO_3$:Ce/α-Al_2O_3 を利用した。このシンチレーション光がCCD検出器で読み出せることはすでに先行研究で報告されている[1]。CMOSセンサーは大阪大学・林田准教授から2.5μm ピクセルのものを借用した。CMOSセンサー表面に汚れや傷が付くのを避けるため、今回はシンチレータとCMOS表面は接着させることなく、1mm程度の隙間を空けて設置した。シンチレータの厚みが260μmと薄いため、SPring-8のBL20において、25 keVのシンクロトロンX線を照射した。

3. 結果および考察

図1は、500 ms積分で取得した25 keVのX線イメージである。共晶体シンチレータを設置した周囲では設置に利用したカプトンテープにより、X線が吸収され、イベント数が少ない。一方で、共晶体シンチレータを設置した中央の四角い領域では、イベント数が増加していることが分かる。この結果は、シンチレーション光を利用したCMOSセンサーでも検出可能であることを示す。またシンチレータ部では外側のCMOS単体領域よりもイベント数が多いことから、CMOS単体よりもシンチレータの方が阻止能が高いことも実証することができた。

今後は、シンチレータからの位置情報を広げることなくCMOSへ伝えるため、CMOSセンサーにダメージを与えずに共晶体シンチレータを設置する方法を試す。

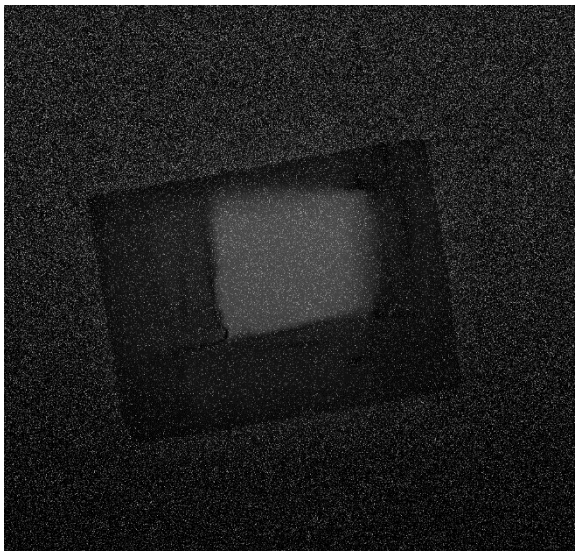


図 1: 共晶体シンチレータと CMOS センサーの組み合わせに、25 keV の X 線を照射して取得したイメージ。中心の淡い四角い領域に共晶体シンチレータシンチレータが設置されており、シンチレーション光が CMOS センサーで検出されていることが分かる。周囲の暗い領域では、設置に使ったカプトンテープにより X 線が遮蔽されている。外側では CMOS センサー単体で X 線が検出されている。

4. まとめ（Conclusion）

数μm の結晶構造を持つ共晶体シンチレータを数μm の位置分解能を持つ CMOS センサーで読み出すことで、阻止能が高くかつ超高解像度の放射線検出器の実現が可能である。今回は、利用予定の共晶体と CMOS センサーにより、シンチレーション光が読み出せることを SPring-8 の X 線（25 keV）を利用して実証した。今後は、位置情報を保ったまま信号を読み出せるように検出器の改良を進める。

謝辞（Acknowledgement）

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、共晶体シンチレータのサンプルを提供していただくとともに、今後の実験方法の改善について助言をいただきました。大阪大学の林田准教授にも CMOS センサーをお借りしました。ここに感謝の意を表します。

引用文献（Reference）

1) S. Yamamoto, K. Kamada, & A. Yoshikawa: Scientifc Reports 8 3194 (2018)

C:　物質創製研究部

Materials Development Division

$Au_{1-x}Ag_xTe_2$ sylvanite の結晶構造精密化と金化合物の熱電特性

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 refinement of $Au_{1-x}Ag_xTe_2$ sylvanite and thermoelectric properties of gold compounds.

Akira Yoshiasa[1], Akihiko Nakatsuka[2], Makoto Tokuda[3], Kazumasa Sugiyama[3]
[1] Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555
[2] Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: krennerite, sylvanite, gold compound, thermoelectric material, single crystal XRD

The knowledge about the atomic level structure, thermal vibration and chemical bonding characters is required to elucidate excellent physicochemical property and the high functionality of advanced materials. We report the recent results on the natural thermoelectric mineral sylvanite and krennerite. Sylvanite and krennerite are primary Au-Ag telluride minerals. The chemical compositions of sylvanite $Au_{1-x}Ag_xTe_2$ (x=0.320) from Emperor Mine, Vatukoula, Viti Levu, Fiji, and krennerite $Au_{1-x}Ag_xTe_2$ (x=0.132) from Cripple Creek, Colorado, USA were determined by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDS). Sylvanite structure is monoclinic with space group *P2/c* a = 8.9199(12) Å b=4.4852(4) Å c=14.6543(17) Å β=145.341(10)°; Z = 4, and was determined by single-crystal X-ray diffraction; it refined to R_1 = 0.0307 (wR2 = 0.0659) using 991 unique reflections with I > 2σ(I). Krennerite structure is orthorhombic with space group *Pma2* a = 16.6186(3) Å b=8.8376(7) Å c=4.4826(10) Å; Z = 2, and refined to R_1 = 0.0457 (wR2 = 0.0936) using 1715 unique reflections with I > 2σ(I). *Pma2* 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 0.083(16). Au and Ag atoms in both structures occupy several distorted octahedral sites composed of Te atoms. In each structure, there is a site occupied only by Au. In both structures, the planer 4-coordinated Au sites constitute sheet structures, and the sheets are connected by Te-Te bonds. The Te-Te bonds have the covalent bond distance with <2.9 Å and consist a dumbbell-type Te_2 molecule and Te_3 group (Te-Te-Te). This study revealed that the chemical formulae of sylvanite and krennerite are expressed as $(Au^{+1}_{1-x}Ag^{+1}_x)Au^{+3}[Te_2]^{2-}_2$ and $(Au^{+1}_{2-x}Ag^{+1}_x)Au^{+3}_2[Te_3]^{2-}[Te_2]^{2-}_2[Te]^2$, respectively.

1. 緒言（Introduction,）

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 $AuTe_2$, sylvanite $(Au,Ag)_2Te_4$, krennerite $(Au,Ag)_2Te_4$, petzite Ag_3AuTe_2 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 $AuTe_2$ 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^+と Au^{3+}の安定性が知られているが、Au^{2+}は不安定である。Fe^{2+}である pyrite FeS_2 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、sylvanite や krennerite の国内での報告はあるが稀である。

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や超電導特性を有する Ag_3AuTe_2 sylvanite と krennerite の結晶構造精密化についての研究詳細を主に報告する。Sylvanite と krennerite は、銀と金の比が不明確な定比化合物であると提案されてきた。それぞれ空間群 *P2/c* と *Pma2* として記載されているが、空間群 *Pma2* 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。この構造では大きくゆがんだ Te 八面体席を Au と Ag が占有すると記載されてきたが、(Au,Ag)-Te 距離や Te-Te 距離の値のばらつきが極めて大きい。テルル間の距離も他のテルル化合物よりもかなり短い距離が観測される。これらの金銀鉱物・金銀化合物の研究は化学結合論としても重要である。異なった化学組成と結晶構造の出現やインコメンシュレート構造出現の原因は、よく分っていない。両構造の構造の精密化と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でも重要である。Sylvanite と krennerite 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、金とテルル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、その他の金化合物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. 実験方法（Experimental procedure）

世界各地で産出するsylvaniteとkrenneriteの試料を熊本大学や国立科学博物館、各大学所蔵品結晶から探査し、最も研究に適した試料を見出した。熊本大学所蔵のフィジー、Emperor Mine, Vatukoula, Viti Levu産単結晶sylvaniteと国立科学博物館所蔵のUSA、Cripple Creek, Colorado産krennerite単結晶を.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。多くの分析ポイントでのAuとAgのモル比の変動を観測し、定比性を確認した。いずれの組成もこれまで、解析されたことのない組成を有していた。他の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、sylvaniteとkrenneriteの単結晶X線回折実験を実施した。 消滅測から、空間群P2/c とPma2が確認できた。

精密化ではスムーズに残差因子R1 = 0.0457と0.0307に収束した。 各陽イオン席での席占有率Ag / Auを精密化し、AgとAuの各席での陽イオン分布と固溶体の不形成、化学分析値との一致が確認さた。krennerite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0.083(16)となり、絶対構造が決定できた。

AuおよびTe L_{III}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。関連物質の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。

3. 結果および考察（Results and discussion）

我々の結果は、過去に Tunell and Murata（1950）や Pertlik（1984）らによって提案された sylvanite と krennerite の構造モデルを支持する結果を得た。彼らは、精密構造や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は異なる。Tunell and Murata（1950）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る。各試料の Ag の含有量は異なるが、いずれも Au のみが占有する席がある。図 1 は、大きくゆがんだ八面体より形成された層を用いて sylvanite と krennerite の構造を表している。構造内には Te-Te 共有結合の Te_2 分子と Te-Te-Te 共有結合による Te_3 group が形成されている。

得られた構造情報を表 1 に示す。また図 2 に歪んだ八面体サイトの(Au_xAg_{1-x})-Te 距離と Au 含有量(x)の関係を示している。Ag^{+1}、Au^{+1}、Te^{-2} 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。2.6-2.7 Å の結合距離は共有結合性を反映して短いが、3.0Å 以上の距離はファンデルワールス結合を示している。Te-Te 結合距離は 2.83-2.88 Åの範囲にあり、3Åよりも長い(Au,Ag)-Te 距離よりも短く、これら八配位席とするよりも、４配位席として構造を取り扱ったほうが的確に物性が議論できる。(Au_xAg_{1-x})-Te 距離と配位環境から各席の Au の価数を推定した。Au-Te 距離は petzite の２配位[1]から calaverite の６配位まで変化し、３価と１価での距離の違いを確定できた。いずれもこれまで提案されてきたイオン結合の結合距離と純粋な共有結合の中間に

位置する値であった。共有結合へのいくらかのイオン性の寄与が認められる。Au のみにより占有される席は、短い4配位の平均距離の Au^{+3} を示し、sylvanite や krennerite と関連鉱物でほぼ同じ距離であった。金と銀が占有する他の席では、銀の占有量に関連して、系統的に平均の(Au,Ag)-Te 距離が変化している。Au と Ag が共に固溶する席では Au と Ag は Au^{+1} として扱うことができる。これらの結果から krennerite の化学式として、$(Au^{+1}_{2-x}Ag^{+1}_{x})Au^{+3}_{2}[Te_3]^{2-}[Te_2]^{2-}_{2}[Te]^{2}$,、sylvanite の化学式として、$(Au^{+1}_{1-x}Ag^{+1}_{x})Au^{+3}[Te_2]^{2-}_{2}$ が提案できる。今回成果として、AuTe2 組成端成分の calaverite のインコメンシュレート構造出現の原因を説明できるモデルの提案も行え、国際誌に公表する。

構造解析から得られた各原子の異方性原子変位パラメーターを用いてデバイ温度を見積もった。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 θ_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 θ_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[1,2]。大きな熱振動パラメーターと低いデバイ温度が観測された。観測された異方性温度因子を使用して各原子の θ_D を決定した。本研究により、デバイ温度は Te の振動モードが担っており、高い電気伝導度と低い熱伝導度を持ち、優れた熱伝導特性を有するこれらの金化合物鉱物の物性の本質を知ることができた。

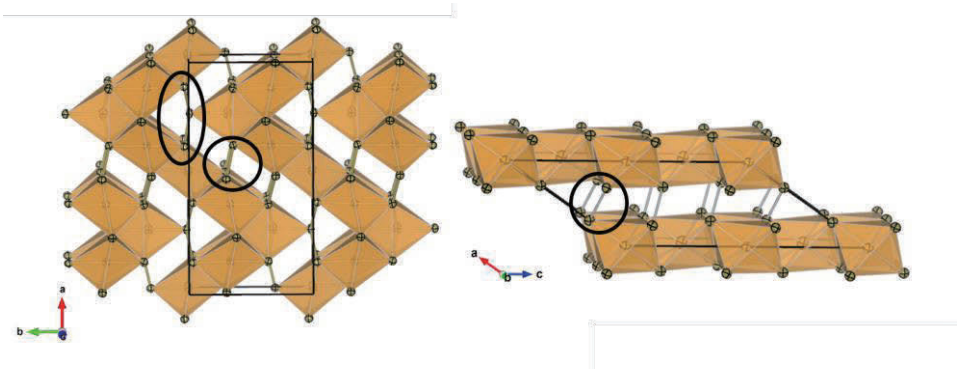


図 1. Crystal structures of krennerite and sylvanite, showing the layers formed by the distorted octahedron. The Te-Te bonds consit the dumbbell-type Te_2 molecule and the Te_3 group (Te-Te-Te).

TABLE 1. Crystallographic data, data collection parameters and refinement parameters for krennerite and sylvanite.

Mineral name	**Krennerite**	**sylvanite**
Formula by site occupancy model	$(Au_{0.792(12)}Ag_{0.208})Au_{0.683(12)}Ag_{0.317})Au_2Te_8$	$Au(Au_{0.345(5)}Ag_{0.655})Te_2$
a **(Å)**	**16.6186(3)**	**8.9199(12)**
b**(Å)**	**8.8376(7)**	**4.4852(4)**
c**(Å)**	**4.4826(10)**	**14.6543(17)**
β **(°)**	**90**	**145.341(10)**
V **(Å³)**	**658.35(16)**	**333.41(8)**
Z	**2**	**4**
Space group	***Pma2***	***P2/c***
Crystal size (mm)	**0.0* × 0.0* × 0.0***	**0.0* × 0.0* × 0.0***
Radiation used (Å)	**Mo Kα 0.71069**	**Mo Kα 0.71069**
Diffractometer	**R-AXIS RAPID**	**R-AXIS RAPID**
Monochromater	**graphite**	**graphite**
Method	**oscillation**	**oscillation**
2θ range (°)	**6.7–61**	**8.0–61**
Index ranges	**-23 ≦ h ≦ 23, -12 ≦ k ≦ 12, -6≦ l ≦ 6**	**-12 ≦ h ≦ 12, -5 ≦ k ≦ 6, -20≦ l ≦ 20**
No. of measured reflections	**1995**	**1023**
No. of independent reflections with $\lvert F_o \rvert \geq 2\sigma(\lvert F_o \rvert)$	**1715**	**911**
Rint/Rsigma	**0.1103 / 0.0848**	**0.0489 / 0.0548**
Goodness of fit = S	**1.006**	**1.076**
R1	**0.0457**	**0.0307**
wR2	**0.0936**	**0.0659**
Diff. peak and hole	**4.684 and -2.511 e/Å³**	**2.076 and -1.915 e/Å³**

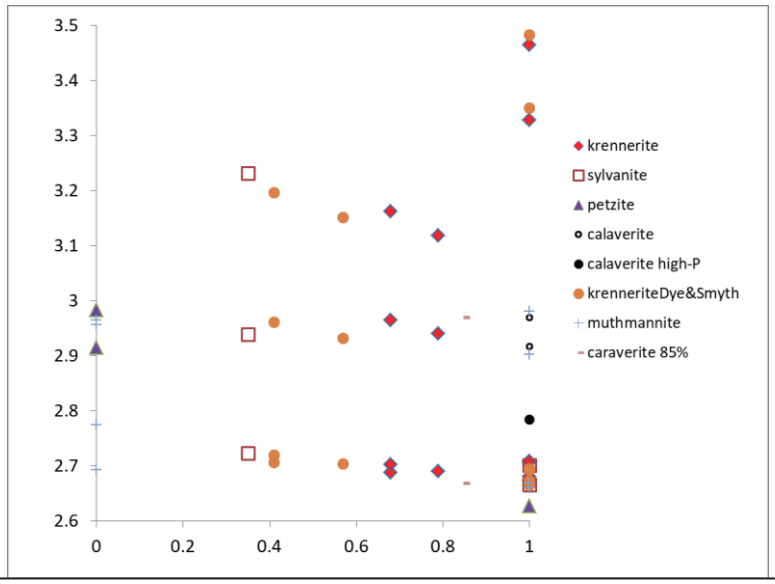


図 2. Relationship of the (Au_xAg_{1-x})-Te distances vs. the Au contents (x) of the distorted octahedral sites in krennerite, sylvanite and the related Au minerals [1].

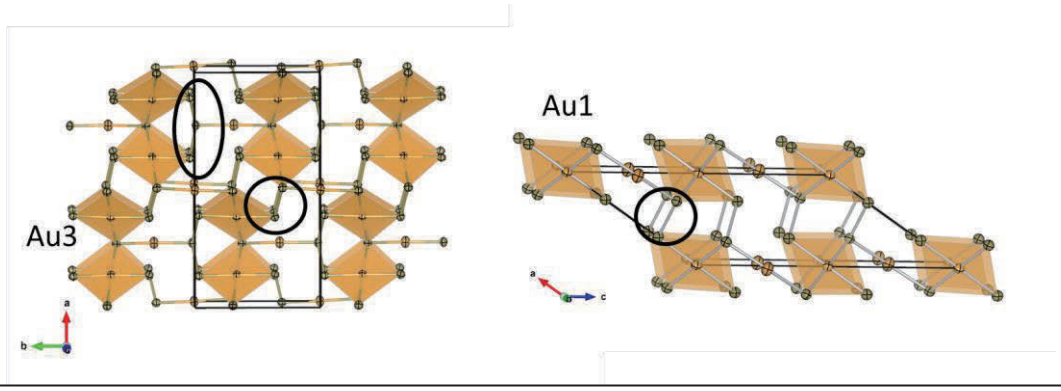


図 3. Crystal structures of krennerite and sylvanite represented by covalent and ionic bonds. All sites can be described as planer four coordinated sites

3. まとめ（Conclusion）

Sylvaniteとkrenneriteの構造精密化と化学分析を行い、結晶の詳細が明らかになった。天然産金化合物の特徴を今回の解析結果に基づき再構成した。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。熱電特性の機構について多くの知見が得られた。金銀鉱物の形成機構や農集過程の提案等は継続のテーマである。

Sylvaniteやkrennerite中の金の化学結合性は、共有性とイオン性の中間値である。XAFS測定もからも、数々の系統的な変化が観測された。Te L_{III}端XANESスペクトルは、Te_2やTe_3 groupの存在により明瞭な特徴あるパターンが観測される。Te-Te間の共有結合性は、構造の安定化と物性に影響を与えている。特徴的に強いTe-Te結合は、デバイ温度を引き上げる役割を果たしている。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[1]。sylvaniteやkrenneriteの熱電材料特性は、特に高い電気伝導性と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。

今期には別途、アンチモンとヒ素の局所構造が環境解析に応用できる成果も得ている [4]。黄鉄鉱型の半導体―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。

文献（Reference）

1) 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, https://doi.org/10.1107/S2052520619002166
2) 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
3) Crystal structure, large distortion of Zn tetrahedron and statistical displacement of water molecules in skorpionite. Tsubasa Tobase, Akira Yoshiasa, Satoshi Jinnouchi, Ginga Kitahara, Hidetomo Hongu, Makoto Tokuda, Maki Okube, Kazumasa Sugiyama. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 114 (2019) 178-188. doi:10.2465/jmps.180801
4) XAFS study of Sb and As in Cretaceous-Tertiary boundary sediments: an index of soiling of the global environment with dust and ashes from impact ejecta falls. Hidetomo HONGU, Akira YOSHIASA, Tsubasa TOBASE, Maki OKUBE, Kazumasa SUGIYAMA and Tsutomu SATO, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 114 (2019) 224-230. doi:10.2465/jmps.180927

地球外試料に含まれる鉄ニッケル合金の結晶構造と形成過程

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

Structural analysis of Fe-Ni metal in extraterrestrial materials and implications for their formation histories

Takashi Mikouchi, Atsushi Takenouchi[1], Kazumasa Sugiyama[2]
The University Museum, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033
[1]National Institute of Polar Research, Midori-cho, Tachikawa, Tokyo 190-8518
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Martian meteorites, shock metamorphism, maskelynite, recrystallization, olivine

Abstract: We performed mineralogical and crystallographic study of Erg Chech 002 (EC002) discovered in Algeria in 2020, which is a new Si-rich ungrouped achondrite, in order to better understand diversity of igneous processes occurred in the differentiated bodies in the early solar system. EC002 contains pyroxene megeacrysts reaching 1.5 cm that are likely xenocrysts as their Mg-rich compositions with homogeneous cores is distinct from groundmass phases. The Fe-Mg compositional gradient of orthopyroxene xenocrysts against the groundmass, now showing the pyroxene overgrowth, gives a cooling rate of about 1 ºC/yr from 1200 ºC to 800 ºC. The obtained fast cooling indicates a quenching episode at high temperature and is consistent with the presence of high-temperature polymorph of feldspar and silica phases as cristobalite and pseudo-orthorhombic tridymite. The presence of megacrystic xenocrysts embedded in the groundmass reflects a similar formation process to quenched angrites that commonly contain millimeter-sized Mg-rich olivine xenocrysts set in the fine-grained groundmass. Although the xenocryst species are different between them (EC002: pyroxene vs. quenched angrites: olivine), an igneous event such as impact melting or endogenous melting to trap deep interior rocks might be common in differentiated bodies in the early solar system.

１．はじめに (Introduction)

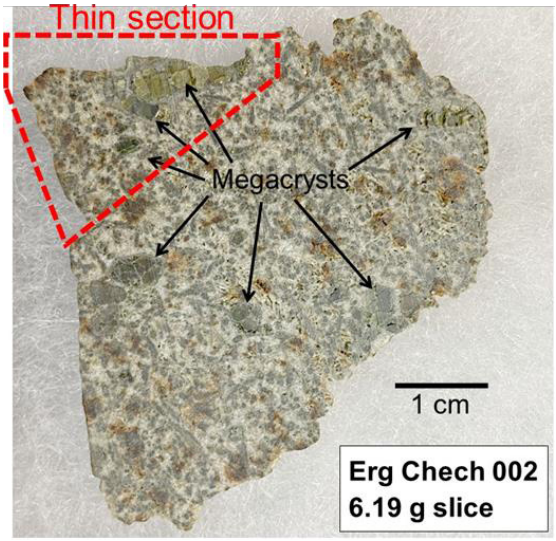
鉄ニッケル合金は、隕石をはじめとする地球外物質の主要構成物質の一つである。特に鉄隕石には、ニッケル量の少ない kamacite とニッケル量の多い taenite が共存している場合が多く、しばしばウイッドマンシュテッテン構造と呼ばれる格子状組織を形成している。また、その粒間には tetrataenite と呼ばれる別の鉄ニッケル合金相が存在することもあり、近年は磁性記憶素子としての有用性からも注目されている。これら鉄隕石の起源とされる母天体は、金属鉄コアを持つ高度に分化したタイプの天体を起源とするものが多いが、それらだけでなく、より後期（太陽系形成から数百万年後）に集積した天体で部分的な鉄ニッケル溶融成分が生じ、これがローカルに固化したような中度の分化天体の存在も指摘されている。2020 年度はコロナ禍により、金研への訪問ができなかったために、研究代表者の所属する機関で、鉄隕石をコアに形成したと考えられる分化天体で、太陽系形成最初期に結晶化したと考えられる新しい隕石 Erg Chech 002（EC002）の鉱物結晶学的研究を行ったので、ここではその結果を報告する。

２．試料および手法 (Samples and methods)

本研究では、6.2 グラムの EC002 のスライスから輝石巨晶を含むように薄片試料をまず作成した（図１）。薄片試料は光学顕微鏡で観察した後に、電子マイクロプローブ（日本電子製 JXA 8900L および JXA 8530F、いずれも東京大学に設置）で鉱物組成の分析を行った。また、結晶相の同定のために顕微ラマン分光を行った（日本分光製 NRS-1000）。

３．結果 (Results)

EC002 は、完晶質の火成岩組織を示し、主に輝石と長石（いずれもサイズ 1 mm 程度）で構成されていた。さらに、最大で 1.5 cm に達する輝石の巨晶が薄片内に複数個分布していた（図１）。この隕石の初期記載のデータベース [1] では、9 cm x 4 cm もの輝石巨晶が報告されている。輝石は偏光顕微鏡下での観察ではシャー



プな消光を示しており、衝撃変成の影響は認められない。輝石巨晶の化学組成は各結晶でコア部分は均質ながら多様な組成を示しており、直方輝石とオージャイトの両方が存在していた（図２）。最も Mg に富む直方輝石の組成は $En_{85}Wo_2$ であった。オージャイトの巨晶は直方輝石のマントル（$\sim En_{53\text{-}56}Wo_3$）で囲まれ、さらに最縁部が Fe に富むオージャイトであった（$\sim En_{40\text{-}45}Wo_{30}$）。

石基中の輝石は直方輝石（$\sim En_{55\text{-}45}Wo_{3\text{-}5}$）とオージャイト（$En_{40\text{-}35}Wo_{40}$）の複合結晶になっており、細い離溶ラメラ（数～10 ミクロン幅）を含んでいたが、直方輝石が主に結晶の中心部に位置していた。直方輝石とオージャイトの輝石組成から得られる平衡温度 [2] は約 800-900 ºC であった。

図１（左図）：今回の分析に用いた EC002 スライス。左上の赤い点線で囲まれた部分から薄片試料を作成した。“Megacrysts” が様々な化学組成を持つ輝石巨晶。

長石は輝石と共に主要構成鉱物であるが、自形～半自形の組織を示し、しばしば輝石と共晶を成していた。長石の組成はアルバイトで、$An_{20}Or_3$～An_5Or_6 の範囲で化学的ゾーニングを示していたが、細い（幅～10 ミクロン）刃状の離溶したカリ長石（$\sim An_4Or_{65}$）が結晶外縁部に見られた。カリ長石のラマン分光の結果は、サニディンであることを示しており [3]、高温での結晶化を示唆していた。副成分鉱物としては、クロム鉄鉱、イルメナイト、シリカ、トロイライト、Ca リン酸塩、鉄ニッケル合金であった。シリカのラマン分光の結果は、ほとんどの粒子がクリストバライトであったが、いくつかの粒子は擬直方晶系のトリディマイトとして存在していた。

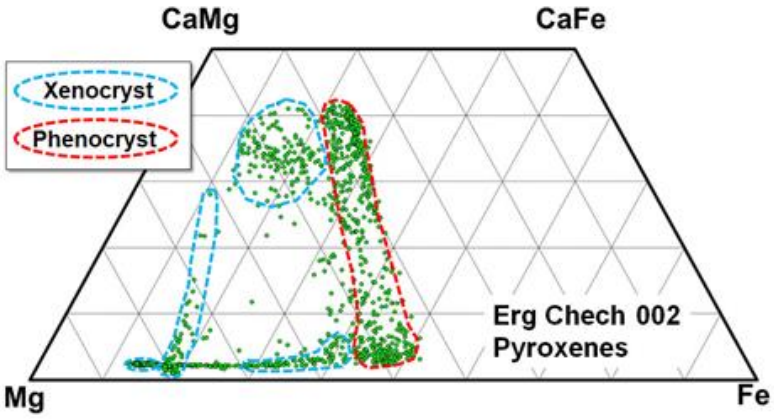


図２（左図）: EC002 に含まれる輝石組成をプロットした輝石台形。Xenocryst : 外来結晶。Phenocryst : 石基中に見られる輝石斑晶

４．議論と結論 (Discussion and Conclusion)

輝石の巨晶は均質な Mg に富むコア組成であり、石基とは明らかに非平衡であること、またリム部分で周囲の石基メルトと反応した組織が見られることから考えて外来結晶と考えられる。このような外来結晶が、石基を結晶化させたマグマ中に取り込まれることでリム部分にオーバーグロースを生じたが、コアとの間に元素拡散が起こり、特に Fe-Mg 組成に顕著に組成変化が記録されている。このような輝石組成変化は、元素拡散係数を用いて、温度範囲と決めることで、冷却速度の推定に用いることができる [4]。石基メルト組成はコンドライトの 1200 度程度での部分溶融液組成と似ていることから、1200 度から、輝石平衡温度で得られている 800 度までの冷却を仮定した場合、1 ºC /年で冷却されると輝石に観察される Fe-Mg の化学的ゾーニングプロファイルとよく一致することが明らかになった（図３）。

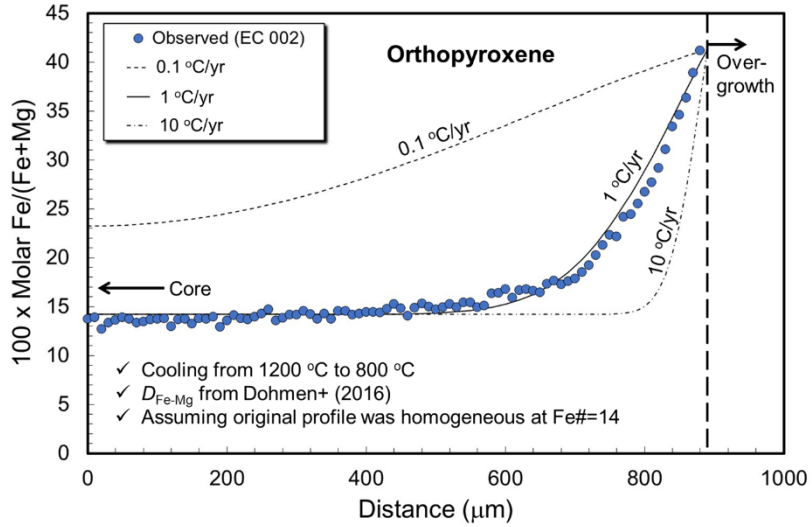


図 3（左図）: EC002 中の輝石外来結晶の Fe-Mg ゾーニングプロファイルから計算した冷却速度。1 ºC /年の冷却速度が分析値とよく一致する。

このように粗粒の岩石組織を形成する冷却速度としては速い値が得られたが、このことは、カリ長石が高温相のサニディンであること、シリカがクリストバライトと擬直方晶系トリディマイトであることと調和的である [5]。

EC002 の酸素同位体組成は、HED 隕石とアングライトの中間的であるが、EC002 の長石はアルバイトであり、バルク組成が Si やアルカリ元素に富むことから、岩石鉱物学的な特徴はどちらの隕石グループとも明らかに異なっている。しかし、アングライトには EC002 で見られるような巨晶の外来結晶を含む特徴がある。アングライトには、細粒の石基中に Mg に富むカンラン石の数ミリメートルサイズの外来結晶が知られており [6] 、外来結晶がメルト中に取り込まれて急冷したという結晶化過程は EC002 と非常によく似ていると言える。EC002 は結晶化年代が Al-Mg 年代測定により 4565 Ma と求められており [7]、同様の古い形成年代（4564 Ma）を持つアングライトと共に、巨晶の外来結晶が急冷環境でマグマ中に取り込まれる結晶化過程は、太陽系最初期に存在した分化天体では、きわめて普遍的であったことが示唆される。このような結晶化過程が天体内部でのマグマ溶融でできたか、もしくはインパクトによる衝撃溶融でできたかははっきりせず、さらなる分析が必要である。

引用文献（References）

[1] https://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php?code=72475.
[2] Nakamuta Y. et al. (2017) Meteorit. Planet. Sci., 52, 511-521.
[3] Freeman J. J. et al. (2008) Canadian Mineral., 46, 1477-1500.
[4] Mikouchi T. et al. (2001) Meteorit. Planet. Sci., 36, 531-548.
[5] Ono H. et al. (2019) Meteorit. Planet. Sci., 54, 2744-2757.
[6] Mikouchi T. et al. (1996) Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites, 9, 174-188.
[7] Chaussidon M. et al. (2021) Lunar Planet. Sci., LPI Cont. No. 2548, #2222.

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：芝浦工大院理工 山本 文子
研究分担者：東北大金研 杉山 和正、芝浦工大院理工 菊地 優平

Crystal structure and functional properties of mercury including transition-metal oxides of group nine prepared by high-pressure method

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

Keywords: high-pressure synthesis, 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, Ba)–(Co, Rh, Ir)–O systems. The single and polycrystalline samples were prepared by the solid-state method at ambient (0.1 MPa) and high pressure (~ 4 GPa) at Shibaura Institute of Technology (SIT). The compositional, thermal, electrical, and magnetic properties were measured at SIT, and the structure refinements using a single crystal were studied at IMR, Tohoku University. In the previous work at collaboration between SIT and MIR, we reported synthesis a new novel compound, $Sr_{10}Ir_{12}O_{37}Cl$ and refined the crystal structure is based on the $KSbO_3$-type. In this work, we studied $(Sr_{1-x}Ba_x)_{10}Ir_{12}O_{37}Cl$ to know the size effects (a partial substitution with the larger ion) on the structural and physical properties.

1. 緒言

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、$Hg_2Ru_2O_7$[1]や $Hg_{0.4}ReO_3$[2]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。ここ数年は、Hg および Sr（Hg と電荷同じで大きさが近い）と第 9 族遷移金属(Co, Rh および Ir)の複合酸化物において、高圧合成法を用いた新物質探索を行っている。前年度は、$KSbO_3$ 型を基本構造とする Sr-Ir-O 系で新しい複合金属酸塩化物 $Sr_{12}Ir_{10}O_{37}Cl$ の合成に成功し、その精密結晶構造解析を報告した。本年度は、この物質の Sr サイトの一部を Ba で置換した試料を合成した[3]ので、その組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 $SrCO_3$, $BaCO_3$, IrO_2nH_2O の混合物をアルミナるつぼに投入し、これに倍量程度のフラックス（KCl, $BaCl_2 2H_2O$）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 $SrIrO_3$, $BaIrO_3$ を前駆体とし、これに IrO_2 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 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。

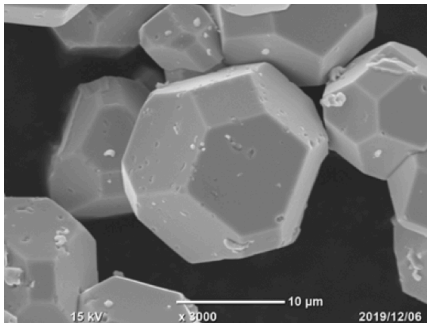


図１ $(Sr_{1-x}Ba_x)_{10}Ir_{12}O_{37}Cl$ の SEM 像
x=0.2, 800 ℃焼成, フラックス KCl

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。15μm 程度の単結晶（図１参照）をガラスキャピラリー先端に接着し、室温、大気中で回折強度測定した。測定装置は XtaLAB Synergy(Rigaku)、入射 X 線は Mo*K*α線、構造解析ソフトは SHELXL-2014 を用いた。

3. 結果および考察

$(Sr_{1-x}Ba_x)_{10}Ir_{12}O_{37}Cl$（仕込み組成 x = 0–0.5）の試料合成を常圧（大気中、酸素中）及び高圧（金カプセル封入）において行った。常圧酸素気流下で合成した試料の粉末 XRD を図２（上）に示す。x=0.2 では，大気中と酸素中で大きな差はなかった。一方、x=0.5 では大気中では多量(40%以上)の不純物が見られたが、酸素気流中の焼成では少量しか見られなかった。4GPa の高圧下での合成では、常圧酸素下の結果とほぼ同様であったが、ピーク幅はやや広かった。これらの試料の化学組成を SEM-EDX を用いて調べたところ、Ba 量が仕込み組成より有意に多かった。、これはフラックスとして用いた $BaCl_2$ から取り込まれたためと考えられる。これらの多結晶体の物性は、ほぼ温度依存性のない常磁性金属であった。これは歪んだペロフスカイト型構造を有する $SrIrO_3$ に類似し[4]、*5d* 遷移金属の３次元 IrO_6 ネットワークを有する物質に共通の特徴と言える。

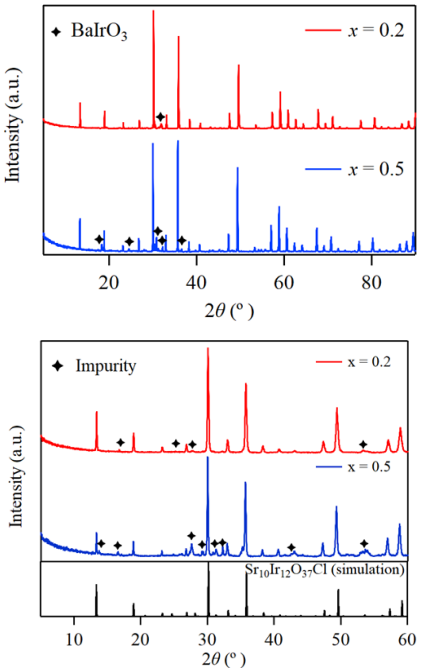


図２　$(Sr_{1-x}Ba_x)_{10}Ir_{12}O_{37}Cl$ の粉末 XRD
(上)常圧酸素気流中及び
(下)高圧 4 GPa での合成

いずれも条件を最適化することで単結晶を得ることができた（図１）。ただし、結晶のサイズは最大でも 20 μm と Sr のみの時に比べて小さかった。これらのうち、比較的良質の単結晶が得られた試料匂いて結晶構造精密化を行った。その原子座標のパラメータを表１に示す。構造はアルカリ土類元素が Sr のみだった時と基本的には同様だが、Cl を取り込んだ形での秩序構造は明瞭には観察されなかった。そのため組成、格子定数とも、Ba 無置換の時の約 1/2 となった。また、結晶構造解析からも Ba は仕込み組成より多く取り込まれていることが示された。

今後は、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や Ir サイトに Ru を置換することで、サイズや電荷が、この化合物の結晶構造や物性に与える影響を調べたい。

表１　$(Sr_{1-x}Ba_x)_4Ir_6O_{19}$ (仕込み $x = 0.2$)単結晶の原子パラメータ
SG: *Im-3* (No. 204), $a = 9.38011(7)$, $R = 1.53\%$

Site	Occ.	Wyck.	*x*	*y*	*z*	U_{iso} (Å^2)
Ir1	1.0	12e	0	1/2	0.65702(2)	0.00497(6)
Sr1	0.27	16f	0.64495(14)	0.64495(14)	0.64495(14)	0.0095(4)
Ba1	0.23	16f	0.7033(4)	0.7033(4)	0.7033(4)	0.064(2)
O1	1.0	24g	0.8356(4)	1/2	0.7907(4)	0.0112(6)
O2	1.0	12d	0.3575(5)	0	0	0.0087(8)
O3	1.0	2a	0	0	0	0.019(3)

4. まとめ

芝浦工大において、$(Sr_{1-x}Ba_x)_{10}Ir_{12}O_{37}Cl$（仕込み組成 x = 0–0.5）の試料合成を常圧下（大気中、酸素中）及び高圧下（4 GPa）で行った。金研杉山研究室において、単結晶試料(x=0.2)X 線精密構造解析を行い、原子位置パラメータを得た。結晶構造は Ba 無置換の時と基本的には同様であったが、Cl を取り込んだ形での秩序構造は明瞭には観察されなかった。

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) I. Pallecchi *et al.*, *J. Phys.*: *Condens. Matter* 28 (2016), 065601.

三次元トンネル構造をもつ GTS 型多孔性珪チタン酸塩の Sr イオン交換特性と結晶構造

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 徳田 誠 杉山 和正

Sr ion exchange property and crystal structure of GTS-type microporous titanosilicates

Akihiko Nakatsuka[1], Keiko Fujiwara[1], Akira Yoshiasa[2], Ginga Kitahara[2], Makoto Tokuda[3], Kazumasa Sugiyama[3]
[1]Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Ube 755-8611
[2]Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: microporous crystal, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS, hydrothermal synthesis, X-ray diffraction

Powder samples of Na-GTS and K-GTS were prepared using a hydrothermal method. H-GTS was prepared by shaking the Na-GTS (0.7 g) in HNO_3 (1.0 M, 20 mL) at 40 °C for 24 h. Sr^{2+}-exchanged forms, $Na_{4(1-x)}Sr_{2x}Ti_4O_4(SiO_4)_3{\cdot}nH_2O$, of these GTS-type compounds were prepared by shaking the Na-GTS (0.5 g), K-GTS (0.5 g) and H-GTS (0.5 g) samples in the $SrCl_2$ aqueous solutions (25 mL, C_{Sr} = 0.005–1.0 M) at 40 °C for 24 h. The prepared samples were analyzed using atomic absorption spectrometry and energy dispersive X-ray spectroscopy for evaluation of the Sr^{2+}-exchange amounts and using powder X-ray diffraction for phase identification and structural characterization. Sr-exchange ratio (x) as a function of $SrCl_2$ concentration (C_{Sr}) was investigated. The maximum values were x = 0.75 at C_{Sr} = 0.1 M for Na-GTS and x = 0.85 at C_{Sr} = 0.1 M for K-GTS, whereas H^+ in H-GTS was hardly exchanged for Sr^{2+}.

1. 緒言（Introduction,）

東日本大震災による福島第一原発事故で生じた汚染水は、現在でも増え続け、深刻な問題となっている。汚染水に含まれる放射性元素のうち、原発事故による放出量が多く半減期が長い Cs と Sr を高効率に回収・除去するためのイオン交換剤の探索・開発が切望されている。現在では、チャバサ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 CST 型チタン珪酸塩を中心として、イオン半径が大きな Cs と Sr を多量に固定化することが期待できる細孔容積の比較的大きなマイクロポーラス結晶が実際に使用されている。そのうち、CST 型チタン珪酸塩が、現時点では最も高い Cs・Sr 交換特性を示すものとして知られている。これらマイクロポーラス結晶のイオン交換特性は、フレームワーク原子と細孔内の水分子・交換性陽イオンとの原子間相互作用が深く関係しており、それ故、細孔内の水分子・交換性陽イオンの結晶学的配置を明らかにすることは、高性能なイオン交換材を開発するための重要な指針となりうる。最近我々のグループは、昨年度の貴研究所の共同利用申請課題研究において、CST 型チタン珪酸塩よりも大きな細孔容積を有する三次元トンネル構造をもつ GTS 型チタン珪酸塩（図 1）が、より高効率な Cs 交換特性をもつことを見出し、新たな高性能放射性元素除去剤として有望な物質であることを見出した。また、細孔内での Cs 分布も明らかになりつつある。一方、Cs に次いで放出量の多い Sr に対するイオン交換特性と結晶構造との関係はまったく調べられていない。そこで本研究では、交換性陽イオンとして細孔内に Na が占有した Na-GTS 型チタン珪酸塩［$Na_4Ti_4O_4(SiO_4)_3{\cdot}6H_2O$］を取り上げ、その Sr 交換特性と細孔内での Sr 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。

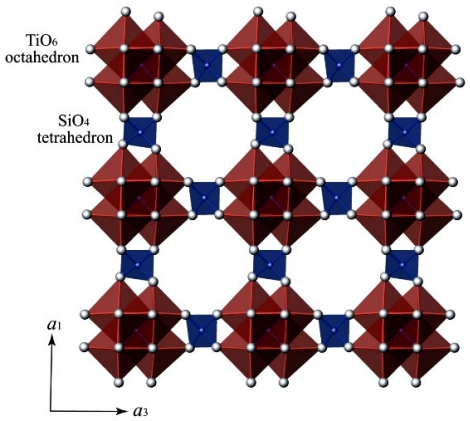


図 1. [010]投影した Na-GTS のフレームワーク構造

2. 実験方法（Experimental procedure）

出発原料をNaOH水溶液、KOH水溶液、SiO_2、$TiCl_4$水溶液とし、水熱法でNa型GTS（Na-GTS）および K型GTS（K-GTS）を合成した。水熱処理温度はNa-GTSに対して100 ℃、K-GTSに対して200 ℃とした。また、Na-GTSをHNO_3処理し、水素型GTS（H-GTS）を合成した。合成した粉末GTS 0.5 g に$SrCl_2$濃度（C_{Sr}）を0.005 M～1.0 Mに調整した$SrCl_2$水溶液 25 mLを加え、振とう処理を行い、Sr交換体を作製した。構造評価には粉末XRDを、組成分析には原子吸光法およびTEM-EDX法を用いた。組成分析の結果からSr^{2+}交換率を求めた。1個のSr^{2+}が2個のNa^+と置き換わるとして、組成式を$Na_{4(1-x)}Sr_{2x}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot nH_2O$（$0 \le x \le 1$）と仮定した。交換率$x$を求めるために、上澄み溶液中の$Sr^{2+}$濃度を原子吸光分析して上澄み溶液中の$Sr^{2+}$の物質量$N_{Sr}$を求めた。GTS 0.5gの物質量を$N_{GTS}$とし、交換率$x = (C_{Sr} - N_{Sr})/2N_{GTS}$を求めた。代表的試料について、TEM-EDX法によりGTS中のSr^{2+}を分析した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

合成した Na-GTS、K-GTS、H-GTS に関する結果について、以下にそれぞれ述べる。

（1）Na-GTS

Na-GTSにおけるSr交換率xを図2に示す。横軸を $\log_{10}C_{Sr}$ としてプロットすると、交換率xはほぼ直線的に増加した。C_{Sr}＝0.1 Mのとき、交換率は最大値 x＝0.75 になった。代表的な試料のXRDパターンを図3に、立方晶系を仮定して求めたSr交換体の格子定数aを図4に示す。$SrCl_2$濃度（C_{Sr}）が増加するにつれ、格子定数aは減少する。また、回折強度比の変化（図5）において、系統的で有意な変化は見られなかった。

（2）K-GTS

Sr交換体のXRDパターンを図6に、回折強度比の変化を図7に示す。C_{Sr} = 0.02 M 以上の時、XRDパターンには$SrCO_3$の強いピークが現れた。これはGTSに取り込まれなかったSr^{2+}が空気中のCO_2と反応し、$SrCO_3$が生成したためである。ピーク位置や格子定数には大きな変化が見られなかったが、110ピークの回折強度比には有意な変化が観察され、C_{Sr} が増加するにつれて大きくなることがわかった。一方、111および200ピークの強度比には系統的で有意な変化は観察されなかった。

（3）H-GTS

C_{Sr}＝0.5 Mで処理した試料について、EDTA滴定法にて上澄み溶液中のSr^{2+}の物質量を求めたが、処理前の値とほとんど変化がなかった。したがって、H-GTS中にほとんどSr^{2+}が含まれていないと考えられた。

4. まとめ（Conclusion）

Na-GTS，K-GTS，H-GTS の Sr^{2+}イオン交換特性を比較すると、x の最大値は Na-GTS では C_{Sr}＝0.1 M のとき x＝0.75、K-GTS では C_{Sr}＝0.1 M のとき x＝0.85 であり、K-GTS のイオン交換率が一番高かった。一方、H-GTS ついては、ほとんど Sr 交換されなかった（$x \approx 0$）。(Na, Sr)-GTS の格子定数 a は C_{Sr} が増加するにつれて減少するが、(K, Sr)-GTS では有意な変化は見られなかった。XRD ピーク強度の変化の様相にも違いが見られたが、詳細な構造評価については今後の課題である。

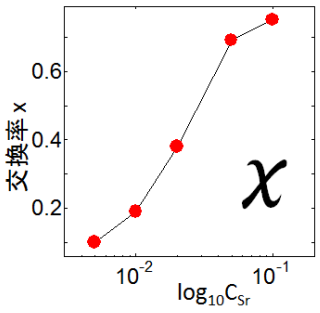


図 2. Na-GTS における Sr 交換率（x）の $SrCl_2$ 濃度（C_{Sr}）依存性

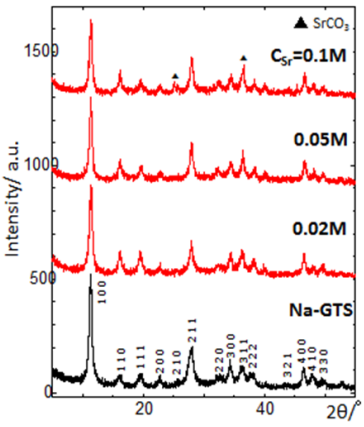


図 3. Na-GTS の Sr 交換体の XRD パターン

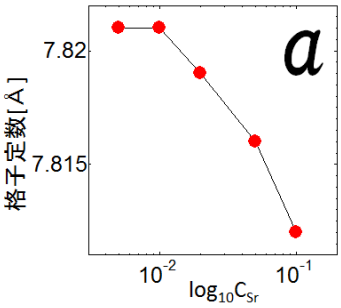


図 4. Na-GTS における格子定数（a）の $SrCl_2$ 濃度（C_{Sr}）依存性

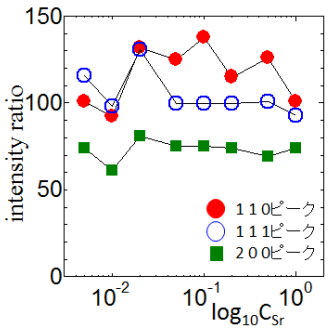


図 5. Na-GTS における回折強度比の $SrCl_2$ 濃度（C_{Sr}）依存性

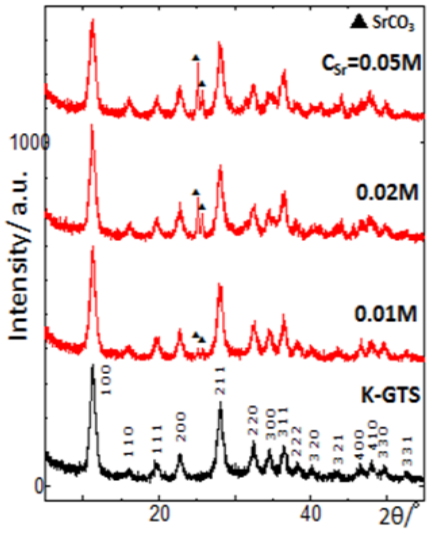


図 6. K-GTS の Sr 交換体の XRD パターン

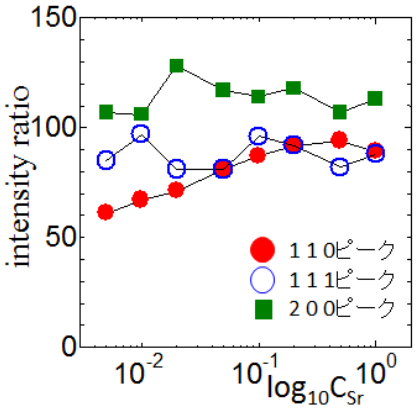


図 7. K-GTS における回折強度比の $SrCl_2$ 濃度（C_{Sr}）依存性

藍鉄鉱 $Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ における鉄の挙動と結晶構造の変化

研究代表者：一関高専　大嶋 江利子

研究分担者：一関高専　高橋 美咲　内海 七琉　東北大金研　杉山 和正

The behavior of iron and the change of crystal structure in the $Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$

Eriko Ohshima, Misaki Takahashi, Naru Utsumi, Kazumasa Sugiyama[1]

National Institute of Technology, Ichinoseki College, Ichinoseki 021-8511

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

Keywords: vivianite, iron phosphate, oxidation

Abstract

In this study, we investigated the discoloration process during the formation of vivianite $Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$. The XRD results showed that the white sample had the same crystal structure as that of vivianite. In addition, XAFS indicated that the oxidation of Fe in the white sample was more advanced than that in the dark blue sample. These results suggest that the dark blue coloration process of vivianite is not directly related to the change in the oxidation state of Fe contained in the vivianite.

1. 緒言（Introduction）

藍鉄鉱（vivianite）$Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ に含まれる Fe^{2+}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 $Fe_3(PO_4)_2$ 中の Fe のうちの 0.5～1.0 が Fe^{3+}であり [1)]、電荷補償のために水和水の H^+が一部欠損しているとされている。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。令和 2 年度は生成時の変色過程について調べ、沈殿生成後に反応液中で静置すると特徴的な藍色へ変化せずに白色のまま保たれることを見出した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

藍鉄鉱 $Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ 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 $(NH_4)_2HPO_4$ 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。このときガラス棒でゆるやかに 8 分間攪拌後、常温で 3 日間静置した後、沈殿を濾別した。得られた試料は粉末 X 線回折により相の同定を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

$(NH_4)_2HPO_4$ の水溶液に $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を加えると、直ちに白色沈殿が生成した。ガラス棒で全体をゆるやかに攪拌すると沈殿は淡青色に変化した。これまでのスターラーで激しく攪拌する方法では、白色沈殿は徐々に濃い青色に変化しており、そのときとは異なる様子が観察された。攪拌後の淡青色沈殿を反応液と分離せずに、そのまま 3 日間静置したところ、沈殿は再び白色へと変化した。Fig.1 に沈殿生成物の反応後、および濾別後の様子を示した。3 日間静置した沈殿を

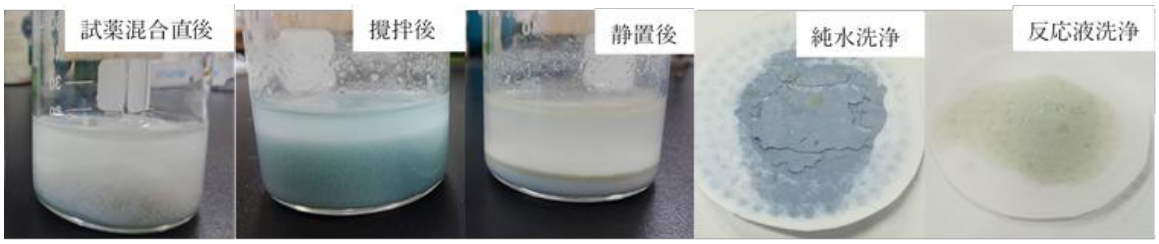


Fig.1　生成した沈殿物の色の変化

濾別する際に、純水で洗浄すると沈殿物は青色に変化したが、反応液で洗浄した場合は白色のままであった。濾別後に乾燥させると、純水で洗浄した沈殿物は濃い青色に変化したが、反応液で洗浄した沈殿物はわずかに青みを帯びたが、ほぼ白いままであった。Fig.2 に乾燥させた沈殿物の様子を示した。

Fig.2　濾別後に乾燥させた沈殿物

Fig.3 に Fig.2 に示した反応液で洗浄後湿ったままの状態の沈殿物、それを乾燥した試料、および純水で洗浄して濃い青色となった試料の XRD パターンを示した。XRD パターンからいずれの試料も藍鉄鉱 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ のほぼ単相であることがわかった。このことは、保存環境によっては藍鉄鉱が無色から青色に変化しないままに保たれることを示している。

XAFS により Fe の酸化状態を調べたところ、反応液で洗浄して白色に近い色が保たれている試料のほうが、純水で洗浄して濃い青色となった試料よりも

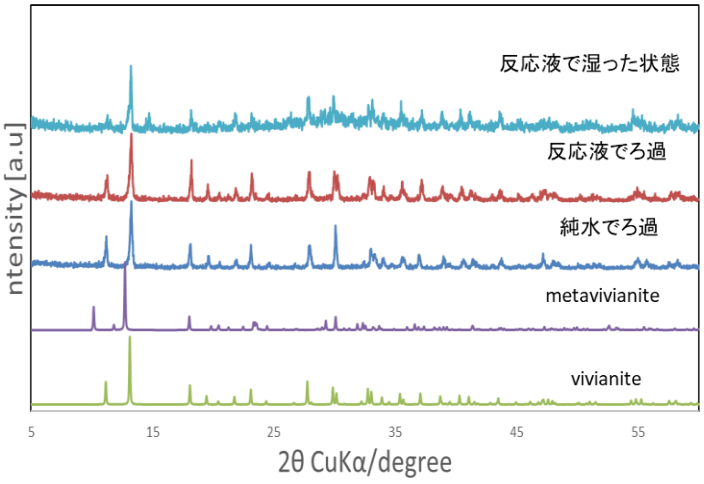


Fig.3　沈殿生成物の XRD パターン

酸化が進んでいることが推察された。このことから藍鉄鉱の生成時における色の変化は、藍鉄鉱に含まれる Fe の酸化状態の変化が直接関係しているわけではないと推察される。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、藍鉄鉱 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ の生成時の変色過程について調べた。それにより、沈殿生成後に反応液中で静置すると、藍鉄鉱に特徴的な藍色へ変化せずに白色のまま保たれることを見出した。XRD から白色のままの試料も藍鉄鉱の結晶構造であることがわかった。また XAFS では白色の試料のほうが濃い青色の試料よりも含まれる Fe の参加が進んでいることが示唆された。これらのことから、藍鉄鉱の濃い青色の呈色過程は、藍鉄鉱に含まれる Fe の酸化状態の変化が直接関係しているわけではないことが推察される。

引用文献（Reference）

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

高圧下単結晶中性子回折実験のための金属ガラスシリンダーの開発

研究代表者：東大院理　小松一生
研究分担者：東大院理　鍵裕之、山下恵史朗

Application of metallic glass for pressure cells for single crystal neutron diffraction

Kazuki Komatsu, Hiroyuki Kagi, Keishiro Yamashita[1]
Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo 113-0033
[1] Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo 113-0033

Keywords: metallic glass, high-pressure, neutron diffraction, single crystal

A high-pressure cell for in-situ single-crystal neutron diffraction was developed. The cell uses nano-polycrystalline diamond anvils in a tubular load frame made of bulk metallic glass which is highly transparent to neutrons and does not produce Bragg reflections. The developed cell was survived at least up to 4.5 GPa for a few months. D2O sample was loaded to the cell to conduct single crystal neutron diffraction experiment on SENJU beamline in J-PARC. The diffraction peaks from a sample can be measured from almost any direction and the simple geometry of the cell allows accurate attenuation corrections.

1. 緒言（Introduction）

中性子回折法は、軽元素を含む結晶構造解析や磁気構造解析にとって欠かすことのできない実験手法である。しかしながら、これまで中性子源の弱さのために、試料サイズが微小となる高圧条件での実験は大きな制約があった。また、高圧セルによって逆空間の観察範囲に制約があることにより、広い逆空間の観察が必須となる単結晶回折実験はほとんど行われてこなかった。しかし、粉末回折では詳細な構造を議論できない場合が多く、複雑化する研究対象へ対応するためには高圧下中性子単結晶回折のための技術開発が急務となる。

一報、我々は、数年前から Zr 基バルク金属ガラスを用いたピストンシリンダーの開発を行ってきた 1)。Zr 元素は中性子に対して透過性が高く、また、バルク金属ガラスの高い引張強度のために、従来の圧力限界を超えた条件でも、質の高い中性子回折データを得られるようになった。

本研究では、さらに単結晶試料を光学的に観察するために、愛媛大学で開発されたナノ多結晶ダイヤモンドをアンビル材として用い 2)、Zr 基バルク金属ガラスをシリンダーに用いた新しい圧力セルを開発し、これを J-PARC の単結晶 BL である SENJU に持ち込むことで、GPa オーダーでの高圧下中性子単結晶回折実験を実現する。ナノ多結晶ダイヤモンドは、多結晶であるために、単結晶試料からの回折線とは明瞭に区別することができる。また、バルク金属ガラスからの散乱はブロードであるために、やはり単結晶試料と容易に区別できる。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究で開発した圧力セルを図 1 に示す。本圧力セルの特徴は、過重を発生させる部分を試料部分から遠ざけることで、中性子が照射する体積を最小化し、広い立体角をカバーできることにある。圧力発生部分のアンビルはナノ多結晶ダイヤモンド、シリンダーに Zr 基のバルク金属ガラスを用いることで、単結晶試料からの回折線は試料からのみとなることも大きな特徴である。

3. 結果および考察（Results and discussion）

中性子回折実験に試料として用いる重水を本圧力セルに封入し、数回にわたって加圧試験を行ったところ、最大 4.5 GPa で 2 か月以上保持することに成功した。最大圧力においても大きな変形はなく、さらに高圧を発生することも可能であると思われる。一方、NaCl 水溶液を試料として加圧試験をしたところ、2 GPa 弱で高い再現性で破断した。破断は、圧力を保持してから 2 日目程度で起こっている。重水を試料にした場合では、2 GPa で破断することはなく、複数回の加圧にも耐えていたことから、NaCl 水溶液と金属ガラスとの間で何らかの反応がおこったと考えられるが、原因の詳細は現在検討中である。

開発した圧力セルを J-PARC の SENJU ビームラインに持ち込んで、氷の高圧相である氷 VI の高圧下中性子単

結晶回折実験を行った。重水を試料とし、約 1 GPa で加減圧を繰り返すことで 0.5 mm^3 程度の氷 VI の単結晶を成長させた。得られた回折強度から、氷 VI の単結晶構造解析を行うことにも成功し、本圧力セルの性能を検証することができた。

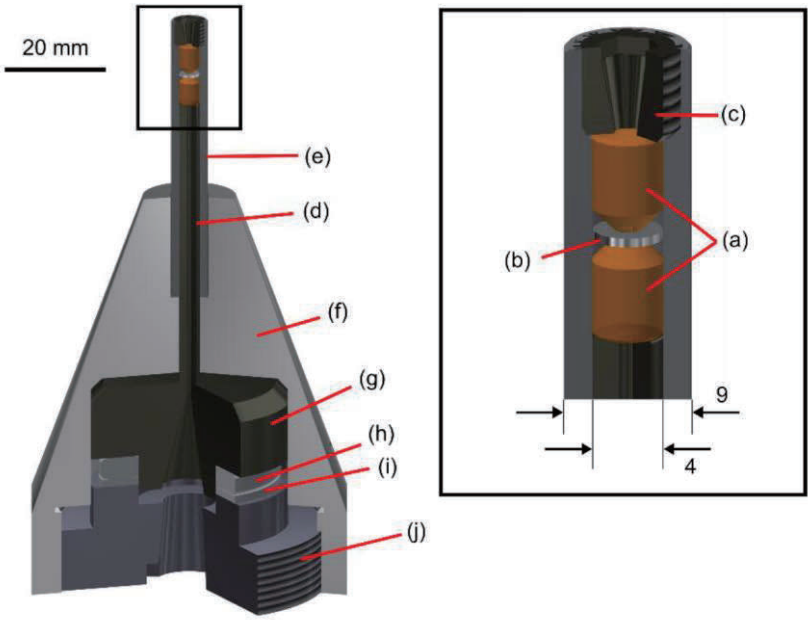


図 1．開発した圧力セルの概要。(a) ナノ多結晶ダイヤモンドアンビル (b) ガスケット (c) バックナット (d) ピストン (e) Zr 基バルク金属ガラスシリンダー (f) 本体 (g) ピストン (h) ベアリング (i) スペーサー (j) バックスクリュー。(詳細は 3) を参照)。

4. まとめ（Conclusion）

高圧中性子単結晶回折用に新たに圧力セルを開発した。Zr 基バルク金属ガラスを用いることで、中性子に透明なセルとなり、高精度の結晶構造解析に寄与することができると思われる。

謝辞（Acknowledgement）

本研究で使用したバルク金属ガラスは杉山和正教授および川又透助教から提供いただきました。ここに感謝申し上げます。

引用文献（Reference）

1) Komatsu, K. et al. Zr-based bulk metallic glass as a cylinder material for high pressure apparatuses. High. Press. Res. 35, 254-262 (2015).

2) Irifune, T., Kurio, A., Sakamoto, S., Inoue, T. & Sumiya, H. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite. Nature 421, 599-600 (2003).

3) Yamashita, K. et al. A nano-polycrystalline diamond anvil cell with bulk metallic glass cylinder for single-crystal neutron diffraction. High. Press. Res. 40, 88-95 (2020).

難溶性薬物の非晶質ナノ粒子に関する構造学的検討

研究代表者： 大阪薬科大学 薬学部 門田 和紀
研究分担者： 一般財団法人総合科学研究機構 有馬寛, 東北大金所 杉山 和正

Kazunori Kadota[1], Hiroshi Arima[2], Kazumasa Sugiyama[3]
[1]Department of Formulation Design and Pharmaceutical Technology, Osaka University of Pharmaceutical Sciences, Osaka 569-1094
[2] Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan
[3]Institute of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: powder X-ray diffraction, dissolution profile, nanoparticle, polyphenols

We studied the mechanisms of mechanochemistry in grinding process. When the poorly water-soluble compounds like polyphenols were ground with a grinding aid, the particles transferred from crystals to amorphous state. The amorphous particles of compounds and grinding aids were generated by co-grinding the compounds and these additives.

As an example, quercetin was wet bead milled with milling and dispersing adjuvants and transglycosylated compounds such as α-glucosyl hesperidin (Hesperidin-G) and rutin (Rutin-G). The milled slurries of quercetin particles with transglycosylated compounds consisted of nano-sized particles with a median diameter of about 150 nm. The lyophilized formulations of these slurries retained their nanometer size after resuspension in water with no aggregation. The apparent solubility of quercetin in these formulations was over 100-fold higher than that of untreated quercetin. The solubilizing effect of Rutin-G may affect the particle size reduction and dispersibility of quercetin. We investigated the composite structure of quercetin with Rutin-G by small angle X-ray scattering and powder X-ray diffraction. The results showed that the composite particles transferred from crystals to amorphous state.

1. 緒言（Introduction）

フラボノイド類の一種である Quercetin(QUE)は抗酸化作用を有しており，様々な疾患に対して効能を示す可能性が報告されている [1)]．しかし，Quercetin は 37℃の水に対する溶解度が 10 μg/mL 以下で，さらに経口吸収性は非常に低く，ヒトにおいては 1%未満であると報告されている [2)]。これまでの研究において、この Quercetin の溶解性改善の方法として，Quercetin の配糖体である Rutin を酵素処理し糖を付加させたのが transglycosylated rutin (Rutin-G)による効果について報告している [3)]。その際，Quercetin を一度エタノールに溶解させ，水に溶解させた Rutin-G と混合し，噴霧乾燥することで複合粒子を作製し溶解度改善に成功している．しかし，有機溶媒を用いない湿式粉砕法は環境的に易しく，微粒化および非晶質化させることで対象となる化合物の溶解性改善が期待できる．

本研究では，Rutin-G および酵素処理化合物 (transglycosylated hesperidin: Hsp-G)を用いて Quercetin の溶解性改善効果およびその微粒化機構について検討した．

2. 実験方法（Experimental procedure）

Ultra Apex Mill(株式会社広島メタル&マシナリー)の湿式ビーズミル粉砕機を用い,精製水 500 mL 中に，対象とする Quercetin および粉砕助剤となる 2 種の酵素処理化合物(Hesperidin-G および Rutin-G)をぞれぞれ添加し、有効成分に対する粉砕助剤比を変化させ、ジルコニアビーズ(φ=0.1 mm 径, 充てん率 = 0.65)にて湿式粉砕を行った。Quercetin の経時的な粒子径変化は動的光散乱法を用いて評価した。粉砕した試料を含む懸濁液は凍結乾燥処理し、粉末 X 線回折測定による結晶性評価を行った。さらに、有効成分と添加剤との構造体を分析するために、小角 X 線散乱装置を使って評価した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

Fig. 1 に一例として、ビーズミルにより粉砕した Quercetin の経時的な粒子径変化を示す。Quercetin 単体では水への濡れ性が悪く粉砕することはできなかった．そこで，2 種の酵素処理化合物を加え粉砕すると，Hsp-G および Rutin-G いずれにおいても 15 分までは顕著に Quercetin の粒子径が減少した．Hsp-G について，いずれの濃度においても Quercetin 粒子径がわずかに増大した．それに対し，Rutin-G では Quercetin に対し，重量比で 1:5 で添加することで粒子径の増大は見られず，15 分後も 350nm 程の粒子径を維持した．Hsp-G で粒子径の増大が生じた原因として，粉砕により生じた新たな表面積の増大によって、Quercetin の表面のエネルギーが増大し凝集したためだと考えられる．また，PVP を使用した湿式粉砕においても 100 nm 付近まで粒子径が減少した後、粉砕時間の経過とともに再び葉酸の粒子径が増大した。そこで，Rutin-G を粉砕助剤として使用し，凍結乾燥を実施することとした．

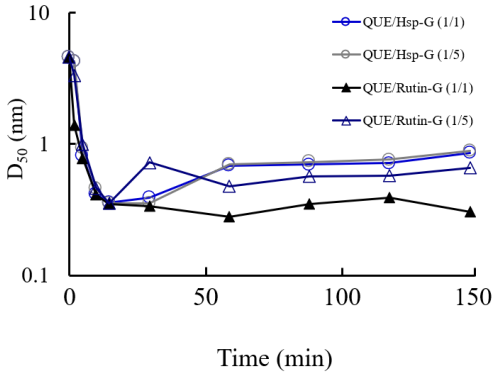


Fig.1 Changes in median particle size of quercetin with Hsp-G or Rutin-G during bead

Table1 Particle size distribution of freeze-dried formulation of quercetin with Rutin-G after re-dispersion

Samples	Re-dispersion			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	SD
QUE/Rutin-G (1/1)	3.547	9.251	264.1	37.83
QUE/Rutin-G (1/2)	0.210	0.350	0.585	0.142
QUE/Rutin-G (1/5)	0.199	0.328	0.516	0.117
QUE/Rutin-G (1/10)	0.112	0.236	0.382	0.109

そこで，150 分粉砕後の懸濁液を凍結乾燥した製剤を再分散させた水溶液の粒子径を **Table 1** に示す。酵素処理化合物 Rutin-G を Quercetin に対して添加した懸濁液については，室温下で 1 日保存した懸濁液においても葉酸粒子の凝集は認められず、ナノ粒子をある程度維持していた。さらに，湿式粉砕した懸濁液を凍結乾燥処理し，その後再分散させた懸濁液において, Quercetin に対して Rutin-G 添加割合を増大させることで粒子径が小さくなり，再分散性も良好であった。

各製剤の粉末X線回折による回折パターンを**Fig.2**に示す。Quercetinに対してRutin-Gの重量比が1:5以上で添加した場合ついてはQuercetin由来による結晶性のピークは認められず，非晶質化が促進されていたものと考えられる．次年度以降において，より詳細な解析を実施しナノ粒子と非晶質化した粒子割合についてを解析する予定である．さらに，得られた製剤についての溶解度および吸収性なども評価し，メカノケミカルを利用した溶解性改善に関する現象を解明する．

謝辞（Acknowledgement）

本研究を行うにあたりました受入いただきました東北大学金属材料研究所に厚く御礼申し上げます。

引用文献（Reference）

1) A. Ghosh, A.K. Mandal, S. Sarkar, S. Panda, N. Das: Life Science **84** (2009) 75-80.
2) K. Srinivas, J. W. King, L. R. Howard, J. K. Monrad: Journal of Food Engineering **100** (2010) 208-218.
3) M. Fujimori, K. Kadota, K. Shimono, Y. Shirakawa, H. Sato, Y. Tozuka: Journal of Food Engineering **149** (2015) 248-254.

複雑結晶構造をもつ化合物に存在する短距離/中距離秩序の解明

研究代表者：九州大工学研究院 湯蓋 邦夫
研究分担者：東北大金研 徳田 誠 川又 透 杉山 和正

Investigation of short/medium range order in compounds with complex crystal structures

Kunio Yubuta, Makoto Tokuda[1], Toru Kawamata[1], Kazumasa Sugiyama[1]
Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: ternary rare-earth borides, molten metal Cu flux growth, single crystal X-ray diffraction analysis

Borides have a variety of crystal structures with some dimensional networks. The *RE*-*RE* distance in *RE*Rh_3B_2 (RE: rare-earth element) is shorter than that predicted from the atomic radius. *RE*Rh_3B_2 compounds have some structural analogous. The *RE*-*RE* distances in deficient-type, substitution-type, and $PrRh_{4.8}B_2$-type phases are different from those found in *RE*Rh_3B_2. The *RE*-*RE* interaction plays an important role in *RE*Rh_3B_2-type and analogous.

1. 緒言（Introduction,）

ホウ化物は，複雑な結晶構造を持つものが多く，「次元性ネットワーク構造」を持つことが知られている．次元性ネットワーク構造中に存在する連結様式（短距離/中距離秩序）と強い相関を示す特異的な磁気・輸送・機械特性に多くの研究者の関心が集まっている．三元系 *RE*-Rh-B（*RE*＝希土類元素）には，超伝導を示す $LaRh_3B_2$[1] や超伝導と磁気秩序が共存する $ErRh_4B_4$[2] など興味深い物性を示す化合物群が報告されている．

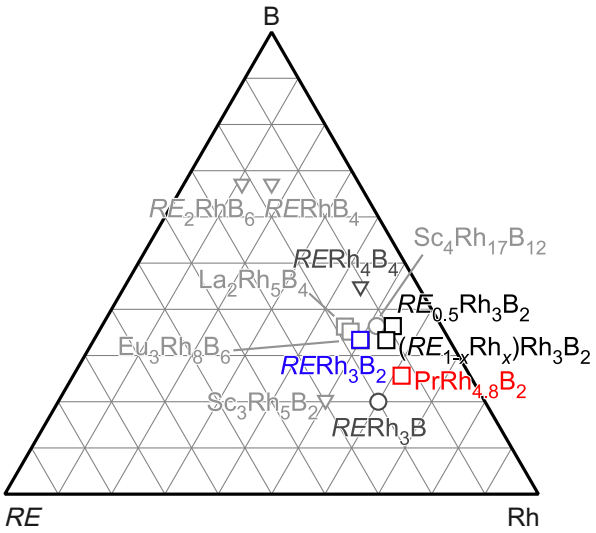


Fig. 1 Ternary phase diagram in *RE*-Rh-B system.

本研究では，フラックス法により三元系希土類ホウ化物単結晶を合成し結晶構造を解析することを目的とする．特に，$CaCu_5$ 型構造 ($P6/mmm$, a = 5.1072 Å, c = 4.0508 Å) の規則構造である六方晶系 $CeCo_3B_2$ 型 *RE*Rh_3B_2 化合物とその類縁化合物群 (Fig. 1) について，その相安定性の検討を含んだ結晶化学的考察を行う．原子半径が近い希土類元素を含む化合物には，類似する結晶構造を取ることが予想される．*RE*Rh_3B_2 (*RE* = Ce: $P6/mmm$, a = 5.484 Å, c = 3.087Å) 型相[3] の組成近傍には，その類縁結晶相として，欠損型 $RE_{1-x}Rh_3B_2$ (*RE* = La: $P6/mmm$, a = 5.642 Å, c = 8.546 Å)[4], 置換型 $(RE_{1-x}Rh_x)Rh_3B_2$ (*RE* = Nd: P-6m, a = 5.595 Å, c = 2.855 Å)[5], $PrRh_{4.8}B_2$ ($Fmmm$, a = 9.697 Å, b= 5.577 Å, c = 25.64 Å) 型相[6] が存在している．*RE*Rh_3B_2 型構造における *RE*-*RE* 距離は，それぞれの金属半径から予想される距離より短くなっているという特徴がある．類縁構造における *RE*-*RE* 距離は，*RE*Rh_3B_2 型および置換型及び欠損型では短く，$PrRh_{4.8}B_2$ 型では長くなっている．

2. 実験方法（Experimental procedure）

希土類元素として Pr，Nd および Sm を選び，溶融金属 Cu フラックス法を用いて結晶育成を行った．Ar ガス雰囲気炉を用いて，1350℃ まで 300℃/h の条件で昇温させ 10h 保持した．その後，1100℃ まで 5℃/h の条件で冷却し，炉の電源を切り室温まで炉冷した．固化物に希硝酸を加え，フラックス金属を溶かし，目的とする平板結晶を分離した．得られた結晶を適切なサイズに切断し，Rigaku XtaLAB Synergy を用いて単結晶 X 線回折構造解析を行った．組成分析は，SEM-EDS 法を用いた．

3. 結果および考察（Results and discussion）

育成結晶の相チェックのために，ガンドルフィー法による X 線回折測定を行った．SEM-EDS 解析の結果から，フラックスとして用いた Cu の混入の可能性が認められたので，Cu が置換された構造モデルを構築して，結晶構造解析を進めた．単結晶構造解析した結果を，Fig. 2 および Table I に示す．Fig. 2 に示す Nd および Sm 系構造の *RE* サイトの一部が，Rh によって置換されていることに加えて，*RE* サイト周囲に幾何学的に乱れた構造的な特徴も認識できた．

$PrRh_{4.8}B_2$ 型結晶相が，Pr 系以外では初めて Sm 系結晶で確認出来た．$RERh_3B_2$ ブロック(*c* 軸方向に 3 周期分) に挟まれたハニカム状 Rh 層の Rh サイトに，Cu が部分置換していることが分かった．

4. まとめ（Conclusion）

着目した $RERh_3B_2$ 型構造では, Nd サイトおよび Sm サイトの一部は Rh によって置換が認められるものの，Pr サイトの場合は Rh による置換が観測されなかった．この相違点が，Rh が固溶しない Pr-Rh-B 系において置換型 $RERh_3B_2$ 型構造が観察できず，Rh の固溶が容易な Nd サイトをもつ Nd-Rh-B 系では，ハニカム状 Rh 層を有する $RERh_{4.8}B_2$ 型構造が実現できなかった要因と考えることができる．

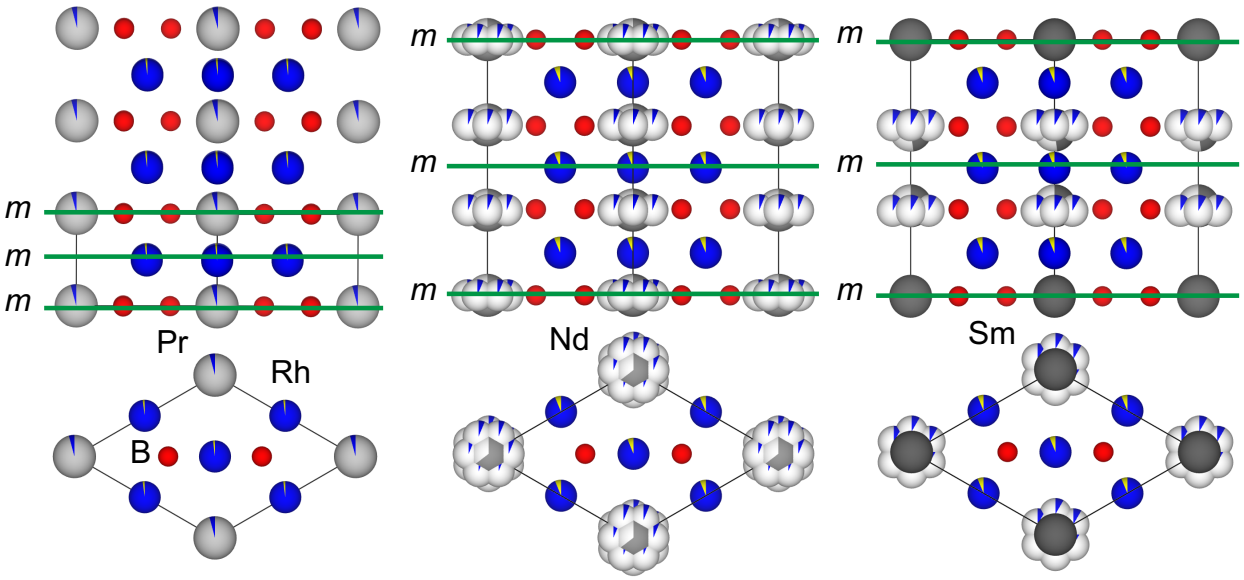


Fig. 2 Structural models of $RERh_3B_2$ analogue for (left) Pr, (center) Nd, (right) Sm systems.

Table I Structural formulae, space group, lattice parameters of $RERh_3B_2$ analogue

RE	Pr	Nd	Sm
Structural formulae	$(Pr_{0.96}Rh_{0.04})(Rh_{2.908}Cu_{0.092})B_2$	$(Nd_{0.64}Rh_{0.36})(Rh_{2.80}Cu_{0.20})B_2$	$(Sm_{0.66}Rh_{0.34})(Rh_{2.84}Cu_{0.16})B_2$
Space group	*P*6/*mmm*	*P*6/*mmm*	*P*6/*mmm*
Lattice parameters	*a* = 5.4656(3) Å, *c* = 3.1065(2) Å	*a* = 5.6406(17) Å, c = 8.582(2) Å	*a* = 5.5827(7) Å, *c* = 8.5919(10) Å

引用文献（Reference）

1) H. C. Ku, G. P. Meissner, F. Ackner, D. C. Johnston: Solid State Commun. **35** (1980) 91.
2) H. R. Ott, W. A. Fertig, D. C. Johnston, M. B. Maple, B. T. Matthias: J. Low Temp. Phys. **33** (1978) 159.
3) I. Higashi, M. Kasaya, A. Okabe, T. Kasuya,: J. Solid State Chem. **69** (1987) 376.
4) H. C. Ku, L. J. Ma, M. F. Tai, Y. Wang, H. E. Horng: J. Less-Common Met. **109** (1985) 219.
5) T. Ohtani, B. Chevalier, P. Lejay, J. Etourneau, M. Vlasse, P. Hagenmuller: J. Appl. Phys. **54** (1983) 5928.
6) I. Higashi, T. Shishido, H. Takei, T. Kobayashi: J. Less-Common Met. **139** (1988) 211.

機能性磁性材料における磁気弾性効果の研究

東北大マイクロ 鈴木 茂 東北大金研 杉山 和正　梅津 理恵

Magnetoelastic effect in functional magnetic materials

Shigeru Suzuki Rie Y. Umetsu[1]

Micro System Integration Center, in MaSC Tohoku University, Sendai 980-8577

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

Keywords: functional materials, magnetic materials, bcc structure, properties

In order to clarify deformation characteristics of functional magnetic materials such as ferromagnetic iron-based alloys, slip deformation and twinning deformation in Fe-Ga alloy single crystals with different orientations were investigated. The macroscopic deformation characteristics were tested by a tensile machine and the microscopic morphology was observed by the electron backscatter diffraction (EBSD) method. These results showed that sudden abrupt stress drops were observed in a stress-strain curve of a sample with as specific orientation, which are thought to results from formation of deformation twins. Such deformation twins were observed in inverse pole figure (IPF) maps obtained by EBSD. These results indicate that the orientation of the single crystal samples is crucial in plastic deformation as well as elastic deformation of the bcc iron-based alloys.

1. 緒言（Introduction）

多結晶の機能性材料の中には、巨視的な平均的応力、複数結晶粒レベルの平均的応力、一つの結晶粒内の微視的応力のように階層的な応力が複雑に分布している。そのような材料に外部から弾性変形や塑性変形を加えると、材料内に伝播する応力（転位周囲のナノレベル応力場も含め）はさらに複雑に広がる。また、材料が強磁性体であるときには粒内には磁区構造[1)]があり磁壁周辺に大きなひずみ場があるが、それらのひずみの実態は必ずしも明瞭になっていない。たとえば、体心立方（bcc）構造の高純度鉄単結晶の塑性変形は結晶方位や温度等に依存して複雑な挙動を示し[2)]、これらの挙動は最近の研究で十分考慮されているとは言いがたい。このため、機能性磁性材料における異なるスケールでの不均一な応力やひずみは、様々な視点から実態解明が求められている。本研究では、比較的構造が単純な機能性材料である強磁性の鉄合金単結晶に変形を加えたときの構造変化や変形機構などについて評価した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

出発素材には体心立方構造のFe-Ga合金（化学組成は磁歪が大きい約16%）の単結晶を用い、そこからほぼ[100](001)方位を円盤状試料を切り出し、そこから引張試験の試料を切り出した。それらのLaue斑点の測定結果から、試料がほぼ単結晶となっていることが分かった。しかし実際には結晶内部に磁区構造や亜粒界があり、試料中の異なる磁区には僅かな方位ずれがあると考えられる。それらのことも考慮して、ここでは異なる方位の合金単結晶試料について引張試験を行い、それらの変形後の電子後方散乱回折（EBSD）による方位解析も行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

Fig. 1 は Laue 写真の測定結果を示しており、この合金は単結晶であることを示している。しかし、斑点には磁区構造等の情報が十分含まれておらず、ひずみ（特に磁歪）に関しては不確かさがある。これらの合金単結晶（引張方位はほぼ[001]、[012]、[011]）の変形に及ぼす結晶方位依存性を調べたところ、全般的に固溶硬化が大きく、それらの変形挙動には特徴があることが示された。それとともに、EBSD 解析から、引張方向に対して双晶変形が起こり易い方位等があることが分かった。特に、この合金系では弾性異方性が大きく、巨視的な変形や微視的な弾性や塑性ひずみにおいても異方性が大きいことが示唆された。また、すべり変形や双晶変形が共存する方位もあり、それら複合的な変形を明らかにするには格子ひずみの評価が必要である。それらについては、次年度の共同研究のテーマとして検討する予定である。

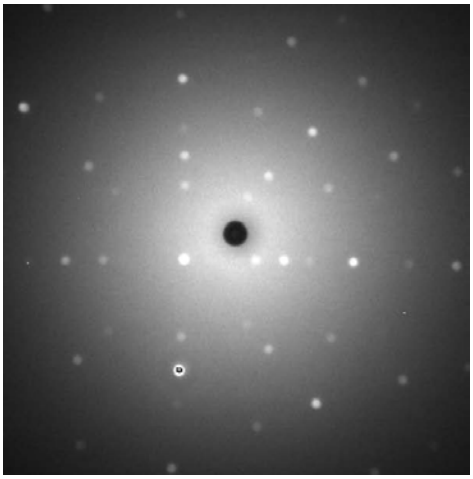


Fig. 1 X-ray diffraction spots from bcc iron alloy taken by the Laue back reflection diffraction method.

4. まとめ（Conclusion）

強磁性鉄基合金などの機能性磁性材料の構造や変形特性を明らかにするために、異なる結晶方位の Fe-Ga 合金（化学組成が 16%程度）単結晶におけるすべり変形や双晶変形の発生について調べた。今回の合金は Ga 添加による大きな固溶硬化を示し、[001]、[012]、[011]の引張方向に対して双晶変形が起こり易い結晶方位等を引張試験や EBSD 観察から示すことができた。それらの双晶が発生し易い傾向等は、これまでの bcc 鉄基合金の傾向と類似している。これらの鉄基合金単結晶の変形特性の異方性を利用するには、それらの特徴等を考慮しながら、デバイスの設計や制御が必要であると考えられる。

謝辞（Acknowledgement）

本共同利用研究に際し、ご助言やご協力をいただいた金研の川又透助教、マイクロシステム融合研究開発センターの田口收先生、茨城大学の佐藤成男教授、水澤和大大学院生、福田結晶技術研究所の福田承生社長、熊谷毅研究員等の皆様に感謝いたします。

引用文献（Reference）

1) H. D. Chopra, M. Wuttig: *Nature*, **521** (2015) 340.

2) J. Kumagai, S. Takaki, S. Suzuki and H. Kimura: *Mater. Sci. Eng.* A: **129** (1990), 207.

利用機器名（List of equipments used）

今回の共同利用研究では金研の機器利用を計画していたがが、新型コロナの防止対策等のために、これらの機器を使用することはかなわなかった。

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　桑野 太郎　石谷 康平　住吉 壱心

Mechanism and applications of perfect wetting at interface between liquid metals and metal oxides

Yoshitaro Nose[1], Tetsu Ichitsubo[2], Tomoya Kawaguchi[2], Hongyi Li[2],
Ryoji Katsube[1], Taro Kuwano[1], Kohei Ishigai[1], Isshin Sumiyoshi[1]
[1]Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501
[2]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_x 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. As a result, we revealed that the key factor for the perfect wetting behavior is the formation of In_2O_3 with a strong (111) orientation at the interface between liquid In and the underlying layer through a series of experiments on the In films on the Mo, MoO_x, and In_2O_3 ((111)-oriented crystalline and amorphous) using SEM-EDS, XRD and soft-X-ray emission spectroscopy (SXES).

1. 緒言（Introduction,）

りん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，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 $ZnSnP_2$ 結晶の成長 [1]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。一般的に液体金属の表面張力は水等の分子性液体と比較して 1 桁以上大きいため，りん化や硫化の過程における金属薄膜の脱濡れを防ぐのは難しい。

一方我々は，液体 In が MoO_x 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 [2]。本共同研究では，この現象の機構解明を足掛かりとして，様々な液体金属の完全濡れ薄膜を実現する学理を構築することを目的としている。昨年度までの共同研究により，In/MoO_x 界面における相互拡散に伴って自己組織的に (111) 配向した In_2O_3 が生成し，これが液体 In の完全濡れの発現に寄与することが示唆された。これを受けて本年度は，自己酸化膜の構造と液体金属の濡れ性との相関を明らかにすべく，(111) 配向結晶性，およびアモルファスの In_2O_3 薄膜上における液体 In の濡れ性を調査した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

In_2O_3 の製膜方法には，DC スパッタリングを採用した。基板はソーダライムガラス (SLG) とし，製膜時の Ar 圧力と印加電力を調整することで，(111) 配向の結晶性およびアモルファスの In_2O_3 薄膜を作製した。なお，In_2O_3 薄膜の構造と相の同定は X 線回折 (XRD) ，走査型電子顕微鏡 (SEM) に付随のエネルギー分散型 X 線分析 (EDS)，および X 線光電子分光 (XPS) 法により行っている。これらの上に 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，SEM を用いた表面形態の観察と，EDS を用いた In の分布評価を行った。加えて、XRD 2θ-θ 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。また，EDS で評価した In の分布が不均一であった試料については，FE-SEM に搭載された軟 X 線分光 (SXES) 装置を用いることで，各領域の再表面が In_2O_3 と In のどちら

であるかを判定した。

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。両試料ともに熱処理前は In の分布は一様であり，表面全体に均一に In が成膜されていることが分かる。一方熱処理後の各試料を比較すると，(111) 配向 In_2O_3 結晶上では熱処理前同様に In は表面全体に分布している (完全濡れ) のに対し，アモルファス In_2O_3 上では In が島状に分布しているという明瞭な違いが確認できる。後者の各領域を SEM-SXES によって分析したところ，島状の領域では In は金属的，それ以外の領域では酸化物的であり，島以外の部分では下地の In_2O_3 が露出していることが分かった。熱処理温度の 500 °C は In の融点 (157 °C) よりも十分高いことも考えると，この表面形態は熱処理中に In が溶融し，脱濡れした結果形成されたと考えられる。以上の結果から，単に In/MoO_x 界面における反応によって In_2O_3 が生成するということだけでなく，生成した In_2O_3 が (111) 配向した結晶であることが，液体 In の完全濡れ現象の発現要因であることが明らかになった。

次に、熱処理後の各試料の XRD 測定結果を図 2 に示す。アモルファス In_2O_3 上の In は概ね無配向であるのに対し，(111) 配向 In_2O_3 結晶上の In は強く (101) 配向していることが分かる。つまり，完全濡れが発現した試料では，熱処理によって In が溶融した後，In(101)/In_2O_3(111) のエピタキシャル関係をもって再凝固することが明らかになった。In(101) 面内と In_2O_3(111) 面内における In 原子の配列の類似性を考えると，このエピタキシャル関係は妥当である。以上の実験事実から，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しており，今後この仮説を検証すべく他の低融点金属について系統的に研究を展開する。

4. まとめ（Conclusion）

本年度の研究によって，In/MoO_x 界面において見出した液体 In の完全濡れ現象発現の鍵は，界面反応によって“(111)配向した結晶性の” In_2O_3 の生成であることが明らかになった。一方，熱力学計算によると MoO_3 は貴な金属である Cu をも酸化可能なほどの酸化力を有するため，In だけでなく種々の低融点金属が自己酸化膜上で完全濡れが実現するか否かを検証するプラットフォームとなりうる。そこで今後は，MoO_x 薄膜上における種々の液体金属の濡れ性調査を行うことで，様々な液体金属の完全濡れ薄膜を実現する学理への発展を目指す。

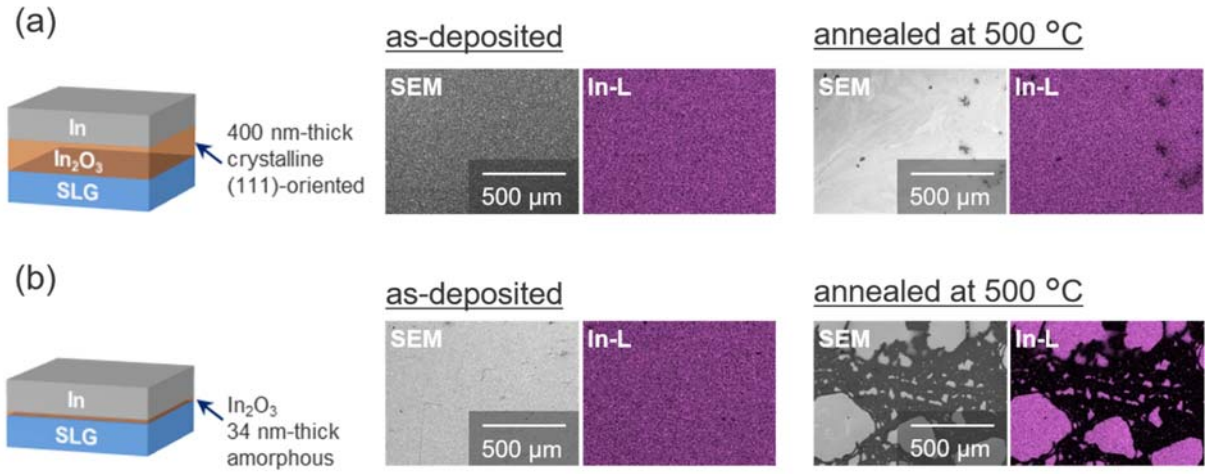


図 1. 500 °C, 1 h 熱処理前・後の (a) In/In_2O_3 ((111) 配向結晶) /SLG，(b) In/In_2O_3 (アモルファス) /SLG 試料の SEM 像と EDS マッピング。

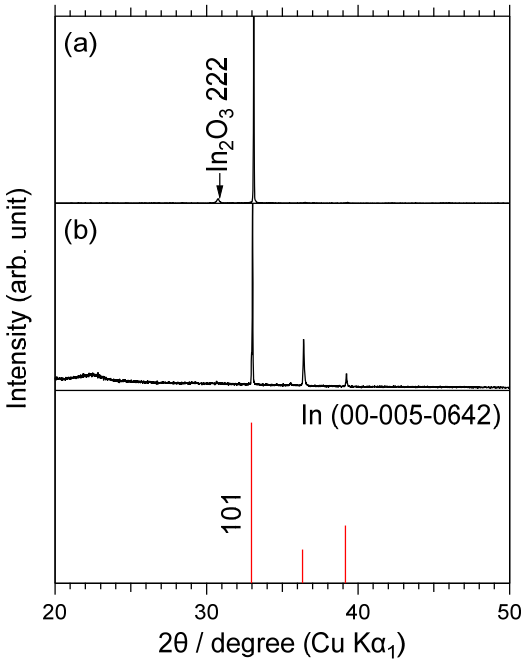


図 2. 500 °C, 1 h 熱処理後の (a) In/In_2O_3 ((111) 配向結晶) /SLG, (b) In/In_2O_3 (アモルファス) /SLG 試料の XRD 測定結果。

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。

引用文献（Reference）

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.

X 線非弾性散乱による金属ガラスの弾性的不均質性の研究

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 市坪 哲

Study of elastic heterogeneity in metallic glasses by inelastic x-ray scattering

Shinya Hosokawa, Tetsu Ichitsubo[1]
Department of Physics, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, inelastic x-ray scattering, elastic heterogeneity, phonon excitation, rejuvenation effect

In order to investigate elastic heterogeneities in metallic glasses, inelastic x-ray scattering (IXS) experiments were carried out. The main topics of the present fiscal year is a rejuvenation effect on $Gd_{65}TM_{35}$ (TM = Co, Ni, and Cu) having large β-relaxation peaks by a temperature cycling between liquid N_2- and room temperatures. IXS experiments were performed on a $Gd_{65}Co_{35}$ metallic glass, and large longitudinal acoustic (LA) excitation peaks were observed. The obtained IXS spectra were compared between the same sample before and after the above thermal treatment. The latter has slightly flattened LA peaks, indicating larger LA band widths by shorter phonon lifetimes or plural LA excitations by the rejuvenation effect.

1. 緒言（Introduction）

近年の金属ガラスの物性研究について大きな注目を浴びているのは、ガラス中には構造的あるいは弾性的な不均質性が存在し、それがその物性に大きく影響していると考えられることである。これについての研究には、市坪氏が、最も安定な金属ガラスである $Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu_{30}P_{20}$ に強結合領域と弱結合領域が存在することを、音響励起による結晶化現象として見出した[1]。この弾性的不均質性は、その後行った X 線非弾性散乱（IXS）実験による観測[2]により、速い縦波音速の存在として立証された。

申請者は最近、大きなβ構造緩和ピークを持つことから、構造不均質性が大きいと想定される $Gd_{65}Co_{35}$ 金属ガラスの IXS 実験を行った。特に最近、液体窒素温度と室温の温度変化サイクルを行うことによる若返り現象が原子構造的に見出されており[3]、これはガラス中の弾性的不均質性を大きく結びついていると考えられる。本研究では、温度変化サイクルを行う前後の IXS スペクトルの測定を行い、弾性的不均質性と若返り効果やそれに伴う構造変化との関連を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$Gd_{65}TM_{35}$（TM = Co, Ni, Cu）系金属ガラス試料は、金属材料研究所新素材共同研究開発センターが所有する単ロール液体急冷装置を用いて、高純度 Ar 雰囲気中で厚さ約 20 μm、幅約 2 mm のリボンを作製した。IXS 実験は SPring-8 の BL35XU ビームラインに設置された高エネルギー分解能 IXS 回折計を用いた。波数 Q 範囲はおよそ 11 nm^{-1} までの擬第一ブリルアン・ゾーンの範囲内で、エネルギーは±30 あるいは±40 meV の範囲で行った。試料はよくアニールされたものをまず測定し、同じものを液体窒素温度と室温の間で 40 回にわたって温度サイクルを繰り返し、試料の若返り効果を引き起こしたものを続いて測定した。小散乱角での空気散乱を避けるため、薄いサファイアの X 線窓を持つ真空容器内に試料を固定して測定を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に、(a)温度サイクル処理前、および(b)その後の IXS スペクトルを対数表示で示した。図から分かるように、他の金属ガラスの結果と比較して、2-15 meV 付近に分散関係を持って現れる縦波音響フォノン励起の強度が非常に強く、データ解析が比較的容易にできる。2 つの熱的な状態を比較すると、(b)の温度サイクル処理後のフォノン・モードはわずかに滑らかなスペクトル形状を持ち、フォノンの寿命が短いために励起幅が大きくなっている、あるいは複数の励起モードが存在することが想定される。現在、スパース・モデリングやベイズ推論などのデー

タ科学の力を借りてスペクトルの詳細な解析に取り組んでいる。

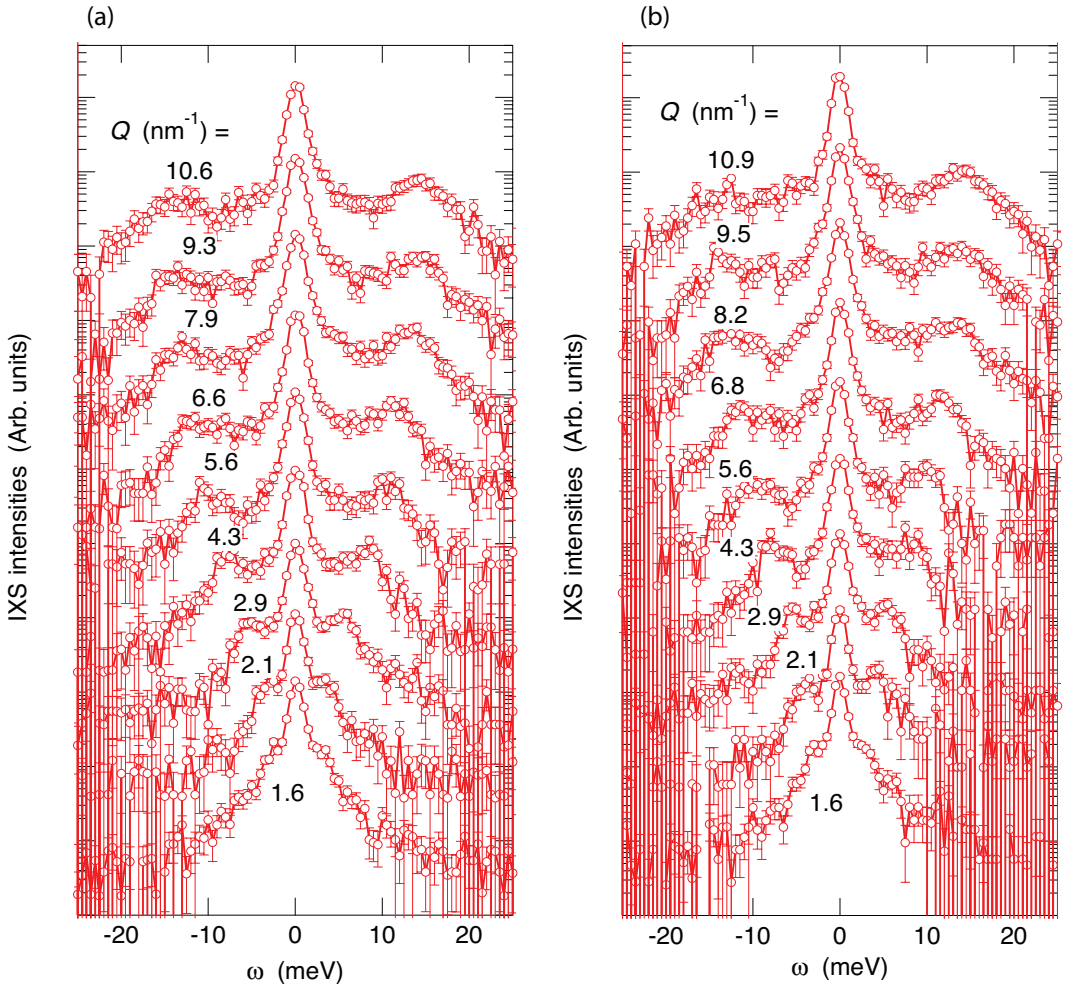


図１：(a)温度サイクル処理前および(b)その後の IXS スペクトル。

4. まとめ（Conclusion）

本研究により、温度サイクルによる熱処理を $Gd_{65}Co_{35}$ 金属ガラスに行うことによる若返り効果は、ガラスの弾性的性質の大きな変化を伴うものであることを、実験的に立証できた。今後は若返りによる構造不均質性の変化との関連を明らかにしたい。また、大きさの異なる β 構造緩和ピークを持つ、$Gd_{65}Ni_{35}$ および $Gd_{65}Cu_{35}$ 金属ガラスの、温度サイクル前後の IXS スペクトルの測定および解析を行いたい。

謝辞（Acknowledgement）

IXS 実験は、SPring-8 の BL35XU ビームラインで行った（課題番号 2020A1400）。

引用文献（Reference）

1) T. Ichitsubo et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 245501 (2005).
2) T. Ichitsubo, S. Hosokawa et al., Phys. Rev. B **76**, 140201 (2007).
3) 細川伸也、Jing Jiang、加藤秀実：東北大学金属材料研究所成果報告書 20G0027 (2021).

Mg 金属を負極に用いる Na-Mg デュアルイオン蓄電池用電解液の研究

研究代表者：東大生研 八木 俊介 [1]
研究分担者：東大生研 韓 鍾賢 [1], 東北大金研 市坪 哲 [2]

Study on Electrolytes for Na-Mg Dual Ion Rechargeable Batteries using Mg Metal as the Negative Electrode

Shunsuke Yagi[1], Jonghyun Han[1], Tetsu Ichitsubo[2]
[1]Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo 153-8505
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: potential window, oxidation stability, magnesium salt, sodium salt

Mg rechargeable batteries (MRBs) are attracting attention as one of the next-generation batteries with a high safety and a high energy density. Mg metal has less tendency to form dendrite and can be used as the negative electrode. However, there are few candidates of active materials for the positive electrode in MRBs because of the sluggish kinetics and strong solvation nature of Mg^{2+} ions. To solve this problem, we proposed Na-Mg dual ion batteries using Mg metal as the negative electrode and demonstrated that Na^+ ions can be inserted/extracted faster than Mg^{2+} into/from positive electrode active materials. Nevertheless, the Na-Mg dual ion batteries suffer from problems such as a lack of electrolytes with a sufficiently wide potential window. Therefore, in this study, we tried to synthesize sodium tetrakis(hexafluoroisopropyloxy)borate ($Na[B(HFIP)_4]$) as a sodium salt for novel electrolytes for the Na-Mg dual ion batteries because diethyleneglycol dimethyl ether (G2) solutions containing magnesium tetrakis(hexafluoroisopropyloxy)borate $Mg[B(HFIP)_4]_2$ show a significantly high oxidation stability in MRB systems.

1. 緒言（Introduction）

Mg は空気中で取り扱える金属の中で最も低い標準電極電位（−2.37 V vs. SHE）を有し、その理論容量は、3833 mAh cm^{-3} あるいは 2205 mAh g^{-1} と大きい。さらに Mg は平滑に析出する傾向が強く、Mg 金属をそのまま負極として用いることができるため、Mg 蓄電池は高エネルギー密度を実現可能な蓄電池として期待されている[1,2]。しかしながら、室温で充放電が可能な正極活物質の研究開発、ならびに正負極の酸化還元が可能な電位範囲において安定な電解液の研究開発は難航している。また、Mg^{2+}イオンは 2 価のイオンであり、静電的な束縛を強く受けるため、電解液中で脱溶媒和しにくい問題もある。当然、固体中においても拡散が遅く、Mg^{2+}イオンの挿入/脱離が可逆的に進行する正極活物質は限られている[3]。

研究代表者らは、Mg^{2+}イオンなどの多価イオンをキャリアとする限り、上述の問題を解決することは困難であると考え、その解決策として、Mg 電池系に 1 価イオンを導入したデュアルイオン蓄電池を着想した。本研究では、混合する 1 価イオンとして、地球上に豊富にあり安価な Na^+イオンを選択し、高容量かつ高電位で Na^+イオンが可逆的に挿入/脱離可能な正極活物質の調査を実施するための基礎研究を行った。特に、Na^+および Mg^{2+}イオンを含む Na-Mg デュアルイオン蓄電池用電解液の検討を行った。

本研究ではまず、適切な Na 塩と Mg 塩の選定を行うため文献調査を行い、以下の知見を得た。$NaBH_4$ と $Mg(BH_4)_2$ を diethyleneglycol dimethyl ether (diglyme, G2)溶媒中に溶解させた電解液（($NaBH_4$, $Mg(BH_4)_2$)/G2）は、2.5 V vs. Mg/Mg^{2+}付近で酸化分解が進行することが報告されている[4]。また、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSA)系電解液は、電位窓の酸化端が比較的高いため、$Mg(TFSA)_2$ は Na-Mg 二塩電解液における Mg 塩の有望な候補であると考えられるが、$TFSA^-$イオンの存在下では Mg 金属表面に不動態被膜が生成し、Mg 析出/溶解のクーロン効率と過電圧の増大を引き起こす[5]。一方で、G2 溶媒に magnesium tetrakis(hexafluoroisopropyloxy)borate ($Mg[B(HFIP)_4]_2$)を溶解させた電解液[6]は、4.3 V vs. Mg/Mg^{2+}以上と優れた酸化耐性を示すと同時に、$TFSA^-$イオンや集電体の腐食の原因となるハロゲン化物イオンが含まれていない。以上より、Na-Mg デュアルイオン蓄電池用高酸化耐性電解液のベースとして、$Mg[B(HFIP)_4]_2$/G2 電解液を用いて、そこに $Na[B(HFIP)_4]$を添加することを考えた。以下の反応 1 に示すように $Mg[B(HFIP)_4]_2$ は、$Na[B(HFIP)_4]$を ethylene glycol dimethyl ether (monoglyme, G1)

溶媒に溶解させた溶液に、$MgBr_2$ を加えることで合成が可能であると報告されている[7]。$MgBr_2$ を一部反応させた後に生じる Br 塩(NaBr)や未反応の $MgBr_2$ は、ろ過によって除去が可能である。

$$2Na[B(HFIP)_4] + MgBr_2 \rightarrow Mg[B(HFIP)_4]_2 + 2NaBr\downarrow \quad (1)$$

2. 実験方法（Experimental procedure）

$Na[B(HFIP)_4]$は、以下の反応 2 に示すように $NaBH_4$ と hexafluoro-2-propanol（HFIP-H）を反応させて得られることが報告されている[7,8]。$NaBH_4$ と HFIP-H は水と反応して分解するため、すべての実験は Ar ガス雰囲気下で行った。2 つ口シュレンクフラスコの中で、$NaBH_4$ (1 g, 26.43 mmol) を G1 溶媒 (50 mL)に加え、室温で 1 時間ほど攪拌して溶解させた。その後、この溶液に $NaBH_4$ に対して HFIP-H をモル比で 1:4.3 となるよう、等圧滴下ロートを用いておよそ 1 時間かけて滴下を行った。この混合溶液を室温で 30 分間攪拌した後 4 時間還流し、真空乾燥により溶媒を除去した。還流を行うため、ここでは HFIP-H の沸点 58.2 °C と沸点の近い、G1 溶媒を選択した（G1: 82℃, G2: 162℃）。そして $Mg[B(HFIP)_4]_2$ を得るため、得られた $Na[B(HFIP)_4]$ を用いて調整した 0.8 M $Na[B(HFIP)_4]$/G1 に $MgBr_2$ を加え、室温で 1 日攪拌した後、ろ過により沈殿物を除去した。

$$NaBH_4 + 4HFIP\text{-}H \rightarrow Na[B(HFIP)_4] + 4H_2\uparrow \quad (2)$$

3. 結果および考察（Results and discussion）

$NaBH_4$ と HFIP-H をモル比で 1:4.3 となるように混合するため、12 mL の HFIP-H を 0.53 M $NaBH_4$/G1 (50 mL)にゆっくり滴下したところ、気泡の発生が確認できた。反応 2 より、水素が発生し、$Na[B(HFIP)_4]$が生成されたと考えられる。その後、調整した 0.8 M $Na[B(HFIP)_4]$/G1 に $MgBr_2$ を加えたところ、粘性のある茶色の懸濁液が得られた。（図 1）。しかしながら、NaBr は白色の粉末であるため、反応 1 とは異なる反応が進行した可能性がある。その原因として、反応 2 において想定される反応が進行していなかった可能性がある。例えば、G1 溶媒に含まれる水分の影響や、反応温度や時間の関係で、すべての HFIP-H が $NaBH_4$ と反応しなかったことなどが考えられる。その対策として、今後は、HFIP-H の沸点が 58.2 °C であることに留意しつつ、還流冷却を用いて 50 ℃程度の温度で反応を促進させることや、G1 溶媒からの水分除去を徹底する予定である。

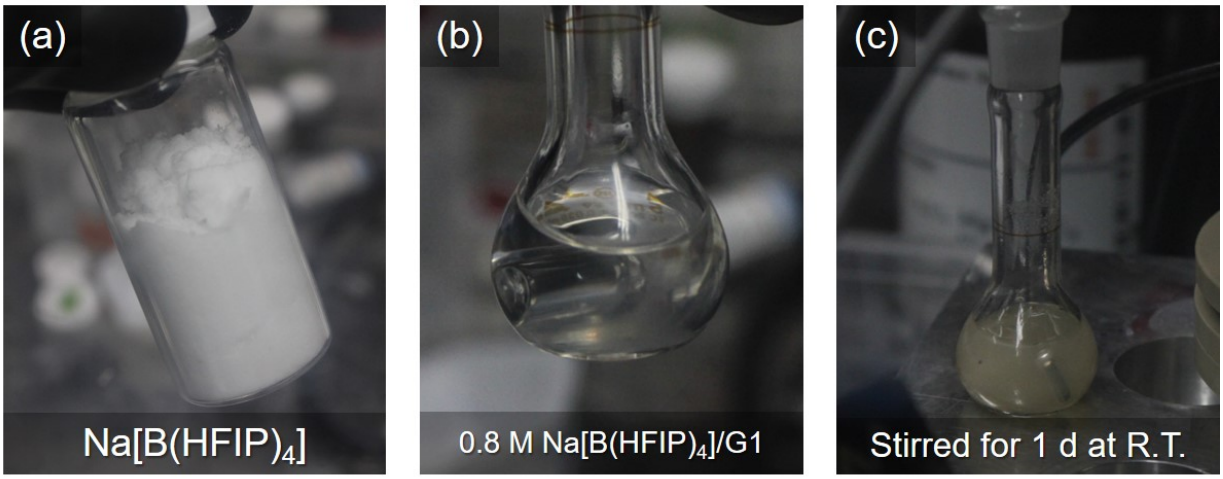


図 1. (a) 反応 2 で得られた $Na[B(HFIP)_4]$粉末, (b) 調整した 0.8 M $Na[B(HFIP)_4]$/G1 電解液, (c) $MgBr_2$ を加えた後の $Na[B(HFIP)_4]$/G1 電解液。

4. まとめ（Conclusion）

Na-Mg デュアルイオン電池は、Mg 金属を負極とし、Na^+イオンの挿入/脱離反応を正極反応として採用することで、高エネルギー密度化および充放電の高速化が期待される。しかし、BH_4 塩を用いた従来の Na-Mg 二塩電解

液では、2.5 V vs. Mg/Mg^{2+}以上の電位で電解液が酸化分解するため、高い酸化還元電位を有する正極活物質が利用できない問題がある。そこで本研究では、文献を調査し、4.3 V vs. Mg/Mg^{2+}以上の優れた酸化耐性を示す $Mg[B(HFIP)_4]_2$/G2 電解液に着目し、この電解液にさらに $Na[B(HFIP)_4]$ を溶解させた、($Na[B(HFIP)_4]$, $Mg[B(HFIP)_4]_2$)/G2 を調整するため、$Na[B(HFIP)_4]$の合成を試みた。その結果、一定量の $Na[B(HFIP)_4]$の合成は進行したと考えられるが、想定した反応以外の反応が進行している可能性が示唆された。今後は水分除去や温度を上げた合成を試みるなどして、合成条件の最適化を行う予定である。

謝辞（Acknowledgements）

本研究は、東北大学金属材料研究所における共同研究（20K0086）、JSPS 科研費（18H05249）および東京大学卓越研究員制度の支援により実施したものである。ここに感謝を申し上げる。

引用文献（Reference）

[1] M. Mao, T. Gao, S. Hou, C. Wang, A critical review of cathodes for rechargeable Mg batteries, Chem. Soc. Rev. 47 (2018) 8804–8841. https://doi.org/10.1039/C8CS00319J.

[2] M. Matsui, Study on electrochemically deposited Mg metal, J. Power Sources. 196 (2011) 7048–7055. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.141.

[3] M. Liu, Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, A. Jain, G. Ceder, K.A. Persson, Spinel compounds as multivalent battery cathodes: a systematic evaluation based on ab initio calculations, Energy Environ. Sci. 8 (2015) 964–974. https://doi.org/10.1039/C4EE03389B.

[4] M. Walter, K. V. Kravchyk, M. Ibáñez, M. V. Kovalenko, Efficient and Inexpensive Sodium–Magnesium Hybrid Battery, Chem. Mater. 27 (2015) 7452–7458. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03531.

[5] T. Mandai, K. Tatesaka, K. Soh, H. Masu, A. Choudhary, Y. Tateyama, R. Ise, H. Imai, T. Takeguchi, K. Kanamura, Modifications in coordination structure of $Mg[TFSA]_2$ -based supporting salts for high-voltage magnesium rechargeable batteries, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 12100–12111. https://doi.org/10.1039/C9CP01400D.

[6] Z. Zhao-Karger, R. Liu, W. Dai, Z. Li, T. Diemant, B.P. Vinayan, C. Bonatto Minella, X. Yu, A. Manthiram, R.J. Behm, M. Ruben, M. Fichtner, Toward Highly Reversible Magnesium–Sulfur Batteries with Efficient and Practical Mg[B(hfip) 4] 2 Electrolyte, ACS Energy Lett. 3 (2018) 2005–2013. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01061.

[7] Z. Zhao-Karger, M.E. Gil Bardaji, O. Fuhr, M. Fichtner, A new class of non-corrosive, highly efficient electrolytes for rechargeable magnesium batteries, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 10815–10820. https://doi.org/10.1039/C7TA02237A.

[8] S. Bulut, P. Klose, I. Krossing, Na[B(hfip)4] (hfip = OC(H)(CF3)2): a weakly coordinating anion salt and its first application to prepare ionic liquids, Dalt. Trans. 40 (2011) 8114. https://doi.org/10.1039/c1dt10722d.

リチウムイオン二次電池正極材料の価電子帯電子状態の直接観察

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

Direct observation of valence band electronic states of lithium-ion secondary battery positive materials

Masatsugu Oishi[1], Tomoya Kawaguchi[2], Norihiko L. Okamoto[2], and Tetsu Ichitsubo[2]
[1]Graduate School of Technology, Industrial and Social Science, Tokushima University, Tokushima 770-8506
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: lithium-ion battery, Soft X-ray emission spectroscopy

We investigated the electronic structures of Li-rich positive electrode $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ using soft X-ray emission spectroscopy (SXES). The valence band is composed of hybridized metal 3d and O 2p orbitals. Using SEXS, the metal 3d and O 2p orbitals were separately evaluated, and their role of each orbital in the charge compensation reaction during charging and discharging is discussed. At the charged state, electrons are extracted from highly hybridized O 2p-metal 3d bands, thereby making electron holes in O 2p orbitals as well as causing the valence increase of Mn, Ni, and Co ions. In addition, O *K*α spectra suggested a variation of the electronic distribution around the oxygen sites at the charged state.

1. 緒言（Introduction,）

次世代リチウムイオン二次電池の高容量正極材料として，Li_2MnO_3 を基幹として遷移金属を固溶したリチウム過剰系材料（Li_2MnO_3-$LiMeO_2$, Me=Ni, Co, Mn）が注目されている。[1] この材料系は，250 mA g^{-1} 以上の充放電容量を示し，従来の $LiCoO_2$ 正極の 160 mA g^{-1} を遥かに超える高容量特性を示す。$LiCoO_2$ 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によるのに対して，リチウム過剰系正極材料は金属カチオンに加えて，O アニオンが酸化還元反応に寄与することで多量の Li イオンを脱離挿入する。軟 X 線吸収分光法による O *K* 端 XAS スペクトルの差分解析より，充電後試料の O アニオンが過酸化物と超酸化物イオンの電子状態を示すことから，Li イオンの脱離反応は O アニオンの酸化反応 ($2O^{2-} \rightarrow (O_2)^{2-/1-}$)によって電荷補償していることが考えられる。[2] また $Li(Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6})O_2$ において，Li_2MnO_3 と $LiNiO_2$ ドメインの共存による歪効果によって，O 2p 軌道と Ni 3d 軌道の混成状態が変化することで O 2p 軌道の電子ホールが安定化することを報告している。[3]

軟 X 線発光分光法(Soft X-ray emission spectroscopy, SXES)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観察することができる。フェルミ準位近傍の価電子帯を形成している金属カチオンと O アニオンそれぞれの電子状態を分離して評価が可能であり，充放電時の各電子軌道の寄与を観察することができる。本研究では，リチウム過剰系正極材料 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ の充放電後試料の電子状態観察を行ったので報告する。

2. 実験方法（Experimental procedure）

正極の活物質 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ を用いて合剤電極を作製し，電解液に 1 mol/L $LiPF_6$ EC:DEC (1:2 vol%)を用いて Li 金属を負極としたセル作製した。室温にてカットオフ 2.0~4.5 V vs Li/Li^+で充放電を行った。充放電後のセルをグローブボックス内にて処理して，測定試料とした。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、JEOL Ltd.）を用いて，分光器は回折格子 JS300N と JS2000 を用いて測定した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

作製したセルは，リチウム過剰系正極材料特有の挙動である初期充電時に電位平坦部を示し，その後の放電以降は可逆的な充放電サイクル特性を示した。2 サイクル目の充電，放電容量はそれぞれ 222.2 mAh/g，223.6 mAh/g であった。充電前，2 サイクル目の充電および放電後試料の XES 測定を行った。図 1 に Mn, Co, Ni *L*α と O *K*α 発

光スペクトルを示す。Mn，Co，Ni *L*α 発光スペクトルは各金属の 3d 軌道，そして O *K*α 発光スペクトルは O 2p 軌道の状態変化を反映しており，充放電に伴う電子脱離挿入時の価電子帯を直接観察している。充電後，Mn，Co，Ni *L*α 発光スペクトルは高エネルギー側のスペクトル強度が低下した。これは，それぞれの金属の 3d 軌道からの電子脱離を示しており，金属カチオンの酸化反応を示唆している。Mn *L*α 発光スペクトルが最も大きな変化を示したことから，充電に伴う Mn 3d 軌道の電子状態変化が大きいことを示唆している。放電後は，高エネルギー側のスペクトル強度が大きくなっており，放電時の Li イオン挿入に伴い金属カチオンが還元する。放電後の Co と Ni は，充電前と同様のスペクトルを示したことから，充電前と放電後とは類似した電子状態であるが，Mn は充電前と放電後で異なるスペクトルを示したことから，Li 脱離挿入によって Mn の電子状態はもとには戻らず，不可逆的に変化する。リチウム過剰系正極は，初期充電過程において Li イオンと酸素脱離によって結晶再配列する。[1, 5] XRD や TEM からスピネルライクな構造を示すことが報告されており，[4, 5] 本研究で観察した Mn の電子状態変化は結晶再配列による Mn 周りの原子構造変化を示唆している。

O *K*α 発光スペクトルは充電後にスペクトル幅が広くなり，ピークトップが低エネルギーへシフトした。充電後は金属カチオンが酸化していることから，O *K*α 発光スペクトルの低エネルギー側へのシフトは金属 3d 軌道と混成している O 2p 軌道からの電子脱離変化を反映していると考えられる。その際，金属カチオンの酸化によるイオン半径の減少によって O-O 間距離が縮まれば O 2p エネルギーバンドの幅が広がり，その結果 O *K*α 発光スペクトル幅が広がることが考えられる。また充電後の O *K*α 発光スペクトルは対称性の高いスペクトルに対して，放電後は非対称なスペクトル形状であることから，充放電に伴う O 2p バンドの変化を示唆している。本測定で得られた XES スペクトルは，Mn 周りの原子構造及び O 2p バンド変化を観察しており，これらのリチウム過剰系正極材料の高容量発現メカニズムとの相関性について考察し，新規高エネルギー密度正極材料の実現性を探る。

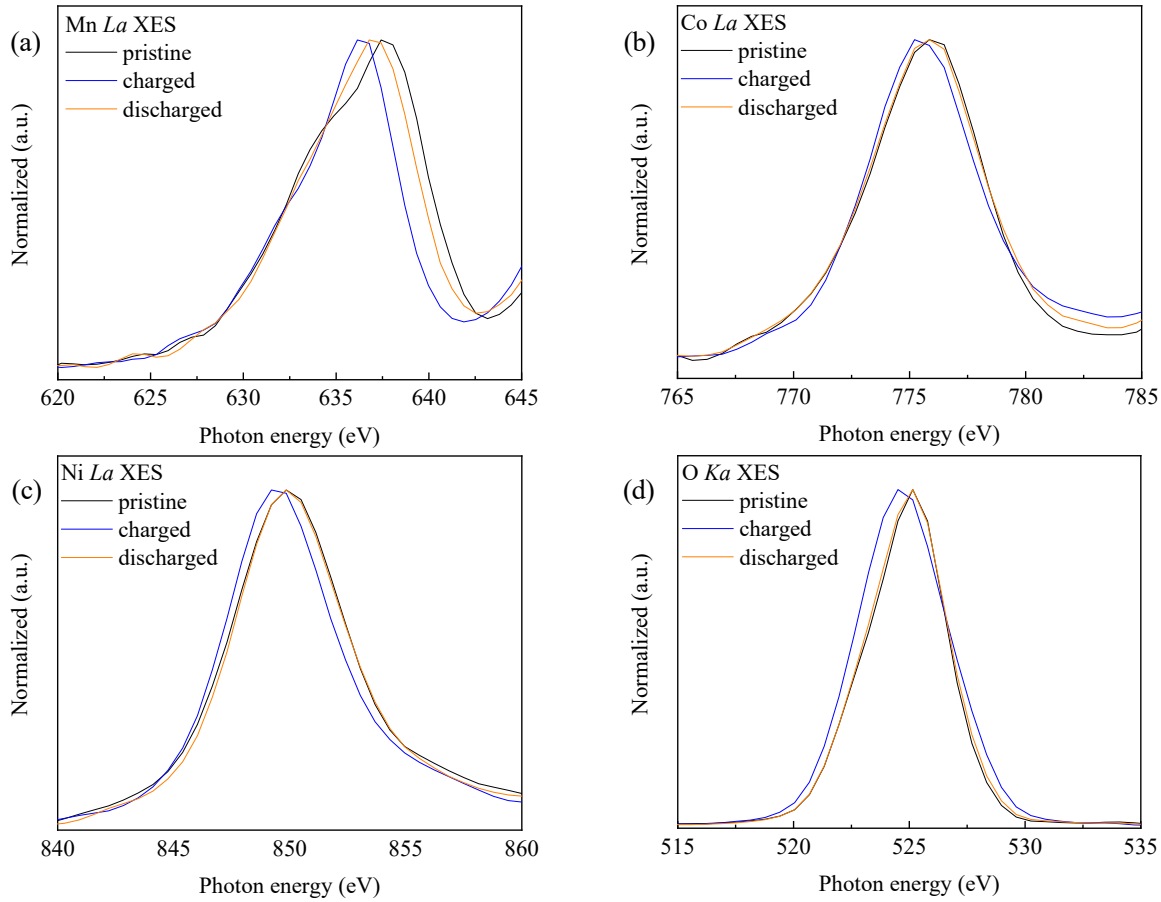


Figure 1. (a) Mn *L*α, (b) Co *L*α, (c) Ni *L*α, and (d) O *K*α emission spectra of $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$.

4. まとめ（Conclusion）

SXES を用いたリチウム過剰系正極の電子状態観察により，充電後に Mn，Co，Ni の 3d 軌道と O 2p が連動して変化したことから，金属 3d-O2p 混成軌道からの電子脱離挿入，つまり金属カチオンの酸化還元反応によって電荷補償することが示された。また，充電後の O *K*α 発光スペクトル形状変化が確認されたことから，O サイト

周辺の電子状態が充電時と放電時で異なることが示された。

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.

2) M. Oishi, K. Yamanaka, I. Watanabe, K. Shimoda, T. Matsunaga, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, and T. Ohta, J. Mater. Chem. A, 4 (2016) 9293.

3) T. Kawaguchi, M. Sakaida, M. Oishi, T. Ichitsubo, K. Fukuda, S. Toyoda and E. Matsubara, J. Phys. Chem. C **122** (2018) 19298.

4) K. Shimoda, K. Yazawa, T. Matsunaga, M. Murakami, K. Yamanaka, T. Ohta, E. Matsubara, and Z. Ogumi, T. Abe, Sci. Rep. **10** (2020) 10048.

5) M. Oishi, K. Shimoda, K. Ohara, D. Kabutan, T. Kawaguchi, and Y. Uchimoto, J. Phys. Chem. C, **124** (2020) 24081.

気体吸蔵により特異な磁気挙動を示す多孔性配位高分子の電子状態と磁気的相互作用の解明：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

Elucidation of electronic structure and magnetic interactions of porous coordination polymer that shows characteristic magnetic behavior by gas-sorption: Collaboration between theory and experiment

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

Keywords: Porous coordination polymer, molecular magnetism, density functional theory (DFT) calculation

It is observed that a metal-organic framework (MOF) composed of paddle-wheel binuclear Ru complexes and TCNQ derivatives exhibits a transition between ferrimagnetism and paramagnetism by CO_2 absorption. In order to clarify the mechanism, an interaction between the MOF and CO_2 was examined by using the density functional theory (DFT) calculations. The results indicate that a molecular orbital interaction between the MOF and CO_2, as well as the structural change of the MOF due to the CO_2 absorption, contributes to the magnetic change.

１．緒言

東北大学金属材料研究所の宮坂らは、パドルホイール型 Ru 二核錯体と TCNQ 誘導体から構成される二次元層状集積化合物の合成に成功した。この化合物は、磁気相転移温度 76 K のフェリ磁性体であり、また窒素・二酸化炭素・酸素に対してガス吸着能を示す。興味深いことに、この化合物に反磁性の窒素や二酸化炭素を吸着させると磁気相転移温度の上昇が観測される一方で、常磁性である酸素雰囲気下では酸素の圧力に応じてフェリ磁性から反強磁体への連続的な変化が観測されることが示された[1]。窒素や二酸化炭素を吸着した化合物と、酸素を吸着した化合物との X 線構造解析結果は、いずれも同構造であることを示していることから、酸素の持つスピンが層間の磁気相互作用を媒介していることが示唆される。またごく最近、この化合物が CO_2 を吸蔵すると、フェリ磁性体から常磁性体へと磁性変化することが明らかとなった。言い換えるならば、本化合物は、非磁性の気体と常磁性の気体とを、吸着した際の磁気挙動から識別できる新たな「気体センサー」化合物となりうる可能性を有する。このように、本化合物は、理学的な視点のみならず、新規な機能性物質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。しかしながら、その解明には、実験的アプローチだけでは限界があるため、量子的視点に立脚した電子状態や磁気的相互作用の理解が必須となる。本申請課題では、申請者が密度汎関数理論（DFT）計算を用いた解析を担うことにより、理論研究（申請者）と、実験研究（宮坂グループ）との共同研究を遂行し、DFT 計算の結果を実験事実と比較しながら、特異的な磁気挙動の背景にあるメカニズムの解明を目指すものである。令和２年度は、CO_2 の吸蔵によりなぜ磁性の変化が起こるのか、そのメカニズムを密度汎関数法（DFT）計算により明らかにすることを試みた。

２．研究方法

本研究では、上述の宮坂グループにより合成・測定された一連の化合物（パドルホイール型 Ru 二核錯体と TCNQ 誘導体から構成される二次元層状集積化合物）を対象とした。本化合物は二次元層状集積化合物であり、周期境界条件を課した平面波による量子化学計算の適用が一般的であるが、非常に弱いエネルギー差（数 kcal mol^{-1} のオーダー）を求めなければならないため計算精度の点で難点がある。そこで、本研究では２つの Ru 二核錯体と TCNQ 誘導体ならびに吸蔵 CO_2 からなるクラスターモデル（図１）を X 線構造に基づき構築し、Gauss 基底を用いたスピン非制限型 DFT（UDFT）法を適用した。た。本錯体は実験的に、CO_2 を含まない状態では $[Ru_2(II,III)]^+$–$(TCNQ)^{\bullet -}$–$[Ru_2(II,II)]^0$ (状態 **1**、フェリ磁性状態)をとり、CO_2 を吸蔵すると $[Ru_2(II,II)]^0$–(TCNQ)–$[Ru_2(II,II)]^0$ (状態 **2**、常磁性状態)を取ることが示唆されている（図２(A)）。そこで本研究では、さらに $[Ru_2(II,III)]^+$–$(TCNQ)^{\bullet -}$–$[Ru_2(II,II)]^0$ (状態 **3**、強磁性磁性状態)も加え、上記モデル構造において状態 **1**–**3** の相対エネルギーを求めた。得られた分子軌道ならびにエネルギーを詳細に解析し、吸蔵された CO_2 分子が骨格配位高分子の電子状態や磁気的性質に与える影響を明らかにした。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。

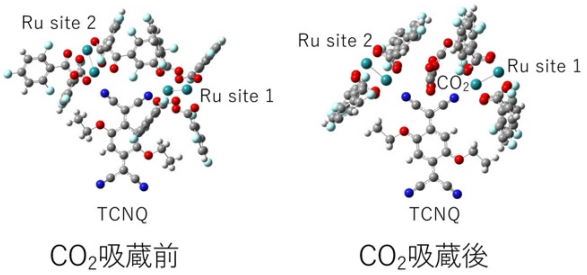


図１　使用したクラスターモデル

３．結果及び考察

計算により得られた状態 **1–3** の相対エネルギーを図２(B)に示す。すべて状態 **1** を基準とした。CO_2 吸蔵前の構造（構造 **1**）では、状態 **1** の方が状態 **2** よりもわずかに安定であった。一方、CO_2 吸蔵後の構造（構造 **2**）を用い、CO_2 を除いてエネルギーを比較したところ、状態 **2** の方が状態 **1** よりも 10 kcal mol^{-1} 以上安定となった。これは CO_2 の吸蔵による構造変化の重要性を示している。最後に、構造 **2** において、実際に吸蔵された CO_2 を X 線構造に従い配置したところ、状態 **2** がさらに 15 kcal mol^{-1} ほど大幅に安定化された。分子軌道解析を行ったところ、CO_2 との相互作用により{Ru_2(II,III)}ユニットの空のδ*軌道が安定化し、TCNQ 誘導体アニオンからの電荷移動が起こりやすくなるために、状態 **2** が安定化することが示された。また、いずれの構造モデルにおいても、状態 **3** は他の状態よりも不安定であったことから、{Ru_2}サイトと TCNQ の間には反強磁性的相互作用が働くことが示された。これらの成果は論文にまとめ[2]、また国内外の学会において発表を行った[3,4]。

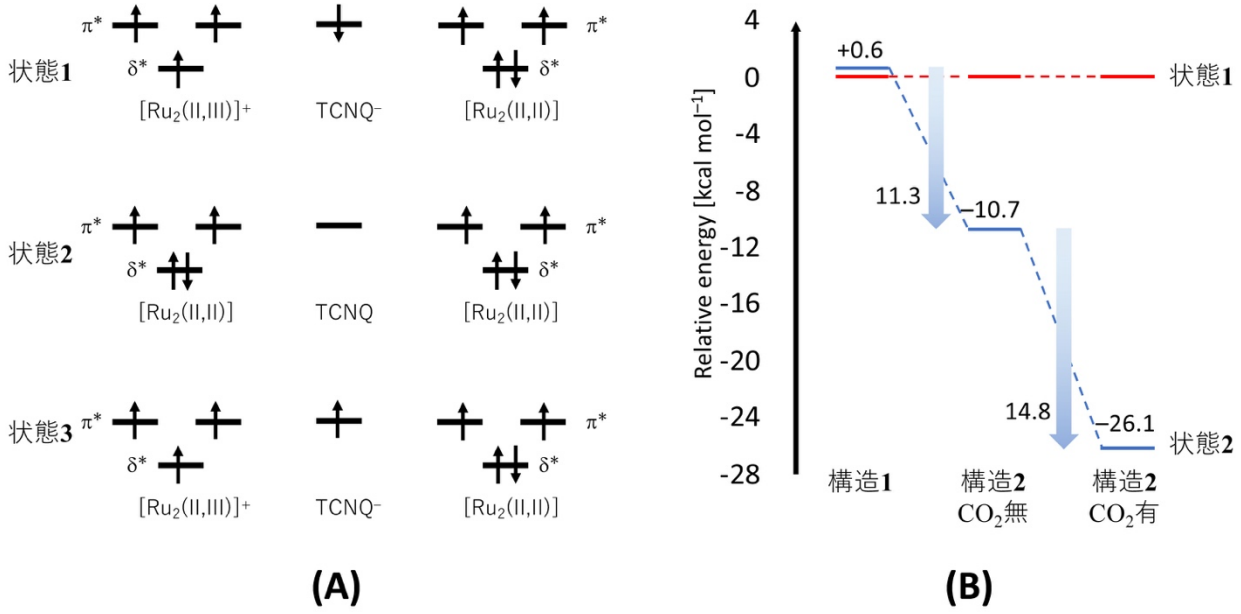


図２（A）状態 **1–3** のスピン構造の模式図、 (B) 得られた状態 **1**,**2** の構造、
CO_2 の有無と相対エネルギーとの関係（状態 **3** は全ての構造で不安定なため除外）

４．まとめ

以上のように、本研究では TCNQ により架橋された Ru２核錯体において、DFT 計算を実行し、錯体の電子状態に対する吸蔵された CO_2 分子の効果を明らかにすることに成功した。得られた成果は論文にて発表した。これら成果は、吸蔵している分子（ゲスト分子）によって、このような配位高分子の電子状態や、磁性などの機能を制御できる可能性を示唆するものである。したがって、様々な機能性物質の設計指針や制御指針へとつながる成果であると考えられ、気体センサーなどへの応用が期待できることを示している。

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：20K0001）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) W. Kosaka, Z. Liu, J. Zhang, Y. Sato, A. Hori, R. Matsuda, S. Kitagawa, H. Miyasaka, Nature Communications, **9** (2018) 5420.
2) J. Zhang, W. Kosaka, Y. Kitagawa, H. Miyasaka, Nature Chemistry, **13** (2021) 191.
3) 北河 康隆, Jun Zhang, 高坂 亘, 宮坂 等, 中野 雅由, “ドナーおよびアクセプター分子からなる金属有機構造体（MOF）の吸蔵分子による磁性変化に関する理論研究”, 京都大学福井謙一記念研究センターオンラインシンポジウム, **ポスター**, 2021 年 1 月 25 日
4) Y. Kitagawa, “Designing Magnetism of Metal Complex: A Quantum Chemical Approach”, 2021 ASEAN Joint Workshop (online), **Invited talk**, March 23-24, 2021.

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　越阪部　佑佳、中田　明伸

Design of Multi-stimulus Responsive Metal Complex

Ho-Chol Chang,[1] Yuka Osakabe,[1] Akinobu Nakada[1]
1-13-27, Kasuga, Bunkyoku, Tokyo, 112-8551, Japan

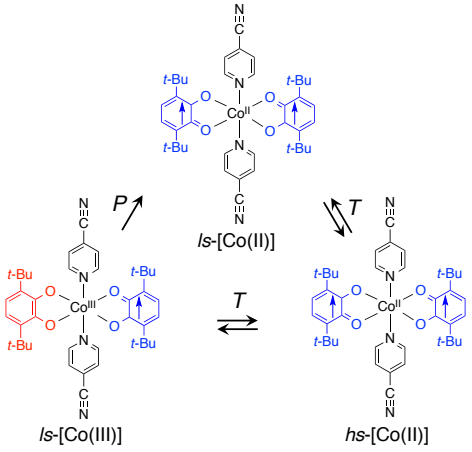
Keywords: Valence tautomerism, multistability, Co complex, dioxolene ligand

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, $[Co^{III}(DTBSQ)(DTBCat)(N–N)]$ (*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, we succeeded in synthesizing and characterizing a third valence tautomeric isomer, low spin (*ls*)-$[Co^{II}(3,6\text{-DTBSQ})_2(4\text{-CNpy})_2]$ (3,6-DTBSQ = 3,6-di-*tert*-butylsemiquinonato and 4-CNpy = 4-cyanopyridine) for the first time. 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, $[Co(3,5\text{-DTBQ})_2(4\text{-CNpy})_2]$ (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. Based on these results, here we report the effects of substituents on py derivatives, which significantly affect the VT form of each complex together with their bi- and multi-stable behaviors.

1. 緒言（Introduction,）

熱などの外部刺激によりスピン状態の変換を示す双安定性分子は、分子スイッチ等への応用が期待されている。[1] 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(*ls*-[Co(III)](SQ)(Cat))および高スピン型(*hs*-[Co(II)](SQ)$_2$)間の二状態変化を起こすことが知られている。[1-3] 一方、我々は 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**（右図）が結晶状態で O_4N_2 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。

一方、先行研究により見いだされた三安定状態が如何なる化学的因子により発現しているかは未解明である。そこで本研究では、py 上にサイズの異なる H, Me, Cl, Br, CN 及び C≡CH 基を導入した $[Co(3,6DTBQ)_2(4\text{-Rpy})_2]$ (R = H(**36H**), Me(**36Me**), Cl(**36Cl**), Br(**36Br**)及び C≡CH(**36C≡CH**))の合成とその解明に加え、置換基に依存した外場誘起状態変換の解明を目的とした。[4]



Scheme 1 $[Co(3,6DTBQ)_2(4\text{-CNpy})_2]$ (**36CN**)の VT 平衡

2. 実験方法（Experimental procedure）

$Co_2(CO)_8$ に対して四当量の 3,6-DTBBQ(3,6-di-*tert*-butyl benzoquinone)及び R-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 **36R** を結晶として得た。偏光顕微鏡(POM)、磁化率測定、UV-Vis-NIR、単結晶 X 線構造解析等によりこれらの錯体の物性を測定した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

結晶中の各錯体は共通して二つの3,6DTBQと二つの4-Rpyが*trans*位に配位している。**36H**及び**36C≡CH**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、**36Me**, **36Cl**, **36Br**及び**36CN**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原子が上方向及びO1*及びO2*原子が下方向に歪み二つの4-Rpyが傾く結果O_4N_2がスリッピングした特徴的な構造を示す(Figure 1b)。**36Me**, **36Cl**, **36Br**及び**36CN**のCo–N及びCo–O結合長は1.940(5)-1.954(4)及び1.851(7)-1.901(7) Åと*ls*型Co中心と帰属される結合長を示す。

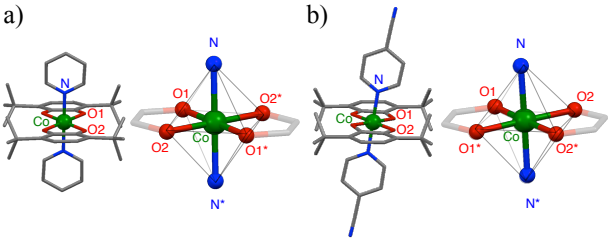


Fig. 1. 93 Kにおけるa) **36H**及びb) **36CN**の分子構造及びCo周りのスリッピング歪み

36H及び**36C≡CH**はπ…π相互作用を含む集積構造(Figure 2a)を形成する一方、**36Me**, **36Cl**, **36Br**及び**36CN**は共通してジオキソレン配位子の六員環と隣接分子の*t*-Bu基間CH…π相互作用により類似したCH…π格子を形成するが(Figure 2b)、この格子内に錯体が内包されるためにO_4N_2がスリッピングした構造を形成する。

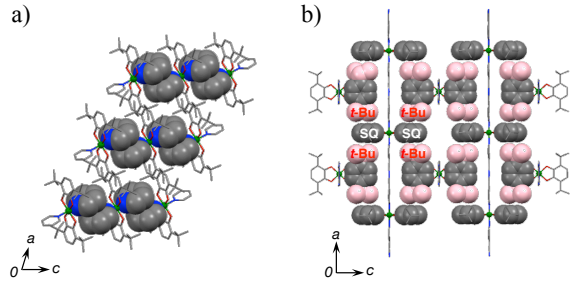


Fig. 2. 93 K における R = a) **36H** 及び b) **36CN** の CH…π 格子

36Me, **36Cl**, **36Br**及び**36CN**は300 K で*ls*型Co中心と帰属される磁化率を示す。一方、各錯体は*ls*-[Co(III)]に特徴的なIVCT吸収帯を示さないことから、これまでに例のない第三の互変異性体である*ls*-[Co(II)]の形成を示す。*ls*-[Co(II)]を形成する四錯体は加熱により緑色を保持したまま、置換基に依存して磁化率が徐々に増加し、380 Kではそれぞれ $\chi_M T_{380\ K}$ = 0.559, 1.48, 0.901及び2.79 $cm^3\ K\ mol^{-1}$を示した(Figure 3a)。各錯体はこの温度範囲においてIVCT吸収帯に帰属される吸収を示さない一方、加熱過程において共通して1360及び940 cm^{-1}におけるピークの減衰を示した。以上の結果から四錯体は熱誘起により*ls*-[Co(II)]と*hs*-[Co(II)]間のスピンクロスオーバー(SCO)を発現がする。

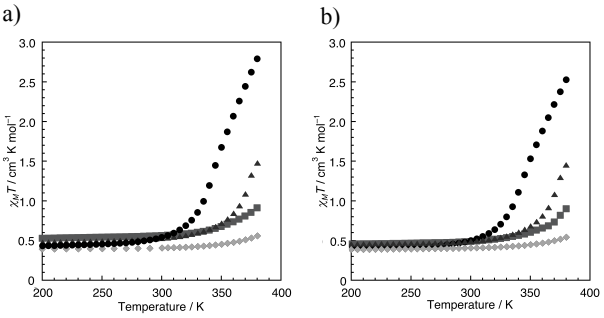


Fig. 3. 36Me(◆), **36Cl**(▲), **36Br**(■)及び **36CN**(●)の a) 加圧前及び b) 加圧後における磁化率の温度依存性

興味深いことに四錯体は室温における160 MPaの圧力印加により、共通して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は2700 nm付近にIVCT吸収帯を示した事から、*ls*-[Co(II)]から*ls*-[Co(III)]への圧力誘起VTが示唆された。圧力印加により得られた各錯体の*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…π格子の膨張を示した。紫色の*ls*-[Co(III)]は加熱により緑色へと変化を示すと共に、置換基に依存した磁化率の増加を示した(Figure 3b)。また加熱により2700 nm付近のIVCT吸収帯の減衰を示した事から*hs*-[Co(II)]へのVTを発現することが示唆された。

以上の結果から、熱力学的に不安定な*ls*-[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-Rpy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*ls*-[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*ls*-[Co(II)]の構造歪みが緩和され*ls*-[Co(III)]が形成する。続いて、*ls*-[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。R = CNを例に挙げると、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*ls*-[Co(II)]結晶を形成する。一方、*ls*-[Co(III)]が主成分である200 Kにおいて作成した結晶は*ls*-[Co(III)]の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。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では置換基の異なる六つの 4-Rpy を導入した新規錯体を合成し、**36Me**, **36Cl**, **36Br** 及び **36CN** において熱力学的に不安定な *ls*-[Co(II)]が CH…π 格子内に形成されることを明らかにした。この *ls*-[Co(II)]は置換基に依存した熱誘起 SCO 及び熱力学的に安定な *ls*-[Co(III)]への圧力誘起 VT を示すこと、さらに *ls*-[Co(III)]が熱的 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を示す。

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) Matsumoto, T.; Yamamoto, R.; Wakizaka, M.; Nakada, A.; H.-C. Chang. *Chem. Eur. J.* **2020,** *26,* 9609-9619 (Hot paper).

酸化グラフェンナノシートを用いたナノコンプレッサーの開発

研究代表者：熊本大院先端 速水 真也
研究分担者：東北大金研 宮坂 等 高坂 亘

Development of nano compressor by using graphene oxide

Shinya Hayami, Hitoshi Miyasaka[1], Wataru Kosaka[1]
Department of Chemistry, Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: graphene oxide, nanosheet, compressor, pressure effect

The first example of CO_2-responsive spin state conversion between high-spin (HS) and low-spin (LS) states at room temperature was achieved in a monomeric cobalt(II) complex. A neutral cobalt(II) complex, $[Co^{II}(COO\text{-}terpy)_2]\cdot 4H_2O$ (**1·4H₂O**), stably formed cavities generated via π–π stacking motifs and hydrogen bond networks, resulted in the accommodation of four water molecules. A crystalline **1·4H₂O** transformed to the solvent-free **1** without loss of the porosity by heating up to 420 K. Compound **1** exhibited a selective carbon dioxide (CO_2) adsorption via a gate-open type of the structural modification. Furthermore, the HS/LS transition temperature ($T_{1/2}$) was able to be tuned by the CO_2-pressure over a wide temperature range. Unlike **1** exhibits the HS state at 290 K, the CO_2-accomodated form **1⊃CO₂** (P_{CO2} = 110 kPa) was stabilized in the LS state at 290 K probably caused by "chemical pressure" effect by CO_2 accommodation, which provides reversible spin-state conversion by introducing/evacuating CO_2 gas into/from **1**. This result represents an important advance providing new insights for the development of new gas-responsive functional magnetic materials in the future.

1. 緒言（Introduction,）

近年、有機溶媒やガスなどの化学物質の捕捉を目的とした化合物である多孔性材料の開発が精力的に行われている。中でも、金属－有機複合骨格（Metal-Organic Framework、略称: MOF）は代表的な多孔性材料として挙げられ、世界中で研究が進められている。これら多孔性材料は、物質の捕捉が可能なことから、センサーや物質貯蔵などの材料として注目されている。一方で、センシング材料の開発に向けては、有機溶媒やガスなどの“化学的刺激”を駆動力とした電子状態変換が着目されているが、金属錯体の構造や電子状態にあまり大きな影響を与えない二酸化炭素や酸素、窒素のような一般的な微小ガス分子では、その報告は限られている。すなわち、ガス分子を標的とした電子状態変換はセンサーとしてのみでなく、新奇機能性材料としても興味深い研究課題となっている。本研究では酸化グラフェン（GO）とハイブリッド可能な MOF に着目し、より効率的な CO_2 ガスセンシングあるいは吸着材料として着目し研究を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究では、分子間のπ-πスタッキングと CH-π相互作用モチーフによって安定化された多孔質擬似三次元フレームワークを形成する、単核 Co(II)錯体[Co(COO-terpy)₂] (**1**)に着目した（Fig. 1）。[1)]化合物 **1** のフレームワーク状の集合体は、選択的な CO 吸着に適しており、CO_2 に応答してスピン状態が切り替わる。ゲストのいない形態（1）では HS 状態、CO_2 を含む形態（1⊃CO_2）では LS 状態となり、$T_{1/2}$ 温度は CO_2 の取り込み度合い、つまり CO_2 圧力を変化させることで調整可能である。また、圧力（P_{CO2}）を 110 kPa に設定した場合、室温領域でスピン状態の切り替え動作が起こることがわかった。明らかに、上記のスピン変換挙動は、

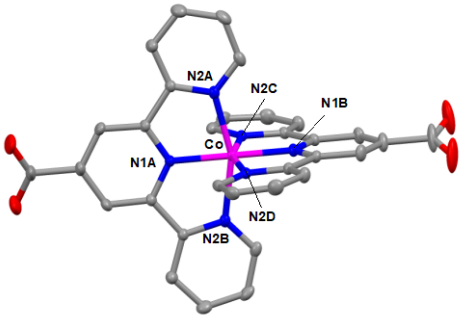


Fig. 1 Single crystal structure of **1·4H₂O**.

1 と同様の骨格を持つ水和した擬似多形種である[Co(COO-terpy)$_2$]·4H$_2$O (**1**·4H$_2$O)の密度の高い（空隙率の低い）パッキングと相関しており、このパッキングも LS 状態を安定化させる一方で、脱水した形での緩い（空隙率の高い）パッキングは HS 状態を安定化する。これらの知見のもと、化合物 **1** における CO_2 の応答性ならびに GO とのハイブリッドにおける実験を詳細に行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

本研究では、外部刺激のエネルギーが比較的小さくてもスピン状態の変換が可能なコバルト(II)イオンに着目し、ガス応答での電子状態変換を目指した。Fig. 1に示すように、カルボン酸を置換基として導入したターピリジン配位子を用いてコバルト(II)錯体を合成した。化合物**1**は、錯体分子が分子間相互作用で集合することで、その集合体が擬似的な“細孔”を形成していた。合成直後は、この細孔には水分子が入っているが、高温で加熱して水分子を除いた後でもこの穴は保たれていることが分かった（Fig. 2）。

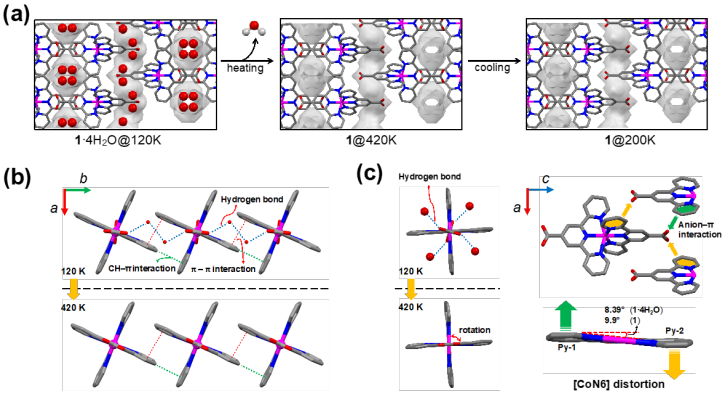


Fig. 2 (a) Changes in the crystal packing structure of **1** with changes in temperature. (b) Projection of the local packing motif along the *b* axis before/after dehydration showing intermolecular interactions. (c) Rotation of the terminal carboxy group over the temperature range 120 K to 420 K, and the anion-π interaction that results in the distortion of the [CoN$_6$] core following dehydration.

そこで、一般的に身の回りに多く存在する酸素、窒素、二酸化炭素の吸着実験を行ったところ、二酸化炭素のみを選択的に吸着することが分かった（Fig. 3）。また、スピン状態の測定を行ったところ、水分子を取り込んでいる状態では、コバルト(II)錯体は300 K（27 ℃）までの低温度領域で低スピン状態であるが、水分子を除くと、400 K（127℃）で高スピン状態から100 K（−173℃）以下で低スピン状態に徐々に変わる熱誘起スピンクロスオーバーを示すことがわかった。さらに、脱水後も保たれる細孔には最高2分子の二酸化炭素を吸着する。この二酸化炭素吸着は、コバルト(II)錯体の低スピン状態を安定化し、二酸化炭素分圧により高スピン−低スピン変換の転移温度を変化させている（Fig. 3）。室温では、高スピン状態と低スピン状態をスイッチすることが可能であることが分かった。（Fig. 3）。

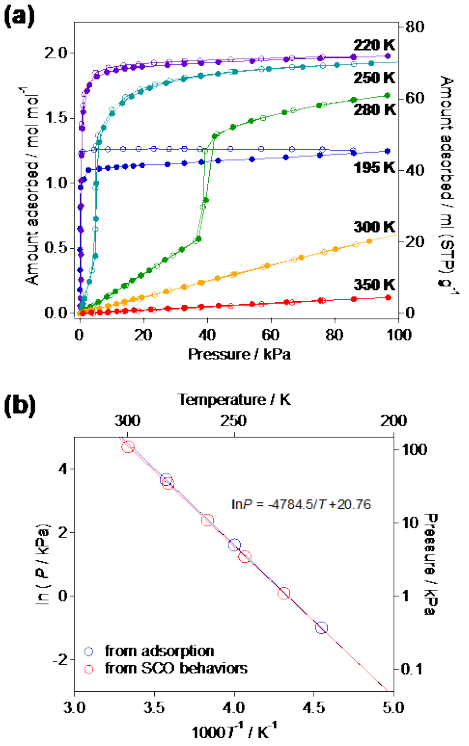


Fig. 3 (a) CO_2 gas adsorption (closed) and desorption (open) isotherms for **1** measured at several temperatures. (b) Log-scale plots of the CO_2 pressure vs the inverse of the gate-opening temperature for **1** (blue circles).

4. まとめ（Conclusion）

本研究成果では、低エネルギーでも電子状態変換が可能なコバルト(II)イオンを用いた錯体設計により、二酸化炭素吸着および電子状態変換を報告した。一方で、配位子の設計を変えることで、様々なガスに応答して電子状態変換を示すコバルト(II)錯体の合成が可能と考えられる。また、本研究で報告した錯体は金属イオン一つと有機配位子から成る“単核錯体”であり、この多様な分子設計性は MOF などでは難しく、単核金属錯体を用いた新奇機能性材料の開発にさらなる発展が望める。また最終的には GO ハイブリッド形成させることで更なる多機能化が可能である。

謝辞（Acknowledgement）

本研究は、東北大学金属材料研究所・宮坂等教授のサポートのもとで行われた。

引用文献（Reference）

1) M. Nakaya, W. Kosaka, H. Miyasaka, Y. Komatsumaru, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, Y. Zhang, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, CO_2-induced spin state switching at room temperature in an monomeric cobalt(ii) complex with the porous nature, ***Angew. Chem. int. ed.***, 59, 10658-10665 (2020).

量産化に向けたアモルファス磁性合金の凝固プロセス探索

研究代表者：弘前大地域研 久保田 健
研究分担者：弘前大地域研 小畠 秀和

Search for Solidification Process on Amorphous Magnetic Alloys toward Mass Production

Takeshi Kubota[1] and Hidekazu Kobatake[1]
[1]Institute of Regional Innovation, Hirosaki University, Aomori 030-0813

Keywords: solidification process, viscosity, molten alloy, magnetic amorphous alloys

Soft-magnetic amorphous alloys with high magnetic flux density are manufactured by limited solidification processes such as the melt-spinning and high-pressured gas/water atomizing that have the ability of accomplishing extremely high cooling rate. Meanwhile achieving further improvement of magnetic flux density, reducing the volume fraction of amorphous-forming elements is required, which induce incompletely vitrification due to poor amorphous-forming ability. Therefore, during the mass-production process, strict control an adequate cooling rate is required continuously, though due to poor amorphous-forming ability. In order to achieve high yielding volume on the mass production, it is thought that optimized cooling process should be needed. In this study, development of measurement method of physical properties typified by viscosity and surface tension of the alloys in a melting state was aimed toward designing the mass production parameters.

1. 緒言（Introduction,）

脱炭素化が求められる社会情勢の中で、自動車では電動化、電気機械器具では省エネ化が加速している。これを背景に、モータやトランスコア材に供される軟磁性材料には高性能化が切望されている。ここでいう高性能軟磁性材料とは、高磁束密度、透磁率、高電気抵抗、低磁歪に代表される諸物性値の複数、または全てを高い領域で備え、なおかつ量産可能で廉価販売できる材料を指す。鉄系のアモルファスやナノ結晶合金は飽和磁束密度こそ電磁鋼（Fe-Si合金）に及ばないものの、その特性は年を追うごとに高いものが見出され、実用的な励磁動作範囲では電磁鋼に劣らない状況にまで達している。反面、アモルファス形成元素の低減を主とする合金組成の追及により、生産プロセスにおいては温度や圧力等の製造パラメータの管理が難しくなり、歩留まりの低下は価格の上昇に、占積率に直結する表面性状の劣化はデバイス特性の低下に繋がる。

本研究の目的は、過冷却状態からアモルファス固相が生成するモデルのシミュレーションに必要な熱物性値を取得することであって、本年度は溶融状態にあるアモルファス合金の粘性や表面表力を実測するためのスキームの構築を目標とした。

2. 実験方法（Experimental procedure）

実験に用いた母合金の組成は $Fe_{100-x}B_x$（x: 10, 15, 17, 20）、$Fe_{78}Si_9B_{13}$、$Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$、$Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$（at%）であって、Fe（99.98wt%）、Si（99.998wt%）、B（99.5wt%）、Fe_3P（99.9wt%）ならびに Cu（99.98wt%）を秤量後、アーク溶解法によってインゴット化した。次いで銅鋳型鋳造法に供してΦ1.5、2、2.5mm の丸棒状急冷材を作製し、長さ 1.5~2.5mm 程度に切断することで浮遊溶解用の実験試料とした。また、確認・校正用として Cu、アルミナ粒状試料も別途準備した。

高温合金融体の物性測定に向けては、ガス浮遊法により非接触状態を、レーザー照射により加熱・融解を、音波（音圧）により溶融液滴の振動励起を、高速度カメラにより振動観察を行うために装置をセットアップした。なお、加熱用レーザーは炭酸ガスレーザー（窓材は NaCl として密閉）を、使用した実験ガスは H_2 混合 Ar ガスを、ガスジェットノズルは自作しガス流量は試料が浮遊状態を安定に保てるように適宜調整した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 は、レーザー照射にて Fe-B2 元合金試料を融解、音波にて液滴に振動を励起した際の高速度カメラによる

コマ撮り画像の一例である。振動は鉛直軸（図の上下方向）に対して軸対称な 2 次のモードにあって、上下方向に伸縮する様子が確認できる。目的とする粘性と表面張力については、画像の解析を通じて下記の 2 式より値を算出できる [1]。

$$\eta = \frac{\rho r_0^2}{5\tau_2} \tag{1}$$

$$\gamma = \frac{\rho r_0^3 \omega_2^2}{8}\Theta \tag{2}$$

ここで、ηは粘性係数、γは表面張力、ρは密度、r_0は液滴の半径、τ_2は固有振動の減衰時間、ω_2は固有角速度、Θは表面の帯電や重力の影響を補正する関数である。試料温度のリアルタイム計測については非接触方式の 2 波長反射率比法 [2,3]を採用し、合金組成で異なる放射率の違いの影響を受けないようにする計画であって、現在調整中であるが、冷却過程に観察される過冷やリカレッセンス（凝固現象）の観測を通じて定量的な評価方法の構築を目指す。また、ガスジェット浮遊法は電磁浮遊法と比して冷却時の降温速度に優れるものの、ガス噴霧によって試料周辺に形成された圧力場の影響で液体状態の試料が変形すること、ならびにノズルによって試料の下方が隠れるため形状の正確な把握が難しいことについても、検討が必要と言える。

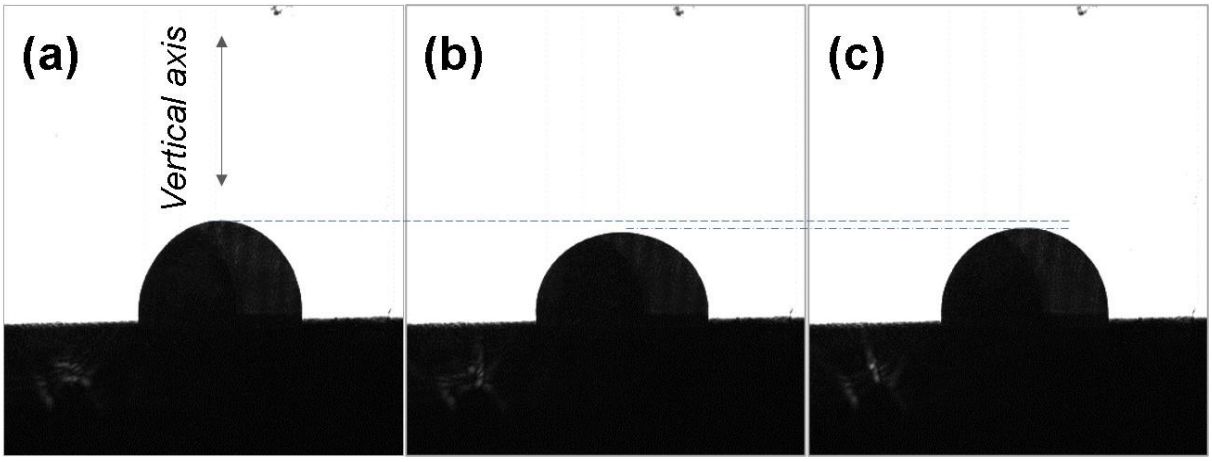


図 1 Fe-B 合金高温融体液滴の典型イメージ（コントラスト反転）.
(a)および(b) 固有振動（モード 2）で励振された伸縮、(c) 励振無し.

4. まとめ（Conclusion）

今期の研究では、合金溶融液滴の粘性と表面張力を計測するための方法確立を主眼においており、鉄系アモルファス合金の浮遊・溶解、ならびに音波による固有振動の励起、高速度カメラによる振動挙動の撮影については技術的に確立した。

謝辞（Acknowledgement）

本研究の遂行に際しては、東北大学金属材料研究所 非平衡物質工学部門の加藤秀実教授に各種実験装置のスケジュール管理において格別の配慮を、合わせて実験試料の溶製時における品質管理に係る技術的な情報の提供を賜りました。この場を借りて謝意を表します。

引用文献（Reference）

1) W.K. Rhim, K. Ohsaka, P.F. Paradis: Review of Scientific Instruments, 70, 2796-2801 (1999).
2) H. Kobatake, Y. Kuronaga, H. Fukuyama, N. Sasajima, Y. Yamaguchi, Y. Yamada: Proceedings of SICE Annual Conference 2017 427-428 (2017).
3) M. Iwabuchi, Y. Kurokawa, H. Kobatake, M. Ohtsuka, H. Fukuyama, Y. Yamaguchi, N. Sasajima, Y. Yamada: Proceedings of SICE Annual Conference 2018 161-163 (2018).

Zr 金属ガラスリボン材を用いた Al-Cu 板材のスポット溶接

研究代表者：宇都宮大 山本 篤史郎
研究分担者：宇都宮大 及川 一汰　笠原 光　林 竜也

Spot welding of Al and Cu plates using Zr-based metallic glass ribbons

Itta Oikawa, Hikaru Kasahara, Tatsuya Hayashi, Tokujiro Yamamoto[1]
Graduate Student, Graduate School of Regional Development and Creativity, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585
[1]Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585

Keywords: dissimilar welding, metallic glasses, supercooled liquid, rapidly quenching

Pairs of SUS304 plate / A1050 plate and SUS304 plate / C1020 plate were spot-welded with using $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ metallic glass ribbons as insert materials. Most of the welded specimens could not be joined tightly, although one of the welded SUS304/A1050 specimen using the metallic glass ribbons exhibit better mechanical properties than others and the evolution of the metallic glass ribbons is the same with that for the spot-welded SUS304/CP-Ti using the metallic glass ribbons as insert materials. Only the specimen whose nugget contains the reaction area between the plate and the metallic glass ribbons was successfully subjected to tensile shear tests.

1. 緒言（Introduction,）

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．これまでに，鉄鋼とチタン合金の抵抗溶接に $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラス薄帯をインサート材に用いたところ，継手強度と再現性の高い良好な異種金属接合を行うことができた．抵抗溶接の最中に金属ガラス薄帯が通電加熱により過冷却液体にガラス転移することで鉄鋼とチタン合金に密着し，発熱した接合部を直ちに急冷されて脆い金属間化合物相の生成が抑制されることを見出した．

本研究では，異種金属接合に $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラス薄帯をインサート材に用いる効果を確かめるため，アルミニウム合金と銅合金の組み合わせに先駆け，鉄鋼とアルミニウム合金，鉄鋼と銅合金の組み合わせについて異種金属抵抗溶接を行い，鉄鋼とチタン合金の場合と同様に高い継手強度と再現性が得られるか実験を行った．

2. 実験方法（Experimental procedure）

実験では供試材として，幅 6mm，長さ 20mm，厚さ 1mm の SUS304 板材，A1050 板材，C1020 板材，ならびにインサート材として $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラス薄帯を使用し，SUS304/A1050 ならびに SUS304/C1020 の組み合わせで異種金属抵抗溶接を行った．抵抗溶接の条件は表 1，2 に示す通りである．試料を挟む円錐台状の電極の先端の直径は 3mm であった．

表 1　SUS304/A1050 抵抗溶接条件.

試料	A	B	C
接合電流 [A]	700		
通電時間 [s]	0.1		
電極加圧 [N]	450	150	450
金属ガラス薄帯枚数	なし	3	

表 2　SUS304/C1020 抵抗溶接条件.

試料	P	Q	R	S	T
接合電流 [A]	700				
通電時間 [s]	0.1			0.2	0.3
電極加圧 [N]	450		150	450	
金属ガラス薄帯枚数	なし	3			

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．接合部の断面組織観察は走査電子顕微鏡と実体顕微鏡で行った．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.

3. 結果および考察（Results and discussion）

SUS304 板材と A1050 板材を抵抗溶接した試料 A-C のうち，再現性の高かった試料 C について，引張せん断試験結果を図 1 に，接合部の断面組織を図 2 に示す．試料 C のいずれの試験片も 400N 前後の荷重で破断した．その接合部では，Zr 基金属ガラス薄帯が A1050 板材と反応していた．試料 B, C では金属ガラス薄帯と A1050 の反応はあまり見られていないことから，抵抗溶接時の板材とインサート材の反応が，引張せん断試験結果の再現性を高めていると考えられる.

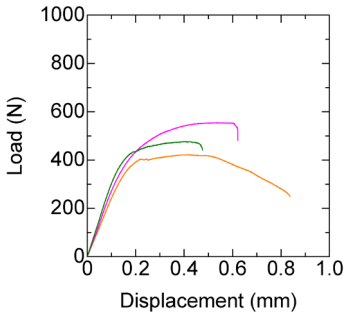


図 1 SUS304/A1050 抵抗溶接試料 C の引張せん断試験結果.

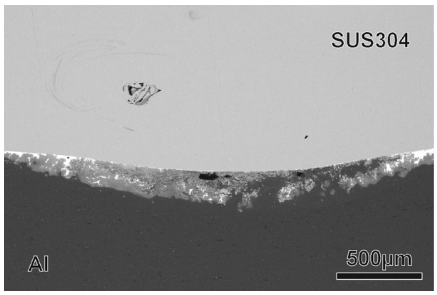


図 2 SUS304/A1050 抵抗溶接試料 C の接合部断面組織.

SUS304 板材と C1020 板材を抵抗溶接した試料 P-T のうち，金属ガラス薄帯をインサート材に用いた試料 Q-T は, 接合が不十分で引張せん断試験を行えなかった. そのうち, 試料 S については断面観察を行うことができた. その組織を図 3 に示す．インサート材の金属ガラス薄帯が通電加熱により過冷却液体にガラス転移し，接合部の外側に排出されている様子が観察されたが, 板材同士, あるいは, 板材とインサート材の反応は見られなかった.

金属ガラスインサート材を用いなかった試料 P の 1 個の試料についてのみ，引張せん断試験を行うことができたのでその結果を図 4 に示す．接合強度は 400N を示したが図 5 に示す通り，板材と板材の間で反応した様子は観察されなかった.

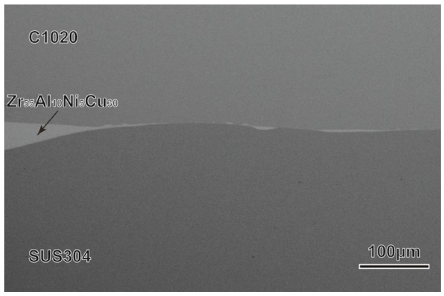


図 3 金属ガラスインサート材を用いた SUS304/C1020 抵抗溶接試料 S の接合部断面組織.

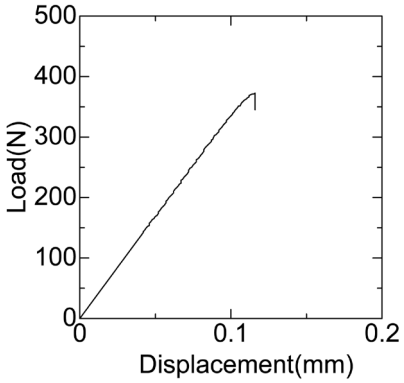


図 4 SUS304/C1020 抵抗溶接試料 P の引張せん断試験結果.

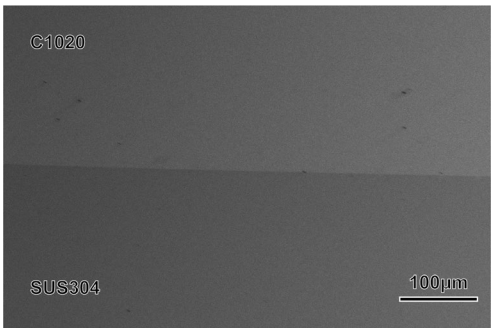


図 5 SUS304/C1020 抵抗溶接試料 P の接合部断面組織.

4. まとめ（Conclusion）

SUS304 板材と A1050 板材の抵抗溶接では，金属ガラスインサート材と A1050 板材の反応が観察され，かつ，引張せん断試験を行える試料が得られた．一方，SUS304 板材と C1020 板材の抵抗溶接では，金属ガラスインサート材を用いた試料はうまく接合できず，引張せん断試験を行えなかった．ただし，抵抗溶接時の通電加熱で金属ガラスインサート材がガラス転移して接合部から排出される様子は観察されたことから，これまでに行った SUS304/CP-Ti の抵抗溶接で金属ガラスインサート材を用いた場合と同様の過程を経ていると考えられる．しかし，銅合金の抵抗溶接では，何らかの理由で接合界面を融解させる十分な発熱が生じず，その結果，抵抗溶接ができなかったと考えられる．

謝辞（Acknowledgement）

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．

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　白井 千尋，関 勇希

Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy of Tetragonally Distorted FeCo Based Thin Films

Takashi Hasegawa, Chihiro Shirai, Yuki Seki
Department of Materials Science, Akita University, Akita 010-8502

Keywords: FeCo, tetragonal distortion, magnetic anisotropy

The hard magnetic properties of bct FeCo nanodots, which have a high magnetic anisotropy of ~10^6 J·m^{-3}, were investigated to reveal the mechanism of coercivity. FeCo nanodots with a diameter of 50 nm and thickness of 20 nm were fabricated using electron beam lithography. Magnetic force microscopy revealed that the FeCo nanodots were magnetized perpendicularly, and that magnetization reversal occurred individually. The magnetization curve of the nanodots was obtained from the Magnetic force microscopy results, and the coercivity was found to be 0.60 T, which was lower than the theoretical value.

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_s）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_u）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_s と K_u が実現することが，理論計算[1),2)]と実験[3)-8)]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_u を有することが理論計算で報告された[2)]．これまでに，実験的な正方晶歪の導入には様々な手法が試されており，筆者らによる昨年度までの研究では，下地上への薄膜のエピタキシャル成長に伴う格子不整合の利用や[3)-5)]，第三元素置換が有効であることがわかっている[6)-8)]．本研究では，前者のエピタキシャル成長に伴う格子不整合を利用した bct FeCo 薄膜を，電子ビームリソグラフィー技術によってナノドット形状に微細加工し，その保磁力や磁化過程を詳細に調べた．

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^{-7} 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，次いで磁性膜である Fe-Co-Al を膜厚（t）が 2～20 nm で成膜した．成膜時の基板加熱温度は，Rh では 300 °C，Fe-Co-Al では 200 °Cとした．次いでその上に，SiO_2 キャップ層（膜厚 5 nm）を室温で成膜した．結晶構造解析には X 線回折装置（In-plane XRD, Out-of-plane XRD, CuKα），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．微細加工には電子線描画装置と Ar イオンミリング装置を併用し，磁気特性評価には極カー効果測定装置（MOKE），また磁区観察には磁気力顕微鏡（MFM）を用いた．

3. 結果および考察 (Results and discussion)

Fig. 1 は，MgO sub./Rh (20 nm)/$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{90}Al_{10}$ (t = 2–20 nm)/SiO_2 (5 nm)の一軸磁気異方性定数 K_u を軸比 c/a に

対してプロットしたものである．ここで K_u は磁化曲線から算出し，c/a は In-plane XRD と Out-of-plane XRD パターンから算出した．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．Fig. 1 を見ると，t = 1 nm 程度の試料では c/a = 1.4 付近の fcc 構造を有し，t = 2 nm の試料では c/a = 1.2 付近の bct 構造，それ以上の膜厚（おおむね t > 5 nm）では c/a = 1.0 付近の bcc 構造に近い構造を有している．K_u は，c/a = 1.2 付近で極大をとっている．さらに言及すべき点として，c/a = 1.0 付近の t > 5 nm の試料においても，K_u はゼロにはならずに 10^6 J·m^{-3} 程度の大きな値を有している．この要因としては規則化の効果が考えられる．

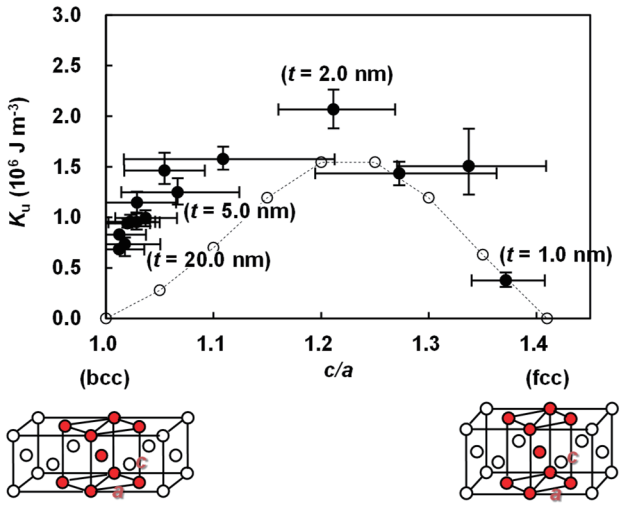


Fig. 1 K_u as a function of c/a for FeCoAl films with thickness t (filled symbols). The theoretical values obtained for FeCo with a chemical order parameter of 0 are also plotted (open symbols).

Fig. 2 は，Fig. 1 における t = 20 nm の試料を，電子線リソグラフィー技術でドット径 50 nm のナノドット形状に微細加工し，その保磁力や磁化過程を詳細に調べた結果である．Fig. 2(a)は MFM 探針の磁化方向と印加磁場方向との関係，Fig. 2(b)～(g)は各磁場を試料に印加した直後の残留磁化状態の MFM 像，Fig. 2(h)は各 MFM 像から算出した残留磁化（DCD）曲線である．ここで DCD 曲線の算出には次式 $M/M_s = (N_{up} - N_{down})/(N_{up} + N_{down})$ を用いた．なお N_{up} と N_{down} はそれぞれ暗コントラスト，明コントラストを有するドットの数である．Fig. 2(h)の図中には，参考までに MOKE 曲線（灰色の点線）が示してある．

まず Fig. 2(b)を見ると，消磁状態では全てのドットが明コントラストか暗コントラストを有しており，その配置はほぼランダムであるので，個々のドットは磁気的にほぼ孤立していると考えられる．次に Fig. 2(c)から(g)まで順に追って見ると，初めの印加磁場+1.0 T では暗コントラストのドットのみが観察されるのに対して，試料の磁化方向に対して逆方向の磁場が印加されると次第に明コントラストのドットが観察されるようになり，最終的な印加磁場-1.0 T では明コントラストのドットのみ（MFM の特性上，ドット周囲が強調されて最も明るいコントラストが付いているが，全てのドットは明コントラストとなっている）が観察される．これらのことから，個々のドットはほぼ独立に磁化反転したものと考えられる．次に，これらの MFM 曲線から算出された DCD 曲線からドットパターン全体の保磁力を見積もると，約 0.60 T となる．この値は MOKE 曲線（灰色の点線）から見積もられる保磁力の値と同等である．ちなみに DCD 曲線と MOKE 曲線を比較すると，残留磁化の値が異なる．これは測定原理の違いによるもので，本質的な差異であると考える．すなわち，本試料は Rh 下地と FeCo との格子不整合を利用して bct 構造を実現した試料であるので，ドット内の結晶格子は Fig. 2(h)の挿入図に示すように膜表面に近づくにつれて元の bcc 構造に近づくものと考えられる．そのため膜表面の領域の軸比 c/a は 1.0 に近づくことで K_u が減少し，磁化方向が膜面垂直方向から膜面内方

向に向かってやや傾いているものと推測され，実際に Fig. 2(d)ではドットパターン全体のコントラストが低下している（ぼやけている）．このことは，今回観察された保磁力値が，本試料の K_u 値から見積もられる保磁力の理論最大値よりも低くなった原因の一つであると考えられる．

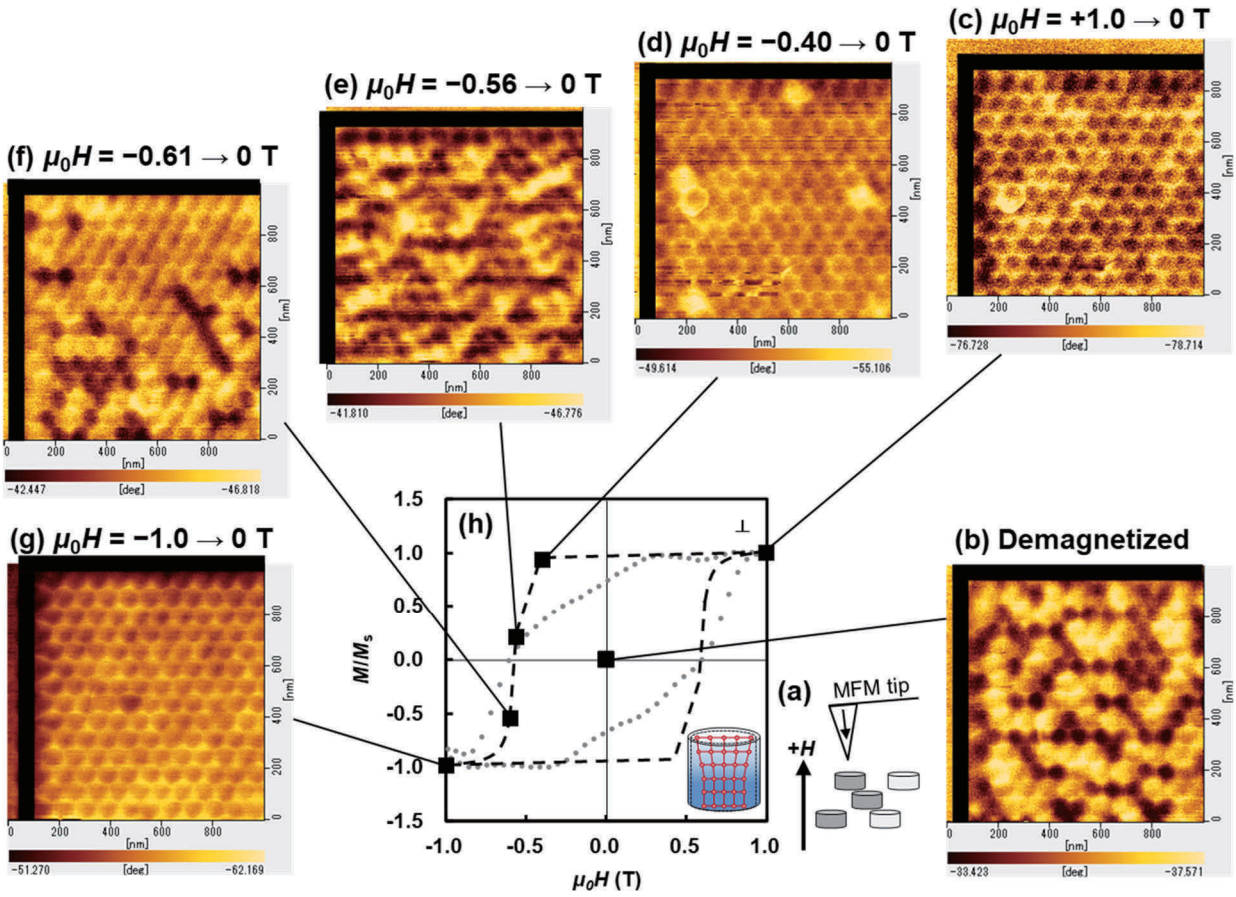


Fig. 2　MFM images and magnetization curve of the FeCoAl nanodots (t = 20 nm) with a dot diameter of 50 nm and interdot spacing of 30 nm. (a) Relationship between the magnetization direction of the MFM tip and the direction of the magnetizing field applied to the sample. (b) MFM image of the AC-demagnetized state. MFM images of the remnant states after applying fields of (c) +1.0 T, (d) −0.40 T, (e) −0.56 T, (f) −0.61 T, and (g) −1.0 T. (h) Perpendicular (⊥) DCD curve estimated from the MFM images (dashed line), and the magnetization curve obtained by MOKE measurement (dotted line).

4. まとめ (Conclusion)

膜厚が比較的厚い t = 20 nm の Fe-Co-Al について，直径が 50 nm のナノドット形状に微細加工し，その保磁力評価と磁区構造観察を行った．その結果，個々のドットは磁気的にほぼ孤立しており，保磁力 0.60 T が得られたが，ドット内部の格子緩和が原因と考えられる保磁力低下がみられた．しかしながら今回得られた保磁力値は，これまでに報告されている FeCo 系の研究報告の中では最大であるので，本材料は Fe-Co をベースとする永久磁石材料の開発において重要な指針を示すと考える．

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（20K0020）と NEDO の助成を受けて行われた．

引用文献 (References)

1) T. Burkert, L. Nordstrom, O. Eriksson, and O. Heinonen: *Physical Review Letters* **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) T. Hasegawa, S. Kanatani, M. Kazaana, K. Takahashi, K. Kumagai, M. Hirao, and S. Ishio: *Scientific Reports* **7**, 13215 (2017).

5) S. Ishio, T. Hasegawa, S. Yoshida, S. Kanatani, K. Takahashi, K. Kumagai, and M. Hirao: *Magnetics Japan (Magune)*, **12 (1)**, 21-25 (2017).

6) K. Takahashi, M. Sakamoto, K. Kumagai, T. Hasegawa, and S. Ishio: *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51**, 065005, (2018).

7) T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Takemasa, and M. Oikawa: *Scientific Reports*, **9**, 5248 (2019).

8) T. Hasegawa, C. Shirai, Y. Takemasa, and Y. Seki: *AIP Advances*, **10**, 015110 (2020).

ナノ微粒子強磁性体ダイナミクスの ST-FMR 測定による評価

研究代表者：大島商船高専 電子機械工学科 神田 哲典

Spin dynamics measurements in nano size magnets for spin injection using spin pumping

Tetsunori Koda

Department of Electronic Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Oshima College, Suo-Oshima 742-2193

Keywords: ST-FMR, spin injection, nanoparticle growth

We studied the spin torque ferromagnetic resonance (ST-FMR) measurements of Fe layer thickness dependence in a Fe/Cu/Pt system grown on a MgO layer to understand the relationship between the microstructure and magnetization dynamics. The peaks for the appearance of the ST-FMR signal shifted higher magnetic field with the decrease in the Fe thickness, while the peak width increased. In addition, the asymmetry component of the peak decreased. Those results indicate that the dominant factor of the excitation of magnetization dynamics is the spin orbit torque for the sample with thin Fe layer.

1. 緒言（Introduction,）

ナノ微粒子強磁性体はそのサイズによって磁化の熱揺らぎが顕在化する。この現象によって、マグノイズに代表されるように直流磁場下においても強磁性共鳴が誘起されることが知られている。我々はこの現象に着目し、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可能性を検討している。そのための基礎検討として、強制的なマイクロ波印加によるナノ微粒子強磁性体スピンポンピングによる逆スピンホール効果の検出に成功し、ナノ微粒子強磁性体では磁化ダイナミクスの挙動が連続膜と比較して、逆スピンホール効果信号が発生する磁場が高磁場側にシフトし、かつ、磁場に対してブロードな振る舞いを示すことを明らかにした。

スピンポンピングは強磁性体の磁化ダイナミクスが大きく関係する現象である。そこで、さらに踏み込んだ評価として磁化ダイナミクスを高周波電極を利用した測定による評価を試みたものの、従来の測定手法では測定感度が充分ではないことが明らかとなった。そこで、高周波伝送路の一部を強磁性/非磁性積層膜で構成することで、高感度に磁化ダイナミクスの評価が可能であり、且つ、スピンホール効果との相関も評価できる ST-FMR 測定により、ナノ微粒子強磁性体の動的挙動を評価した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究で検討する微小強磁性体の作製は、エピタキシャル成長を駆使して直接ナノサイズ強磁性体を成長させるボトムアッププロセスによって実施した。金属材料研究所磁性材料学研究部門（高梨研究室）の超高真空分子線エピタキシー成膜装置を使用して、(100)MgO 単結晶基板上に表面平滑性を高める MgO バッファ層を成膜した後に、磁性材料として Fe を成長させた。MgO と Fe は格子整合性が高いため、エピタキシャル成長することが広く知られており、これまでの我々の研究からも使用する装置を用いてエピタキシャル成長することが RHEED 像による評価から既に確認されている。Fe と MgO の表面エネルギーは Fe の方が高いため、MgO 上の Fe は島状に成長するため、ナノサイズの微粒子を得ることができる。また、Fe 膜厚を成長させると微粒子同士が結合することで連続膜へと形態を変化させるが、昨年度までの検討から Fe が 3.0 nm 程度で連続膜となることが RFEED 観察や磁気抵抗測定から確認されている。ST-FMR 測定は非磁性層と強磁性層の界面で生じるスピン軌道トルクに起因する磁化ダイナミクスを組み合わせて評価する。本研究ではスピン軌道相互作用の強い Pt を非磁性層として用いる。

作製された積層膜より、フォトリソグラフィ及び Ar ミリング法を組み合わせた微細加工法により図 1 に示す測定素子を作製する。ST-FMR 評価を金属材料研究所磁性材料学研究部門（高梨研究室）所有の室温磁場印加高周波プローバにより実施する。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図２に ST-FMR 信号の Fe 膜厚依存性の測定結果を示す。今回作製した全ての試料において、高感度に ST-FMR 信号を観測できることがわかる。本測定における信号は磁化の歳差運動が誘起されることに伴う異方性磁気抵抗効果（AMR）の変化を検出している。したがって、磁化の歳差運動が共鳴励起される磁場において大きな信号変化が発生する。今回の測定から信号ピークが生じる磁場は膜厚の現象にともなって高磁場側にシフトしていることが確認される。この結果は膜厚の低下に伴って熱ゆらぎの影響が顕著になり、Fe 層、もしくは、Fe 微粒子に加わる実行的な磁場、つまり、有効磁場が減少することに起因すると考えられる。この結果は昨年度評価した逆スピンホール効果を利用した測定結果と一致する。なお、前回までは Fe の設定膜厚が 2nm において粒状に成長していることを示唆するデータが得られていたが今回の測定に用いた試料においては 2nm は連続膜と考えられる。

興味深いのは、信号ピークの対称性である。膜厚の減少とともに、ピークは非対称性が顕著に減少した。磁化歳差運動は定常状態で有効磁場方向を向いている磁化に対して加わるトルクによって誘起される。ST-FMR 測定において、そのピークの対称性・非対称性はそのトルク方向と関係しており[1]、その対称性はスピン軌道トルクに起因するトルク成分に比例する。膜厚の減少に伴って、非対称成分が大きく減少しており、磁化ダイナミクス励起の主起源が変化していることが示唆された。この要因を検討することが今後の課題となる。

4. まとめ（Conclusion）

Fe 層膜厚の異なる Fe/Pt 積層構造を作製し、その磁化ダイナミクスを ST-FMR 測定から評価した。膜厚が減少するとその磁化ダイナミクス励起機構が変化し、特に、微粒子状になっている Fe1nm においては主にスピン軌道トルクが支配的であることを明らかにした。

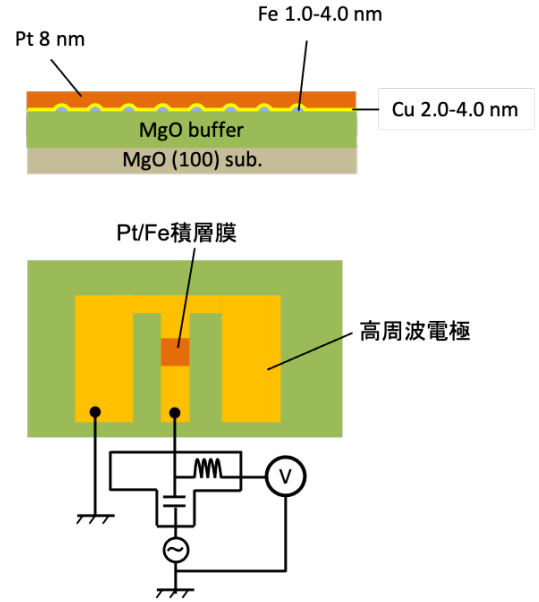


図１.試料構造および測定素子構造

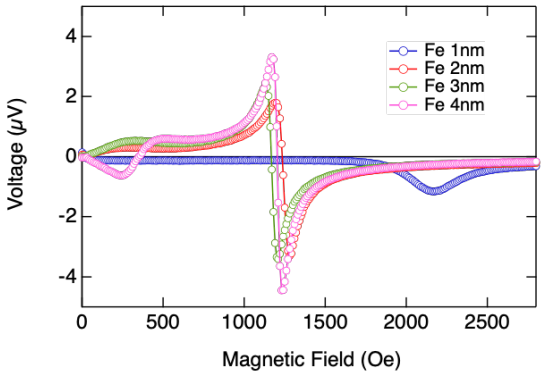


図2. ST-FMR信号のFe膜厚依存性

謝辞（Acknowledgement）

超高真空分子線エピタキシー装置を用いた測定試料薄膜作製、高周波プローバーを用いた ST-FMR 測定に際し、磁性材料研究部門（高梨研究室）に感謝致します。

引用文献（Reference）

1) L. Liu et al., Physical Review Letters, **106** 036601 (2011).

高スピン偏極ホイスラー合金を用いたハーフメタル・ジョセフソン素子に関する研究

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 half-metallic Josephson junctions using highly spin-polarized Heusler alloys

Iduru Shigeta[1], Takahide Kubota[2], Koki Takanashi[2]
[1]Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890-0065
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Keywords: Heusler alloy, high spin polarization, superconducting proximity effect, superconducting spintronics devices

We have fabricated current-perpendicular-to-plane superconducting giant magnetoresistive (CPP-SGMR) devices using epitaxial $Co_2Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si$ (CFMS) ferromagnetic electrodes. A fabricated NbN monolayer was epitaxially grown on an MgO substrate and its superconducting transition temperature T_c was determined to be T_c = 15.8 K. We have successfully fabricated CPP-SGMR devices consisting of MgO-sub//Cr(20nm)/NbN(50nm)/CFMS(20nm)/NbN(5~9nm)/CFMS(4nm)/NbN(200nm)/Au(10nm) structure by using the photolithography and ion beam lithography techniques. Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) measurements exhibited that all layers grew epitaxially on the MgO substrate and the superlattice reflection lines existed in the CFMS[110] direction of the CFMS surfaces, due to the $L2_1$-ordered structure. This is important to realized half metal in the CFMS layer. Therefore, we will evaluate the CPP-SGMR devices at both room temperature and low temperatures and prove that the properties of the CPP-SGMR devices exceed those of the existent CPP-GMR devises.

1. 緒言（Introduction,）

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 $Co_2Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si$（CFMS）は，面直通電型巨大磁気抵抗（CPP-GMR）素子において，大きな磁気抵抗（MR）比が報告されているハーフメタル材料である。最近，このホイスラー合金がワイル半金属に特有のバンド構造をもつ磁気トポロジカル物質であるという提案がなされ，実際に，異常ホール効果や異常ネルンスト効果の観測に成功したという報告もある。一方で，超伝導の分野では，2020 年に 100 GPa を超える超高圧下ではあるものの，C-S-H 系物質において室温超伝導が遂に実現したという報告がなされた。さらに，量子コンピュータの実現を目指して，超伝導量子ビットやイオントラップ，光量子ビット，トポロジカル量子ビットなど，様々な方法を駆使した研究が進んでいる。そして，2019 年には超伝導量子ビットを用いた量子コンピュータの「量子超越性」が報告され，量子コンピュータの研究も新しい段階に入った。現在，50 量子ビット程度の演算が可能であるが，さらなる量子ビット数の増加や量子誤り訂正の技術の確立が重要な課題となっている。

スピントロニクスや超伝導の分野では非常に活発に研究が進められているものの，ハーフメタルホイスラー合金と超伝導体の積層膜の特性や素子開発の研究は，これまでほとんど報告されていない。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 に注目して研究に取り組んでいる。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。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。さらに，その多層膜を素子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_2FeSi のスピン分極率の測定にも成功した。

そこで本年度は，CPP-GMR 素子の電極材料に超伝導電極を用いた新規素子の開発に取り組んだ。将来的には，面直通電型超伝導巨大磁気抵抗（CPP-SGMR）素子の層構造と材料の工夫によって，スピン三重項クーパー対を活用した新機能・高性能化を付与したスピントロニクス素子の開発を目指している。本年度はコロナ禍のために

研究の進捗状況が遅れているのは否めないが，新規スピントロニクス素子の開発のための準備段階として，既存の GMR 素子の電極材料を超伝導体 NbN に置き換えた CPP-SGMR 素子の開発状況を報告する。

2. 実験方法（Experimental procedure）

CPP-SGMR 素子の作製に用いるためのエピタキシャル薄膜は，1×10^{-7} Pa 以下のベース圧力の超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いて成膜した。素子を構成する各層の平坦性と結晶性を向上させるために，はじめにバッファー層として Cr(20nm)を成膜し，600℃の温度で熱処理を施した。次いで，超伝導薄膜 NbN は，Ar と N_2 の混合ガス中での反応性スパッタ法により MgO 基板上に室温で成膜した。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℃の温度で熱処理を施した。その際，反射高速電子線回折(RHEED)を用いて各層の結晶構造を確認しながら成膜を行った。フォトリソグラフ技術と電子ビーム描画技術を併用して，MgO-sub//Cr(20nm)/NbN(50nm)/CFMS(20nm)/NbN(5~9nm)/CFMS(4nm)/NbN(200nm)/Au(10nm)構造の CPP-SGMR 素子を作製した。ここで，素子特性への超伝導 NbN 層の効果を検証するために，NbN(5~9nm)層の膜厚は 5 nm から 9 nm で変化させた。加えて，参照用素子として，MgO-sub//Cr(20nm)/NbN(50nm)/CFMS(20nm)/Ag(5nm)/CFMS(4nm)/NbN(200nm)/Au(10nm)構造の CPP-SGMR 素子も作製した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

MgO 基板上に成膜した NbN 単層膜の RHEED 像や輸送特性を調べたところ，成膜した NbN 単層膜はエピタキシャル成長しており，超伝導転移温度 T_c = 15.8 K であった。次いで，MgO-sub//Cr(20nm)/NbN(50nm)/CFMS(20nm)/NbN(5~9nm)/CFMS(4nm)/NbN(5nm) を成膜し，微細加工技術を活用して，MgO-sub//Cr(20nm)/NbN(50nm)/CFMS(20nm)/NbN(5~9nm)/CFMS(4nm)/NbN(200nm)/Au(10nm)構造の CPP-SGMR 素子を作製した。その素子の各層の RHEED 像を図 1～図 3 に示す。図 1～図 3 からわかるように，CPP-SGMR 素子を構成する各層がエピタキシャル成長していることが確認できた。加えて，CFMS[110]の図 1 と図 3 において，矢印で示した $L2_1$ 構造に起因する超格子反射のストリークが観測された。ホイスラー合金が $L2_1$ 構造であることは，ホイスラー合金がハーフメタル特性を有しているために重要である。RHEED 像の観察から，全ての層がエピタキシャルに成長していることが確認でした。そこで，フォトリソグラフ技術と電子ビーム描画技術を併用して，作製した積層膜にナノサ

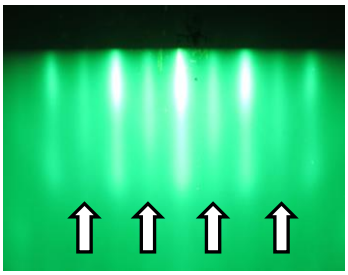


図 1　CFMS[110](20nm)

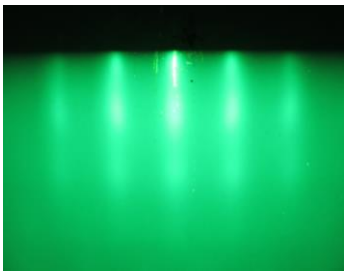


図 2　NbN[100](5nm)

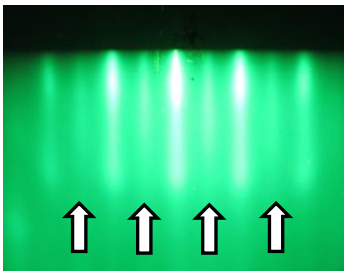


図 3　CFMS[110](4nm)

イズのピラー構造の微細加工を施した後，上部電極/NbN(200nm)/Au(10nm)を成膜することによって，MgO-sub//Cr(20nm)/NbN(50nm)/CFMS(20nm)/NbN(5~9nm)/CFMS(4nm)/NbN(200nm)/Au(10nm)構造の CPP-SGMR 素子を作製した。今後の予定としては，① 室温にて GMR 素子の特性評価を行うことで GMR 素子として動作することを確認した後，② 極低温にて①と同様の素子の特性評価を行うことよって，NbN 層が超伝導転移した状況における SGMR 素子が室温での GMR 素子よりも特性が向上していることを検証することを計画している。

4. まとめ（Conclusion）

我々は，ナノサイズのピラー構造を有する MgO-sub//Cr(20nm)/NbN(50nm)/CFMS(20nm)/NbN(5~9nm)/CFMS(4nm)/NbN(200nm)/Au(10nm)構造の CPP-SGMR 素子を作製した。RHEED 像の観察から，作製した素子の各層はエピタキシャル成長していることがわかった。さらに CFMS 層では超格子反射のストリークが観測され，CFMS 層がハーフメタル特性を有していることが確認された。今後は，作製した CPP-SGMR 素子の特性評価を行う予定である。

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[1], Seiji Mitani, and Koki Takanashi[1]
National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Magnetic heterostructures, Spin-orbit effects

Magnetic heterostructures with useful spin-orbit effects have attracted much attention due to their potential applications and rich physics involving electronic band structures, structural orders, magnetization, and interface. Cobalt-based topological semimetals, e.g., Co_2MnGa and CoSi, are a kind of new topological materials with unconventional crossing nodes in their electronic band structures. The thermally and mechanically stable structures are expected to be suitable for energy-efficient spintronic devices driven by spin-orbit torques (SOTs). In this study, we investigated the magnetization switching of perpendicular-anisotropy CoFeB induced by SOTs from Co_2MnGa thin films and the spin Hall effect (SHE) in CoSi. The spin Hall angle of -7.8% was achieved in a Co_2MnGa/Ti/CoFeB heterostructure, which could be mainly contributed by the interface spin–orbit filtering effect and/or magnetization-independent SHE. On the other hand, an enhancement of spin Hall efficiency was observed in CoSi thin films compared to that in the pure Co and Si, which can be understood by the bonding between d(Co)-p(Si) orbitals.

1. 緒言（Introduction）

The useful spin-orbit effects in well-designed magnetic materials/heterostructures are becoming more and more important for the development of future energy-efficient spintronic devices. Large spin Hall efficiency and spin-orbit torque induced magnetization switching are extremely desired. SOTs from topological materials have drawn significant attention because of their remarkable charge-to-spin conversion efficiency and the manipulation of electronic band structures for spin current generation. Recently, instead of topological insulators, topological semimetals showed promising for efficient spin-current generation because of the topological nature of the bulk band structures and the relatively low resistivity. A large intrinsic SHE in the TaAs family was predicted by the first-principles calculations, which was explained by the interplay of the large spin Berry curvature and spin-orbit coupling near the Weyl nodes. Recently, a large spin Hall efficiency was observed in another Weyl semimetal prototype WTe_2; however, the underlying mechanism is ambiguous because the spin Hall conductivity of WTe_2 is not larger than that of elemental β-W, a topologically trivial material known to exhibit giant SHE. Since large anomalous Hall effect originating from the topological electronic structures was observed in both Co_2MnGa and $Co_3Sn_2S_2$ topological semimetals, the corresponding spin-current generation via the SHE is interesting. In this work, we study the spin current generation and SOT-induced magnetization in magnetic heterostructures with Co_2MnGa [1] and CoSi topological semimetal thin films.

2. 実験方法（Experimental procedure）

The Co_2MnGa and CoSi thin films were respectively deposited on MgO(001) and Al_2O_3(0001) substrates by magnetron sputtering. The deposition temperature was varied from room temperature to 600 ºC. In-situ reflection high energy electron diffraction (RHEED) and ex-situ atomic force microscopy were used to examine the surface structure and morphology of the films. X-ray diffraction (XRD) with in plane and out of plane scans were used to characterize the crystal structure. Vibrating sample magnetometer was used to measure the magnetic properties. The heterostructure was patterned into Hall bar structures using ultraviolet lithography and Ar ion milling. The harmonic Hall measurement and SOT-induced magnetization switching were then performed in a physical properties measurement system at room temperature. For the harmonic Hall measurement,

a sinusoidal signal of constant amplitude and frequency of 172.1 Hz was applied and the first- and second-harmonic Hall voltages were simultaneously measured by lock-in amplifiers.

3. 結果および考察（Results and discussion）

For the Co_2MnGa-based heterostructures: Epitaxial growth of the Co_2MnGa thin films was confirmed by RHEED patterns with sharp and narrow streaks from both [110] and [100] azimuths. The presence of XRD peaks from the Co_2MnGa(001) plane and the absence of XRD peaks from the Co_2MnGa(111) plane indicate that the Co_2MnGa film has neither $L2_1$ nor $D0_3$ structure but has a $B2$ structure. The degree of ordering parameter for the $B2$ structure was evaluated to be ~ 97% from the integrated intensities of the XRD peaks. The maximum saturation magnetization of the Co_2MnGa films (~500 emu/cm^3) is smaller than the reported value (M_s ~ 780 emu/cm^3) of the bulk Co_2MnGa samples, which may be due to degraded chemical ordering and off-stoichiometric composition. Multilayer stacks with the core structure of Co_2MnGa/Ti/CoFeB were microfabricated for SOT measurements. The spin Hall efficiency was evaluated to be −7.8% in the structure with 1.3-nm-thick Co_2MnGa. The azimuthal angle dependence of second harmonic signals, the thickness dependence of spin Hall efficiency, and the shift of anomalous Hall loops were also investigated. It was found that origins of the spin currents could be the interface spin‐orbit filtering effect and/or magnetization-independent SHE. The SOT-induced magnetization switching was further demonstrated in the devices by applying a charge current in the Hall bar while monitoring the out-of-plane magnetization by Hall resistance.

For the CoSi-based heterostructures: The RHEED pattern shows arc-shape diffractions, indicating a polycrystalline surface. The XRD spectra show the peaks corresponding to (200), (210), and (211) crystal planes of $B20$-type CoSi. The heterostructure consisting of CoSi/CoFeB/MgO/Ta was deposited to evaluate the spin-transport properties of the CoSi film. Spin Hall magnetoresistance (SMR) was first measured to estimate the spin Hall efficiency of the CoSi thin films. By fitting the SMR equation derived from a drift-diffusion model, the spin Hall efficiency and spin diffusion length are obtained to be 3.4 % and 4.4 nm, respectively. The efficiency of spin-current generation was further characterized by harmonic Hall measurements. The damping-like effective field is estimated to be 1.32 Oe and the field-like effective field opposing to the Oersted field is extracted to be 2.25 Oe. The spin Hall efficiency is comparable to that estimated by SMR measurement. The damping- and field-like spin Hall conductivity were obtained to be 60 $(\hbar/e)\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ and 95 $(\hbar/e)\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectively. Furthermore, the first-principles calculations found an enhancement of the spin Berry curvature near the band crossing points, which is in terms of the d–p orbital bonding between nearest Co and Si atoms through the electric dipole transition from occupied d states to unoccupied p states.

4. まとめ（Conclusion）

In conclusion, we fabricated highly $B2$-ordered Co_2MnGa(001) magnetic topological thin films and achieved SOT-induced magnetization switching of CoFeB in Hall bar devices. By investigating the azimuthal angle dependence of second harmonic signals, the thickness dependence of spin Hall efficiency, and the shift of anomalous Hall loops, the spin currents for the SOT-induced magnetization switching was demonstrated to be from the spin‐orbit filtering effect at the interface and/or magnetization-independent SHE. We achieved $B20$-type CoSi semimetal thin films with a polycrystalline phase and a flat surface morphology. The spin Hall efficiency of the CoSi films was evaluated to be ~3.4%, which is large among material systems without any heavy elements. The first-principles calculations indicated that the bonding between d-p orbitals results in a large enhancement of spin Berry curvature near the spin-1 chiral fermions at the vicinity of the Fermi energy. These results will be beneficial for developing new topological materials having higher efficiency of spin-current generation for spintronics devices.

謝辞（Acknowledgement）

The authors thank Dr. Yongchang Lau of IMR, Tohoku University, and Mr. Ke Tang of NIMS for their experimental supports for this collaboration project.

引用文献（Reference）

[1] Ke Tang, Zhenchao Wen, Yong-Chang Lau, Hiroaki Sukegawa, Takeshi Seki, and Seiji Mitani, Magnetization switching induced by spin–orbit torque from Co2MnGa magnetic Weyl semimetal thin films Appl. Phys. Lett. **118**, 062402 (2021).

Development and characterisation of a new half-metallic antiferromagnet

Atsufumi Hirohata, Zhenchao Wen,[1] Hiroaki Sukegawa,[1] Seiji Mitani,[1] Takeshi Seki,[2] Takahide Kubota,[2] Koki Takanashi[2]
Department of Electronic Engineering, University of York, York YO10 5DD, United Kingdom
[1] Research Center for Magnetic and Spintronic Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan
[2] Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

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 90º rotation and higher resonant frequency up to THz than the conventional ferromagnetic (FM) spintronics. For the device applications, an $IrMn_3$ alloy has been predominantly used due to its corrosion resistance and robustness against device fabrication processes in nanometric scale in both thickness and in-plane dimensions. However, due to the scarcity of Ir as a critical platinum group metal, it is highly required to develop a new AF with more abandoned elements. This research project focuses on AF Heusler alloys to achieve room-temperature (RT) operation with high efficiency. In fiscal year 2020, we intensively investigated the spin-charge conversion phenomena in a FM Co_2MnGa full Heusler alloy, and successfully achieved the relatively high conversion efficiency, which allowed us to generate the spin-orbit torque. These knowledges obtained from the experiment using the FM Co_2MnGa would be available for the development of AF Heusler alloys with high spin-charge conversion efficiency.

1. Introduction

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 AF 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 AF thin films, well-defined device structure, characterisation 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 RT. 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 AF spintronics for spin-polarised current generation.

In this research project, Mn-based AF films with perpendicular anisotropy will be developed to achieve a large magnetic anisotropy at RT. Both epitaxial and polycrystalline films will be deposited in the form of AF/non-magnet bilayers, which will be patterned into a Hall bar by a combination of electron-beam and photolithography. The epitaxial films are expected to 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.

As the first step of this research project, in fiscal year 2020, we studied the spin-charge conversion phenomena in the heterostructure with a FM Co_2MnGa full Heusler alloy [Ref.1]. Since the FM Co_2MnGa is considered to be a potential material exhibiting the high spin-charge conversion efficiency thanks to its unique electronic structure [Ref.2], we expect that the results and knowledges obtained for the Co_2MnGa are beneficial for the development of the half-metallic AF films.

2. Experimental procedure

The Co_2MnGa films were deposited on MgO(001) single crystalline substrates by magnetron sputtering. The deposition temperature (T_{dep}) was varied in the range from 270 to 560 ºC. The composition of the films was determined to be $Co_2Mn_{1.14}Ga_{0.95}$ by x-ray fluorescence spectroscopy. The surface structure and morphology of the films were observed by

reflection high energy electron diffraction (RHEED) and atomic force microscopy (AFM), respectively. Out-of-plane and in-plane x-ray diffraction (XRD) were used to characterise the crystal structure. Magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM). A heterostructure consisting of Co_2MnGa/Ti/CoFeB was prepared in order to evaluate the spin-transport properties, which was patterned into Hall bar structures using ultraviolet (UV) lithography and Ar ion milling. The harmonic Hall measurement and spin-orbit torque (SOT) induced magnetisation switching experiment were carried out at RT.

3. Results and discussion

The structural characterisation revealed that the Co_2MnGa film has neither $L2_1$ nor $D0_3$ structure but has a $B2$ structure. The degree of ordering parameter for the $B2$ structure (S_{B2}) was evaluated to be 97% for the film deposited at T_{dep} = 560 ºC. The harmonic Hall measurement was performed in order to investigate the SOT efficiency in the heterostructures consisting of Co_2MnGa/Ti/CoFeB. The effective spin Hall efficiency was obtained to be –7.8% for the heterostructures with the Co_2MnGa layer thickness of 1.3 nm. Thanks to the high spin Hall efficiency, the SOT switching of the CoFeB layer was successfully demonstrated. We revealed the origin of the spin-current generation and SOT switching in the Co_2MnGa-based heterostructures. From the symmetry of generated SOT, we now consider that the spin–orbit filtering process at the interface can be one of the origins for the spin current generation and SOT switching.

In parallel to these experiments using the FM Heusler alloy, we also continued to optimise the film growth process for half-metallic AF films. High quality AF Mn_3GaN epitaxial films have been successfully obtained, which will be used for the spin Hall measurements.

4. Conclusion

We investigated the spin-charge conversion phenomena in the heterostructure with the ferromagnetic Co_2MnGa, and successfully achieved the relatively high spin-charge conversion efficiency. This highly-efficient spin-charge conversion allowed us to generate the spin-orbit torque, which could switch the magnetisation of CoFeB layer. The obtained results and knowledges would be available for the development of antiferromagnetic Heusler alloys with high spin-charge conversion efficiency.

Acknowledgement

The work of spin-change conversion using the Co_2MnGa was done in the collaboration with Prof. Y.-C. Lau and Mr. K. Tang. This work is partially supported by JSPS KAKENHI 16H06332.

Reference

1) Q. Wang, Z. Wen, T. Kubota, T. Seki and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 252401-1-5 (2019).
2) K. Tang, Z. Wen, Y.-C. Lau, H. Sukegawa, T. Seki and S. Mitani, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 062402-1-6 (2021).

酸性リン酸カルシウムガラス前駆体からのレーザー誘起結晶化及びその機構解明

研究代表者：産総研健康医工学 杉浦　悠紀
研究分担者：東北大金研 新家　寛正

Evaluation of crystallization process of acidic calcium phosphate from its glass-like precursor induced by laser irradiation

Yuki Sugiura[1], Hiromasa Niinomi[2]

[1]Health and Medical Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 761-0395
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, amorphous alloys, rapidly solidification, supercooled liquid (not more than 5 keywords)

In this study, we tried to detect precursor phases and conditions of acidic calcium phosphate materials. Although, in basic conditions, calcium phosphate crystalline formed through various steps and precursor conditions, it was still unclear what precursor phases formed during acidic calcium phosphate formation process. When concentrated Ca and PO4 solution mixed under acidic conditions, then, quickly removed water, glass-like materials which converted to crystalline phases when it was stimulated by physical approach. This material may be a precursor of acidic calcium phosphate. Therefore, in this study, using laser-abrasion process as trigger of crystallization, we evaluated the dynamics of acidic calcium phosphate formation process from such glass-like materials.

1. 緒言（Introduction,）

リン酸カルシウムは、歯や骨の主要無機成分であり、又、肥料や、研磨剤、医用材料など幅広い産業分野で利用されている。リン酸カルシウムは、Ca 及び PO4 の比率の異なる複数の結晶相が存在する。結晶相の種類及び、結晶サイズなどの物理化学的性質は、これを原材料とする製品の性質に直結するため、多くの産業分野において重要な基礎知見となる。

リン酸カルシウム結晶相は、酸性相と塩基性相に分類される。アパタイトなどの塩基性相は、溶液中のイオンから直接形成せず、複数の前駆体を経て形成する。塩基性条件下で Ca 及び、PO4 を混合すると、これらが錯体を形成し、これが集積してアモルファス相が形成する。これが徐々に構造相転移して結晶相が形成する。その一方で、農業分野、生体材料分野で PO4 源として重要な、リン酸水素カルシウム二水和物(DCPD)などの酸性相の形成過程、形成機序は未だ不明である。応募者は、これまでの研究活動において酸性条件下にて高濃度で Ca 及び、PO4 イオンを混合後、結晶相形成前に溶液中の水分を除去すると、残液がガラス状の固体となることを偶然見出した。このガラス状固体は、物理刺激に応答して酸性相へと結晶化する。このためこれは、これまで報告の無いリン酸カルシウム酸性相の前駆相であることが示唆され、その結晶化プロセスのその場観察は、リン酸カルシウム酸性相の形成過程に関する重要な知見をもたらす。針刺激などの機械的刺激は、相転移のトリガー（誘因）であるが、機械的操作により試料位置が大きく動くため、その場観察には適さない。本研究ではレーザー誘起結晶化技術を活用し、集光レーダー照射により結晶化を時空間的に制御し、結晶化プロセスのその場観察を実現する。併せて、その場ラマン分光法により、相同定及び相を構成する分子の振動情報の抽出を同時に行い、ガラス状前駆体から酸性相形成時の相転移機構について分子レベルで解明することを目的に検討を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

１．リン酸カルシウム前駆体フィルムの調製

前駆体であるガラス状固体を、光学顕微鏡下での観察に適したフィルム状の形状になるように調製する。Ca イオンと、PO4 イオンを pH 6 程度の弱酸性条件下で一挙に混合し、高濃度リン酸カルシウム溶液を調製する。これを直ちにスライドガラス上に滴下後、急加熱、或いはアルコール置換などの手法により、溶液中の水分を速やかに除去する。これにより、リン酸カルシウム結晶相の晶出を阻害し、ガラス状の前駆体からなるリン酸カルシウムフィルム(リン酸カルシウム前駆体フィルム)を調製する。

２．レーザー照射による相転移誘起及び、相転移機構その場観察

１．で作成したリン酸カルシウム前駆体フィルムを、東北大金研に設置されているレーザー誘起結晶化装置にセットする。この装置は、集光レーザー照射と顕微鏡その場観察を同時に行うことができる。リン酸カルシウム前駆体フィルムに集光された波長 532 nm の LD 励起固体レーザーを照射し、相転移を誘起する。レーザー照射位置と、相転移開始点との位置関係、相転移による結晶化速度、結晶の伸長方向、前駆体フィルムと結晶の界面の状態についてその場観察により詳細に観察する。

相転移時の相同定は、試料のラマンスペクトルを取得することで行う。これの PO4 伸縮などの経時変化を測定することにより、相転移時に形成する中間相の相同定を同時に行う。特に、試料中の PO4 基のプロトン脱離プロセスについて注目して評価する。これらの結果から、酸性領域におけるリン酸カルシウムの前駆相から結晶相への相転移時に形成する中間相の構造を見積もる。

3. 結果および考察（Results and discussion）

実際にリン酸カルシウムガラス状固体を作成し、これに顕微環境下にてレーザーを照射したところレーザー照射により、ガラス状の固体から結晶が形成する様子が観察された。その一方で、レーザーを OFF にすると、形成した結晶が溶解している様子が観察された。本現象は、塩素酸ナトリウムのような、単純な無機結晶によく類似した現象であった。

さらに、本現象にて形成した結晶について、顕微 IR にて同定を試みたところ、塩化カルシウムを主成分としていることが分かった。このため、レーザー照射により、塩化カルシウム結晶が形成し、また、溶解していくような現象と考察された。一方で、リン酸カルシウムの形成については、現状、塩化カルシウムのピークが非常に強いため、これを引いてリン酸カルシウムのピークを検出する手法の開発を進めている。

4. まとめ（Conclusion）

レーザー照射による、リン酸カルシウムガラス状固体からの結晶化について検討を行った。顕微観察下における、リン酸カルシウムガラス状固体のレーザー照射その場観察手法の構築を行った。本プロセスにおいて、一緒に塩化カルシウムが晶出した。

誘電泳動力によるタンパク質の結晶化促進に向けた溶液セルの開発

研究代表者：北大低温研 山﨑 智也

Development of liquid cell for enhancement of protein crystallization by dielectrophoresis

Tomoya Yamazaki
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819

Keywords: crystallization, protein, liquid cell

Protein crystals are expected to be useful not only for their 3-dimensional molecular structure analysis but also as new functional materials because of their unique properties. However, it is still difficult to apply protein crystals as material because of difficulties of protein crystallization. Here we investigated the possibility to control protein crystallization using specially designed liquid cell with electrode and colloids. When an electric field was applied to the colloidal solution, pearl chains were formed, which were transported by dielectrophoretic force and solution flow to the tip of the electrode, forming the crystal structures. Scaling down of this system can be applied to proteins as well.

1. 緒言（Introduction,）

溶液から結晶化されるタンパク質の結晶は､放射線を用いたタンパク質分子の立体構造解析に用いられてきた。一方で、タンパク質は生体内で様々な役割を持つ機能性分子であり、その特徴を生かしたナノ粒子の作製や伸縮可能な素材への応用が提案されてきた[1,2]。しかし、これまでにタンパク質の結晶が機能性材料として生かされた例はほとんどない。これは、未だにタンパク質の結晶化、特に、その初期段階である核生成が非常に困難であることが一因である。タンパク質の結晶化を制御するため、これまでに電場・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検討されてきた。本研究では溶液セルに電極を導入し、タンパク質の結晶化溶液に交流電場を印加することで結晶化の制御を目指す。

タンパク質分子などの粒子を含んだ溶液に電極を導入し、そこに交流電場を印加することで、粒子に誘起される双極子による分子間の相互作用や、系に電場勾配がある場合は粒子に誘電泳動力が働く。交流電場により誘起された双極子による粒子間の相互作用は、電場の方向に沿って粒子間に引力が働き、電場の方向に対して垂直な方向には斥力が働く。その結果、粒子はパールチェーンと呼ばれる鎖状に連なった構造を形成することが知られている。また誘電泳動力は、溶液中の粒子に不均一な交流電界をかけた時、電気的に分極した粒子が電界方向に沿って受ける力である[3]。この力を駆使することで、粒子を任意の位置に集合させることができる。また、誘電泳動力の大きさは、粒子半径の３乗、電場勾配の２乗に比例する。電場勾配を大きくするためには電極間の距離を短くする必要がある。そのため、タンパク質分子に有効な誘電泳動力を働かせるには、電極間の距離をサブミクロンオーダーにする必要があることが指摘されている[4]。ここで、タンパク質の結晶化に適用できる溶液セル開発の予備実験として、タンパク質に対する実験系をスケールアップさせたコロイドで実験を行い、その描像を観察した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

溶液セルに用いる電極を搭載したシリコン（Si）基板とそれを組みあげた後の溶液セルの模式図を図１に示す。Si 基板上に厚み 50 nm のアモルファス窒化ケイ素（a-SiN_x）を成膜し、その面の反対側をエッチングすることで薄膜のみを残している。薄膜上には白金電極が設置してある。白金電極を設置していない同様の Si 基板を用い、薄膜の面が向かい合うように重ねることで溶液層を作製する。溶液層の厚みは 2 枚の Si 基板の間にはスペーサーを設置し 1 μm になるようにした。試料溶液にはポリスチレン（PS）球分散コロイド（粒径 500, 900 nm）を用い、シリンジを用いて溶液セル内に注入した。溶液セルの観察窓を光学顕微鏡で観察すると、窓枠に沿って干渉色が見られることから、窓枠から窓の中心方向へ行くにつれ溶液層の厚みが増していると考えられる。これは溶液から受ける圧力により薄膜が外側に若干膨らんだためと考えられる。また、電極にはファンクションジェネレータを用いて交流電圧（100 kHz, 最大 15 Vpp）を印加した。電極周囲の様子は位相差顕微鏡でその場観察した。

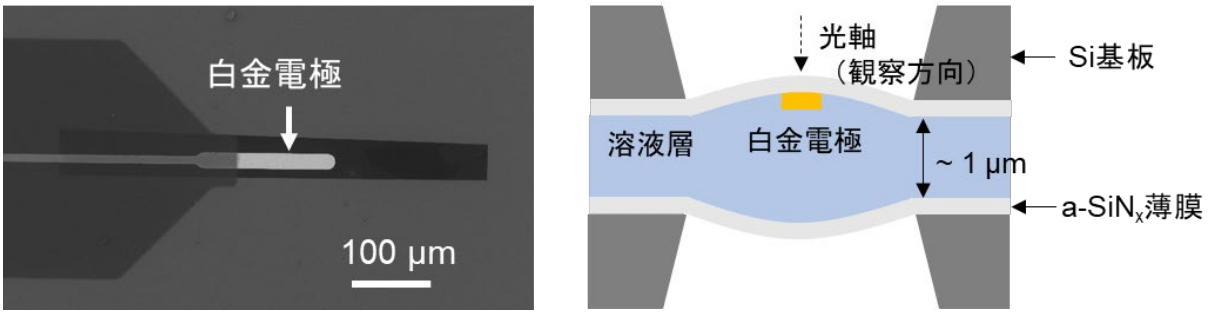


図１．実験に用いた電極を搭載した Si 基板の走査型電子顕微鏡像（左）とこれを用いて作製した溶液セル（右）。右図のスケールは実物とは異なる。

3. 結果および考察（Results and discussion）

まず、粒径が 900 nm の PS 球を含んだコロイドを用いて行った実験結果を示す（図２）。電極に印加した交流電圧は 100 kHz、10 Vpp である。電場を印加すると分散していた粒子はパールチェーンを形成し、これが電極の先端付近に誘電泳動力や溶液の流れによって集合した。粒子が密になっていくと、粒子の中心と中心の距離（粒子間距離）が約 1 μm の六方格子の形をとった。また、電極に対する配向の違いで、2 つのパターンを形成することが分かった。

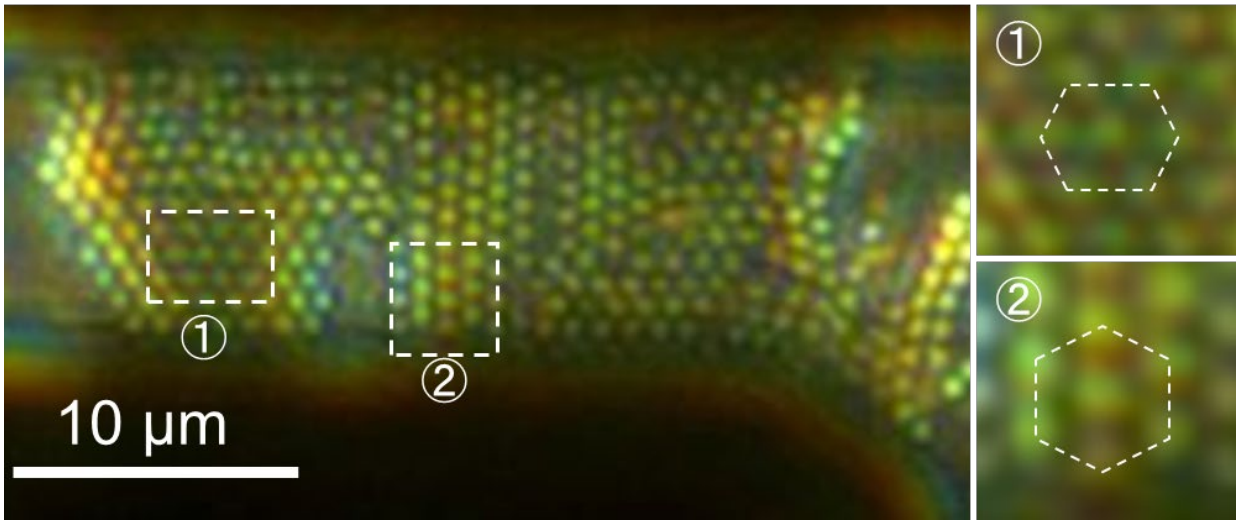


図２．電極先端にできた PS 球の構造体と２つのパターン。

また、電圧の振幅を変えたところ、構造体の粒子間距離が変化した（図３）。このことは、構造体の格子定数が制御できることを示す。また、タンパク質の結晶においては、形に異方性を持ったタンパク質分子の位置、方向は固定されたほうが結晶の質が高い（より高分解能な分子構造解析が行える）と考えられる。一方で、密になりすぎると、水溶液中で安定していたタンパク質分子の 3 次元構造が歪み、破壊され、凝集体を形成してしまう恐れがある。タンパク質の結晶に応用できた場合は、最適な振幅を X 線や電子などによる回折法によりこれを評価することができる。

一方、粒径が 500 nm の PS 球を用いて同様の実験を行ったところ、一部で六方格子ではないパターンが形成されることが分かった（図４）。このパターンは 100 kHz、10 Vpp で観察された。電場の方向に沿ってパールチェーンが形成され

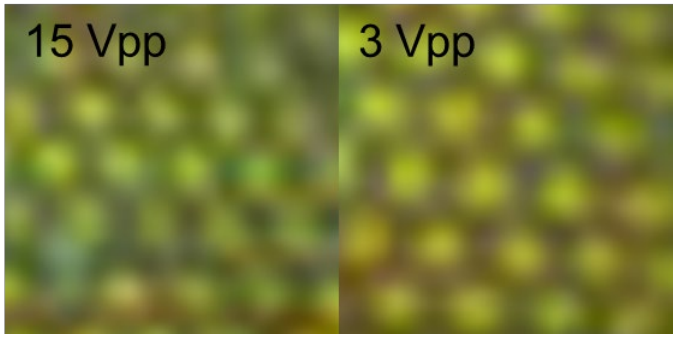


図３．粒子間距離の変化。15 Vpp での粒子間距離は 900 nm であったが、3 Vpp では 1.1 μm であった。

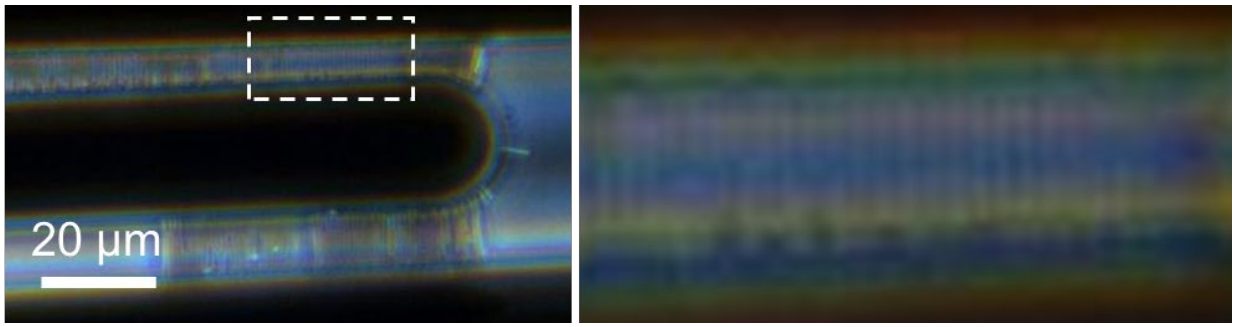


図４．粒径 500 nm の PS 球を用いたときに形成された構造体（左）と、白破線で囲んだ箇所の拡大図（右）。

ていると考えられるが、パールチェーンを形成する粒子の境目は、その距離が短いため、光学顕微鏡では分解できず粒子の境目は不明瞭であった。一方、パールチェーン間の距離を測定したところ、平均で約 700 nm であった。これはパールチェーンを形成する粒子間距離を 500 nm であると仮定すると、構造体は六方格子ではなく、長方格子、もしくは、面心長方格子が形成されていると考えられる。この構造は粒径が 900 nm の PS 球では再現できていないため、粒径が構造形成の一因と考えられる。この構造が形成される要因が明らかになれば、粒子間を自在に変えられるコロイド粒子構造体の作製が期待できる。また、フェリチンなどのナノ粒子を内包するタンパク質分子に対して用いることができれば、ナノ粒子を規則配列させたナノ構造体を自在に配列することが期待できる。

4. まとめ（Conclusion）

電極と交流電場を用いてタンパク質の結晶化を促進するための溶液セルを開発するための検討、及び、期待される現象を、タンパク質をスケールアップさせたコロイドの系で検証した。コロイド粒子の粒径や交流電場の振幅に応じて、形成される構造体のパターンや粒子間の距離が制御できることが分かった。これはタンパク質分子に用いたときに形成される構造体が予測できるとともに、自在に構造体を制御できる可能性を示している。

謝辞（Acknowledgement）

本研究課題で行った実験と議論で結晶材料化学研究部門の新家助教には多大なご協力を頂きました。感謝申し上げます。

引用文献（Reference）

1. Yamashita, I., Iwahori, K. & Kumagai, S. Ferritin in the field of nanodevices. *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* **1800**, 846–857 (2010).
2. Baneyx, F. Perfect union of protein and gel creates hyperexpandable crystals. *Nature* **557**, 38–39 (2018).
3. Pethig, R. Review-where is dielectrophoresis (DEP) going? *J. Electrochem. Soc.* **164**, B3049–B3055 (2017).
4. Hölzel, R., Calander, N., Chiragwandi, Z., Willander, M. & Bier, F. F. Trapping Single Molecules by Dielectrophoresis. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 128102 (2005).

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. We report that the aqueous dispersions of negatively charged colloidal Au particles formed non-close-packed colloidal crystals by the addition of a like-charged linear polyelectrolyte, sodium polyacrylate. Au particles often form irregular aggregates in dispersions because of a strong van der Waals force acting between them. To prevent aggregation, we introduced negative electric charges on particle surfaces by chemically bonding 3-mercapto-1-propanesulfonate. Colloidal crystals were formed on the bottom of a sample cell, because of the supply of Au particles by sedimentation and 2D diffusion, even under very dilute conditions. Large-area crystals could be obtained by tilting the sample cell. By drying the sample, the Au particles came into contact and the non-space-filling crystals changed into close-packed crystals.

1. 緒言

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。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。

さらに本年度は、金微粒子の結晶化検討を行い、学会および論文発表を行った。本報告では、金粒子のコロイド結晶化を報告する。

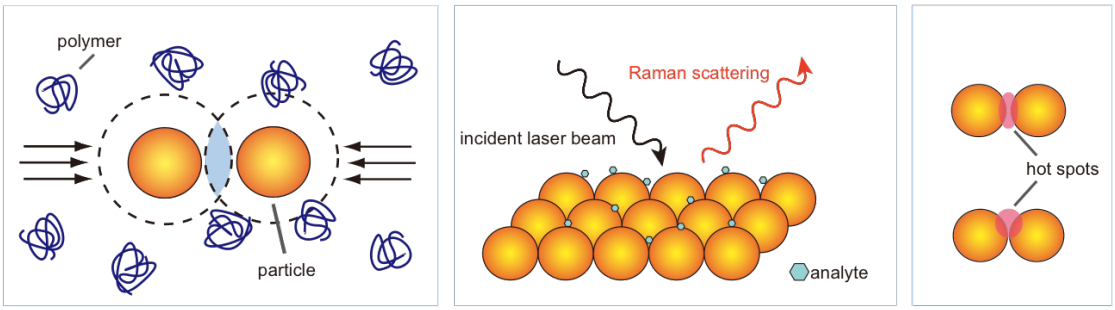


Fig.1 枯渇引力の概略図、SERS の概略図、ホットスポットの概略図

金粒子のコロイド結晶は、表面増強ラマン分光（S E R S）測定用の基板として活用が期待されている。ラしかし、原子スケールから数百 nm 程度の粗さを持つ金属表面に分子が吸着したとき、バルク分子に比べてラマン散乱光が 10^4〜10^6 倍増強すること（表面増強効果）が知られている。特に非常に近接した金属粒子間に形成される「ホットスポット」において非常に強い電場が発生し、吸着分子のラマン散乱光が著しく増強される。近年、多数のホットスポットを有する構造の作製が活発に検討され、SERS 基板への応用が期待されている。

2. 実験方法

田中貴金属から購入した直径 150, 100, 80 nm の金微粒子を用いた。金コロイド粒子間には、大きな van der Waals(vdW)引力が働くため凝集し易く、電荷を粒子表面に導入して用いた。高分子として、重合度 800,000 と 25,000 のポリアクリル酸ナトリウム(NaPAA)(中和度 0.5)を使用した。

3. 結果および考察

1. 金コロイド粒子の結晶化

金粒子に NaPAA を添加することで、直径数十ミクロン程度の島状の金結晶構造が生成した。電子顕微鏡を用いて生成した結晶を観察した。結晶表面において、粒子が規則的に配列していることが観察された（Fig.2(a)）。また、傾斜のある試料台を使用して結晶を斜めから観察した SEM 画像を Fig.2(b),(c)に示す。結晶は FCC 構造で、その(111)面がセル底に配向した約 20 層の格子面から成ることが分かった。また、結晶側面には (001)面が観察された。

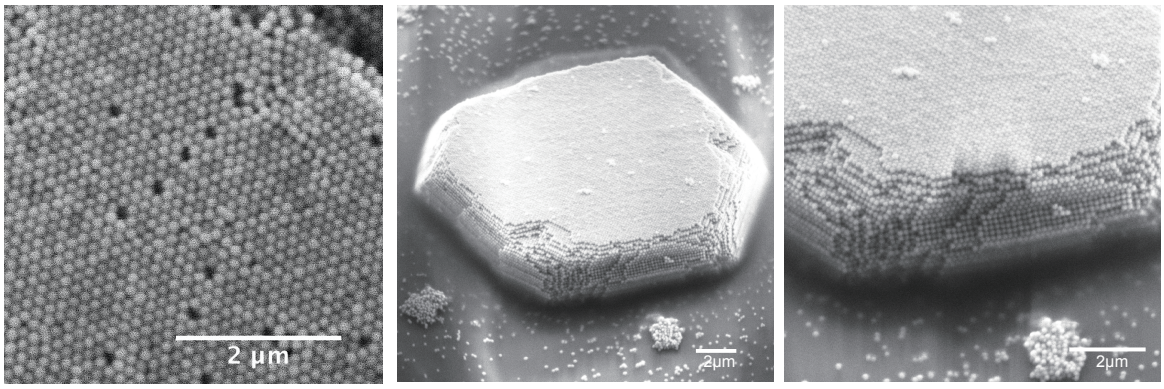


Fig.2 金コロイド結晶の SEM 画像（MPStAu150）(a)結晶表面, (b),(c)結晶構造

2. 結晶成長過程の観察

Au100 nm, 仕込みの金濃度$\phi = 1.4\times10^{-5}$, NaPAA(25,000)0.125 wt%を混合した系で、金コロイド結晶の成長過程を観察した。島状結晶の時間変化の代表的な例の顕微鏡画像を Fig.3 に示す。凝集を核として結晶が成長し、その後、凝集を囲むように成長した。

結晶面積分率(結晶が底面を占める割合)の時間発展を Fig.4 に示す。6 時間後から急激に結晶が生成し、その後結晶成長が緩やかになり、81 時間後の結晶面積分率は 0.036 となった。粒子(金の比重は、約 19)の沈降により試料セル底面における粒子濃度が上昇し、臨界濃度を超えたとき結晶が生成したと考えられる。粒子沈降の効果および、枯渇引力は粒子同士よりも壁–粒子間で強く働くため、結晶は試料セル底面で生成し、底面に沿って二次元的に成長した。

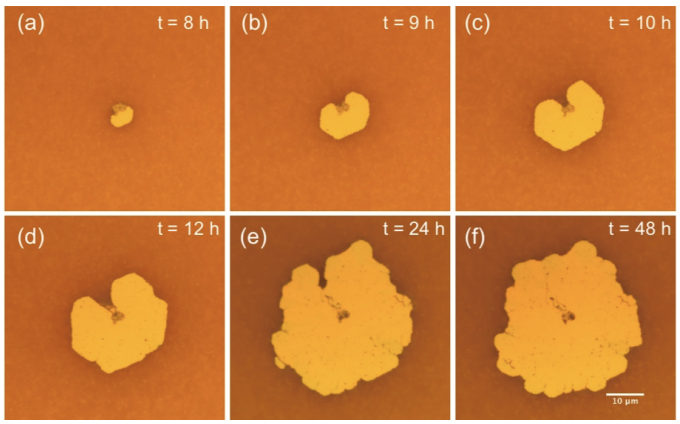


Fig.3(a)~(f) 金コロイド結晶の時間変化（MPStAu100）

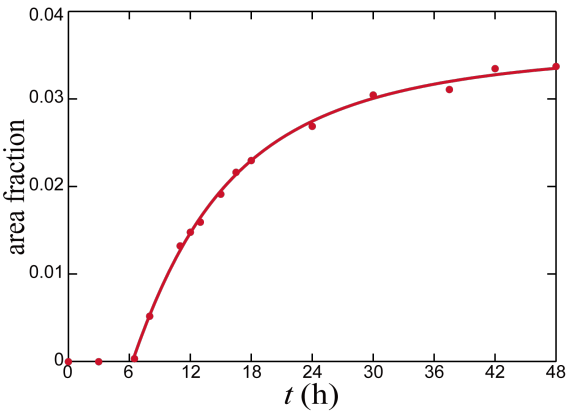


Fig.4 結晶面積分率の時間発展

3. 結晶サイズの大型化

結晶の SERS 基板応用には、結晶は島状に分布するよりも、高密度に基板を覆っていることが望ましい。結晶の面積分率を増加させるために、Au150 nm,仕込みの金濃度$\phi = 1.3\times10^{-5}$, NaPAA(25,000) 0.07wt%で試料調製後、Fig.5(a)に示すように試料セルを角度 θ の傾斜台上に静置した。傾斜台を利用しない場合には結晶はセルの底面全体に島状に分布していたが、これにより、セルの下側の底面の幅が約 100 μm の領域が結晶で覆われた(Fig.5(b))。傾斜角度 θ を変化させて、24h 結晶成長させたところ、傾きが 15° のとき結晶領域は最大となった(Fig.56(c)。

試料セルを θ =5° の傾斜台上に静置し、底面の低い側の端から 100 μm の領域における結晶面積分率の時間発展を観察した。Fig.5 に示した θ= 0°の場合と異なり、静置直後から結晶が生成し始め、48 時間後の結晶面積分率は θ= 0°の場合の約 10 倍の 35%に達した。粒子が沈降によってセル底面の低い側に濃縮されたことにより、この領域での結晶生成頻度が高くなったと考えられる。セル底面が傾いていることにより、結晶が生成した領域に持続的に金コロイド粒子が供給され、結晶成長が促進されたため結晶が底面を埋め尽くしたと考えられる。

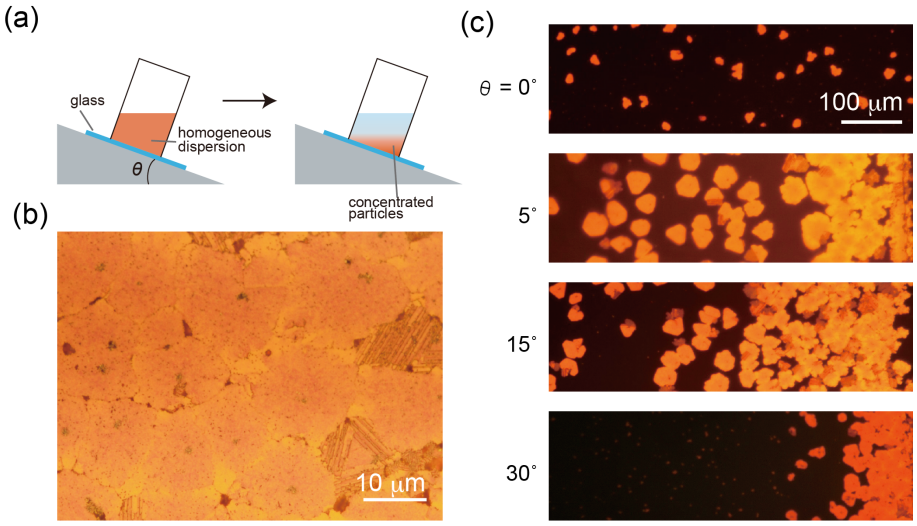


Fig.5(a) 傾斜台上のセルの概略図 (b)底面全体を覆った結晶(MPStAu150) (c)傾斜台の角度をかえたセル端における結晶成長の様子、スケールバーは共通で 100 μm。

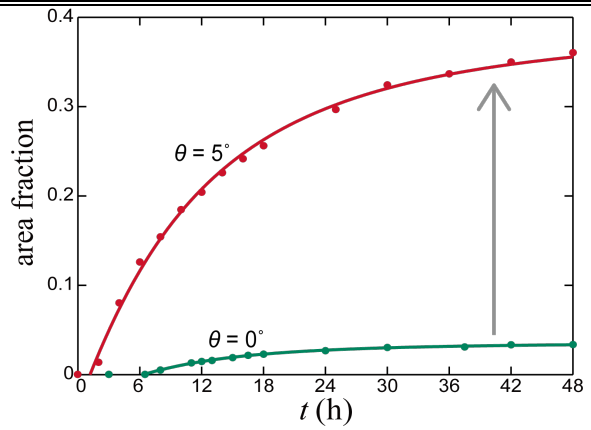


Fig.6 Time evolution of the area fraction of the crystals within 100 μm from the edge of cell bottom (Au100 : 1.4 × 10-3 vol%, NaPAA : 0.125 wt%, θ = 0°, 5°).

4. まとめ

粒径の異なる３種類のサブミクロンサイズの金コロイドに電荷修飾することで、安定して濃縮させることが可能となり、枯渇引力による海島状のコロイド結晶を作製した。結晶領域は、試料セルを傾けることで大型化することに成功した。金コロイド結晶構造を利用することにより、SERS 特性を確認することができた。また、金コロイド結晶の面積増加に伴うラマン散乱の強度を確認した。ここで報告した結晶化の手法は非常に簡単であることから、SERS 基板作成方法として有効であると期待される。

謝辞

長年にわたって共同研究を実施していただきました、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 助教に心より感謝申し上げます。

＜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).

Crystallization of charged gold particles due to depletion attraction in the coexistence of like-charged polyelectrolyte Miyu Ioka, Akiko Toyotama, Megumi Yamaguchi, Jun Nozawa, Satoshi Uda, Tohru Okuzono, Masamichi Yoshimura, Junpei Yamanaka, *J. Chem. Phys*., submitted.

学会発表

「枯渇引力によるコロイド系の非古典的結晶成長」、山田望、豊玉彰子、奥薗透、野澤純、宇田聡、山中淳平、日本結晶成長学会国内会議, 2020 年 11 月（ポスター賞受賞）

“Non-Classical Crystal Growth of Colloids Due to Depletion Attraction”
Nozomi Yamada, Akiko Toyotama, Tohru Okuzono, Jun Nozawa, Satoshi Uda, and Junpei Yamanaka
The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 2021 年 3 月

静電浮遊法を用いた $Y_3Al_5O_{12}$ 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 $Y_3Al_5O_{12}$ melt by an electrostatic levitation

Chihiro Koyama[1], Takehiko Ishikawa[2]
[1]JEM utilization center Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Tsukuba, 305-8505
[2]Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, Tsukuba, 305-8505

Keywords: thermophysical properties, molten oxide, electrostatic levitation, supercooled liquid

The spectral emissivity and molar heat capacity at constant pressure of molten yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) were measured at melting temperature (2240 K) with an electrostatic levitation technique. The levitation and melting were performed using CO_2 lasers and an electrical field under vacuum. The radiation intensity of the melt was measured with a multichannel photo spectrometer and a Fourier transform infrared spectrometer. The intensities were calibrated with a black body radiation furnace and then the spectral hemispherical emissivity was calculated. The emissivity showed a positive wavelength dependence and the total hemispherical emissivity was 0.58. Using the total emissivity and the temperature profile during cooling, the heat capacity at constant pressure was calculated to be 540 J/mol K at melting temperature. The value is reasonable, compared with the heat capacity of solid measured in previous study, which suggested that the measurement is valid for oxide.

1. 緒言（Introduction）

高温融液の熱物性値は，鋳造や結晶成長等の融液凝固を伴う製造プロセスを設計する上で重要なパラメータである．特に，放射率(ε)や定圧モル比熱（C_p）は，凝固や結晶成長過程における熱輸送の解析に必須である．たとえば，εから輻射熱の算出が可能であり，C_pから，エンタルピーやエントロピー等の示量性の状態量を算出することができる．このようにεやC_pは，重要な熱物性値であるが，高温融液においては，容器との反応や核形成が生じ正確な測定が困難であった．この問題を解決するため，電磁浮遊法や静電浮遊法等の無容器法[1]を利用した測定法が開発され，半導体や金属融体のεやC_pの精密測定が可能になった [2-4]．一方，酸化物融体のεやC_pは，金属と同様，結晶育成やガラス形成のプロセスにおいて重要であるが，酸化物の多くは，金属以上に高融点のため測定が難しく，研究例は極めて少ない[5]．そこで，本研究は，これまで確立した静電浮遊，熱物性測定技術を応用して，酸化物融体においてもεやC_pの測定が可能か検証した．試料は，浮遊しやすく，蒸発（組成変動）がしにくいイットリウムアルミニウムガーネット（$Y_3Al_5O_{12}$; YAG）を選択した．YAG融体のεは，融点（T_m = 2240 K）で分光器で測定されたYAG融体の発光強度と黒体の分光強度比から決定した．C_pは，高真空下での浮遊融体の冷却過程における熱収支から算出した. 本報告では装置概要, 測定方法と$Y_3Al_5O_{12}$融体の測定結果について報告する．

2. 実験方法（Experimental procedure）

図１に静電浮遊炉および分光測定装置の概略図を示す．真空チャンバー内（10^{-4}～10^{-5} Pa）の試料に電圧（7-13 kV）印加することで，直径 2mm の YAG 多結晶体を浮遊させ，CO_2 レーザー（100 W, 10.6 μm）で融解させた．試料温度は放射温度計により測定し，各波長における発光強度は，観察窓を通じて 2 台の分光器で測定した．700 nm～1000 nm の光は光ファイバーを通して，マルチチャンネル分光器（MCPD：大塚電子 MCPD-3000）で測定した．1 μm 以上の波長についてはフーリエ変換赤外分光光度計（FTIR, Newport 80251）で InGaAs （測定波長 1.1～2.6 μm）及び HgZnCdTe（同 3.3～6 μm）の２つの検出器を装着し測定した．

放射温度計で測定した温度は，融解時あるいは凝固時に現れる融点でのプラトーを利用し，液体状態の輻射率を一定と仮定して校正した．分光器の校正は，黒体炉を用いて以下の手順で行った．まず，黒体炉の前方に模擬の静電浮遊炉チャンバー及び光学窓，疑似試料（(測定試料と同径のピンホール）を配置した．疑似試料-FTIR 間の距離は，浮遊試料-FTIR 間と同じなるようにし，浮遊位置を正確に観察するための拡大カメラを配置した．また，チャンバーと光学窓間の筒部分における反射光の影響を除去するため，筒部分に遮光板を挿入した．本光学系を元に，黒体炉の温度を 1100～1400 ℃まで 50 ℃刻みで変化させ，各温度における疑似試料の発光強度を分光器で測定した．これを用いて，分光器出力電圧－発光強度の変換関数（校正曲線）を測定し波長毎に作成した．浮遊試料の分光放射率は校正曲線を用いて浮遊試料での測定データを発光強度に変換し，プランクの式から得られる黒体の発光強度と比較して算出した．

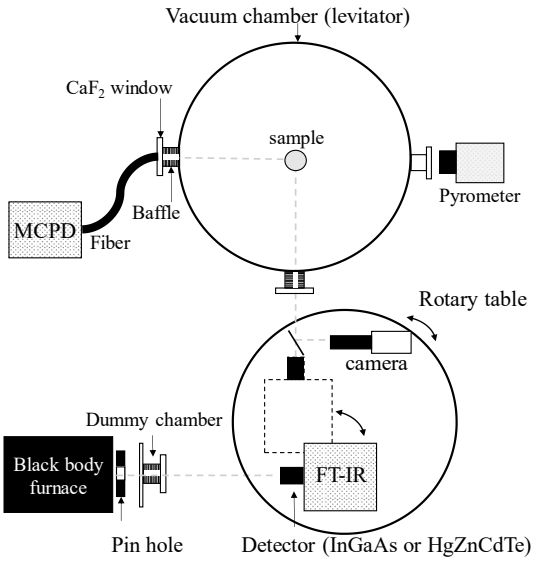


図 1 静電浮遊炉および分光測定装置の概略図

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 2 に融点における YAG 融体および黒体の放射強度を示す．黒体放射強度は，プランクの式から算出し，試料の放射強度において，測定ができなかった範囲（検出器間のギャップや大気吸収が起きる波長範囲）はフィッティングで補った．

次に図 2 に各波長における試料の放射強度と黒体との比から算出した放射率 ε(λ)を示す．放射率は，正の波長依存性を示し，金属融体とは，大きく異なる結果を示した．金属融体においては負の波長依存性を示し，これは，Drude モデルに基づいて自由電子に起因することが明らかとなっているが，酸化物融体のモデルは確立しておらず，温度依存性が，正となった原因の解明には，新たなモデルが必要となり今後の課題である．

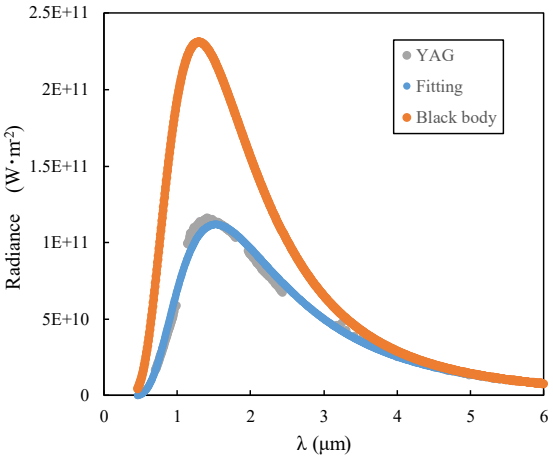


図 2 $Y_3Al_5O_{12}$ 融液（2240 K）および黒体の放射強度

次に融点における YAG の全放射率 ε_T を，図 2 の黒体，YAG 融体の強度を 0.7 - 6.0 μm の範囲で積分して比をとることで決定し，0.58 を示した．同様の融点を持つ金属融体（Zr:0.32 [4] Rh:0.23 [6]）と比較して，2-3 倍程度になることが明らかとなった．

定圧モル比熱 C_p は，ε_T と試料を加熱するレーザーを遮断した時の冷却曲線（温度の時間変化）から以下の式で決定した．

$$\frac{m}{M}C_p\frac{dT}{dt} = -\varepsilon_T \sigma_{SB} A T^4 \qquad (2)$$

ここで σ_{SB} はステファンボルツマン定数，M は原子量，m は試料質量，A は試料表面積である．図 4 に YAG の融点における C_p を示す．固体の C_p [7]から得られた外挿線と比較すると良い一致を示した．外挿線とのギャップは，相転移に起因すると考えられる．

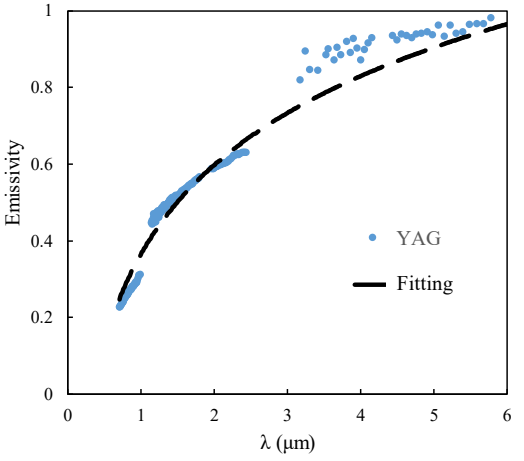


図 3 $Y_3Al_5O_{12}$ 融液における放射率の波長依存性

4. まとめ（Conclusion）

静電浮遊法に分光器を組み合わせて，YAG融体の放射率の測定を実施した．融点において放射率の波長依存性は，正を示すことが明らかになった．この正の依存性を明らかにするには，酸化物の融体のモデルを構築する必要があり今後の課題となる．また全半球輻射率から計算された融液のC_pは，固体のC_pから外挿した値と良い一致を示した．今後は，様々な高融点酸化物融体の放射率測定を行う予定である．

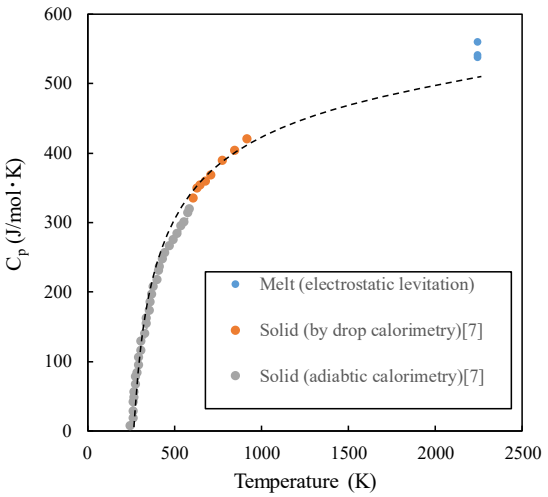


図 4 $Y_3Al_5O_{12}$ 融液および結晶における定圧モル比熱

謝辞（Acknowledgement）

本研究遂行に当たり，ご指導ご助言頂きました東北大学金属材料研究所結晶材料科学研究部門の宇田聡教授並びに岡田純平准教授に厚く御礼申し上げます．

引用文献（Reference）

[1] H. Fukuyama and Y. waseda, *High- Temperature Measurements of Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.

[2] R.K. Wunderlich, Ch. Ettl and H.-J. Fecht: *Int. J. Thermophys.*, **22** (2001) 579.

[3] H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada and S. Awaji: *Meas. Sci.Technol.*, **21** (2010) 025901.

[4] T. Ishikawa, Y. Ito, J. T. Okada, P. -F. Paradis, Y. Watanabe, and T. Masaki *Meas. Sci. Technol*. **23** (2012), 125602.

[5] P. -F. Paradis, T. Ishikawa, Y. Saita, and S. Yoda, JJAP 43(2004), 1496-1500

[6] T. Ishikawa, J. T. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, *J. Chem. Thermodynamics* **103** (2016), 107-114.

[7] Konings RJM, Van der Laan RR, Van Genderen ACG, Van Miltenburg IA. *Thermochim Acta* **313** (1998) 201.

トポロジカル結晶の成長メカニズム

研究代表者：学習院大理 渡邉　匡人
研究分担者：学習院大理 坪田　雅功

Growth mechanism of topological crystals

Masahito Watanabe[1], Masakatsu Tsubota[1]
Department of Physics, Gakushuin University, Mejiro 171-8588

Keywords: topological crystal, in situ observation, transition metal tri-chalcogenide, liquid phase growth

We show in situ observation of synthesized transition metal tri-chalcogenide $TaSe_3$ using optical microscope. The growth rate of whisker crystal was 1~7 μm/min., and ring crystal was more than 10 times faster. We suggested crystal nucleation by chalcogen droplet evaporation as new growth model of ring crystal. The crystal orientation varied depending on the evaporation rate. As a result, single- or poly- crystal rings grow in the circumferential or radial direction.

1. 緒言（Introduction,）

遷移金属トリカルコゲナイド MX_3(M=Nb, Ta, Mo; X=S, Se, Te etc)は擬一次元的な伝導特性を有する単結晶として知られており, 低次元導体特有の現象である電荷･スピン密度波や超伝導との共存等の研究が進められている．この結晶は単軸に沿って大きく成長し，針状の形状になることが知られている．近年、結晶の端が接合したリング形状やひねりを含んで接合したメビウスの輪形状に成長することが明らかになり [1)]，実空間のトポロジー変化を有するトポロジカル材料として期待が持たれている．だが、このような結晶成長をする例は他に無く，その成長機構に関して未解明の点が多い．そこで我々は，気相輸送法による結晶合成を行う電気炉を作製し，結晶成長過程をその場観察によって明らかにした．

2. 実験方法（Experimental procedure）

結晶合成は，原料となる Ta と Se を真空封入した石英アンプルを，温度制御が可能な炉内へ原料が高温側になるように配置して行った．観察には実体顕微鏡(Nikon SMZ800N)を使用し，輻射熱や対流の影響を小さくするために，耐熱ガラスによる小さな窓を電気炉に取り付けた．一定時間毎に画像の撮影をし，形状の変化を針状・リング状結晶に対して検討した．合成後の結晶は急激な圧力変化による結晶の変形を防ぐために，真空下でアンプルを割り，アンプル内を徐々に大気圧に戻した．結晶を取り出した後，走査型電子顕微鏡(SEM, Hitachi TM3030)を用いて観察し，エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)によって組成分析を行った．また，合成温度における反応過程を調べるために，合成結晶や原料となる Ta や Se の示差熱 - 熱重量分析(Shimadzu DTG-60)を行った．

3. 結果および考察（Results and discussion）

結晶成長速度の比較のために，顕微鏡下で観察した針状結晶の単位時間当たりの長さ変化を Fig. 1 に示す．結晶の成長速度は 1～7μm/min.となり，円周が数十μm のリング結晶が形成されるには 10 分以上の時間がかかると結果から見積もった．リング結晶は, 数分で作製されていることが本実験により確認出来，これまでの成長機構として提案されてきた，カルコゲナイドによる液滴に，針状結晶が巻き付いてリング形状になるというモデルでは説明出来ない結果が得られた．本研究で観察したアンプル内には，液滴の存在は確認出来たが，結晶の近くには存在せず，アンプルの低温側の下部及び上部において，蒸発・凝縮過程を繰り返しているのみであった．

SEM を用いた EDX 分析では，合成した結晶は針状・リング状ともに Ta と Se の比が 1 対 2.8～3.2 であった．また, リングの接合箇所は特定できなかった. これらの結果は, リング状結晶は針状結晶と同一の組成であるが, 針状結晶を巻き付けてコイル状にしたわけではなく端と端がしっかりと接合していることを示唆している．

これらの実験で得られた結果から，毛細管現象によるリング形成機構を検討した [2)]．液滴内には，結晶の原料となる遷移金属が溶け込んでおり，蒸発や温度変化によって過飽和な環境が作り出せる．今回は，液滴の蒸発過

程を考えると，ある一定の液滴サイズ以下になった際に結晶核が発生する条件を作り出せる．アンプルの界面張力があるため，液滴の端では形状が半球から潰れた楕円形になり，液滴の蒸発速度に差が生じ，液滴の端に向かう流れが生じる．その結果，成長した微結晶が液滴円周上に配列する．Fig.2 に液滴蒸発によるリング形成を観察した画像を示す．点線の円は，リング結晶の位置を見易くするために記入した．周りの針状結晶と同程度の太さを持ったリング結晶が 1 分未満の時間で形成した．観察結果からこのリングは合成条件によって配向性があることが分かり，円周方向に結晶が成長してリングが太くなる場合と、微結晶が円周上に配列せずに，その後の成長方向はリングに対して放射状に結晶が伸びていく場合が存在することが分かった．結晶成長時の温度によって，原料の溶け込む量や蒸発速度から配向性の違いが現れると考えられる．針状結晶における曲げによる弾性エネルギーの増加に関しては，円周方向に転位が同時に入ることで応力の結晶全体での緩和が起こり，成長における局所的な変位が発生していないことが考えられる．熱分析により，Se の液体には結晶である $TaSe_3$ も原料である Ta も溶け込むことが分かった.

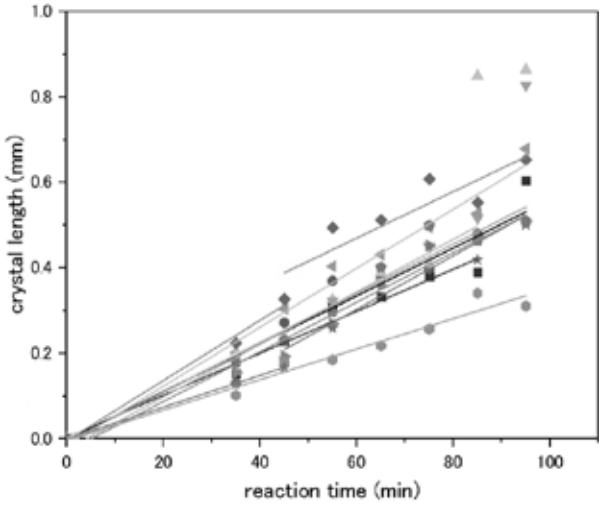


Fig. 1 針状結晶の成長速度

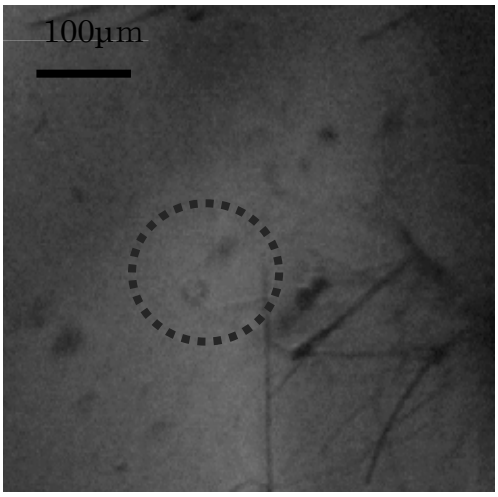


Fig. 2 液滴蒸発によるリング結晶形成の顕微鏡像

4. まとめ（Conclusion）

本研究では，リング状の結晶が形成するためには液滴の蒸発過程が必要であることが明らかになった．一定方向に一定間隔で湾曲し弧を描いてリングになるには，液滴の界面張力による半球形成が影響していた．これまでは，液滴に対する針状結晶の巻き付きが考えられていたが，直接観察によってそのような形成は起こっていないことが確認出来た. 結晶合成下の環境では液滴内部に結晶が配置するため, 界面張力による巻き付きが生じない. しかし，結晶端が接続する原因やひねりが入る原因に関しては明らかに出来ていないため，更なる研究が必要である.

謝辞（Acknowledgement）

本研究を進めるにあたり、結晶材料化学研究部門の宇田聡教授には大変有意義な議論をして頂きました。心より感謝申し上げます.

引用文献（Reference）

1) S. Tanda et al, Nature **417** (2002) 397..

2) R. D. Deegan et al, Nature **389** (1997) 827..

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：総研大高エ研 佐次田 頌 KEK 物構研 本田 孝志 大友 季哉
東北大金研 佐藤 豊人 高木 成幸 折茂 慎一

Degradation mechanism for hydrogen storage properties of vanadium alloy hydrides

Kazutaka Ikeda[1, 2, 3], Sho Sashida[3], Takashi Honda[1, 2, 3], Toshiya Otomo[1, 2, 3, 4],
Toyoto Sato[5], Shigeyuki Takagi[5], Shin-ichi Orimo[5]
[1]Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki 305-0801
[2]J-PARC Center, KEK, Tokai, Ibaraki 319-1106
[3]School of High Energy Accelerator Science, The Graduate University for Advanced Science (SOKENDAI), Tsukuba, Ibaraki 305-0801
[4]Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Tokai, Ibaraki 319-1106
[5]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: neutron diffraction, neutron inelastic scattering, hydrogen storage

Structure changes of $V_{0.10}Ti_{0.35}Cr_{0.55}$ alloy deuterides were investigated by neutron total scattering methods to elucidate degradation mechanism on hydrogen storage properties. Although FCC structure of di-deuterides is maintained, pair distribution functions of mono-deuterides change after 10 deuterium absorption and desorption 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.

1. 緒言（Introduction）

室温付近で水素を吸蔵するバナジウム V は、低水素ガス圧力下で生成する一水素化物（金属元素あたりの水素量 H/M ~ 0.7）と常圧近傍の二水素化物（H/M ~ 2）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 [1]。BCC 構造を形成する低 V 濃度合金は特にサイクル初期で劣化が著しく、10 サイクルでも可逆的な水素吸蔵放出量が約 10%も減少する [2, 3]。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経過により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 [4]、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を実施して、水素を含む局所構造に関する情報を得て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、サイクル経過の構造変化を詳細に調べることにより、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。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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た。また、比較対象物質としてチタン系合金が金属材料研究所折茂研究室にて同様にして作成された。$V_{0.10}Ti_{0.35}Cr_{0.55}$ 合金について PCT（水素吸蔵放出曲線）測定装置を使用して水素ガス吸蔵放出サイクルを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 $S(Q)$およびその Fourier 変換から導出した原子対相関関数 $G(r)$を得た。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に $V_{0.10}Ti_{0.35}Cr_{0.55}$ 合金の重水素吸蔵放出 1～10 サイクルにおける(a)一水素化物と(b)二水素化物について、中性子全散乱測定から得られた静的構造因子 $S(Q)$ の Fourier 変換から導出した原子対相関関数 $G(r)$を示す。昨年度の報告書で示した二水素化物の中性子回折曲線は FCC 構造（$Fm\bar{3}m$）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が検出されていた。図 1 (b)の $G(r)$についても同様の傾向が得られており、構成元素の中では重水素の核散乱長が最も大きいことから水素占有サイトの分布が拡大していることが推測される。一方、一水素化物は中性子回折曲線から 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している。Rietveld 解析によると 4 種類の水素占有サイトのうち特定のサイトにおける占有率がサイクルとともに増加する傾向を示しており、これと整合して図 1 (a)の $G(r)$においても二体相関の強度がサイクル経過により変化している。構成元素の原子半径（V: 1.36、Ti: 1.47、Cr: 1.30 Å）と核散乱長の大きさおよび符号（D: 6.671、V: −0.3824、Ti: −3.438、Cr: 3.635 x 10^{-15} m）から r = 1.69 Å と r = 1.94 Å の二体相関はそれぞれ Cr-D および Ti-D であり、10 サイクルまでにおいても Cr に近い水素が減少して Ti に近い水素が増大する傾向を確認できる。

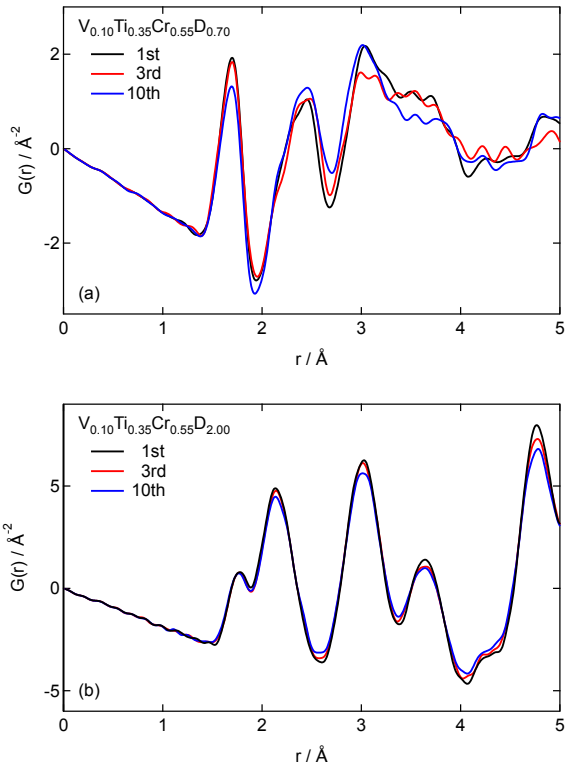


図 1. $V_{0.10}Ti_{0.35}Cr_{0.55}$ 合金の重水素吸蔵放出 1～10 サイクルにおける(a)一水素化物と(b)二水素化物の中性子原子対相関関数 $G(r)$。

$V_{0.10}Ti_{0.35}Cr_{0.55}$ 合金水素化物の $S(Q)$で示される平均構造と $G(r)$による局所構造から、水素吸蔵放出サイクルによる構造変化は一水素化物において顕著である。$S(Q)$の Rietveld 解析と $G(r)$のモデリングを併用して構造に由来する劣化機構の解明を進めている。

4. まとめ（Conclusions）

$V_{0.10}Ti_{0.35}Cr_{0.55}$ 合金の重水素化物試料について中性子全散乱測定を行い、水素吸蔵放出特性の劣化を解明するうえで重要な局所構造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着目して局所構造解析を進め、中性子回折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（Acknowledgements）

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。

引用文献（References）

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.
3) 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.

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 寛之
研究分担者：量研 野牛政伸、内海伶那

Search for novel aluminum-transition metal alloy hydrides

Hiroyuki Saitoh, Masanobu Noushi, and Reina Utsumi
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 process of $Al_3Fe_{0.66}Mn_{0.33}$ alloys was investigated at 6 GPa and 600 ℃ to clarify the reason why Mn substitution for Fe can decrease the hydrogenation pressure of Al_3Fe alloy. The hydrogenation reaction was monitored using in-situ synchrotron radiation x-ray diffraction at BL14B1, SPring-8. Partial hydrogenation of $Al_3Fe_{0.66}Mn_{0.66}$ was observed at 6 GPa indicating that addition of Mn decreased hydrogenation pressure of Al_3Fe alloy whose hydrogenation requires high pressure more than 7 GPa. The recovered sample contained two phases with Fe-rich alloy and Mn-rich hydride. We are now trying to clarify whether the thermodynamical tune by Mn substitution can decrease the hydrogenation pressure or the decrease of the hydrogenation pressure was caused by other kinetic effects.

1. 緒言（Introduction,）

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が、筆者らは Al_2CuH[1)]をはじめとして、Al_3FeH_4, Al_2MnH_3 など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予備的な実験結果から、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になってきた。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。

2019 年度の課題で $Al_3Fe_{0.33}Mn_{0.67}$ 三元合金が高温高圧下で水素化し、Al_3FeH_4 と同型構造を有する水素化物が実現することが分かった。他の系の結果から Mn には水素化圧力低減の効果がある可能性が示唆されており、$Al_3Fe_{0.33}Mn_{0.67}$ 合金の水素化圧力も Mn を含まない Al_3FeH_4 合金の水素化に必要な 7 GPa から 6 GPa に低減されることを 2019 年度の報告書で報告した。今年度は生成した水素化物の熱力学評価と 6 GPa での水素化がどのような反応過程で進行しているか調べた。本研究成果をもとに Mn 添加による水素化圧力低減効果のメカニズム解明を目指す。

2. 実験方法（Experimental procedure）

アーク溶解炉を用いて常圧で作製した $Al_3Fe_{0.33}Mn_{0.66}$ 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 6 および 9 GPa まで加圧した後に、それぞれ 600、750℃まで 100℃/min で加熱し約 12 時間、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、走査型電子顕微鏡(SEM)-エネルギー分散型元素分析装置(EDX)、熱重量-質量分析装置(TG-MS)で評価した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

生成した水素化物の熱力学的安定性を評価するために、9 GPa での水素化により作製した単相の

$Al_3Fe_{0.33}Mn_{0.67}H_4$ について常圧で水素放出プロファイルを測定した結果を図 1 に示す。図 1 に示した通り 176℃にピークを持つ水素放出プロファイルが観察された。この水素放出ピーク温度は Al_3FeH_4、および、Al_3MnH_4 の水素放出ピーク温度よりもそれぞれ約 10、20℃高く、Fe と Mn の混合により水素化物の熱力学的安定性が高くなっていることが確認された。水素化物が安定化することで低圧でも水素化が進行しやすくなっている可能性が考えられるが、その変化はわずかであるのでさらに調査を進める必要がある。

放射光その場観察、および、回収試料の粉末 X 線回折測定、SEM-EDX による分析の結果、$Al_3Fe_{0.33}Mn_{0.67}$ 合金を 9 GPa で水素化した時には単相の $Al_3Fe_{0.33}Mn_{0.67}H_4$ が生成するのに対し、6 GPa で水素化した場合には $Al_{3.2}Fe_{0.46}Mn_{0.63}H_x$、および、$Al_{3.1}Fe_{1.0}Mn_{0.21}$ と Mn 量が異なる 2 相が生成していることが分かった(図 2)。Mn に富む部分が水素化され、Mn が少ない部分が水素化されていないという結果になった。9 GPa では相分離は進行しないため、圧力により各相の安定性の関係が変化したと考えられる。

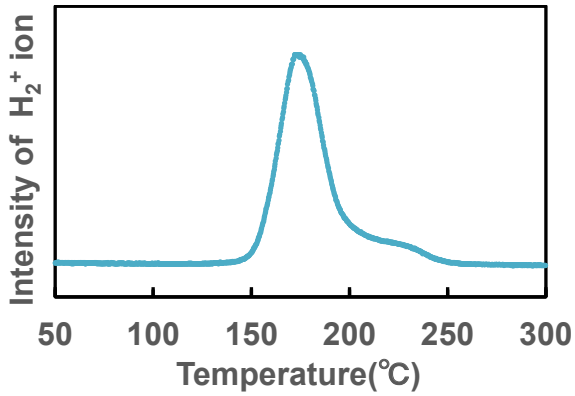


図 1. $Al_3Fe_{0.66}Mn_{0.33}H_4$ の水素放出プロファイル。水素放出ピーク温度は 176℃であった。

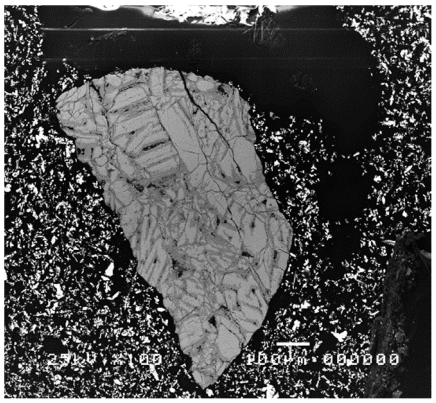


図 2. 回収試料の研磨断面の SEM 反射電子像。SEM-EDX による組成分析の結果、暗い部分は Al:Fe:Mn=3.2:0.46:0.63、明るい部分が Al:Fe:Mn=3.1:1.0:0.21(いずれもモル比)であった。

4. まとめ（Conclusion）

Fe の一部を Mn に置換することで Al_3FeH_4 の熱力学的安定性が向上することが明らかになった。また Al_3Fe 合金は 6 GPa では水素化しないが、Mn 添加の効果により 6 GPa でも水素化することが分かった。しかし、$Al_3Fe_{0.66}Mn_{0.33}$ の 6 GPa での水素化においては相分離が進行し、Mn に富む部分のみが水素化していることも分かった。水素化反応圧力には表面状態の違いも影響を及ぼすため、今後、TEM 分析等を行い、Mn 添加による水素吸蔵圧力低下のメカニズムの解明を目指す。

謝辞（Acknowledgement）

高温高圧水素化実験用の AlH_3 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。

引用文献（Reference）

1) H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo, Y. Katayama, Synthesis and formation process of Al_2CuH_x: A new class of interstitial aluminum-based alloy hydride, APL Mater. 1 (2013) 032113.

錯体水素化物ターゲットを用いた固体電解質エピタキシャル薄膜の作製

研究代表者：東工大物質理工 清水 亮太
研究分担者：東工大物質理工 中山 亮 笹原 悠輝 小松 遊矢 河口 祐飛

Fabrication of solid electrolyte epitaxial thin films using complex hydride targets

Ryota Shimizu, Ryo Nakayama[1], Yuki Sasahara[1], Yuya Komatsu[1], Yuto Kawaguchi[1]
School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo 152-8552

Keywords: Thin film, solid electrolyte, complex hydride

Complex hydrides, such as $LiBH_4$, have recently attracted attention as promising solid electrolytes for all-solid-state battery. However, it is difficult to grow single crystals of complex hydrides, and the anisotropy of ionic conduction is not clear. In this study, we have focused on epitaxial thin films with aligned crystal orientation and deposited thin films of closo-type complex hydrides, $Li_2B_{12}H_{12}$ using infrared pulsed laser deposition (IR-PLD) method. We found that hydrogen in $Li_2B_{12}H_{12}$ desorbed at temperature lower than its sublimation temperature. This result indicates that IR-PLD is not suitable to deposit thermally unstable $Li_2B_{12}H_{12}$ thin films, requiring to establish a guideline for the deposition of closo-type complex hydrides. For this purpose, we are now attempting to deposit relatively thermally-stable $Na_2B_{12}H_{12}$ and $Cs_2B_{12}H_{12}$.

1. 緒言（Introduction,）

2007 年に東北大折茂研が $LiBH_4$ 結晶中でのリチウムイオン伝導を報告して以降、錯体水素化物は高い Li イオン伝導性を示す有望な固体電解質として注目されている[1,2]。しかしながら、錯体水素化物では単結晶の育成が困難であり、Li イオン伝導の異方性などについてはよくわかっていない。そこで、我々は結晶方位のそろったエピタキシャル薄膜に着目し、これまでに東北大折茂研と共同で、赤外パルスレーザー堆積法(IR-PLD 法)を用いた単相の $LiBH_4$ エピタキシャル薄膜の作製に成功した[3]。その成功の鍵は、赤外レーザー照射を用いた錯体水素化物ターゲットの局所加熱による、錯イオン構造を維持した成膜にある (図 1a)。そこで本研究では、より高い Li イオン伝導度を示す籠状錯体水素化物に着目し、籠状錯体水素化物 $Li_2B_{12}H_{12}$ (図 1b)のエピタキシャル薄膜作製を目指した。

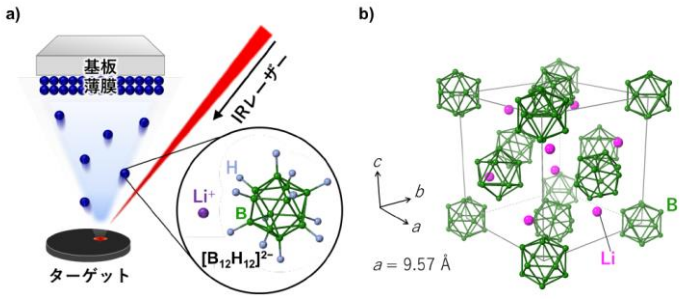


図 1 (a) IR-PLD 法の概念図。(b) $Li_2B_{12}H_{12}$ の結晶構造。

2. 実験方法（Experimental procedure）

IR-PLD 法では、ターゲットに含有されている錯イオンがそのまま転写されるため、高品質なターゲットを用いることは重要である。そこで、金属材料研究所折茂慎一研究室が有する専門的な知識と設備を利用し、1): $Li_2B_{12}H_{12}$ 試薬に含まれる不純物の除去、2) 精製した試薬と IR 吸収剤であるカーボンの混合粉末を用いた圧粉体ペレットの作製、3): 不活性ガス封止を行った。その後，東工大の我々のグループの IR-PLD 装置へ搬送した。

$Li_2B_{12}H_{12}$ のエピタキシャル薄膜合成に向けて、1) 連続波(CW)-IR レーザー、2) パルスレーザー、3) CW＋パルスレーザーの三種の照射条件で成膜条件探索を行った。成膜に用いた IR レーザーは、波長: 808 nm、出力密度: 0–240 Wcm^{-2}、レーザー径: φ 4 mm である。基板温度は室温で、ガラス基板、 α-Al_2O_3(0001)基板を用いて成膜を行った。IR レーザー照射中には、水晶振動子(QCM)を用いた成膜速度のモニターと四重極型質量分析計(Q-mass)を用いた成膜プロセス中のガス分析を行った。成膜後の試料は Ar 封止下でラマン分光測定により構造評価を行った。その後、試料を大気に取り出し、段差計により、実際の膜厚を測定した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

CW-IR レーザーを用いた場合、レーザー出力を増加させると、まず Q-mass 上で水素ガスに対応する 2 amu(原子質量単位)のシグナルが増加した。その一方で、水晶振動子では 0 Å s^{-1} の表示のまま変化しなかった(図 2a)。つまり、IR レーザーを照射した際に $Li_2B_{12}H_{12}$ は昇華せず、籠状錯イオン $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 中の水素の部分脱離($Li_2B_{12}H_{12} \rightarrow Li_2B_{12}H_{12-x} + 1/2x\ H_2$))[4]が生じていると考えられる。

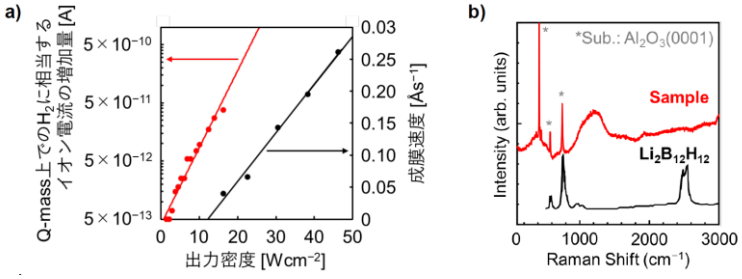


図 2 (a) 出力密度に対する Q-mass での H_2 量、及び水晶振動子上での成膜速度の変化 (b) 連続波レーザーを用いて成膜した薄膜のラマンスペクトル。

さらにレーザー出力を上昇させていくと、水晶振動子上でシグナルの上昇を観測したが、それに伴い、Q-mass 上での水素ガスに対応するシグナルも増加した。ガラス基板上で堆積された薄膜のラマンスペクトルを測定したところ、$Li_2B_{12}H_{12}$ 由来のピークは観測されず、 (図 2b)。1200 cm^{-1} 付近において、非晶質ホウ素の B-B 結合に由来すると思われるブロードなピークのみを観測した。このことから、得られた薄膜試料では水素が完全に脱離し、籠状錯イオン構造の分解が起こっていると考えられる。パルスレーザーを用いた瞬間加熱を行うことで、連続波レーザー照射と比べて穏和な条件での成膜を試みたが、レーザーの出力不足のために、$Li_2B_{12}H_{12}$ を昇華させることができなかった。

そこで、連続波レーザーとパルスレーザーを組み合わせた成膜を試みた。その狙いは、水素脱離が起こらない程度に連続波レーザーにより加熱し、さらにパルスレーザーによってターゲットの瞬間加熱を行うことで、水素脱離を抑制しつつ高い成膜速度を得ることにある。その結果、実際に水素ガスの発生をある程度抑えつつ、0.04 Å s^{-1} の成膜速度が得られた。 α-Al_2O_3(0001)基板を用いて 5 時間成膜を行うことにより、膜厚 70 nm の薄膜を作製した。作製した薄膜のラマンスペクトルを測定したところ、連続波レーザーを用いた場合と同様に、$Li_2B_{12}H_{12}$ 由来のピークは観測されなかった。以上の結果から、IR-PLD 法を用いた錯体水素化物の薄膜合成においては、熱安定性の高さが極めて重要であるという知見が得られた。今後は、$Li_2B_{12}H_{12}$ (分解温度: 300℃ [4]) と比べて熱安定性が高い $Na_2B_{12}H_{12}$ (分解温度: 650℃ [5])や $Cs_2B_{12}H_{12}$(分解温度: 950℃ [6])を用いて、IR-PLD 法を用いた籠状錯体水素化物の薄膜合成に取り組む予定である。

4. まとめ（Conclusion）

IR-PLD 法を用いて籠状錯体水素化物 $Li_2B_{12}H_{12}$ の薄膜合成を試みたところ、$Li_2B_{12}H_{12}$ は昇華開始温度が分解温度よりも高いことが分かった。今後はより分解温度の高い $Na_2B_{12}H_{12}$ や $Cs_2B_2H_{12}$ を用いたエピタキシャル薄膜合成を行い、IR-PLD 法による籠状錯体水素化物の成膜指針の確立を目指す。

謝辞（Acknowledgement）

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]: Matsuo, Orimo et al.: Appl. Phys. Lett., 91, 224103 (2007).

[2]: Kim, Orimo et al. Nat. Commun., 10, 1081 (2019).

[3]: Oguchi, Hitosugi, Orimo et al., ACS Appl. Electron. Mater., 1, 1792 (2019).

[4]: He et al. Energies 8, 12429 (2015).

[5]: Verdal et al. J. Solid. State. Chem. 212, 81 (2014).

[6]: Tiritiris and Schleid, Z Anorg Allg Chem, 629, 1390 (2003).

Strong antiferromagnetic coupling of the cobalt(II)–semiquinone radical in a dinuclear complex with 2,2′-bipyrimidine ligands

Zhao-Yang Li[1], Hitoshi Miyasaka[2]
[1]School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

Keywords: semiquinone, antiferromagnetic exchange coupling, cobalt(II), magnetic property

Abstract

A binuclear cobalt(II)–radical complex, $[Co_2(3,5\text{-DBSQ})_4(bpym)]\cdot(3,5\text{-DBCatH}_2)_4$ **(1)** (3,5- DBSQ = 3,5-di-tert-butylsemiquinone, 3,5-$DBCatH_2$ = 3,5-di-tert-butylcatecholato, bpym = 2,2′-bipyrimidine) was synthesized by treating Co(II) with organic radical ligand 3,5-$DBCatH_2$ and multidentate bridging ligand 2,2'-bipyrimidine. The complex was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, PXRD and thermogravimetric analysis. Magnetic studies were performed and variable temperature magnetic susceptibility data and magnetization measurement results were fitted using the PHI program. The results show strong antiferromagnetic exchange coupling between cobalt(II) centers and semiquinone radical ligands. These antiferromagnetic exchange coupling interactions were found to be relatively stronger as compared to those of the remaining reported 3d-metal-based magnetic materials comprising semiquinone radicals.

Introduction

The inclusion of organic radicals with metal ions has garnered considerable attention in the field of molecular magnetism owing to the coordinating or chelating nature of organic radicals with metal ions. Remarkably, semiquinone radicals have shown excellent behavior especially owing to their multiple coordination moieties and ease of chemical modification. Among all the metal ions with the semiquinone ligan, cobalt complexes have been extensively investigated due to their interesting magnetic properties. In this work, we synthesized dinuclear cobalt (II) complexes with a 2,2-byprimidine bridging ligand $[Co_2(3,5\text{-DBSQ})_4(bpym)]\cdot(3,5\text{-DBCatH}_2)_4$ supported with single crystal X-ray diffraction and magnetism data. Magnetism data reveals strong intramolecular antiferromagnetic interactions between the Co(II) ions and radical units. Furthermore, we fitted the variable temperature magnetic susceptibility data and magnetization measurement results using the PHI program to achieve relatively strong antiferromagnetic coupling between metal ions and semiquinone radicals when compared with those of the remaining reported 3d-metal-based magnetic materials comprising semiquinone radicals.

Experimental procedure

Single crystals of complex **1** suitable for X-ray diffraction analyses were obtained by slow diffusion of the aqueous solution of $Co(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$ (0.0498 g, 0.2 mmol) into the ethanolic solution of 3,5-$DBCatH_2$ (0.0556 g, 0.25 mmol) and 2,2′- bipyrimidine (0.0215 g, 0.25 mmol) under aerobic conditions. Black crystals of the product were isolated by filtration after one week. Yield: 65% (based on 3,5-$DBCatH_2$). Calculated elemental analysis of $C_{120}H_{174}Co_2N_4O_{16}$ (M_r = 2046.49): C, 70.43; H, 8.57; N, 2.74; C, 70.44; H, 8.50; N, 2.85. IR (KBr, cm^{-1}): 3447 (s), 2961 (vs), 2907 (w), 2868 (w), 2675 (w), 1576 (s), 1504 (w), 1454 (s), 1421 (s), 1358 (s), 1329 (w), 1300 (s), 1240 (s), 1204 (w), 1167 (w), 1117 (w), 1094 (s), 1026 (s), 984 (w), 966 (s), 907 (w), 860 (s), 826 (w), 802 (s), 789 (w), 750 (s), 673 (w), 656 (w).

Results and discussion

Single-crystal X-ray diffraction showed that complex **1** crystallized in the noncentrosymmetric *C*2 space group and the value of flack parameters (≈0.5) indicates that **1** crystallizes as a racemic twin. The asymmetric unit comprised one cobalt atom, half a bpym ligand, two coordinated 3,5-DBSQ ligands, and two free 3,5-$DBCatH_2$ ligands. The cobalt ion was hexacoordinated with two nitrogen atoms from the bpym ligand and four oxygen atoms from two of the 3,5-DBSQ ligands (Fig. 1). Notably, unstable Co(III)–catecholato were yielded by oxidized Co(II) to Co(III) ions under aerobic conditions. At the same time, electron transfer may have occurred between Co(III) ions and 3,5-DBcat, yielding cobalt(II)-semiquinonato. The average Co–O distances [2.069 Å at 293 K, 2.073 Å at 100 K] and Co–N bond length [2.170 Å at 293 K, 2.159 Å at 100 K] were consistent with those usually observed in HS-Co^{II}–semiquinonate complexes. Furthermore, the intra-ring (O)C–C(O) distances [1.4685(1) and 1.457(14) Å at 293 K; 1.4525(1) and 1.485(15) Å at 100 K] were characteristic of the bond distance of 1.45–1.48

Å of semiquinonate. The free ligand 3,5-DBCatH$_2$ formed intramolecular and intermolecular hydrogen bonds at 100 K. The bond distances of C–O [1.356(11), 1.414(15), 1.371(9), and 1.311(12) Å at 293 K; 1.411(9), 1.359(13), 1.333(8), and 1.362(10) Å at 100 K], and the intra-ring (O)C–C(O) distances [1.408(14) and 1.369(17) Å at 293 K; 1.385(13) and 1.412(14) Å at 100 K] were characteristic of the bond distance of catecholate of 1.36–1.44 Å.

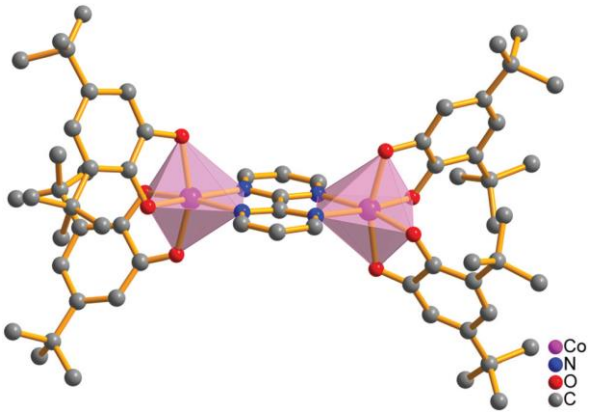


Fig. 1 Central coordination mode for the structure of complex **1** at 293 K. Hydrogen atoms and other free ligands have been omitted for clarity.

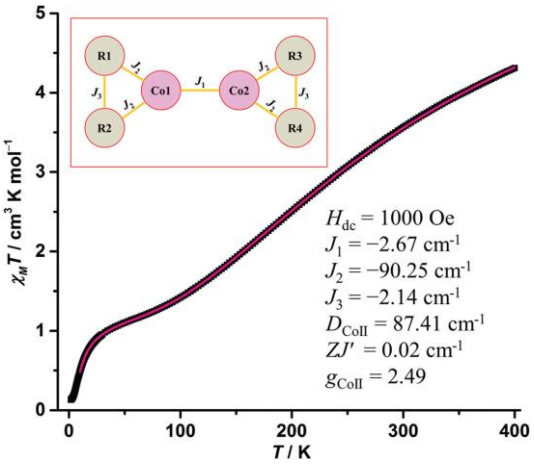


Fig. 2 Experimental $\chi_M T$ vs. T plot for **1** measured under an applied magnetic field of 1000 Oe. The red line corresponds to the best fit obtained using the PHI program. The inset presents a simple schematic of **1** showing the mode of coupling interactions.

The IR spectrum of complex **1** showed a very strong characteristic absorption peak at 1454 cm^{-1} for the semiquinonate and a strong peak at 1300 cm^{-1} for the catecholate consistent with the X-ray structure analysis. The PXRD patterns of complex **1** confirmed the phase purity and the TGA curve showed negligible mass loss up to approximately 170 °C, indicating strong thermal stability due to the absence of crystallized solvent molecules. Plots showing the magnetic properties of dinuclear complex 1 with respect to the magnetic susceptibility ($\chi_M T$ vs. T) were obtained between 1.8 and 400 K under an applied field of 1000 Oe (Fig. 2). At 400 K, $\chi_M T$ was 4.31 cm^3 K mol^{-1}, which is slightly lower than the expected value of 5.25 cm^3 K mol^{-1} for four organic radicals (S = 1/2 and g = 2) and two spin-only Co(II) ions (S = 3/2 and g = 2), which could be attributed to the strong intramolecular antiferromagnetic interactions between the Co(II) ions and radical units. Upon cooling, $\chi_M T$ continuously and rapidly decreased, reaching a minimum value of 0.13 cm^3 K mol^{-1} at 1.8 K, which may correspond to the population of the S = 0 ground state at lower temperatures. The experimental susceptibility (10–400 K) and magnetization data (10 K) were fitted using the PHI program to determine the nature and magnitude of the spin Hamiltonian parameters. The fitting procedure extracted the fitted values of J_1 = −2.67 (±0.004) cm^{-1}, J_2 = −90.25 (±0.023) cm^{-1}and J_3 = −2.14 (±0.36) cm^{-1}with D_{CoII} = 87.41 (±0.23) cm^{-1}, g_{CoII} = 2.49 (±0.0002), and zJ' = 0.02 (±0.005) cm^{-1} (by fixing g_R = 2.0, R = 1.85 × 10^{-4}). The large negative value of J indicated strong antiferromagnetic properties between the Co(II) ions and semiquinone radicals, which shows relative stronger antiferromagnetic coupling when compared to other reported 3d-metal-based magnetic materials comprising semiquinone radicals.

Conclusion

In summary, a binuclear cobalt(II)–radical complex, [Co$_2$(3,5-DBSQ)$_4$(bpym)]·(3,5-DBCatH$_2$)$_4$ (**1**), was synthesized and magnetically characterized. The crystal structure showed that the semiquinonate radical ligand coordinated via terminal groups to form a symmetric binuclear cobalt(II)–radical complex with 2,2-bipyrimidine bridging ligands. Furthermore, the magnetic properties of the complex indicated strong antiferromagnetic interactions between the radical and Co(II) ions, which were further confirmed using the PHI program.

Acknowledgement

This work was supported by the GIMRT program (Proposal No. 19K0511) of the Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan.

Structural investigations on rejuvenations by the thermal strain in metallic glasses

J. R. Stellhorn[1,2], S. Hosokawa[3], H. Kato[4]

[1]Photon Science department, DESY synchrotron, Hamburg 22607, Germany,

[2]current affiliation: Applied chemistry department, Hiroshima University, Higashihiroshima 739-0085, Japan

[3]Physics department, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan

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

Keywords: metallic glass, atomic-scale structure, synchrotron experiment, anomalous x-ray scattering

Abstract

Our research program is focused on the rejuvenation behavior in metallic glasses, from the viewpoint of atomic scale structural features, with focus on Gd-TM (TM = Co, Ni, Cu) and La-Ni-Al alloys. For the purpose of this GIMRT project, anomalous X-ray scattering experiments were conducted on a $Gd_{65}Cu_{35}$ metallic glass sample in the as-deposited state. The experiments were performed at beamline BL15 of the Saga-LS synchrotron on July 3-4 2019.

In the second part of the project (July 5-10), further metallic glass samples were prepared at the IMR. The reproducible preparation of the samples in the amorphous state is the basis for our research program. The newly prepared samples of the compositions $Gd_{65}Ni_{35}$ and $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ were investigated a subsequent synchrotron experiment in January 2020.

The project represents an important step forward to understand the origin of the structural rejuvenation effect in metallic glasses.

1. 緒言（Introduction,）

An important research in metallic glasses is currently the rejuvenation behavior, i.e. the relaxation to a higher energy state. The rejuvenation effect was recently found to be induced by repeated thermal change if the glass has a large elastic inhomogeneity [1]. According to Ketov et al. [1], there would be distributions of thermal expansion coefficients if a glass is inhomogeneous. In such a glass, shear forces are induced between the parts with large and small volume changes by repeated temperature changes, and there, a rejuvenation occurs.

The validity of the above logic is currently an important subject of discussion. Moreover, Dr. Yamazaki, a former Prof. Katos student, performed a study of structural relaxations on Gd-TM (transition metal) glasses, and a prominent peak was found in the β-relaxation in Gd-Co glass, indicating a large structural inhomogeneity. Based on this finding, further investigations revealed that in general, a thermal treatment in certain Gd-TM glasses (TM=transition metal) below the glass transition temperature results in a rejuvenation of these metallic glasses. The thermal strain induces changes in the local structure leading to higher plasticity and thus better mechanical properties.

To understand these structural changes, knowledge of the partial pair correlations in the short and intermediate range order (SRO, IRO) is crucial. A powerful tool to investigate amorphous structures on this level is Anomalous X-ray scattering (AXS), especially when combined with subsequent reverse Monte Carlo modelling (RMC), see. e.g. [2-4]. In this project, we therefore use this method to expand investigations of the atomic-scale structure of Gd-TM glasses upon thermal treatment.

2. 実験方法（Experimental procedure）

Metallic glass samples of $Gd_{65}Cu_{35}$, $Gd_{65}Ni_{35}$ and $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$ were manufactured by a splat quenching technique from molten mixtures of the pure elements under high purity Ar atmosphere at the Institute for Materials Research, Tohoku University. The amorphicity of the samples was confirmed by X-ray diffraction (XRD). Exemplary measurements are illustrated in Fig. 1 for all 3 systems ($Gd_{65}Cu_{35}$, $Gd_{65}Ni_{35}$ and $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$). Only small and narrow Bragg peaks are observed, confirming that the samples are amorphous in general. The $Gd_{65}Cu_{35}$ sample exhibited the strongest crystallization tendency of all systems.

The AXS experiments were carried out at BL15 of the Saga-LS synchrotron (on July 3-4, 2019), and subsequently at the BL13XU of SPring-8 (January 2020). The experiments were performed in reflection geometry using a standard ω-2θ diffractometer installed at the beamline attached with our original detecting system [5,6]. The measurements were carried out at two incident X-ray energies of typically 20 and 200 eV below the Gd L_{III} (7.243 keV), Ni *K* (8.333 keV), Cu *K* (8.979 keV) and La *K* (38.925 keV) absorption edges. The contrast of two diffraction patterns, $\Delta_k S(Q)$, gives an element-selective local structure around the *k* element. To observe the rejuvenation behavior, a part of the glassy samples was subjected to cycled heat treatments between liquid N2 and room temperatures of several ten times, typically 40 times, before the measurement. This induces a rejuvenation effect in these metallic glasses.

Further experiments using the neutron diffraction (ND) technique are planned for these glasses, using the NOVA diffractometer installed at J-PARC.

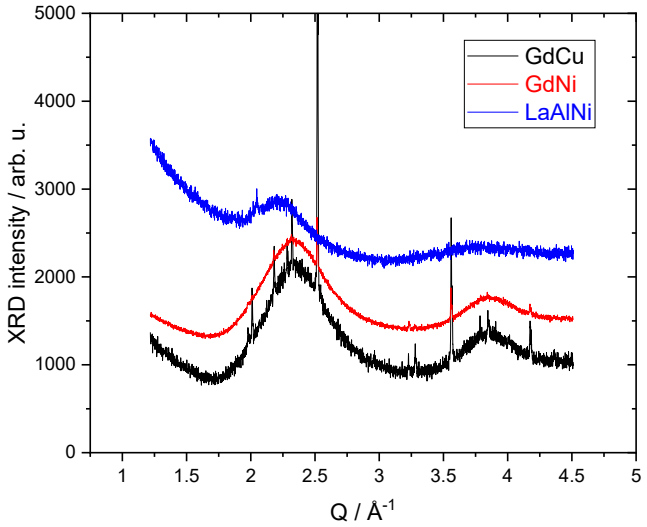


Fig. 1. Overview of the XRD patterns of the samples synthesized at IMR. $Gd_{65}Cu_{35}$ (black), $Gd_{65}Ni_{35}$ (red) and $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$ (blue). The datasets are shifted upwards for clarity.

3. 結果および考察（Results and discussion）

We have already successfully carried out AXS experiments at the ESRF synchrotron (Grenoble, France) on a $Gd_{65}Co_{35}$ glass with heat cycles of liquid N2 and room temperatures of 40 times, and we found that the structural differences induced by the rejuvenation effect in the Gd-Co metallic glass were limited to the second neighboring peaks in the pair distribution functions, $g_{ij}(r)$, of the hetero-atomic correlation (Gd-Co). In other words, the main differences related to the rejuvenation effect are found on specific (here: the hetero-atomic) intermediate length correlations. The experimental data are shown in Fig. 2 (a), along with best fits from a RMC modelling procedure (colored lines).

In order to validate these findings and to be able to discuss the rejuvenation effect in a more general context, it is vital to extend these investigations on other system with similar properties. The metallic glass system produced during this project are supposed to be structurally similar to the $Gd_{65}Co_{35}$ sample, and represent a series of different β-relaxations strengths.

Fig. 2 (b) illustrates the new measurement performed at the Saga-LS synchrotron. Due to a small counting rate (owing to the strong absorption of the major component Gd), only the as-deposited $Gd_{65}Cu_{35}$ sample could be measured at the Cu *K* edge during the available beamtime. However, we can confirm that the shape of the differential structure factor of Cu, $\Delta_{Cu}S(Q)$, of this sample strongly resembles the $\Delta_{Co}S(Q)$ of the $Gd_{65}Co_{35}$ sample (see Fig. 2 (a) center). This already indicates similar structural features on a very basic level.

Fig. 2 (c) indicates another interesting aspect of the rejuvenation behavior. Here, the raw XRD patterns are illustrated for the GdNi sample (measured at the subsequent experiment in SPring-8), comparing the as-deposited sample with the rejuvenated one. Clearly, the crystalline peaks (marked with the arrow symbols), vanish as a result of the thermal treatment. This result fits well into the model that shear forces are induced between the parts with different thermal expansion coefficients, which are able to break the small crystalline regions that are formed during the deposition of the glass.

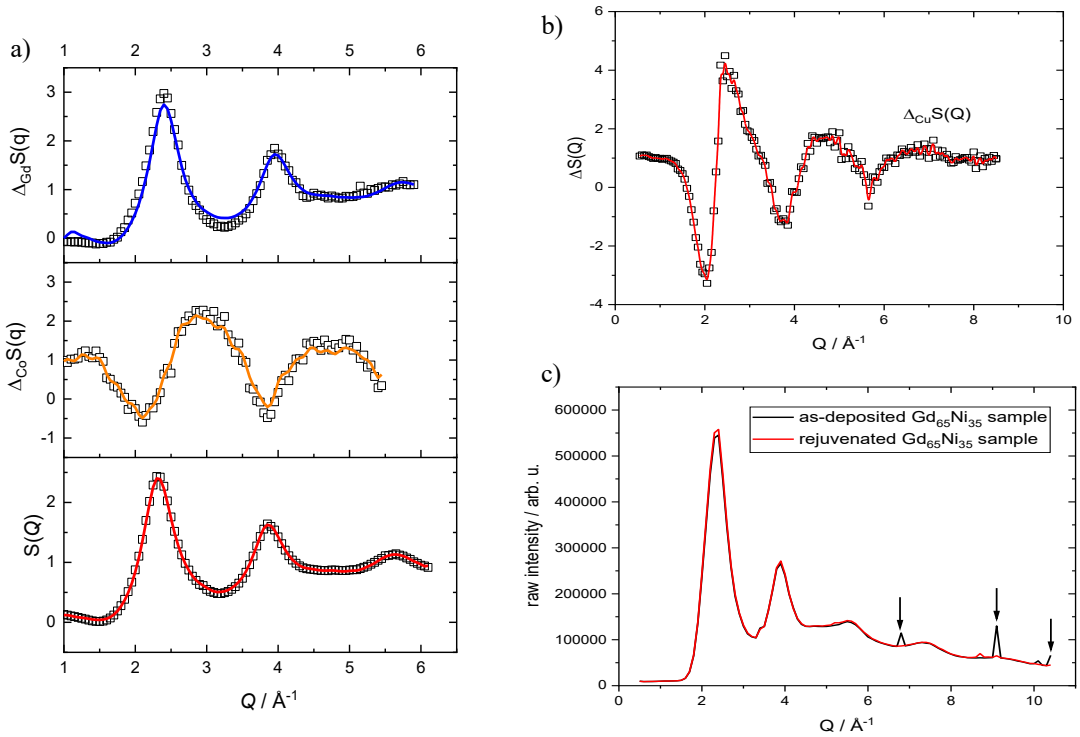


Fig. 2. (a) Overview of previously obtained experimental data for the $Gd_{65}Co_{35}$ sample (open symbols) and fits using RMC modelling (colored lines). (b) New experimental results measured at Saga-LS for the $Gd_{65}Cu_{35}$ sample. (c) raw experimental data of the as-deposited vs the rejuvenated $Gd_{65}Ni_{35}$ sample, measured at BL13XU of SPring-8.

4. まとめ（Conclusion）

The metallic glasses of different Gd-TM systems and $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$ were successfully synthesized at the IMR by a splat quenching technique. Experimental investigation of the Δ_kS(Q) and S(Q) functions coupled with a subsequent RMC simulation can provide detailed information about the partial structural SRO and IRO of the relaxed and thermally treated metallic glasses.

The experimental data obtained so far already allow to visualize interesting aspects of the atomic structure and of the rejuvenation behavior. The ongoing measurements and the analysis all of the samples may confirm similar structural features in all of the materials, thus constituting an important step towards understanding the underlying mechanisms in the rejuvenation of metallic glasses. After finishing all the necessary experiments, we will be able to discuss the relation between the structural inhomogeneity and the thermal rejuvenation (thermal relaxation) of metallic glasses with the viewpoint of the partial structures. The combined analysis will elucidate the structural origin of the rejuvenation effect and the ensuing improvement in the mechanical properties.

謝辞（Acknowledgement）

JRS is very thankful for the GIMRT support of this project (19K0515) and the support of the IMR.

引用文献（Reference）

[1] S. V. Ketov et al., Nature 524, 200 (2015).

[2] S. Hosokawa et al., J. Appl. Phys 111, 083517 (2012).

[3] J. R. Stellhorn et al., Phys. Rev. B 101, 214110 (2020).

[4] J. R. Stellhorn et al., Anal. Sci. 36, 5-16 (2020).

[5] J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, E. Magome, AIP Conf. Proc. 2054, 050012 (2019).

[6] S. Kohara et al., J. Phys.: Conf. Ser. 502, 012014 (2014).

D:　材料プロセス・評価研究部

Materials Processing and Characterization Division

電子ビーム積層造形法により製造された Ti-6Al-4V 合金造形体の熱処理による組織制御と組織評価

研究代表者：香川大創造工 松本洋明
研究分担者：東北大金研 青柳健大[1]，山中謙太[1]，千葉晶彦[1]

Microstructural control and its evaluation after heat treatment of Ti-6Al-4V alloy produced by electron beam melting method

Hiroaki Matsumoto, Kenta Aoyagi[1], Kenta Yamanaka[1], Akihiko Chiba[1]
Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, Takamatsu 761-0396
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: electron beam melting, titanium alloys, aging properties, hot deformation behavior

This work focused on the Ti-6Al-4V alloy produced by the electron beam melting (EBM) additive manufacturing using the PREM powders. Here, the microstructural evolution and Vickers hardness under aging process of the EBM specimens were investigated. As-EBM specimens exhibit the α-lath microstructure composed of six variants originated from the α' martensitic transformation. After aging process, there is no apparent change in the lath morphology up to the aging temperature of 800℃, while, a bimodal morphology is revealed at aging temperature at 900℃. Accompanied by this behavior, there is no apparent change in Vickers hardness up to the aging temperature of 800℃. After the solid solution treatment at 1100℃ and quenching (STQ) of the EBM specimen followed by aging process, the α' martensite formed by STQ decomposes into α-lath structure with β precipitation at interface. Here, Vickers hardness once increases by STQ and decreases to the similar value to the as-EBM specimen after aging at 700℃. Additionally, this work examined the hot compression behavior of the EBM specimen.

1. 緒言（Introduction,）

現在，CAD データから複雑形状に直接に製造加工可能な 3D プリンタ・金属粉末積層技術が極めて注目を浴びている。ごく最近ではガスポアの無い微細粉末化が可能なプラズマ回転電極(PREP)法での製造に成功しており(金属材料研究所千葉研究室)，それを原料とした電子ビーム積層造形法(EBM)により製造された Ti-6Al-4V 合金材は極めて優れた疲労特性を示す事が明らかとなった。強度・疲労特性の機械的特性は組織に強く影響を受ける事が知られ，本研究ではこの優れた疲労特性の要因を明らかにするためにも，上記プロセスで製造された Ti-6Al-4V 合金材の組織を詳細に評価するとともに，その時効熱処理の影響，従来のアトマイズ粉を原料とした造形体との比較，バルク材(Ti-6Al-4V 合金熱間圧延材)を用いた急冷凝固-熱処理組織の評価と比較を行い，PREP 粉末を原料として電子ビーム積層造形法(EBM)で製造された Ti-6Al-4V 合金材の組織形成の特異性を解明する。

2. 実験方法（Experimental procedure）

PREP 粉体を原料として EBM により直径 2 cm の丸棒材を製造した(千葉研究室)。この際のプロセス条件は Current 電流: 19 mA, Focus offset: 20 mA, Speed function: 70, Line offset: 0.15 mm，積層厚さ: 0.07 mm，予熱温度：700℃である。棒材の長手方向がビーム照射と平行方向になるように製造している。この EBM 材を出発材として，基礎的な組織・組織変化の評価では 450℃~900℃での時効熱処理および一旦 1100℃で溶体化焼入れ処理を施し，その後に時効処理を施した場合の組織変化と硬さ変化を評価した。更に塑性加工を併用した高温加工と組織変化の基礎特性を評価するために，供試材(EBM 材)を鍛造温度(840℃~950℃)およびひずみ速度()を変化させて 50%の圧縮率で恒温鍛造加工を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

3-1. EBM 材の熱処理後の組織と硬さ

EBM 材の組織は，粗大な柱状晶 α 粒とその内部にバーガースの方位関係を呈す 6 通りのラス状の α バリアントから構成され，このラス状 α 相の界面にて微細な β 相が析出した形態である。β 相の体積分率は 2.6%と低く，

平衡状態と比較してα相にVが濃化した準安定状態にある。また組織学的な特徴から，このEBM材の組織形成においては溶融-凝固の急冷過程で，一旦にα'マルテンサイト変態が起き，その後の予熱過程で平衡分解してβ相がバリアント界面に微細析出する。そのため，一般的なTβ以上からの凝固・熱処理組織のWidmanstätten組織と異なり，よりランダムな結晶方位を呈しているのが特徴である。Fig. 1はこのEBM材に対して各温度で熱処理した組織形態(SEM-BSE)である。これより，800℃までの熱処理条件ではラス状組織が維持され生成するβ量が増加する。またここでは図示していないが，900℃の熱処理では拡散が律速され，粗大なBimodal組織を呈す。Fig. 2はこの熱処理組織に対するビッカース硬さをまとめており，EBM材に対し1100℃から溶体化焼入れ処理を施し，その後に時効熱処理を施した試料の硬さも示している。これより，EBM材から直接に時効熱処理した試料では，800℃までの時効ではラス状組織が維持され，β量は増加するものの組織形態に大きな差異はないために，硬さに大きな変化はない。900℃の熱処理ではBimodal組織に遷移するために硬さは増加する。EBM材に対して一旦1100℃で溶体化焼入れ処理を施し，その後に時効熱処理した試料では1100℃STQではマルテンサイト変態するために硬さが著しく増加し，その後の熱処理でおよそ700℃の時効でAs-EBMの硬さとほぼ同等までに軟化する。この結果はEBMの製造過程で700℃の予熱過程で，マルテンサイト組織からラス状の(α+β)組織に分解する事に相当する。このように，Ti-6Al-4V合金EBM材の熱処理と組織変化について基礎的に明らかとした。

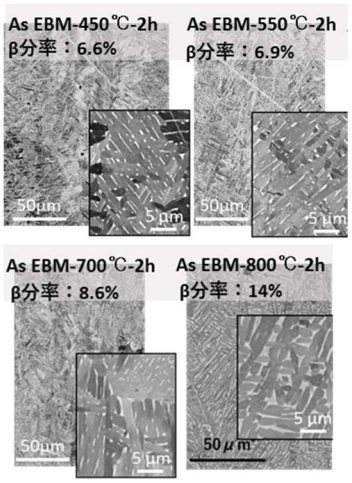


Fig. 1 Heat treated microstructures of EBM specimen (at 450°C~800°C for 2hr.)

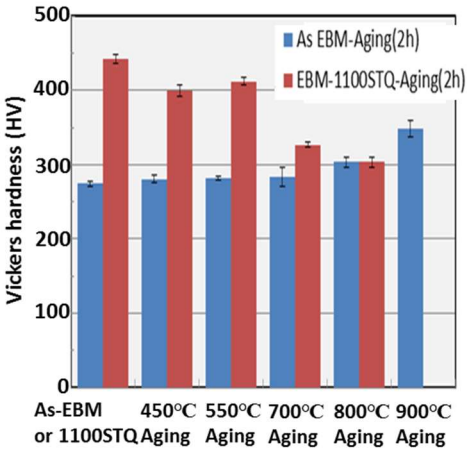


Fig. 2 Vickers hardness for the aged specimens from as-EBM specimen and 1100STQ specimens.

3-2. EBM材の恒温鍛造特性

Fig. 3はEBM材に対して恒温圧縮加工した際の応力 - ひずみ曲線である。ここでは比較のため同様なラメラ形態でWidmanstätten組織を呈す試料の塑性流動特性を併せて示している(出発組織もFig.3に示している)。これらの出発組織を比較すると高速変形域ではEBM材で高い流動応力値を示し，軟化度合いも小さい。これはEBM材で均一変形がより促進された事を示唆している。一方で，低速変形域ではEBM材でより低い流動応力値を示している。このようにEBM材では，従来のWidmanstätten組織と比較しても異なる高温塑性特性を示す事が理解できた。

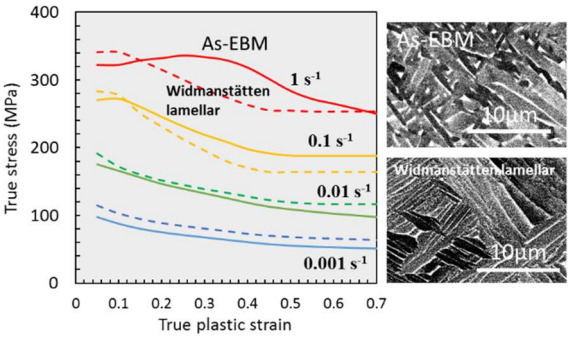


Fig. 3 True stress- true strain curves tested at 840°C. (As EBM and Widmanstätten specimens)

4. まとめ（Conclusion）

本研究では，千葉研究室で開発されたPREP粉体を原料としてEBMで製造されたTi-6Al-4V合金材の静的熱処理過程の組織変化と恒温鍛造特性(高温変形特性)を評価した。次年度では特に，恒温鍛造特性と組織変化の特異性に着眼して，研究を展開する予定である。

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，吉田 匠，蔵谷太朗，森本知樹

Effect of microstructure on Ti-Nb alloy

Eri Miura-Fujiwara [1], Naoki Nishimura[2], Kohki Harada[2], Takumi Yoshida[2], Taro Kuratani[2]

Department of Science, Sendai University of Technology, Shiroishi 989-9001
[1]Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji Hyogo 671-2280
[2]Graduate Student, Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji Hyogo 671-2280

Keywords: titanium-molybdenum alloy, titanium-niobium alloy, wear, friction, biomaterial

Abstract: 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 β 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.

1. 緒言（Introduction）

部材間における振幅 数 μm ～ 数十 μm程度の微小な振動による摩耗(fretting wear)は，部材の表面損傷や破損の原因となる．このような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．TiおよびTi合金は凝着性が高く，熱伝導率が低いため，耐磨耗性が低い材料として知られる．また，その耐食性の高さから腐食環境における腐食摩耗現象(Tribocorrosion wear)についてはあまり考慮されてこなかった．一般的にスライディング摩耗では，硬度と耐磨耗性に正の相関があるとされるが，これまでに申請者が行ったTi-Nb合金の擬似体液中におけるフレッティング摩耗では硬度上昇に伴い摩耗量が増加した．また，材料組織や形成相は材料の力学特性に影響するが，摩耗にはそれに加えて各相の酸素固溶度が影響を及ぼすことが示唆されている．特に，摩耗時の塑性変形で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の報告は少ない．また，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，ハンクス液などの液種により摩耗量が異なり，tribocorrosionの観点からも現象を理解する必要がある．

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している．今年度はα，β，α+β合金の作製を行い，それらの加工熱処理後の引張り挙動と，摩耗試験との関係について調査した．

2. 実験方法（Experimental procedure）

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(AR 材)は，板状に切断後，イメージ炉にて真空中で 1123 K で 5.4 ks の条件で溶体化処理を施した試料(ST 材)，1273 K で 3.6 ks 保持後，773 K で 14.4 ks 時効後炉冷した試料(STA 材)を作製した.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 ϕ 5 mm の ZrO_2 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 μ_k を評価した．摩耗量は断面プロファイル測定より摩耗痕の深さと幅から算出した．引張り試験は ひずみ速度 1.67×10^{-4} s^{-1} で行った．

3. 結果および考察（Results and discussion）

Fig. 1 に各合金の XRD スペクトルを示す．10Nb 材は α'相と β 相，28Nb AR 材は α 相と β 相が確認され，28Nb ST, STA 材と 50Nb では β 相単相であった．

Fig. 2 にそれぞれの摩耗量を示す．傾向としては Nb 添加量の増加に伴い摩耗量が小さくなり，また 10Nb と 50Nb では AR, ST, STA の順に摩耗量は小さくなった．また，フレッティング摩耗時の動摩擦係数 μ_d は，一部を除き試験開始時は $\mu_k = 1.0$ 付近，試験終了時には $\mu_k = 0.8$ 付近に低下する傾向を示し，また試験後の摩耗痕表面 SEM 観察では何れも凝着摩耗が支配的な表面組織であった．

摩耗量を引張り試験から得られた塑性伸び，またはビッカース硬さに対してプロットした図を Fig. 3 と Fig. 4 にそれぞれ示す．伸びに対しては R = 0.35 と弱い負の相関，硬さに対しては R = 0.55 と正の相関を示し，硬さだけでなく伸びも摩耗量に影響する事が示唆された．

Ti-Nb 合金の Hanks 液中のフレッティング摩耗は組成や組織に拘わらず凝着摩耗が支配的であることを考慮すると，摺動距離が短いため移着粒子の摩耗粉化による排出が起こりにくく，摩耗部に移着粒子が積層しやすい．そこに材料の延性や硬さが関与すると考えられ，強度や高度は小さいが延性が高い β 合金系で摩耗量が小さい原因と考えられる．

4. まとめ（Conclusion）

Ti-Nb合金のHanks液中でのフレッティング摩耗では，耐磨耗性は材料の硬度だけで無く延性も関与する．

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，山中健太准教授に感謝致します．

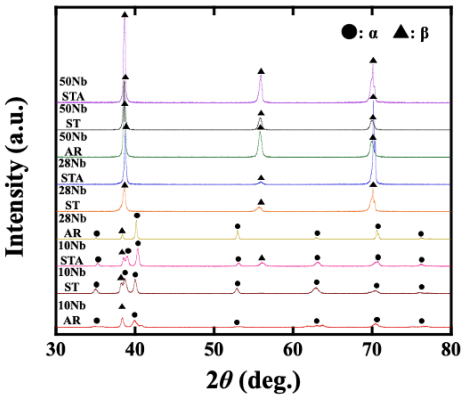


Fig. 1 XRD spectra of Ti-10, 28, 50Nb alloys.

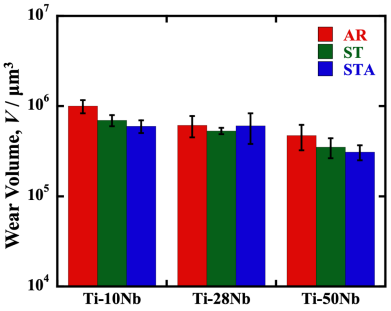


Fig. 2 Wear volume of Ti-10, 28, 50Nb alloys.

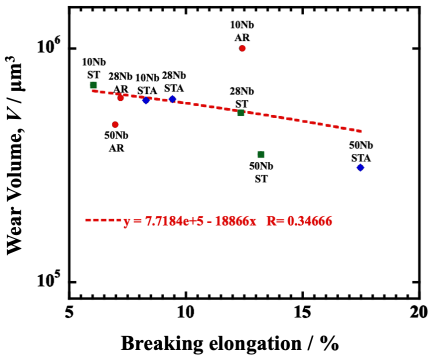


Fig. 3 Relationships between breaking elongation and wear volume.

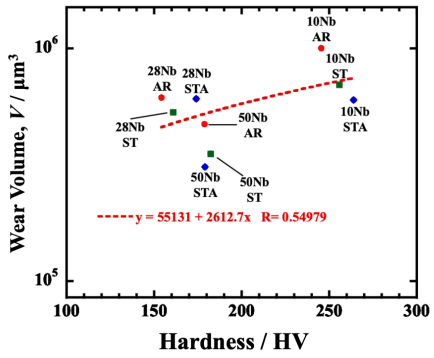


Fig. 4 Relationships between Vickers hardness and wear volume.

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・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[1], Shinji Takemoto[1], Kenta Yamanaka[2], Akihiko Chiba[2]
[1]Department of Biomedical Engineering, Iwate Medical University, Shiwa 028-3694
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: cobalt chromium alloy, dental porcelain, porcelain-fused metal restorations

The aim of this study was to investigate bond strengths between Co-Cr alloy and commercial porcelains *via* three-point bending test in compliance with ISO 9693:2019 (Metal-ceramic restorations). Three 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 μm Al_2O_3 particles before layering. The debonding/crack-initiation strength (bond strength) of the specimens was evaluated by three-point bending tests using a universal testing machine with the porcelain layer positioned on the side opposite to the applied load.

The bond strengths of the specimens showed in the range of 32.0 MPa to 42.1 MPa, which were higher than the minimum requirement (25 MPa) of ISO 9693:2019, irrespective of the bonder application. There were no significant differences in the strength due to the bonder application. A larger CTE mismatch between Co-Cr alloy and the porcelain tended to show the lower bond strength. In conclusion, the combination of these porcelains and Co-Cr alloy could be the feasible for metal ceramic restorations.

1. 緒言（Introduction）

広範囲の齲蝕や1〜2歯の少数歯欠損にはその実質欠損に対して補綴装置（クラウンやブリッジ）が装着される。特に、前歯部から小臼歯部では機能性と審美性を考慮したセラミック修復が適応される。セラミック修復では、一部の単一材料で一塊に製作されるモノリシック修復を除き、金属や高強度セラミックのフレームワーク表面上に歯科用陶材を焼成するバイレイヤード修復で補綴装置が製作される。現在、患者の審美的な要求や貴金属の高騰、金属アレルギーの観点からオールセラミック修復の需要が増えてきているが、臨床では焼成した陶材のチッピングや破折による技術的合併症がメタルセラミック修復より依然として高いことやブリッジのような大きな補綴装置ではさらにその発生率が高くなることが報告されている[1,2]。

日本では従来からメタルセラミック修復を含めた金属製補綴装置の製作には精密鋳造技術を用いてきた。その中で、クラウンやブリッジの鋳造操作や精度の観点から、非貴金属合金よりも金合金や金銀パラジウム合金等の貴金属合金が使用されている。欧米では鋳造技術に加えて、コンピュータ支援設計・製造（CAD/CAM）技術によって非貴金属合金であるチタンやコバルトクロム合金（Co-Cr合金）を使用した歯冠補綴装置が普及している[3]。貴金属の高騰やCAD/CAM技術の発展を背景に、非貴金属合金の切削加工による歯冠補綴装置の製作が増加する傾向にある。さらに、歯科領域では切削加工によるCAD/CAM技術は切工具の消耗や材料の浪費が多いことから、オーダーメイドで複雑形状をした歯科技工物を製作できる付加造形技術が注目されている。

メタルセラミック修復の臨床成功率には金属冠自体の強度と築盛・焼成する歯冠色陶材との焼付強度が大きく影響する。チタンやCo-Cr合金では不動態被膜の形成により優れた耐食性を示すものの、過度な酸化膜層は陶材との焼付強さの低下の原因となる。これまでの基礎研究では陶材焼成時の過度な酸化膜形成を抑制する目的で、陶材焼成前の金属冠にボンダーの使用を推奨している[4,5]。陶材の築盛・焼成では高温活性なチタンは成形が困難であることから[6]、Co-Cr合金の使用頻度の増加が予想されるが、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[7,8]。

そこで本研究では、Co-Cr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Co-Cr合金への焼付強度に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

Co-Cr 合金への陶材焼付強さは ISO 9693：2019（Dentistry − Compatibility testing for metal-ceramic and ceramic-ceramic systems）に準拠して 3 点曲げ試験で評価を行った。熱間鍛造・圧延により製作した 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（8 mm × 3 mm）はブラスト処理（アルミナ：粒径 50 μm）、超音波洗浄後に 3 種類の市販メタルセラミック用陶材（MC：Initial MC，GC；HC：HeraCeram，Kulzer；ZCL：ZEO CE LIGHT，Yamakin）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ブラスト処理面に厚さが 1.1 mm になるように築盛し、電気炉（Single Mat, Shofu）にて焼成を行った（n＝6）。また、ボンダーの有効性を検証するためオペーク陶材と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焼成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）。陶材との焼付強さは Co-Cr 試料の厚みと弾性率（220±32 GPa）から得られた係数と破壊力（Ffail）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。3 点曲げ試験後の試料は慎重に金属面と陶材面を剥離し、デジタル顕微鏡（ViTiny UM12, MicroLinks Technology）にて観察を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

3 点曲げ試験による Co-Cr 合金への陶材の焼付強さの結果を Fig. 1 に示す。焼付強さは 32.0～42.1 MPa であり、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。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（$p<0.05$）。ボンダー使用群では ZCL は IMC と比べて有意に焼付強さが大きかった。

剥離した試料のデジタル顕微鏡像を Fig. 2（上：金属面、下：陶材面）に示す。焼付強さの高い ZSL 群ではボンダー使用の有無で差は認められないものの、焼付強さの低い IMC や HC ではボンダー未使用群で緑色の過度な酸化膜と考えられる層が剥離面で観察された。これらの違いは陶材の熱膨張係数や焼成温度が異なることが要因として考えられるため、さらなる分析が必要である。

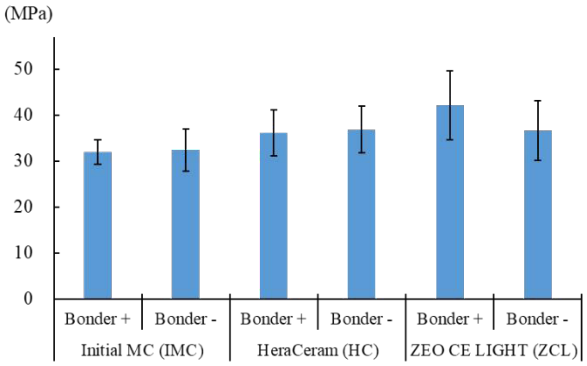


Fig. 1 Bond strength

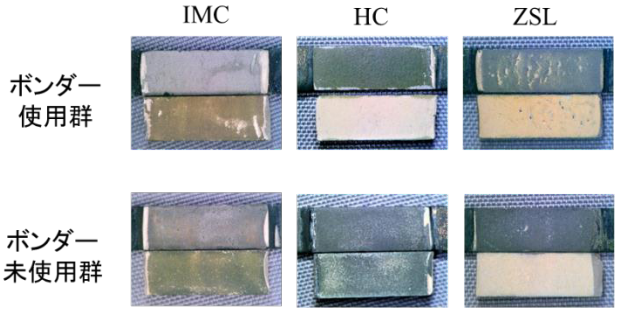


Fig. 2 Digital microphotographs after the bending test

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、熱間鍛造・圧延により製作した Co-Cr 合金では陶材の種類やボンダー使用の有無に関わらず、陶材の焼付強さは歯科臨床（メタルセラミック修復）で求められる焼付強さを示した。しかし、ボンダー未使用時に確認された過度な酸化膜が耐久性の観点や付加造形技術を用いて製作した Co-Cr 合金では金属粉末粒径・積層方向・厚み等の違いが陶材の焼付強さに及ぼす影響についてはさらなる検討課題である。

謝辞（Acknowledgement）

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（Reference）

1) Sailer I, Makarov NA, Thoma DS, Zwahlen M, Pjetursson BE. Dent Mater 2015: 31: 603-623.

2) Pjetursson BE, Sailer I, Makarov NA, Zwahlen M, Thoma DS. Dent Mater 2015: 31: 624-639.
3) 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.
4) 江 哲正, 末瀬 一彦. 歯科医学 1997:60:184-194.
5) Sawada T, Schille C, Schweizer E, Geis-Gerstorfer J, Takemoto S. Dent Mater J 2020:39: 825-833.
6) Zhang CC, Ye JT, Zhang YP, Liao JK, Li BH. J Prosthet Dent 2013:109:106-112.
7) Al Bakkar H, Spintzyk S, Schille C, Schweizer E, Geis-Gerstorfer J, Rupp F. Biomed Tech 2016:61: 509-517.
8) 臼田賢二, 上野山明寛: 歯科技工 2015:43: 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ブ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[1]
Department of General Engineering, National Institute of Technology, Sendai College, Natori 981-1239
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Co–Cr–W–based dental alloys, high temperature oxidation, N addition

In this study, we investigated the effects of the N addition on the high-temperature oxidation behavior and surface oxide film characteristics of Co–Cr–W-based dental alloys. Alloys with and without 0.2 mass%N were prepared by vacuum induction melting, hot-forged, and finally hot-rolled to produce plate specimens. The results of thermogravimetry in air revealed that adding nitrogen improves the high-temperature oxidation performance of the alloys significantly. However, the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis did not capture any apparent difference between the alloys: the formation of the ourter Cr_2O_3 films and SiO_2 layer at the Cr_2O_3/substrate interface, both of which would protect against oxygen diffusion and prevented the oxidation reaction of the base material at elevated temperatures, was observed in both alloys. Further study is required for clarifying the underlying mechanism for the enhanced oxidation resistance originating from the N addition.

1. 緒言

Co–Cr–W (CCW)系合金は、強度や耐食性に優れ、従来材である Au 合金よりも安価であることから歯科用金属材料として使用されている。一般に、金属補綴物は審美性の観点から、金属表面に陶材を焼き付けて使用されている。陶材は 1000 °C 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 [1,2]。一方、Co–Cr 系合金では一般的に力学特性や塑性加工性の改善を目的に微量の N が添加されている [3]。本研究では、未解明である Co–Cr–W 合金の高温酸化挙動に及ぼす N 添加の影響について調査した。

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、N 無添加 (0N)および N 添加量を 0.2 mass% (0.2N)とした 2 種類の合金を溶製した。熱間鍛造および熱間圧延により作製した板材から 1.0 × 1.0 × 2.0 mm^2 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 800–1100 °C にて保持時間を最大 24 h として大気中における熱重量測定（TG）を行った。また、酸化皮膜の組成・構造等を調査するため、10 × 10 × 2 mm^3 の板状試験片を切り出し、800–1100 °C にて大気中に 5–15 min および 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)を用いて表面分析を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に TG による等温酸化試験の結果を示す。いずれの温度においても 0.2N 合金の方が 0N よりも酸化重量が少なく、N 添加により CCW 合金の高温酸化が抑制され、耐酸化性が向上することが初めて明らかになった。XRD と XPS を用いて酸化皮膜の構造解析を行ったところ、N 添加に関わらず試料表面には主に Cr_2O_3 からなる酸化皮膜が形成されていた。また、この Cr_2O_3 は酸化初期から形成し、酸化試験にて定常状態となる 12h まで安定的に残存していた。さらに、Fig. 2 に示した XPS 測定にて得られた深さ方向の元素分布では、いずれの組成においても母材との界面付近に SiO_2 が形成していたが、それ以外の元素に大きな違いは見られなかった。先行研究 [1]において緻密な Cr_2O_3 皮膜とに SiO_2 層

は雰囲気から侵入した酸素の拡散の障害となり、高温酸化特性が向上すると考えられる。

4. まとめ

本研究では、歯科用 Co–Cr–W 合金の高温酸化挙動に及ぼす N 添加の影響について調査し、当該合金において N 添加による高温酸化特性改善を初めて明らかにした。一方、現時点では N の空間分布に関する情報が得られておらず、メカニズムの解明には至っていない。今後、透過型電子顕微鏡等を用いた酸化皮膜の構造解析や TG の結果を元に速度論的な解析を行い、高温酸化メカニズムに及ぼす N 添加の影響についてより詳細に調べるとともに、合金組成の最適化に取り組む予定である。

謝辞

本研究を実施するにあたり多大なご協力をいただきました新素材共同研究開発センター 大村 和世氏、成田一生氏に深く感謝いたします。

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.
3) H. Doi et al., Dent. Mater. J., 3 (2016) 217–225.

利用機器名

X線光電子分光分析装置（XPS）、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）

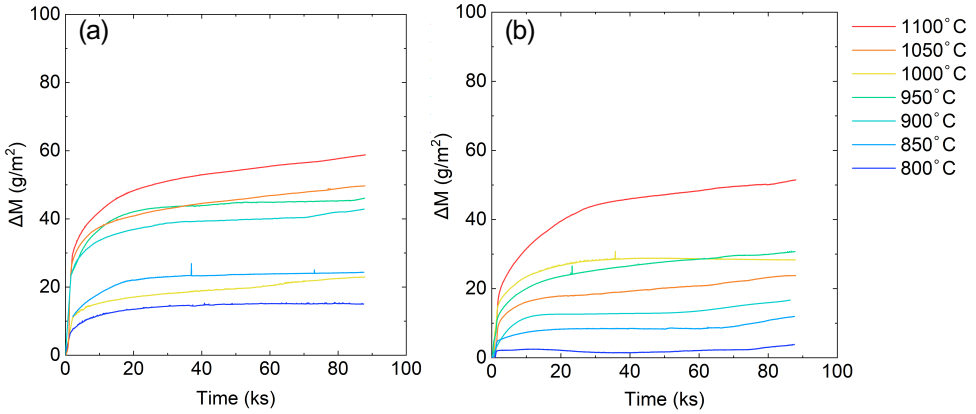


Fig. 1 大気中で等温酸化試験を行った試料の単位面積あたりの重量変化：(a) 0N 合金、(b) 0.2N 合金

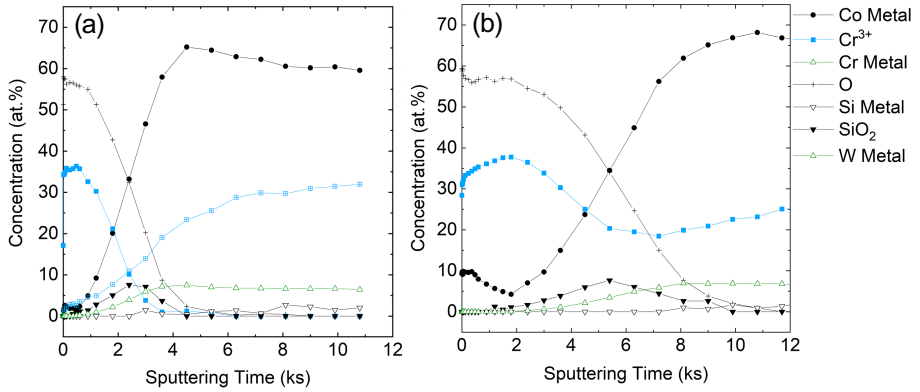


Fig. 2 大気中で 800 ℃、15 min で保持した試料の XPS による Depth profile：(a) 0N 合金、(b) 0.2N 合金

歯科補綴装置への付加造形技術の応用

岩手医大・医療工学　武本真治　澤田智史
岩手医大・歯・口腔保健育成学　藤澤慶子　桑島幸紀　佐藤和朗
東北大金研　山中謙太　千葉晶彦

Application for dental prosthetic device by additive manufacturing

Shinji Takemoto, Tomofumi Sawada, Keiko Fujisawa[1], Yukinori Kuwajima[1], Kazuro Sato[1],
Kenta Yamanaka[2], Akihiko Chiba[2]
Department of Biomedical Engineering, School of Dentistry, Iwate Medical University, Iwate 028-3694
[1]Division of Orthodontics, Department of Developmental Oral Health Science, School of Dentistry, Iwate Medical University, Iwate 020-8505
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: orthodontic bracket, stainless steel, composition, surface morphology

The objective of this study is to clarify the difference in the morphology of orthodontic bracket made by additive manufacturing and polishing with comparison for the ready-made bracket. The bracket made of stainless steel was fabricated by fuse deposition modeling. After fabrication, a part of wing on the bracket was polished by abrasive paper and dental silicone points. On the surface of fabricated bracket, the bonding the fused powder and powders was observed, and the polished surface was clearly formed to the smooth surface under an SEM. For comparison to the slot on the ready-made bracket, the polished surface was similar except for small pore, which formed by binding the fused powder and powder. In conclusion, the additive manufacturing could produce to the orthodontic bracket.

1. 緒言

歯科臨床では金属製修復物や補綴装置はテイラーメイドで金合金や金銀パラジウム合金を主体とした貴金属を用いた歯科精密鋳造によって製作されている。一方、非貴金属であるコバルトクロム合金やステンレス鋼、チタン合金は、その優れた機械的性質と生体親和性から義歯のフレームワークやインプラント体（人工歯根）、歯科矯正用装置（ワイヤーやブラケット）として応用されている。

光学計測・切削技術の進歩に伴って歯科臨床でもコンピューター支援設計システム（CAD）とコンピューター支援製作（CAM）技術の応用が盛んに行われている。加えて、付加造形（AM）技術の進歩に伴ってこれまでに切削加工ではできなかった形状の補綴装置や矯正装置の製作が可能になってきた。現在、AM で利用できる金属材料としてはコバルトクロム合金やステンレス鋼が中心であり、いずれもガスアトマイズ法で調製された金属粉末を電子ビームやレーザーで焼結しメタルフレームなど造形される方法である。

一方で、歯科矯正用ブラケットは安価であるステンレス鋼が多用されている。歯質に接着させて用いるブラケットは金属射出成形法や鋳造により製作され、ワイヤーのすべりを求められるところは研磨されている。このステンレス鋼製ブラケットは製作過程で磁性を帯びる場合があり、医療において診療の弊害になる場合がある。

本研究では、次世代のCAD/CAM 技術であるAM 技術を歯科臨床（歯科修復物や補綴装置、歯科矯正用装置）に応用することを目指す。本報告では、金属付加造形で製作したブラケット（チタン製）を研磨し、既

製のブラケットと比較検討した。

2. 実験方法

3D付加造形システムとしてDesktop Metalの3Dプリンターを用いて316L（ステレンス鋼）でブラケット形状を製作した。メーカーの指示にしたがって、脱脂と焼結を行ったものを試料とした。本研究では形状の再現性を確認するため既製ブラケットの3倍の大きさで成形した。得られたブラケットのウィングの一部を耐水研磨紙と歯科用シリコーンポイントで研磨した後、走査型電子顕微鏡（FE-SEM, SU8800, Hitachi）で形状を観察した。また、参考試料として既製ブラケット（Tomy Metal bracket）を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に金属付加造形体（(a) AM body）と既製品（(b) Ready-made）の写真を示す。研磨前の付加造形体として (I) の部位を、研磨後として (II) の部位を、既製品のスロット（ワイヤーが通るところ）を (III) の部位を SEM で観察した（Fig. 2）。造形ままでは溶融融着したしたラインが観察され、強拡大では粉末が溶融凝固した様子が観察された。また、研磨した試料では弱拡大では溶融融着したラインは消失しているが、強拡大では融着した孔（空孔）が一部に認められた。しかし、既製品のスロット部位と比較しても粗糙ではなく、研磨もしくは切削することによって歯科矯正用ブラケットとして有用であると考えられる。

一方で、本研究で用いた既製品のブラケットの組成分析を電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）で行ったところ 17-3PH 鋼に近い組成であり磁性を帯びている。同様に、付加造形体も磁性を帯びている。ブラケットの組成によっては、歯質への接着強さにも影響することから、今後、構造の最適化とともに組成を調整することが重要であると考える。

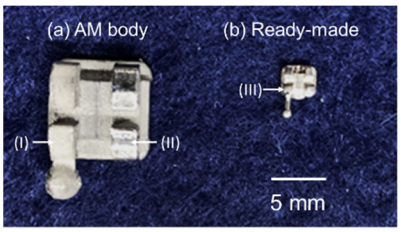


Fig. 1 Orthodontic bracket made by additive manufacturing and ready-made bracket.

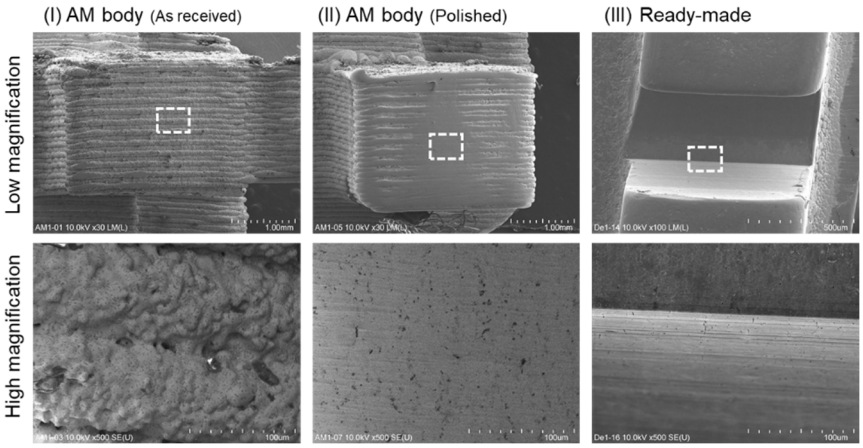


Fig. 2 SEM images of bracket surface. (I)-(III) are the parts shown in the Fig. 1. The upper row is the enlarged image of wings and the lower row is the magnified image of upper white dot square.

4. まとめ

付加造形で製作したステンレス鋼製ブラッケトは研磨することにより、既製のブラケットと同様に金属光沢が得られ、研磨面は滑沢となっている。今後、造形する大きさとともにブラケットの構造の最適化、造形体の組成を検討することで、付加造形体の歯科臨床応用を目指す。

謝辞

本研究では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での測定にご協力頂きました成田一生氏に深謝致します

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 [1]
研究分担者：東北大金研 吉年規治 [2]　弘前大地域研　伊高健治 [3]
職業能力開発大　山浦 真一 [4]

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[1] , Noriharu Yodoshi[2], Chieko Kuji[3], Shinn-ichi Yamaura[4]

[1]Micro-system Research and Development Center , Tohoku University, Sendai 980-0845
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3] Institute of Regional Innovation (IRI), Hirosaki Univertsity,Aomori 030-0813
[4]Polytechnic University, Kodaira 187-0035

Keywords: Iron-based magnetostrictive alloy , laminated composite, multiferroic effect, nano- 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 spark plasma sintering(SPS) was used to fabricate the multiferroic composite of thin-laminated plate made by different three soft-magnetic alloys. The specimen is made by rapid-solidified magnetostricite FeGa/amorphous FeMnSi/magnetostrictive FeCo thin plates. Crystalline structure by XRD and each magnetostriction value are investigated. This nano-surface morphological designed composite having sensor/actuator is studied from the view point of material science as well as application device possibility.

1. 緒言（Introduction,）

一般に、フェロイックス系の強磁性・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 [1)] 2002, 2011~2015 年日本 FeCo 多結晶 [2)]）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≒50～100μｍ）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。アモルファスナノ FeMnSi 薄帯材料では、磁歪が小さいが、剛性（ヤング率）が低く、そのために、３種類の異相界面応力が発生して磁区の発生・移動に大きな影響（＝マルチフェロイックス効果）が出現すると予想される。ゆえに、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。

2. 実験方法（Experimental procedure）

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。

２０２０年度は、前年までに作製した３種の磁歪材料（液体急冷凝固 FeGa, FeCo 薄帯、強加工 FeCo 合金薄板、急冷アモルファス・ナノ結晶 FeMnSi）の特性評価を行い、目標特性が得られた薄板（帯）素材を用いて、次の積層化プロセスを実行した。昨年度の結果から、短時間接合が可能なホットプレス加圧拡散法（HTP）では、異相界面での接合が不十分であったので、放電焼結 SPS（＝低温拡散接合）法を用いた。
作製材料の性能評価として、ＶＳＭで磁気～磁歪特性、結晶構造はＸ線解析（XRD）、動的な磁区増殖・移動活性度合の見極めとして、１）磁気バルクハウゼンノイズ（ＢＨＮ）計測装置[3)]、２）応用デバイス評価法として、振動発電デバイス特性評価装置を組み立てる。

3. 結果および考察（Results and discussion）

【要素材作製・特性評価】液体急冷凝固 Fe85Ga15at%合金(Galfenol、剛性 E=120GPa) 薄帯では、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（≒150ppm）に増大した。冷間圧延で強加工した Fe30Co70at%薄板（最小厚さｔ＝50μｍ）も、熱処理(1093K,1hr)後に磁歪量は 1.3 倍（≒120ppm）を示した。FeCo 合金磁歪薄板の結晶集合組織は<110>方位が優位で, 剛性 E＝205GPa であった（図１参照）。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（≒20ppm）だが、軟磁性体で大きな透磁率（FeGa 系の約２倍）を示した。これらの磁歪素材３種の積層体バルク体では、異相ミクロ・ナノ界面部での内部応力誘起型の磁区増殖効果、すなわち、磁歪増大や振動発電効果の増加が期待できる。そのメカニズムの検証のために、磁化過程での磁区の動的挙動を検出できる、磁気バルクハウゼンノイズ（ＢＨＮ）計測する。

【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。昨年度の経験から、ホットプレス接合法は取り止めて、プラズマ放電焼結法（Spark Plasma Sintering, 以下 SPS）を採用した。SPS 法は、異相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、３種類の薄板素材自体の変質を防げる特長がある。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２に示す。

【性能評価・デバイス設計】SPS 法で作製されたバルク磁歪薄板積層体（コンポジット）の界面強度（剥離し易さ）、磁歪曲線を調査した。磁歪量は微増傾向がみられたが、サンプル数が少ないので再検証の必要がある。応用分野で注目される、応力センサや振動発電デバイス設計の際に、重要な、応力負荷時に起こる逆磁歪効果（≒漏れ磁束感度）のメカニズムを調査するために、磁区の動的挙動を非破壊的に計測できる、「磁気バルクハウゼンノイズ（ＢＨＮ）」計測装置を組み立てた。その原理と計測システムを図３に示す。サンプルの応力負荷時に磁区ピン留め効果による微細なパルス状電圧が検出できたので、3 種の磁歪合金薄板や積層体での異相界面導入に伴う、外部負荷に伴う、試料の磁区発生・増殖・易動度の考察が可能となることが分かった。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、急冷凝固や強加工した、3 種の鉄基磁歪合金、FeCo, FeGa 薄帯、急冷アモルファスナノ結晶・軟磁性 FeMnSi 薄帯板材をもとに、高感度磁歪デバイス（応力センサ、振動発電素子）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た。短時間、低温側の放電焼結・接合法（SPS）法が、加圧下での異相界面固着化・バルク積層体に有利なことを明らかに出来た。

２０２１年度は、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、このデバイスの異相積層化に伴うマルチフェロイクス・シナジー効果を検証し、かつ、動的磁区増殖の有無を通して、強磁性ミクロ・ナノ材料物性視点からも考察して行く。

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、松本實博士（前東北大学機関研究員）とともに深謝します。

引用文献（Reference）

1） 古屋泰文、斉藤千尋、岡崎禎子、日本金属学会誌66,(2002)901-904

2) S.Yamaura,, T.Nakajima, T.Satoh, T.Ebata, Y.Furuya, J. M&SE, B 193(2015)121-129

3)T.Yamazaki ,Y.Furuya and W.Nakao, J, Magnetism and Magnetic Materials, 475(2019) 240-248

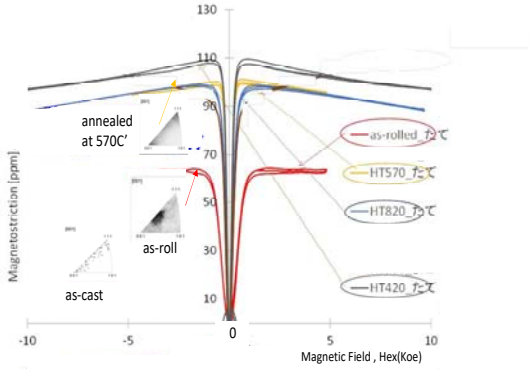


図1 強圧延加工FeCo磁歪合金薄板の磁歪曲線（熱処理・焼鈍効果）

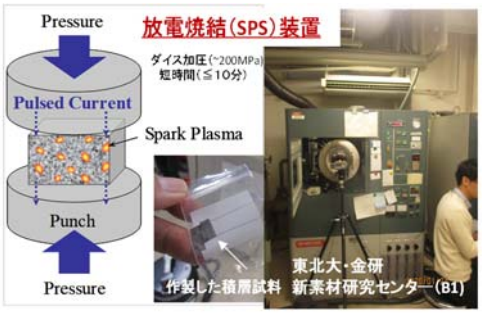


図2 放電焼結（SPS）装置と異相接合試験片

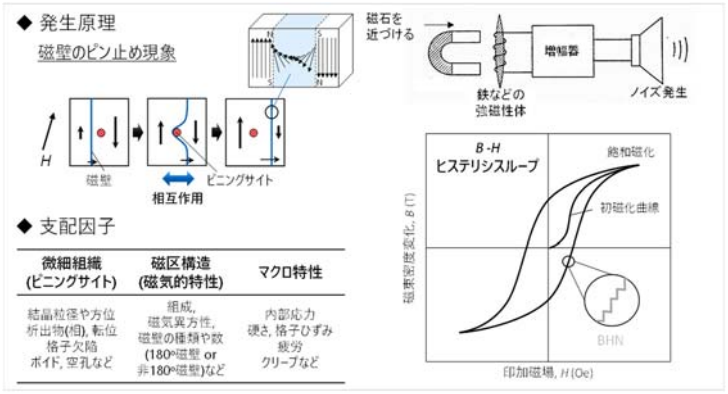


図3 磁歪感度・磁区増殖効果を検証するための磁気バルクハウゼン雑音計測（原理、文献3）

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
阪大院医 渡部 直史 大江 一弘 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, Yoshifumi Shirakami[1], Kazuko Kaneda[1], Kojiro Nagata[1], Takahiro Teramoto[1], Yuichiro Kadonaga[1], Takashi Yoshimura[1], Tadashi Watabe[2], Kazuhiro Ooe[2], Kazuya Kabayama[3], Koichi Fukase[3], Atsushi Shinohara[3], Hidetoshi Kikunaga[4], Kenji Shirasaki[5]

[1]Institute for Radiation Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043
[2]Osaka University Graduate School of Medicine, Suita 565-0871
[3]Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043
[4]Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826
[5]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: targeted alpha therapy, theranostics, ^{225}Ac

Actinium-225 (^{225}Ac) is an alpha-particle emitter having a half-life of 10 days, which is known as one of the promising radioisotopes for targeted alpha therapy. We previously reported that [^{225}Ac]FAPI-04, a small molecule of fibroblast activation protein inhibitor labeled with ^{225}Ac, can significantly reduce tumor volume in mice with pancreatic cancer. In the molecule, ^{225}Ac was labeled via a metal chelator, DOTA, which is coupled to FAPI-04. However, it is not well understood which chelator is more useful for ^{225}Ac labeling. The purpose of this study was to identify efficient metal chelators for ^{225}Ac labeling. We evaluated Macropa, an eighteen-membered macrocyclic chelator, in comparison with DOPA in terms of ability for ^{225}Ac labeling. Macropa can be labeled with ^{225}Ac when the concentration of Macropa was not less than 0.1 μmole/L in aqueous solution at 50°C. While DOTA required more than 10 μmole/L of the ligand concentration and heating at 80°C for ^{225}At labeling. In conclusion, we demonstrated that Macropa is an efficient chelator for ^{225}Ac labeling as well as DOTA.

1. 緒言（Introduction）

アクチニウム-225（^{225}Ac）は、α線を放出する半減期 10 日の放射性核種である。^{225}Ac は、^{232}Th や ^{226}Ra などを標的とした各種の核反応、^{229}Th からのミルキングなどにより製造される。^{225}Ac は 6 段階の壊変により 5 種の子孫核種を経て最終的に安定同位体である ^{209}Bi となる（図 1）。その際、^{225}Ac の 1 壊変あたり 4 個のα線を放出するので、α線核医学治療薬として高い治療効果を有することが期待されている。我々は、これまでに線維芽細胞活性化タンパク質(FAP)を標的とする化合物、FAPI-04 を ^{225}Ac で標識した化合

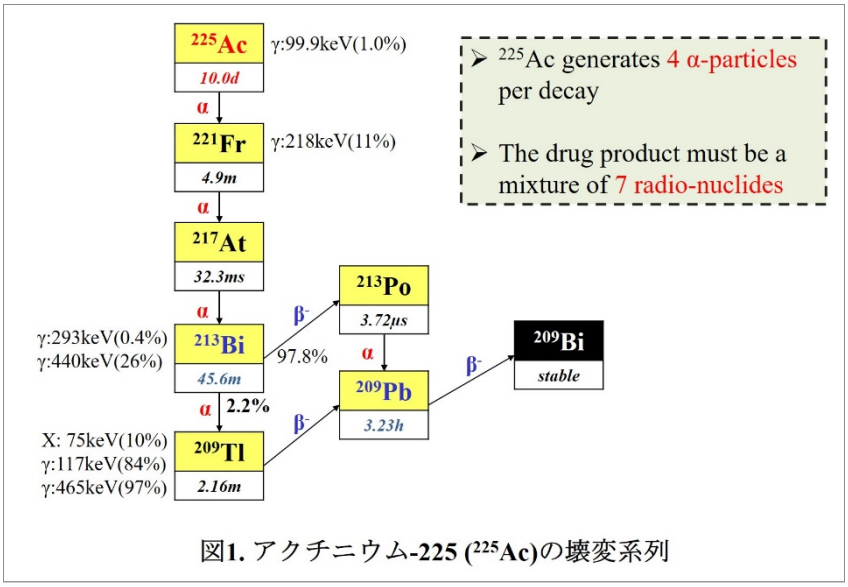
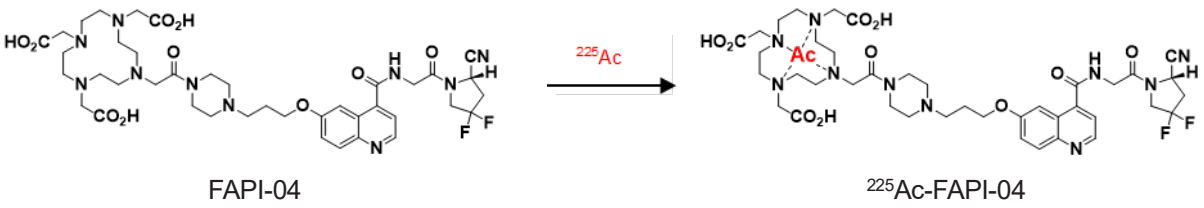


図1. アクチニウム-225 (^{225}Ac)の壊変系列

物、[^{225}Ac]FAPI-04、を合成し（式１）、本化合物をすい臓がん移植マウスに静注したところ、腫瘍細胞の増殖を著明に抑制することを明らかにした[文献 1]。本化合物は、金属キレート剤として DOTA を分子内に包含しているが、DOTA は ^{225}Ac 標識時に、80℃で 2 時間の加熱を要する。低分子リガンドの場合は、高温加熱反応でも差し支えない場合が多いが、ペプチドやタンパク質（抗体）を ^{225}Ac で標識する場合には、室温標識が好ましい。そこで、本研究では、より温和な条件で ^{225}Ac を標識できるキレート剤として、Macropa に着目した。DOTA と Macropa 単体をモデルキレート化合物に選び、それぞれの反応時の濃度、温度をパラメータとして ^{225}Ac の標識性能を比べることにした。



式（1）FAPI-04 の化学構造と ^{225}Ac 標識

2. 実験方法（Experimental procedure）

2-1. ^{225}Ac 溶液の調製

^{225}Ac は東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室において保有する ^{229}Th からミルキング法により製造した。^{229}Th から陰イオン交換法により娘核種 ^{225}Ra と ^{225}Ac を分離したのち、DGA カラムを用いて ^{225}Ac を 0.05 mol/L 硝酸溶液として単離した（図２）。この試料を大阪大学ラジオアイソトープ総合センター吹田本館に移管した。RI センターでは、試料溶液を蒸発乾固し、さらに精製水 1 mL に溶解して蒸発乾固を 2 回繰り返して硝酸を除去したのち、0.2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液（pH6.5）に溶解して標識実験に供した。また、^{225}Ac は微量であるため、ミルキングにより得た試料溶液に含まれる不純物は標識反応に影響を及ぼす可能性がある。そのため、RI センターに移管した Ac 試料溶液の一部を分取し、ICP-MS を用いて元素分析を行った。

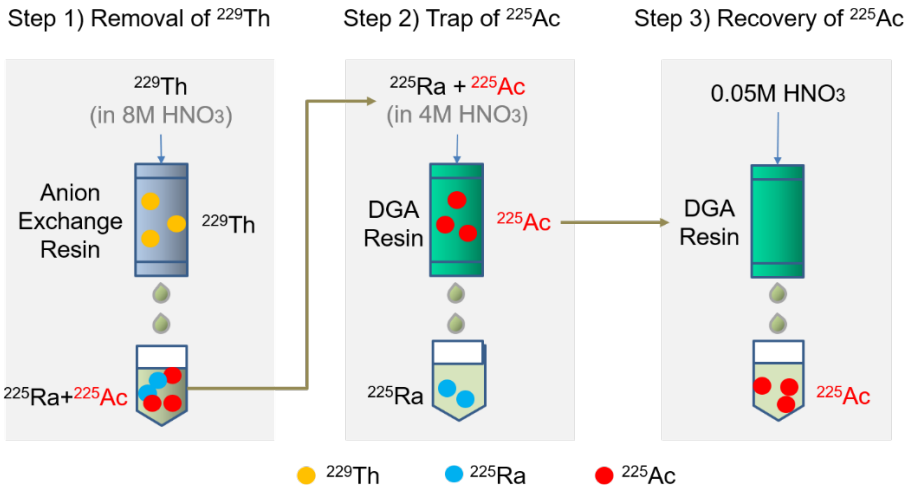


図２．^{225}Ac 溶液の調製：^{229}Th ジェネレーターによる分離・精製

2-2. 金属キレート剤の ^{225}Ac 標識および分析方法

本研究に用いた金属キレート剤の化学構造を図３に示す。DOTA は注射用蒸留水に溶解して 0.01 mg/mL および 0.001 mg/mL 溶液を調製した。金属キレート剤 Macropa は注射用蒸留水に溶解して、0.01 mg/mL および 0.0003 mg/mL 溶液を調製した。DOTA 又は Macropa 水溶液の適量(3-30 µL)をマイクロチューブ（PP 製）に採り、0.2 mol/L CH_3COONH_4 溶液(65-92 µL)に溶解した後、^{225}Ac- CH_3COONH_4 溶液(5 µL)を加えて全量を 100 µL とした。この溶

液をブロックヒータに入れて加熱反応させた（25-80℃、2 時間）。反応終了後、試料は電気泳動法（保持膜：セルロースアセテート電気泳動膜（常光）、電解液：0.06 mol/L バルビタール緩衝液、pH8.6、定電圧：133V、定電流：1 mA/cm、時間：40 分間）により分析した。泳動後の電気泳動膜は風乾し、イメージングプレート（富士フイルム）に露光（10 分-2 時間）したのち、バイオイメージング装置（Typhoon FLA7000、GE ヘルスケア、シカゴ）で解析した。

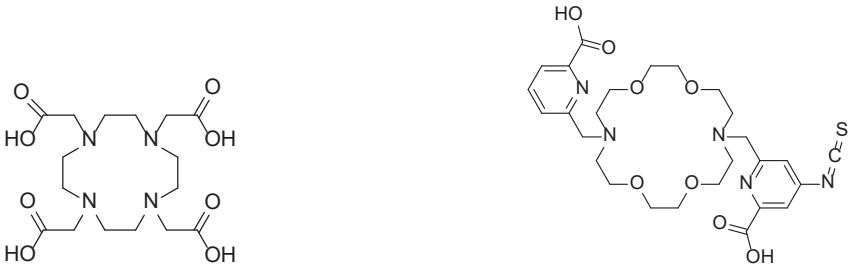


図３．金属キレート剤の化学構造

3. 結果および考察（Results and discussion）

ICP-MS 分析により、ミルキング後の Ac 試料溶液には Ba と Pb が比較的多く含まれていることが確認された。これらの不純物は Ac の標識反応の妨害になりうるため、今後、^{229}Th より分離精製し、より清浄なジェネレーターとすることが必要である。

次に、金属キレート剤の濃度および反応温度を変数として ^{225}Ac 標識率を調べた結果を図４（左：DOTA, 右：Macropa）に示す。DOTA は水溶液中のリガンド濃度が 10 µmol/L 以上でかつ 2 時間の加熱反応（80℃）を行ったときに、約 100%の標識率が得られた。DOTA の濃度が 10 µmol/L 未満の場合は、急激に標識率が低下し、1 µmol/L では全く標識されなかった。一方、Macropa は、室温ないし比較的低温下でも ^{225}Ac の標識が可能であった。特に Macropa の濃度が 0.1 µmol/L でも 50℃以上に加熱すればほぼ 100%の標識率が得られた。以上の結果より、Macropa は、DOTA よりも約 2 桁低いリガンド濃度で、かつ 50℃の温和な条件で約 100%の標識体を得ることが可能であった。ペプチドや抗体は 80℃加熱により変性して生理活性を失うリスクが高いので、DOTA を介した標識は推奨されない。それに対して、Macropa は室温ないしは比較的温和な加温条件（50℃）が利用できることから、ペプチドや抗体の ^{225}Ac 標識に適することが明らかになった。

DOTA はアクチウムのほか、インジウム（^{111}In）、イットリウム（^{90}Y）、ルテチウム（^{177}Lu）など種々の放射性金属核種の標識に利用される汎用性の高いキレート剤である。アクチニウムは前記の元素の中でも原子半径がやや大きいので、DOTA の標識反応に高温加熱を要するが、一旦標識されれば、生体内ではかなり安定である。したがって、DOTA は低分子の生理活性物質の標識に適すると考えられる。一方、Macropa は内部の空隙が DOTA よりやや広いので、アクチニウムの標識に好適であり、かつ温和な条件で低濃度でも高い標識率が得られることから、ペプチドや抗体の標識に今後の利用が進むと期待される。

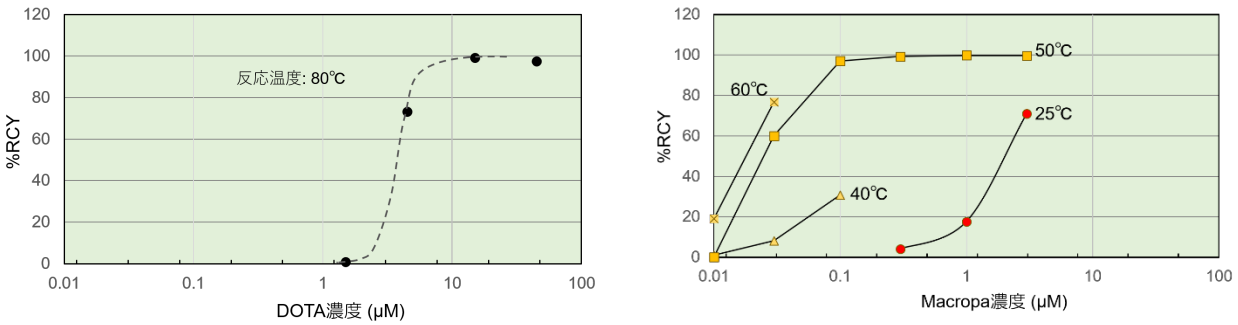


図４．金属キレート剤の ^{225}Ac 標識反応性の比較：DOTA および Macropa

4. まとめ（Conclusion）

^{225}Ac 標識に適する金属キレート剤の種類と反応条件について調べた。その結果、DOTA および Macropa の２つの金属キレート剤が有用であることがわかった。DOTA は低分子リガンドの標識に適し、また Macropa はペプチドや抗体の標識に適すると考えられた。

謝辞（Acknowledgement）

^{225}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。

引用文献（Reference）

1) Watabe T, Liu Y, Kaneda-Nakashima K, Shirakami Y, Lindner T, Ooe K, Toyoshima A, Nagata K, Shimosegawa E, Haberkorn U, Kratochwil C, Shinohara A, Giesel F, Hatazawa J. Theranostics targeting fibroblast activation protein in the tumor stroma: ^{64}Cu and ^{225}Ac labelled FAPI-04 in pancreatic cancer xenograft mouse models. J Nucl Med **61** (2020) 61:563-569. doi: 10.2967/jnumed.119.233122.

層状構造を持つアクチノイド化合物の探索とその物性研究

研究代表者：[1] 原子力機構先端研 芳賀 芳範
研究分担者：[1] 原子力機構先端研 山本 悦嗣, [2] 東北大金研 白崎謙次

Preparation of actinide compounds with layered structure and their physical properties

Yoshinori Haga[1], Etsuji Yamamoto[1], Kenji Shirasaki[2]
[1]Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: actinide compounds, antiferromagnet (not more than 5 keywords)

Actinide compounds with the layered structure was investigated. Among them, compounds with composition close to *An*:*T*:*X* = 2:6:15 (*An*: actinides, *T*: transition metals, *X*: Al, Ga, Si) are identified. All the compounds crystallize in the hexagonal $Sc_{0.6}Fe_2Si_{4.9}$-type structure. Detailed single-crystal X-ray diffraction measurements are consistent with the structural model having a uranium containing honeycomb plane with stacking disorder. Physical property measurements show that magnetic phase transitions are realized in these compounds.

1. 緒言（Introduction,）

アクチノイド化合物の物理的性質は主として 5f 電子状態により特徴付けられ、重い電子状態やそれによる異方的超伝導、さらに磁気・多極子秩序が絡み合う多彩な現象を示す。同じく f 電子を有する希土類と比較するとアクチノイドの 5f 電子はより空間的広がりが大きいため周囲の電子との混成効果が著しく、これが多彩な物性の起源となっている。その電子状態の理解は固体物性の中心的課題の一つとなっている。本研究では、5f 電子を取り巻く化学的環境の制御を目指して、層状構造を持つアクチノイド化合物、中でも一般組成式 $An_2T_6X_{15}$ (An: アクチノイド、T: 遷移金属、X: Al, Si, Ga)で表される化合物に着目した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

試料は、日本原子力研究開発機構において作製した。$U_2Pt_6Al_{15}$[1,2]および、これまでに報告のない $U_2Pt_6Ga_{15}$[3]の作製に成功し、いずれも磁気秩序を有することを見出した。単結晶試料の一部をアルファ放射体実験室に輸送し、単結晶 X 線回折実験による結晶構造の解析を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

$U_2Pt_6Al_{15}$ 及び $U_2Pt_6Ga_{15}$ は、いずれも六方晶 $Sc_{0.6}Fe_2Si_{4.9}$ 型結晶構造（空間群 $P6_3/mmc$）をとる。$Sc_{0.6}Fe_2Si_{4.9}$ 型では、Sc サイト及び Si サイトの一部で占有率が非整数となっており、原子配置の乱れが存在する。本研究では、単結晶 X 線回折により、六方晶の基本反射に加え、六方晶 *c* 面内において$\sqrt{3}$倍の周期を持つ超格子構造に対応する、比較的強い超格子反射が観測された。加えて、それらの超格子反射は *c**方向に伸びたストリーク反射であることもわかった。これらの結果は、$Sc_{0.6}Fe_2Si_{4.9}$ 型においてランダムに配置しているとされた原子が、実は *c* 面内で秩序構造をとり、それの積層方法が乱れていることを強く示唆する。X 線回折強度解析及び結晶学的考察から、U_2X_3 がハニカム格子を形成していると結論できる。上述のように、ハニカム格子は Pt と Al または Ga が作る六方晶よりも大きな格子定数を持つため、その配置は一意に決まらず、ハニカム格子がその位置をずらしながら *c* 方向に積層している構造である。積層の乱れはあるものの、層内においては原子は秩序構造を取るため、組成式としては全てのサイトが完全に占有されているとして、$An_2T_6X_{15}$ とした。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、ウランがハニカム格子を作る層状物質を発見、報告した。これらはいずれも磁気秩序を有し、その相互作用の解明が今後の研究で主要な部分を占めると考えられる。一方、その構造的特徴は、いわばバッファ

層に挟まれた超格子層と見なすことができる。それらの組み合わせを人為的に制御できれば、物質設計の一つの例と捉えることができる。すでに予備実験を開始しており、バッファ層と超格子層からの入れ替えが実現しつつある。これらの試みは、物性の制御につながり得ることはもちろん、構造安定性の議論を通じて f 電子状態の理解にもつながると期待している。

引用文献（Reference）

1) S. Bebov *et al*., Acta Cryst. E **62**, i77 (2006).
2) Y. Haga *et al*., JPS Conf. Proc., **29**, 013003 (2020).
3) Y. Matsumoto *et al*., to be published in J. Phys. Soc. Jpn.

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[1], Rie Y. Umetsu[2], Asao Yamamura[2]
[1]Graduate School of Engineering, Tohoku Gakuin University, Tagajyo 985-8537
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: 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 from the view point of ferrimagmetic to ferromagnetic transition 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, $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0 ~ 0.5) alloys have been fabricated by using an arc melting method and their magnetic properties were investigated. The Fe_2MnGa alloy shows magnetization M_s = 24.0 emu/g while $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ alloy shows M_{80kOe} = 81.2 emu/g, which is three time more than Fe_2MnGa 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 valence electrons.

1. 諸言

正方晶の $D0_{22}$-Mn_3Ga は高い磁気異方性 (~10^7 erg/cm^3) 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]。Fe_2MnGa 合金において熱処理温度が 600 ºC 以上では fct 構造が安定し、400 ºC から 600 ºC では $D0_{19}$ 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。Fe_2MnGa 合金が熱処理温度 T_a = 650 ºC, 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 $D0_{19}$ 構造のため高磁気異方性は確認されない[2]。また Fe_2MnGa 合金が熱処理温度 T_a = 350 ºC, 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 $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0 ~ 0.7) 合金を作製し、Ga の組成を増やすことで結晶構造、格子定数および荷電子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。

2. 実験方法

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^{-2} 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 $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (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^{-2} 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 ºC, 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 ^{57}Fe メスバウァ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$Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0 ~ 0.7) 合金を350 ºCで48時間熱処理した試料のXRDパターンを示す。Fe_2MnGa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、35º、37º付近にMn_8Ga_5の相、また33º付近に$L1_0$相が確認されたが、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。bccについての格子定数を見積もった結果、Fe_2MnGaと$Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$を比較すると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相の中に固溶していると考えられる。 Fig. 2は$Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0 ~ 0.5) のGa組成量に対して室温での磁化と低温測定での磁化、室温での保磁力を示している。黒い点線が室温における$Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0 ~ 0.5) の磁化、青い点線が低温における$Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0 ~ 0.5)の磁化、赤い点が室温における$Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0 ~ 0.5)の保磁力を示している。室温と低温における磁化測定結果から、$MnFe_2Ga$ の飽和磁化はM_S = 24.7 emu/g であるが、$MnFe_{1.5}Ga_{1.5}$ ではM_S = 88.5 emu/gと高飽和磁化を示し、$MnFe_2Ga$ の磁化に対して3 倍以上の磁化の増加が確認された。また、保磁力はFe_2MnGaでは保磁力がほぼゼロであるが、$Fe_{1.6}MnGa_{1.4}$において最大となり、H_c = 0.4 kOeと確認された。これらのことからFe_2MnGaではキュリー温度が室温以下のフェリ磁性であると考えられ、$Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ではフェロ磁性であると考えられる。メスバウァー効果において $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0, 0.3, 0.4, 0.5)において磁化が増大した要因を以下で考察した。Fig.3 はFe_2MnGa合金と$Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$合金についてメスバウァースペクトル及びの非線形最小自乗法によるフィティング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。Fe_2MnGa合金では内部磁場0 kOeの常磁性相単相であるが$Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$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。またFe_2MnGaと比較して$Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ではeqQが0.09と比較して増加しており、これは立方体から歪みが大きくなっていると考えられるため増加した。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。

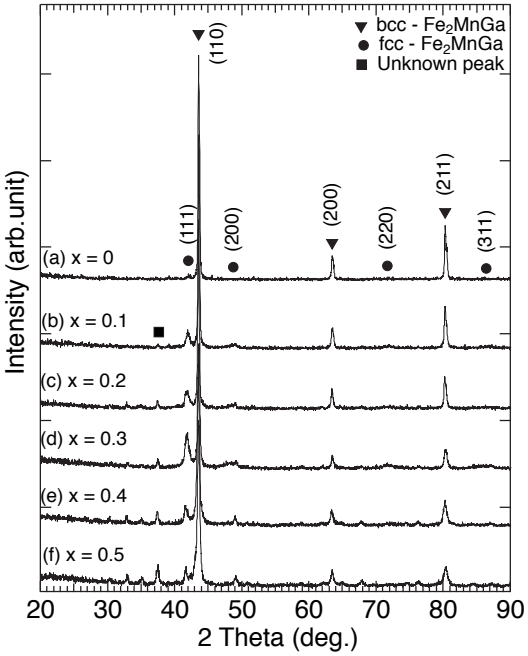


Fig. 1. $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0 ~ 0.5)の XRD パターン

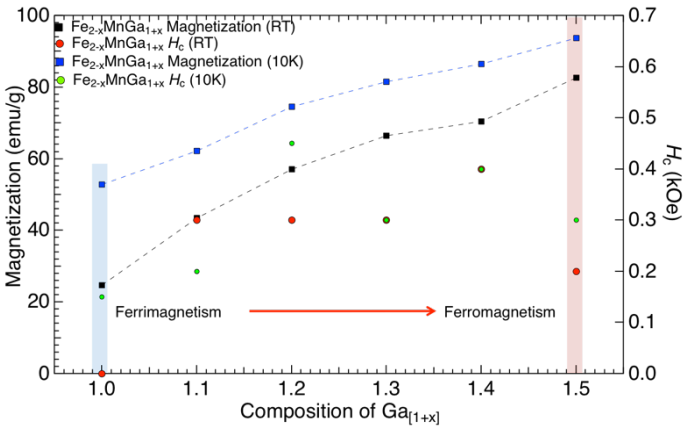


Fig. 2. $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (x = 0 ~ 0.5)における室温、10K での磁化 M_{80kOe} と保磁力の Ga 組成依存性

今後は、今回の結果を受けて、$Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ 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。単相するために作製方法において検討したところアーク溶解法での合金作製法が他相の影響が出にくいことを確認したので、熱処理条件を変化させて改善する。
また FeMnGa 合金に第 4 元素を添加することで、さらなる高飽和磁化化を目標とする。

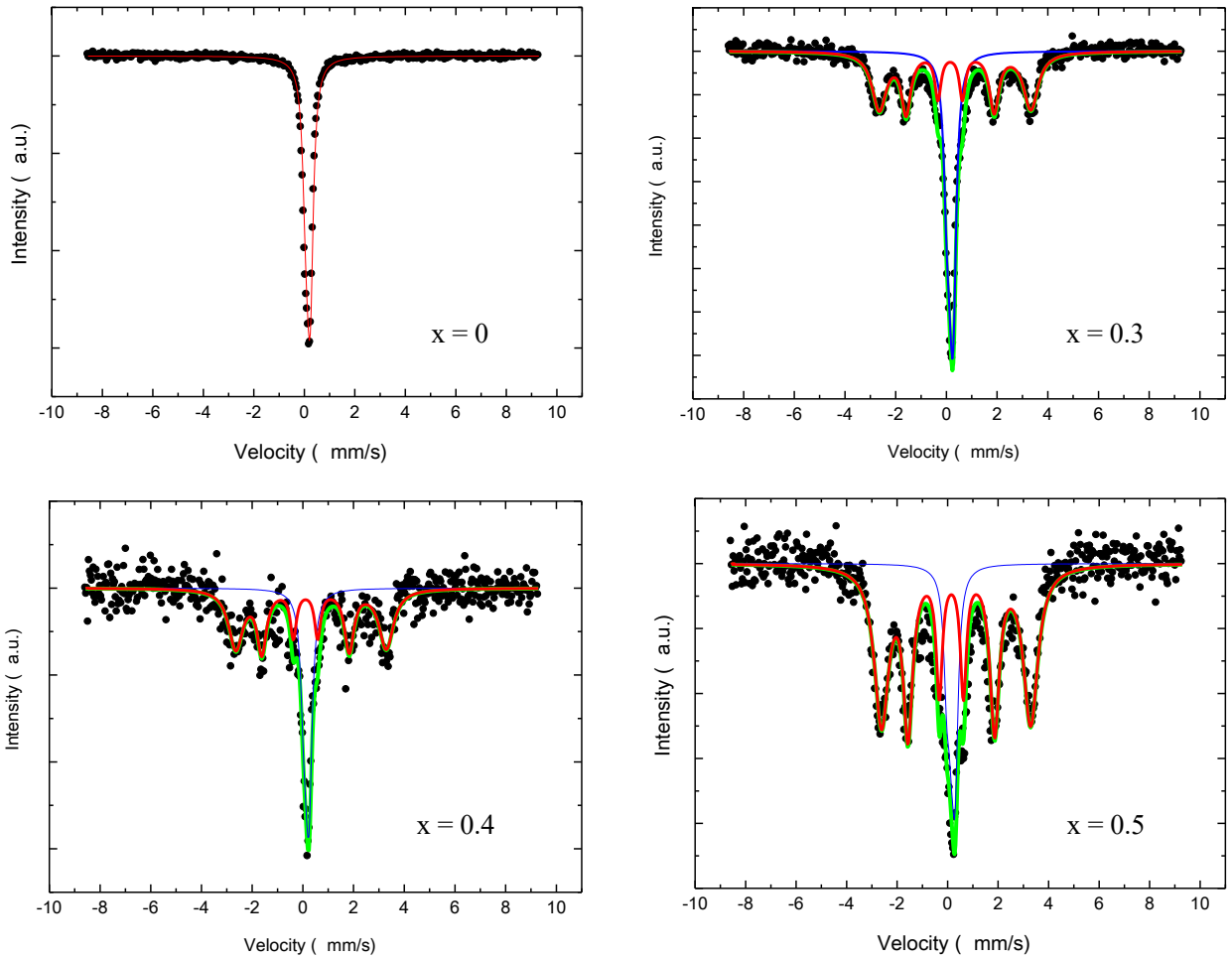


Fig. 3. $Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$(x = 0, 0.3, 0.4, 0.5)合金におけるメスバウァースペクトル効及び解析結果

Table. 1. メスバウァー効果の解析結果から得られた超微細パラメータ

試料	x = 0	x = 0.3		x = 0.4		x = 0.5	
相	第 1 相	第 1 相	第 2 相	第 1 相	第 2 相	第 1 相	第 2 相
Isoner sift (mm/s)	0.17	0.17	0.24	0.17	0.21	0.17	0.24
eqQ	- 0.03	- 0.039	0.096	- 0.037	0.109	- 0.03	0.09
Hhf (kOe)	0.0	0.0	187.1	0.0	185.7	0.0	184.9
Hwidth (kOe)	0	0	10.0	0	10.0	0	10.0
V ratio	1.00	0.43	0.57	0.34	0.66	0.20	0.80

４．まとめ

$Fe_{2-x}MnGa_{1+x}$ (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 emu/g と確認され、Fe_2MnGa が M_{80kOe} = 24.0 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、$Fe_{1.6}MnGa_{1.4}$ では最大となる保磁力 H_c = 0.4 kOe が確認された。

メスバウァー効果の結果から Fe_2MnGa 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 $Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ 合金では二相となった。第 1 相では Fe_2MnGa 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。$Fe_{1.5}MnGa_{1.5}$ では常磁性相が 20 %、強磁性相が 80 %となり、この結果は、価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。

謝辞

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。

引用文献

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).

ウランジグザグ鎖を持つ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 謙次

Preparation of new uranium compound with zig-zag chain structure

Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi[1], Yoshinori Haga[2], Noriaki K. Sato[3], Tomoo Yamamura[4]
Graduate School of Material Science, Shimane University, Matsue 690-8504
[1]Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Akou 678-1297
[2]Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195
[3]Graduate School of Science, Nagoya University, Nagoya 464-8602
[4]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: uranium intermetallic, inversion symmetry, antiferromagnetic ordering, magnetoelectric effect

Ce_3TiSb_9 is an antiferromagnetic ternary compound with the hexagonal structure $P6_3/mcm$. Ce_3TiSb_5 has the same crystal structure type to Ce_3TiBi_5 in which we have successfully observed a current-induced magnetization only under the antiferromagnetic state. Therefore, Ce_3TiSb_5 is also good candidate for magnetoelectric material. As the result of our search for sample growth conditions, we have succeeded in growing single crystal samples with very few impurities. The size of the obtained single crystal is large enough to measure current-induced magnetization. The feasibility of NMR measurement and neutron scattering measurement opens new possibilities in the study of clarification of the magnetic structure.

1. 緒言 (Introduction)

空間反転対称性が破れた系における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近年研究者の興味をひいている。我々は最近 Ce ジグザグ鎖をもつ新しい反強磁性重い電子系化合物 Ce_3TiBi_5 を発見し、その磁気構造に由来する電気磁気効果の観測に成功した[(1), (2), (3)]。そこで U_3TiBi_5 の作成を試みたところ、U_3TiBi_5 は出来ずに U_3TiBi_9 というこれまでに結晶構造すら報告のない新しいウラン化合物の発見に至った。U_3TiBi_9 は Ce_3TiBi_5 と類似の構造を持ちかつウランサイトで空間反転対称性が破れている特徴を有した。しかしながら、Ce_3TiBi_5 および U_3TiBi_9 は非常に酸化しやすいと言う欠点がある。電気磁気効果の研究において磁気構造は非常に重要である。磁気構造を決定するために中性子散乱実験や NMR 測定を行う場合、酸化しやすいために粉末にすることができないこれらの化合物は、研究を進めるうえで問題となる。このため、すでに基礎物性の報告があり、酸化しにくいことが期待できる U_3TiSb_5 や U_3TiGe_5 などの作成を試みる。U_3TiSb_5 および U_3TiGe_5 において実現する磁気秩序状態は電気磁気効果が期待できるような奇パリティ多極子秩序状態を実現するのか明らかにする。研究を行うためにはウラン化合物を扱える施設が必須である。

本研究課題で扱うウラン化合物において、奇パリティ多極子秩序状態が実現していれば、Ce 化合物において観測された電流誘起磁化現象が同様に観測できると期待できる。奇パリティ多極子秩序状態に由来する電流誘起磁化現象では、スピン軌道相互作用が重要な役割を担うと期待されている。従来、原子番号が大きいほどスピン軌道相互作用は大きいとされてきたが、近年、原子番号の大きさだけでなく、その原子サイトにおける空間反転対称性の破れやパリティの異なる軌道による混成の影響が重要であると議論されている。315 系化合物は Ce 化合物および U 化合物のいずれにおいても同型の結晶構造を持つ化合物が多く存在することが確認できている。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

U_3TiSb_5 および RE_3TiSb_5(RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)の単結晶試料は Sn フラックス法によって育成される。ウラン化合物のフラックス法による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、

U_3TiGe_5 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予定であったが、本年度は共同利用の機会が得られず、予備実験としてランタノイド化合物、特に Ce_3TiSb_5 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）

Ce_3TiSb_5 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 1 に Ce_3TiSb_5 の粉末 X 線回折実験の結果を示す。図 1 上部に示した最初に育成に成功した Ce_3TiSb_5 の試料では残留フラックスである Sn や CeSb など他の析出化合物によるピークが観測されているが、図 1 下部に示した最新の単結晶試料では Ce_3TiSb_5 以外のピークは X 線回折ピークでは観測できない程度まで減少した。これによって、初期の頃の試料において電気抵抗率測定で観測されていた Sn と考えられる 3.7 K 近傍に現れる超伝導現象も見られなくなった（図 2 参照）。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が、結晶の大型化も達成できている。一方で、比熱測定において反強磁性転移がブロードであることも観測されており、より純良な試料育成条件の探索に現在も取り組んでいる。今後、測定の際に粉末にする NMR 測定や中性子散乱実験が可能になり磁気構造の決定に期待ができる。

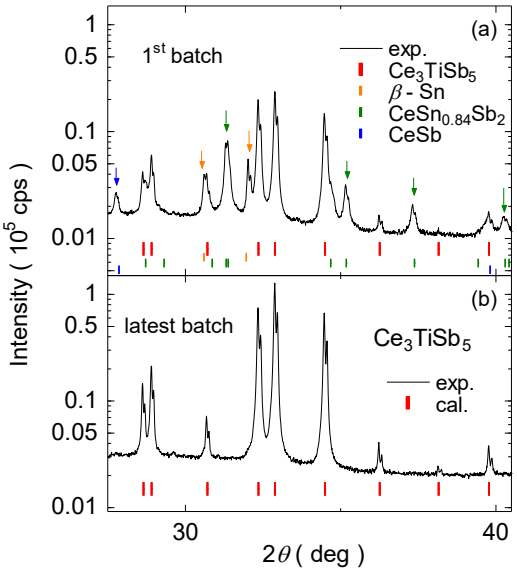


図 1.　Ce_3TiSb_5 の粉末X線構造解析

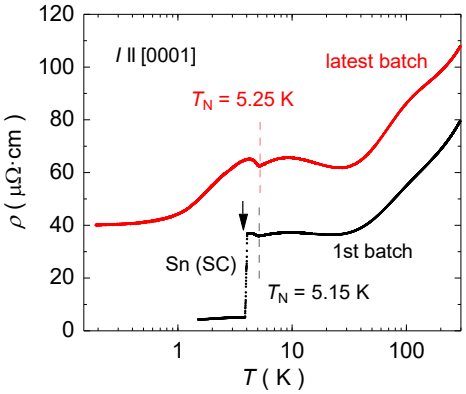


図 2.　Ce_3TiSb_5 の電気抵抗率測定

4. まとめ（Conclusion）

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試料育成には至らなかったが、Ce_3TiSb_5 において不純物が見られず大型の単結晶が得られるようになってきた。今後、磁気構造の決定の進展による Ce_3TiSb_5 における電気磁気効果の研究が期待できる。またウラン化合物において、継続して探索を行っていく予定である。

謝辞（Acknowledgement）

本研究は、令和 2 年度東北大学金属材料研究所・研究部一般研究として実施されました。実験装置および実験環境を提供いただきました青木大教授および白崎謙次アルファ放射体実験室室長に対し、感謝の意を表します。

引用文献（Reference）

1) 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).

2) Masahiro Shinozaki, Gaku Motoyama, Tetsuya Mutou, Shijo Nishigori, Akira Yamaguchi, Kenji Fujiwara, Kiyotaka Miyoshi, Akihiko Sumiyama: JPS Conf. Proc. **30**, 011189-1-5 (2020).

3) 斎藤開, 網塚浩, 本山岳, 篠﨑真碩: 固体物理 **55**, 611-622 (2020).

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[1], Mitsuyoshi Yoshimoto[2], Yukie Yoshii[3], Tomoo Yamamura[4]
[1]Advanced Clinical Research Center, Fukushima Medical University, Fukushima 960-1295
[2]Exploratory Oncology Research and Clinical Trial Center, National Cancer Center, Kashiwa 277-8577
[3]National Institute of Radiological Sciences, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Inage 263-8555
[4]Institute for Integrated and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 560-043

Keywords: pancreatic cancer, radionuclide therapy, actinium-225, daughter nuclides, equilibrium

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 an alpha emitter such as ^{225}Ac is one of the most promising treatments for cancer. We have evaluated the therapeutic efficacy of radiopharmaceutical, ^{225}Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]$_2$ for the treatment of pancreatic cancer. During the evaluation, we also found that liver toxicity was induced during the safety study of ^{225}Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]$_2$. Therefore, in this study to evaluate the biodistribution of ^{225}Ac and its daughter nuclides, we prepared the ^{225}Ra parent nuclide of ^{225}Ac and evaluate the biodistribution of in vivo generated ^{225}Ac and its daughter nuclides. Kinetics of ^{225}Ra and its daughters ^{225}Ac, ^{221}Fr and ^{213}Bi were analyzed by the use of the law of radioactive equilibrium. ^{225}Ra accumulated in bone and in vivo generated ^{225}Ac found to retain as a daughter of ^{225}Ra. On the other hand, ^{221}Fr existed in blood and their daughter ^{213}Bi was mostly accumulated in the kidney. Identification of ^{221}Fr in blood showed that the product ^{221}Fr could escape from the ^{225}Ac distributed sites in bone after the disintegration of ^{225}Ac. The liver retained the equilibrated ^{225}Ac and ^{213}Bi that showed ^{225}Ac and its daughter nuclides have already reached an equilibrium state with ^{225}Ra before the dissection of mice.

1. 緒言（Introduction,）

膵癌は早期発見が非常に困難であることに加え、有効な治療方法が確立していないため、5 年生存率が 10%程度と極めて低く、アンメットメディカルニーズの高い難治性癌である。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。

我々は、膵癌などの難治性腫瘍に高発現している $\alpha_v\beta_3$ インテグリンに着目し、^{111}In 標識 DOTA-E[c(RGDfK)]$_2$ が $\alpha_v\beta_3$ 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、^{225}Ac 標識 DOTA-E[c(RGDfK)]$_2$ 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)]$_2$ への ^{225}Ac 標識条件の検討や ^{225}Ac 単独の体内動態を評価し、^{225}Ac が肝臓に集積することにより引き起こされる毒性を確認した。そこで、本研究では体内で発生する娘核種の動態を調べる前提として、^{225}Ac の親核種である ^{225}Ra をマウス体内に投与し、そこから壊変により生成する娘核種の ^{225}Ac およびその娘核種の体内動態を評価することで、^{225}Ac が引き起こす毒性を解析した。^{225}Ra は半減期 14.3 日の β^-線放出核種であり、^{225}Ac とは過渡平衡を形成できる。

2. 実験方法（Experimental procedure）

^{225}Ra の製造

^{225}Ra は、東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室が所有する ^{233}U から壊変生成したものを精製して用いた。^{225}Ra と ^{225}Ac が ^{229}Th と放射平衡状態の 7M HNO_3 溶液を陰イオン交換樹脂カラムに通し、^{229}Th のみを吸着させ ^{225}Ra と ^{225}Ac を溶離液として回収した。その後、溶液を 4M HNO_3 に希釈し、再度 DGA 樹脂カラムに通すことで通すことで ^{225}Ac を樹脂に吸着させ、^{225}Ra を回収した。その後溶液は蒸発乾固させ生理食塩水溶液とし実験

に用いた。

^{225}Ra の体内動態

ICR 系 8 週齢の雄性マウス 4 匹の尾静脈に ^{225}Ra 溶液(16.5kBq/100uL)を投与し、一週間飼育して娘核種の成長を待った。飼育期間中は体重測定と糞尿を採取して ^{225}Ra の排泄量を評価した。一週間経過後に、解剖し血液、肝臓、腎臓、脾臓、右大腿骨を採取、重量測定後 NaI オートウェルカウンターによるγ線スペクトロメトリーを行なった。各臓器における解剖直後の娘核種の放射能を定量するために、個々の試料は解剖直後から定期的にγ線スペクトロメトリーをおこない、各組織中の放射能の減衰や成長を記録した。^{225}Ra は投与量に対する各組織への取り込み量[%dose]を求め、娘核種の評価は、解剖直後の各組織中の放射能として算出し、加えて ^{225}Ra が存在する組織に放射平衡状態で存在する量を理論的に計算し、その量との比を検討した。

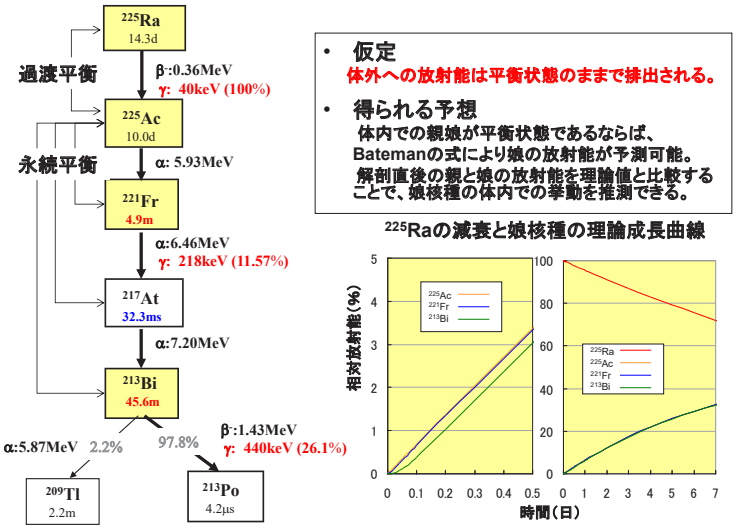


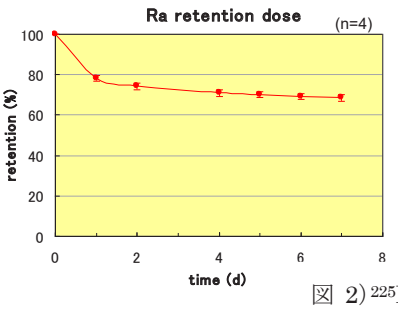
図 1）娘核種の組織分布について

3. 結果および考察（Results and discussion）

^{225}Ra の体内動態

^{225}Ra の体内保持率を図 2 に示した。一日以内に注射量の 30%の Ra が糞尿中から排泄されるが、残りのほとんどは一週間の間体内に保持されていた。この傾向はアルカリ土類金属類に典型的である。

経過日	排泄率	S.D. (n=4)
1日	21.84	1.24
2日	3.94	0.81
3日	3.27	0.50
4日		
5日	0.79	0.13
6日	0.90	0.26
7日	0.63	0.29
合計	31.38	2.85



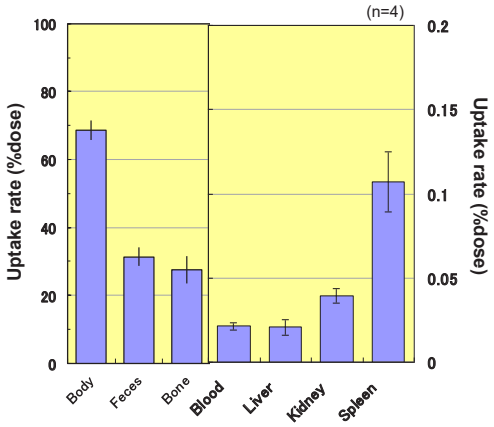


図 2）^{225}Ra の保持量と体内分布

解剖後、各臓器に分布している ^{225}Ra と娘核種は彼らの持つ半減期に従って壊変や成長をするため測定した時点の放射能は解剖直後の放射能を反映していない。したがって本実験では解剖した後の各臓器試料のγ線スペクトロメトリーを経時的に行い、その DATA を n 体物質問題を取り扱う Bateman の式を用いた曲線でフィッティングし解剖直後の放射能を算出した。図 3 は解剖後からの各臓器における経時的γ線測定による各核種の放射能とフィッティングさせた関数を表示している。各実験値は関数とよくフィッティングした。各臓器にはそれぞれに固有の特徴が見られた。血液中には ^{211}Fr と ^{213}Bi が顕著にみられた。測定開始後すぐに ^{221}Fr は半減期に従って減衰し、^{213}Bi は ^{221}Fr からの生成を伴いながら減衰していった。^{221}Fr の半減期に従う減衰が確定できたことは ^{221}Fr が親の ^{225}Ac よりも血中に多く存在していることを表している。大腿骨中には大量の ^{225}Ra が見られた。また経時的な測定により骨中の ^{213}Bi が成長してくるのが観測された。これは解剖時において ^{213}Bi は親核種（^{225}Ac）と平衡状態に達していなかった

ことを示している。各組織における ^{225}Ac の放射能は ^{225}Ra の放射能と平衡状態を保っていた。肝臓、脾臓では解剖後からの娘核種の放射能の変化は見られなかった。これは各臓器において ^{225}Ra, ^{225}Ac および娘核種が組織内で解剖以前から平衡状態に達していたことを表している。腎臓では ^{213}Bi のみが高い放射能値を示した。

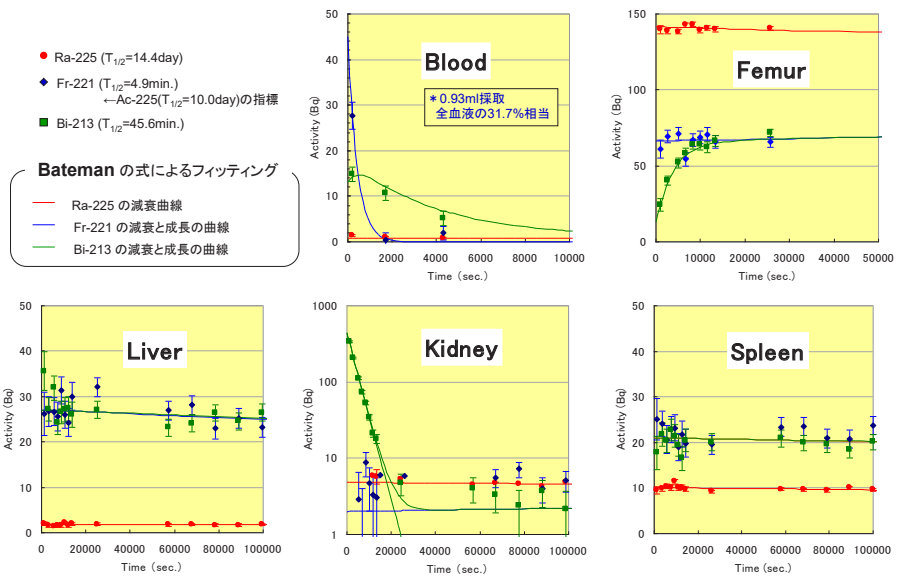


図 3）各組織中の ^{225}Ra と娘核種の解剖直後からの放射能の減衰と成長

^{213}Bi は自身の半減期で壊変した後に親核種と平衡状態になった。また腎臓では ^{213}Bi 以外の核種はほとんど観測できなかった。体内で生成した ^{225}Ra の娘核種の体内動態を把握するために、本実験では次のモデルを仮定した。まず生体内で生まれた放射能は糞尿中からのみ排泄される。排泄された ^{225}Ra はそれ自身から生成する娘核種も同時に排泄する。この条件を適応すると各組織中の ^{225}Ra 量から解剖時点における娘核種の放射能量を見積もることができる。図 4 では各組織における各核種の放射能量と ^{225}Ra の放射能値を基にして算出した平衡状態で期待される娘核種の放射能量を示した。斜線で引いてあるものが実験値で太字の線で引いてあるものが理論的に予想される放射能量である。骨の放射能量は大腿骨の 25 倍の値を用いた。血液は全体重の 7 %量として表した。^{221}Fr の実験値は血液のもののみが得られた。これは ^{221}Fr 自身の半減期が 4.9min と非常に短いため実験的に測定することが困難であったためである。

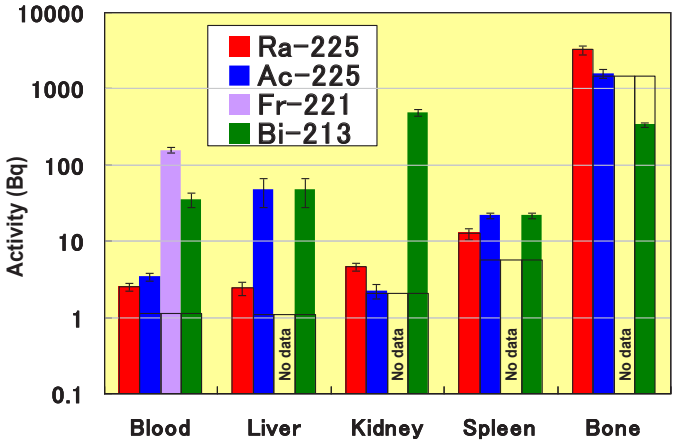


図 4）^{225}Ra 投与 1 週間後における ^{225}Ra および娘核種の体内分布

^{225}Ra はその大部分が骨に分布している。壊変後の ^{225}Ac もほとんどが骨に分布し、少量が肝臓と脾臓に分布した。骨中の ^{225}Ac は平衡状態から予想される量と誤差の範囲で一致しており bone seeker であることが理解される。^{221}Fr は血液中に観測されているが親核種の ^{225}Ra や ^{225}Ac はほとんど見られない。したがって血中に見られる ^{221}Fr は他の組織で ^{225}Ac から壊変した際に結合部位から遊離して血液中に分布しているものと考えられる。Fr は K, Rb や Cs と同属のアルカリ金属類であるためこれらと同じ挙動を示し、骨中よりも体内全体への移行をするものと思われる。骨中における ^{213}Bi は見積もった値よりも低い放射能であった。これに対し腎臓中では我々が仮定したものよりもはるかに多い放射能を検出した。また肝臓内の ^{225}Ac と ^{213}Bi は放射平衡に達しているため、^{221}Fr も肝臓内に放射平衡状態で留まっていることが示唆される。したがって肝臓毒性は ^{225}Ac とその娘核種から放出される線量に依存すると考えられる。

4. まとめ（Conclusion）

結論として、本実験では体内の ^{225}Ra から生成する娘核種の分布を測定した。^{225}Ra は骨に集積し、bone seeker である娘核種 ^{225}Ac も大部分が骨中に留まるが ^{213}Bi は腎臓中に集積した。また、血中には ^{211}Fr が検出された。肝臓内の ^{225}Ac と ^{213}Bi は放射平衡に達しているため、肝臓毒性は ^{225}Ac とその娘核種から放出される線量に依存

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[1], Keisuke Nakamura[2], Misaki Takimoto[2], Haruka Muramatsu[3], Kazuhisa Mitsuda[3], Noriko Y. Yamasaki[3], Keisuke Maehata[4], Yudai Shigekawa
RIKEN, Wako 351-0198
[1]Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826
[2]Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1192
[3]Japan Aerospace Exploration Agency, Sagamihara 252-5210
[4]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 element because it possesses an ultranarrow nuclear transition and the transition wavelength is estimated to be in the optical region (8.3 eV). A nuclear clock - an atomic clock based on this nuclear transition – is expected to have unprecedented frequency accuracy because the atomic nucleus is highly isolated from the environment. In 2019, we determined the energy of this transition to be 8.30 ± 0.92 eV by γ-ray spectroscopy using a transition edge sensor (TES) microcalorimeter. We continued our experiments to reduce the statistical errors and determine the transition energy with smaller uncertainty. We optimized a TES design and achieved an improved energy resolution of about 20 eV (previously it was 36 eV). By using 3 pixels of the new TES elements with a 5 times stronger ^{233}U source, the new measurements are performed.

1. 緒言（Introduction,）

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(アイソマー状態と呼ばれる)が存在する．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、2019 年以前は、アイソマー状態のエネルギーの報告値は 3.5 eV から 7.8 eV の範囲にちらばっており、互いにそれぞれの不確かさ内で一致していなかった.

2019 年、本研究では、アイソマー状態のエネルギーを 8.30 (92) eV と決定した [1]. 2019 年から 2020 年にかけて、世界で他に 2 つのグループが異なる実験手法でアイソマー状態のエネルギーを測定し、すべの値が不確かさの範囲内で一致した.

本研究で 2019 年度に決定したアイソマー状態のエネルギー値の不確かさ 0.92 eV は、統計不確かさ(Statistical uncertainty)0.81 eV が支配的であった．したがって、系統不確かさ(Systematic uncertainty)0.45 eV のみでアイソマー状態のエネルギーを決定することをめざし、さらなる実験装置の改良とデータ取得を試みた.

2. 実験方法（Experimental procedure）

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} を求める．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．そこで本研究では、残りの E_{IN} を測定する．

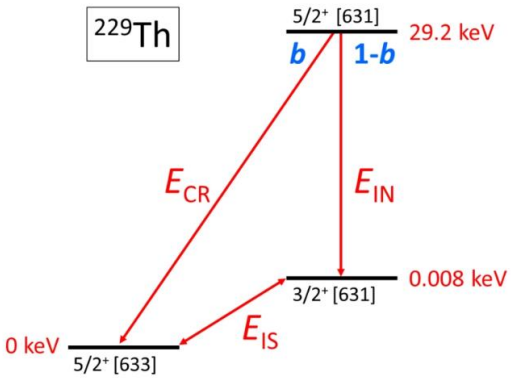


図 1　Th-229 の原子核エネルギー準位図．本研究では、E_{IN} を精密に測定し、E_{CR}（先行研究で測定済み）との差から、アイソマー状態のエネルギーE_{IS} を求めた．

本研究では、E_{IN} を精度良く測定するため、U-233 が Th-229 に α 崩壊する際に放出される 29 keV の γ 線のエネルギーを超電導転移端センサー(TES)で精密に分光する．

この手法自体は 2019 年度に値を決定したときと同じである．しかし今回、TES 素子の改良を行い、前回よりもエネルギー分解能を改善し（36 eV → 20 eV に改善）、素子数も 3 ピクセルに増やした（前回は 1 ピクセル）．さらに、線源 U-233 の強度を 5 倍に増強した．

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 2 に、新しい測定で得られたデータの一部を使って作成したγ線スペクトルを示す．解析したデータは、全データの 1/6 程度であるが、すでに Th-229 のピーク（解析対象）が確認されている．それ以外に観測されているピークは、主にエネルギー校正用のピークである．今後、残りのデータも解析し、図 2 に観測されている 29 keV 付近の Th-229 ピークの絶対エネルギーの値を確定させ、アイソマー状態のエネルギーを、系統誤差(0.45 eV)で制限される精度で決定することを目指す．

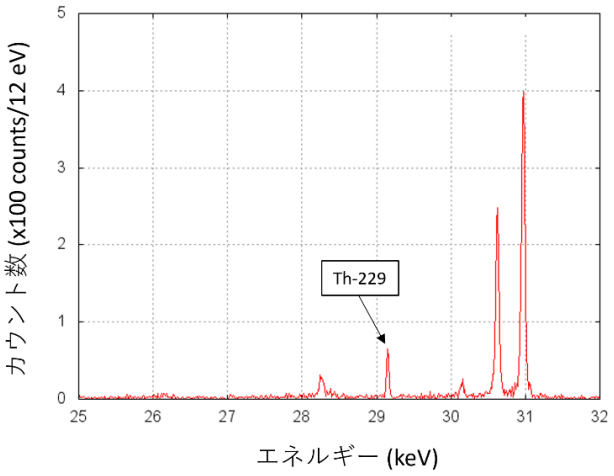


図 2　エネルギー分解能の改善した新しい TES 素子で観測した Th-229 のエネルギー29 keV のガンマ線スペクトル．

4. まとめ（Conclusion）

Th-229 のアイソマー状態のエネルギーを精度良く決定するため、TES 素子のエネルギー分解能の改善・ピクセル数の増強・線源強度の増強を行い、新たな測定を行った．一部のデータを解析したγ線スペクトルにより、測定対象である Th-229 のエネルギー29 keV ピークが観測されていることを確認した．今後は、残りのデータを解析し、前回よりも精度良く Th-229 の原子核遷移のエネルギーを決めることをめざす．

謝辞（Acknowledgement）

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 教授に感謝いたします．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．

引用文献（Reference）

[1] A. Yamaguchi *et al.* Phys Rev. Lett. **123**, 222501 (2019).

三元系ウラン遷移金属炭化物の結晶育成

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

Crystal growth of the ternary uranium transition metal carbides

Masashi Ohashi[1], Kenji Shirasaki[2]
[1]Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192
[2]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_2 (T=Fe, Ni, Co) ternary compounds by the arc melting method. $UNiC_2$ may not melt congruently because both compounds contain impurity phases. $UNiC_2$ crystallizes into the tetragonal $UCoC_2$-type structure with space group $P4/nmm$ [1], the annealed sample consists of $UNiC_2$ and U_2NiC_3 as the main and secondary phases, respectively. The lattice constants were obtained to be a = 3.512 Å, c = 7.339 Å. $UNiC_2$ may be a paramagnet because the magnetic susceptibility shows one maximum at T_N = 57 K where the antiferromagnetis transition occurs in U_2NiC_3 secondary phase[2].

1. 緒言（Introduction,）

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。UTC_2 は空間群 P4/nmm 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、PPMS により電気抵抗測定を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に $UNiC_2$ の磁化率及び電気抵抗率の温度依存性を示す。previous result は①, graphite, pellet はそれぞれ②,③の方法で作成した試料の測定結果である。磁化率測定において 57K で観測された異常は U_2NiC_3（T_N= 57K）[2]の反強磁性転移である。②,③は①と比べてこの異常が小さいが全く消滅している訳ではない。また粉末 X 線回折測定でも $UNiC_2$ 以外のピークが観測されており、この系の単相を得るのは極めて困難である。また②,③は 150 K 付近にも磁化率に異常が観測されている。この温度は電気抵抗で観測されているコブの温度に近いが、関連は不明である。

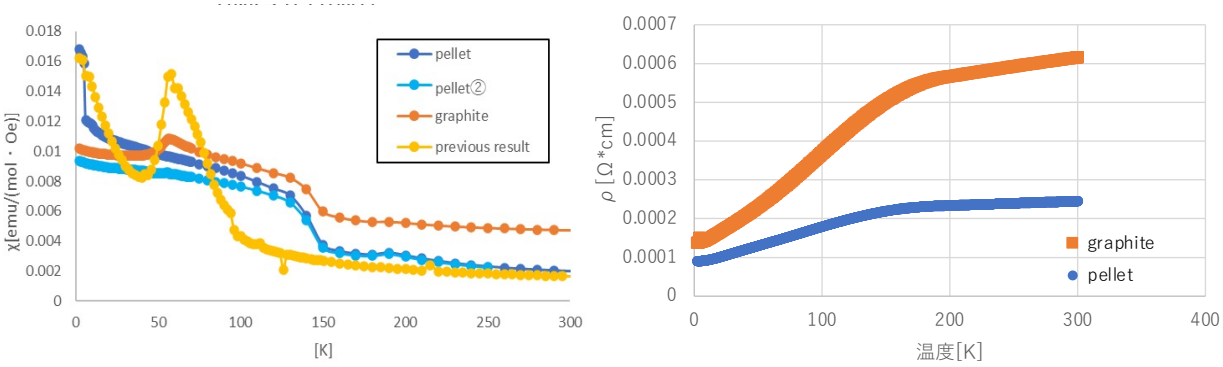


図 1　$UNiC_2$ の磁化率(左)と電気抵抗率(右)の温度依存性

$UFeC_2$ および $UCoC_2$ 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。しかし広い温度領域にて強磁性的な MH 曲線が観測されており、Fe や Co など強磁性不純物が溶け残っているかも知れない。そこで MH 曲線から磁化率の温度依存性を換算した。図 2(左)は $UFeC_2$ の測定結果である。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 と、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 $\partial M/\partial H$ を比較すると全温度領域で $M/H > \partial M/\partial H$ となった。また $\partial M/\partial H$ は温度によらない事から、少なくとも基底状態は強磁性ではなさそうである。また電気抵抗測定からも磁気相転移に伴う異常は観測されなかった。$UCoC_2$ は、M/H は 30K 以下で磁化率に強磁性的な振る舞いが観測されたが、$\partial M/\partial H$ は特に異常は観測されていない(図 3 左)。電気抵抗率にも特に異常が観測されないことから、何らかの不純物相の存在が示唆される。一方電気抵抗率では 140 K 付近に折れ曲がりが観測されており(図 3 右)、磁化率の測定結果との比較から、これは反強磁性転移によるものと示唆される。

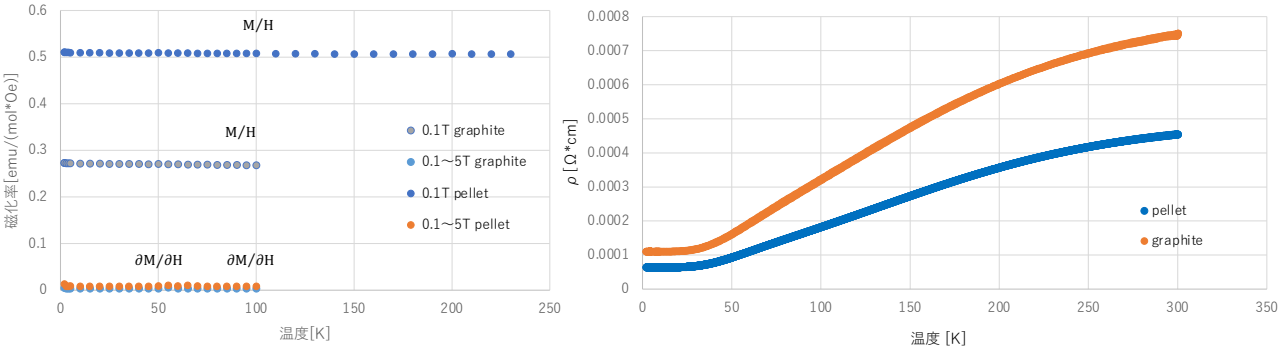


図 2　$UFeC_2$ の磁化率(左)および電気抵抗率(右)

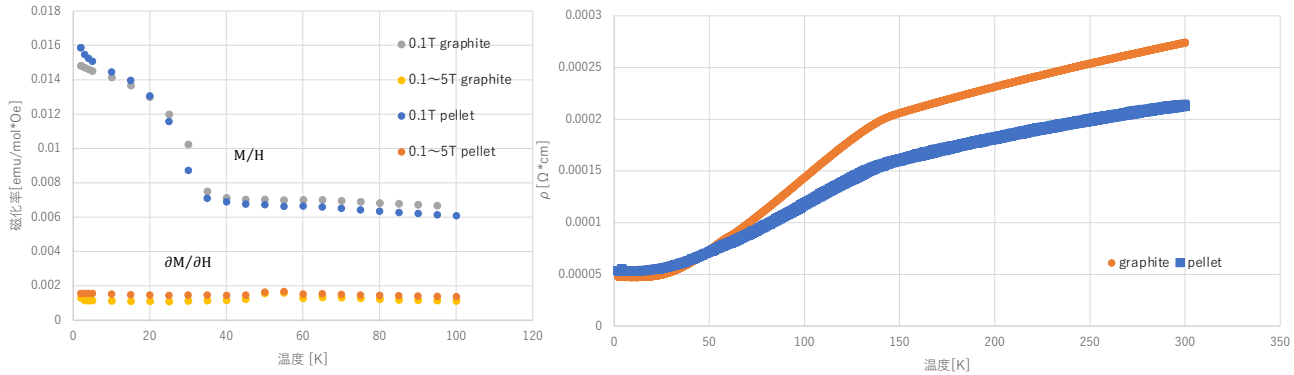


図 3　$UCoC_2$ の磁化率(左)および電気抵抗率(右)

4. まとめ（Conclusion）

UTC_2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。2019 年度(previous result)と比べると改善されたが、それでも単相試料は得られていない。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。UTC_2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。

引用文献（Reference）

1) M.H. Gerss and W. Jeitschko, Mat. Res. Bull., 21 (1986), 209.
2) T. Vomhof, R. Pottgen and W. Jeitschko, Journal of Alloy and Compounds, 196 (1993) 173.

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 澤村 慶安田 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, Kei Sawamura, Yuki Yasuda, Atsushi Shinohara, Yudai Shigekawa[1], Hidetoshi Kikunaga[2], Kenji Shirasaki[3]
Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043
[1]Nichina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN, Wako 351-0198
[2]Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826
[3]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: ^{229}Th, internal conversion, nuclear clock, isomer

For the study on the deexcitation process ofTh-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 are expected for Th-229m fluoride. We have prepared samarium and sometimes thorium (^{232}Th) fluoride precipitate samples with a diameter of 0.3-0.5 mm under various conditions; however, yields were not stably high. In 2020, by using new suction filtration tools made with PCTFE, we succeeded in stably preparing the fluoride precipitates of samarium and thorium with high yields. In addition, we tried to prepare thorium hydroxide precipitate samples for comparison with fluoride.

1. 緒言（Introduction,）

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 ^{229}Th 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 ^{229m}Th 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、フッ化物沈殿および水酸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 ^{233}U から ^{229}Th の分離調製の課題が進められており、本課題ではその ^{229}Th 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 0.5 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。本課題は、2020 年度で 2 年目となる。これまでに基礎実験としてサマリウムを用いた模擬実験や良い条件が見つかった際には ^{232}Th を用いた実験を進めてきた。しかし、収率が安定せず、^{229}Th の試料を用いて本番実験を行うためには安定して高い収率が得られる手法の開発、条件の決定

が必要であった。2020 年度は、これまでのテフロンの吸引ろ過器具に代わりより硬質のダイフロンを用いた旧ろ過器具を制作し、実験を行ってきた。サマリウムのみを用いた非放射性の試料に対しては SEM や EDX 装置による観察を行い、収率を求める際には ^{152}Eu の RI を加えて実験を行った。周辺温度や、沈殿生成を促進させるための攪拌時間など、様々な条件で実験を行い収率の改善と安定化に取り組んできた。さらに、フッ化物沈殿だけでなく、これまでの器具ではよい収率が得られなかった水酸化物沈殿の生成にも挑戦した。ただし、コロナウィルス感染拡大の影響があり、東北大学へ出張して本試料を作成するまでには至っていない。

3. 結果および考察（Results and discussion）

サマリウムを用いて直径 0.5 mm のフッ化物沈殿試料を、高収率で作製することに成功した。再現性もかなり高く、目的通りの径の試料の作製に成功している。そのため、^{232}Th を用いたテスト実験も実施し、その際には極少量の ^{228}Th や ^{229}Th 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ことから、本番の ^{229}Th を用いた実験にも期待が持てると考えている。^{232}Th に対しては、実際に半径 0.5 mm 内に 2 μg の沈殿試料の作成に成功しており、これは ^{229}Th に対して求めている量に匹敵する。

また、異なる化学形として水酸化物沈殿試料の作製にも挑戦している。水酸化物沈殿の試料では、収率が低く、また、途中で吸引されなくなってしまう点、再現性が悪い点などがまだ課題が残っている。フッ化物沈殿と異なり、沈殿の粘性が高く、小口径での吸引が難しくなっている可能性があり、より表面を滑らかにしたろ過器具の作製を考えている。

4. まとめ（Conclusion）

^{232}Th を用いた 0.5 mm の小口径沈殿線源の作製に成功した。今後、より確実性を上げるために実験条件の改善を進めつつ、Th-229 試料の作製と Spring-8 での照射実験を目指す。また、水酸化物沈殿試料においてもテスト実験を進め、再現性よく高収率での試料作製を目指す。

引用文献（Reference）

1) 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).

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, 砂賀 彩光　東北大金研 白﨑 謙次　東工大科学技術創成研究院 中瀬正彦

Synthesis of uranium phthalocyanine complex and measurements of its electronic states

T. Yamamura[1], C. Tabata[1], K. Shirasaki[2], M. Nakase[3], and A. Sunaga[1]
[1]Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 590-0494
[2]Laboratory for Alpha Emitters, Institute Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]Laboratory for Advanced Nuclear Energy, Institute for Innovative Research,
Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550

Keywords: uranium complexes, nuclear medicine, quantum chemistry computation

Phthalocyanine, which is a highly stable π-conjugated molecule, forms complexes with various metallic ions. Due to their high stability, phthalocyanine complexes hosting actinides as the central metal have attracted our attention in terms of their application to alpha therapeutic nuclear medicine. In addition, the interaction between the 5f electrons of the actinides and the pi-electrons of the ligands is an interesting topic from a pure basic science point of view. We have prepared the environment for the synthesis and electronic structure elucidation of uranium phthalocyanine complexes by setting up a sublimation refining furnace, which is essential for obtaining high purity crystals. We also determined the crystal structures of uranium phthalocyanine complexes and their cationic salts that we synthesized in the past. In the next year, we will use these results as a foothold to synthesize new uranium phthalocyanine complexes to clarify their physical properties.

1. 緒言（Introduction,）

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 遷移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）との境界でその特異性が顕になるかは自明ではない。このような立場に基づいて、特に凝縮系物質の性質が核医薬、放射性廃棄物の処理等の応用にどのように寄与し得るか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において必須である、抗体とリンクする安定な錯体の創出を目指すものである。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。一方、我々は、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。本課題では、マクロ量で得ることができないアクチニウム（+3 価、イオン半径：1.12Å）ではなく、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：1.05Å）、ウラン（+4 価、イオン半径：1.00Å）を中心金属元素として利用した研究を行っている。

2. 実験方法（Experimental procedure）

2020 年度は新たなウランフタロシアニン錯体の合成に向けて、昇華精製装置の作製とテストを行った。我々が考案した小スケールでのフタロシアニン錯体合成方法では、粗生成物を真空中における昇華によって精製を行うプロセスが必要である。昇華精製には温度勾配を付けた特別な電気炉を用いるため、市販の石英管やヒーター線を組み合わせてこれを作製した。亜鉛フタロシアニン錯体と、4 価ウランのアセチルアセトン錯体を用いて組み上がった電気炉の性能を評価するための試験運転を行った。

並行して、これまでに我々が合成したウランフタロシアニン錯体とそのカチオン塩について、X 線結晶構造解析を行った。測定は RIGAKU の IP 式回折計（R-AXIS RAPID Ⅱ）を用いて、窒素吹付けによって冷却された単結晶試料に対して行った。得られた回折強度データを用いて、直接法（SIR2014）により構造モデルを決定し、最小二乗法（Shelx）によってモデルを精密化した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

昇華精製装置の外観を図 1 に示す。$U(acac)_4$錯体での試運転の結果、オリーブグリーン色の微細結晶を昇華精製によって得ることができた。2021 年度は、装置をさらい改良し、より高温で長時間安定した環境を実現した上で、UPc_2錯体の精製を実施する。

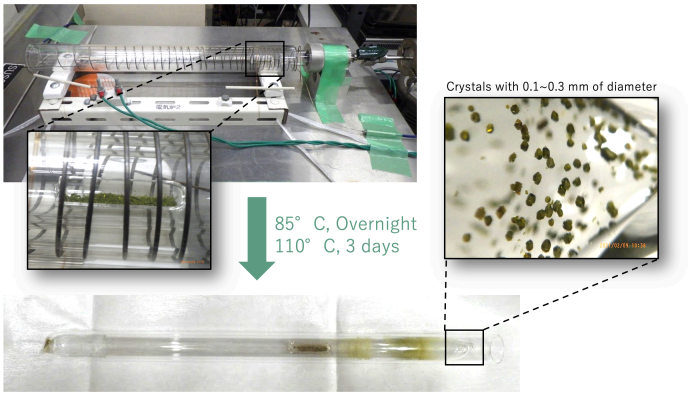


図 1: 作製した昇華精製用の電気炉と$U(acac)_4$錯体での試運転の様子。

UPc_2 錯体およびそのカチオン種$[UPc_2][BF_4]$についての結晶構造解析の結果、どちらの物質においても、2 つの Pc 分子に U^{4+}イオンが挟まれたサンドイッチ構造が整列した結晶構造をとることが確かめられた。前者の中性錯体では、先行研究による報告 [1, 2] と同様の、サンドイッチ構造が斜めに重なるようにして配列した単斜晶の構造が得られた。後者のカチオン種では、より対称性の高い正方晶の構造（図 2）をとることが明らかになった。今後、輸送特性測定やBF_4^-とは異なるアニオンについての電解酸化 UPc_2 錯体の合成などを通して本系の電子・構造物性を調べる。また、量子化学計算による構造最適化等の理論的な研究にもすでに着手しており、実験と理論の両輪で本系の電子状態にアプローチしていく予定である。

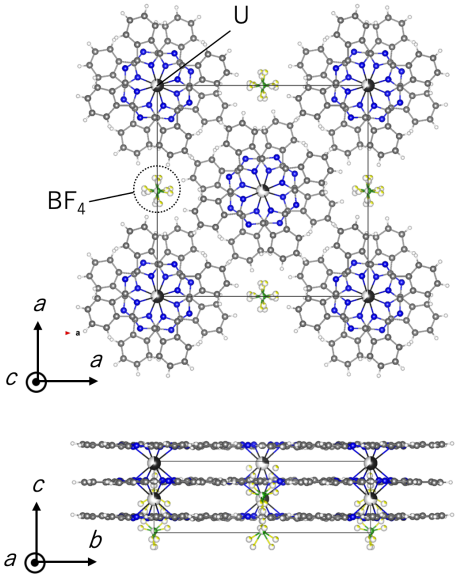


図 2: U 塩酸水溶液の電解還元用セル（左）と電解により得られた 3 価の U 溶液（右）

4. まとめ（Conclusion）

ウランフタロシアニン錯体の合成と電子状態解明に向けて、高純度な結晶を得るために必須の昇華精製炉を立ち上げ、合成の環境整備を実施した。また、我々が過去に合成したウランフタロシアニン錯体とそのカチオン塩の結晶構造を決定した。次年度はこれらの成果を足掛かりにして新たなウランフタロシアニン錯体の合成と物性解明を実施する。

謝辞（Acknowledgement）

この研究は、金属材料研究所アルファ放射体実験室室長の白崎謙次講師、同室員の高橋晃氏、永井満家氏の協力のもと実施されました。

引用文献（Reference）

[1] A. Gieren and W. Hoppe, J. Chem. Soc., Chem. Commun. D **8** (1971) 413.

[2] I. S. Kirin *et al*., Zh. Struk. Khim. **15** (1973) 486.

カイラルなウラン錯体の合成と結晶構造・磁気特性評価

研究代表者：京大複合研 田端 千紘

Synthesis and characterization of uranium complexes with chiral crystalline and magnetic structures

Chihiro Tabata
Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 590-0494

Keywords: uranium complexes, chiral compounds, *f*-electron systems

In magnetic materials with chiral crystal structure, a peculiar magnetic order state can be realized reflecting the modulation of the electronic state due to the violation of the inversion symmetry. The aim of this project is to expand the research target of such chiral magnetic materials to $(5f)^1$ configuration uranium complexes and to explore the new possibility of complex compounds as chiral magnetic materials. In the fiscal year 2020, electroreduction of uranium in hydrochloric acid and synthesis of uranium (IV) and uranium (VI) complexes were carried out outside the glove box, which are preparatory experiments of synthesis of chiral magnetic complexes of uranium with $(5f)^1$ configuration and characterization of their crystal structures and magnetic properties.

1. 緒言（Introduction,）

カイラルな結晶構造を有する磁性体では、反転対称性の破れに起因する電子状態の変調を反映した特異な磁気秩序状態が実現することがある。代表的なものとして、磁気スピンが渦上に秩序したトポロジカルな磁気秩序状態である磁気スキルミオンが、複数の遷移金属化合物で見つかっており、注目されている。これらの秩序が実現した系は、トポロジカルホール効果やスキルミオンの物質中の駆動現象などの新奇物性発現の観点から、新たな磁気デバイス等への応用の可能性も期待されている。本研究では、これまで金属間化合物と酸化物に限られていた、上記のようなカイラル磁性体の研究対象を錯体化合物に広げ、カイラル磁性体としての錯体化合物の新たな可能性を探索することを目的とする。カイラルな構造を持つ磁性錯体についてはこれまでに多数の研究報告例があるが[1,2]、ウラン系での報告例はごく限られている[3]。ウラン系化合物ではウランの 5f 電子が磁性を主に担うが、金属間化合物ではウランは 4 価あるいは 3 価（またはその中間の価数）をとることがほとんどであり、5f 電子配置としては$(5f)^2$と$(5f)^3$の間の系しか研究されてこなかったため、最も基本的な$(5f)^1$配置での知見は十分得られていない。本課題では、(5f)1 配置をとる 5 価のウランのカイラルな磁性錯体の合成を行い、その結晶構造および磁気特性を評価することで、これら未踏領域にアプローチすることを目指す。

2. 実験方法（Experimental procedure）

2020 年度は課題初年度として、まずは 4 価および 6 価のアセチルアセトナトウラン錯体の合成を通して、錯体合成操作の最適化を行った。酸化ウラン粉末を出発物質として使用し、これを塩酸または硝酸に溶解させた後、配位子試薬（アセチルアセトン）と混合させた。これに水酸化ナトリウム水溶液を滴下することで pH 調整を行い、錯体を析出させた。析出した錯体結晶を有機溶媒で再結晶させることで精製した。4 価錯体の場合は、配位子試薬と混合する前に電解還元処理を行い、ウランの酸化数をいったん 3 まで変化させ、一日以上おいて 4 価に戻した溶液を調整し使用した。

この他に、大気中で不安定な 5 価ウランの取り扱いに必須であるグローブボックスの立ち上げに向けての調整を実施した。並行して、ウランの価数調整を行うための電解装置一式を申請者の所属先実験室にも設置・立ち上げを行い、グローブボックス中での電解をスムーズに行うための準備を進めた。

3. 結果および考察（Results and discussion）

再結晶操作によって得られた錯体の外観を図 1 に示す。6 価ウラン錯体は明るい橙色を、4 価ウラン錯体は若草色を呈しており、ウランの価数を明確に反映した外観の結晶が得られた。収率はおおよそ 5 割から 7 割程度であった。ウラン塩酸溶液の電解還元については、電解開始時に明るい黄色であった溶液が、電解開始後の時間経過とともに徐々に黄緑色→緑色→緑色を呈した黒色→赤紫色と変化していく様子が観察された。赤紫色は 3 価ウランの色であり、この色を確認することで 6 価ウランが残存していないものとみなすことができる。図 2 に電解還元で得られた 3 価ウランの塩酸溶液の外観を示す。今後、5 価錯体を合成する際には、同様の操作を雰囲気制御したグローブボックス中で行い 5 価溶液を調整し、原料として使用する。

図 1: 合成した $UO_2(acac)_2$ 錯体（左）と $U(acac)_4$ 錯体（右）

図 2: U 塩酸水溶液の電解還元用セル（左）と電解により得られた 3 価の U 溶液（右）

4. まとめ（Conclusion）

$(5f)^1$ 電子配置を持つ 5 価ウランのカイラル錯体合成に向けて、準備実験として大気中で合成可能な 4 価錯体と 6 価錯体の合成を通して、合成手順の最適化を行った。並行して、ウランの価数調整のための電解還元装置を立ち上げ、実際に塩酸溶液中のウランが 3 価まで還元できることを確認した。次年度以降、これらの基礎技術をもとにしてグローブボックス中での操作を実施し、5 価錯体の合成を試みる。

謝辞（Acknowledgement）

この研究は、金属材料研究所アルファ放射体実験室室長の白崎謙次講師、同室員の高橋晃氏、永井満家氏の協力のもと実施されました。

引用文献（Reference）

[1] C. M. Liu *et al*., Inorg. Chem. 52, 8933 (2013).

[2] M. Feng *et al*., Inorg. Chem. 58, 10694 (2019).

[3] S. Carretta *et al*., J. Phys.: Condens. Matter 25, 486001 (2013).

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

研究代表者：東北大院理 木村 憲彰
研究分担者：東北大院理 壁谷 典幸　京大院理 石田 憲二　東北大金研 白崎 謙次

New Aspects on the Border of Magnetism Order in Itinerant-Electron Uranium Compounds

Noriaki Kimura, Noriyuki Kabeya, Fumika Ito, Kenji Ishida[1], Kenji Shirasaki[2]
Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578
[1]Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: quantum criticality, itinerant-electron metamagnetism, superconductivity

We report single crystal growth and superconducting properties of $LaCoSi_2$ that is a reference material of itinerant-electron nearly- or weakly-ferromagnet $UCoSi_2$. The electrical resistivity and specific heat measurements revealed that $LaCoSi_2$ is a typical BCS superconductor with $T_c = 1.2$ K, $H_{c2} = 0.18$ T and $\kappa_{GL} = 1.3$.

1. 緒言（Introduction）

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。この遍歴強磁性の量子臨界点あるいは量子相転移点近傍では、エキゾチックな超伝導など新奇な量子状態の舞台となることが期待できる。これまで、このような強磁性に近い物質がこれまでいくつか見出されているが、新たな候補物質として $UCoSi_2$ が報告されている[1,2]。我々はこの物質の単結晶育成とその新奇な物性の探索を目指しているが、前段階として、同じ結晶構造をもつ $LaCoSi_2$ の単結晶を育成し、物性評価を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$LaCoSi_2$ は直方晶 $CeNiSi_2$ 型結晶構造（空間群$Cmcm$）（図 1）、$UCoSi_2$ と同じ結晶構造をもつ[3]が、これまで単結晶育成および物性の報告はない。我々はテトラアーク炉においてチョクラルスキー引き上げ法によって単結晶を育成した。引き上げた試料は、粉末 X 線解析（XRD）により $CeNiSi_2$ 型結晶構造の単相であることを確認し、ラウエ法により結晶方位を決定、電気抵抗測定用にc軸に長い棒状試料を、比熱測定用にb軸に垂直な平板上の試料を切り出した。電気抵抗は直流四端子法で、比熱は断熱法でそれぞれ測定した。

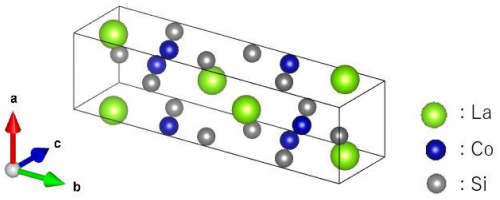


図 1　$LaCoSi_2$ の結晶構造。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 2 に電気抵抗の温度依存性を示す。1.2 K で超伝導による抵抗のドロップが観測された。さらにさまざまな磁場中で電気抵抗の温度依存性を測定し、ゼロ抵抗となる温度を超伝導転移温度T_cと定義して、図 3 のような超伝導相図を作成した。この図より、上部臨界磁場H_{c2}を 0.18 T と見積もった。

この超伝導がバルクからのものであることを確かめるために比熱の測定を行った。図 4 に示すようにT_cで超伝導によるジャンプが観測され、バルクによるものであることが確かめられた。、T_c以下の比熱の振る舞いは、$C_{el} = \gamma_{res}T + aT^{1/2}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_BT}\right)$でよくフィッティングできた。

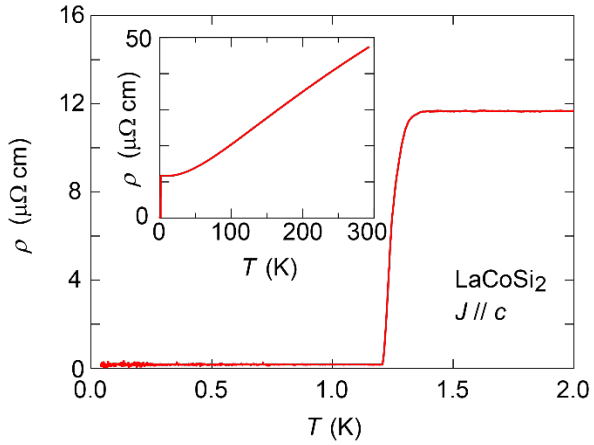


図 2　$LaCoSi_2$ の電気抵抗の温度依存性。

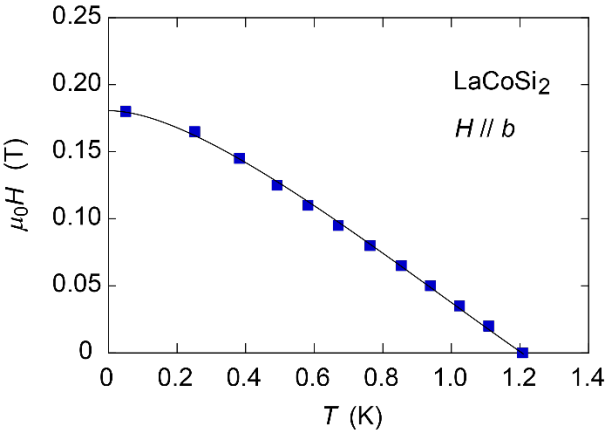


図 3　$LaCoSi_2$ の超伝導相図。

ここで、C_{el}は比熱のデータから格子比熱（βT^3）の成分を差し引いた残り、γ_{res}は残留比熱係数、aは適当な係数、Δは超伝導ギャップ、k_Bはボルツマン定数である。右辺第 2 項は BCS 超伝導の比熱の温度依存性をよく再現する近似関数であり、$LaCoSi_2$ が BCS 超伝導であることを示している。このことは、比熱のとびが$\Delta C/\gamma T_c = 1.36$と BCS 理論の 1.43 に近いことからもわかる。ここでのγはT_c以上で見積もった電子比熱係数からγ_{res}を差し引いたものである。なお、0.2 K 以下の比熱のアップターンは Co の核比熱と考えられるため、フィッティングの際はこの温度域のデータは除外した。残留比熱の起源は現時点でよくわからないが、不純物の可能性がある。

比熱の振る舞いから熱力学的臨界磁場H_cを 0.10 T と見積もった。これとH_{c2}より、GL パラメータ$\kappa_{GL} = 1.3$と見積もり、$LaCoSi_2$ の超伝導は Type-II であることを確認した。

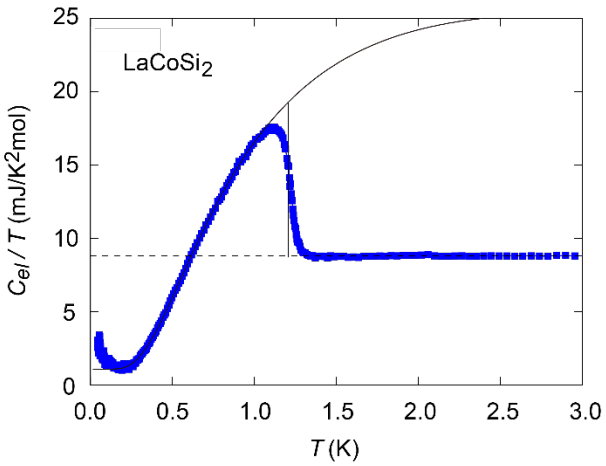


図 4　$LaCoSi_2$ の電子比熱（C_{el}/T）の温度依存性。実線は BCS モデルによるフィット。

4. まとめ（Conclusion）

$LaCoSi_2$ の単結晶を育成し、電気抵抗と比熱の測定から $LaCoSi_2$ が$T_c = 1.2$ K、$H_{c2} = 0.18$ T、$\kappa_{GL} = 1.3$の BCS 型 Type-II 超伝導であることを明らかにした。今後は $UCoSi_2$ の単結晶を育成し、極低温領域における磁気特性を明らかにしていきたい。

謝辞（Acknowledgement）

本研究は伊東史果氏との共同研究によって行われました。ここに感謝の意を表します。

引用文献（Reference）

1) A. P. Pikul, D. Kaczorowski, Phys. Rev. B **85** (2012) 045113.

2) 青木大, 本多史憲, 仲村愛, 清水悠晴, 本間佳哉, 李徳新, A. Maurya, 佐藤芳樹, 日本物理学会第 74 回年次大会 (2019) 14aS302-3.

3) A. V. Morozkin, Y. D. Seropegin, A. V. Gribanov, I. A. Sviridov, J. M. Kurenbaeva, A. L. Kurenbaev, J. Alloys Compd. 264 (1998) 190.

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[1], Kenji Shirasaki[2], Yuichi Niibori[1]
[1]Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: uranium, europium, calcium-silicate-hydrate, fluorescence, immobilization

Calcium-silicate-hydrate (CSH) is one of the most important materials for the immobilization of radionuclides. This present study examined the sorption of europium onto CSH by fluorescence spectrometry, to compare with the interaction of uranium and CSH. In the sorption experiments, CSH samples were prepared with the given Ca/Si molar ratio (0.4-1.6) by mixing CaO and fumed silica, and the liquid/solid ratio was set to 20 mL/g. After curing CSH samples for 7 days, the concentration of europium in the samples adjusted to 1 mM. After 7 days of the sorption period, the solid phase was separated from the liquid phase by centrifuging, and the fluorescence of europium contained in CSH was analyzed. In the experimental results, the fluorescence decays of europium with CSH became longer than those in europium hydroxide in the absence of CSH. Moreover, the peak splitting around 618 nm in fluorescence spectra, which indicates the incorporation of Eu into the structure of CSH, gradually disappeared as the Ca/Si molar ratios decreased. On the other hand, the fluorescence decays of uranium with CSH became longer with the increase of the Ca/Si rations. In addition, those for the lower Ca/Si molar ratios were close to that of uranium hydroxide, in other words, the formation of uranium compounds will change with the Ca/Si molar ratios of CSH. These suggest that the Ca/Si molar rations of CSH significantly influence on the sorption of radionuclides onto CSH.

1. 緒言

放射性廃棄物処分システムにおいて，セメント系材料は廃棄物の固化処理や埋設施設の構築に多用される．このセメント系材料の主成分がカルシウムシリケート水和物($CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$，以下 CSH)であり，種々の放射性核種と CSH との相互作用について多くの研究がなされてきている．しかしながら，福島第一原子力発電所から発生する事故廃棄物に相当量含有するとされるウランとの相互作用については，未だ知見が乏しい状況にある．これは，従来の放射性廃棄物処分においてウランが線量評価上寄与の小さい核種とされ，ウランの閉じ込めについては着目されてこなかったことによる．そこで本研究では，CSH とウランの相互作用について，蛍光分光分析や液相分析により検討を進めてきている．2018 年度は，CSH 中の Ca と Si のモル比(Ca/Si モル比)や養生時間をパラメータとして収着挙動を調べ，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ことを明らかにした．2019 年度には，炭酸イオンの影響を考慮した収着実験より，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ことを示した．これらの検討に続いて 2020 年度は，ウランとの比較として，蛍光分光分析に供することのできるユウロピウムを用いた CSH との相互作用について検討した．ユウロピウムは三価のランタノイド元素であり，処分システムの性能評価において重要核種とされるアメリシウムの化学アナログとしてもしばしば用いられる．

2. 実験方法

CSH へのユウロピウムの収着実験はバッチ式により行い，手順等は前年度までのウランを用いた検討を参考に設定した．CSH の調製条件は，液固比 20 となるように液相量合計 30 mL および固相量合計 1.5 g とし，固相の Ca/Si モル比は 0.4，0.8，1.2，1.6 とした．酸化カルシウム粉末(CaO)およびアモルファスシリカ粉末(ヒュームドシリカ，SiO_2)を所定の Ca/Si モル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 50 mL)を使用した．このように調製した 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 7 日間養生した．養生後，これらの CSH 試料にユウロピウム濃度 1 mM になるように硝酸ユウロピウム溶液(安定同位体，$Eu(NO_3)_3$)を添加して収着実験を開始した．このとき，CSH 試料が酸性になることを防ぐために，硝酸ユウロピウム溶液の酸性度を中和するように水酸化ナトリウム溶液を同時に添加した．収着期間は 7 日間とし，CSH 試料養生時と同様の条件で恒温振とう機により振とうした．その後，遠心分離を 3000 rpm で 10 分間行って固液を分離した．液相は，さらに 0.20 μm メンブレンフィルターにて濾過した後，ICP-AES によりユウロピウム，カルシウム，ケイ素の濃度を測定した．なお，ユウロピウムは液相中に検出されず，カルシウムおよびケイ素の濃度についてはユウロピウムの有無による差異は確認されなかった．また，蛍光分光分析によって固相に含有するユウロピウムの蛍光スペクトル，および，波長 592 nm における蛍光減衰挙動を調べた．これらの実験操作においては，地下の冠水環境を想定して，CSH 試料は調製から分析に供するまで乾燥過程を経ることがないように留意した．

3. 結果および考察

図 1 は，収着実験後の CSH に含有するユウロピウムの蛍光減衰挙動であり，CSH が共存しない水酸化ユウロピウム(ユウロピウム溶液を pH 13 程度にして生成)の蛍光減衰挙動，および，ユウロピウムイオン(酸性溶液中で Eu^{3+}の状態にある)の蛍光減衰挙動 [1]も併せて示している．また，比較として既往研究から引用した図 2 は，調製から 8 日間養生した CSH 試料にウラン溶液($^{238}UO_2^{2+}$)を 1 mM になるように添加して 7 日間収着させた場合の，CSH と共存するウランの蛍光減衰挙動である [2]．これらの蛍光減衰強度については，比較しやすいようにいずれも最大強度で規格化している．ユウロピウムは pH 6 以上で加水分解して水酸化ユウロピウムとなることが知られており，本研究において CSH 調製および収着実験後の pH が 10～12.5 程度であったことから，収着実験時に添加したユウロピウムが水酸化物として沈澱していることも考えられた．しかし，図 1 に示すように，CSH と共存するユウロピウムの蛍光減衰はいずれも水酸化ユウロピウムのものより顕著に遅くなった．すなわち，このことは CSH と共存するユウロピウムは水酸化ユウロピウムとは大きな違いがあると言える．一般に，ユウロピウムがユウロピウムイオンとして溶存する場合，周囲に水分子が多く存在するため，ユウロピウム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って緩和され，結果として図 1 に示すように非常に速やかな蛍光減衰が観察される．これを考慮すると，CSH と共存するユウロピウムは，ユウロピウムイオンや水酸化ユウロピウムと比べて周囲の水分子が顕著に少なくなっていると言え，CSH と相互作用して取り込まれていることが示唆される．

一方，図 2 の CSH と共存するウランの蛍光減衰挙動も，水酸化物よりも緩やかになっているものの，ユウロピウムの場合と比べて変化幅が小さいことがわかる．加えて，ウランの蛍光減衰挙動は Ca/Si モル比に依存した変化がユウロピウムの場合と比べて明確であり，低 Ca/Si モル比では蛍光減衰が大幅に緩やかになるものの，高 Ca/Si モル比では水酸化物に近くなった．既往研究 [1]に指摘しているように，pH 11 以上ではウラン水酸化物と水酸化

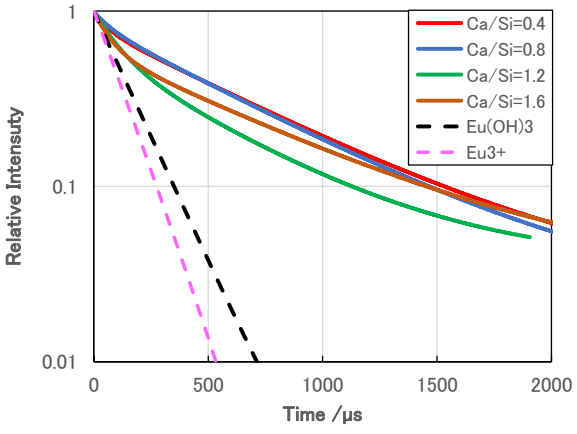


図 1　CSH と共存するユウロピウムの蛍光減衰挙動
(Eu^{3+}のデータは Taneichi et al.[1]より引用)

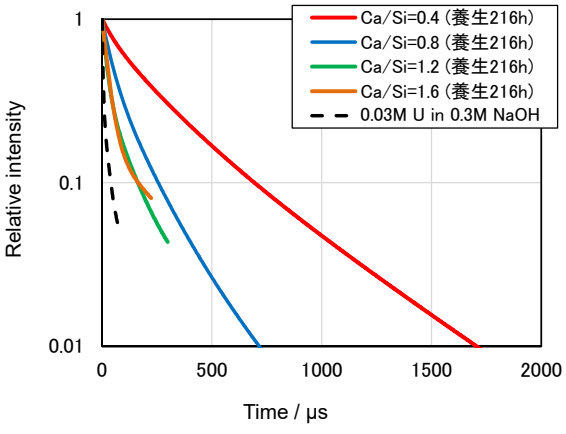


図 2　CSH と共存するウランの蛍光減衰挙動 [2]

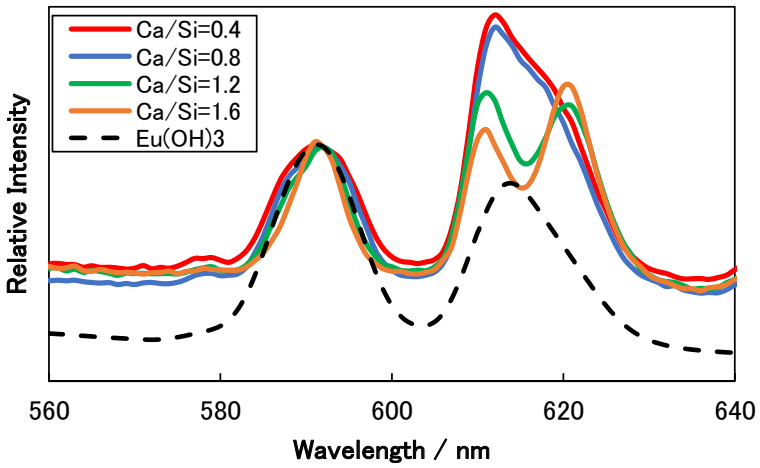


図 3　CSH と共存するユウロピウムの蛍光スペクトル

カルシウムより二ウラン酸カルシウム(CaU_2O_7)が生成することより [3]，図 2 に示す CSH 内のウランは水酸化物から二ウラン酸カルシウムへ変化する途上にあり，CSH への取り込みがユウロピウムよりも緩慢であるとも言える．

図 3 は，収着実験後の CSH に含有するユウロピウムの蛍光スペクトルであり，CSH が共存しない水酸化ユウロピウムのスペクトルも併せて示している．これらの蛍光スペクトルは，比較のため，波長 592 nm におけるピーク強度により規格化している．図 3 に示すように，励起されたユウロピウムの 4f 電子の遷移に由来にする 618 nm 付近のピークが Ca/Si モル比によって変化しており，高 Ca/Si モル比では分裂が顕著になった．これは，通常縮退している当該ピークにおいて，固相に取り込まれたユウロピウムの電子が周辺原子の電子とクーロン相互作用して縮退が解けることにより観察されるスペクトルピークの分裂(シュタルク分裂)と考えられる．このようなシュタルク分裂の変化は，Ca/Si モル比によって CSH へのユウロピウムの取り込まれ方が異なることを示唆する．今回ウランに関しては蛍光スペクトル変化を取得していないものの，既往研究にて，CSH とウランが共存する場合には，低 Ca/Si モル比ではウラノフェン(Uranophane，$Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$)が，高 Ca/Si モル比では二ウラン酸カルシウムが生成する可能性があることを指摘している．これらのことから，ウランやユウロピウムのような核種と CSH の相互作用においては，CSH の Ca/Si モル比が大きく影響することが改めて確認された．

4. まとめ

CSH へのユウロピウムの収着挙動について蛍光分光分析を主とした実験を行い，ウランと CSH の相互作用とも比較検討した．そして，低 Ca/Si モル比の CSH へのウランの取り込みがユウロピウムより緩慢であること，および，これら核種の取り込みには CSH の Ca/Si モル比が大きく依存することが示唆された．このことより，処分システムにおける CSH による核種の閉じ込めに関しては，Ca/Si モル比に影響の大きい地下環境条件や CSH 生成過程などについて明らかにしていく必要がある．

謝辞

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．

引用文献

1) Tayoi Taneichi, Taiji Chida, Yuichi Niibori: Estimation of Sorption Behavior of Europium onto Ca-Al-Si Hydrate by Fluorescence Analysis, Proceedings of WM2019, Paper No. 1922, 1-10 (2019).
2) 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).
3) 牧俊夫、矢野正行：CaO-Al2O3-SO3 系仮焼粉末による水溶液中のウランの回収，*窯業協会誌*，**89**(11)，585-594 (1981).

トリウム 229 原液の調製と Pb-212 ジェネレータの開発

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[1], Masato Asai[2], Kazuaki Tsukada[2], Kenichiro Yasuda[2], Hayato Ikeda[1,3], Kenji Shirasaki[4], Yoshitaka Kasamatsu[5], Takahiro Teramoto[6], Atsushi Toyoshima[6], Kojiro Nagata[6], Koshin Washiyama[7], Yudai Shigekawa[8], Hiromitsu Haba[8], Atsushi Yamaguchi[9]
[1]Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826
[2]Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1192
[3]Cyclotron and Radioisotope Center, Tohoku University, Sendai 980-8578
[4]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[5]Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043
[6]Institute for Radiation Sciences, Osaka University, Toyonaka 560-0043
[7]Fukushima Global Medical Science Center, Fukushima Medical University, Fukushima 960-1295
[8]Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN, Wako 351-0198
[9]Quantum Metrology Laboratory, RIKEN, Wako 351-0198

Keywords: Th-229, Ac-225, stock solution, chemical separation

Thorium with mass number 229 (Th-229, $T_{1/2}$: 7932 y) has a nuclear-excited state with an excitation energy of approximately 8 eV, which is much lower than that of other nuclides, and is expected to be utilized for a very precise nuclear clock. In addition, the decay series of Th-229 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. If a stock solution of Th-229 is available, these experiments will be carried out efficiently. In FY 2019, we separated approximately 3.5 MBq (~480 μg) of Th-229 from 5.5 g of U-233 material. However, it is not clear if Th-229 has been recovered completely. In this study, we estimated the amount of Th-229 in the 5.5 g of U-233 material before the chemical separation by using the Th-229/Th-228 and U-233/U-232 ratios. As a result, the chemical yield was found to be about 36%, indicating that recovery of Th-229 was needed.

1. 緒言

質量数 229 のトリウム（Th-229，$T_{1/2}$: 7932 y）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 [1]）を持つ核異性体 Th-229m が知られている。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”時計などの応用が期待されている。また，Th-229 の壊変系列には，近年核医学分野で注目されるα治療用核種 Ac-225（$T_{1/2}$: 10 d）や Bi-213（$T_{1/2}$: 46 min）が含まれており，Th-229 原液さえあればこれらの核種をミルキングにより定期的に製造することができる。現在，多量の Th-229 を購入することは難しいため，入手するためには長期間放置して娘核種を成長させた U-233（$T_{1/2}$: 1.592×10^5 y）から分離する必要がある。

我々は 2017 年度から 2019 年度にかけて日本原子力研究開発機構が所有している約 630 mg および約 5.5 g の U-233 から約 340 kBq（~47 μg，以下 Th-229 原液①）および約 3.5 MBq（~480 μg，以下 Th-229 原液②）の Th-229 をそれぞれ分離した [2) 3)]。このうち約 630 mg の U-233 はその取扱い記録から，成長した Th-229 量を見積もることができ，ほぼ Th-229 原液①として回収できている。それに対して，約 5.5 g の U-233 は海外から購入してから分離時点まで使用した形跡がなかったため，U-233 を精製してから Th-229 が成長した期間が不明である。また，約 5.5 g の U-233 は不純物の U-232 の割合が多く(U-232/U-233 原子数比: 22.8 ppm)，U-232 の娘核種の放射能が強い

ため，U-233 試料中の Th-229 をγスペクトロメトリーにより定量することも難しい。そのため，U-233 中に成長した Th-229 量を見積もることができず，Th-229 原液②の回収率は求められていない。

そこで本研究では，U-233 とその娘核種の Th-229，および U-232 とその娘核種 Th-228 の逐次壊変を利用して約 5.5 g の U-233 から Th-229 を成長させた時間を求めた。さらに，その Th-229 を成長させた時間を用いて，U-233 中に成長した Th-229 量を求め，Th-229 原液②の回収率を見積もったので報告する。

2. 実験方法

2019 年度に分離を行った Th-229 原液②を陰イオン交換カラム法で精製して娘核種を除去した。この時，2.5 mL のカラムサイズではトリウム同位体が全量吸着せずに一部抜けてきたことから Th-229 原液②には数百 mg の Th-232 が含まれていたことがわかった。精製した Th-229 原液②の一部を分取して，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α線源に調製した。α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^2)，および 4096 ch の波高分析器を用いて行った。

3. 結果

Th-229 原液②から作成した線源のαスペクトルを図 1 に示す。α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，Th-228／Th-229 の原子数比は 0.002624 と求められた。

逐次壊変の式より，U-232／U-233 の原子数比（N_{232}/N_{233}）および Th-228／Th-229 の原子数比（N_{228}/N_{229}）の関係式は以下の様に表せる。

$$\frac{N_{228}}{N_{229}} = \frac{\lambda_{228}(\lambda_{233}-\lambda_{229})}{\lambda_{229}(\lambda_{232}-\lambda_{228})}\frac{N_{232}}{N_{233}}\frac{\left(e^{-\lambda_{232}t}-e^{-\lambda_{228}t}\right)}{\left(e^{-\lambda_{233}t}-e^{-\lambda_{229}t}\right)}$$

ここで，λ_{228}，λ_{229}，λ_{232}，λ_{233}は，それぞれ Th-228，Th-229，U-232，U-233 の壊変定数，tは求める成長時間である。N_{232}/N_{233}は昨年度 U-233 試料のαスペクトロメトリーで求めている(U-232/U-233: 22.8 ppm)。ここに Th-228／Th-229 の原子数比を代入してtについて解くと，U-233 から Th-229 を成長させた時間は約 57.5 年となる。

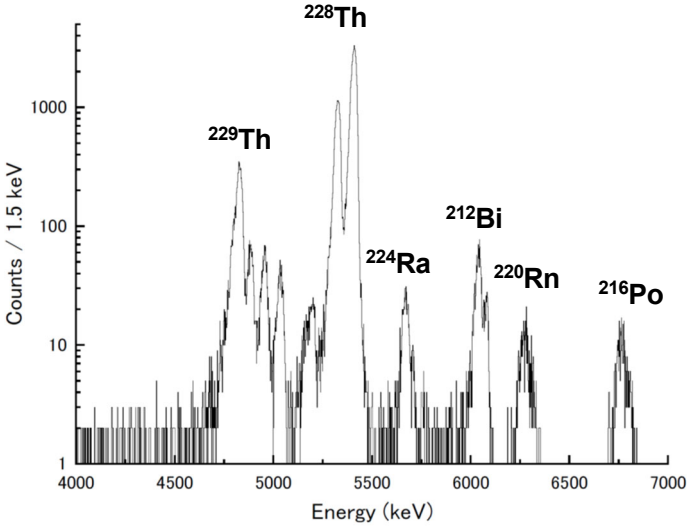


図 1. Th-229 原液②から作成した線源のαスペクトル

5.5 g の U-233 から 57.5 年間 Th-229 を成長させると，9.85 MBq の Th-229 が生成しているはずである。しかしながら，Th-229 原液②の Th-229 量は 3.5 MBq であり，回収率は約 36%であることがわかった。これは Th-229 原液②を陰イオン交換カラム法で U-233 から分離しているが，Th-229 原液②には U-233 を中性子照射で製造するときの標的核由来と考えられる Th-232 が多く含まれているため，陰イオン交換カラムが飽和して，吸着せず流れ出たことが原因だと考えられる。また，Th-232 が含まれている分，U-233 の重量が想定よりも少なかった可能性もある。現在，U-233 から Th-229 の分離手順を精査して，分離の際に出てきた各フラクションの中から Th-229 を再回収することを検討している。

Th-229 原液②の回収率は十分とは言えないが，2017 年に分離した Th-229 原液①の 10 倍程度の Th-229 量は得られている。現在，Th-229 原液①と同様にアルファ放射体実験室での共同利用に供されている。

引用文献

1) B.R. Beck et al., Phys. Rev. Lett. 98, 142501 (2007).; B.R. Beck et al., Proc. 12th Int. Conf. Nuclear Reaction Mechanisms LLNL-PROC-415170 (2009). 2) 菊永他，東北大・金研・共同研究報告書(2017) 3) 菊永他，東北大・金研・共同研究報告書(2019). 4) H. Kikunaga et al., Appl. Radiat. Isot. 67, 539 (2009).

ペロブスカイトスラブ型酸化物 $Sr_2(Ta,Nb)_2O_7$ 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

Local structure and domain structure in perovskite slab oxides $Sr_2(Ta,Nb)_2O_7$

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

Doping effects of rare-earth elements into Y sites on hexagonal manganite $YMnO_3$ ceramic samples were investigated by transmission electron microscopy with electron diffraction as well as x-ray diffraction technique. Zr ions was successfully substituted into Y sites, resulting in the suppression of superlattice reflection peaks associated with the structural and ferroelectric phase transition in this system. On the other hand, Rietveld structural refinements based on x-ray diffraction profiles implied that due to Mn^{3+} trimerization and displacements of Y ions were insufficiently suppressed, which was also supported by electron diffraction patterns.

1. 緒言（Introduction,）

強磁性、強誘電性、強弾性などの複数の強的な性質が同一の系に共存している物質をマルチフェロイック物質と呼ぶ。このマルチフェロイック物質は、その特異な性質のために、スピントロニクスや磁電センサーなどへの応用が見込まれるため、大きな注目を集めている。六方晶マンガン酸化物の一種である $YMnO_3$ はマルチフェロイック物質の一種であり、その特異な性質のため基礎だけでなく応用的な側面からも精力的な研究が行われている[1]。従来の研究から、本系における超構造に関係した 3 種類の反位相ドメインと 2 種類の強誘電ドメインで形成されるクローバーリーフドメイン構造が見いだされており、そのユニークな方向性規則配列を反映して様々な興味深い物性が報告されている[1]。一方、本系における強誘電および構造相転移温度は約 900 K であり、ドメイン構造の本質的な理解に必要な生成・消滅過程の直接観察は困難である。そこで本研究では、Y サイトの一部を他の元素で置換した六方晶 $Y_{1-x}M_xMnO_3$ (M = La, Gd, および Zr)の作製を行い、MnO_5 多面体傾斜を抑制することにより強誘電・構造相転移温度の低下を試みた。具体的には、それぞれの元素を置換したセラミックス試料を作製し、その結晶構造とナノ構造について粉末 X 線回折法および透過型電子顕微鏡法により調べた。

2. 実験方法（Experimental procedure）

本研究には、固相反応法により作製した $Y_{1-x}M_xMnO_3$ (x = 0.05, 0.10 : M = La, Gd, Zr)セラミックス試料を用いた。得られた試料の平均結晶構造測定は、粉末 X 線回折装置(Rigaku SmartLab)を用いて行った。得られた粉末 X 線回折の結果について、リートベルト精密構造解析を実施した。また局所構造およびナノ構造の観察は、透過型電子顕微鏡 JEM-F200 を用いて行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に、本研究で作製した 7 種類の $Y_{1-x}M_xMnO_3$ 試料における粉末 X 線回折曲線を示す。縦軸が回折強度、横軸が回折角 2θ である。全ての回折曲線における回折ピークは、基本的に空間群 *P6₃cm* を有する六方晶マンガン酸化物によるものとして矛盾なく説明することが出来る。しかしながら、La イオンを置換した $Y_{1-x}La_xMnO_3$ では

$x = 0.05$ 以上の置換量で $LaMnO_3$ の生成と原料粉 La_2O_3 の残存を示す回折ピーク（●で示す）が存在し、Y サイトへの La 置換が不可能であることが示唆される。また $Y_{1-x}Gd_xMnO_3$ において Gd 置換量増加に伴う構造相転移に関係した超格子ピーク（▼で示す）強度の減少は観察されず、少量の Gd 置換による構造相転移抑制は困難であることが明らかとなった。一方、$Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ では、Zr 置換量の増加に伴い超格子ピーク強度の減少が明瞭に観察される。精密構造解析の結果から、本系における MnO_5 多面体傾斜抑制は小さく、主に Y-O 結合長の減少が明らかとなった。この結果は、Zr 置換により強誘電分極は抑制されるものの、相転移温度低下は僅かである可能性を示唆している。

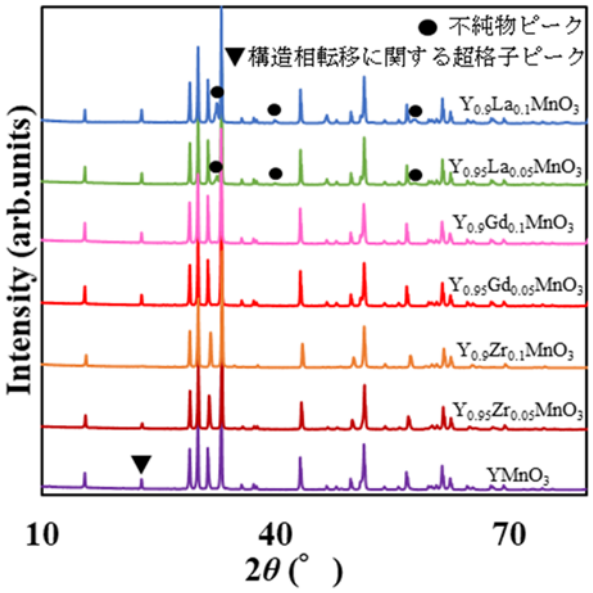


図 1. $Y_{1-x}M_xMnO_3$ 試料における粉末 X 線回折曲線」

得られた $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ における局所構造について明らかにするため、TEM 法を用いた電子回折図形の観察を行った。$YMnO_3$、$Y_{0.95}Zr_{0.05}MnO_3$ および $Y_{0.9}Zr_{0.1}MnO_3$ から得られた電子回折図形中には、高対称 *P6₃/mmc* 構造に関係した強い強度の基本格子反射に加えて、強度の弱い超格子反射が観察された。しかしながらこれらの試料中における超格子強度に置換量に応じた変化はほとんど見られなかった。すなわち、$Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ $x = 0.05$、0.10 において MnO_5 多面体傾斜および Y イオン変位は、それほど抑制されていないと考えられる。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、六方晶マンガン酸化物 $YMnO_3$ における Y サイトを一部 La、Gd、および Zr で置換し、得られた六方晶 $Y_{1-x}M_xMnO_3$（M = La, Gd, Zr）多結晶試料の平均的結晶構造について粉末 X 線回折法を用いたリートベルト法による精密構造解析により調べた。また、局所構造およびドメイン構造について、透過型電子顕微鏡法を用いた研究を行った。その結果、（1）La 置換の固溶限は 5%以下であること、（2）Ga 置換の固溶限は 10%以上であり、超格子反射ピーク強度の減少がみられないこと、（3）六方晶 $YMnO_3$ の Y サイトへの Zr 置換が可能であり、超格子反射強度の大幅な低下が観察されること、などが明らかとなった。また

謝辞（Acknowledgement）

本共同研究の実施にあたり、不定比化合物材料学研究部門・木口 賢紀 准教授に多大な御助力を賜りました。心より感謝致します。

引用文献（Reference）

1) T. Choi, Y. Horibe, H. T. Yi., Y. J. Choi, Weida Wu and S.-W. Cheong, Nature Materials **9**, 2632 (2010).

機械学習を用いたバルクセラミックス 3 次元 FIB トモグラフ像の解析

研究代表者：理研 AIP　沓掛 健太朗
研究分担者：東北大金研 嶋田 雄介, 東工大物質工学　白石 貴久

Analysis of 3D FIB tomographic images of bulk ceramics using machine learning

Kentaro Kutsukake[1], Yusuke Shimada[2], Takahisa Shiraishi[3]
[1]Center for Advanced Intelligence Project, RIKEN, Tokyo 103-0027
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
[3]School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8502

Keywords: bulk ceramics, FIB tomography, 3D imaging, data science

In recent years, due to the remarkable development of devices and techniques for material evaluation, measurement data have become multidimensional and large. For example, in the focused ion beam (FIB), measurement automation and sensitivity improvement have progressed, and today, extremely high-resolution three-dimensional images can be obtained. Such a three-dimensional image is extremely useful for qualitative analysis such as grasping the micro structure and the presence or absence of precipitates. On the other hand, a big issue is "how to extract information about materials as numerical information". In this study, we tried to extract numerical information about materials from 3D images by utilizing technology of data science. Fundamental studies were carried out to extract information from the FIB tomography data of bulk ceramics.

1. 緒言（Introduction,）

近年、評価装置や評価手法の目覚ましい発展によって、得られる計測データが多次元化・大規模化している。例えば、従来は 2 次元スキャンによる平面イメージであった収束イオンビーム(FIB)では、測定の自動化や感度向上が進み、今日では非常に高精細な 3 次元イメージが得られるようになっている。このような 3 次元イメージは、微細構造の把握や析出物の有無など定性的な解析には極めて有用である。一方で大きな課題は、「材料に関する情報をいかに数値情報として抽出するか」である。得られるイメージはあくまでも画像であるため、イメージ自身は材料に関する情報を明には持たない。したがって定量解析のためには、なんらかの方法で材料に関する情報をイメージから抽出しなければならないが、その方法は確立されていない。そこで我々は、データ科学技術を活用して、3 次元イメージから材料に関する数値情報を抽出することを試みた。バルクセラミックスの FIB トモグラフを研究対象とし、情報抽出のため基礎検討を進めた。本報告では、評価試料を作製し、FIB トモグラフ像を取得し、さらに得られた画像に対して画像処理を施し、簡易解析を行った結果を述べる。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$KNbO_3$ と $KTaO_3$ の混合粉末を焼結し、バルクセラミックス試料を作製した。3 次元 FIB トモグラフ像の取得は東北大学ナノテク融合技術センターの FEI-Versa3D を用いて行った。評価試料に対して、Ga イオンによる FIB 加工と FE 電子銃による電子顕微鏡観察を交互に繰り返し、試料表面から異なる深さ位置での合計 210 枚の観察像を取得した。得られた各画像に対して、画像処理ソフトを用いて画像中の輝度グラデーションの補正、画像外形の形状補正、線状ノイズの除去を行った。次に、画像中の特徴的な構造（今回は直線状の相境界）を抽出し、画像間の位置関係を比較した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

取得した SEM 画像に対して画像処理を施したうちの 1 枚を図 1 に示す。明るいコントラストの長方形の相とそれらの隙間を埋める暗いコントラストの相が複雑に入り組んだ構造が観察される。また、所々に大小様々なボイドも観察される。各画像における相境界位置を抽出し、さらに深さ方向に連続する画像間の相境界位置の関係を求めた。その結果、 1 枚の画像中で観察される直線的な相境界は、深さ方向に連続する平坦な面の一部である

ことがわかった。今後さらにデータ科学手法を用いて、これらの面の平坦性と配置関係を詳細に調べる予定である。

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、バルクセラミックスの 3 次元 FIB トモグラフ像をデータ科学手法を用いて解析することを目的として、試料作製、試料加工および表面観察、観察像の画像処理、データ解析を行った。得られた各画像からはバルクセラミックスの特徴的な組織が観察された。さらに画像間の空間位置を考慮した組織配置の解析を行った結果、組織内の平坦面の 3 次元配置を取得することができた。今後はさらに平坦面の平坦性評価と、面同士の配置関係の解析を行う予定である。

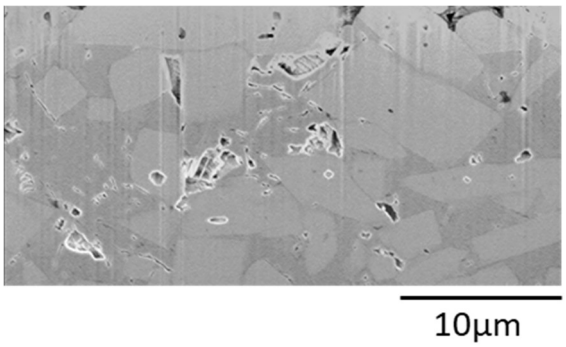


図 1 画像処理後の SEM 画像

In 系化合物半導体の結晶成長と構造評価

研究代表者：工学院大先進工　山口 智広 [1,2]
研究分担者：工学院大先進工 大野 颯一朗 [1] 早川 優香 [1]

Crystal growth and structural characterization of In-based compound semiconductors

Tomohiro Yamaguchi[1,2], Soichiro Ohno[2], Yuka Hayakawa[2], Noriyuki Kiguchi[3]
[1]Department of Applied Physics, Kogakuin University, Hachioji 192-0015
[2]Department of Electrical Engineering and Electronics, Graduate School of Engineering, Kogakuin University, Hachioji 192-0015

Keywords: InGaN, MBE, In_2O_3, mist CVD, TEM

The epitaxial crystal growths of In-based compound semiconductors, which include group-III nitride semiconductors of InN and its alloys and group-III oxide semiconductors of In_2O_3 and its alloys, were studied in our laboratory. In this study, microstructural Analyses of InGaN samples, which were grown by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy (RF-MBE), and corundum-structured (α-) In_2O_3 samples, grown by mist chemical vapor deposition (mist CVD), were carried out by transmission electron microscopy (TEM). In InGaN samples, it was found that the decrease of InN-molar fraction of InGaN was observed when nitrogen radical beam was irradiated to sample surface during the growth interruption of InGaN. In α- In_2O_3 samples, dislocation-free columns were observed.

1. 緒言（Introduction,）

当研究室では、In 系化合物半導体（InGaN などのⅢ族窒化物半導体、および、In_2O_3 などのⅢ族酸化物半導体）の結晶成長を中心に研究を行っている。

In 系窒化物半導体は、青色・緑色・白色発光ダイオード(LED)、400nm 帯半導体レーザ(LD)に応用されている材料であり、近年ではマイクロディスプレイやレーザ照明への応用展開を見据え、赤色 LED や黄色 LD への注目も高まっている。当研究室では、InGaN の結晶成長には分子線エピタキシー(MBE)法を用い、反射高速電子線回折（RHEED）を用いたその場観察法を用いた再現性の高い結晶成長技術を確立してきた [1)]。また最近では、大型放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線を用いたその場観察を行い、結晶成長時の動的挙動の観察・制御の研究を行っている [2)]。

In 系酸化物半導体は、アモルファス ITO を中心とした透明導電膜に広く使用され、透明薄膜トランジスタ（TFT）などへの展開も進んでいる。最近では、結晶 In_2O_3 を用いた高移動度透明トランジスタなどへの興味も高まっている。当研究室では、In_2O_3 の結晶成長にはミスト化学気相成長(mist CVD)法を用い、高品質 In_2O_3 結晶を製作するためのミスト CVD の結晶成長メカニズムの解明を目指している [3)]。

今回の研究では、MBE 法で成長した InGaN とミスト CVD 法で成長した In_2O_3 の透過電子顕微鏡（TEM）を用いた極微構造評価を行った。MBE 成長 InGaN では成長途中に窒素プラズマ照射を行うことにより、窒素プラズマ照射の効果を観察した。Mist CVD 成長 In_2O_3 では、sapphire 基板上に直接成長により得られたα-In_2O_3 結晶の転位評価を行った。このような極微構造観察を通し、X 線回折（XRD）測定等では分からない微視的な構造を理解することにより、結晶成長メカニズムの解明・制御に繋げることを目的としている。

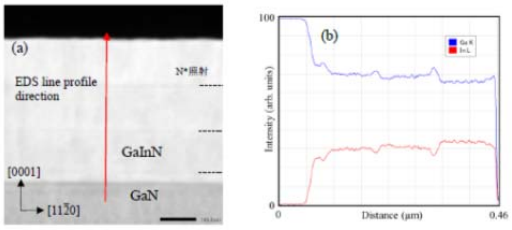
2. 実験方法（Experimental procedure）

InGaN サンプルは MBE 法を用い、有機金属気相成長法（MOVPE）法を用い製作された GaN/sapphire テンプレート上に成長した。InGaN 成長途中に窒素プラズマ照射を行ったサンプルと行わなかったサンプルを準備した。α-In_2O_3 サンプルは mist CVD 法を用い、sapphire 基板上に直接成長させた。これらのサンプルを、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 TEM 観察を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

（3.1　MBE 成長 InGaN におけるプラズマ照射の効果）

図 1 に 3 回の成長中断中に窒素プラズマ照射を行った InGaN サンプルの TEM 観察結果（(a) STEM- HAADF 像、(b)EDS ラインプロファイル）を示している。図より分かるように、成長中断中の窒素プラズマ照射を行った領域の InGaN サンプルでは、InGaN の In 組成の減少が確認された。このような組成変調は、成長中断中の窒素プラズマ照射を行わないサンプルでは確認されなかった（図 2 参照）。



Figures 1 (a) STEM-HAADF image and (b) EDS line profile of InGaN film grown with N* plasma irradiation during three times of growth interruption.

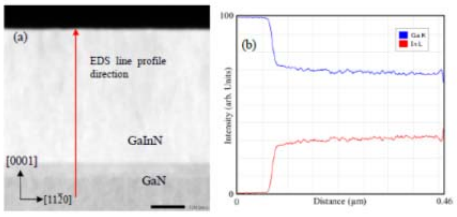
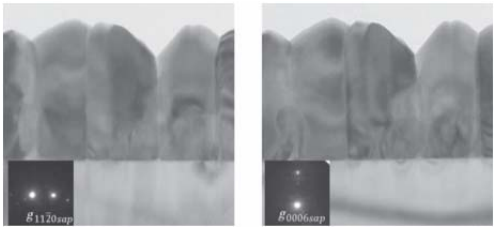


Figure 2 (a) STEM-HAADF image and (b) EDS line profile of InGaN film grown without N* plasma irradiation during growth interruption.

（3.2　mist CVD 成長α-In_2O_3 の転位評価）

図 4 に sapphire 基板上に直接成長させたα-In_2O_3 の TEM 観察結果（(a) $\mathbf{g = 11\bar{2}0}$、(a) $\mathbf{g = 0006}$）を示している。この結果より、α-In_2O_3 はコラム構造をとっており、刃状転位、螺旋転位ともに観察されなかった。コラム成長により転位フィルタリング効果が働いていると予想される。



Figures 3 TEM images of α-In_2O_3 film directly grown on sapphire substrate under two beam conditions with diffraction vectors (a) $\mathbf{g = 11\bar{2}0}$ and (b) g = $\mathbf{g = 0006}$.

4. まとめ（Conclusion）

MBE 法で成長した InGaN と mist CVD 法で成長した In_2O_3 の TEM を用いた極微構造評価を行った。極微構造観察を通し、XRD 測定等では分からない微視的な構造や転位挙動を理解することができた。これらの知見を活かしながら、MBE や mist CVD 法による結晶成長メカニズムの解明・制御が期待される。

謝辞（Acknowledgement）

本研究成果の一部は、東北大学金属材料研究所における共同研究（20K0089）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。

引用文献（Reference）

1) T. Yamaguchi *et al.*, J. Cryst. Growth **377**, 123 (2013).
2) T. Yamaguchi *et al.*, Crystals **9**, 631 (2019).
3) T. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Express **13**, 075504 (2020).

自己治癒セラミックスにおける治癒したクラック周辺の微細組織評価

研究代表者：長岡技術科学大学大学院技学研究院 南口誠
研究分担者：東北大金研 竹中佳生、今野豊彦

Microstructure Evaluation around As-healed Cracks in Self-healing Ceramics

Makoto Nanko[1], Kana Takenaka[1], Toyohiko J. Konno[1]
Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: self-healing ceramics, Ni, Al_2O_3, $NiAl_2O_4$, Diffusion

Alumina composites dispersed with nickel particles have a self-healing function at high temperatures in oxidizing atmosphere. A crack trace in as-healed Ni/Al_2O_3 was observed with transmission electron microscopy, as well as surface $NiAl_2O_4$ layer on the surface. A binary structure was observed in the surface $NiAl_2O_4$ layer. The top $NiAl_2O_4$ layer consists of dens and columnar structure grown with outward diffusion of Ni and Al ions. A crack trace was filled up with $NiAl_2O_4$ grains as large as Al_2O_3 grains in the matrix. Fine pores were observed in the crack trace. Closing pores in the crack trace, oxygen chemical potential in pores is as same as the oxidized zone. Outward cation diffusion to pores no longer occurs. However, their closed pores in the crack trace are too small to lead to stress concentration to decrease fracture strength.

1. 緒言（Introduction）

構造材料の信頼性を向上する材料コンセプトとして、自己治癒材料が注目されている。自己治癒をメンテナンスととらえれば､材料の寿命を格段に延ばすことができるため､環境負荷の少ない材料とも捉えることができる。安心安全に寄与できるとともに、環境負荷が少ない低エネルギ材料になると期待できる。

自己治癒エンジニアリングセラミックスでは、表面に生じた亀裂が酸化生成物により充填され、強度回復が起きるものである。これまでにいくつかの複合セラミックス系の自己治癒セラミックスが発見され、Ni 粒子分散 Al_2O_3 セラミックスもその 1 つである[1]。この自己治癒セラミックスは、自己治癒だけでなく、高強度化や高靭性化も達成でき、新しい構造材料として期待される。この材料の自己治癒は Al_2O_3 中に分散された Ni 粒子の酸化によりもたらされる。Ni イオンが外方拡散し、亀裂内部で $NiAl_2O_4$ を形成して応力集中を軽減する。しかし、$NiAl_2O_4$ と Al_2O_3 マトリックスの界面構造なども接合強度も自己治癒に関わるものと考えられるが、これまで、そういった検討はなされていない。

本研究では、この亀裂を埋めた $NiAl_2O_4$ に着目し、その微細構造や気孔の状況、Al_2O_3 マトリックスとの方位関係が治癒の進行にどう進行するかを明らかにする。

2. 実験方法（Experimental procedure）

硝酸 Ni 水和物を混ぜた Al_2O_3 粉末スラリーを乾燥・還元してナノ Ni 粒子が分散した Al_2O_3 粉末を作製した。Ni 量は体積比で 5vol%とする。その粉末をパルス通電焼結で緻密化し、試料(Ni/Al_2O_3)とした。Ni/Al_2O_3 にビッカース硬さ試験により圧痕を導入して表面におおよそ 200 μm の長さの亀裂を設けた。その試料を 1200℃、6 h 、大気中で酸化処理して表面の亀裂を自己治癒させた。自己治癒して $NiAl_2O_4$ が充填した亀裂を透過型電子顕微鏡により観察した。特に $NiAl_2O_4$ の微細組織、気孔の有無・分布を評価した。透過型電子顕微鏡の観察のための試料は集束イオンビーム装置により作製する。治癒部の TEM 観察については、東北大学金属材料研究所において実施した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1 に試料の最表面の観察結果を示す。(a) 観察位置、(b) Ni、 Al、 O マッピング結果、(c) Ni、 Al、 O マッピング画像の重ね合わせ、(d) 明視野像を示す。高温酸化雰囲気で Ni イオンが外方拡散することで $NiAl_2O_4$ 層が

形成する。その $NiAl_2O_4$ 層が 2 層からなっていることがわかった。表面に緻密で結晶が揃った $NiAl_2O_4$ 層（図 4(c) 中の①）が形成し、その下に主に粒界に気孔がある $NiAl_2O_4$ 層（図 1（c）中の②）がある。外側の緻密な NiAl2O4 層である①層は、Ni と Al のイオンが拡散し、大気の酸素と反応することで成長した NiAl2O4 層であると考え得られる。Ni と Al の両方のイオンが外方拡散して成長するため、柱状構造を呈しているものと考えられる。その下の②層は、Al_2O_3 マトリックスと外方拡散した Ni イオンが反応した $NiAl2O_4$ 層だと考えられる。表面 $NiAl_2O_4$ 層が単純な構造ではないことが今回の TEM 観察で明らかになった。

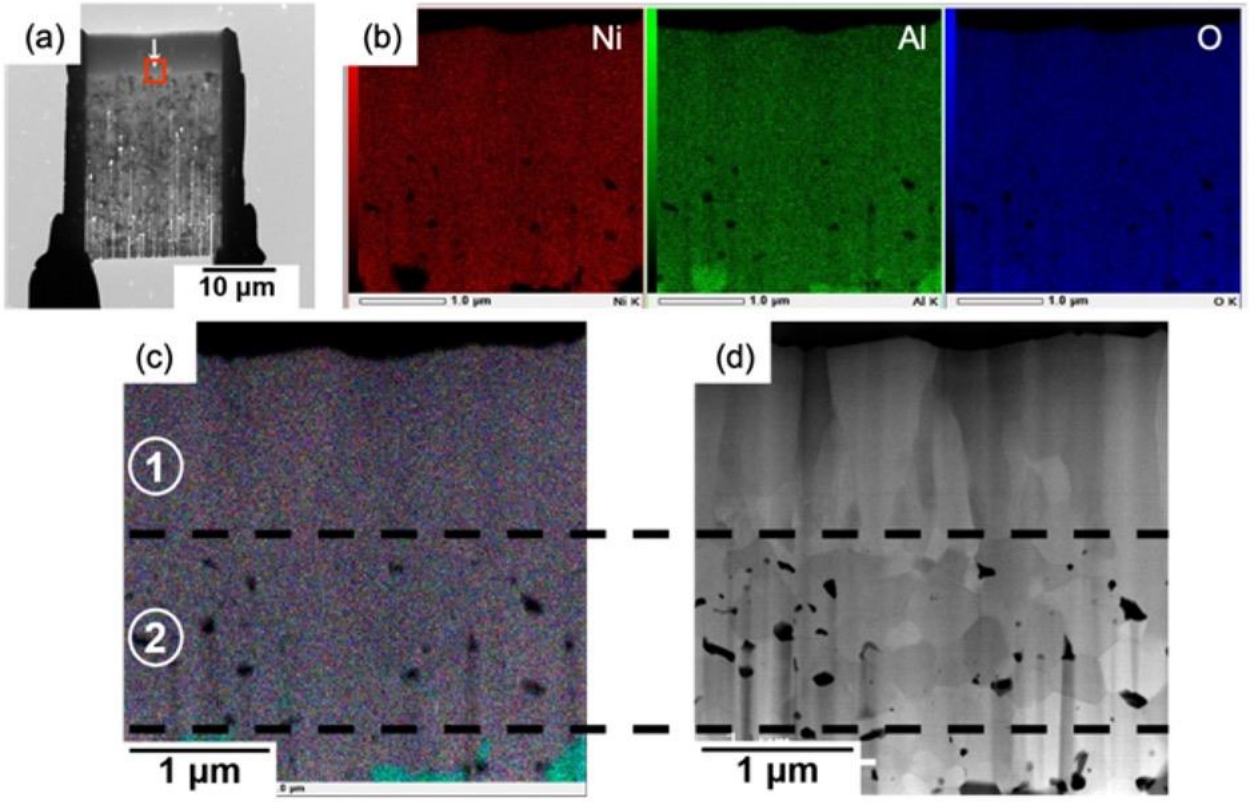


図 1　表面 $NiAl_2O_4$ 層の TEM 観察結果　(a) 観察位置、(b) Ni、Al、 O マッピング結果、(c) Ni、Al、O マッピング画像の重ね合わせ、(d) 明視野像

自己治癒部については、図 3 にその観察結果を示す。クラック跡は、マトリックスの Al_2O_3 粒子やクラックに向けて Ni イオンが外方拡散してマトリックスである Al_2O_3 と反応して形成した $NiAl_2O_4$ 粒子と同程度の大きさの $NiAl_2O_4$ によって充填されていることがわかる。また、クラック跡中には、小さな気孔が認められる。この気孔は、クラック表面の両面から成長した $NiAl_2O_4$ がクラック中央付近でぶつかり、閉気孔として残存したものと考えられる。閉気孔になって外部から閉じられると、気孔内の酸素ポテンシャルは周囲の $NiAl_2O_4$ と差がなくなるため、Ni イオンや Al イオンの外方拡散は起きなくなる。通常の焼結と同様、気孔の収縮が起きることも期待できるが、治癒温度は 1200℃とあまり高くないため、このように残存するものと考えられる。しかし、このクラックはサブミクロンと小さいため、応力集中源としては作用しない。そのため、曲げ強度は亀裂導入前の状況に影響を及ぼさないものになる。

表面やクラック内部の $NiAl_2O_4$ がマトリックスとどのような結晶方位関係にあるかは、陽イオンの拡散や $NiAl_2O_4$ の成長を考える上で非常に重要なので、今後の検討課題である。

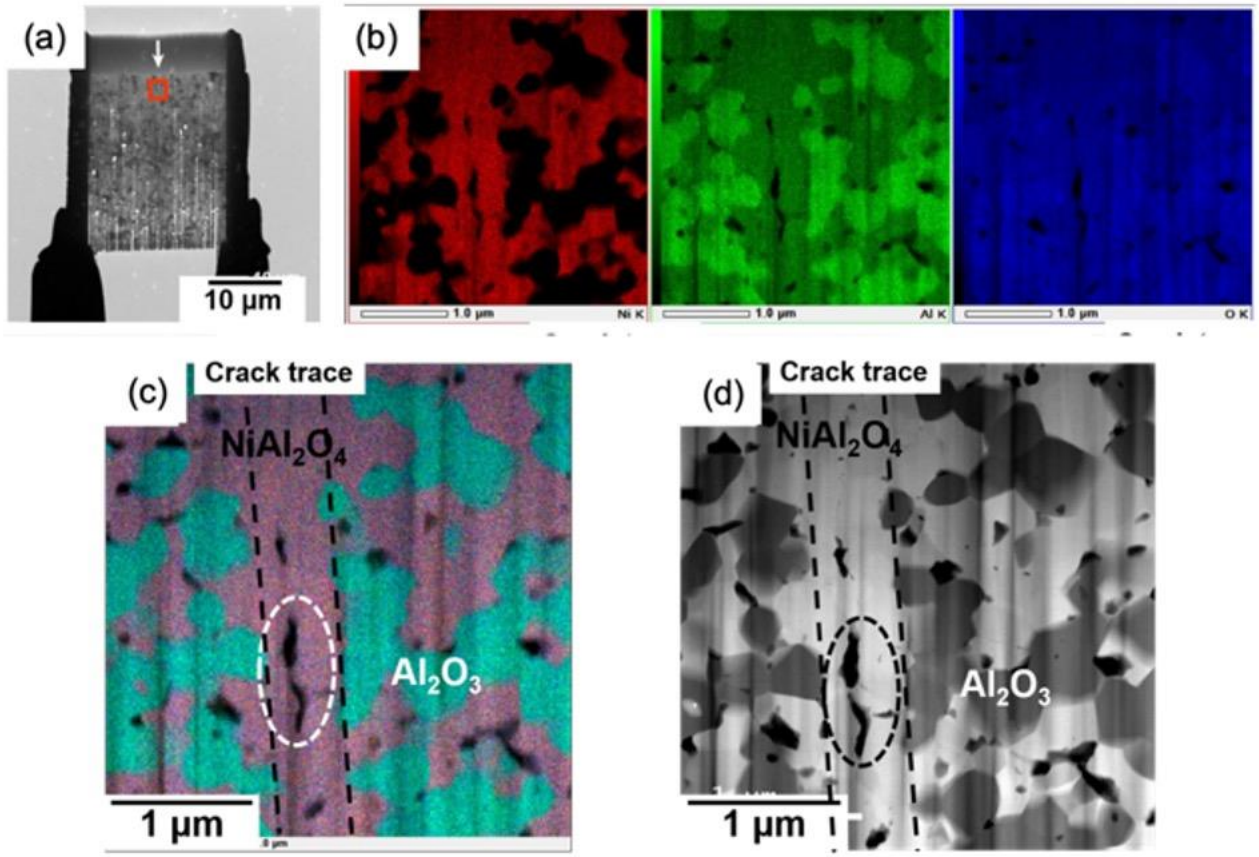


図２　自己治癒処理後のクラック跡における TEM 観察結果　(a) 観察位置、(b) Ni、Al、O マッピング結果、(c) Ni、Al、O マッピング画像の重ね合わせ、(d) 明視野像

4. まとめ（Conclusion）

自己治癒セラミックスである Ni 粒子分散 Al_2O_3 セラミックスにおける自己治癒後のクラック跡を TEM 観察した。加えて、Ni 粒子分散分散 Al_2O_3 セラミックスの自己治癒処理により形成する表面 $NiAl_2O_4$ 層についても TEM 観察した。陽イオンの外方拡散により $NiAl_2O_4$ が形成するが、Al_2O_3 粒子と Ni イオンと雰囲気酸素が反応して形成する $NiAl_2O_4$ 層は気孔を含み、その上に緻密な $NiAl_2O_4$ 層が形成する。最表面の $NiAl_2O_4$ 層は、Ni と Al の両方のイオンが外方拡散して成長するため、柱状組織を呈している。クラック跡はマトリックスに Al_2O_3 粒と同等の大きさの $NiAl_2O_4$ 粒子からなっており、その中央部に気孔が残存している。気孔が外部に対して閉じてしまうと、酸素ポテンシャル勾配がなくなるので、気孔を埋めるための陽イオン拡散が生じないため、気孔が残存しやすいものと考えられる。

引用文献（Reference）

1)　D. Maruoka, M. Nanko: Ceramics International **39** (2013) 3221–3229.

機能性ナノ構造薄膜の極微構造解析

研究代表者：九州工大工 石丸　学
研究分担者：東北大金研 今野　豊彦

Structural analysis of functional nanostructured thin films

Manabu Ishimaru, Toyohiko J. Konno[1]
Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: superconductor, transmission electron microscopy, pinning center, defect

Double perovskite Ba_2LuNbO_6 (BLNO)-doped $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (YBCO) thin films were fabricated on a $SrTiO_3$ (001) substrate by pulsed laser deposition, and characterized by transmission electron microscopy and scanning transmission electron microscopy. Cross-sectional observations and elemental mapping revealed that BLNO self-assembles during thin film deposition, and as a consequence nanorods extending straight from the substrate to the surface was formed in the YBCO thin films. Due to the difference in the lattice parameter between YBCO and BLNO, misfit dislocations were periodically introduced at the interface between the nanorod and matrix. In addition to the BLNO nanorods, Y-rich precipitates and stacking faults are introduced in the thin films. These results suggested that a hybrid pinning structure consisting of zero-, one-, and two-dimensional defects is spontaneously formed in the YBCO + BLNO thin films.

1. 緒言（Introduction,）

$REBa_2Cu_3O_{7-y}$ (REBCO: RE = Nd, Sm, Gd, Y)等の第 2 種超伝導体では、混合状態において超伝導体に量子化磁束が侵入する。量子化磁束は欠陥や結晶粒界等に束縛されるため、印加磁場における臨界電流密度(J_c)および磁束ピン止め力(F_p)の向上を目的として、超伝導体内部に「ピンニングセンター」を人工的に導入することが試みられている。ペロブスカイト型構造を有する $BaMO_3$ (BMO: M = Zr, Sn, Hf 等)と REBCO を同時に成膜すると、薄膜成長時に BMO が自己組織化して、*c* 軸方向に伸びたナノロッドが形成される[1,2]。このナノロッドにより、薄膜の *c* 軸に平行に印加された磁場（$\boldsymbol{B} // c$）に対して J_c および F_p が向上することが報告されている。しかしながら、BMO ナノロッドでは元素の選択制および組成の自由度が小さいため､新規ナノロッドの開発が精力的に行われている。ペロブスカイト型構造(ABO_3)の A(B)サイトが 2 種類に分かれたダブルペロブスカイト型構造 A’A”B_2O_6 (A_2B’B”O_6)では、A(B)サイトに希土類元素を導入することが出来るとともに[3-6]、余分に導入された希土類元素が REBCO 母相に排出され、ナノロッドと析出物から構成されるハイブリッドピンニング構造が自発的に形成されることが期待される。この構造により、薄膜の *ab* 面に平行に印加された磁場（$\boldsymbol{B} // ab$）に対しても、J_c が向上することが確認されている[7]。本研究では、ダブルペロブスカイト型構造を有する Ba_2LuNbO_6 (BLNO)を導入した $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (YBCO)薄膜を作製し、透過電子顕微鏡法(TEM)および走査型透過電子顕微鏡法(STEM)により構造解析を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

パルスレーザー堆積法により、厚さ約 160nm の YBCO＋BLNO 薄膜を $SrTiO_3$ (STO)(001)単結晶基板上に成膜した。YBCO と BLNO (5 vol.%)を混合したターゲットをレーザー周波数 2Hz でアブレーションした。成膜温度は 890℃、成膜時の酸素分圧は 0.26 mbar である。得られた試料の構造は、TEM および STEM により評価した。断面試料は集束イオンビーム法あるいは機械研磨と Ar イオンミリングによって作製した。明視野像と電子線回折図形は、電界放射型電子顕微鏡 JEOL JEM-3000F（加速電圧 300kV、九州工業大学）で取得した。環状明視野像(ABF)、高角度環状暗視野(HAADF)および元素マッピングの取得には、球面収差補正電子顕微鏡 JEOL JEM-ARM200CF（加速電圧 200kV、九州大学）を使用した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

図 1(a)は、STO 基板上に YBCO + BLNO を成膜した試料の断面明視野像である。明瞭なコントラストを得るため、晶帯軸から試料を僅かに傾けた方向から電子線を入射している。表面の金は超伝導特性を測定するために蒸着した電極である。STO 基板上には薄膜が均一に成長していることが分かる。薄膜には成長方向に沿ってモアレ縞が存在する。モアレ縞は異なる格子定数を持つ結晶が重なることにより発生するもので、YBCO 薄膜中に BLNO ナノロッドが自発的に形成していることを示唆している。BLNO ナノロッドと YBCO 母相の間には、ミスフィット転位が導入されていた。

薄膜から得られた電子回折図形を、図 1(b)に示す。YBCO によるブラッグ反射に加え、ナノロッドによる弱い反射が存在する。この電子回折図形を解釈するためにシミュレーションを行った結果を、図 1(c)に示す。シミュレーションの結果、弱い反射はダブルペロブスカイト型構造を有する BLNO の(010)逆格子面に相当することが明らかとなった（002 およびそれに等価な反射は弱すぎるため、ここでは検出できていない）。電子回折図形より、YBCO マトリックスは c 軸配向しており、BLNO ナノロッドに対して、次の方位関係がある：$(001)_{YBCO}//(001)_{BLNO}$、$[010]_{YBCO}//[010]_{BLNO}$。

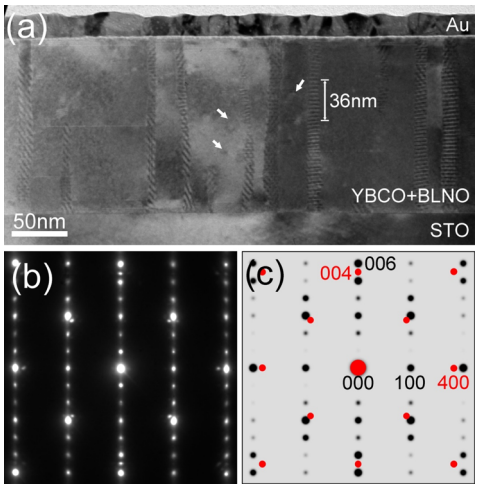


図 1. (a)STO 基板上に成長した YBCO + BLNO 薄膜の断面明視野像。(b)薄膜から得られた電子回折図形。(c)電子回折図形のシミュレーション。

ナノロッドに加えて、矢印で示した所に析出物が存在する。元素マッピングの結果、析出物は Y リッチになっていることが分かった。加えて、成長方向に対して垂直に積層欠陥が導入されていることが確認された。以上より、本試料はナノ析出物（0 次元）、ナノロッド、転位（1 次元）、積層欠陥（2 次元）から成るハイブリッド構造が、自発的に形成されていることが明らかとなった。J_c の磁場依存性および磁場角依存性を測定した結果、本試料は BMO ナノロッドを含む YBCO よりも優れた J_c 特性を示すことが確認され、BLNO 添加 YBCO に形成されたハイブリッド構造の有用性が示唆された。

4. まとめ（Conclusion）

パルスレーザー堆積法により BLNO 添加 YBCO 薄膜を作製した。断面観察の結果、ダブルペロブスカイト型構造を有する BLNO ナノロッドが成長方向に沿って形成されていることが確認された。1 次元欠陥であるナノロッドに加え、0 次元欠陥であるナノ析出物、転位、2 次元欠陥である積層欠陥が導入されており、得られた薄膜はハイブリッドピンニング構造を有することが明らかとなった。

謝辞（Acknowledgement）

YBCO + BLNO 試料は松本　要教授、堀出　朋哉准教授（九州工業大学工学部）より提供いただいた。

引用文献（Reference）

1) S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. Macmanus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, M. Maley: Nature Mater. **6** (2007) 631.
2) K. Matsumoto, P. Mele, Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 014001.
3) D. M. Feldmann, T. G. Holesinger, B. Maiorov, S. R. Foltyn, J. Y. Coulter, I. Apodaca: Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 095004.
4) S. H. Wee, A. Goyal, Y. L. Zuev, C. Cantoni, V. Selvamanickam, E. D. Specht: Appl. Phys. Express **3** (2010) 023101.
5) L. Opherden, M. Sieger, P. Pahlke, R. Hühne, L. Schultz, A. Meledin, G. Van Tendeloo, R. Nast, B. Holzapfel, M. Bianchetti, J. L. MacManus-Driscoll, J. Hänisch, Sci. Rep. **6** (2016) 21188.
6) G. Celentano, F. Rizzo, A. Augieri, A. Mancini, V. Pinto, A. Rufoloni, A. Vannozzi, J. L. MacManus-Driscoll, J. Feighan, A. Kursumovic, A. Meledin, J. Mayer, G. Van Tendeloo, Supercond. Sci. Technol. **33** (2020) 044010.
7) T. Horide, N. Matsukida, M. Ishimaru, R. Kita, S. Awaji, K. Matsumoto: Appl. Phys. Lett. **110** (2017) 052601.

LPSO 型 Mg 合金における新規規則相の微細構造と強化機構の解明

研究代表者：仙台高専 今野 一弥
研究分担者：東北大金研 木口 賢紀 今野 豊彦

The microstructure and the strengthening mechanism of new ordered phase in Mg alloys with LPSO structures

Kazuya Konno, Takanori Kiguchi[1], Toyohiko Konno[1]
Department of General Engineering, National Institute of Technology, Sendai College, Natori 981-1239
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: magnesium alloys, LPSO structures, microstructure, strengthening mechanism

In the present work in order to understand the roles of the additives of Rare Earth elements for the formation mechanism of a long period stacking ordered (LPSO) phases, we have carried out microstructure measurements for Mg-Al-R alloys (R=Tb, Dy, Ho). By the annealing at 773K for 24h, the LPSO phases are observed for $Mg_{85}Al_6Tb_9$, $Mg_{75}Al_{10}Tb_{15}$ and $Mg_{85}Al_6Dy_9$ alloys, but not for $Mg_{85}Al_6Ho_9$ alloy. The area fraction of $Mg_{85}Al_6R_9$ alloys (R=Gd, Tb, Dy, Ho) shows a decreasing tendency as atomic number increase. Furthermore, the LPSO phase for $Mg_{85}Al_6Gd_9$ alloys forms stable 10H-type structure, on the other hand the $Mg_{85}Al_6Tb_9$ and $Mg_{85}Al_6Dy_9$ alloys indicate the thermal stability 18R-type LPSO structure. Therefore, the Rare Earth elements seem to be the critical factor for formation of the LPSO phase in Mg-Al-R alloys.

1. 緒言（Introduction,）

長周期積層(Long Period Stacking Ordered)構造を有する LPSO 型 Mg 合金は、超々ジュラルミンを超える 610MPa の優れた機械的特性を示すなど、次世代の軽量構造材料の候補として高い関心が寄せられている [1-3]。しかし、この LPSO 構造は多型構造としてもしられており、熱力学的な安定構造の不明瞭さが、形成機構や強化機構の解明における大きな障害の一つになってきた。そのような中、2015 年に我々の研究グループでは、Mg-Al-Y 合金において、熱力学な LPSO 構造の安定相と見られる新規の規則構造の形成を報告した [4]。Al_6Y_8 による $L1_2$ クラスターが規則的な配列を示すこの構造では、その後の Mg-Al-Y 合金および Mg-Al-Gd 合金の微細構造に関する研究から $L1_2$ クラスター内への原子の占有の可能性や規則化の要因、さらには強化機構との関連の解明が課題として残されてきた。本研究では、これらの課題の中から前段段階として、規則化における希土類元素の役割に着目し、Mg-Al-R 合金(R=Tb, Dy, Ho)における微細構造の観察を行った。

2. 実験方法（Experimental procedure）

Mg-Al-R 合金(R=Tb, Dy, Ho)の各試料は、高周波溶解を使用したアルゴン雰囲気中の銅鋳型(2×5×35mm)への射出鋳造後に、アルゴン雰囲気中での熱処理(500℃, 24h)を行い作製した。TEM 試料は、機械研磨後に低加速イオンミリングにより作成した、走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ:SU-8000)、走査型電子顕微鏡(日本電子:JEM-ARM200FC)を用いて、微細構造の観察を行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

本研究で作製された $Mg_{85}Al_6R_9$ 合金(R=Tb, Dy, Ho)の鋳造材からは、LPSO 相の発現が確認されなかった。一方、図 1 に示したように、熱処理材に対する SAED パターン([10-10])および TEM 像からは、R=Tb および Dy において 18R 型の LPSO 相の形成が確認されているが、$Mg_{85}Al_6Ho_9$ 合金の熱処理材については LPSO 相の発現が確認されなかった。特に、R=Tb, Dy における LPSO 相の発現については、これはこれまで形成が確認されている R=Y, Gd 系以外の合金系においても LPSO 相の形成が可能であることを示している。また、SAED パターンにおける LPSO 構造の基本スポット間のストリークからは、hcp-Mg の c 軸方向に対する不連続な $L1_2$ クラスターの配列も確認される。これは $Mg_{75}Al_{10}Y_{15}$ 合金(550℃, 24h 熱処理材)に見られる 10H 型 LPSO 構造における $L1_2$ クラスターの規則配列とは対照的に、R=Tb, Dy の熱処理材においては、$L1_2$ クラスターの不規則な配列の形成を示している。

図 2 に示した $Mg_{85}Al_6R_9$ 合金(R=Gd, Tb, Dy, Ho)の熱処理材(500℃, 24h)の LPSO 相の希土類元素に対する変化では、各熱処理材ともに 18R 型の面積分率を示している。$Mg_{85}Al_6R_9$ 合金の LPSO 相の面積分率は、R=Gd 以降の原子番号の増加と共に減少し、R=Ho において消失するように見られており、LPSO 相の形成における R 元素の寄与を示している。また、$Mg_{75}Al_{10}Tb_{15}$ 合金の熱処理材においても 18R 型の LPSO 相の発現が確認されているが、$Mg_{85}Al_6Tb_9$ における LPSO 相の体積分率 16.5%に比べ、$Mg_{75}Al_{10}Tb_{15}$ においては 40.2%と大きな増加も見られている。これまで確認されている $Mg_{75}Al_{10}Gd_{15}$ 合金の熱処理材の LPSO 相は、熱処理時間の増加と共に、6 層周期の 18R 型(500℃, 24h)から、10H 型(500℃, 120h)への変化を示すが、$L1_2$ クラスターの c 軸方向の配列に規則化が見られていない。

本研究における $Mg_{75}Al_{10}Tb_{15}$ 合金の熱処理材においては、144h の熱処理においても不規則な 18R 型 LPSO 相を維持したまま、その体積分率の 48.7%への増加を示している。このため R=Tb, Dy 系においては、18R 型 LPSO 相が熱力学的な安定相になる可能性を示唆しているが、その安定性は原子番号の増加と共に低下していることも示している。R=Gd 以降においては、原子番号の増加に伴い、c 軸(hcp-Mg)におけるクラスター間距離がより長い 10H 型から 18R 型への変化が見られている。このため Mg-Al への R の添加は、LPSO 構造形成に重要な、クラスター間の相互作用に大きな寄与を示すものと考えている。

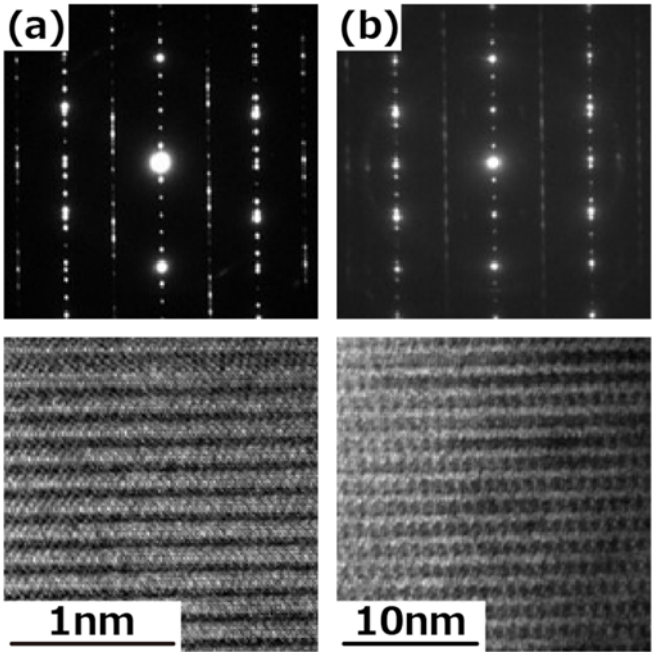


図 1　(a) $Mg_{85}Al_6Tb_9$ および(b) $Mg_{85}Al_6Dy_9$ の熱処理材(500℃, 24h)の SAED パターン(上段)と TEM 像(下段)

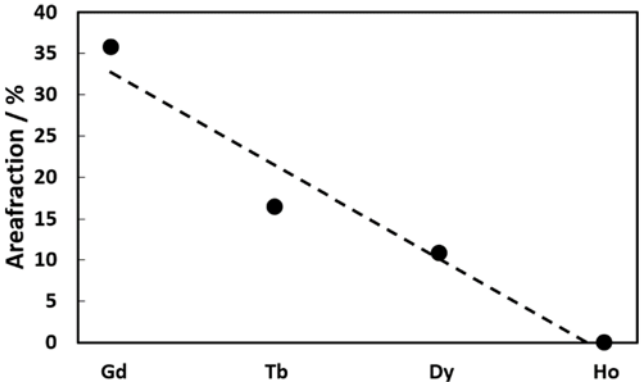


図 2　$Mg_{85}Al_6R_9$ 合金(R=Gd, Tb, Dy, Ho)の熱処理材における 18R 型 LPSO 相の面積分率

4. まとめ（Conclusion）

本研究では、Mg-Al-Y 合金で見出された新規規則構造の微細構造と強化機構の解明に重要な希土類元素の役割に着目し、Mg-Al-R 合金(R=Tb, Dy, Ho)の微細構造について調査した。本合金系においては、原子番号の増加に伴う 10H 型から 18R 型への LPSO 構造変化とその面積分率の減少が観測された。LPSO 相の熱力学的な安定性を示すと見られるこれらの結果は、希土類元素の添加に伴う $L1_2$ クラスター間の相互作用の大きな寄与を示すものと見られる。

謝辞（Acknowledgement）

本研究は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として、東北大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。中でも今野豊彦先生ならびに木口賢紀先生には、本研究の遂行に当たり、貴重なご助言および微細構造観察におけるご指導を頂き、深く感謝いたします。

引用文献（Reference）

1) T. itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura, and M. Hirohashi: Scr. Matter. 51 (2004) 107.
2) M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara, and M. Nishida: Sci. Eng. A 393 (2005) 269.
3) M. Yamasaki, M. Sasaki, M. Nishijima, K. Hiraga, and Y. Kawamura, Acta Mater. 55 (2007) 6798.
4) M. Takeda, K. Konno, A. Yasuhara, and K. Hiraga, Philosophical Magazine, 98 (2018) 2247.

化学気相析出法により合成したアルミナ―ハフニア共晶系一方向性ナノ複合組織の可視化

研究代表者：横浜国大環情 伊藤 暁彦
研究分担者：東北大金研 今野 豊彦

Analytical electron microscopy for directional vapor growth of eutectics in alumina-hafnia system

Akihiko Ito, Toyohiko Konno[1]
Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, Yokohama 240-8501
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: chemical vapor deposition, alumina–hafnia system, nanostructure

This research aims to elucidate mechanism of nanostructure formation in directionally grown alumina–hafnia nanocomposite films synthesized by chemical vapor deposition (CVD) using advanced electron microscopy (AEM). In alumna–hafnia nanocomposite films grown on sapphire single-crystal substrate, hafnia fibrous and lamellar structures were developed throughout the alumina matrix. AEM observation reveals that nanostructure formation began at the initial stage of the film growth and confirms no indication of melt formation during CVD process.

1. 緒言 (Introduction)

一般に、共晶成長は、液相からの溶融凝固過程において観察される。我々の研究グループでは、この先入観を覆す気相からの共晶成長を利用したセラミックスの自己組織化に関する研究を進めている。合金やセラミックスの溶融凝固に見られる共晶組織は、単結晶様の構成相が互いに絡み合い、または幾何学的に整列する構造を呈し、優れた高温機械的特性や光学的な異方性を示す。しかし、セラミックス共晶体においては 2000°C 以上の超高温融液からの凝固過程が必須であることから、共晶組織をコーティングとして用いたり、機能層として基材上に直接合成することは現実的でなかった。もしセラミックス共晶体を気相から直接合成できれば、材料開発や組織設計の自由度が高まり、多彩な機能を統合したセラミックスコーティングや機能性結晶を実現できる。

我々の研究グループでは、これまでに自己配向ハフニア膜の高速化学気相析出やハフニア単結晶様膜の高速エピタキシャル成長を報告してきた。[1,2] セラミックス共晶系としてアルミナ―ハフニア系に着目し、ナノ複合組織試料の合成やその機械的特性評価に着手している。これらの萌芽的な研究成果を基に、硬度と化学的安定性に優れるαアルミナ中に、機械的靭性に優れるハフニアがナノ構造として発達した新しい保護コーティングを提案している。[3] しかし、気相からの一方向性ナノ複合組織は、従来の溶融凝固法を用いた共晶組織の形成よりも粒径が小さく数ナノオーダーであり、ナノ複合組織の三次元的な成長様式は、断面観察からは十分な情報が得られていない。本手法で得られるナノ複合組織は、従来の溶融凝固法を用いた共晶組織の形成とは異なる面もあり、その成長様式を可視化したり、結晶方位関係を同定することができれば、気相からの共晶成長様式の解明につながる有力な手掛かりとなることが期待される

本研究では、気相からの共晶成長様式の解明を目指し、アルミナ―ハフニア共晶系一方向性ナノ複合組織を、先端分析電顕観察を通じて可視化することを目的とする。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

出発原料として、Al および Hf の β-ジケトン錯体化合物を用いた。各化合物の加熱温度を制御し、所定の Al/Hf モル比となるように気化させ、基板頂上で酸素ガスと混合して反応させた。基板は、サファイア単結晶基板を用い、半導体レーザー (波長 976 nm) を用いて加熱した。成膜時間は 30、60、120、600 s とした。得られた共晶系膜試料に対し、収束イオンビーム加工もしくはイオンスライサー加工を施すことで、TEM 観察試料を得た。微細組織は、透過型電子顕微鏡を用いて観察した。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

化学気相析出法を用いて、一方向性ナノ複合組織を有するアルミナ—ハフニア共晶系膜を合成した。成膜時間を 30 から 600 s としたときの膜厚は、30 nm から 8.6 μm であった。SEM 観察からは、緻密な断面構造が認められた (図 1(a))。透過電子顕微鏡による明視野・暗視野像観察、高分解能観察(位相コントラスト)、STEM 観察 (BF/HAADF) および制限視野電子回折 (SAED) により構造を明らかにした。アルミナ母相中に、ナノサイズのハフニア繊維状構造が発達していることを確認できた (図 1(b), 1(c))。

4. まとめ (Conclusion)

化学気相析出法を用いて合成したアルミナ—ハフニア共晶系一方向性ナノ複合組織を、先端分析電顕観察を通じて可視化した。今後、膜厚を変化させた試料の先端電顕観察結果を総合的に解析し、成膜の各段階におけるナノ構造形成の様子を明らかにすることが、気相からの共晶成長様式の解明の一助となるものである。

謝辞 (Acknowledgement)

本研究の遂行にあたり、先端電子顕微鏡センター、東北大学ナノテク融合技術支援センター、分析電子顕微鏡室の関係者各位の支援に感謝申し上げます。

引用文献 (Reference)

1) Shogen Matsumoto, Akihiko Ito: Ceramics International **46** (2020) 1810.
2) Shogen Matsumoto, Akihiko Ito: Optical Materials Express **10** (2020) 899.
3) Shogen Matsumoto, Akihiko Ito: Journal of the Ceramic Society of Japan **129** (2021) 1.

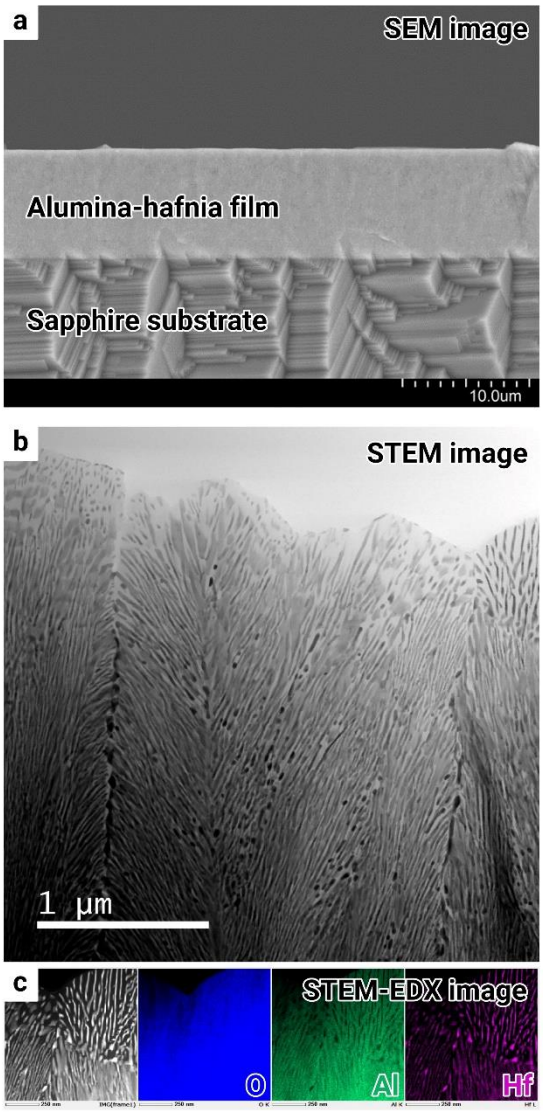


Fig. 1 (a) Cross-sectional SEM, (b) STEM-BF, and (c) STEM-EDX images of alumina–hafnia nanocomposite film deposited for 600 s via chemical vapor deposition process.

レーザー誘起ブレークダウン分光法による

難燃性プラスチック中の臭素の迅速定量

研究代表者：柏倉俊介

Rapid determination of bromine in flame-retardant plastics by laser-induced breakdown spectroscopy.

Shunsuke Kashiwakura

Mechanical Engineering Course, Ritsumeikan University, Shiga, 525-8577.

Keywords: bromine, flame-retardant, LIBS

Bromine compounds such as PBB, PBDE, HBCD, TBBPA, and TBP are included in flame-retardant plastics and have been focused on as a disincentive for plastic recycling. At COP14, guidelines were issued for persistent organic pollutants, including plastics containing these bromine compounds. In this guideline, it was decided to develop technology for screening of flame retardant plastics containing bromine compounds at detection limits of 50 ppm or 1000 ppm. Under these circumstances, the development of technology for rapid detection of bromine compounds in flame-retardant plastics is expected to become important in the future. Therefore, in this research project, we have tried to use laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for rapid detection of bromine.

1. 緒言（Introduction,）

近年マイクロプラスチックの海洋流出の課題を中心にプラスチックの循環利用の重要性が取りだたされている。その循環利用を阻害する要因として大きいのがプラスチック中に含まれるハロゲンの存在であり、塩素を含有するポリ塩化ビフェニル(PVC)及び臭素を含有する臭素含有プラスチックがその代表格である。これらのプラスチックの循環利用ために用いる分別方法としては近赤外分光法(Near Infrared Spectroscopy, NIRS)が代表的であり PVC は NIRS によって分離可能であるが、臭素含有プラスチックについてはその実績はほとんど存在しない。臭素は難燃剤としてプラスチックに添加されていることが多く、これらは残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants: POPs)として扱われ、2019 年 5 月に開催されたバーゼル条約第 14 回締約国会議（COP14）における決定文書 BC-14/4[1)]では、臭素含有難燃性プラスチックのうち hexaBDE、heptaBDE、tetraBDE、pentaBDE、及び decaBDE について、臭素含有量を 50ppmw から 1000ppmw の範囲内で定量でき、実産業へ適用可能なスクリーニング技術の早期開発が既に盛り込まれており、臭素の含有量規制が EU 圏内に適用されるまでの時間的猶予は長くないと見込まれる。

難燃性プラスチック中の臭素含有量の測定における公定法は JIS K 7392 に規定される燃焼と捕集による化学分析であるが、この手法は極めて煩雑であるためスクリーニングには適用できない。更に蛍光 X 線分析による手法も存在するが、測定に 1 分弱程度の時間を要する[2)]。そこで本申請課題においてはレーザー誘起ブレークダウン分光法(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS)を適用して赤外域の臭素の特徴的な原子発光線(Br I 827.244nm 等）を測定することで、難燃性プラスチック中の臭素の迅速な定量に係る基礎実験を行うことを目的とした

2. 実験方法（Experimental procedure）

レーザー発振器(LS-2137, LOTIS TII)より発振される波長 532 nm の Nd-YAG パルスレーザー（エネルギー 200 mJ/pulse, パルス幅 6～7 nsec, 周波数 10 Hz）を高耐力ミラーで 3 回反射させ、焦点距離 100 mm の片凸レンズにより集光し、試料直上へと照射した。臭素を含有するプラスチック標準試料として、日本分析化学会が頒布しているプラスチック認証標準物質（臭素成分蛍光 X 線分析用）、JSAC 0651~0655 を用いた。この標準試料は 40 mmϕ × 厚さ 4 mm のディスク状で、ポリエステルの基材に TBBPA（テトラブロモビスフェノール A）を所定量混合した認証標準物質である。この標準試料中の臭素濃度を表 1 に示した。この標準

試料は真鍮製のチャンバー内に静置し、2 Pa 以下にまで一度チャンバー内を真空にした後、Ar ガス（純度99%以上）をチャンバー内に導入した。この際のチャンバー内の Ar 分圧は 200 Pa, 500 Pa, 及び 800 Pa であった。このチャンバー内部にて生成したレーザー誘起プラズマからの原子/イオン発光は焦点距離 150 mm の集光レンズにてコア径 1000 μm の分光用光ファイバー（F1000-UV-VIS-SR-2M. StellarNet）の先端に集光された。集光レンズと光ファイバーの間には 50 mm 四方のシャープカットフィルタ(SCF-50S-66R, シグマ光機)を配置し、660±5 nm より短波長の発光を遮断することにより 2 次回折光の重畳を防いだ。光ファイバーの他端は焦点距離 750 mm の Czerny-Turner 型イメージ分光器(MS7504i, SOL Instruments)の入射ポートに接続し、入射ポートのスリット幅は 50 μm とした。回折格子は刻線数 1200 grooves/mm、ブレーズ波長 600 nm のものを使用し、測定の際の中心波長は 826 nm とした。こうして分光された原子/イオン発光から ICCD カメラ(DH334T-18F-03, Andor)によってその発光スペクトルが取得された。ICCD カメラ側で設定する遅延時間は 1 μs、ゲート幅は 10 μs、露光時間は 5 s であり、増倍率は 1000 倍程度とした。

3. 結果および考察（Results and discussion）

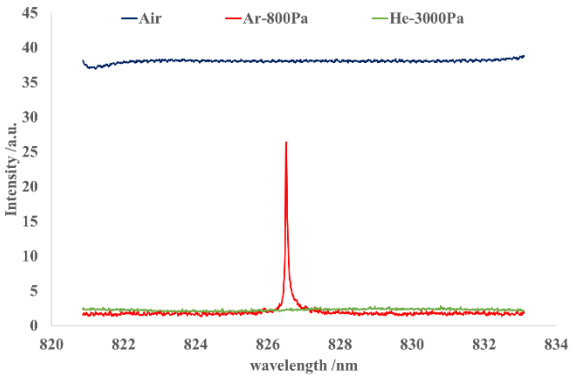


Fig.1 The LIBS spectra from TBPPA-contained PE.

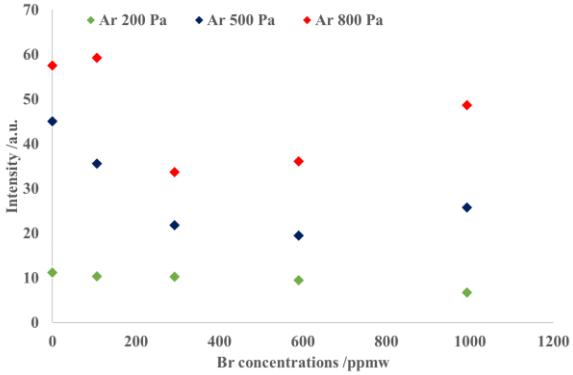


Fig.2 Change in emission intensity of 826.5 nm line with Br concentration.

図 1 には種々の雰囲気にて JSAC 0655(Br 濃度 993 ppm)から測定した LIBS スペクトルを示した。大気圧下においては測定した波長域(大凡 821 ~ 833 nm)においてバックグラウンド発光の影響が強くピークは見られなかった。そこで真鍮製の真空チャンバーで試料周辺を覆い 2 Pa 程度まで減圧した後に、Ar を導入して全圧を 800 Pa にして測定したところ、826.5 nm 付近に鋭敏な発光ピークが見られた。この発光ピークは He を 3000 Pa 導入した時には観測されなかった。

図 2 にはこの 826.5 nm のピークについて、Ar 分圧を 200, 500, 800 Pa と変化させてその強度変化を測定したものである。各測定点は 3 回測定の平均値であり、その相対標準偏差は大凡 20 %程度であった。測定を意図した臭素の発光波長である 827.244 nm の上位準位は大凡 9.36 eV であり非常に高いため、Ar の準安定状態である 11.5 eV からの内部エネルギー授受による Br 元素の効率的な励起の企図に反し、プラスチック標準試料中の臭素濃度と発光強度は比例関係にならなかった。JSAC 0651 は殆ど臭素を含まないことからも、Ar 雰囲気下で検出された 826.5 nm の発光ピークは臭素由来のものではないと考えられる。NIST が公開している Atomic Spectra Database から探索すると、このピークは Ar I 826.452 nm であると考えられた。この条件下においては 827.244 nm の発光ピークは一切見られなかったため、臭素原子の効率的な励起はできなかったものと考えられる。なお、今回利用した ICCD カメラは紫外域に高い感度を持つ一方、700 nm 以降の赤外域の感度が低い仕様の検出器であったため、赤外域を高効率で捉えられる検出器の採用と、Ar ガスの第二種衝突以外の励起メカニズムを用いた臭素原子の効率的な励起が今後の課題となると考えられる。

4. まとめ（Conclusion）

全世界的にプラスチックの消費に関する規制が強化される中で、その分離と処理が課題となっている臭素含有難燃性プラスチックについて、選別のための基礎情報としての臭素の高速検知をレーザー誘起ブレークダウン分

光法によって試みた。臭素の赤外域の発光波長における励起準位は 9 eV 以上と非常に高いため、Ar の準安定状態からの内部エネルギー授受による効率的な励起を試みたが、測定された発光スペクトルからは Ar の発光が観察されるのみであった。臭素の検知ができなかった理由としては、利用した検出器の赤外域の感度の低さが主要な原因であると考えられ、今後の課題となった。

謝辞（Acknowledgement）

利用部門の担当教授として受け入れをしたくださった分析科学研究部門の我妻和明教授、またお忙しい中実験機器の操作についてご指導を頂いた今宿晋准教授、並びに院生の上村匠道君に改めて感謝を申し上げます。

引用文献（Reference）

1) Technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants. Basel Convention, United Nations, available at http://www.basel.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/3303/Default.aspx

2) A. Jandric, et al, Investigation of the heterogeneity of bromine in plastic components as an indicator for brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment with regard to recyclability. Journal of Hazardous Materials, 390,15, 2020, 121899.

走査 SQUID 顕微鏡法による MgB_2 超伝導バルクの超伝導状態の観察

研究代表者： 岩手大理工　内藤　智之
研究分担者：岩手大理工　箱石　裕人 東北大金研 野島　勉

Study of superconducting state of MgB_2 bulk superconductors by scanning SQUID microscopy

Tomoyuki Naito[1], Hiroto Hakoishi[1], Tsutomu Nojima[2]
[1]Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: MgB_2, superconductivity, Fe-based superconductor, Ba122

We have studied the superconducting properties of polycrystalline MgB_2 and $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ samples. In this annual report, we show the results of the $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ sample. We firstly prepared a precursor $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ powder by a liquid phase sintering with a two-step condition (first and second steps were *in-situ* and *ex-situ* processes, respectively). Next, the $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ disk bulk was fabricated by an *ex-situ* spark plasma sintering method. The onset of the T_c of the obtained $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ bulk was approximately 21 K. The critical current density, J_c, was about 1 kA/cm^2 at 10 K under the self-field, which is about two orders of magnitude smaller than the typical J_c of the PIT wires.

1. 緒言（Introduction,）

超伝導の四大特徴の一つである磁束のピン止め効果を利用すると超伝導体はテスラ級の疑似永久磁石になる。長らく研究の主流であった RE-Ba-Cu-O 系超伝導体（RE：希土類元素）に加えて金属系超伝導体 MgB_2(超伝導転移温度 T_c=39K)が産業応用の観点から近年注目を浴びている。その最大の理由は弱結合が無いことから多結晶体で比較的高い臨界電流密度を示すことにある。一方，良く知られた MgB_2 の問題点として充填率が低い(約 50%)ことが挙げられるが、圧力下焼結によって緻密化することで捕捉磁場が 3 テスラを超えるようになってきた。また，我々のグループでは B 圧粉体に Mg 融液を浸透・反応させる方法を用いて常圧下焼結で 90%以上の充填率を実現し，圧力下焼結バルクと同程度の捕捉磁場を得ている。しかし，その捕捉磁場を維持している臨界電流密度は同じく浸透法で作製された線材に比べて一桁程度低いのが現状である。また，MgB_2 では粒間結合度が重要となる。本研究では，MgB_2 多結晶体の粒間結合度の向上ひいては捕捉磁場（臨界電流密度）の向上を目指して，電子顕微鏡による微細組織観察と SQUID 顕微鏡を用いた超伝導状態の観察の組合せから超伝導電流の制限因子を明らかにすることを目的とする。また，弱結合問題が比較的小さいと考えられている鉄系超伝導体も多結晶体での応用が考えられており，我々は比較的作製が容易かつ 10K 動作が可能な T_c を有する Ba122 系をバルク磁石の候補材料として検討している。今回は今年度測定した Ba122 焼結体の測定結果について報告する。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$（以下，Ba122）焼結体は液相焼結法で作製した。反応中の Ba と As の不足を補うため原料粉末は Ba : Fe : Co : As=1.1 : 1.84:0.16:2.1 のモル比で用意した。焼結は 750℃および 950℃で 2 回行い，各温度の保持時間は 24 時間であった。粉末 X 線回折法により Ba122 相が主相であることを確認した。ただし，Fe_2As および CoAs が不純物として観測された。得られた前駆体粉末を放電プラズマ焼結(SPS)法によってディスク形状のバルク体を作製した。SPS 条件は，印加圧力 40MPa，焼結温度 900℃，保持時間 10 分であった。SPS バルクを板状の小片試料に加工した後，SQUID 磁束計(MPMS-XL，Quantum Design 社)を用いて磁化の温度および磁場依存性を測定した。磁化の磁場依存性から拡張型ビーンモデルを用いて臨界電流密度を算出した。

3. 結果および考察（Results and discussion）

Fig.1 に SPS 法で作製した $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ バルク試料の(a)磁化の温度依存性(印加磁場 10Oe)および(b)10K に

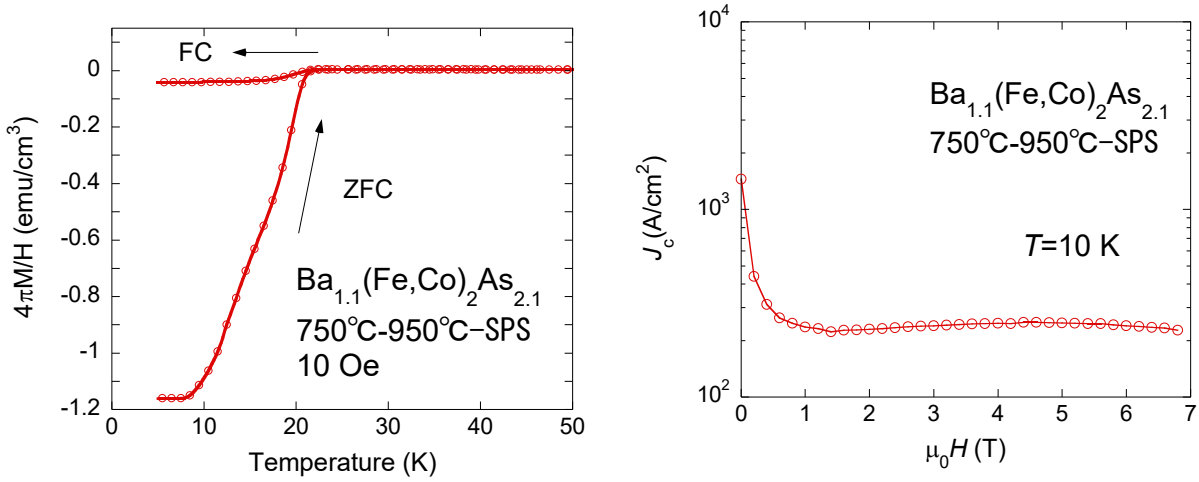


Fig1: (a) Temperature dependence of the magnetization at H=10 Oe and (b) magnetic field dependence of the critical current density at 10 K for the polycrystalline $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ sample prepared by the SPS method.

おける臨界電流密度の磁場依存性をそれぞれ示す。磁化測定から見積もられた T_c オンセットは約 21 K であり Co ドープ量 0.08 の Ba122 で報告されている 25K より若干低い値であった。これは前駆体粉末に不純物が含まれていたことが主な原因と考えられる。また，転移幅も 10K と広いことから Co 濃度が不均一であることが示唆される。また，10K の J_c 値は自己磁場下で 1.5×10^3 A/cm^2 であった。この値は PIT で作製された線材に比べて 2 桁小さかった。ただし，J_c は 1 T 以上の磁場に対してほとんど減衰しておらずバルク磁石に適していることが明らかとなった。

4. まとめ（Conclusion）

今回，鉄系超伝導体の一つである $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ バルク試料を放電プラズマ焼結法で作製しその超伝導特性を調べた。超伝導転移幅が広くドープした Co が不均一に分布していることが示唆された。また，J_c も線材で報告されている典型的な値に比べて 2 桁程度小さかった。ただし，磁場依存性が小さいことからバルク磁石としては有望であることが分かった。

W:　ワークショップ

Workshop

Asia-Pacific Workshop on Research in High Magnetic Fields

H. Nojiri, S. Awaji, M. Kimata and S. Kimura
Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aobaku, Sendai, 980-8577

1. Scope and format of the workshop

High Field Laboratory for Superconducting Materials in IMR is one of the three high field laboratories in the Japan High Magnetic Field Collaboratory, together with Megagauss Laboratory in ISSP, University of Tokyo and Advanced High Magnetic Field Laboratory in Osaka University. In Asia-pacific area, there are other world class laboratories in China in Wuhan and in Hefei. Activities of independent high field researches in other nations such as Korea. Recently, high magnetic research communities in Asia-pacific area join into the Asian high magnetic field forum for mutual exchange of researches and researchers. The forum was established in 2018 and there have been workshops in Tokyo and in Wuhan.

The symposium was planned to discuss the recent progresses in high magnetic field research and future directions as well as mutual collaboration among laboratories and groups in Asia-Pacific area. In the covid-19 pandemic, it was organized from December 1st to 3rd, 2020 as an online conference. The conference includes tutorial talks for students which is sponsored by KINKEN(IMR) Materials Science School 2020 for Young Scientists.

ARHMF2020 Outline of Time Table

	Dec. 1	Dec. 2	Dec. 3
AM	Opening Tutorial Talks	Scientific Sessions	24 Hours Session-America 24 Hours Session-Asia
Lunch	Break	Break	Closing
PM1	Tutorial Talks	24 Hours Sessions for Young Researchers 48 invited talks from around the world	PM1&PM2 User meetings or Scientific meeting in each Associations
PM2	Scientific Sessions	24 Hours Session-Asia	
Evening	Posters	24 Hours Session-Europe	
Night	Exchange Event	24 Hours Session-Europe	
Midnight		24 Hours Session-America	

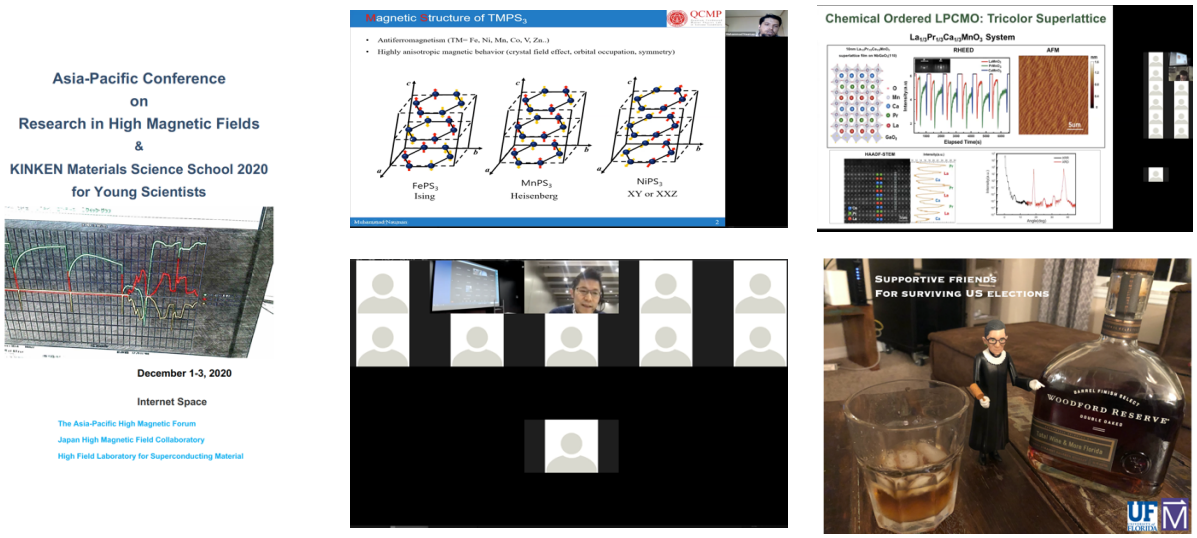
Time table of the ARHMF. There are tutorial lectures and a 24 hours non-stop session with 48 invited talks.

2. Day1, tutorial lecture, parallel sessions and poster presentation

The Day1 starts with three tutorial lectures, Practical High Temperature Super-conducting Wires for Magnets(Arnaud Badel, IMR, Tohoku Univ.), Invitation to 1000 T Science(Yasuhiro H. Matsuda, ISSP, Univ. of Tokyo) and Probing Quantum Transport in Atomically Thin Transition Metal Dichalcogenide Semiconductors (Ning Wang, HKUST). It is the joint session with KINKEN(IMR) Materials Science School 2020 organized by the school head(M. Kimata). More than 150 participants, mainly young students and researchers, have learned the most recent progresses and trends in the research area.

In the afternoon of the Day1, two parallel sessions have been organized with 18 talks from mainly by young researchers and students with some leading talks by senior experts. Topics are mixtures of transport, magnetism and inter-disciplinary science. Some of the titles are Giant anomalous Hall effect from spin-chirality scattering in a chiral magnet(N. Kanazawa), Possible liquid-liquid transition of oxygen(T. Nomura), Complex magnetic domain structures in oxides: physical origin and device application(J. Shen), Anomalous thermoelectric effects of $ZrTe_5$ in and beyond the quantum limit(J. Zhang), Magnetization

plateau of the breathing kagome-lattice antiferromagnet $Li_2Cr_3SbO_8$ in ultra-high magnetic field(Y. Ishii). It was the good collection of the recent activities in high magnetic field researches. In the evening, we had 24 interactive poster presentations by using Zoom breakout function. The poster session is the one of the difficult functionality of the online conference. However, the smooth hopping among different posters is possible in the breakout room systems. There was also an online exchange event organized with REMO virtual conference room. The some of the screen shots of Zoom is combined in the figure shown below.



The screen of the talks, exchange program and the abstract book.

3. Day2, parallel session and 24 hours non-stop session

In the morning of the Day2, a single session about magnetic transport in high magnetic fields was organized. The talks included are Quantum oscillations and charge-neutral fermions in Kondo insulators(Y. Matsuda), Thermal expansion and resistivity measurements of heavy-fermion CeAuSb2 under pressure and magnetic field(S. Seo) and Enhancement of magnetoresistance anisotropy by hydrostatic pressure in a nodal line semimetal ZrSiS(D. Bhoi). The transport phenomena of Weyl-Dirac systems in high magnetic fields are one of the most active areas.

The main event of the workshop is the 24 hours non-stop session named as “Around the world”. It consists of 43 invited talks by talented young researchers and several senior lecturers. The format is chosen to enable the exchange among participants from different time zone. Another feature is that the longer talk time of 30 minutes for each lecture. The effectiveness of the session is the key to compromise the numbers of talks and the quality. The dedicated session for young researchers has played a very important role of supporting next generations of the communities

4. Day3, 24 hours non-stop session, closing and domestic meetings

In the morning of the Day3, the 24 hours session has been continued and then the closing session was hold. The alternation of presenters from three continents and the substantial overlaps among them shows the uniqueness of the session. It was really moving with the processing of the day.

In the closing, it was reported that there were 230 participants from more than 20 nations and that the even was successful to maintain the international exchange under the covid-19 pandemic. Acknowledge was expressed for the sponsors including The Global high magnetic field forum, the European High Magnetic Field Laboratory and for program committee, non-local organizing committee members from different areas and nations, chair persons contributed to the organization of the workshop. In the afternoon, the few nations hold a domestic meeting in the afternoon to discuss the issues of the national communities.

In summary, the workshop was very successful for the exchange among the international community at the point that the exchange had been suspended nearly 10 months. The participants realized the usefulness of the GIMRT program supporting such international event.

ARHMF2020 & KINKEN Materials Science School 2020 for Young Scientists Dec. 1-3, 2020

Date	S	Room	Time(JST)	Time: (CET)	Time: (CST)	Name	Affiliation	Title
		Main	21:10-21:30	13:10	6:10	Phase Recovery Time		
12/2	AW17	Main	21:30-22:00	13:30	6:30	Kimberly Modic	Inst. Sci. & Tech. Austria	Scale-invariant magnetic anisotropy in $RuCl_3$: a signature of spin liquids?
12/2	AW18	Main	22:00-22:30	14:00	7:00	Sergei A. Zvyagin	HLD-HZDR	Pressure-tuned magnetic interactions in the triangular-lattice quantum antiferromagnet Cs_2CuCl_4
12/2	AW19	Main	22:30-23:00	14:30	7:30	Atsuhiko Miyata	HLD-HZDR	Magnetoelastic coupling in frustrated magnets: The cases of $LiCuVO_4$ and $MnCr_2S_4$
12/2	AW20	Main	23:00-23:30	15:00	8:00	Denis I. Gorbunov	HLD-HZDR	Elastic response to the first-order magnetization process of $U_3Cu_4Ge_4$
12/2	AW21	Main	23:30-24:00	15:30	8:30	Shingo Yamamoto	HLD-HZDR	High-field soft x-ray dichroism of highly anisotropic ferrimagnets $R Fe_5Al_7$
12/3	AW22	Main	24:00-0:30	16:00	9:00	Shivani Sharma	NHMFL	Magnetostriction in $AlFe_2B_2$ investigated via In-field x-ray diffraction study under DC field of 25 Tesla
12/3		Main	0:30-0:50	16:30	9:30	Phase Recovery Time		
12/3	AW23	Main	0:50-1:20	16:50	9:50	Lucia Steinke	Phys., Univ. Florida & NHMFL	Towards a universal measurement platform for calorimetric and thermal transport measurements at the combined extremes of high magnetic fields and sub-millikelvin temperatures
12/3	AW24	Main	1:20-1:50	17:20	10:20	Mateusz Goryca	NHMFL	Revealing exciton masses and dielectric properties of monolaye semiconductors with high magnetic fields
12/3	AW25	Main	1:50-2:20	17:50	10:50	Marta De Luca	Univ. of Basel	Wurtzite III-V nanowires investigated by magneto-photoluminescence spectroscopy: effective masses and g-factors
12/3	AW26	Main	2:20-2:50	18:20	11:20	Jing Li	NHMFL, LANL	Spontaneous Valley Polarization of Interacting Carriers in a Monolayer Semiconductor revealed in 60 T pulsed field
12/3	AW27	Main	2:50-3:20	18:50	11:50	Rubi Km	HFML-EMFL & Radboud Univ.	High field magnetotransport in the quasi-two-dimensional electron gas at the $aLaAlO_3/KTaO_3$ interface
12/3		Main	3:20-3:40	19:20	12:20	Phase Recovery Time		
12/3	AW28	Main	3:40-4:10	19:40	12:40	Johanna C. Palmstrom	NHMFL, LANL	Elastoresistivity of Fe-based Superconductors in High Magnetic Fields
12/3	AW29	Main	4:10-4:40	20:10	13:10	Matija Culo	HFML-EMFL & IMM, Radboud Univ.	Strange metal transport in $FeSe_{1-x}S_x$
12/3	AW30	Main	4:40-5:10	20:40	13:40	Aravind Devarakonda	Phys., MIT	Clean 2D superconductivity in a bulk van der Waals superlattice
12/3	AW31	Main	5:10-5:40	21:10	14:10	Audrey D. Grockowiak	NHMFL	Hot hydride superconductivity above 550 K

The part of the program of the 24 hours non-stop session-around the world. The time is indicated by Asia, Europe and American time zones.

The sponsors of the workshop.

Asia- Round Table for Condensed Matter Physics in Asia-Pacific

[1]H. Nojiri, [2]H. Nakamura and [3]J. Park
[1]Institute for Materials Research, Tohoku University< Katahira 2-1-1, Aobaku, Sendai, 980-8577, Japan
[2]Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8530, Japan
[3]Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

1. Scope and format of the workshop

Condensed Matter Physics is one of the major parts of physics that covers a wide range of disciplines. It is constantly developing with strong interactions with various scientific areas and contributes to the expansion of human knowledge and the developments of society. In the Asia-Pacific region, research and education in condensed matter physics are actively studied, and exchanges of personnel and knowledge are becoming more active across the region year by year and global international exchange.

Given this situation, there is a strong need to form an organization representing the scientific community for systematic and continuous exchanges to further develop condensed matter physics in the Asia-Pacific region. The round table was planned to establish the organization to conduct the regional international exchange. In the original form, it was planned to be hold at Sendai in the mid November. Due to the covid-19 pandemic, we organized it as on-line meeting and we also split it into two successive meetings-the pre-meeting for wide range of discussions and the round table for the finalization for the community formation.

2. Discussion in the preparation meeting-December 2nd

In the preparation meeting, we had about 10 participants from 5 associations related to condensed matter physics. The members are gathered through the collaboration with Physical societies in the region. There was an discussion on the current situation of the regional exchange. In the Asia-Pacific region, there are several regional organizations related to the condensed matter physics. The biggest organization is the Association of Asia Pacific Physical Societies (AAPPS), which was funded at 1990 at Seoul. In the neutron scattering community, the Asia-Oceania Neutron Scattering Association(AONSA) including seven neutron societies was established in 2012. The Asian Union of Magnetics Societies(AUMS) was established in 2009 with four national societies on magnetics. In the synchrotron radiation research community, the Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research (AOFSRR) was established in 2006 with 11 members at present. There is also the Asia-Pacific Center for Theoretical Physics(APCTP). The primary aim of the APTPC was to build a hub-institute of theoretical physics in the Asia-Pacific region to facilitate collaboration and exchange of scientists and to provide a platform for scientists of less advanced region. The importance to establish an solid organization was highlighted through the discussion.

The second point of the discussion was about the areas which should be included in the division. The condensed matter physics has the large diversity in the research fields such as magnetism, strongly correlated electrons and superconductivity, semiconductors, optics and laser physics, quantum information, statistical physics and theoretical condensed matter physics, high magnetic fields, low temperature physics, molecular solids, surface & interface, crystal growth, soft-matter, chemical physics and biophysics, material physics and others. The centers of the activities varies among associations and thus it is not easy to decide which areas should be focused. The participants agreed to establish the comprehensive condensed matter physics organization which includes all areas at the starting point and to allow the spin-off of some area, if the activity becomes substantial.

In the last part, the discussion was made on the by-law and the format of the decision body. Participants agreed that the consensus building is the basis of such organization and the council consists of the representatives of the each domestic organization is the place to handle the organization, rather than a president elected from the voting

by the members. It was also agreed that the organization could be formed as a division of condensed matter physics in the AAPPS. AAPPS was originated from the first Asia-Pacific Physics Conference(APPC), held in Singapore in 1983, to create an association of physical societies aimed at the promotion of physics in the Asia Pacific region. In 2012, AAPPS made bylaws for divisions. At APPC12 in Makuhari, Japan, the Division of Plasma Physics (DPP) was established. This was the first step allowing AAPPS to have an arena to promote specific fields of physics as in national physical societies. This launch was followed by the establishment of Division of Astrophysics, Cosmology, and Gravitation (DACG), and the Division of Nuclear Physics (DNP). As such, the AAPPS provides the mechanism to form the platform of each research area in physics. It should be also noted that both Physical Society of Japan and the Japan Society of Applied Physics(JSAP) participate in the AAPPS from Japan. In fact, APPC14 in 2019, the participants from condensed matter communities have agreed to organize meetings toward division formation in condensed matter physics. Since then, the representative of condensed matter communities of Japan, Korea, China, Taiwan, India have formed the working group aiming at the formation of condensed matter platform.

3. Round table meeting-December 4th

In the round table meeting, we had representatives from associations of physics of Japan, Korea, China, India, Taiwan and an observer from the JSAP. In the begging, there are reports on the status of condensed matter physics in each association. The report includes the organization, history, divisions structure, research areas, meetings, related research institutes, large scale facilities, national research programs and others. It was the good opportunities to understand the status of the condensed matter physics in the Asia-Pacific region.

The report was followed by the presentation of the consensus made at the preparation meeting. The major points of the discussions were, the by-law, organization, membership, committee member, webpage, registration, declaration of the founding, application to AAPPS, action plan, meeting, and how to select Chair etc. The discussion was made in very friendly atmosphere and the foundation of the division was agreed by the participants.

Finally, the round table agreed to establish the condensed matter physics division at January 1st, 2021. This activity was followed up by voluntary actions from condensed matter physics communities across the region. Many contributors have been continuing discussion to form the Division of Condensed Matter Physics, despite the difficult situation due to the coronavirus in most of 2020. It is the significant steps toward the formation of the regional community. The Division will promote the progress and disseminate condensed matter physics knowledge and its application through research presentations, exchange of knowledge, and corporation among members and other academic societies. It thereby aim to contribute to the development of academic research. It will cover the diverse research fields of condensed matter physics.

The GIMRT supported workshop was extremely useful as an opportunity to revitalize regional international exchange in condensed matter physics.

The 4th Symposium for The World Leading Research Centers

-Materials Science-

研究代表者：東北大金研　佐々木孝彦

Takahiko Sasaki

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

Keywords: materials science, core research cluster, international joint graduate program

Tohoku University was named one of the first three Designated National Universities in Japan on June 30, 2017 by the Japanese Government. As a Designated National University, we initiated the “Core Research Clusters” to strengthen four research fields: materials science, spintronics, next-generation medical care and disaster science. Also, International Joint Graduate Program in Materials Science aims to cultivate internationally capable and highly creative professionals in the materials science field. In order to present research activities and discuss future prospects, we hold, continuing from past years, the international symposium on the Materials Science on November 16 – 18, 2020.

1. 緒言

東北大学は、2017 年 6 月 30 日、日本で最初の 3 つの指定国立大学の一つに選ばれた。指定国立大学の事業として、東北大学が強みを有する材料科学、スピントロニクス、未来型医療、災害科学の 4 つの研究分野を世界トップレベル研究拠点として整備し研究推進している。また、材料科学研究分野では国際的に活躍できる創造性豊かな人材を育成することを目的とした「材料科学国際共同大学院プログラム」を実施している。この材料科学研究拠点および大学院プログラムの活動と研究成果を発表し、今後の展望を議論するために、2020 年 11 月 16－18 日に第４回目となる国際シンポジウムをオンライン開催した。

2. 開催内容

第４回目となる本国際シンポジウムでは、“Create New Value of Materials Science through Broad Collaboration” と題して、幅広い共同研究から新たな価値を創成していくことを目指したプログラム編成が行われた。あわせて第３回目となる材料科学国際共同大学院（GP-MS）に参画する大学院生による研究成果発表も行った。今回は新型コロナ感染症拡大防止のためにオンライン開催となったが、これまでのシンポジウムと同規模の発表数および参加者を得ることができた。３日間の会期中に海外から参加の３件のプレナリー講演とあわせて国内外および学内からの招待講演により材料科学研究拠点では５セッション１５名、GP-MS では４セッション１５名の口頭発表が行われた。また、ポスターセッションでは、オンライン開催においてもできるだけ参加者間のコミュニケーションがその場ではかれるようにバーチャルリアリティ会場を設定し、講演者、参加者がともにアバター参加する実施形式を試みた。

・参加者：合計２８４名（日本：252 名、ドイツ：7 名、中国：6 名、韓国、フランス：各 2 名、リトアニア、フランス：各 1 名）
・材料科学拠点:5 セッション 15 名：学内 8 名、学外 7 名(海外 2 名)
・GP-MS:4 セッション 15 名：学内 4 名、学外 11 名(うち海外 10 名)

図１　開催ポスター

１日目（２０２０年１１月１６日）

大野英男東北大学総長の開会挨拶に引き続き、小谷元子理事、材料科学研究拠点長を座長として Pohang University of Science and Technology の Prof. Byeong-Joo Lee により“Solute-dislocation binding: understanding the mechanism for room temperature ductility of Mg alloys”と題するプレナリー講演が行われた。引き続き、組織制御材料、高強度材料、バイオマテリアルの各プロジェクトによるセッションにおいて、国内外からの招待講演が行われた。これと並行して GP-MS による学生セッションが行われ、国際共同大学院を構成する海外大学も含めた大学院生による口頭発表が行われた。１日目の最後に、材料科学研究拠点、GP-MS の合同セッションとして、Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH の Prof. Dierk Raabe による“Interplay of Chemistry and Structure at Lattice Defects studied at the Atomic Scale”と Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft の Prof. Hans-Joachim Freund による“Model Systems for Heterogeneous Catalysts at the Atomic Scale”の２件のプレナリー講演が行われた。日本と韓国、ヨーロッパのあいだの時差の関係で、朝と夕方に分けたオンラインプレナリー講演を行うことになった。

２日目（２０２０年１１月１７日）

午前には、材料科学研究拠点で先端エネルギー材料セッション、夕方―夜に GP-MS で２つの学生セッションが行われた。この２つのセッションの間に、バーチャルリアリティ空間における合同オンラインポスターセッションが行われた。オンラインシンポジウムなどでのポスター発表は、PDF ポスターの閲覧や ZOOM のブレイクアウトルームの利用など種々の開催形式が試みられている。しかし、従来のポスターを見ながら発表者・参加者間でインタラクティブにディスカッションを行うことを実現することは難しい。できるだけ従来のポスター発表形式に近づける試みとして GP-MS で VR ポスター会場・アバター参加の開催形式を開発・試行した。（図２）参加者間の音声会話はできないが、アバターとなった参加者が会場内のポスターを見て回り、発表者とポスターを前にしてチャットで議論ができるものである。発表者、参加者ともにアバター操作をするなどの、臨場感やオンライン会議の聴講だけでは味わい難いワクワク感も体感できるものとなった。

・ポスター発表数：材料科学研究拠点　５４件、GP-MS　２０件

・ポスター発表表彰：材料科学研究拠点　最優秀賞３件，優秀賞４件，GP-MS 最優秀賞２件，優秀賞３件

図２　バーチャルリアリティーポスター会場

３日目（２０２０年１１月１８日）

最終日は、材料科学研究拠点では、先端エレクトロニクス材料プロジェクト、GP-MS で学生セッションが行われ、それぞれの終了後に、合同でポスターアワードの表彰式と長坂徹也工学研究科長による closing remarks により終了した。

3. まとめ

第４回となる本シンポジウムは、オンライン開催となったが、運営・企画の工夫により、実開催と同等の成果をあげることができた。２０２１年度も含めて次回以降の開催形式は、現在のところ未定であるがオンラインを併用したハイブリット形式が標準化すると思われる。その際には、若手研究者、学生が主体となるポスター発表の行い方が会議参加者の満足度を左右すると思われる。今回の VR ポスター会場は、改良の余地はあるが今後の方向性となるものである。

謝辞

本シンポジウムは、材料科学世界トップレベル研究拠点、材料科学国際共同大学院プログラムが主催し、東北大学高等研究機構 International Affairs Center(IAC)の協力のもと GIMRT の共催により実施されたものです。運営・企画に参画されたすべての方に謝意を表します。

参考：シンポジウムプログラム

As of October 28, 2020

DAY 1	Nov. 16 (Mon)	
JST	Core Research Cluster for Materials Science	GP-MS
9:00	9:00-9:10 Opening Remarks: OHNO Hideo, President of Tohoku University	
9:10	9:10-9:55 Plenary Session ①	
9:20	Chair: KOTANI Motoko	
9:30	・Byeong-Joo Lee (Pohang University of Science and Technology)	
9:40		
9:50		
9:55	9:55-10:00 Remarks: YAMAGUCHI Masahiro, Head of the Division for International Joint Graduate School Programs, Tohoku University	
10:00	10:00-10:10 Break (10 min.)	
10:10	10:10-11:40 <Materials Science> Session 1	
10:20	Chair: FURUHARA Tadashi	
10:30	1-A. OHTANI Hiroshi (Tohoku University)	
10:40	1-B. MATSUBAE Kazuyo (Tohoku University)	
10:50	1-C. ABE Eiji (The University of Tokyo)	
11:00		
11:10		
11:20		
11:30		
11:40	Lunch (11:40-13:00)	
11:50		
12:00		
12:10		
12:20		
12:30		
12:40		
12:50		
13:00	13:00-14:30 <Materials Science> Session 2	
13:10	Chair: YOSHIMI Kyosuke	
13:20	2-A. Qiang Charles Feng (University of Science and Technology Beijing)	
13:30	2-B. OHMURA Takahito (National Institute for Materials Science)	
13:40	2-C. NOMURA Naoyuki (Tohoku University)	
13:50		
14:00		
14:10		14:00-16:00 <GP-MS> Student Session 1
14:20		Chair: KOSABA Takumi
14:30	14:30-14:50 Break (20 min.)	1-A. Ying Jin (University of Science and Technology Beijing)
14:40		1-B. HIROMOTO Sachiko (National Institute for Materials Science)
14:50	14:50-16:20 <Materials Science> Session 3	1-C. KOSABA Takumi (Tohoku University)
15:00	Chair: HIRANO-IWATA Ayumi	
15:10	3-A. KURIYAGAWA Tsunemoto (Tohoku University)	
15:20	3-B. UMETSU Mitsuo (Tohoku University)	
15:30	3-C. Yi-tao Long (Nanjing University)	
15:40		
15:50		
16:00		16:00-16:40 Break(40min.)
16:10		
16:20	16:20-16:40 Break (20 min.)	
16:30		
16:40	16:40-17:25 Plenary Session ②	
16:50	Chair: FURUHARA Tadashi	
17:00	・Dierk Raabe (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH)	
17:10		
17:20		
17:30	17:25-18:10 Plenary Session ③	
17:40	Chair: ORIMO Shin-ichi	
17:50	・Hans-Joachim Freund (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft)	
18:00		

DAY 2	Nov. 17 (Tue)	
JST	Core Research Cluster for Materials Science	GP-MS
10:00	10:00-11:30 <Materials Science> Session 4 Chair: ORIMO Shin-ichi 4-A. MIZUGUCHI Masaki (Nagoya University) 4-B. EINAGA Mari (Osaka University) 4-C. AKAGI Kazuto (Tohoku University)	
11:30	Lunch (11:30-13:00)	
13:00	Poster Session (13:00-15:00)	
15:00		
17:00		17:00-19:00 <GP-MS> Student Session 2 Chair: YAMAGUCHI Mina 2-A. Andreas Klein (Technical University Darmstadt) 2-B. Holger Fritze (Technical University of Clausthal) 2-C. Matthias T. Elm (Justus Liebig University Gießen) 2-D. TAKAMURA Hitoshi (Tohoku University) 2-E. YAMAGUCHI Mina (Tohoku University)
19:00		19:00-19:10 Break (10 min.)
19:10		19:10-21:10 <GP-MS> Student Session 3 Chair: KURISU Minoru 3-A. Peter Walde (ETH) 3-B. Dora Tang (Max Planck Institute) 3-C. Kate Adamala (University of Minnesota) 3-D. KURISU Minoru (Tohoku University)

DAY 3	Nov. 18 (Wed)	
JST	Core Research Cluster for Materials Science	GP-MS
9:00	9:00-10:30 <Materials Science> Session 5 Chair: FUKUMURA Tomoteru 5-A. MURAKAMI Shuichi (Tokyo Institute of Technology) 5-B. FUJIWARA Kozo (Tohoku University) 5-C. TSUDA Kenji (Tohoku University)	9:00-10:30 <GP-MS> GP-MS Session Chair: SAITO Riichiro A. Shengxi Huang (Pennsylvania State University) B. Lianming Tong (Peking University) C. Teng Yang (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences)
10:30	10:30-10:50 Break (20 min.)	10:30-10:50 Break (20 min.)
10:50	10:50-11:10 Poster Award Ceremony	
11:10	11:10-11:20 Closing Remarks: NAGASAKA Tetsuya, Dean of Graduate School of Engineering, Tohoku University	

International Workshop on Joint-Use at IRCNMS

Yasuyoshi Nagai

Institute for Materials Research, Tohoku University, Oarai, Iabaraki 311-1313

Keywords: nuclear materials, actinide science,

International Research Center of Nuclear Materials Science (IRCNMS) hosted "International Workshop on Joint-Use at IRCNMS," co-organized with the other workshops "Workshop of Laboratory of Alpha-Ray Emitters" and "Workshop on Radiation Effects in Materials: towards Irradiation 3.0," in on-line style due to COVID-19 pandemic from September 30th to October 3rd in 2020. The workshop had fruitful discussions on (1) the results of joint use, (2) future plans and research proposals for joint use, and (3) the irradiation plan etc.

1. Introduction

IRCNMS hosts "Oarai workshop" every year as a meeting to report the results of joint use research and to present future research proposals on various research field including future nuclear materials development, safety issues of light water reactors, Actinide sciences, etc. The future neutron irradiations using foreign research reactors are also discussed.

In 2020, the workshop was held as an international workshop: "International Workshop on Joint-Use at ICRNMS." The reasons why it should be international in 2020 are as follows; (1) At present, all neutron irradiation is carried out using Belgium Reactor 2 (BR2), the research reactor owned by SCK/CEN, based on an academic agreement with SCK/CEN, called "MICADO" project since 2005. It is a good opportunity to summarize the results of research on BR2 irradiation and discuss future irradiation plans since the academic agreement is renewed in 2020. (2) IRCNMS has accepted 23 overseas research proposals in the first year of GIMRT. It is very meaningful to share the results with the research community and promote international joint research among users. (3) IRCNMS had the 50 years anniversary since founded in 2019. We had the ceremony but it was domestic because the president of the local government and MEXT etc. are the guests.

It should be mentioned that the workshop was co-organized with the other two workshops: "Workshop of Laboratory of Alpha-Ray Emitters" and "Workshop on Radiation Effects in Materials: towards Irradiation 3.0." These workshops is reported elsewhere.

2. Content of the Workshop

Due to the COVID-19 pandemic, the workshop was held as completely on-line conference using ZOOM system from September 30th to October 3rd in 2020. We had 4 invited speakers from USA and Europe, 36 oral and 30 poster presentations for irradiated and related material studies, 17 oral and 7 poster presentations for Actinide science studies, and 10 oral presentations from users of laboratory of alpha-ray emitters. Totally, 137 attendees join the on-line workshop.

In addition to these conventional presentations, we had discussion of irradiation plan which will be performed in BR2. Attendees from SCK/CEN introduced BR2 status, operation plan, possible irradiation conditions and irradiation schedule. Taking users irradiation request into account, the irradiation capsules (named as LIBERTY, HTHF, and BAMI) and conditions (fluences, fluxes and temperatures) are fixed.

The program is shown below.

3. Results and Conclusions

We discussed (1) the results of joint use, (2) future plans and research proposals for joint use, and (3) the irradiation plan, and discuss international joint use at IRCNMS. Through the discussion, the joint users in Japan and overseas shared the research and the domestic researches will be internationalized. In addition, SCK/CEN directly understand the Japanese irradiation needs, and understand the future direction of the irradiation researches. These could contribute further activation of international joint

research and joint use at IRCNMS.

Acknowledgement

We thank the international committee members (6 from overseas and 2 domestic) outside IMR, in addition to all the participants. We also thank IRCNMS members and GIMRT office staffs for great support on the remote conference organization.

30th Sep.(JST)		Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan, ONLINE		
9:05 - 9:10		Tohoku Univ.	Tadashi Furuhara	Opening remarks
9:10 - 9:15		Tohoku Univ.	Yasuyoshi Nagai	Introduction of Oarai Workshop
9:15 - 9:20		Tohoku Univ.	Ryuta Kasada	Introduction of REMAS2020, Irradiation 3.0
9:20 - 9:30		Tohoku Univ.	Yusei Shimizu	Announcements from the web conference office
9:30 - 10:10	Chair: S. Kondo	ORNL	Takaaki Koyanagi	***Plenary Talk:*** Additive manufacturing of silicon carbide for nuclear applications
10:10 - 10:20				Coffee break
10:20 - 10:40	Chair: R. Kasada	Tohoku Univ.	Akira Hasegawa	Current research status of neutron irradiation effects on advanced Tungsten alloys
10:40 - 11:00		Toyama Univ.	Yuji Hatano	Deuterium Retention in Irradiated W and W-Re, Cr, Mo and Ta Binary Alloys
11:00 - 11:20		NIFS	Takuya Nagasaka	Re-optimaization of composition for vanadium alloys for fusion reactors based on low-activation characteristics and irradiation properties.
11:20 - 11:40		Tohoku Univ.	Shuhei Nogami	Neutron Irradiation Tolerance of Potassium-Doped Tungsten-Rhenium Alloys
11:40 - 12:00		JAEA	Eiichi Wakai	Recent research on the effects of displacement damage and helium atoms on creep properties of austenitic stainless steel using research and test reactors and accelerators for innovated reactor development
12:00 - 13:00				Lunch
13:00 - 13:20	Chair: T. Toyama	Tohoku Univ.	Ryuta Kasada	Ultra-Small Testing Technologies for Irradiated Materials: A key of "Micro-Hot-Laboratory"
13:20 - 13:40		Hokaido Univ.	Naoyuki Hashimoto	Development and study of radiation damage in high entropy alloys for nuclear application
13:40 - 14:00		Fukui Univ.	Kenichi Fukumoto	Irradiation behavior of vanadium alloy with/without temperature transient effect during neutron irradiation using MARICO-II capsule in Joyo
14:00 - 14:20		Chongqing Univ.	Akihiko Kimura	Radiation effects on the EB-weld bonding of ODS ferritic steel —Comparison between neutron and ion irradiation--
14:20 - 14:30				Coffee break
14:30 - 14:50	Chair: K. Yoshida	USTB	Xiaoou Yi	Effect of radiation damage on thermal diffusivity and gas emission property in neutron irradiated tungsten
14:50 - 15:10		Guilin Univ. Electr. Tech.	Miao Lei	Observation of structural imperfectness in thermoelectric materials by advanced analytical microscopy
15:10 - 15:30		York. Univ.	Atsufumi Hirohata	Cross-sectional TEM imaging of NiCrMnSi and CoFe:N alloys for magnetic tunnel junctions
15:30 - 15:50		Russian Academy of Science	Vladimir Alimov	Deuterium release from deuterium plasma-exposed neutron-irradiated and non-neutron-irradiated tungsten samples during annealing
15:50 - 16:00				Coffee break
16:00 - 18:00	Chair: T.Toyama	SCK/CEN	Steven Van Dyck, Patrice Jacquet Bert Rossaert Dmitry Terentyev Inge Uytdenhouwen	15 years of MICADO collaboration Status of the BR2 reactor Material irradiations – devices used for MICADO Material irradiations – other existing devices and devices in development Fuel irradiations – existing devices and devices in development Laboratories and PIE Fusion related research RPV related research
18:00 - 19:30				Poster

1st Oct.(JST)		Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan, ONLINE		
9:00 - 9:35	Chair: R. Kasada	KLA Corporation	W.C. Oliver	***Plenary Talk:*** The use of nanindentation as a strength microprobe to investigate properties alterations associated with radiation damage
9:35 - 10:10	Chair: Y. Nagai	UCSB	Odette G Robert	***Plenary Talk:*** Measuring, Modeling and Managing RPV Embrittlement: Low Flux-High Fluence Shift Predictions
10:10 - 10:15				Coffee break
10:15 - 10:35	Chair: K. Yoshida	USTB	Somei Ohnuki	Anomalous phase separation in Fe-Cr alloys under three types of irradiation
10:35 - 10:55		Hokkaido Univ.	Naoko Oono	Radiation-induced microstructure and mechanical property modification in FeCrAl-ODS Alloy after Neutron Irradiation at an Operating Temperature
10:55 - 11:15		Tohoku Univ.	Takeshi Toyama	Microstructural analysis of RPV steels in joint research between SCK.CEN and IMR
11:15 - 11:35		Kyushu Univ.	Hideo Watanabe	Study of radiation induced microstructure of Fe-(Mn,Ni) model alloys under neutron irradiaton
11:35 - 11:55		Tohoku Univ.	Sosuke Kondo	Role of SiC dangling bonds in the irradiation assisted corrosion
11:55 - 12:15		NIFS	Arata Nishimura	Neutron Irradiation Effect on Critical Current of Nb_3Sn Wire for ITER TF Coil.
12:15 - 13:15				Lunch
13:15 - 13:35	Chair: K. Inoue	Muroran Inst. Tech.	Hirotatsu Kishimoto	Investigation of environmental durability of NITE-SiC/SiC Composites under neutron irradiation environments
13:35 - 13:55		JAEA	Tomoaki Suzudo	Cleavage and dislocation emissions in BCC iron: A molecular dynamics study
13:55 - 14:15		Tokyo Univ.	Sho Kano	Radiation-Induced Amorphization of $M_{23}C_6$ in Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steels: An atomic-Scale Observation
14:15 - 14:35		Kyoto Univ.	Toshimasa Yoshiie	The formation of iron nitride, α"-$Fe_{16}N_2$, around <100> interstitial type dislocation loops in neutron-irradiated iron
14:35 - 14:55		JAEA	Takashi Tannno	Development of miniature fracture toughness test technique for thin martensitic steel wrapper tube of fast reactor
14:55 - 15:05				Coffee break
15:05 - 15:25	Chair: Y. Shimada	KEK	Tatsushi Nakamoto	Development of radiation resistant materials for superconducting magnet system for high intensity proton beam line
15:25 - 15:45		NIMS	Yasuo Shimizu	Atom probe analysis of dopant distributionin commercial solar cells
15:45 - 16:05		INSS	Katsuhiko Fujii	Effects of cold work on solute atom clustering during thermal aging in RPV model alloy
16:05 - 16:25		Tohoku Univ.	Kenta Yoshida	In-situ weak-beam STEM for quantitative dislocation analysis in nuclear materials during post-irradiation annealing
16:25 - 16:35				Coffee break
16:35 - 17:30				Discussion for future irradiation plan using BR2
17:30 - 19:00				Poster

2nd Oct.(JST)		Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan, ONLINE		
9:00 - 9:10		Tohoku Univ.	Dai Aoki	Introduction of Oarai Workshop on Actinoid Science
9:10 - 9:40	Chair: D. Aoki	UC-Davis	Valentin Taufour	New compounds with novel type of ferromagnetic quantum criticality
9:40 - 10:00		Kobe Univ.	Hitoshi Sugawara	Study of Electronic States in Multipolar Conductors and Related Materials
10:00 - 10:20		Kobe Univ.	Hisashi Kotegawa	Single crystal growth and NMR studies of Uranium based superconductors and related materials
10:20 - 10:40		Kinki Univ.	Masanobu Nogami	Development of novel cyclic monoamide extractants for selective separation of uranium(VI)
10:40 - 10:50				Coffee break
10:50 - 11:10	Chair: F. Honda	Hokkaido Univ.	Hiroshi Amitsuka	Search for Uranium Compounds with Odd-Parity Cluster Multipole Ordering
11:10 - 11:30		RIKEN, CEMS	Yoshichika Onuki	Single Crystal Growth and Unique Electronic States of Cubic Chiral EuPtSi and Related Compounds
11:30 - 11:50		Ibaraki Univ.	Makoto Yokoyama	Relationship between quantum critical fluctuations and anomalous superconductivity in $CeCoIn_5$ and its ionic substitutions
11:50 - 12:10		Kyoto Univ.	Shunsaku Kitagawa	New avenue of outreach activities - how to become a YouTuber -

12:10 - 13:30					Lunch
13:30 - 13:50	Chair: H. Amitsuka	Tohoku Univ.	Dai Aoki	Field-reentrant and multiple superconductivity in UTe_2	
13:50 - 14:10		Osaka.Univ.	Koichi Izawa	Nodal structure of UTe_2 studied by thermal conductivity	
14:10 - 14:30		JAEA	Yo Tokunaga	NMR Study of Magnetic Fluctuations in Heavy Fermion Superconductor UTe_2	
14:30 - 14:50		Kyoto Univ.	Kenji Ishida	NMR Study on the Superconducting State of UTe_2	
14:50 - 15:00					Coffee break
15:00 - 15:30	Chair: F. Honda	Tata Inst. of Fundamental Research	Arumugam Thamizhavel	Extremely large magnetoresistance and Fermi surface properties of $MoSi_2$ and WSi_2 Single crystals	
15:30 - 16:00		Charles Univ.	Ladislav Havela	Tuning of the 5f magnetism in U intermetallics by polar bonds	
16:00 - 16:15					Coffee break
16:15 - 16:45	Chair: Y. Shimizu	CEA	Georg Knebel	Field Enhancement of Superconductivity in UTe_2	
16:45 - 17:15		CEA	Daniel Braithwaite	The nearly ferromagnetic superconductor UTe_2 under pressure	
17:15 - 17:45		CNRS	Ilya Sheikin	The mystery of $CeRhIn_5$ in high magnetic fields	

3rd Oct.(JST)		Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan, ONLINE		
8:55 - 9:00		Tohoku Univ.	Kenji Shirasaki	Introduction of Workshop of Laboratory of Alpha-Ray Emitters
9:00 - 9:20	Chair: K. Tsukada	Nat. Cancer Centr.	Mitsuyoshi Yoshimoto	Targeted alpha therapy using 225Ac-RGD peptide for pancreatic cancer
9:20 - 9:40		Osaka Univ.	Yoshifumi Shirakami	Development of targeted alpha therapy using Actinium-225
9:40 - 10:00		JAEA	Toru Kitagaki	Analysis of the alteration behavior of zircon mineral in the three different pH solutions
10:00 - 10:10				Coffee break
10:10 - 10:30	Chair : T. Yamamura	Shimane Univ.	Gaku Motoyama	Study of Magnetoelectric Effect on Antiferromagnetic Compounds of Ce_3TiSb_5 and Ce_3TiBi_5 with Ce Zig-Zag Chain
10:30 - 10:50		Okayama Univ.	Koji Yoshimura	Novel Production Method of the Lowest-Energy Nuclear State - Thorium-229 Isomer
10:50 - 11:10		RIKEN	Atsushi Yamaguchi	Energy of the Th-+Gl0:I10229 nuclear clock isomer determined by absolute γ-ray energy difference
11:10 - 11:20				Coffee break
11:20 - 11:40	Chair: K. Shirasaki	Kyushu Univ.	Kazuya Idemitsu	Diffusion behavior of Pu and Np in bentonite
11:40 - 12:00		Nagaoka Univ. of Tech.	Tatsuya Suzuki	Fundamental Study for Precise Analysis of Actinides in Hardly Soluble Substances Containing Uranium Oxides
12:00 - 12:20		Kyoto Univ.	Chihiro Tabata	Crystal structure and magnetism of uranium phthalocyanine complex
12:20 - 12:40		Tokyo Inst. Tech.	Masahiko Nakase	Relation between ion recognition of f-block elements and polymeric characteristics by extractant-immobilized hydrogel adsorbents
12:40 - 12:50		Tohoku Univ.	Yasuyoshi Nagai	Closing Remarks

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
研究分担者：東北大金研 近藤創介、余浩、奥野泰希、他

Workshop on Radiation Effects in Materials: towards Irradiation 3.0

Ryuta Kasada, Sosuke Kondo, Hao Yu, Yasuki Okuno
Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: nuclear materials, irradiation

GIMRT promotes research activities on nuclear materials and actinide material science through international collaboration at the International Research Center for Nuclear Materials Science, Oarai with Alpha-emitter lab, Sendai as a center of IMR. Therefore, the organizers on the related for independent IMR workshops, such as Oarai Workshop, Workshop of Laboratory of Alpha-Ray Emitters, Workshop on Radiation Effects in Materials: towards Irradiation 3.0, and SCK-CEN joint workshop, have decided to hold the GIMRT Joint International Symposium on Radiation Effects in Materials and Actinide Science (GIMRT-REMAS) which is a special joint symposium consisted of these four workshops. In the Workshop on Radiation Effects in Materials: towards Irradiation 3.0, the future of "irradiation" were discussed with various view points of the irradiation experiments including post-JMTR.

1. 研究会の目的

金研では、茨城県大洗町の附属量子エネルギー材料科学国際研究センターと仙台のアルファ放射体実験室を重要な拠点として、国際的な連携による原子力材料やアクチノイドの研究活動を推進しており、これまでに、以下の独立したワークショップを基本的に毎年開催してきた。

- 大洗研究会
- アルファ研究会
- 照射研究会

2020 年度においては、GIMRT の枠組みが開始したことも踏まえて、大洗における BR-2 照射材研究に関する SCK-CEN との共同研究を深化させるための合同ワークショップも含めて、これら４つのワークショップからなる特別合同シンポジウム「GIMRT Joint International Symposium on Radiation Effects in Materials and Actinide Science（GIMRT-REMAS)」を 9 月 30 日から 10 月 3 日まで開催した。

照射研究会では、昨年度に続いて、「Irradiation 3.0」をテーマとして掲げて、ポスト JMTR を見込んだ照射研究の今後のあり方について検討しつつ、現状の照射研究や関連する材料研究の最先端の成果について、９月３０日、１０月１日に海外からの招待講演やポスターも含めて多くの発表が為された。

COVID-19 禍での開催に伴い、GIMRT-REMAS は ZOOM 会議システムを利用した仮想会議として開催された。参加者数は 161 名で、そのうち学生は 27 名であった。仮想会議の利点を活用して、EU、アメリカ、中国からの外国人参加者（15 名）も集まった。参加者も主催者も、この種のワークショップで「深い」議論をするには実際の会議の方が良いと結論づけられたため、COVID-19 禍を克服した近い将来に、リアルのワークショップを開催することで合意された。

2. プログラム（照射研究会関連の２日間を抜粋）

Sep. 30

Opening session

9:05 – 9:10 Opening remarks
Tadashi Furuhara, Director of Institute for Materials Research, Tohoku Univ.
9:10 – 9:15 Introduction of Oarai Workshop

Yasuyoshi Nagai, Head of International Research Center for Nuclear Materials Science Laboratory, Tohoku Univ.
9:15 – 9:20 Introduction of REMAS2020, Irradiation 3.0 Ryuta Kasada, IMR, Tohoku Univ.
9:20 – 9:30 Announcements from the web conference office Shimizu Yusei, IMR, Tohoku Univ.

Plenary Talk 1 (Chair: S. Kondo, Tohoku Univ.)
9:30 – 10:10 Additive manufacturing of silicon carbide for nuclear applications Takaaki Koyanagi, ORNL

10:10 – 10:20 Coffee break

Oral Session 1 (Chair: R. Kasada, Tohoku Univ.)
10:20 – 10:40 Current research status of neutron irradiation effects on advanced Tungsten alloys
Akira Hasegawa, Tohoku Univ.
10:40 – 11:00 Deuterium Retention in Irradiated W and W-Re, Cr, Mo and Ta Binary Alloys
Yuji Hatano, Toyama Univ.
11:00 – 11:20 Re-optimaization of composition for vanadium alloys for fusion reactors based on low-activation characteristics and irradiation properties. Takuya Nagasaka, NIFS
11:20 – 11:40 Neutron Irradiation Tolerance of Potassium-Doped Tungsten-Rhenium Alloys
Shuhei Nogami, Tohoku Univ.
11:40 – 12:00 Recent research on the effects of displacement damage and helium atoms on creep properties of austenitic stainless steel using research and test reactors and accelerators for innovated reactor development
Eiichi Wakai, JAEA

12:00 – 13:00 Lunch

Oral Session 2 (Chair: T. Toyama, Tohoku Univ.)
13:00 – 13:20 Ultra-Small Testing Technologies for Irradiated Materials: A key of "Micro-Hot-Laboratory"
Ryuta Kasada, Tohoku Univ.
13:20 – 13:40 Development and study of radiation damage in high entropy alloys for nuclear application
Naoyuki Hashimoto, Hokaido Univ.
13:40 – 14:00 Irradiation behavior of vanadium alloy with/without temperature transient effect during neutron irradiation using MARICO-II capsule in Joyo Kenichi Fukumoto, Fukui Univ.
14:00 – 14:20 Radiation effects on the EB-weld bonding of ODS ferritic steel
—Comparison between neutron and ion irradiation– Akihiko Kimura, Chongqing Univ.

14:20 – 14:30 Coffee break

Oral Session 3 (Chair: K. Yoshida, Tohoku Univ.)
14:30 – 14:50 Defect production, hardening and deuterium retention in stage II-III neutron irradiated CVD-W
Xiaoou Yi, USTB
14:50 – 15:10 Observation of structural imperfectness in thermoelectric materials by advanced analytical microscopy
Miao Lei, Guilin Univ. Electr. Tech.
15:10 – 15:30 Cross-sectional TEM imaging of NiCrMnSi and CoFe:N alloys for magnetic tunnel junctions
Atsufumi Hirohata, York. Univ.
15:30 – 15:50 Deuterium release from deuterium plasma-exposed neutron-irradiated and non-neutron-irradiated tungsten samples during annealing V. Alimov, Russian Academy of Science

15:50 – 16:00 Coffee break

Plenary Talk 2 (Chair: T. Toyama, Tohoku Univ.)
16:00 – 18:00 Fifteen years of MICADO collaboration, Current status and future plan of irradiation and technical possibilities of SCK.CEN and BR2, Future collaboration on fusion materials, others.
S. Van Dyck, D. Terentyev, I. Uytdenhouwen, B. Rossaert, SCK/CEN

Poster Session 1 (Chair: Y. Okuno, Tohoku Univ.)
18:00 – 19:30 Poster 1

P1-1 Micro-tensile testing of stainless steel welds A. Miura , INSS
P1-2 Effect of post irradiation annealing on irradiation hardening of weld metal of NIFS-HEAT2 (V-4Cr-4Ti alloy) J. Shen , NIFS
P1-3 Effects of helium and radiative cooling gas on hydrogen isotope retention in neutron-irradiated tungsten Y. Nobuta , Hokkaido Univ.
P1-4 (Moved to P2-20, Oct.1)
P1-5 Investigation of microstructural changes in a thermally aged Fe-Cu alloy using a magnetic mixing-frequency technique S. Kobayashi , Iwate Univ.
P1-6 Spatial distribution of halogen compositions in the wedge mantle-derived rocks from the Sanbagawa metamorphic belt H. Sumino , Univ. of Tokyo
P1-7 Evaluation of D retention behavior for damaged W after D plasma exposure S. Yamazaki , Shizuoka Univ.
P1-8 Atom probe tomography observation of diffusion behaviors in isotopically controlled silicon nanostructures S. Miyamoto , Nagoya Univ.
P1-9 Neutron irradiation effect on particle dispersion SiC composites T. Hinoki , Kyoto Univ.
P1-10 Irradiation Effect on Fe-Mn alloys K. Yabuuchi , Kyoto Univ.
P1-11 Observation of fatigue induced precracks and evaluation of fracture toughness in an ITER specification tungsten K. Tokunaga , Kyushu Univ.
P1-12 Evaluation of nano-sized oxide dispersion condition in ODS steel by atom probe tomography T. Tanno , JAEA
P1-13 Effect of initial properties on irradiation hardening in RPV steel Y. Ha , JAEA
P1-14 Influence of Radiation Damage Change in Neutron Irradiated Tungsten on Deuterium Retention M. Yajima , NIFS
P1-15 Structural analysis of Si/diamond heterointerfaces fabricated by surface activated bonding using LT-FIB and STEM Y. Ohno , IMR, Tohoku Univ.
P1-16 A challenge to observe segregation of solute atoms on stacking faults in high-entropy alloy by atom probe tomography K. Inoue , IMR, Tohoku Univ.
P1-17 Dosimeter characteristics for gamma rays with high radiation-resistance applying CIS solar cells Y. Okuno , IMR, Tohoku Univ.

Oct. 1

Plenary Talk 3 (Chair: R. Kasada, Tohoku Univ.)
9:00 – 9:35 The Use of Nanindentation as a Strength Microprobe to Investigate Properties Alterations Associated with Radiation Damage W.C. Oliver

Plenary Talk 4 (Chair: Y. Nagai, Tohoku Univ.)
9:35 – 10:10 Measuring, Modeling and Managing RPV Embrittlement: Low Flux-High Fluence Shift Predictions G.R. Odette , UCSB

10:10 – 10:15 Coffee break

Oral Session 4 (Chair: K. Yoshida, Tohoku Univ.)
10:15 – 10:35 Anomalous phase separation in Fe-Cr alloys under three types of irradiation
Somei Ohnuki , USTB
10:35 – 10:55 Radiation-induced microstructure and mechanical property modification in FeCrAl-ODS Alloy after Neutron Irradiation at an Operating Temperature Naoko Oono , Hokkaido Univ.
10:55 – 11:15 Microstructural analysis of RPV steels in joint research between SCK.CEN and IMR
Takeshi Toyama , Tohoku Univ.
11:15 – 11:35 Study of radiation induced microstructure of Fe-(Mn,Ni) model alloys under neutron irradiaton
Hideo Watanabe , Kyushu Univ.
11:35 – 11:55 Role of SiC dangling bonds in the irradiation assisted corrosion Sosuke Kondo , Tohoku Univ.
11:55 – 12:15 Neutron Irradiation Effect on Critical Current of Nb3Sn Wire for ITER TF Coil.
Arata Nishimura , National Inst. for Fusion Science

12:15 – 13:15 Lunch

Oral Session 5 (Chair: K. Inoue, Tohoku Univ.)
13:15 – 13:35 Investigation of environmental durability of NITE-SiC/SiC Composites under neutron irradiation environments Hirotatsu Kishimoto , Muroran Inst. Tech.
13:35 – 13:55 Cleavage and dislocation emissions in BCC iron: A molecular dynamics study
Tomoaki Suzudo , JAEA
13:55 – 14:15 Radiation-Induced Amorphization of M23C6 in Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steels: An atomic-Scale Observation Sho Kano , Tokyo Univ.
14:15 – 14:35 The formation of iron nitride, α”-Fe16N2, around <100> interstitial type dislocation loops in neutron-irradiated iron Toshimasa Yoshiie , Kyoto Univ.
14:35 – 14:55 Development of miniature fracture toughness test technique for thin martensitic steel wrapper tube of fast reactor Takashi Tannno , JAEA

14:55 – 15:05 Coffee break

Oral Session 6 (Chair: Y. Shimada, Tohoku Univ.)
15:05 – 15:25 Development of radiation resistant materials for superconducting magnet system for high intensity proton beam line Tatsushi Nakamoto , KEK
15:25 – 15:45 Atom probe analysis of dopant distribution
in commercial solar cells Yasuo Shimizu , NIMS
15:45 – 16:05 Effects of cold work on solute atom clustering during thermal aging in RPV model alloy
Katsuhiko Fujii , INSS
16:05 – 16:25 In-situ weak-beam STEM for quantitative dislocation analysis in nuclear materials during post-irradiation annealing Kenta Yoshida , Tohoku Univ.

16:25 – 16:35 Coffee break

Discussion Session 2 (Chair: T. Toyama, Tohoku Univ.)
16:35 – 17:30 Discussion for future irradiation plan using BR2

Poster Session 2 (Chair: H. Yu, Tohoku Univ.)
17:30 – 19:00 Poster 2

P2-1 Valence electron state analysis in choromium carbide and borocarbide N. Mizumoto* , Tohoku Univ.
P2-2 Evaluation of irradiation hardening behavior of ODS-Cu based on micro-pillar compression and nano-indentation test Y. Liu* , Tohoku Univ.

P2-3 Evaluation of Local Mechanical Properties of Electron-Irradiated RPV Steels by Ultra-Small Testing Technologies Y. Zheng* , Tohoku Univ.

P2-4 Effect of oxygen concentration and Al content on the corrosion behavior of Fe-Mn-Al-Cr-C type austenitic steels in lead-bismuth eutectic H. Wang* , Tohoku Univ.

P2-5 The mechanical preoperties of SiC fibers after passive oxidation X. Yuan* , Tohoku Univ.

P2-6 Evaluation of joining strength of explosive welded W/F82H by ultra-small tensile/compression test X. Wu* , Tohoku Univ.

P2-7 Sintering of TiB2 ultra-high temperature ceramics with amorphous Ti, B eutectic alloy additive Y. Jimba* , Tohoku Univ.

P2-8 Effects of hydrogenation of SiC on the surface passivation K. Seki* , Tohoku Univ.

P2-9 Investigation of Cu diffusivity in Fe by the combination of atom probe experiments and Monte Carlo simulation C. Zhao* , Tohoku Univ.

P2-10 Direct observation of Cu diffusivity in Pure Iron Grain Boundary by Atom Probe Tomography H. Miyata* , Tohoku Univ.

P2-11 In situ observation via spherical aberration-corrected transmission electron microscopy of atomic-scale defects in Al thin films J. Chen* , Tohoku Univ.

P2-12 Preparation of stock solutions of thorium-229 and Ra-228 H. Kikunaga , ELPH, Tohoku Univ.

P2-13 Microfabrication of the Uranium Based Spin Triplet Superconductor for High Magnetic Field Experiments M. Kimata , IMR, Tohoku Univ.

P2-14 Zero-magnetic-field Hall effect in the ferroic toroidal candidate UNi4B K. Ota* , Osaka Univ.

P2-15 Study of Electronic Properties of Rare-earth and Actinide Compounds under Ultra-high Pressures T. Koizumi* , Tohoku Univ.

P2-16 Ternary uranium transition metal carbides M. Nagare* , Kanazawa Univ.

P2-17 Material irradiation technique in Joyo and progress of regulator’s safety screening (Tentative) W. Itagaki, JAEA

P2-18 Relativistic study on the linearity of uranyl molecule A. Sunaga, Kyoto Univ.

P2-19 Hydrothermal synthesis of (U,Np)O2 under subcritical water condition T. Yamamura, Kyoto Univ.

P2-20 Irradiation Effects of Corrosion Behaviour on fusion materials under high temperature/pressurized water N. Nakazato , Muroran Inst. of Tech.

*Graduate Student

15th International Workshop on Biomaterials in Interface Science

研究代表者：東北大金研 加藤秀実

研究分担者：東北大歯 佐々木 啓一 高橋 信博 鈴木 治　東北大歯医工 西條 芳文

Hidemi KATO[1], Keiichi SASAKI[2], Nobuhiro TAKAHASHI[2], Osamu SUZUKI[2], Yoshifumi SAIJO[3]

[1] Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

[2]Graduate School of Dentistry, Tohoku University, 4-1 Seiryo-machi, Aoba-ku, Sendai 980-8575, Japan

[3]Graduate School of Biomedical Engineering and Medical Science, Tohoku University, 2-1 Seiryo-machi, Aoba-ku, Sendai 980-8575, Japan

Keywords: international workshop, biomaterials, interface science, bioengineering, oral health

The international joint symposium 2020 was held online on December 14-15, 2020, which was co-sponsored by the Institute of Biomaterials and Bioengineering (IBB) at Tokyo Medical and Dental University, the Institute for Materials Research (IMR), Graduate School of Dentistry, Graduate School of Biomedical Engineering and Medical Science, and the IDEA at Tohoku University, as well as the Laboratory for Future Interdisciplinary Research of Science and Technology (FIRST) at Tokyo Institute of Technology. The symposium contains six sessions, including the Oral Health Care, Innovative Dental-Engineering Alliance, Biomaterials, Industry-academia-government collaboration, Young innovators' session, Bioengineering. During the symposium, 25 oral presentations including 6 invited lectures and other 19 oral talks were given by the researchers from Korea, Japan, New Zealand, China, Taiwan. Interdisciplinary discussions and state-of-the-art research presentations on various types of materials were progressed by international researchers and students from wide research fields such as material science, dentistry, and medical engineering, which contributes significantly to the progress of researches among both domestic and overseas researchers.

1. 概要

生体材料研究を中心とした研究発表の場として毎年開催しているワークショップである。今年度は東北大学歯学研究科と東京工業大学の科学技術創成研究院 未来産業技術研究所とで行われている東北大学-東京工業大学 歯工連携イノベーション機構(IDEA)連携シンポジウムと合同で開催された。開催形式はオンラインで開催され、ニュージーランド、韓国、中国からも参加があった。研究内容としては研究テーマごとに６セッションにわけて行われ、招待講演、口頭発表からなる共同ワークショップとなった。

2. 内容

生体材料研究を中心として 2020 年 12 月 14 日-15 日、International Joint Symposium 2020 （共催）The 15th International Workshop on Biomaterials in Interface Science

The 11th Symposium on Innovative Dental-Engineering Alliance (IDEA)International Joint Symposium 2020 としてオンラインで開催された。組織メンバーは、東北大学（大学院医工学研究科、大学院工学研究科マテリアル、大学院歯学研究科、金属材料研究所)、東京医科歯科大学（生体材料工学研究所)、歯工連携イノベーション機構 IDEA （東京工業大学：科学技術創成研究院 未来産業技術研究所）であった。セッションテーマとしては、① Oral Health Care、② Innovative Dental-Engineering Alliance、③ Biomaterials、④ Industry-academia-government collaboration、⑤Young innovators' session、⑥ Bioengineering の 6 テーマとなり、招待講演者 6 名、口頭発表 19 名であった。特に、今回は Young innovators' session を設け、座長を含め進行も若手研究者で取り組むなど新しい試みが行われた。海外講演者の招待講演としては Sei Kwang Hahn 先生より、「Multifunctional Biomaterials for Smart Wearable Healthcare Devices」というタイトルで、 Frédérique Vanholsbeeck 先生より、「Birefringence as a proxy for viscoelastic properties of cartilage using polarisation sensitive optical coherence tomography」というタイトルで、Guangyin Yuan 先生より、「Viewpoints on R&D of innovative biodegradable Mg alloys from the aspect of accelerating clinical transformation」というタイトルで、Ming-Long Yeh 先生より、「Gallic-acids Loaded PLGA Coating on Biodegradable ZK60」というタイトルでそれぞれ講演が行われた。

オンラインでの開催ではあったが、国内外からの参加者は約 100 名となり有意義な会であった。

Schedule at a Glance

14 Dec. 2020

Start	Time	No.		Speaker
Opening Session				
9:00	0:05		Opening address	Nobuhiro TAKAHASHI
Session I: Oral Health Care				Chair: Hiroshi EGUSA
9:05	0:30	I-01	Invited Lecture	Sei Kwang Hahn
9:35	0:20	O-01	Oral talk	Kyosuke Ueda
9:55	0:20	O-02	Oral talk	Haruki Otani
10:15	0:20	O-03	Oral talk	Fumitoshi Ohori
10:35	0:15	Break		
Session II: IDEA				Chair: Hideki HOSODA
10:50	0:30	I-02	Invited Lecture	Frédérique Vanholsbeeck
11:20	0:20	O-04	Oral talk	Shoichi Hasegawa
11:40	0:20	O-05	Oral talk	Ryo Hamai
12:00	0:20	O-06	Oral talk	Takashi Obi
12:20	1:00	Break		
Session III: Biomaterials				Chair: Osamu SUZUKI & Masakazu KAWASHITA
13:20	0:30	I-03	Invited Lecture	Masato Ueda
13:50	0:20	O-07	Oral talk	Peng Chen
14:10	0:20	O-08	Oral talk	Jiang Jing
14:30	0:20	O-09	Oral talk	Weidong Zhang
14:50	0:20	O-10	Oral talk	Yingchen Wang
15:10	0:15	Break		
Session IV: Industry-academia-government collaboration				Chair: Keiichi SASAKI
15:25	0:30	I-04	Invited Lecture	Shipei Sato
15:55	0:20	O-11	Oral talk	Weiwei Zhou
16:15	0:20	O-12	Oral talk	Shokouh Attarilar
16:35	0:20	O-13	Oral talk	Nobuyuki Morimoto

15 Dec. 2020

Start	Time	No.		Speaker
Session V: Young innovators'session				Chair: Jumpei WASHIO & Wan-Ting CHIU
9:00	0:30	I-05	Invited Lecture	Guangyin Yuan
9:30	0:20	O-14	Oral talk	Naohiro Sugita
9:50	0:20	O-15	Oral talk	Wan–Ting Chiu
10:10	0:20	O-16	Oral talk	Hiroki Chigama
10:30	0:15	Break		
Session VI: Bioengineering				Chair: Ryoichi NAGATOMI
10:45	0:30	I-06	Invited Lecture	Ming-Long Yeh
11:15	0:20	O-17	Oral talk	Ryo Shintate
11:35	0:20	O-18	Oral talk	Daixiu Wei
11:55	0:20	O-19	Oral talk	Ariunbuyan Sukhbaatar
Closing Session				
12:15	0:05		Closing	Takao HANAWA

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

1. Non-reciprocal Pumping of Surface Acoustic Waves by Spin Wave Resonance
   Yamamoto, K; Yu, WC; Yu, T; Puebla, J; Xu, MR; Maekawa, S; Bauer, G
   J. Phys. Soc. Jpn.,2020,89(11)
   10.7566/JPSJ.89.113702

2. In situ observation of the solidification interface and grain boundary development of two silicon seeds with simultaneous measurement of temperature profile and undercooling
   Lau, V; Maeda, K; Fujiwara, K; Lan, CW
   J. Cryst. Growth,2020,532
   10.1016/j.jcrysgro.2019.125428

3. Enhancing the thermoelectric power factor of nanostructured $ZnCo_2O_4$ by Bi substitution
   Nedunchezhian, ASA; Sidharth, D; Rajkumar, R; Devi, NY; Maeda, K; Arivanandhan, M; Fujiwara, K; Anbalagan, G; Jayavel, R
   RSC Adv.,2020,10(32),pp.18769-18775
   10.1039/d0ra01542c

4. Randomly Hopping Majorana Fermions in the Diluted Kitaev System α-$Ru_{0.8}Ir_{0.2}Cl_3$
   Do, SH; Lee, CH; Kihara, T; Choi, YS; Yoon, S; Kim, K; Cheong, H; Chen, WT; Chou, FC; Nojiri, H; Choi, KY
   Phys. Rev. Lett.,2020,124(4)
   10.1103/PhysRevLett.124.047204

5. The effect of the electronic structure and flexibility of the counteranions on magnetization relaxation in $[Dy(L)_2(H_2O)_5]^{3+}$ (L = phosphine oxide derivative) pentagonal bipyramidal SIMs
   Diaz-Ortega, IF; Herrera, JM; Dey, S; Nojiri, H; Rajaraman, G; Colacio, E
   Inorg. Chem. Front.,2020,7(3),pp.689-699
   10.1039/c9qi01412h

6. Single -Molecule Toroic Design through Magnetic Exchange Coupling
   Zhang, HL; Zhai, YQ; Qin, L; Ungur, L; Nojiri, H; Zheng, YZ
   Matter,2020,2(6),pp.1481-1493
   10.1016/j.matt.2020.02.021

7. Tuning magnetic anisotropy by the π-bonding features of the axial ligands and the electronic effects of gold(I) atoms in 2D $\{Co(L)_2[Au(CN)_2]_2\}_n$ metal-organic frameworks with field-induced single-ion magnet behaviour
   Palacios, MA; Diaz-Ortega, IF; Nojiri, H; Suturina, EA; Ozerov, M; Krzystek, J; Colacio, E
   Inorg. Chem. Front.,2020,7(23),pp.4611-4630
   10.1039/d0qi00996b

8. Crystal Structure and Magnetic Properties of the Breathing Kagome Ising Antiferromagnet $Yb_3Ni_{11}Ge_{4.63}$
   Takahashi, M; Nawa, K; Okuyama, D; Nojiri, H; Frontzek, MD; Avdeev, M; Yoshida, M; Ueta, D; Yoshizawa, H; Sato, TJ
   J. Phys. Soc. Jpn.,2020,89(9)
   10.7566/JPSJ.89.094704

9. Electrical detection of the antiferromagnetic transition in $MnTiO_3$ ultrathin films by spin Hall magnetoresistance
   Miura, K; Fujiwara, K; Shiogai, J; Nojima, T; Tsukazaki, A
   J. Appl. Phys.,2020,127(10)
   10.1063/1.5142193

10. Inhomogeneous interface dipole effect at the Schottky junctions of $PdCrO_2$ on β-Ga_2O_3 ($\bar{2}$01) substrates
    Miyakawa, T; Harada, T; Ito, S; Tsukazaki, A
    J. Appl. Phys.,2020,128(2)
    10.1063/5.0011783

11. Signature of band inversion in the perovskite thin-film alloys $BaSn_{1-x}Pb_xO_3$
    Shiogai, J; Chida, T; Hashimoto, K; Fujiwara, K; Sasaki, T; Tsukazaki, A
    Phys. Rev. B,2020,101(12)
    10.1103/PhysRevB.101.125125

12. Phonon-assisted proton tunneling in the hydrogen-bonded dimeric selenates of $Cs_3H(SeO_4)_2$
    Matsui, H; Shimatani, K; Ikemoto, Y; Sasaki, T; Matsuo, Y
    J. Chem. Phys.,2020,152(15)
    10.1063/1.5145108

13. Large Thermal Conductivity due to Spins in the Two-Dimensional Spin System $LaSrFeO_4$
    Komatsu, E; Kawamata, T; Kato, M; Sasaki, T; Koike, Y
    J. Phys. Soc. Jpn.,2020,89(11)
    10.7566/JPSJ.89.114603

14. ^{139}La NMR investigation of the interplay between lattice, charge, and spin dynamics in the charge-ordered high-Tc cuprate $La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$
    Singer, PM; Arsenault, A; Imai, T; Fujita, M
    Phys. Rev. B,2020,101(17)
    10.1103/PhysRevB.101.174508

15. Magnetic inhomogeneity in charge-ordered $La_{1.885}Sr_{0.115}CuO_4$ studied by NMR
    Arsenault, A; Imai, T; Singer, IPM; Suzuki, KM; Fujita, M
    Phys. Rev. B,2020,101(18)
    10.1103/PhysRevB.101.184505

16. Localized character of charge excitations for $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ revealed by oxygen *K* -edge resonant inelastic x-ray scattering
    Yamagami, K; Ishii, K; Hirata, Y; Ikeda, K; Miyawaki, J; Harada, Y; Miyazaki, M; Asano, S; Fujita, M; Wadati, H
    Phys. Rev. B,2020,102(16)
    10.1103/PhysRevB.102.165145

17. Non-reciprocal Pumping of Surface Acoustic Waves by Spin Wave Resonance
Kei Yamamoto, Weichao Yu, Tao Yu, Jorge Puebla, Mingran Xu, Sadamichi Maekawa, Gerrit Bauer
J. Phys. Soc. Jpn.,2020,89(11),pp.113702
10.7566/JPSJ.89.113702

18. Enhancing the thermoelectric power factor of nanostructured ZnCo2O4
A. S. Alagar Nedunchezhian, D. Sidharth, R. Rajkumar, N. Yalini Devi, K. Maeda, M. Arivanandhan, K. Fujiwara, G. Anbalagan, R. Jayavel.
RSC Advances,2020,10(32),pp.18769-18775
10.1039/d0ra01542c

19. Ambient pressure Dirac electron system in quasi-two-dimensional molecular conductorα-$(BETS)_2I_3$
Shunsuke Kitou, Takao Tsumuraya, Hikaru Sawahata, Fumiyuki Ishii, Ko-ichi Hiraki, Toshikazu Nakamura, Naoyuki Katayama, Hiroshi Sawa
Phys. Rev. B,2021,103,pp.35135
10.1103/PhysRevB.103.035135

20. Anomalous Hall effect in κ-type organic antiferromagnets
Makoto Naka, Satoru Hayami, Hiroaki Kusunose, Yuki Yanagi, Yukitoshi Motome, and Hitoshi Seo
Phys. Rev. B,2020,102,pp.075112 1-11
10.1103/PhysRevB.102.075112

ほか68件/68 other publications

B：材料設計研究部
Materials Design Division

1. Generation of dislocation clusters at triple junctions of random angle grain boundaries during cast growth of silicon ingots
Ohno, Y; Tajima, K; Kutsukake, K; Usami, N
Appl. Phys. Express,2020,13(10)
10.35848/1882-0786/abbb1c

2. Origin of recombination activity of non-coherentΣ3{111} grain boundaries with a positive deviation in the tilt angle in cast-grown silicon ingots
Ohno, Y; Tamaoka, T; Yoshida, H; Shimizu, Y; Kutsukake, K; Nagai, Y; Usami, N
Appl. Phys. Express,2021,14(1)

3. Chemical bonding at room temperature via surface activation to fabricate low-resistance GaAs/Si heterointerfaces
Ohno, Y; Liang, JB; Shigekawa, N; Yoshida, H; Takeda, S; Miyagawa, R; Shimizu, Y; Nagai, Y
Appl. Surf. Sci.,2020,525
10.1016/j.apsusc.2020.146610

4. Electric current control of spin helicity in an itinerant helimagnet
Jiang, N; Nii, Y; Arisawa, H; Saitoh, E; Onose, Y
Nat. Commun.,2020,11(1)
10.1038/s41467-020-15380-z

5. Strain self-accommodation during growth of 14H type long-period stacking ordered (LPSO) structures in Mg-Zn-Gd alloy
   Gu, XF; Furuhara, T; Kiguchi, T; Konno, TJ; Chen, L; Yang, P
   Scr. Mater.,2020,185,pp.25-29
   10.1016/j.scriptamat.2020.04.009

6. A comparative study on intrinsic mobility of incoherent and semicoherent interfaces during the austenite to ferrite transformation
   Dong, HK; Zhang, YJ; Miyamoto, G; Chen, H; Yang, ZG; Furuhara, T
   Scr. Mater.,2020,188,pp.59-63
   10.1016/j.scriptamat.2020.07.007

7. Domain structures and the transitional state of ordering in long-period stacking ordered (LPSO) structures in Mg-Al-Gd alloy
   Gu, XF; Furuhara, T; Chen, L; Yang, P
   Scr. Mater.,2020,187,pp.19-23
   10.1016/j.scriptamat.2020.05.055

8. Self-Formed Double Tribolayers Play Collaborative Roles in Achieving Superlow Friction in an Aqueous Environment
   Ootani, Y; Xu, JX; Takahashi, N; Akagami, K; Sakaki, S; Wang, Y; Ozawa, N; Hatano, T; Adachi, K; Kubo, M
   J. Phys. Chem. C,2020,124(15),pp.8295-8303
   10.1021/acs.jpcc.0c02068

9. Reactive Molecular Dynamics Simulations of Wear and Tribochemical Reactions of Diamond like Carbon Interfaces with Nanoscale Asperities under H-2 Gas: Implications for Solid Lubricant Coatings
   Wang, Y; Su, YX; Zhang, J; Chen, Q; Xu, JX; Bai, SD; Ootani, Y; Ozawa, NK; Bouchet, MID; Martin, JM; Adachi, K; Kubo, MJ
   ACS Appl. Nano Mater.,2020,3(7),pp.7297-7304
   10.1021/acsanm.0c01775

10. Characterization of Nanoscopic Cu/Diamond Interfaces Prepared by Surface-Activated Bonding: Implications for Thermal Management
    Liang, JB; Ohno, Y; Yamashita, Y; Shimizu, Y; Kanda, S; Kamiuchi, N; Kim, S; Koji, K; Nagai, Y; Kasu, M; Shigekawa, N
    ACS Appl. Nano Mater.,2020,3(3),pp.2455-2462
    10.1021/acsanm.9b02558

11. Atomistic modeling of hardening in spinodally-decomposed Fe-Cr binary alloys
    Suzudo, T; Takamizawa, H; Nishiyama, Y; Caro, A; Toyama, T; Nagai, Y
    J. Nucl. Mater.,2020,540
    10.1016/j.jnucmat.2020.152306

12. Contribution of dangling-bonds to polycrystalline SiC corrosion
    Kondo, S; Seki, K; Maeda, Y; Yu, H; Fukami, K; Kasada, R
    Scr. Mater.,2020,18,pp.6-9
    10.1016/j.scriptamat.2020.07.001

13. Fiber-read radiation monitoring system using an optical fiber and red-emitting scintillator for ultra-high-dose conditions
Kodama, S; Kurosawa, S; Ohno, M; Morishita, Y; Usami, H; Hayashi, M; Sasano, M; Azuma, T; Tanaka, H; Kochurikhin, V; Yamaji, A; Yoshino, M; Toyoda, S; Sato, H; Ohashi, Y; Kamada, K; Yokota, Y; Yoshikawa, A; Torii, T
Appl. Phys. Express,2020,13(4)
10.35848/1882-0786/ab77f7

14. High-light-yield calcium iodide (CaI_2) scintillator for astroparticle physics
Iida, T; Kamada, K; Yoshino, M; Kim, KJ; Ichimura, K; Yoshikawa, A
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.,2020,958
10.1016/j.nima.2019.162629

15. Crystal growth and optical properties of a $Ce_2Si_2O_7$ single crystal
Horiai, T; Kurosawa, S; Murakami, R; Shoji, Y; Pejchal, J; Yoshino, M; Yamaji, A; Sato, H; Ohashi, Y; Kamada, K; Yokota, Y; Yoshikawa, A
Opt. Mater.,2020,109
10.1016/j.optmat.2020.110210

16. On the luminescence origin in Y_2SiO_5:Ce and Lu_2SiO_5:Ce single crystals
Babin, V; Laguta, VV; Nikl, M; Pejchal, J; Yoshikawa, A; Zazubovich, S
Opt. Mater.,2020,103
10.1016/j.optmat.2020.109832

17. Helium effects on recovery and recrystallization of powder metallurgically processed tungsten
Akira Hasegawa, Takeshi Miyazawa, Daichi Itou, Takaya Hattori, Kenta Yohida and Shuhei Nogami
Physica Scripta,2020,171(1),pp.14016
10.1088/1402-4896/ab408d

18. Investigations on the electric-dipole allowed $4f^2 5d \rightarrow 4f^3$ broadband emission of Nd^{3+}-doped $20Al(PO_3)_3$-80LiF glass for potential VUV scintillator application
M. J. F. Empizo, Y. Minami, K. Yamanoi, T. Shimizu, M. Yoshimura, N. Sarukura, T. Murata, A. Yamaji, A. Yoshikawa, M. Guzik, Y. Guyot, G. Boulon, and M. Cadatal-Radubana
J. Alloy. Compd.,2021,856,pp.158096
10.1016/j.jallcom.2020.158096

19. Spectroscopic investigation of praseodymium and cerium co-doped $20Al(PO_3)_3$-80LiF glass for potential scintillator applications
Yuki Minami, Jacque Lynn Gabayno, Verdad C. Agulto, Youwei Lai, Melvin John F. Empizo, Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi, Nobuhiko Sarukura, Akira Yoshikawa, Takahiro Murata, Malgorzata Guzik, Yannick Guyot, Georges Boulon, John A. Harrison, Marilou Cadata
Journal of Non-Crystalline Solids,2019,521,pp.119495
10.1016/j.jnoncrysol.2019.119495

20. Tunable vacuum ultraviolet cross- luminescence from KMgF under high pressure as potential fast-response scintillator
Marilou Cadatal-Raduban, Kohei Yamanoi, Akira Yoshika, Yuui Yokota, Toshihiko Shimizu,Nobuhiko Sarukura,Tadashi Togashi, Akira Kondo, and Mui Viet Luong
J. Chem. Phys.,2021,154,pp.124707
10.1063/5.0043966

ほか130件/130 other publications

C：物質創製研究部
Materials Development Division

1. Effects of solute oxygen on kinetics of diffusionless isothermal ω transformation in β-titanium alloys
   Norihiko L. Okamoto, Shuhei Kasatani, Martin Luckabauer, Masakazu Tane, Tetsu Ichitsubo
   Scripta Materialia,2020,188,pp. 88-91
   10.1016/j.scriptamat.2020.07.005

2. Search for vacancies in concentrated solid-solution alloys with fcc crystal structure
   L. Resch, M. Luckabauer, N. Helthuis, N. L. Okamoto, T. Ichitsubo, R. Enzinger, W. Sprengel, and R. Würschum
   Phys. Rev. Mater.,2020,4(6),pp.60601
   10.1103/PhysRevMaterials.4.060601

3. Evolution of microstructure and variations in mechanical properties accompanied with diffusionless isothermal ω transformation in β-titanium alloys
   Norihiko L. Okamoto, Shuhei Kasatani, Martin Luckabauer, Robert Enzinger, Satoshi Tsutsui, Masakazu Tane, Tetsu Ichitsubo
   Phys. Rev. Mater.,2020,4(12),pp.123603
   10.1103/PhysRevMaterials.4.123603

4. Detailed structural analysis of amorphous $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$: Comparison with the metallic glass $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ from the viewpoint of glass forming ability
   Shinya Hosokawa, Jean-François Berar, Nathalie Boudet, Wolf-Christian Pilgrim, Laszlo Pusztai, Satoshi Hiroi, Shinji Kohara, Hidemi Kato, Henry E. Fischer, Anita Zeidler
   Journal of Non-Crystalline Solids,2021,555,pp.120536
   10.1016/j.jnoncrysol.2020.120536

5. Molecular Insights into the Ligand-Based Six-Proton and -Electron Transfer Processes Between Tris-ortho-Phenylenediamines and Tris-ortho-Benzoquinodiimine Iron(II) Complexes
   Takeshi Matsumoto, Risa Yamamoto, Masanori Wakizaka, Akinobu Nakada, Ho-Chol Chang
   Chem. Eur. J.,2020,26
   10.1002/chem.202001873

6. CO_2-induced spin state switching at room temperature in an monomeric cobalt(II) complex with the porous nature
   M. Nakaya, W. Kosaka, H. Miyasaka, Y. Komatsumaru, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, Y. Zhang, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami
   Angew. Chem. Int. Ed.,2020,59,pp.10658-10665
   10.1002/ange.202003811

7. 摩擦攪拌拡散接合による5052アルミニウム合金とジルコニウムの接合界面アモルファス化
   山本 篤史郎, 児玉 崇, 高山 善匡, 渡部 英男
   軽金属,2020,70(11),pp.523-529
   10.2464/jilm.70.523

8. Magnetization switching induced by spin–orbit torque from Co_2MnGa magnetic Weyl semimetal thin films
   Ke Tang, Zhenchao Wen, Yong-Chang Lau, Hiroaki Sukegawa, Takeshi Seki, and Seiji Mitani
   Applied Physics Letters,2021,118
   10.1063/5.0037178

9. 希土類フリーである正方晶FeCo基合金磁石の開発に向けた進展
   長谷川 崇
   電気学会論文誌A,2021,141(2),pp.105-111
   10.1541/ieejfms.141.105

10. Fe-Co-N薄膜へのAl添加による磁気異方性の増大
    武政友佑, 白井千尋, 長谷川崇
    日本磁気学会論文特集号,2020,4(1),pp.9-13
    10.20819/msjtmsj.20TR408

11. Transport properties of epitaxial films for superconductor NbN and half-metallic Heusler alloy Co_2MnSi under high magnetic fields
    Iduru Shigeta, Takahide Kubota, Shojiro Kimura, Satoshi Awaji, Koki Takanashi, Masahiko Hiroi
    Physica B,2018,536,pp.310-313
    10.1016/j.physb.2017.09.074

12. Epitaxial Thin Film Growth of Europium Dihydride
    Yuya Komatsu, Ryota Shimizu, Markus Wilde, Shigeru Kobayashi, Yuki Sasahara, Kazunori Nishio, Kei Shigematsu, Akira Ohtomo, Katsuyuki Fukutani, and Taro Hitosugi
    Cryst. Growth Des.,2020,20(9),pp.5903-5907
    10.1021/acs.cgd.0c00602

13. Polarity reversal of the charge carrier in tetragonal TiH_x (x = 1.6-2.0) at low temperatures
    Ryota Shimizu, Yuki Sasahara, Ikutaro Hamada, Hiroyuki Oguchi, Shohei Ogura, Tetsuroh Shirasawa, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Shin-ichi Orimo, Katsuyuki Fukutani, and Taro Hitosugi
    Phys. Rev. Research,2020,2(3),pp.33467
    10.1103/PhysRevResearch.2.033467

14. Search for vacancies in concentrated solid-solution alloys with fcc crystal structure
    Resch, L; Luckabauer, M; Helthuis, N; Okamoto, NL; Ichitsubo, T; Enzinger, R; Sprengel, W; Wurschum, R
    Phys. Rev. Mater.,2020,4(6)
    10.1103/PhysRevMaterials.4.060601

15. Coordination distortion induced water adsorption in hydrophobic flexible metal-organic frameworks
    Kamakura, Y; Hikawa, A; Yoshikawa, H; Kosaka, W; Miyasaka, H; Tanaka, D
    Chem. Commun.,2020,56(64),pp.9106-9109
    10.1039/d0cc03772a

16. Canting angle dependence of single-chain magnet behaviour in chirality-introduced antiferromagnetic chains of acetate-bridged manganese(III) salen-type complexes
Huang, PJ; Miyasaka, H
Dalton Trans.,2020,49(46),pp.16970-16978
10.1039/d0dt03615c

17. Beating Thermal Coarsening in Nanoporous Materials via High-Entropy Design
Joo, SH; Bae, JW; Park, WY; Shimada, Y; Wada, T; Kim, HS; Takeuchi, A; Konno, TJ; Kato, H; Okulov, IV
Adv. Mater.,2020,32(6)
10.1002/adma.201906160

18. Perpendicularly magnetized Ni/Pt (001) epitaxial superlattice
Seki, T; Tsujikawa, M; Ito, K; Uchida, K; Kurebayashi, H; Shirai, M; Takanashi, K
Phys. Rev. Mater.,2020,4(6)
10.1103/PhysRevMaterials.4.064413

19. Effect of interface electric field on partitioning during the growth of conventional and true congruent-melting $LiNbO_3$ crystals
Shi, QL; Nozawa, J; Uda, S
J. Cryst. Growth,2020,549
10.1016/j.jcrysgro.2020.125864

20. Hydrogenation reaction of Co_3Ti alloy under high pressure and high temperature
Saitoh, H; Morimoto, M; Watanuki, T; Sato, T; Takagi, S; Orimo, S
Int. J. Hydrog. Energy,2020,45(58),pp.33675-33680
10.1016/j.ijhydene.2020.06.027

ほか94件/94 other publications

D：材料プロセス・評価研究部
Materials Processing and Characterization Division

1. Pattern formation mechanism of directionally-solidified $MoSi_2/Mo_5Si_3$ eutectic by phase-field simulation
Zhu, CQ; Koizumi, Y; Chiba, A; Yuge, K; Kishida, K; Inui, H
Intermetallics,2020,116
10.1016/j.intermet.2019.106590

2. A study on wettability and formation of intermetallic phase between Co-Cr-Mo alloy and Sn-Solder used as a potential under bump metallization for flip-chip packages
Kyaw, TT; Tunthawiroon, P; Kanlayasiri, K; Yamanaka, K; Chiba, A
Intermetallics,2020,125
10.1016/j.intermet.2020.106875

3. Anisotropy of the Upper Critical Field in the Heavy-Fermion Superconductor UTe_2 under Pressure
   Knebel, G; Kimata, M; Valiska, M; Honda, F; Li, DX; Braithwaite, D; Lapertot, G; Knafo, W; Pourret, A; Sato, YJ; Shimizu, Y; Kihara, T; Brison, JP; Flouquet, J; Aoki, D
   J. Phys. Soc. Jpn.,2020,89(5)
   10.7566/JPSJ.89.053707

4. de Haas-van Alphen Effect and Fermi Surface Properties in Single-Crystalline $ThCu_2Si_2$
   Nakamura, A; Honda, F; Homma, Y; Li, DX; Shimizu, Y; Maurya, A; Sato, YJ; Harima, H; Onuki, Y; Aoki, D
   J. Phys. Soc. Jpn.,2020,89(9)
   10.7566/JPSJ.89.094703

5. Extremely large magnetoresistance, anisotropic Hall effect, and Fermi surface topology in single-crystalline WSi_2
   Mondal, R; Sasmal, S; Kulkarni, R; Maurya, A; Nakamura, A; Aoki, D; Harima, H; Thamizhavel, A
   Phys. Rev. B,2020,102(11)
   10.1103/PhysRevB.102.115158

6. Strong magnetic anisotropy and unusual magnetic field reinforced phase in URhSn with a quasi-kagome structure
   Shimizu, Y; Miyake, A; Maurya, A; Honda, F; Nakamura, A; Sato, YJ; Li, DX; Homma, Y; Yokoyama, M; Tokunaga, Y; Tokunaga, M; Aoki, D
   Phys. Rev. B,2020,102(13)
   10.1103/PhysRevB.102.134411

7. Orbital crossing in spin-split Fermi surfaces and anisotropic effective mass of the noncentrosymmetric heavy-fermion paramagnet UPt_3
   Sato, YJ; Harima, H; Nakamura, A; Maurya, A; Shimizu, Y; Homma, Y; Li, DX; Honda, F; Aoki, D
   Phys. Rev. B,2020,102(12)
   10.1103/PhysRevB.102.125114

8. Enhanced photovoltaic effects in ferroelectric solid solution thin films with nanodomains
   Matsuo, H; Noguchi, Y; Miyayama, M; Kiguchi, T; Konno, TJ
   Appl. Phys. Lett.,2020,116(13)
   10.1063/1.5142880

9. Enhanced intrinsic piezoelectric response in (001)-epitaxial single c-domain $Pb(Zr,Ti)O_3$ nanorods
   Okamoto, K; Yamada, T; Nakamura, K; Takana, H; Sakata, O; Phillips, M; Kiguchi, T; Yoshino, M; Funakubo, H; Nagasaki, T
   Appl. Phys. Lett.,2020,117(4)
   10.1063/5.0012998

10. Impact of hydrochloric acid on the epitaxial growth of In_2O_3 films on (0001) α-Al_2O_3 substrates by mist CVD
Yamaguchi, T; Takahashi, S; Kiguchi, T; Sekiguchi, A; Kaneko, K; Fujita, S; Nagai, H; Sato, M; Onuma, T; Honda, T
Appl. Phys. Express,2020,13(7)
10.35848/1882-0786/ab9a90

11. Epitaxial mist chemical vapor deposition growth and characterization of Cu_3N films on (0001) α-Al_2O_3 substrates
Yamaguchi, T; Nagai, H; Kiguchi, T; Wakabayashi, N; Igawa, T; Hitora, T; Onuma, T; Honda, T; Sato, M
Appl. Phys. Express,2020,13(7)
10.35848/1882-0786/ab9a8f

12. Growth mechanism and domain structure study on epitaxial $BiFeO_3$ film grown on $(La_{0.3}Sr_{0.7})(Al_{0.65}Ta_{0.35})O_3$
Bae, IT; Yasui, S; Ichinose, T; Itoh, M; Shiraishi, T; Kiguchi, T; Naganuma, H
J. Appl. Phys.,2020,127(24)
10.1063/5.0005672

13. Interface reaction between PbTiO3 epitaxial thin films and La-doped SrTiO3 (001) substrates through edge dislocations induced by 90 degrees domain formation
Shimizu, T; Kiguchi, T; Shiraishi, T; Konno, TJ
J. Ceram. Soc. Jpn.,2020,128(8),pp.492-500
10.2109/jcersj2.20028

14. Glow Discharge Plasma Ionization Mass Spectrometry for Direct Detection of Oxygenated Organic Compounds in the Gas-phase
Nunome, Y; Kodama, K; Wagatsuma, K
Anal. Sci.,2020,36(2),pp.269-276
10.2116/analsci.19P252

15. XPS spectra of chromium monosilicides and disilicides obtained by in situ fractured clean surfaces
Ohtsu, N; Oku, M; Nomura, A; Wagatsuma, K
Surf. Interface Anal.,2020,52(12),pp.1050-1054
10.1002/sia.6837

16. Origin of Optical Transparency in a Transparent Superconductor $LiTi_2O_4$
Ohsawa, T; Yamada, N; Kumatani, A; Takagi, Y; Suzuki, T; Shimizu, R; Shiraki, S; Nojima, T; Hitosugi, T
ACS Appl. Electron. Mater.,2020,2(2),pp.517-522
10.1021/acsaelm.9b00751

17. Brillouin Light Scattering Study on Magnetization Dynamics in Superparamagnetic Co-Al-O Granular Films Down to 15K
Yoshihara, A; Kawamura, S; Nakamura, S; Nojima, T; Ohnuma, S
J. Phys. Soc. Jpn.,2020,89(6)
10.7566/JPSJ.89.064701

18. Low-temperature degradation of high-strength Y-TZP (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal)
Katsunori FURUYA, Shinji TAKEMOTO, Shuichiro YAMASHITA, Hideshi SEKINE, Yasutomo YAJIMA, Masao YOSHINARI
Dental Materials Journal,2020,39(4)
10.4012/dmj.2019-090

19. Bond strength of commercial veneering porcelain to experimental cast Ti-Cr alloy
Tomofumi SAWADA, Christine SCHILLE, Ernst SCHWEIZER, Jürgen GEIS-GERSTORFER, Shinji TAKEMOTO
Dental Materials Journal,2020,39(5),pp.825-833
10.4012/dmj.2019-245

20. Effect of Pressure on the Electrical Resistivity of $Ce_{1-x}Er_xAl_2$ Spin Glass
Masashi Ohashi, Masaki Nagare, Yuto Adachi, Keishiro Kobayashi, Hidenori Miyagawa, Gendo Oomi, Kenji Shirasaki
J. Phys. Soc. Jpn.,2020,89(7),pp.74708
10.7566/JPSJ.89.074708

ほか62件/62 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	11
材料設計研究部 Materials Design Division	18
物質創製研究部 Materials Development Division	20
材料プロセス・評価研究部 Materials Processing and Characterization Division	3

発　行　日　　2021 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